



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

GABRIEL RABELO COELHO

**COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE SILÍCIO  
(SiCO) ENRIQUECIDOS COM ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO (rGO) E SUAS POTENCIALIDADES COMO  
SENSOR ELETROQUÍMICO**

GABRIEL RABELO COELHO

**COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE SILÍCIO  
(SiCO) ENRIQUECIDOS COM ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO (rGO) E SUAS POTENCIALIDADES COMO  
SENSOR ELETROQUÍMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli.

Londrina  
2018

GABRIEL RABELO COELHO

**COMPÓSITOS CERÂMICOS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)  
ENRIQUECIDOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO) E  
SUAS POTENCIALIDADES COMO SENSOR ELETROQUÍMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 13 de abril de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Prof. Dra. Mariana Gava Segatelli que há 3 anos atrás me aceitou para ser seu orientado como aluno de iniciação científica, e em seguida como aluno de mestrado. E teve toda paciência para me ensinar, me ajudar e me apoiar, confiando sempre no meu trabalho.

À Universidade Estadual de Londrina pelo espaço disponibilizado, onde tive o prazer de fazer a graduação e este estudo de pós graduação, sendo no total 8 anos de muita dedicação para obter melhor formação profissional e pessoal.

Às agencias de fomento, CAPES, CNPq e Fundação Aráucaria, pelo suporte financeiro que tive durante toda minha vida acadêmica, desde Iniciação Científica, Ciências sem Fronteiras e Mestrado.

Agradeço a todos os professores que tive a oportunidade conviver e agregar conhecimento para o meu desenvolvimento acadêmico.

Aos meus pais e meus irmãos por todo amor, carinho, suporte e paciência durante esses dois últimos anos.

À Tainara Capelari, que foi uma pessoa de muita luz nesses últimos meses me apoiando nos momentos mais difíceis desta jornada, com muito carinho e atenção pode me mostrar o verdadeiro significado de amor, buscando sempre me tornar uma pessoa melhor, por você guardarei um eterno amor e carinho.

Ao Eduardo Duarte, pelos bons momentos partilhados, por me apoiar pessoalmente e profissionalmente, e por todo suporte na realização desta pesquisa.

Aos amigos Luana Rocha, Juliana Casarin, Fernanda Midori, Dayana Moscardi, Guilherme Scheel, Danilo Manzani, Fábio Cajamarca e Leandro Luan pela amizade e os bons momentos vividos ao lado de vocês, sem amizade de vocês nada disso seria possível.

Às amigas Mariana Iastrenski, Thalita Centofanti e Patrícia Sanchez, membras do grupo de pesquisa, pelas discussões científicas, troca de conhecimento e todo suporte dado para realização deste trabalho.

À Maiyara Prete, por ser a melhor amiga e confidente durante esses últimos três anos, por me aturar durante todo esse tempo nos momentos difíceis, tristes e felizes, sua amizade foi essencial para eu continuar lutando em busca dos meus sonhos, você me inspira e me motiva.

Aos grupos de amigos Guamapa's, Jambalaya e Quimica do Mal, por todo

apoio, conselhos, pelos momentos vividos, vocês fizeram e fazem parte minha formação pessoal e acadêmica, vocês são provas de que a distância jamais apaga a amizade e o carinho que tenho por vocês.

*“Só o que é bom dura tempo o bastante  
para se tornar inesquecível.”*

(Chorão)

COELHO, Gabriel Rabelo. **Compósitos cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiCO) enriquecidos com óxido de grafeno reduzido (rGO) e suas potencialidades como sensor eletroquímico**. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## RESUMO

Este trabalho relata a preparação e caracterização de compósitos cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiCO) derivados de poli(dimetil-co-difenilsiloxano) (PMF) e óxido de grafeno reduzido (rGO), com avaliação das suas potencialidades como sensor eletroquímico para determinação de dopamina (DP) por voltametria cíclica. A fase dispersa rGO foi preparada a partir da oxidação do grafite (G) seguida de redução química do óxido de grafite (GO). Os materiais carbonáceos foram devidamente caracterizados para comprovar as alterações estruturais após cada procedimento. A fase dispersa foi incorporada ao PMF nas proporções de 0, 5, 15 e 25% em massa de rGO e a mistura submetida ao aquecimento a 400°C por 4 horas para a obtenção dos respectivos precursores poliméricos. Em seguida os precursores poliméricos foram submetidos. A pirólise em atmosfera de Ar à 1500°C por 1h, sendo assim produzidos compósitos cerâmicos SiCO/rGO. A cerâmica sem fase rGO também foi preparada para comparação. A estrutura molecular e a estabilidade térmica dos precursores foram investigadas por espectroscopia do infravermelho (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. As características estruturais, texturais, composicionais e morfológicas dos compósitos cerâmicos foram avaliadas por FT-IR, difração de raios-X (XRD), Ressonância magnética nuclear de silício (RMN de  $^{29}\text{Si}$ ), espectroscopia raman, análise de área superficial e volume de poros por adsorção e dessorção de nitrogênio, análise elementar, fluorescência de raios-X (XRF), microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os compósitos cerâmicos foram utilizados na confecção de sensores eletroquímicos para detecção e determinação de dopamina por voltametria cíclica. Os resultados foram comparados com os obtidos para eletrodo convencional de carbono vítreo e os eletrodos confeccionados com grafite e rGO. A partir da caracterização destes materiais foi possível verificar que a incorporação de rGO na matriz promoveu o desenvolvimento de fases condutoras ( $C_{\text{grafite}}$ ) e o fortalecimento de fases semicondutoras (SiC) existentes na matriz SiCO, o aumento na fase de  $C_{\text{livre}}$  destes materiais também pode ser observada, sendo que o aumento de rGO na matriz promoveu um ordenamento desta fase nos compósitos cerâmicos, conseqüentemente aumentando a condutividade elétrica destes materiais. Em decorrência destas características os eletrodos confeccionados com compósitos cerâmicos contendo 15 e 25% de rGO apresentaram as melhores respostas para detecção de dopamina, indicando que estes materiais apresentam uma boa condutividade elétrica. Afim de avaliar o efeito do tipo de fase de dispersa nas características e propriedades dos compósitos cerâmicos foram preparados e caracterizados compósitos cerâmicos contendo G e GO.

**Palavras-chave:** Cerâmicas. Oxicarbeto de Silício. Materiais Carbonáceos. Voltametria Cíclica e Dopamina.

COELHO, Gabriel Rabelo. **Silicon oxycarbide (SiOC) ceramic composites enriched with reduced graphene oxide (rGO) and its potentiality as electrochemical sensor**. 2018. 138 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## ABSTRACT

This work reports the preparation and characterization of silicon oxycarbide (SiOC) composites derived from poly (dimethyl-co-diphenylsiloxane) (PMF) and reduced graphene oxide (rGO), with subsequent evaluation of its potentiality as electrochemical sensor for detection of dopamine (DP) by cyclic voltammetry. The dispersed phase rGO was prepared from the oxidation of graphite (G) followed by chemical reduction of graphite oxide (GO). The carbonaceous materials were properly characterized to prove the structural changes after each process. The dispersed phase was incorporated in PMF with ratios of 0, 5, 15 and 25% in mass of rGO and the mixture submitted to heating at 400°C for 4 hours to obtain the respective polymeric precursors. Then, the precursors were submitted to the pyrolysis under an atmosphere of Ar at 1500°C for 1h, thus producing SiCO / rGO ceramic composites. The ceramic without rGO was also prepared for comparison. The molecular structure and thermal stability of the precursors were investigated by infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The structural, textural, compositional and morphological characteristics of the ceramic composites were evaluated by IR, X-ray diffraction (XRD), silicon nuclear magnetic resonance ( $^{29}\text{Si}$  NMR), raman spectroscopy, surface area analysis and volume of porosity by adsorption and desorption of nitrogen, elemental analysis, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM). The voltammetric measurements were performed to detect dopamine using the ceramic composites obtained as electrodes. The results were compared with those obtained from the conventional glassy carbon electrode and the electrodes made with graphite and rGO. From the characterization of these materials, it was possible to verify that the incorporation of rGO in the matrix promoted the development of conductive phases (C<sub>graphite</sub>) and the strengthening of semiconductor phases (SiC) existing in the SiOC matrix. The increase in the free carbon phase of these materials can also be observed, and the increase of rGO in the matrix promoted an ordering of this phase in the ceramic composites, consequently increasing the electrical conductivity of these materials. As a result of these characteristics, the ceramic composites containing 15 and 25% of rGO presented the best responses for dopamine detection, indicating that these materials have good electrical conductivity. In order to evaluate the effect of the dispersed phase type on the characteristics and properties of the ceramic composites were prepared and characterized ceramic composites containing G and GO

**Keywords:** Ceramics. Silicon Oxycarbide. Carbonaceous' Materials. Cyclic Voltammetry and Dopamine.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Transformações estruturais ocorridas durante a etapa de conversão de polímero à cerâmica, partindo-se do monômero diclorodimetilsilano. ....	23
<b>Figura 2.</b> Esquema molecular dos sítios de Si e suas respectivas unidades.....	25
<b>Figura 3.</b> Estrutura química geral de um poli(organossiloxano).....	27
<b>Figura 4.</b> Representação genérica da reação de hidrólise e condensação de organodichlorossilanos para obtenção de polissiloxanos.....	28
<b>Figura 5.</b> Representação genérica do mecanismo de despolimerização de poli(organossiloxanos) por meio de reações inter e intracadeias.....	29
<b>Figura 6.</b> Estrutura do grafeno.....	35
<b>Figura 7.</b> Estrutura do óxido de grafite. ....	36
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de eletro-oxidação da dopamina (DP).....	38
<b>Figura 9.</b> Esquema representativo das etapas de síntese do óxido de grafite (GO) a partir do grafite (G). ....	42
<b>Figura 10.</b> Esquema representativo das etapas de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir do óxido de grafite (GO).....	43
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo da confecção dos sensores eletroquímicos utilizando os compósitos cerâmicos SiCO/rGO.....	51
<b>Figura 12.</b> Difractogramas de raios X do grafite (G), óxido de grafite (GO), e óxido de grafeno reduzido (rGO).....	53
<b>Figura 13.</b> Representação das estruturas durante o preparo do óxido de grafeno reduzido (rGO). ....	54
<b>Figura 14.</b> Curvas TG (a) e DTG (b) para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).....	55
<b>Figura 15.</b> Espectros FT-IR para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). (*) banda referente ao estiramento C=O de CO <sub>2</sub> proveniente do ambiente. ....	58
<b>Figura 16.</b> Espectros Raman para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). ....	59
<b>Figura 17.</b> Imagens de MEV (a,b,c) para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), respectivamente.....	63

<b>Figura 18.</b> Representação da estrutura molecular do precursor polimérico PMF, obtido por reação de policondensação da silicônica fluida PMF empregando diacetato de dibutilestanho como catalisador. ....	65
<b>Figura 19.</b> Espectros FT-IR para os precursores poliméricos PMF e PMF/rGO (5, 15 e 25% em massa de óxido de grafeno reduzido). (*) bandas referentes ao estiramento OH proveniente da água adsorvida pelo KBr. ....	66
<b>Figura 20.</b> Curvas TG (a) e DTG (b) dos precursores poliméricos PMF e PMF/rGO (5, 15, e 25% em massa de rGO). ....	68
<b>Figura 21.</b> Espectros FT-IR da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 0, 5, 15 e 25% de rGO. (*) bandas referentes ao estiramento OH da água adsorvida pelo KBr. Bandas referente ao estiramento C=O de CO <sub>2</sub> proveniente do ambiente (indicada pela seta). ....	71
<b>Figura 22.</b> Difratogramas de raios X da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 0, 5, 15 e 25% de rGO.....	74
<b>Figura 23.</b> Representação das células unitárias do β-SiC (cúbica) e α-SiC (hexagonal). ....	76
<b>Figura 24.</b> Espectros de <sup>29</sup> Si NMR para as amostras: a) SiCO; b) SiCO/rGO5; c) SiCO/rGO15; d) SiCO/rGO25. ....	77
<b>Figura 25.</b> Espectros Raman da cerâmica SiCO e os compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 0, 5, 15 e 25% em massa de rGO.....	82
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV das amostras SiCO (a), SiCO/rGO5 (c), SiCO/rGO15 (e) e SiCO/rGO25 (g). As imagens (b), (d), (f) e (h) se referem às ampliações das respectivas regiões destacadas.....	86
<b>Figura 27.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para cerâmica pura SiCO (a) e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5 (b), SiCO/rGO15 (c) e SiCO/rGO25 (d). ....	88

<b>Figura 28.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para par $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4+}]/[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3+}]$ ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: Solução de hexacianoferrato de potássio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 2º ciclo. ....	91
<b>Figura 29.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/rGO15 em diferentes velocidades de varredura em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e b) Relação entre $I_p$ versus $v^{1/2}$ . ....	93
<b>Figura 30.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para dopamina ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão fosfato $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0), $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 2º ciclo. ....	95
<b>Figura 31.</b> Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e b) Relação entre $\text{Log } [I_p]$ versus $\text{Log } [v]$ , para cerâmica SiCO/rGO15. Eletrólito suporte tampão Fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7. ....	98
<b>Figura 32.</b> Relação entre $I_p$ versus $v$ , para cerâmica SiCO/rGO15 em solução de dopamina (DP) $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte tampão Fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7. ....	100
<b>Figura 33.</b> Relação entre $E_p$ versus $\text{Log } [v]$ , para cerâmica SiCO/rGO15. Eletrólito suporte tampão Fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7. ....	101
<b>Figura 34.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para dopamina ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/G25, SiCO/GO25, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com o eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 7,0), $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 2º ciclo. ....	104
<b>Figura 35.</b> Difrátogramas de raios X da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 25% em massa de G, GO e rGO, respectivamente. ....	107

**Figura 36.** Espectros Raman da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 25% em massa de G, GO e rGO.....109

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Materiais carbonáceos, compósitos poliméricos e compósitos cerâmicos preparados. ....	45
<b>Tabela 2.</b> Dados extraídos a partir das curvas TG e DTG para as fases dispersas G, GO e rGO. ....	57
<b>Tabela 3.</b> Percentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas fases dispersas de grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). ....	61
<b>Tabela 4.</b> Regiões encontradas nos espectros FT-IR para modos vibracionais referentes aos diferentes grupos funcionais presentes em materiais reportados na literatura. ....	67
<b>Tabela 5.</b> Dados extraídos das curvas TG e DTG para o polímero PMF e compósitos poliméricos PMF/rGO5, PMF/rGO15 e PMF/rGO25. ....	70
<b>Tabela 6.</b> Percentagens em massa das fases amorfa e cristalina e tamanho dos cristalitos presentes nos compósitos cerâmicos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X empregando o refinamento de Rietveld e o método de Williamson-Hall, respectivamente. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Regiões de deslocamento químico ( $\delta$ em ppm) dos diferentes sítios de Si verificados na literatura por $^{29}\text{Si}$ NMR. ....	78
<b>Tabela 8.</b> Percentagem molar das unidades de Si obtidas pela integração dos sinais obtidos nos espectros de $^{29}\text{Si}$ NMR e a posição das bandas para os compósitos cerâmicos. ....	79
<b>Tabela 9.</b> Composição elementar, fórmula empírica e teor de carbono livre da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25. ....	81
<b>Tabela 10.</b> Valores obtidos para as posições das bandas D e G, largura a meia altura das respectivas bandas ( $\Delta u_D$ e $\Delta u_G$ ), razão $I(D)/I(G)$ , após tratamento matemático dos espectros Raman utilizando a cerâmica SiCO e os compósitos poliméricos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25. ....	83
<b>Tabela 11.</b> Valores de área específica (AS), volume e tamanho médio dos poros obtidos para cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25. ....	89

<b>Tabela 12.</b> Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) e área eletroativa ( $A_e$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25), em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	94
<b>Tabela 13.</b> Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (Si CO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25), em solução de dopamina ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ).....	96
<b>Tabela 14.</b> Concentrações superficiais ( $\Gamma$ ), processo de transferência eletrônica, coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25).....	102
<b>Tabela 15.</b> Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) e área eletroativa ( $A_e$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25).....	105
<b>Tabela 16.</b> Concentrações superficiais ( $\Gamma$ ), processo de transferência eletrônica, coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO), cerâmica (SiCO) e compósitos cerâmicos (SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25).....	106
<b>Tabela 17.</b> Percentagens em massa das fases amorfa e cristalina e tamanho dos cristalitos presentes nos compósitos cerâmicos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X empregando o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) e o método de Williamson-	

Hall(MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953), respectivamente .....108

**Tabela 18.** Dados obtidos a partir dos espectros Raman para as posições das bandas D e G, largura a meia altura das respectivas bandas ( $\Delta u_D$  e  $\Delta u_G$ ), razão  $I(D)/I(G)$  e tamanho dos domínios de carbono ( $L_a$ ) para as cerâmicas .....110

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Branauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
$C_{\text{livre}}$	Carbono residual ou livre
CV	Carbono vítreo
DP	Dopamina
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
FRX	Fluorescência de raios-X
G	Grafite
GO	Óxido de grafite
IV	Espectroscopia do Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PDC	Cerâmica derivada de polímeros (do inglês Polymer derived ceramics)
PMF	Poli(dimetil-co-difenilsiloxano)
rGO	Óxido de grafeno reduzido
$\text{SiCO}$ , $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$	Oxicarbeto de silício
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{\text{máx}}$	Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima
$\alpha\text{-SiC}$	Carbeto de silício, fase $\alpha$
$\beta\text{-SiC}$	Carbeto de silício, fase $\beta$
$\alpha$	Coefficiente de transferência de carga
$\Gamma$	Concentração superficial
Ks	Constante de velocidade de transferência eletrônica

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
<b>2.1</b>	<b>CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)</b> .....	22
<b>2.2</b>	<b>POLI(ORGANOSSILOXANOS) COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO</b> .....	26
<b>2.3</b>	<b>COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA (CMC)</b> .....	30
<b>2.4</b>	<b>GRAFENO</b> .....	34
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	39
<b>3.1</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS</b> .....	39
<b>3.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	39
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	41
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS DE PARTIDA</b> .....	41
<b>4.2</b>	<b>OBTENÇÃO DA FASE DISPERSA DE CARBONO (ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO, rGO)</b> .....	41
4.2.1	<i>Síntese do óxido de grafite (GO)</i> .....	41
4.2.2	<i>Obtenção do óxido grafeno reduzido (rGO)</i> .....	42
<b>4.3</b>	<b>OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS</b> .....	43
4.3.1	<i>Preparação dos compósitos poliméricos (PFM/rGO)</i> .....	43
4.3.2	<i>Preparação dos compósitos cerâmicos SiCO/rGO</i> .....	44
<b>4.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CARBONÁCEAS, COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS</b> .....	45
4.4.1	<i>Difratometria de Raios X (XRD)</i> .....	46
4.4.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	46
4.4.3	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	47
4.4.4	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i> .....	47
4.4.5	<i>Análise elementar de C, H e N</i> .....	48
4.4.6	<i>Fluorescência de Raios X (XRF)</i> .....	48
4.4.7	<i>Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si (<sup>29</sup>Si - NMR)</i> .....	49

4.4.8	<i>Análise de área específica (AS) e volume de poros (VP) por fisiossorção de gás nitrogênio a 77K.....</i>	50
4.4.9	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	50
4.4.10	<i>Construção dos sensores eletroquímicos utilizando compósitos cerâmicos SiCO/rGO como materiais eletródicos para detecção da dopamina.....</i>	50
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS FASES DISPERSAS DE GRAFITE (G), ÓXIDO DE GRAFITE (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO).....</b>	<b>52</b>
5.1.1	<i>Difratometria de Raios X (XRD).....</i>	52
5.1.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA) .....</i>	54
5.1.3	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	57
5.1.4	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman .....</i>	58
5.1.5	<i>Análise elementar.....</i>	60
5.1.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	61
<b>5.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PMF/RGO .....</b>	<b>64</b>
5.2.1	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	66
5.2.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA) .....</i>	68
<b>5.3</b>	<b>AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS SiCO/RGO .....</b>	<b>71</b>
5.3.1	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	71
5.3.2	<i>Difratometria de raios X (XRD).....</i>	73
5.3.3	<i>Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si (<sup>29</sup>Si NMR) .....</i>	77
5.3.4	<i>Análise elementar e Fluorescência de raios X (XRF) .....</i>	80
5.3.5	<i>Espectroscopia vibracional Raman .....</i>	82
5.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	84
5.3.7	<i>Análise de área superficial (AS) e Volume de poros (VP) por fisiossorção de gás nitrogênio a 77K.....</i>	87

<b>5.4</b>	<b>AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA DOPAMINA NOS COMPÓSITOS CERÂMICOS .....</b>	<b>90</b>
<b>5.4.1</b>	<i>Efeito da velocidade de varredura e parâmetros cinéticos .....</i>	<i>97</i>
<b>5.5</b>	<b>AVALIAÇÃO DAS DIFERENTES FASES CARBONÁCEAS NO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA DOPAMINA NOS COMPÓSITOS CERÂMICOS .....</b>	<b>103</b>
<b>5.6</b>	<b>AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS COM DIFERENTES MATERIAIS CARBONÁCEOS .....</b>	<b>107</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
<b>7.</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>115</b>
	<b>MATERIAL SUPLEMENTAR .....</b>	<b>129</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de cerâmicas derivadas de polímeros (polymer-derived ceramics, PDC's) é um processo que utiliza polímeros como precursores para produzir materiais cerâmicos em diferentes formatos como, fibras, membranas, revestimentos e compósitos (CAMPOSTRINIR et al., 1996). A obtenção de cerâmicas via pirólise de polímeros de silício, tem se mostrado como um método promissor devido à facilidade de processamento e custo relativamente baixo. Além disso, podem ser produzidos materiais monolíticos, utilizando temperaturas relativamente mais baixas em relação ao método convencional, e com excelentes propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, além de resistência à oxidação e corrosão (COLOMBO et al., 2010; HOJAMBERDIEV et al., 2013; SORARÙ; PENA-ALONSO; KLEEBE, 2012).

É importante ressaltar que a microestrutura e conseqüentemente as propriedades dos materiais cerâmicos dependerão da temperatura e atmosfera utilizadas no tratamento térmico, bem como da composição química e estrutura molecular do polímero pré-cerâmico (RIEDEL et al., 2006; SOUSA et al., 2013). Diante destas características esse método de preparação de cerâmicas pode gerar estruturas complexas, podendo coexistir fases cristalinas e amorfas, assim como fases condutoras, semicondutoras e não condutoras distribuídas na matriz (SORARÙ et al., 2002a). Neste sentido, os polímeros organossilanos são considerados precursores de grande interesse para a obtenção de cerâmicas a base de silício como, oxicarbeto de silício (SiCO), carbeto de silício (SiC), carbonitreto de silício (SiCN), nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), oxicarbeto de silício-boro (SiBOC), entre outras (DUAN; MA; CHEN, 2013; EOM et al., 2017; LALE et al., 2016; SORARÙ; PENA-ALONSO; KLEEBE, 2012; WÓJCIK-BANIA et al., 2017).

A composição química do precursor e condições de tratamento térmico são fatores importantes para obtenção destes materiais, uma vez que irão influenciar na composição da matriz cerâmica, a qual poderá ser composta basicamente por SiO<sub>4</sub>, SiCO, SiCO/SiC

ou SiC (KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2012). Além destas estruturas de silício cerâmicas de oxidocarbeto silício possui uma fase de  $C_{livre}$  oriunda da decomposição incompleta de grupos orgânicos ligados na cadeia do precursor polimérico (LI; EDIRISINGHE, 2004; PANTANO; SINGH; ZHANG, 1999), sendo que precursores com grupos orgânicos insaturados resultam em cerâmicas ricas nesta fase de  $C_{livre}$  (CORDELAIR; GREIL, 2000; MUTIN, 1999). Além disso, a temperatura de pirólise também está associada a essa fase, quanto maior a temperatura utilizada maior a organização e aumento no teor de ligações de  $Csp^2$ , contribuindo para o aumento da condutividade destes materiais (DREYER et al., 2009; FUKUI et al., 2010; KOLÁŘ et al., 2004).

Conforme mencionado anteriormente, a pirólise de polímeros, por ser um método versátil e possibilitar a obtenção de materiais cerâmicos em diferentes formatos, ainda exibe a vantagem da utilização de materiais precursores no estado líquido. Neste sentido, compostos de diferentes naturezas químicas podem ser facilmente incorporados aos precursores resultando em cerâmicas com microestruturas complexas. Compostos baseados em carbono tais como carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono, dentre outros se destacam na produção de compósitos cerâmicos enriquecidos desta fase devido a fácil dispersão no precursor de fase líquida e melhorar as propriedades finais das cerâmicas (GODOY et al., 2016; PORWAL; GRASSO; REECE, 2013; RIEDEL et al., 2006; SEGATELLI et al., 2010).

Tais materiais carbonáceos tem sido estudados com intuito principal de melhorar as propriedades mecânicas (CHO et al., 2011; GUO-DONG ZHAN AND AMIYA K. MUKHERJEE, 2004; LIN HWANG; CHU HWANG, 2001; NING et al., 2003), térmicas (SIVAKUMAR et al., 2007), elétricas (FUKUI et al., 2010; GUO et al., 2007; INAM et al., 2010; JI et al., 2009; KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2012, 2013; LAGE, 2010). Devido as boas propriedades elétrica destes materiais, Godoy e colaboradores (2016)

preparam matrizes de SiCO enriquecidas com carvão ativado para aplicação como sensor eletroquímico.

Assim, devido às características estruturais e propriedades apresentadas, em decorrência principalmente das fases semicondutoras e condutoras de SiC e C<sub>grafite</sub> produzidas, a utilização de matrizes de SiCO enriquecidas com grafeno apresenta potencial para aplicação eletroquímica, sendo esta uma área inexplorada para sistemas ternários SiCO (HAN et al., 2016; JI et al., 2009; REN et al., 2015).

Diante do exposto, neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos de SiCO a 1500°C constituído de poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações hidroxiladas (PMF) com diferentes proporções de rGO para posterior investigação das potencialidades como materiais eletródicos em medidas voltamétricas. Foram avaliados o efeito das diferentes proporções óxido de grafeno reduzido (rGO) nas características estruturais, morfológicas e texturais dos materiais produzidos, sendo estas características correlacionadas com seus respectivos desempenhos voltamétricos na detecção de dopamina. O desempenho voltamétrico dos compósitos cerâmicos foi comparado com o eletrodo comercial de carbono vítreo (GC) e com eletrodos confeccionados com as fases puras rGO e G. Adicionalmente foi investigado o efeito das fases carbonáceas grafite (G) e óxido de grafite (GO) no desempenho voltamétrico e nas características estruturais, morfológicas e texturais, assim como no desempenho voltamétrico dos materiais obtidos a 1500°C, sendo os comportamentos posteriormente correlacionados com as matrizes cerâmicas contendo a fase.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

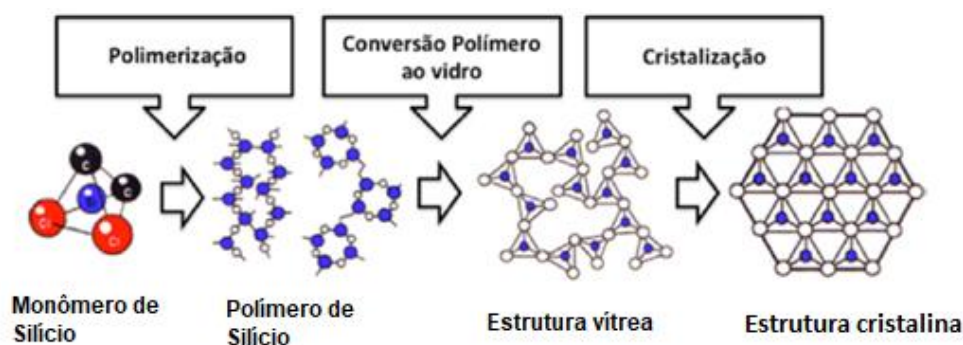
### 2.1 CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO (SiCO)

Diante dos diversos materiais existentes na classe de cerâmicas derivadas de polímeros, aqueles baseados em oxycarbeto de silício (SiCO) se destacam e tem sido amplamente utilizada em diversas aplicações. Tais aplicações incluem iniciador de combustão de motor à diesel, revestimentos para vidros e fibras, em sistemas microeletromecânicos (MEMS), em espumas para absorção de compostos de diferentes naturezas químicas, entre outras (RIEDEL et al., 2006). Esta diversidade de aplicações se deve às suas excelentes propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, óticas, e resistência à oxidação exibidas para essa classe materiais (COLOMBO et al., 2010)

As cerâmicas de SiCO são obtidas a partir da pirólise de poli(organossiloxanos) em atmosfera inerte (COLOMBO et al., 2010; RIEDEL et al., 2006). A produção destes materiais envolve basicamente o processo de reticulação, primeiramente, onde ocorre as reações polimerização precursor polimérico a partir de monômeros ou oligômeros, em seguida, o processo de cura (ou moldagem) para que a reações de reticulação da rede sejam finalizadas, conseqüentemente gerando polímeros densamente reticulados, e por fim a estrutura resultante é submetida a um tratamento térmico em atmosfera inerte ou reativa. Assim a produção das PDC's ocorre em três etapas: polimerização, cura e/ou pós-cura e pirólise (CORDELAIR; GREIL, 2000; SOUSA et al., 2013; WEINMANN et al., 2003). Durante o tratamento térmico ocorre a transformação polímero-cerâmica, dando origem ao produto vítreo ou cerâmico, conforme ilustrado na Figura 1. Na faixa de temperatura entre 400 a 800°C ocorre a transição do precursor polimérico para uma estrutura vítrea, oriunda da transformação orgânica-inorgânica da matriz. Em torno de 1200°C inicia-se o processo de cristalização da matriz, resultando na formação de

estrutura ordenada podendo conter uma ou mais fases, dependendo do precursor selecionado e as condições de pirólise.

**Figura 1.** Transformações estruturais ocorridas durante a etapa de conversão de polímero à cerâmica, partindo-se do monômero diclorodimetilsilano.



**Fonte:** Figura adaptada (SCHIAVON et al., 2015).

A pirólise controlada de polímeros tem se mostrado uma técnica versátil e promissora para obtenção de materiais cerâmicos de sistemas ternários SiCO. Ao se comparar com os métodos convencionalmente empregados para obtenção destes materiais, a pirólise permite o processamento destes materiais em temperaturas inferiores do que aquelas necessárias para o preparo de materiais como SiC (que necessita de temperaturas acima de 2100 °C) (LAGE, 2010; RIEDEL; DRESSLER, 1996).

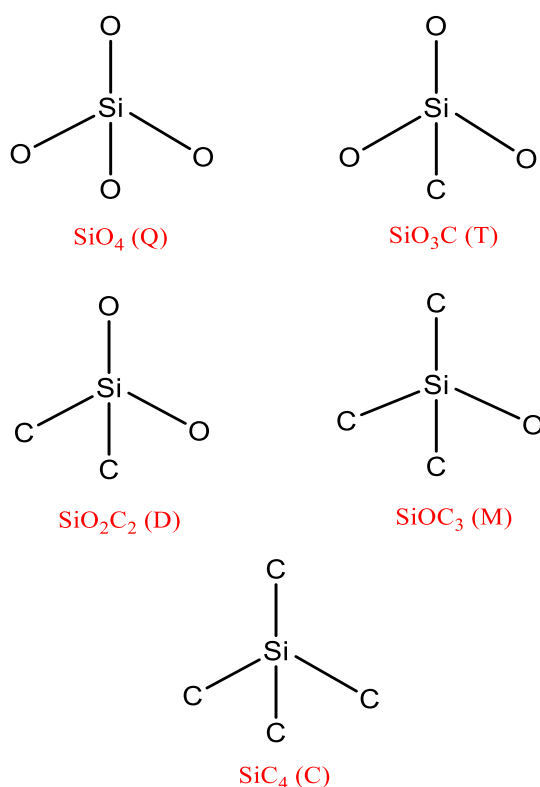
A microestrutura do SiCO está relacionada com a estrutura e composição do precursor polimérico e as principais condições de pirólise, como temperatura, atmosfera e razão de aquecimento/resfriamento. Na fase vítrea, silício, carbono e oxigênio estão ligados entre si formando estruturas do tipo SiO<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub>, com 0 ≤ x ≤ 4, as quais resultam em tetraedros de silício distribuídos aleatoriamente na rede. Os sítios tetraédricos incluem SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>3</sub>C, SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, SiOC<sub>3</sub> e SiC<sub>4</sub>, comumente denominados como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente (Figura 2) (BLUM; MACQUEEN; KLEEBE, 2005; MAZO et al., 2014;

SORARÙ et al., 2002b). O aumento da temperatura de pirólise faz com que ocorram reações de redistribuição entre as principais ligações do material (Si-O e Si-C), consequentemente gerando fases termodinamicamente mais estáveis como, carbeto de silício (SiC), carbono grafite ( $C_{\text{grafite}}$ ) e sílica cristobalita (c-SiO<sub>2</sub>). Adicionalmente, acima de 1200° C, iniciam-se reações de carborredução na matriz, na qual a sílica ou sítios ricos em ligações Si-O sofrem redução, por carbono, gerando a fase semicondutora de SiC na matriz cerâmica, conforme representado nas Equações parciais (I) e (II) e global (III) (MAZO et al., 2014):



A formação desta fase também está associada a relação entre as pressões parciais dos gases SiO e CO liberados, oriundos da estrutura do precursor polimérico (SCHIAVON; RADOVANOVIC; YOSHIDA, 2002).

**Figura 2.** Esquema molecular dos sítios de Si e suas respectivas unidades.



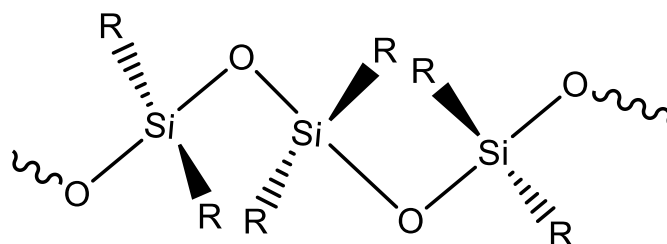
O oxycarbeto de silício (SiCO), também conhecido como “Black glass” recebe este nome por apresentar carbono livre ( $C_{\text{livre}}$ ) na microestrutura, conferindo ao material uma coloração preta. Esta fase é proveniente da degradação térmica incompleta, durante o processo de pirólise em atmosfera inerte, dos grupos orgânicos ligados à cadeia principal do precursor polimérico, constituído basicamente por hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos (LI; EDIRISINGHE, 2004; PANTANO; SINGH; ZHANG, 1999). Desta forma, o teor de  $C_{\text{livre}}$  está relacionado diretamente com a natureza dos substituintes orgânicos e pode ser controlado a partir da seleção adequada dos precursores, inclusive com a possibilidade de obtenção de cerâmicas SiCO ou SiC praticamente livres de carbono residual (GOZZI; GONÇALVES; YOSHIDA, 1999; SORARÙ et al., 1995). A utilização de precursores contendo grupos orgânicos saturados (metil, etil e propil) geralmente resulta em cerâmicas com menor quantidade de  $C_{\text{livre}}$  quando comparados com grupos insaturados (vinil e fenil) (MUTIN, 1999). Tipicamente, a fase de  $C_{\text{livre}}$  é constituída por

estruturas ordenadas e desordenadas de C-sp<sup>2</sup> e C-sp<sup>3</sup>, respectivamente, e sua evolução estrutural, sob tratamento térmico, tem sido criteriosamente investigada por espectroscopia Raman (CHOMEL et al., 2005; KLEEBE et al., 2006). O aumento da temperatura normalmente promove ordenamento desta fase, resultando na grafitação do material (KLEEBE et al., 2006; SEGATELLI; PIRES; YOSHIDA, 2008). A natureza condutora da fase de C<sub>livre</sub> está diretamente relacionada com a proporção relativa entre sítios de C-sp<sup>2</sup> e C-sp<sup>3</sup>. Desta forma, espera-se que maior proporção de ligações C-sp<sup>2</sup>-C-sp<sup>2</sup> resulte em materiais cerâmicos com maior condutividade elétrica em relação aos materiais contendo maior proporção de sítios constituídos de ligações C-sp<sup>3</sup>- C-sp<sup>3</sup> (DREYER et al., 2009; FUKUI et al., 2010; KOLÁŘ et al., 2004).

## **2.2 POLI(ORGANOSSILOXANOS) COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO**

As siliconas, ou poli(organoossiloxanos), são polímeros que exibem sucessivas ligações entre átomos de silício e oxigênio em toda sua extensão, compreendendo a cadeia principal inorgânica, constituída de ligações siloxanos, Si-O-Si, e grupos laterais orgânicos (vinil, fenil, metil, entre outros) (Figura 3) (SCHIAVON et al., 2015). As propriedades do polímero, como estabilidade térmica, química, reológica e solubilidade é influenciada pelo grupo lateral presente na cadeia do polissiloxano, assim como, para outros polímeros à base de Si (COLOMBO et al., 2010).

**Figura 3.** Estrutural química geral de um poli(organoossiloxano).



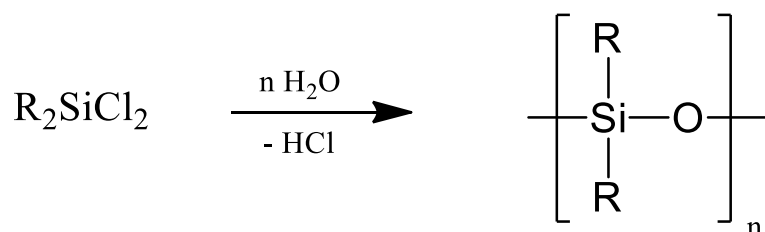
R= H, Metil, Vinil, Fenil, etc.

Zhou e colaboradores (2006) avaliaram a estabilidade térmica de polissiloxanos lineares com diferentes proporções de grupos orgânicos ligados lateralmente a esta cadeia linear. Neste trabalho foi verificado que um aumento na proporção de grupos fenil em relação a grupos metil nos polissiloxanos, promove um aumento na estabilidade térmica, no entanto com um baixo rendimento cerâmico final.

Os poli(organo)siloxanos ou polissiloxanos são basicamente sintetizados a partir de reações de hidrólise e/ou policondensação de organoclorossilanos, sendo que os polímeros obtidos podem ser cíclicos ou lineares (Figura 4) (COLOMBO et al., 2010; MORETTO et al., 2000; SCHIAVON et al., 2015). Esta classe de polímeros apresenta grande variedade de seus derivados disponíveis comercialmente e geralmente possuem custo acessível. Adicionalmente exibem excelentes propriedades dielétricas, alta hidrofobicidade, baixa tensão superficial, além de uma baixa temperatura de transição vítrea, como exemplo o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) que possui temperatura de transição vítrea em 123°C (ABE; GUNJI, 2004; COLOMBO et al., 2010; MELO et al., 2004), se mantendo na forma líquida em uma grande faixa de temperatura. Sendo assim, esta classe de polímeros pode ser manipulada em condições ambientais, não necessitando de aparatos elaborados e específicos quando submetidos a reações químicas. A alta estabilidade térmica dos polissiloxanos é uma das principais características típicas desta

classe de polímeros quando comparada a polímeros orgânicos. Esta diferença está associada com a energia da ligação Si-O ser mais energética (799,6 kJ/mol) quando comparada com a ligação C-C (618,3 kJ/mol) (MOHR; TAYLOR, 2005), presentes na cadeia principal dos polímeros orgânicos (PAOLI, 2008).

**Figura 4.** Representação genérica da reação de hidrólise e condensação de organodiclrossilanos para obtenção de polissiloxanos.

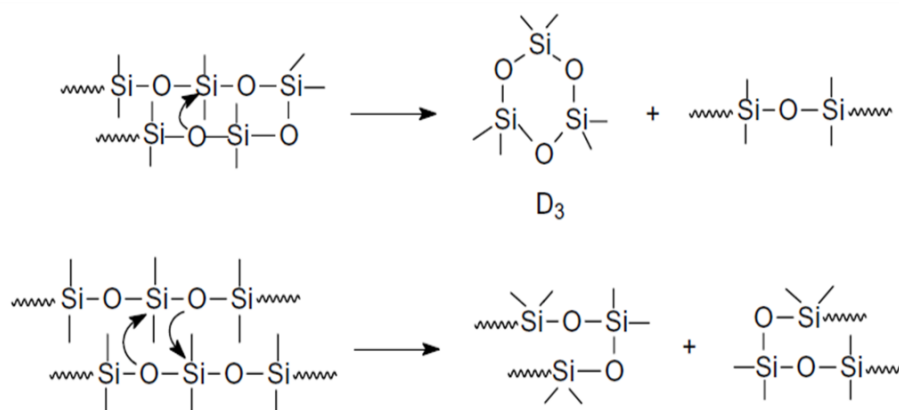


R = H, Metil, Vinil, Fenil, etc.

**Fonte:** Figura adaptada (MORETTO et al., 2000)

A reticulação das cadeias dos polissiloxanos é um fator determinante para as propriedades finais do material, quando o polissiloxano é reticulado adequadamente, resulta em materiais com elevada estabilidade térmica e um alto rendimento cerâmico (MICHALCZYK; FARNETH; VEGA, 1993; SCHIAVON et al., 2015). Além de promover melhores propriedades térmicas ao material, a reticulação minimiza rearranjos inter ou intracadeias das cadeias de polímeros lineares que ocorrem durante a pirólise, conforme exemplificado na Figura 5. Além disso, minimiza a produção e a eliminação de moléculas de baixa massa molar, moléculas frequentemente detectadas na degradação de polissiloxanos lineares, sendo estes fragmentos degradados em temperaturas relativamente baixas (MUTIN, 1999; SEGATELLI, 2008).

**Figura 5.** Representação genérica do mecanismo de despolimerização de poli(organoossiloxanos) por meio de reações inter e intracadeias.



**Fonte:** (MUTIN, 1999)

Para que estes polímeros sejam úteis como precursores de cerâmicas de SiCO, é necessária a reticulação adequada das cadeias poliméricas. Neste sentido, os métodos de reticulação ou cura de siliconas são bem conhecidos na literatura e incluem policondensação, cura induzida por peróxidos, hidrossililação, cura por radiação ultravioleta (UV), raios gama e feixe de elétrons (MORETTO et al., 2000; RAMLI et al., 2011).

A reticulação por policondensação vem sendo amplamente estudada, pelo fato deste método de polimerização ter como característica a produção de materiais com alta densidade de reticulação elevada estabilidade térmica, dependendo da posição dos grupos reativos presentes na estrutura do polímero (CHEN et al., 2010; HAN et al., 2008; RAMLI et al., 2011). A reação de condensação se baseia na eliminação de água a partir de ligações silanóis (Si-OH), dando origem à ligações siloxano (Si-O-Si), esta substituição ocorre na presença de temperatura e catalisador (PICARD et al., 2015; VAN DER WEIJ, 1980).

Para este tipo de reticulação são normalmente utilizados compostos orgânicos de estanho como catalisador, como o diacetato de dibutilestanho, estes tipos de

catalisadores são ativos na presença de água e o aumento da temperatura promove um aumento na condensação de grupos silanóis (VAN DER WEIJ, 1980).

O uso de catalisadores para produção de redes poliméricas é importante, pois minimiza a formação de bolhas com a evolução da formação da rede e apresenta um maior rendimento cerâmico devido à menor temperatura necessária para a reticulação (COLOMBO et al., 2010; JANAKIRAMAN; ALDINGER, 2009). Outro fator importante é que a presença de catalisador permite que a reticulação da rede possa ser finalizada eficientemente durante o processo de cura e/ou pós-cura do material, *a priori* do tratamento térmico.

Conforme mencionado anteriormente, a pirólise de polímeros, por ser um método versátil e possibilitar a obtenção de materiais cerâmicos em diferentes formatos, ainda exibe a vantagem da utilização de precursores no estado líquido. Como alternativa para obtenção de novos precursores poliméricos para produção de cerâmicas de SiCO se destaca a imobilização ou incorporação de componentes com diferentes dimensões e naturezas químicas tais como, materiais metálicos (Fe, Li, Al, e W), materiais carbonáceos (grafite, carvão ativado, diamante, nanotubos de carbono, entre outros) (COLOMBO et al., 2010; DIBANDJO et al., 2012; GODOY et al., 2016; LAGE, 2010; SEGATELLI et al., 2010). Tais precursores, após serem submetidos à pirólise em atmosfera inerte, resultam em compósitos cerâmicos baseados em SiCO com ampla diversidade estrutural, impactando diretamente nas respectivas aplicações finais.

### **2.3 COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA (CMC)**

O termo compósito é utilizado para materiais constituídos pela mistura de dois ou mais componentes, ou fases, sendo elas de diferentes composições químicas (WORK et

al., 2004). Entretanto, esta definição não pode ser aplicada a todos os materiais com essas características. Para ser considerado compósito, o material deve apresentar características e propriedades distintas e/ou melhores que as exibidas pelo seus constituintes (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994).

Como os compósitos são constituídos pela mistura de duas ou mais fases, é necessária a especificação desses constituintes. O constituinte presente em maior quantidade é denominado fase contínua (matriz), enquanto os constituintes em menor quantidade são denominados de fase dispersa (carga) (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994). A natureza química da matriz é determinante na classificação do compósito, podendo ela ser polimérica, metálica, carbonácea, cimentícia e cerâmica. Matrizes cerâmicas têm se destacado devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, são considerados materiais leves e inertes quimicamente, tornando-os mais atrativos quando comparados com metais e ligas metálicas (CHAWLA, 2012; MATTHEWS; RAWLINGS, 1994).

No intuito de melhorar as propriedades destas matrizes cerâmicas, podem ser adicionadas cargas ativas à matriz, como partículas metálicas e silicetos metálicos, que reagem com os subprodutos da degradação térmica do precursor polimérico, reforçando as propriedades mecânicas e atuando na formação de novas fases cerâmicas (BERNARDO et al., 2012; GREIL, 1995; LAGE, 2010). Também podem ser adicionadas cargas inertes à matriz, como SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou BN, que não reagem com a matriz durante o processo, mas reduzem os custos para obtenção do material e facilita a moldagem do mesmo (GREIL, 1995; JOSÉ; PRADO, 2005).

Devido às excelentes propriedades das cerâmicas de SiCO já mencionadas anteriormente, a incorporação de diferentes fontes de carbono neste tipo de matriz

cerâmica tem atraído amplo interesse de pesquisadores, uma vez que esta fase pode contribuir nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas destes tipo de materiais, com isso pode se dizer que materiais carbonáceos podem atuar como carga ativa nessas matrizes, melhorando as propriedades da matriz original (BLUM; MACQUEEN; KLEEBE, 2005; SCARMI; SORARÙ; RAJ, 2005). Os compósitos cerâmicos enriquecidos com carbono podem ser obtidos a partir do C ligado covalentemente à estrutura do polímero e/ou pela imobilização de fases carbonáceas na estrutura do polímero. Fases carbonáceas como grafite, nanotubo de carbono, carvão ativado, entre outras, vem sendo utilizadas como fonte adicional de C para estes tipos de matriz cerâmicas. Estes compósitos cerâmicos ricos em C têm sido amplamente empregados como anodos para baterias de íons lítio, sendo a fase de  $C_{livre}$  considerada como um sítio ativo para o armazenamento e liberação destes íons, condição considerada adequada para o funcionamento das baterias (DIBANDJO et al., 2012; KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013).

Cordelair e colaboradores (CORDELAIR; GREIL, 2000) verificaram a influência da quantidade e distribuição da fase dispersa de carbono na condutividade elétrica das cerâmicas obtidas a partir de dois polissiloxanos estruturalmente diferentes. Neste estudo, as cerâmicas de SiCO com maior teor de  $C_{livre}$  revelaram maior condutividade elétrica do que aquelas com menor teor desta fase. Estas diferenças foram justificadas pelo fato de a maior proporção da fase de carbono, juntamente com o tratamento térmico, possibilitarem a formação de uma rede de percolação na matriz. Colombo e colaboradores (COLOMBO et al., 2010) relataram que a fração de carbono desordenado presente na fase de  $C_{livre}$  atua como um caminho de percolação para elétrons, justificando assim o caráter condutor desta classe de materiais cerâmicos.

Neste sentido Kim e colaboradores (KIM et al., 2016), incorporaram uma resina fenólica ao precursor polimérico para a produção de cerâmicas de SiCO com diferentes teores de C, para avaliar o efeito desta adição nas propriedades elétricas de cerâmicas SiCO. Neste trabalho os autores constataram que a incorporação de C na matriz SiCO promoveu uma diminuição da resistividade elétrica destes materiais. Este comportamento segundo os autores, está relacionado com o um aumento na densidade de ligações condutivas do tipo  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ , os quais aumentaram proporcionalmente com a quantidade de C adicionada.

Devido às características do grafeno como condutividade elétrica, área superficial, assim como melhor processabilidade quando comparados com outras fontes carbonáceas, como nanotubo de carbono. A incorporação desta fase carbonácea em matrizes de SiCO possibilita o desenvolvimento de uma microestrutura complexa. Materiais cerâmicos com potenciais propriedades eletroquímicas podem ser produzidos com ênfase no comportamento das principais fases condutoras e semicondutoras formadas como, por exemplo,  $C_{\text{grafite}}$  e SiC, uma vez que o uso do grafeno além de aumentar a condutividade destes materiais pode contribuir na carborredução da sílica, para formação de SiC (Equação III).

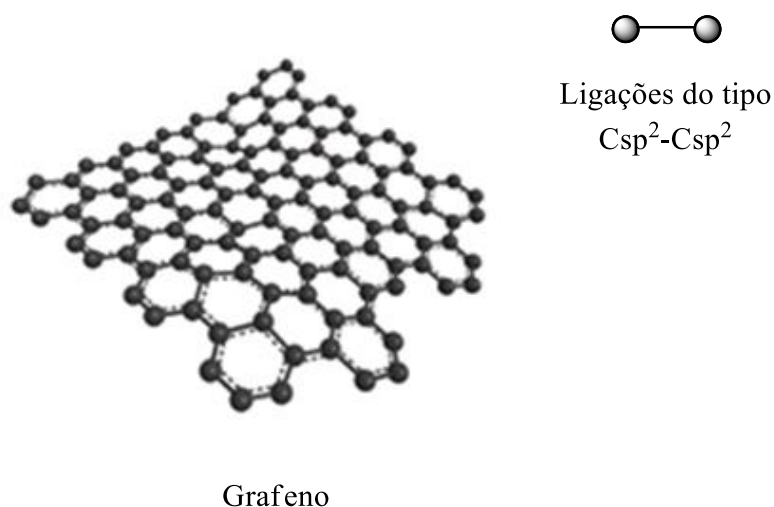
Neste sentido é interessante selecionar e investigar precursores poliméricos com potencial para geração de diferentes quantidades de  $C_{\text{livre}}$  na cerâmica resultante. Em outro sentido, a incorporação prévia de uma fonte adicional de carbono ao polímero precursor é pertinente para monitorar a evolução estrutural da fase de carbono segregada assim como investigar sua influência na produção da fase semicondutora de SiC, via reação de carborredução (Equação III). Estes parâmetros, associados à temperatura de pirólise, são condições adequadas para a produção de SiCO com ênfase no desempenho do material cerâmico como sensor eletroquímico.

Apesar de SiC, na sua forma pura, já ser um material empregado para a determinação eletroquímica de moléculas orgânicas tais como dopamina, ácido úrico, ácido ascórbico, etc. (GHAVAMI; SALIMI; NAVAEI, 2011; SALIMI et al., 2009; WU; CHANG; TSAI, 2011), o estudo de cerâmicas de SiCO enriquecidas com materiais carbonáceos para investigação das potencialidades como sensor eletroquímico, tem sido pouco explorado. Um trabalho recente neste sentido foi reportado por Godoy e colaboradores (2016), os autores estudaram a influência da incorporação de carvão ativado na estrutura e morfologia de cerâmicas de SiCO derivadas de um polímero híbrido orgânico-inorgânico para posterior investigação como material eletródico para detecção de paracetamol. Os autores constataram que a temperatura de pirólise, e a incorporação de carvão ativado promoveram o desenvolvimento de fases cristalinas condutoras e semicondutora, além da organização da fase de Clivre, gerando materiais cerâmicos com características promissoras para investigação como sensor eletroquímico para detecção de paracetamol.

## **2.4 GRAFENO**

Em 2010 o prêmio Nobel de física foi para os pesquisadores Novoselov e Geim (2004), que a partir da esfoliação mecânica do grafite pirolítico altamente orientado obtiveram filmes de grafeno de espessura atômica (Figura 6). Desde então este material tem atraído amplo interesse de pesquisadores, devido às excelentes propriedades, incluindo elevadas condutividade térmica (BALANDIN et al., 2008), elétrica (PAPGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017) e área superficial (ZHU et al., 2010).

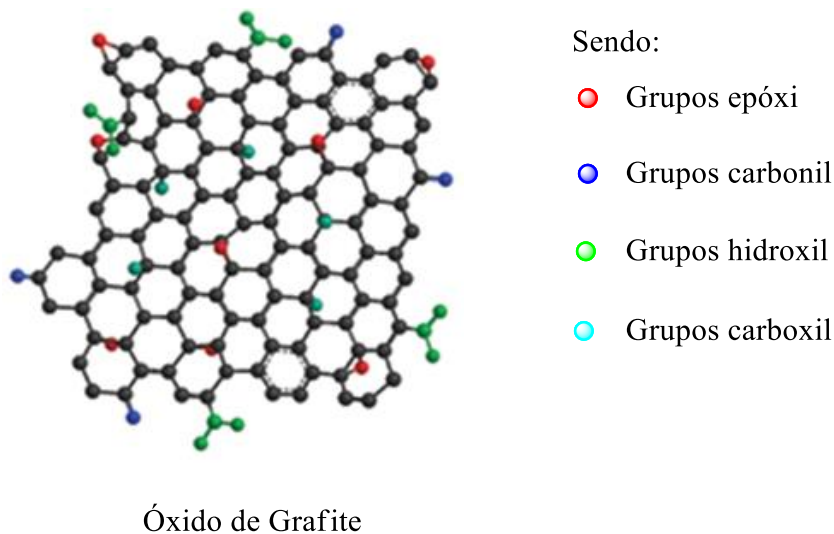
**Figura 6.** Estrutura do grafeno.



**Fonte:** Figura adaptada (JIMENEZ-CERVANTES et al., 2016)

Entretanto, o preparo do grafeno de alta qualidade e em grandes quantidades é ainda um desafio. Atualmente, diversas técnicas de preparo de grafeno tem sido reportadas tais como a esfoliação mecânica, deposição química de vapor, extração por fase líquida, redução química do óxido de grafeno, entre outras (PAPGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). A redução química do óxido de grafeno usando hidrazina (STANKOVICH et al., 2007) é um dos métodos mais comuns vistos na literatura, em virtude da sua simples rota de preparo quando comparada a outras rotas, mas devido à falta de homogeneidade na estrutura do óxido de grafeno oriunda do processo de oxidação do grafite, a obtenção do grafeno com um alto nível de pureza pode ser dificultada (Figura 7) (CHUA; PUMERA, 2016; PAPGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; PEI; CHENG, 2012).

**Figura 7.** Estrutura do óxido de grafite.



**Fonte:** Figura adaptada (JIMENEZ-CERVANTES et al., 2016)

Diante das propriedades exibidas pelo grafeno, e das diferentes fases produzidas *in situ* em cerâmicas de SiCO, conforme mencionado anteriormente, alguns estudos têm sido reportados envolvendo a incorporação de grafeno em matrizes de SiCO. Porwal e colaboradores (PORWAL; GRASSO; REECE, 2013) reportaram diversos métodos para a produção de compósitos de matriz cerâmica utilizando grafeno como fase dispersa. Neste trabalho de revisão estão descritas as principais rotas de síntese de grafeno, os diferentes métodos de processamento destes materiais, as propriedades mecânicas e possíveis mecanismos de tenacificação envolvidos assim como fundamentos sobre as características elétricas.

Ji e colaboradores (JI et al., 2009) através das PDC's prepararam compósitos cerâmicos de SiCO com nanofolhas de grafeno (NFG) e utilizaram estes materiais como anodos para baterias de íons lítio. Neste trabalho, o grafite oxidado (GO) foi inicialmente disperso em polímero precursor e, posteriormente submetidos à pirólise em atmosfera de argônio por 1 h a 1000°C, resultando no compósito cerâmico SiCO/NFG. A reversibilidade

do material foi diretamente proporcional à quantidade de GO adicionada, revelando desempenho superior ao eletrodo convencional de grafite e SiCO puro. Entretanto, os autores não investigaram a influência de GO inicialmente introduzido no polímero com a fase de  $C_{livre}$  formada após o tratamento térmico. Durante a pirólise, a esfoliação observada do GO e, conseqüentemente, redução para NFG resultaram na formação de camadas condutoras embebidas na matriz SiCO. A interface obtida entre as duas fases possivelmente contribuiu para o elevado desempenho eletroquímico do compósito cerâmico.

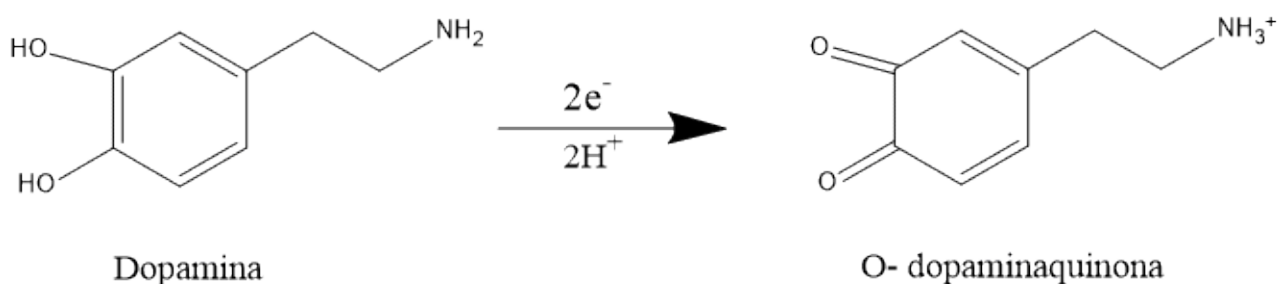
De acordo com o exposto, o interesse em se produzir cerâmicas enriquecidas com carbono relaciona-se à possibilidade desta fase contribuir para a formação de maior teor de SiC, além da fase de carbono residual ( $C_{livre}$ ). Apesar das excelentes propriedades elétricas o desenvolvimento de SiCO enriquecidos com grafeno para posterior investigação como sensor eletroquímico ainda é um campo inexplorado para esta classe de materiais. Neste sentido, a obtenção de SiCO enriquecidos com materiais carbonáceos, a partir da rota PDC, é promissora por possibilitar o desenvolvimento de microestruturas relevantes para o uso dos compósitos resultantes na confecção de sensores eletroquímicos para detecção de compostos fenólicos, conforme já verificado para paracetamol (GODOY et al., 2016), assim como para investigação de outros compostos da mesma classe, como a dopamina por exemplo.

A dopamina (DP) é um importante neurotransmissor que desempenha importante papel em muitos processos fisiológicos, como no sistema nervoso central, hormonal e renal. A variação da concentração deste neurotransmissor no organismo está diretamente relacionada com uma variedade de distúrbios neurológicos entre eles Alzheimer, Parkinson, esquizofrenia e abuso de drogas, uma vez que a dopamina também é responsável por controlar nossas emoções, os níveis de DP também são associados à

progressão destes distúrbios. A DP é um composto orgânico da família das catecolaminas e sua estrutura está ilustrada na Figura 8 (ZAIDI, 2018; ZHAI et al., 2016).

O mecanismo de eletro-oxidação da dopamina é bem estabelecido, uma vez que este mecanismo está associado a perda de 2 elétrons e prótons e a formação da O-dopaminaquinona, conforme ilustrado na Figura 8 (KAMYABI; SHAFIEE, 2012; YUAN et al., 2012). Tendo isso em vista, diversos tipos de sensores eletroquímicos vêm sendo estudados para detecção de dopamina, entre eles os eletrodos modificados de polímero/grafeno, ciclodextrina, diamante dopado com boro e eletrodos de pasta de grafite, nanotubo de carbono e nanofibras de carbono (HAN et al., 2014; WANG et al., 2009)

**Figura 8.** Mecanismo de eletro-oxidação da dopamina (DP).



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Produzir compósitos cerâmicos de oxicarbeto de silício (SiCO) a partir de poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) (PMF) e óxido de grafeno reduzido (rGO) em diferentes proporções, por pirólise controlada, e investigar suas potencialidades de aplicação como sensores eletroquímicos.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a fase dispersa de óxido de grafeno reduzido (rGO) por meio da oxidação do grafite (G) empregando o método de Hummers modificado, seguida de redução utilizando monohidrato de hidrazina;
- Incorporar rGO na matriz polimérica de PMF em diferentes proporções (0, 5, 15 e 25% em massa de rGO), para a obtenção dos precursores poliméricos;
- Obter compósitos cerâmicos baseados em SiCO/rGO por meio de pirólise controlada em atmosfera de Ar a 1500°C;
- Realizar medidas voltamétricas para detecção de dopamina utilizando os compósitos cerâmicos como materiais eletródicos;
- Avaliar os perfis voltamétricos dos compósitos cerâmicos com os obtidos para os eletrodos de carbono vítreo (CV) e de grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) puros;
- Avaliar o efeito das diferentes proporções de rGO nas características estruturais, morfológicas e texturais dos materiais produzidos (SiCO,

SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25), sendo estas relacionadas com seus comportamentos voltamétricos para detecção de dopamina;

- Avaliar o efeito de diferentes fases carbonáceas (G e GO) no comportamento voltamétrico e nas características estruturais, morfológicas e texturais dos compósitos cerâmicos, comparando com as matrizes com a fase rGO;

## 4. METODOLOGIA:

### 4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

As matérias-primas para a obtenção dos compósitos poliméricos foram grafite, com grau de pureza  $\geq 99\%$ , e tamanho de partícula  $< 20 \mu\text{m}$  e o poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) (PMF), com terminações hidroxiladas  $\{\text{HO-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{-}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-OH}\}$ , dibutildiacetato de estanho foi utilizado como catalisador no processo de reticulação da silicona, sendo estes reagentes de procedência Sigma-Aldrich.

Para o preparo da fase dispersa de óxido de grafeno reduzido (rGO) também foram utilizadas as soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) 3% e 10% (v/v) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% (v/v), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  – Sigma Aldrich), além de hidrazina monohidratada a 98% ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – Chem Lab).

### 4.2 OBTENÇÃO DA FASE DISPERSA DE CARBONO (ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO, rGO)

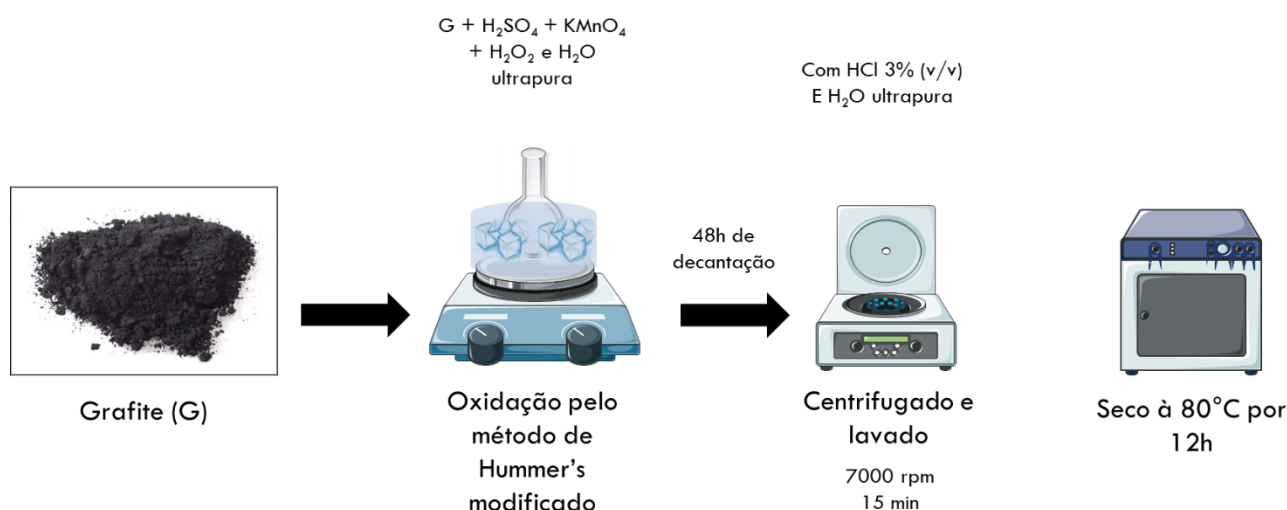
O óxido de grafeno reduzido foi obtido a partir do óxido de grafite (GO), para a obtenção do GO inicialmente o grafite foi submetido ao processo de oxidação, de acordo com o método de Hummers modificado (CAO; ZHANG, 2015; JI et al., 2009):

#### 4.2.1 Síntese do óxido de grafite (GO)

A síntese do óxido de grafite foi realizada de acordo com o esquema apresentado na Figura 9. Em um béquer de 250 mL, em banho de gelo, foram adicionados 500 mg de grafite (G) em pó e 100 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Em seguida, foi adicionado 0,75 g de  $\text{KMnO}_4$  lentamente. Após a oxidação ocorrer, foram adicionados 15 g de  $\text{KMnO}_4$  gradualmente. Para dispersar a pasta amarronzada formada, foram adicionados lentamente 500 mL de água ultrapura. Em seguida, uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%

foi adicionada para reduzir o permanganato residual. A mistura resultante foi mantida em banho de gelo, a fim de evitar reações vigorosas. A mistura foi deixada em repouso por 48 h para decantação, em seguida, submetida à centrifugação e lavagem utilizando uma solução de HCl a 3% (v/v) e, posteriormente, com água ultrapura. O material lavado foi submetido ao processo de secagem em estufa a 80°C por 12 h resultando na fase carbonácea GO.

**Figura 9.** Esquema representativo das etapas de síntese do óxido de grafite (GO) a partir do grafite (G).



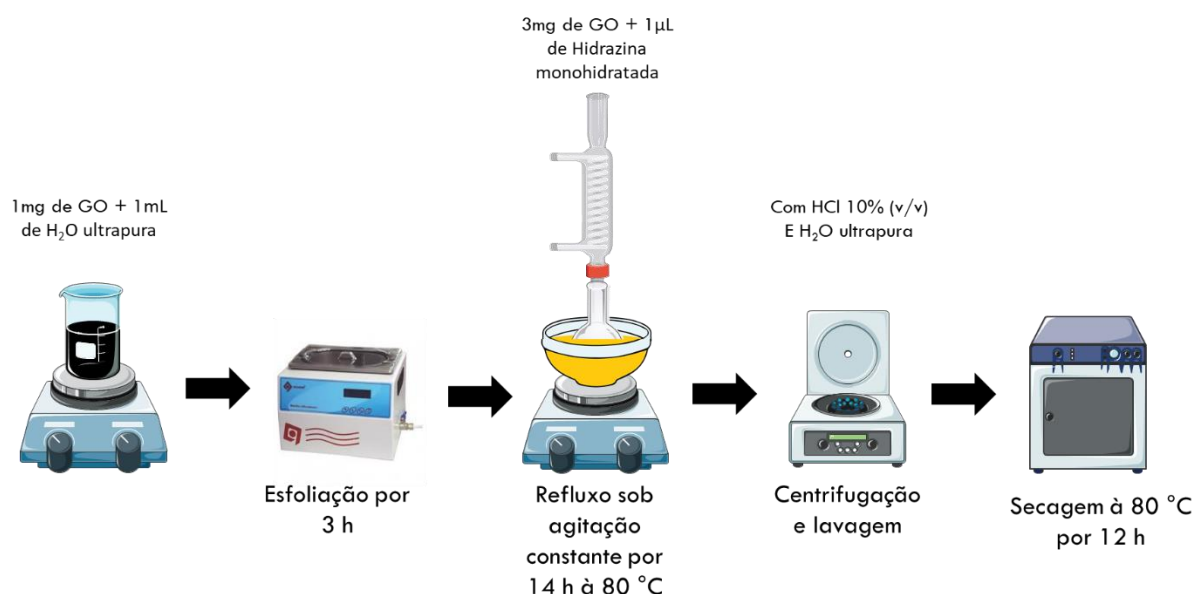
#### 4.2.2 Obtenção do óxido grafeno reduzido (rGO)

Para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), a fase GO foi submetida a processo de redução, de acordo com o método de Stankovich et al.(2007) modificado, como mostrado no esquema da Figura 10.

O grafite oxidado (GO) preparado anteriormente foi esfoliado utilizando banho de ultrassom por 3 h, mantendo uma proporção de 1 mg de GO para 1 mL de água ultrapura (PARK et al., 2011). O processo de redução do GO iniciou-se logo após a esfoliação, utilizando 1  $\mu$ L hidrazina monohidratada (98%), e 3 mg de GO (KIM; HWANG; RUOFF, 2009). Após a adição do agente redutor, a mistura foi submetida a um sistema de refluxo

sob agitação constante durante 14 h a 80°C (KIM; HWANG; RUOFF, 2009; PARK et al., 2011). Posteriormente, o material foi lavado por centrifugação utilizando solução de HCl a 10% (v/v) e água ultrapura. O processo de secagem ocorreu em estufa a 80°C por 12 h, dando origem a fase dispersa de óxido de grafeno reduzido (rGO), conforme representado na Figura 10.

**Figura 10.** Esquema representativo das etapas de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir do óxido de grafite (GO).



### 4.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS

#### 4.3.1 Preparação dos compósitos poliméricos (PFM/rGO)

Os precursores poliméricos constituídos de poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano, PMF, e diferentes teores em massa de óxido grafeno reduzido (rGO), foram preparados. Neste procedimento, a silicona e 1% em massa do catalisador dibutildiacetato de estanho foram submetidos à agitação magnética por 30 min para homogeneização. Posteriormente foi adicionado lentamente 5% em massa de rGO, seguido de agitação por mais 30 min, totalizando 1 h. Após este tempo, a mistura foi submetida ao processo de reticulação em mufla a 400°C por 4 h obtendo-se o precursor polimérico PMF/rGO5

(DUAN; MA; CHEN, 2013). Utilizando o mesmo procedimento foram preparados os demais precursores adicionando-se 15 e 25% em massa de rGO à silicona contendo o catalisador, resultando nos respectivos compósitos poliméricos, PMF/rGO15 e PMF/rGO25. Além dos compósitos poliméricos também foi preparado o polímero puro a partir da agitação magnética por 1 h entre a silicone (PMF) e o catalisador de estanho, seguida de reticulação térmica em forno mufla, obtendo-se o precursor polimérico PMF.

#### *4.3.2 Preparação dos compósitos cerâmicos SiCO/rGO*

Os compósitos cerâmicos foram obtidos por pirólise controlada dos precursores poliméricos, utilizando um forno de alta temperatura contendo um tubo de alumina adaptado (EDG10P-S), sob fluxo constante de argônio. Os precursores poliméricos previamente preparados foram aquecidos da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1500°C, empregando-se uma razão de aquecimento de 5°C/min. Após atingir a temperatura final, as amostras foram submetidas a um tratamento isotérmico por 60 min e, em seguida iniciou-se o processo de resfriamento até a temperatura ambiente, o qual também foi realizado a 5 °C/min, ao final deste processo os materiais obtidos foram macerados e peneirados em peneira com mesh de 106 µm.

As cerâmicas que foram preparadas neste trabalho compreendem aquelas derivadas dos compósitos poliméricos PMF/rGO e do polímero puro PMF, resultando assim nos respectivos materiais SiCO/rGO5, SiCO/rGO15, SiCO/rGO25 e SiCO.

Afim de avaliar o efeito da natureza fase carbonácea na resposta eletroquímica, foram preparadas cerâmicas contendo a mesma matriz de SiCO, entretanto utilizando grafite (G) e óxido de grafite (GO) como fase dispersa, na proporção de 25% em massa, todos os materiais preparados encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Materiais carbonáceos, compósitos poliméricos e compósitos cerâmicos preparados.

<b>Materiais carbonáceos</b>	<b>Compósitos poliméricos</b>	<b>Compósitos cerâmicos</b>
G	PMF	SiCO
	PMF/rGO5	SiCO/rGO5
GO	PMF/rGO15	SiCO/rGO15
	PMF/rGO25	SiCO/rGO25
rGO	PMF/G25	SiCO/G25
	PMF/GO25	SiCO/GO25

#### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CARBONÁCEAS, COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS**

As fases carbonáceas (G, GO e rGO) foram caracterizadas por difratometria de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopias vibracionais no infravermelho (FT-IR) e de espalhamento raman, análise elementar dos teores de C, H e N, e microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As técnicas mencionadas acima foram selecionadas com o objetivo de verificar o grau de oxidação e esfoliação, os grupos funcionais presentes, estruturas molecular e cristalina, características morfológicas, bem como composição química das fases carbonáceas obtidas.

A estabilidade térmica dos compósitos poliméricos, assim como a efetividade da reação de polimerização dos mesmos foram investigadas por TGA e FT-IR, respectivamente.

A caracterização estrutural, composicional, textural e morfológica dos compósitos cerâmicos foi basicamente realizada pelas técnicas de XRD, TGA, Raman, FT-IR, análise elementar, fluorescência de raios X (XRF), RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $^{29}\text{Si}$ -NMR), análise de fisiossorção de nitrogênio a 77K (AS) e SEM.

A seguir estão destacadas as principais condições experimentais para cada técnica de caracterização. Exceto quando mencionado, as análises foram realizadas com as amostras na forma de pó.

#### *4.4.1 Difractometria de Raios X (XRD)*

Para avaliar o processo de obtenção do rGO e identificação das fases presentes nos compósitos cerâmicos foi utilizado um difratômetro de raios X da Panalytical (modelo X'Pert PRO MPD), operando a 40 kV e 20 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm). As condições nas quais foram obtidos os difratogramas foi no intervalo de 5 a 80° ( $2\theta$ ), com um passo angular de 0,02° a cada 10s.

A partir dos difratogramas obtidos e pelo refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi possível identificar as fases cristalinas e determinar os parâmetros de rede. Os tamanhos de cristalitos foram estimados pelo método de Williamson-Hall (MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953), que através da relação linear entre a largura à meia altura de cada pico em função da posição do pico é possível estimar graficamente seu tamanho. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Raios-X (LARX), da UEL (Laboratório Multiusuário).

#### *4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)*

A estabilidade térmica das fases dispersas e dos precursores poliméricos, assim como o rendimento cerâmico foram avaliados em um analisador termogravimétrico (TGA,

4000, Perkin Elmer), com faixa de temperatura de 25 a 900°C e razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> de gás nitrogênio. As medidas foram realizadas utilizando entre 14 a 15 mg de amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, da UEL.

#### *4.4.3 Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)*

Para os precursores poliméricos e compósitos cerâmicos os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, IR Prestige-21, da marca Shimadzu. As leituras das amostras foram feitas utilizando-se método convencional de pastilhas de KBr, a resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> sendo utilizadas 16 varreduras e operado no modo de absorção entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopias (ESPEC), da UEL (Laboratório Multiusuário).

Para a fase dispersa os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> sendo utilizadas 16 varreduras para obtenção dos espectros de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, da UEL.

#### *4.4.4 Espectroscopia de espalhamento Raman*

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Raman confocal da marca Witec, modelo alpha300+. Para as análises foi empregado um laser de Ar com comprimento de onda em 532 nm, operado entre 4000 a 200 cm<sup>-1</sup>. Esta técnica foi realizada para avaliar a organização dos domínios de carbono tanto na fase dispersa

quanto nos compósitos cerâmicos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopias (ESPEC), da UEL (Laboratório Multiusuário).

#### *4.4.5 Análise elementar de C, H e N*

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das fases dispersas foram determinados em um analisador elementar Perkin-Elmer Series II (Elemental Analyzer 2400 CHN, USA). Nesta análise cerca de 3 a 10 mg amostra foi levada a combustão a 925°C sob atmosfera de oxigênio puro e a formação de CO<sub>2</sub> foi detectada por um detector de condutividade térmica Perkin Elmer USA 2011. Para os compósitos cerâmicos os teores de carbono, hidrogênio, e nitrogênio foram quantificados no mesmo equipamento, mas em condições diferenciadas para se obter maior eficiência na ruptura das ligações Si-C. As amostras cerâmicas foram submetidas a combustão completa à 1050 °C sob atmosfera de oxigênio e a formação de CO<sub>2</sub> foi detectada por um detector de condutividade térmica Perkin Elmer USA 2011. Ambas as análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da USP em São Paulo.

#### *4.4.6. Fluorescência de Raios X (XRF)*

Esta análise foi realizada a fim de verificar o teor de silício presente nos compósitos cerâmicos, sendo este teor de Si quantificado utilizando-se uma curva analítica, a qual foi constituída a partir de mistura sólida de carbetto de silício (SiC) em carbono grafite como padrão para a construção desta curva analítica.

Foram realizadas utilizando um espectrômetro EDX 720 (Shimadzu Corp). As medidas dos padrões e das amostras cerâmicas foram realizadas. O espectrômetro é equipado com um tubo de raios X contendo anodo de ródio e um detector de Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido. O equipamento foi operado nas condições de 50 kV

de tensão e 1000 mA de corrente, ajustadas automaticamente pelo software de aquisição. Foi utilizado um colimador de 3 mm e tempo de aquisição (life time) de 100 s. A determinação das intensidades de fótons de raios X característicos (cps/mA), a partir dos espectros de energia, foi realizada automaticamente pelo software de aquisição. A curva analítica foi feita com nove pontos, abrangendo de 30 a 70% em massa de silício. A curva analítica obtida foi SF = 0,0148 %Si - 0,0843 (SF para Sinal de Fluorescência e %Si a porcentagem de silício em massa), exibindo fator de correlação ( $r^2$ ) de 0,991. A análise de fluorescência de raios X foi realizada no Laboratório de Análises de Raios-X (LARX), da UEL (Laboratório Multiusuário).

#### 4.4.7. Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ ( $^{29}\text{Si}$ - NMR).

Esta técnica foi utilizada para identificar os diferentes sítios de Si presentes na matriz cerâmica, assim como quantificá-los após tratamento matemático dos espectros empregando-se função Gaussiana. Os espectros de RMN foram registrados utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS),  $54,74^\circ$ . Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III - 400 MHz, operando a 79,49 MHz para o núcleo de Si e, para uma melhor aquisição de dados, foi utilizado o método de desacoplamento de alta potência (HPDEC). Os espectros foram adquiridos com um tempo de espera de 30 s, tempo de aquisição de 36,8640 ms e pulso de  $90^\circ$ . Estas medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP (IQ-UNICAMP).

#### *4.4.8. Análise de área específica (AS) e volume de poros (VP) por fisiossorção de gás nitrogênio a 77K*

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas utilizando a técnica de adsorção de gás nitrogênio, com o equipamento Quantachrome (version 11.0). *A priori*, as amostras foram secas sob vácuo a 120°C e, após secagem as amostras foram preenchidas com nitrogênio. Por meio das isotermas de adsorção e dessorção do gás nitrogênio foram obtidos os valores de área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. O método de Bunauer, Emmett e Teller (BET) (1938), foi utilizado para determinação da área específica, empregando a isoterma de adsorção, enquanto o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (1951) foi utilizado para determinar a distribuição do tamanho de poros, a partir da isoterma de dessorção. Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, da UEL.

#### *4.4.9. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

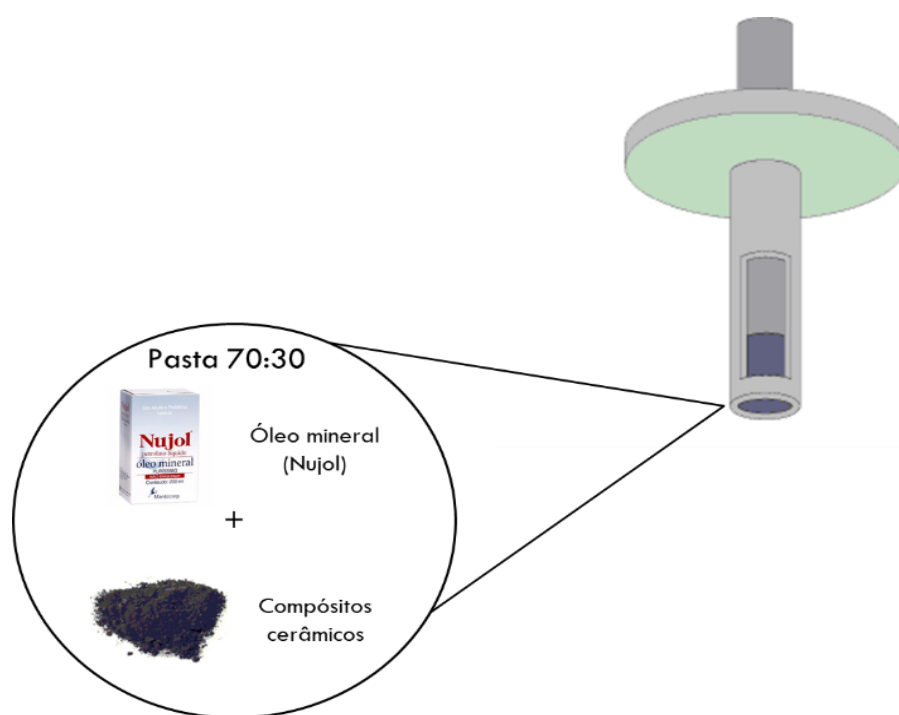
A morfologias de superfície de fratura dos materiais cerâmicos, assim como das fases dispersas foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 200) com voltagem de aceleração de 30 kV. Previamente às análises as amostras foram recobertas com uma camada fina de ouro, utilizando um metalizador Bal-Tec Sputter Coater (SCD 050). Os estudos morfológicos foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), da UEL (Laboratório Multiusuário).

#### *4.4.10. Construção dos sensores eletroquímicos utilizando compósitos cerâmicos SiCO/rGO como materiais eletródicos para detecção da dopamina*

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da EchoChemie, modelo PGSTAT101. Nos experimentos foi empregada uma cela eletroquímica convencional contendo três eletrodos, sendo um eletrodo de referência

(Ag/AgCl  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), um eletrodo auxiliar constituído de um fio de platina e um eletrodo de trabalho. Preparou-se o eletrodo de trabalho pela mistura dos compósitos cerâmicos obtidos e óleo mineral (Nujol) em proporção em massa de acordo com as condições experimentais de homogeneidade, facilidade de manipulação da pasta e aspecto da superfície. A proporção que melhor se ajustou a tais características foi de 70:30 (compósito cerâmico:nujol). Após preparação, a pasta foi introduzida na cavidade do tubo de vidro suportado com o fio de platina e, efetivamente compactada com intuito de obter uma superfície o mais plana possível, conforme ilustrado na Figura 11.

**Figura 11.** Esquema representativo da confecção dos sensores eletroquímicos utilizando os compósitos cerâmicos SiCO/rGO.



Com a finalidade de comparar o comportamento voltamétrico das cerâmicas obtidas, também foram feitas medidas utilizando um eletrodo comercial de carbono vítreo (diâmetro 2,0 mm; Metrohm). Os valores de pH das amostras foram medidos utilizando-se um pHmetro digital (Metrohm). Estes estudos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LADEMA), do Departamento de Química da UEL.

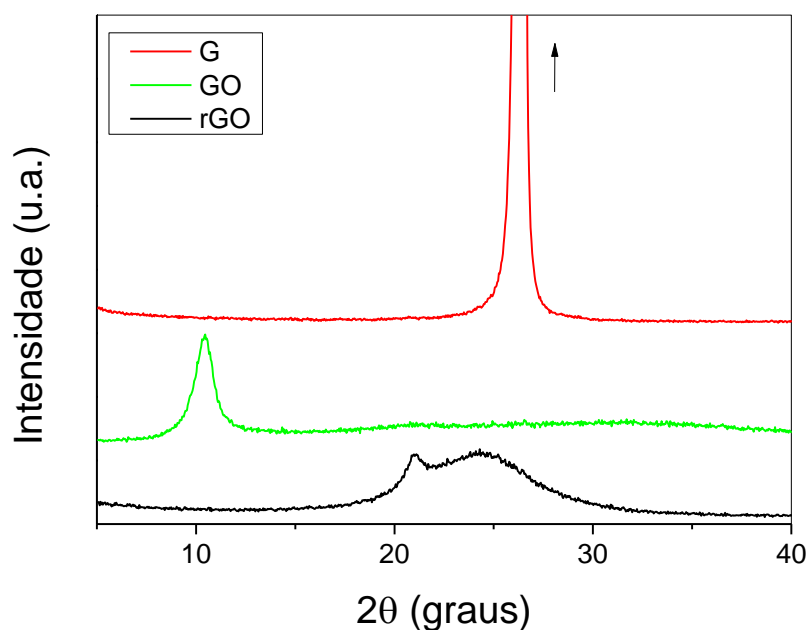
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES DISPERSAS DE GRAFITE (G), ÓXIDO DE GRAFITE (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

#### 5.1.1. Difratomia de Raios X (XRD)

Diversas técnicas foram utilizadas para caracterização da fase dispersa. A difratometria de raios X foi empregada para avaliar as transformações estruturais ocorridas desde a etapa de oxidação do grafite (GO) até o processo de redução para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO). Na Figura 12 são apresentados os difratogramas de raios X das diferentes fases dispersas de carbono. A transformação do G para GO pode ser verificada a partir do deslocamento do pico de grafite em aproximadamente  $26^\circ(2\theta)$ , para ângulos mais baixos, em  $10,4^\circ(2\theta)$ . O processo de redução do GO promove a minimização ou eliminação de grupos oxigenados da estrutura. Desta forma, o pico de difração sofre novo deslocamento se aproximando da região do plano (002) do carbono grafite, em aproximadamente  $26^\circ(2\theta)$  (CUI et al., 2011; LORYUENYONG et al., 2013). Entretanto, é possível observar a presença de um halo junto ao pico de difração, o que indica que o rGO apresenta estrutura cristalina similar à do carbono grafite juntamente como uma parte amorfa, oriunda do processo de oxidação do grafite.

**Figura 12.** Difratogramas de raios X do grafite (G), óxido de grafite (GO), e óxido de

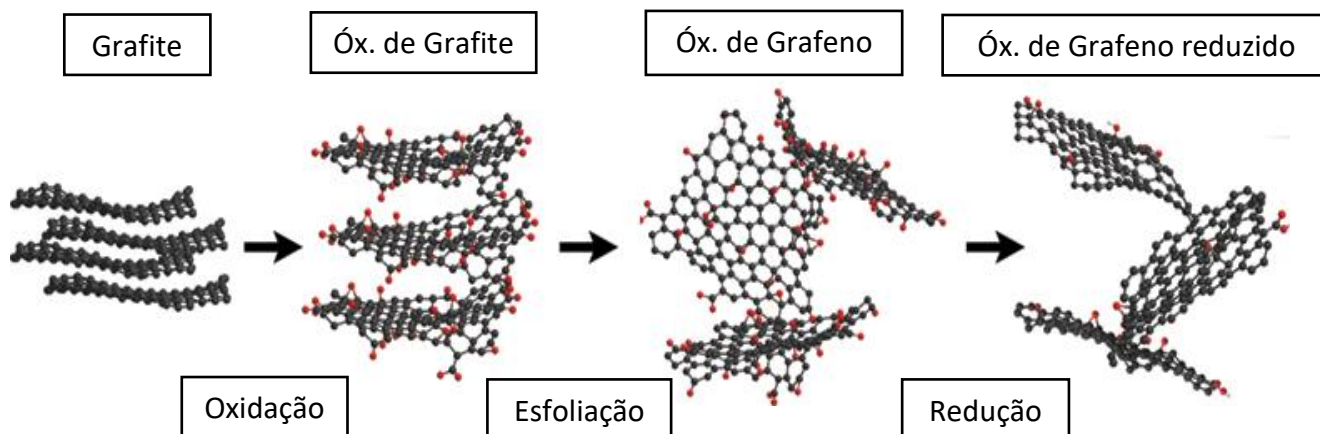


grafeno reduzido (rGO).

Utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1969) e os difratogramas de raios X obtidos foi possível calcular a distância interplanar referente às fases G, GO e rGO. O pico em  $26,3^\circ(2\theta)$  do G, corresponde a uma estrutura organizada com espaçamento de  $3,38 \text{ \AA}$ . Após o processo de oxidação, o sinal de difração foi deslocado para  $10,4^\circ(2\theta)$ , podendo-se inferir que houve um aumento da distância entre as camadas ordenadas de grafite para  $8,50 \text{ \AA}$ . Esse aumento na distância entre os planos consecutivos de carbono é atribuído à introdução de grupos funcionais de oxigênio (carboxílicos, carbonílicos e/ou epóxidos) após a reação de oxidação (LORYUENYONG et al., 2013). O difratograma de raios X para o rGO exibiu deslocamento do sinal de difração para  $24,0^\circ(2\theta)$ , correspondendo a um espaçamento entre camadas similar ao do grafite ( $3,69 \text{ \AA}$ ). Esse decréscimo no espaçamento entre camadas pode ser justamente explicado pela remoção de grande parte dos grupos funcionais de oxigênio e de moléculas de água pela ação do

agente redutor (hidrazina) (LORYUENYONG et al., 2013), como pode ser visualizado na Figura 13.

**Figura 13.** Representação das estruturas durante o preparo do óxido de grafeno reduzido (rGO).

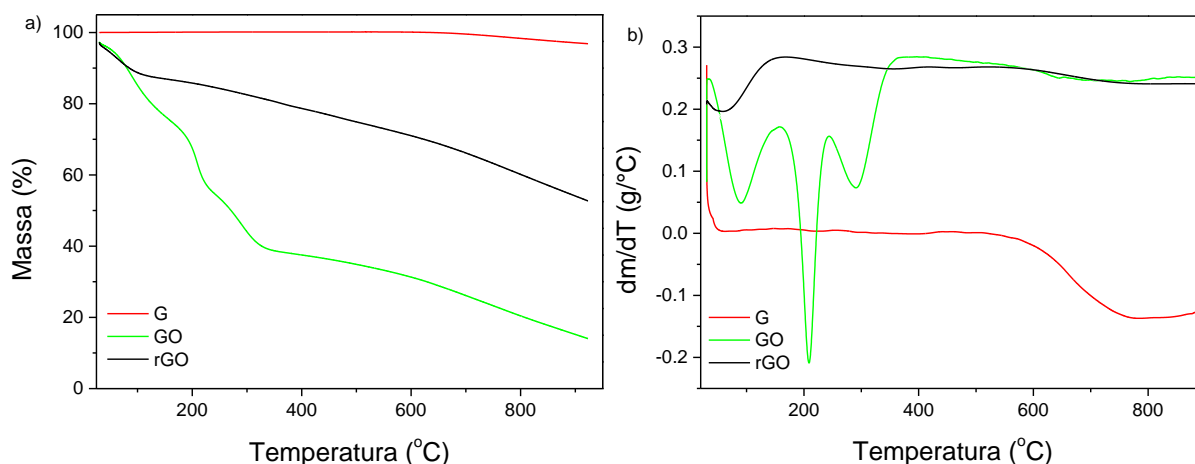


**Fonte:** Figura adaptada (JIMENEZ-CERVANTES et al., 2016)

### 5.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica que avalia a perda de massa em função da temperatura, é importante para análise das fases dispersas uma vez que permite caracterizar a presença de grupos oxigenados, os quais influenciam na estabilidade térmica das fases carbonáceas. Assim, a estabilidade térmica das três fases foi avaliada e as curvas TG e DTG estão exibidas, respectivamente, nas Figuras 14a e 14b.

**Figura 14.** Curvas TG (a) e DTG (b) para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).



As curvas TG (Figura 13a) revelaram nitidamente que a ordem decrescente de estabilidade térmica é dada por  $G > rGO > GO$ . A perda de grupos oxigenados na estrutura da fase GO ocorreu em 3 etapas (Figura 14b). A primeira etapa, com  $T_{m\acute{a}x}$  em 90°C, sendo  $T_{m\acute{a}x}$  correspondente a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima, corresponde à perda de massa referente à remoção de uma mistura de moléculas de água e gases que estão adsorvidos e ligados na superfície da fase; a segunda etapa, com  $T_{m\acute{a}x}$  em 209°C é atribuída à liberação de grupos funcionais voláteis de oxigênio, nas formas de CO e CO<sub>2</sub>; e a terceira e última etapa ocorre com  $T_{m\acute{a}x}$  em 292°C, correspondendo à decomposição de grupos oxigenados e não oxigenados mais estáveis como grupos carbonil e fenil (GANGULY et al., 2011; LORYUENYONG et al., 2013; PAPGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Ao fim da análise (em 900°C) foi possível observar maior perda de massa para óxido de grafite (GO), de 86%, quando comparado com grafite (G) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), com perdas de massa de 3 e 45%, respectivamente, conforme esperado,

já que no processo de oxidação há incorporação de grupos oxigenados na estrutura do grafite, que após a redução são eliminados, resultando em menor perda de massa (GANGULY et al., 2011; LORYUENYONG et al., 2013).

A primeira perda de massa tanto do G quanto para o rGO ocorreu com  $T_{\text{máx}}$  similares em aproximadamente 57°C, enquanto para o GO foi em 90°C. Esta diferença pode ser explicada devido ao fato do GO ter mais grupos oxigenados em sua estrutura que, por sua vez, interagem mais favoravelmente com moléculas de água, deslocando este evento para maiores temperaturas. Nesta região, a perda de massa para o óxido de grafite foi de 14%, enquanto da espécie reduzida foi de 7%, indicando que a espécie reduzida tem menos água do que a espécie oxidada. Na faixa de 100 a 210°C há a ocorrência do segundo evento de degradação para GO e para o rGO, com 22% e 3% de perda de massa, respectivamente, mostrando que a redução do GO com hidrazina removeu grande quantidade de água e grupos funcionais de oxigênio no produto final (rGO). O grafite, que apresenta estrutura estável basicamente composta de camadas organizadas e pouco espaçadas de carbono (distância interplanar de 3,38Å), revelou elevada estabilidade térmica com apenas um evento de degradação, como citado anteriormente (GANGULY et al., 2011; LORYUENYONG et al., 2013). Os resultados obtidos a partir da TG e DTG foram organizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados extraídos a partir das curvas TG e DTG para as fases dispersas G, GO e rGO.

Eventos	Amostras		
	Perda de massa em %		
	G	GO	rGO
Até 100 °C Perda de H <sub>2</sub> O	-	14	7
100 à 250 °C Perda de grupos oxigenados voláteis	-	14	5
250 à 400 °C Perda de grupos carbonil e fenil	-	22	3

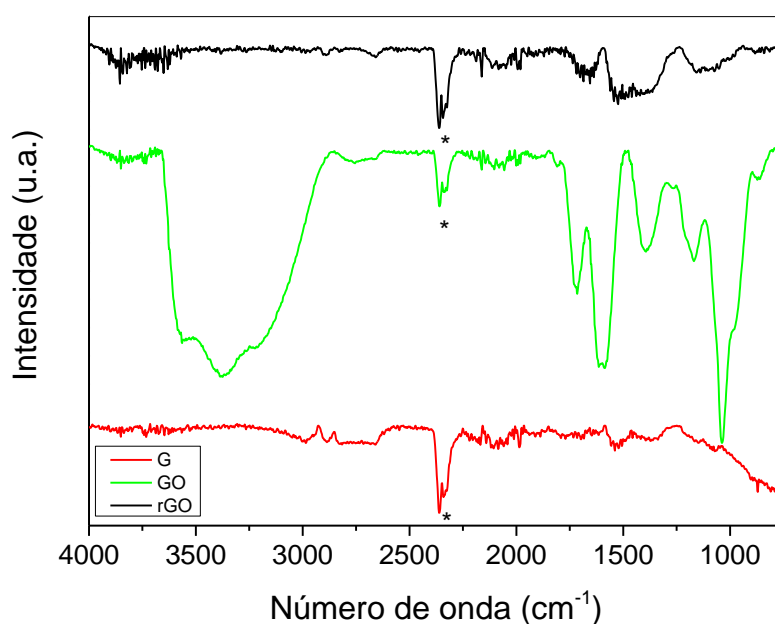
### 5.1.3. Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de FT-IR foi empregada no intuito de caracterizar a estrutura molecular dos materiais carbonáceos, uma vez que as funções oxigenadas presentes em algumas estruturas são facilmente detectadas, diante das diversas bandas de absorção como, por exemplo, em  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{O-H}$ ),  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C=O}$ ),  $1229\text{ cm}^{-1}$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) (PAPGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Com a identificação dessas bandas é possível avaliar a eficiência do processo de redução, a partir da comparação das intensidades relativas das bandas de absorção referentes aos modos vibracionais das ligações O-H, C-O e C=O, para rGO e GO (LI et al., 2008).

Na Figura 15 estão ilustrados os espectros FT-IR para as três fases carbonáceas. Nos espectros foram verificadas basicamente bandas de absorção referentes ao estiramento de grupos hidroxilas em  $3436\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de carbonilas (C=O) em  $1637\text{ cm}^{-1}$  e estiramento C-O de grupos epóxi, nas regiões de  $1164$  e  $1107\text{ cm}^{-1}$ . A alta intensidade das bandas de absorção verificadas para o óxido de grafite confirmou a presença de moléculas de água e grupos funcionais oxigenados, que são hidrofílicos, em sua estrutura. Depois da redução do GO, as bandas referentes aos grupos alcóxidos e

hidroxilas se tornaram menos intensas no espectro do rGO, devido ao fato do óxido de grafeno reduzido apresentar esses grupos em menor quantidade em sua estrutura, confirmando a efetividade do processo de redução.

**Figura 15.** Espectros FT-IR para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). (\*) banda referente ao estiramento C=O de CO<sub>2</sub> proveniente do ambiente.

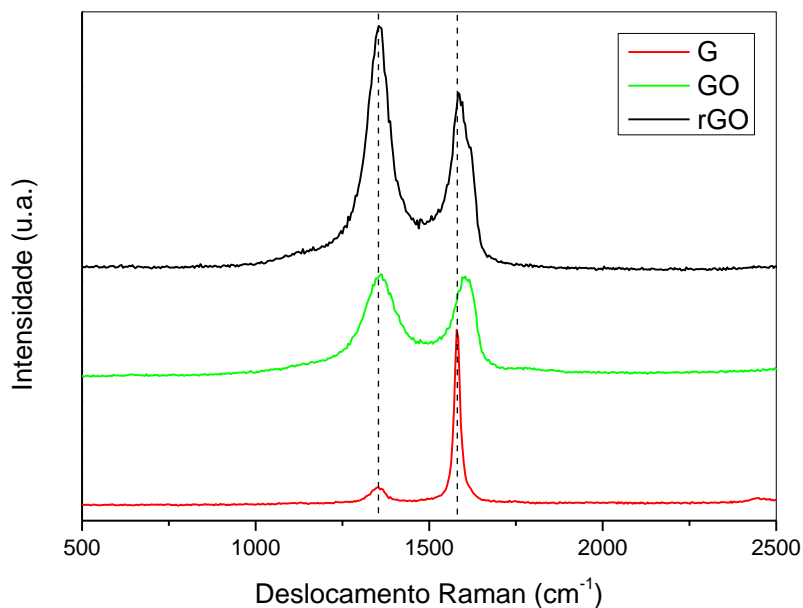


#### 5.1.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar as diferentes formas de carbono presentes nos materiais carbonáceos, principalmente com relação ao processo de organização das fases e quantidade de defeitos estruturais após etapas sequenciais de modificação química. Os espectros Raman para as fases carbonáceas G, GO e rGO estão apresentados na Figura 16. GO e rGO exibiram duas bandas definidas em aproximadamente 1360 e 1590 cm<sup>-1</sup>, conhecidas como bandas D e G, respectivamente. Estas bandas estão relacionadas à presença de carbono em diferentes formas estruturais. De forma geral, para a amostra de grafite espera-se a presença apenas de uma banda

(KUDIN et al., 2007), em  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, a presença de uma banda de baixa intensidade  $1353\text{ cm}^{-1}$  para a amostra G indica que a estrutura do grafite não é monocristalina.

**Figura 16.** Espectros Raman para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).



A banda G é característica de grafite monocristalino e corresponde à fase de carbono ordenado. Este modo vibracional possui simetria  $E_{2g}$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000; GODOY et al., 2016), sendo ativo para todos os sítios de  $Csp^2$  presentes em estruturas cíclicas ou lineares e está associado ao estiramento da ligação entre átomos de C com hibridização  $sp^2$  (GODOY et al., 2016; KLEEBE et al., 2006).

Em contrapartida, o modo D, inativo para cristais infinitos de grafite, exibe simetria  $A_{1g}$  que corresponde ao modo de respiração de anéis aromáticos. Este modo torna-se ativo na presença de desordem estrutural da fase de carbono, caracterizada pela consequente diminuição do tamanho de cristalito (GODOY et al., 2016; KLEEBE et al., 2006).

As intensidades e posições das bandas D e G são parâmetros relevantes para avaliar a formação de defeitos na estrutura das fases (KUDIN et al., 2007; PAPGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Sendo assim, conforme exibido na Figura 15, a oxidação do G promove aumento na formação de defeitos na estrutura do GO (formação de ligações  $C_{sp^3}$ ), evidenciado pelo aumento pronunciado da intensidade da banda D e deslocamento da banda G para maiores números de onda, uma vez que o deslocamento desta banda sugere que a inserção de grupos oxigenados promove um desordenamento dos sítios de  $C_{sp^2}$ , (KUDIN et al., 2007). A redução do GO promoveu aumento nas intensidades das bandas D e G sendo estas mais definidas indicando maior ordem da fase de C e deslocamento da banda G para a posição original da amostra de grafite. Este resultado indica que os sítios de  $C_{sp^2}$  presentes na fase rGO são similares àqueles que constituem a estrutura do G, mas ainda há a presença de  $C_{sp^3}$  na estrutura devido aos grupos residuais oxigenados que não sofreram redução, provenientes do GO. Sendo assim, óxido de grafeno reduzido (rGO) é o termo mais apropriado ao invés de grafeno (objetivo inicial). Caso o material carbonáceo obtido fosse o grafeno como era esperado, a intensidade da banda G seria maior que a intensidade da banda D, o que indica um alto grau de organização, com maior densidade de ligações  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$  (PAPGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

#### *5.1.5. Análise elementar*

Adicionalmente, como forma de avaliar a eficiência da redução do GO foi realizada análise elementar, para quantificar os elementos C, H e N, sendo os dados apresentados na Tabela 3. Conforme esperado, o grafite apresentou a maior percentagem em massa de carbono. Após os procedimentos realizados para obtenção do GO foi observada uma considerável diminuição da quantidade em massa de carbono e aumento de hidrogênio, o

que sugere a incorporação de elementos como O, entre outros, provenientes do processo de oxidação do G pelo método de Hummer's. Por fim, após tratamento químico de redução, rGO revelou aumento pronunciado do teor de carbono, juntamente com diminuição da quantidade de hidrogênio, indicando que o processo de redução promoveu eliminação de grande parte das espécies oxigenadas incorporadas durante o processo de oxidação.

**Tabela 3.** Percentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas fases dispersas de grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).

<b>Fases dispersas</b>	<b>% C (m/m)</b>	<b>% H (m/m)</b>	<b>% N (m/m)</b>
<b>G</b>	99,00	0,11	0,11
<b>GO</b>	46,24	2,55	0,06
<b>rGO</b>	85,06	0,33	2,66

#### 5.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das fases carbonáceas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A partir da análise de SEM foi possível observar que a fase G (Figura 16a) apresentou uma morfologia constituída de partículas floculares, como se os cristais estivessem organizados em forma de placas com baixo espaçamento entre as camadas. Após a oxidação a morfologia para o GO (Figura 16b), entretanto, revelou partículas com menor grau de organização, contendo placas menores quando comparadas com a fase G. A fase rGO apresentou morfologia diferente das demais, com aspecto semelhante a folhas de papel amassado, com dobras em sua superfície, indicando maior grau de esfoliação das estruturas de carbono, no entanto com menor espaçamento entre essas estruturas (Figura 16c) (COSTA; SENNA; CESAR, 2014; STANKOVICH et al., 2007). As diferentes características morfológicas verificadas para os materiais carbonáceos são compatíveis com as alterações estruturais comprovadas pelos difratogramas de raios X

(Figura 12), uma vez que foi possível observar uma diminuição do espaçamento entre as camadas de carbono após o processo de redução do GO.

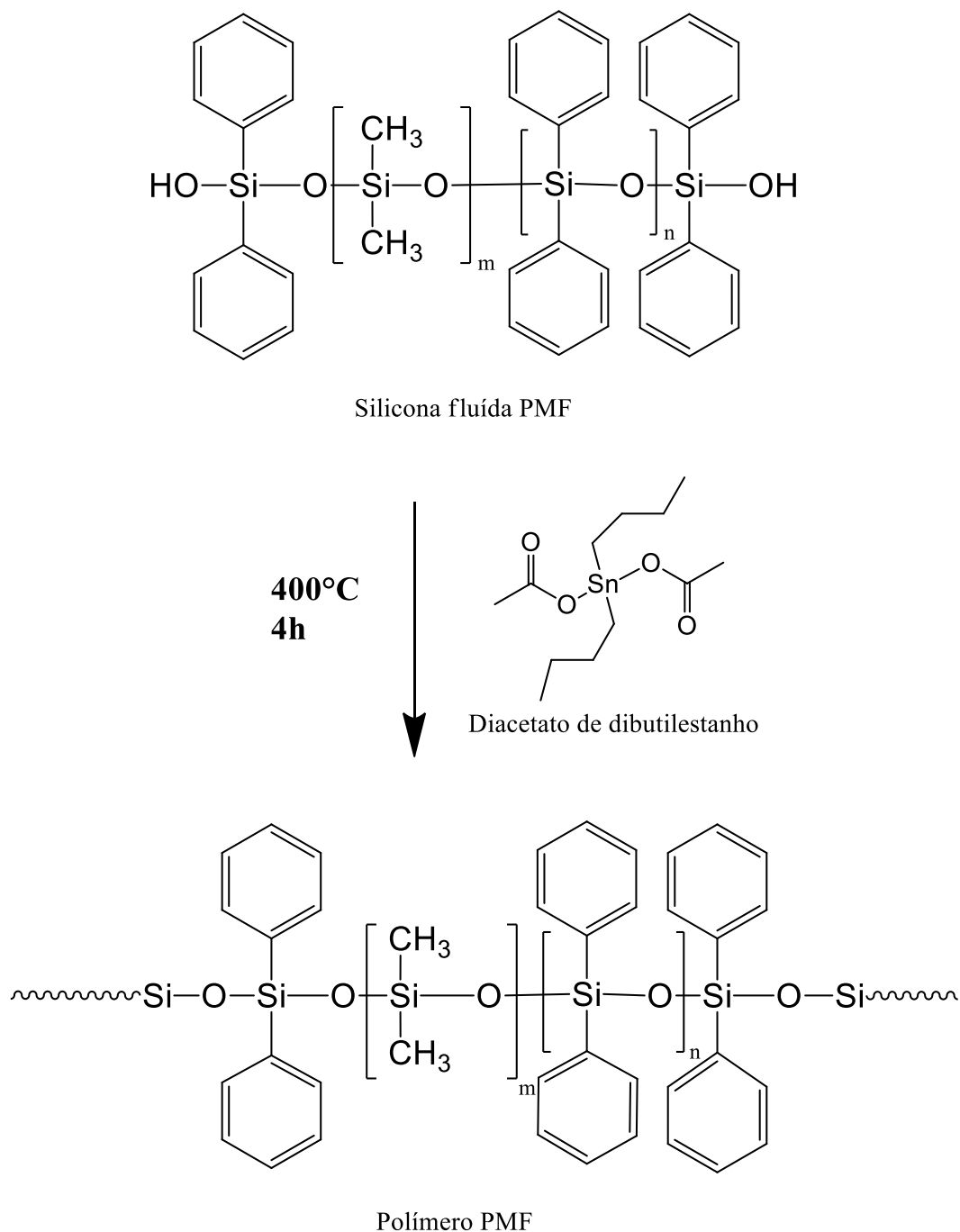
**Figura 17.** Imagens de MEV (a,b,c) para grafite (G), óxido de grafite (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), respectivamente



## **5.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PMF/rGO**

A silicona fluida PMF, constituída do copolímero poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações hidroxiladas, foi submetida à reação de policondensação com auxílio do catalisador diacetato de dibutilestanho (DUAN; MA; CHEN, 2013). O aquecimento a 400°C por 4h promove reações de policondensação das ligações silanóis (Si-OH) terminais, da silicona fluída, dando origem à ligações siloxano, Si-O-Si. Desta forma, as cadeias de PMF foram reticuladas em suas terminações resultando no polímero PMF reticulado linearmente, como representado na Figura 18.

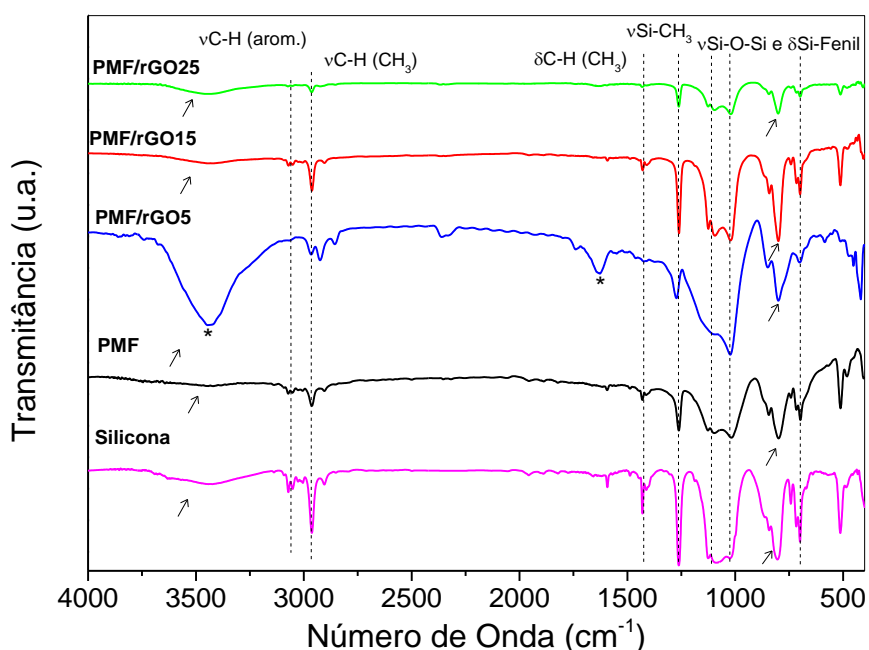
**Figura 18.** Representação da estrutura molecular do precursor polimérico PMF, obtido por reação de policondensação da silicona fluída PMF empregando diacetato de dibutilestanho como catalisador.



### 5.2.1. Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR) foi utilizada nesta parte a fim de avaliar a eficácia da reação de policondensação do PMF e o efeito da incorporação da fase carbonácea rGO na estrutura molecular do polímero obtido. Os espectros FT-IR dos precursores poliméricos assim como da silicona de partida, estão exibidos na Figura 19.

**Figura 19.** Espectros FT-IR para os precursores poliméricos PMF e PMF/rGO (5, 15 e 25% em massa de óxido de grafeno reduzido). (\*) bandas referentes ao estiramento OH proveniente da água adsorvida pelo KBr.



A silicona fluída PMF apresentou bandas de absorção referentes às ligações Si-OH, Si-O, C-H, C=C, Si-CH<sub>3</sub> e Si-Fenil, conforme exposto na Tabela 4. As bandas de absorção acima de 3000 cm<sup>-1</sup> são referentes ao νC-H de anéis aromáticos, enquanto na faixa 2980-2880 cm<sup>-1</sup> são referentes ao νC-H dos grupos CH<sub>3</sub>, sendo que estes grupos ainda apresentam banda de absorção em 1402 cm<sup>-1</sup>, referente à δC-H. Bandas na região de 1130-1085 cm<sup>-1</sup> podem estar relacionadas tanto com νSi-O-Si assim como da ligação νSi-Fenil. A ligação Si-Fenil apresenta também bandas de absorção na região de 740-700

$\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação da referida ligação. Uma estreita banda em  $1260 \text{ cm}^{-1}$  é associada à ligação Si-CH<sub>3</sub>, uma vez que esta também está associada à presença da banda em  $843 \text{ cm}^{-1}$ , de estiramento e deformação, respectivamente. A ligação Si-OH exibe duas bandas características em  $3430 \text{ cm}^{-1}$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$  (indicadas pela flecha). A baixa intensidade da banda de absorção em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  para silicona fluída se refere ao fato do copolímero apresentar dois grupos OH nas extremidades da cadeia, sendo a quantidade desses grupos muito inferior quando comparada ao restante da estrutura.

**Tabela 4.** Regiões encontradas nos espectros FT-IR para modos vibracionais referentes aos diferentes grupos funcionais presentes em materiais reportados na literatura.

Modos vibracionais das ligações	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Literatura*	Deste trabalho
$\nu$ e $\delta$ Si-OH	3400-3200 e 950-81	3430 e 800
$\nu$ Si-O-Si	1130-1000	1130-1085
$\delta$ Si-Fenil	740 – 700	720
$\nu$ e $\delta$ Si-CH <sub>3</sub>	1260, 860 e 800	1280-1260 e 843
$\nu$ e $\delta$ C-H (CH <sub>3</sub> )	3000-2850, 1450 e 13	2980-2880 e 1402
$\nu$ C-H (aromático)	3150-3050	3130
$\nu$ C=C	1600 e 1475	-

\*(GODOY et al., 2016; LAUNER, 2015; MAZO et al., 2014; SOUSA et al., 2013)

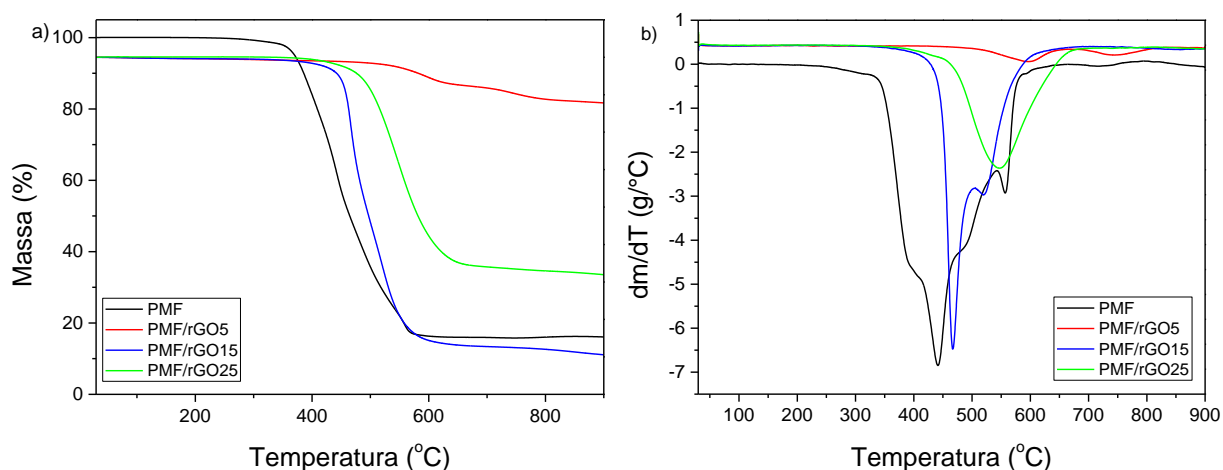
De maneira geral, o polímero reticulado PMF apresentou as mesmas bandas caracterizadas para silicona fluída, no entanto com redução de intensidade, em especial para os compósitos poliméricos, indicando a ocorrência da reação de policondensação e um deslocamento das mesmas. As amostras contendo rGO na matriz polimérica apresentaram perfil de espectro similar ao PMF, não apresentando alteração de intensidade proporcional à quantidade de rGO incorporada, indicando que a fase

carbonácea não alterou a estrutura molecular do polímero, conforme verificado pela preservação dos grupos presentes no material de partida durante a reticulação da rede polimérica.

### 5.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TG e DTG para os precursores poliméricos com diferentes teores em massa de rGO (5, 15 e 25%) e sem a presença desta fase estão exibidas nas Figura 19a e 19b, respectivamente.

**Figura 20.** Curvas TG (a) e DTG (b) dos precursores poliméricos PMF e PMF/rGO (5, 15, e 25% em massa de rGO).



As curvas TG (Figura 19a) revelaram que a presença da fase rGO aumentou a estabilidade térmica do polímero, uma vez que as curvas foram deslocadas para temperaturas superiores em relação a do polímero puro PMF. Isto é um indicativo de que a fase de carbono atuou como um efeito protetor frente à degradação térmica da rede polimérica. Entretanto, este efeito não foi proporcional à quantidade incorporada de rGO.

O polímero PMF e as composições contendo 5, 15 e 25% de rGO apresentaram estabilidade térmica variada, com perda de massa inicial nas temperaturas de 314, 509, 379 e 405° C, respectivamente. A primeira etapa de degradação para o polímero PMF ocorreu na faixa de 314 a 541°C, com perda de massa de 78,61%, enquanto a segunda etapa ocorreu entre 541 a 600°C, com perda de massa foi de 7,29%. O polímero PMF/rGO com 5% de rGO revelou dois eventos de degradação: o primeiro de 509 a 664°C e o segundo, na faixa de 690 a 827°C, com perdas de massa de 6,66 e 3,87%, respectivamente. O compósito polimérico com 15% rGO também apresentou dois eventos: 379 a 502°C e 502 a 652°C, com perdas de massa de 45,89 e 30,02%, respectivamente. A composição contendo 25% rGO revelou basicamente um evento de degradação entre 405 e 706°C, com correspondente perda de massa de 55,82%. Estes eventos de degradação podem ser mais facilmente identificados na Figura 10b, sendo também exibidos na Tabela 5. Diante da estrutura molecular da rede polimérica pode-se atribuir que até a temperatura de 460°C, a perda de massa está relacionada com a degradação de grupos orgânicos, principalmente os derivados das ligações Si-CH<sub>3</sub>. Acima de 500°C e até 700 °C, parte dos anéis aromáticos pode ser degradada, devido à maior massa molar em relação aos grupos orgânicos saturados. Na etapa final, acima de 700 °C, podem ocorrer diversas reações de redistribuição entre sítios de silício, levando à formação da estrutura inorgânica de oxicarbeto de silício (etapa de mineralização) (SEGATELLI; PIRES; YOSHIDA, 2008). Este último evento ocorre para todos os precursores, entretanto apenas para a composição com 5% rGO foi mais visível, possivelmente devido ao maior rendimento cerâmico obtido (Figura 19a).

**Tabela 5.** Dados extraídos das curvas TG e DTG para o polímero PMF e compósitos poliméricos PMF/rGO5, PMF/rGO15 e PMF/rGO25.

Eventos	Amostras			
	Perda de massa em %			
	PMF	PMF/rGO5	PMF/rGO15	PMF/rGO25
Até 460 °C Degradação CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	78,61	-	45,89	
500 à 700 °C Degradação de anéis aromáticos	7,29	6,66	30,02	55,82
Acima de 700 °C Redistribuição de sítios Si	-	3,29	-	

Os valores de rendimento cerâmico para PMF puro e PMF/rGO com 5, 15, e 25% de rGO, foram de 23, 87, 21 e 42%, respectivamente. O rendimento cerâmico está relacionado com a quantidade de carbono e com o grau de reticulação da rede polimérica. Neste caso, a fase rGO foi incorporada ao polímero não permanecendo ligada covalentemente à estrutura principal do polímero, mas fisicamente dispersa. Desta forma, esta fase pode ou não atuar como impedimento físico durante o processo de reticulação da rede por policondensação. De acordo com as curvas TG (Figura 19a) foi verificado que na composição de 5% de rGO a densidade de reticulação das cadeias poliméricas foi pronunciadamente aumentada em relação ao polímero puro, sendo que 15% de rGO revelou menor influência e 25% de rGO também intensificou o processo de reticulação, mas de forma menos pronunciada em relação à composição de 5% de rGO. Desta forma percebe-se uma tendência que reflete o efeito de composição para o rendimento cerâmico, mas não de forma estritamente linear. Sendo assim, os resultados de TG

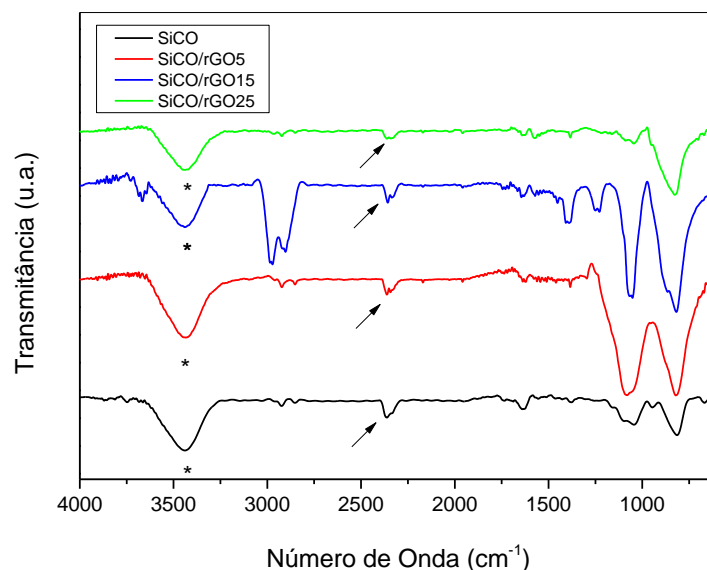
permitiram concluir que a presença da fase de rGO foi vantajosa no sentido de contribuir para aumentar a estabilidade térmica e o rendimento cerâmico dos materiais sintetizados.

### 5.3. AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS SiCO/rGO

#### 5.3.1. Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As cerâmicas de oxycarbeto de silício exibem uma vasta área de aplicações devido à microestrutura desenvolvida durante o processamento. Nesse sentido, foram feitas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR) para avaliar a evolução estrutural polímero-cerâmica e a influência da fase rGO na estrutura molecular das cerâmicas finais. Os espectros FT-IR dos materiais cerâmicos SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25 são apresentados na Figura 21.

**Figura 21.** Espectros FT-IR da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 0, 5, 15 e 25% de rGO. (\*) bandas referentes ao estiramento OH da água adsorvida pelo KBr. Bandas referente ao estiramento C=O de CO<sub>2</sub> proveniente do ambiente (indicada pela seta).



Ao se comparar a amostra SiCO, com seu precursor polimérico, PMF, pode-se inferir a partir das diferenças dos espectros, que se trata de duas microestruturas diferentes. A pirolise do PMF promoveu a degradação dos grupos orgânicos da matriz polimérica, gerando reações de redistribuições das ligações da matriz cerâmica (SiCO). As bandas de absorção referentes as ligações C-H, C=C, Si-CH<sub>3</sub>, Si-Fenil e Si-O-Si, presentes no PMF (Figura 18), tem suas intensidades reduzidas ou até mesmo extintas, quando comparadas com a amostra SiCO, na qual as bandas de absorção mais evidentes são de Si-O-Si e SiC, entre 1130 a 1000 e em 800 cm<sup>-1</sup> respectivamente, evidenciando o processo efetivo de mineralização do material (LAUNER, 2015).

Os materiais cerâmicos apresentaram perfis espectrais similares, revelando para todos os compósitos a presença notável de ligações do tipo Si-C e Si-O-Si. A banda de absorção em aproximadamente 800 cm<sup>-1</sup>, corresponde ao estiramento da ligação Si-C ( $\nu_{\text{SiC}}$ ), no entanto, bandas nesta região também podem ser associadas ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si ( $\nu_{\text{sSi-O-Si}}$ ) (GODOY et al., 2016; MAZO et al., 2014; SOUSA et al., 2013). Bandas ao redor de 1020 e 1100 cm<sup>-1</sup> também estão presentes em todas as composições e são referentes ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ( $\nu_{\text{assSi-O-Si}}$ ).

Na composição SiCO/rGO15 observa-se, nitidamente, bandas características de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H (~2920 e 2850 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Estas bandas estão presentes nas demais composições, mas com menor intensidade, e podem ser provenientes da degradação incompleta de grupos orgânicos presentes na cadeia polimérica.

De forma geral foi possível verificar uma diminuição na intensidade relativa da banda em ~ 1100 cm<sup>-1</sup> e aumento na intensidade da banda em 800 cm<sup>-1</sup>, com o aumento da quantidade de rGO incorporada na matriz, sendo este comportamento visivelmente

mais pronunciado para a composição de 25% rGO. Isso sugere que o aumento gradativo do teor de rGO promoveu um consumo das ligações Si-O na matriz cerâmica e formação de ligações do tipo Si-C, provenientes da reação de carborredução da sílica (GODOY et al., 2016).

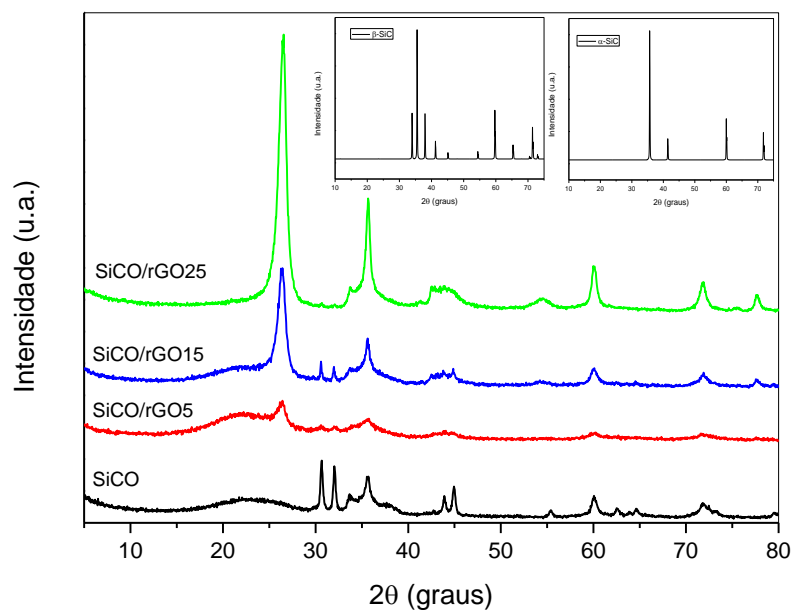
### 5.3.2. Difratometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X contribui para elucidação das fases cristalinas e não-cristalinas geradas durante a pirólise dos compósitos poliméricos para a obtenção dos respectivos compósitos cerâmicos. Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos após a pirólise estão apresentados na Figura 22. A amostra SiCO apresentou halo característico para matriz não cristalina de SiCO ( $\sim 23^\circ$  ( $2\theta$ )) (GODOY et al., 2016; GRAETSCH; GIES; TOPALOVIC, 1994), e sinais de difração característicos de  $\alpha$ -SiC, em torno de  $35,5^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $72^\circ$ ( $2\theta$ ) (GAO et al., 2008; WU et al., 2015). Adicionalmente foi verificada a presença de sinais característicos de estanho metálico em aproximadamente  $30,5^\circ$ ,  $32^\circ$  e  $44^\circ$  ( $2\theta$ ), provenientes do catalisador empregado. Portanto, pode-se inferir que a cerâmica SiCO exibiu fases cristalinas constituídas de  $\alpha$ -SiC e Sn metálico, distribuídas na matriz inorgânica não cristalina.

Para amostras contendo a fase carbonácea rGO, os sinais de difração característicos para fase cristalina  $\alpha$ -SiC ( $35,5^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $72^\circ$  ( $2\theta$ )) foram intensificados. A partir de 15% de rGO foi possível constatar, pelo método de Rietveld, uma mistura de fases  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC (com sinais de difração em  $32^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $72^\circ$  ( $2\theta$ )). Além da fase semicondutora de SiC foi verificada a presença da fase cristalina de  $C_{\text{grafite}}$ , identificada pelos sinais de difração em aproximadamente  $26^\circ$  e  $43^\circ$ ( $2\theta$ ) referentes aos planos (0 0 2) e (1 0 0), respectivamente (GODOY et al., 2016). O sinal em  $26^\circ$ ( $2\theta$ ) é atribuído à fase cristalina ordenada do grafite, enquanto em  $43^\circ$ ( $2\theta$ ) se refere à fase

desordenada de carbono (GODOY et al., 2016). Os sinais de difração referentes à fase condutora de  $C_{\text{grafite}}$  e semicondutora de SiC tornaram-se pronunciadamente mais intensos com o aumento do teor de rGO.

**Figura 22.** Difratomogramas de raios X da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos



contendo 0, 5, 15 e 25% de rGO

Neste sentido, a adição de rGO na matriz polimérica promoveu o desenvolvimento de novas fases cristalinas assim como a intensificação daquelas presentes na matriz cerâmica pura SiCO. O aumento da incorporação de rGO na matriz promoveu uma diminuição gradual da fração não-cristalina da matriz cerâmica identificada pela redução do halo característico em aproximadamente  $23^\circ(2\theta)$ . Este comportamento pode ser explicado pela reação de carborredução efetiva, que ocorreu durante a pirólise da matriz polimérica, podendo ser evidenciada pela intensificação dos picos de difração referente às fases  $\beta$ -SiC e  $\alpha$ -SiC (Figura 23), conforme constatado nos trabalhos publicados por Duan et al., Gao et. al. e Godoy et al. (DUAN; MA; CHEN, 2013; GAO et al., 2008; GODOY et

al., 2016). Estes resultados estão de acordo com os espectros FT-IR apresentados anteriormente (Figura 21), a partir da relação das bandas referentes ao  $\nu$ Si-O-Si e  $\nu$ Si-C.

Além de caracterizar as fases presentes na matriz cerâmica, o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi utilizado para estimar as percentagens em massa referentes às fases amorfa e cristalina presentes nos compósitos cerâmicos, a partir da integração das áreas, conforme dados apresentados na Tabela 6. A presença de rGO e o aumento do teor deste material carbonáceo promoveu a diminuição da fração da fase amorfa, e conseqüentemente aumento na fração da fase cristalina (exceto para amostra com 5% rGO), confirmando assim o comportamento qualitativo obtido nos difratogramas de raios X (Figura 22).

**Tabela 6.** Percentagens em massa das fases amorfa e cristalina e tamanho dos cristalitos presentes nos compósitos cerâmicos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X empregando o refinamento de Rietveld e o método de Williamson-Hall, respectivamente.

Amostra	% em massa <sup>a</sup>		Tamanho de cristalito (Å) <sup>b</sup>		
	Fase amorfa	Fase cristalina	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC	C <sub>grafite</sub>
SiCO	46,9	53,1	-	66,15	-
SiCO/rGO5	57,9	42,1	-	50,05	49,4
SiCO/rGO15	41,0	59,0	136,03	49,29	118,84
SiCO/rGO25	0	100,0	236,18	236,18	134,29

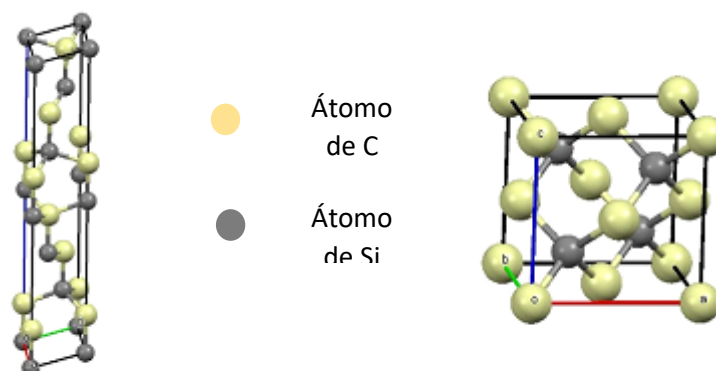
<sup>a</sup> Valores obtidos pelo refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969)

<sup>b</sup> Valores obtidos pelo método de Williamson-Hall (MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953).

O tamanho dos cristalitos  $\beta$ -SiC,  $\alpha$ -SiC e C<sub>grafite</sub> foi determinado pelo método de Williamson-Hall (MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953), conforme dados apresentados na Tabela 3. A amostra SiCO apresentou apenas cristalitos

referentes à fase  $\alpha$ -SiC, com tamanho médio de 66,15 Å. A incorporação de rGO na matriz promoveu a produção de uma nova fase,  $C_{\text{grafite}}$ , indicando que o material carbonáceo atuou como carga ativa na estrutura. Além disso, verifica-se que com o aumento da quantidade de rGO ocorreu uma mistura de fases  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC, a partir de 15% rGO. O aumento no tamanho dos cristalitos de  $C_{\text{grafite}}$  e a organização das fases  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC, são oriundos do aumento do teor de rGO na matriz, sendo que a quantidade incorporada de C juntamente com a temperatura de pirolise foram efetivas para este comportamento.

**Figura 23.** Representação das células unitárias do  $\beta$ -SiC (cúbica) e  $\alpha$ -SiC (hexagonal).

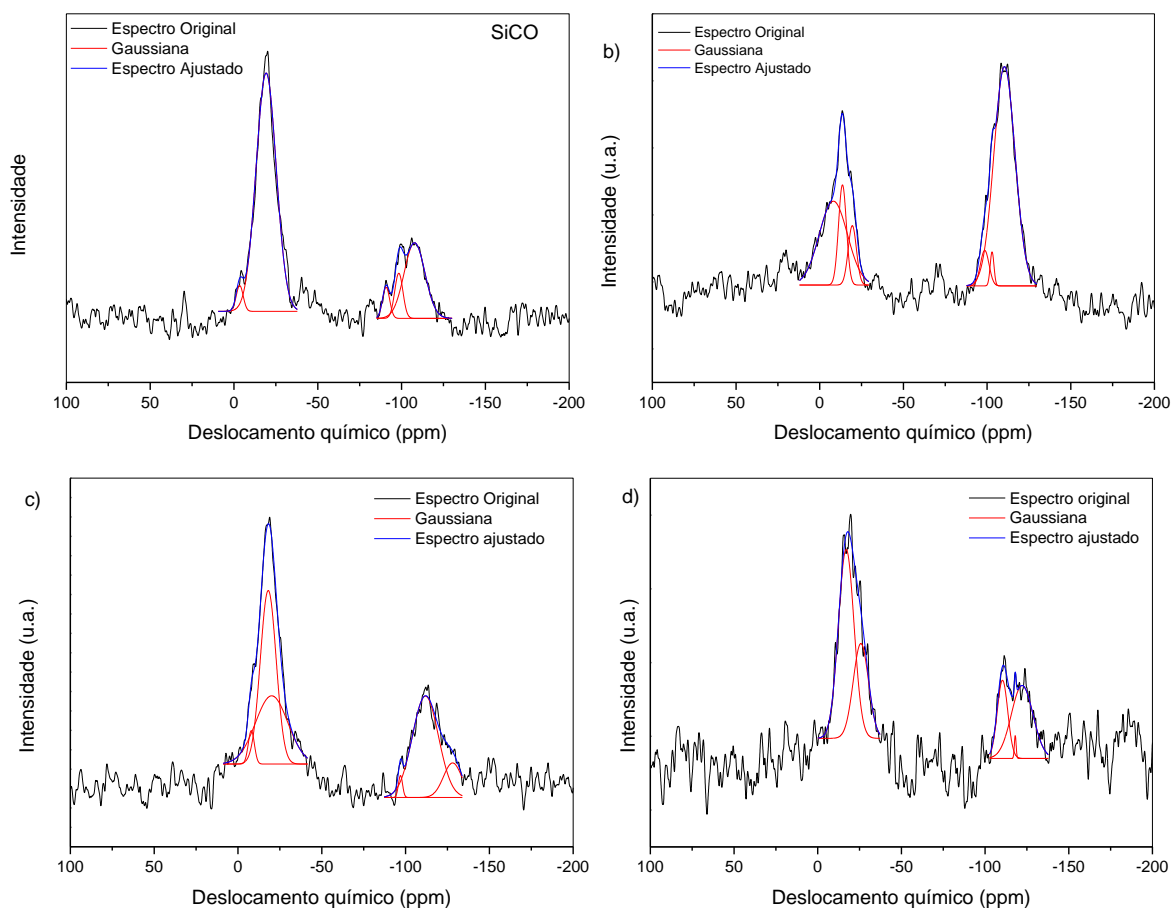


**Fonte:** Figura obtida a partir do software Mercury.

### 5.3.3. Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ ( $^{29}\text{Si}$ NMR)

A técnica de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  foi empregada para identificação e quantificação dos diferentes sítios de silício presentes nos compósitos cerâmicos, permitindo assim a visualização do processo de segregação de fases que, usualmente, ocorrem em elevadas temperaturas. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para os compósitos cerâmicos estão exibidos na Figura 24, os quais foram ajustados matematicamente para melhor identificação e quantificação dos sítios de silício, sendo esta última realizada a partir da integração dos picos.

**Figura 24.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR para as amostras: a) SiCO; b) SiCO/rGO5; c) SiCO/rGO15; d) SiCO/rGO25.



De acordo com os espectros obtidos pode-se realmente observar a segregação de fases na matriz cerâmica, basicamente pela presença de sítios termodinamicamente mais estáveis de  $\text{SiC}_4$  e  $\text{SiO}_4$  que ocorrem nas faixas de -14 a -18 ppm e -96 a -120 ppm, respectivamente (GODOY et al., 2016; LIQUN; QINGSONG; ZHAOHUI, 2015; RENLUND; PROCHAZKA; DOREMUS, 1991; SOLTANI et al., 2017; XU et al., 2014). Além destes, a Tabela 7 ilustra as faixas de deslocamento químico encontradas na literatura para os demais sítios de Si presentes em estruturas do tipo  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ , sendo  $0 \leq x \leq 4$  (GODOY et al., 2016; LIQUN; QINGSONG; ZHAOHUI, 2015; RENLUND; PROCHAZKA; DOREMUS, 1991; SOLTANI et al., 2017; XU et al., 2014). A presença dos sítios  $\text{SiC}_4$  e  $\text{SiO}_4$  é explicada pelo fato da temperatura de pirólise utilizada (1500 °C) favorecerem a formação de estruturas estáveis como SiC e  $\text{SiO}_2$ , oriundas tanto de reações de redistribuição dos sítios de Si quanto da carborredução da sílica, conforme observado por FT-IR (Figura 21) e DRX (Figura 22).

**Tabela 7.** Regiões de deslocamento químico ( $\delta$  em ppm) dos diferentes sítios de Si verificados na literatura por  $^{29}\text{Si}$  NMR.

Sítios (unidades) de Si	$\delta$ (ppm)*
$\text{SiO}_4$ (Q)	-96 a -120
$\text{SiO}_3\text{C}$ (T)	-64 a -71
$\text{SiO}_2\text{C}_2$ (D)	-19 a -24
$\text{SiOC}_3$ (M)	+6 a -7
$\text{SiC}_4$ (C)	-14 a -18

\*Deslocamento químico em polissiloxanos e cerâmicas de SiCO reportados na literatura (GODOY et al., 2016; LIQUN; QINGSONG; ZHAOHUI, 2015; RENLUND; PROCHAZKA; DOREMUS, 1991; SOLTANI et al., 2017; XU et al., 2014).

A partir da integração da área relativa dos picos foi possível constatar a presença de outros sítios, além dos citados anteriormente ( $\text{SiO}_4$  e  $\text{SiC}_4$ ), os quais foram caracterizados

e quantificados, conforme exposto na Tabela 8. Os valores referentes ao pontos máximos das bandas para os sítios de Si nas amostras deste trabalho foram próximos às faixas de deslocamento químico encontradas na literatura para cerâmicas de oxycarbeto de silício. (GODOY et al., 2016; LIQUN; QINGSONG; ZHAOHUI, 2015; RENLUND; PROCHAZKA; DOREMUS, 1991; SOLTANI et al., 2017; XU et al., 2014).

**Tabela 8.** Percentagem molar das unidades de Si obtidas pela integração dos sinais obtidos nos espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR e a posição das bandas para os compósitos cerâmicos.

Amostras	Sítios de Si						
	% Molar / (Valor referente máximo da banda (ppm))						
	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	D	M	Q + D + M	C
SiCO	3,12	5,17	21,94	-	2,50	32,73	67,30
	(-91)	(-98)	(-108)		(-3)		(-19)
SiCO/rGO5	3,53	1,48	53,18	5,63	27,11	90,93	9,04
	(-98)	(-103)	(-110)	(-20)	(-8)		(-13)
SiCO/rGO15	1,06	30,98	7,38	25,98	2,40	67,80	32,20
	(-97)	(-112)	(-128)	(-20)	(-8)		(-18)
SiCO/rGO25	12,0	0,59	23,07	21,18	-	56,84	43,23
	(-110)	(-118)	(-122)	(-25)			(-17)

Através dos espectros obtidos e do tratamento matemático realizado para integração dos picos é possível verificar a presença de três bandas na região referentes à unidade Q. Estas bandas estão associadas a três diferentes unidades estruturais de  $\text{SiO}_4$ , denominadas de Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>, conforme relatado por Liqun et. Al. (LIQUN; QINGSONG; ZHAOHUI, 2015).

Em geral, a fração não cristalina, constituída pelas unidades Q, M e D é mais pronunciada nos compósitos contendo rGO do que na cerâmica pura, no entanto, a

adição gradual de rGO na matriz promoveu a diminuição dessa fase. A diminuição da fração não cristalina é acompanhada de um aumento na fração cristalina (unidade C) para os compósitos cerâmicos. Estes resultados corroboraram com a tendência observada em relação ao desenvolvimento das fases de SiC na análise de DRX exposta na Tabela 4, onde o aumento da quantidade incorporada de rGO promoveu o aumento no tamanho dos cristalitos dessas fases.

#### *5.3.4. Análise elementar e Fluorescência de raios X (XRF)*

A partir da análise elementar dos compósitos cerâmicos foi possível determinar a composição elementar e a fórmula empírica destes materiais conforme exposto na Tabela 9. De forma geral, a presença e aumento do teor de rGO resultou em aumento da quantidade de carbono e diminuição de oxigênio, com exceção para amostra SiCO/rGO5. Esta tendência está associada com as observações constatadas anteriormente, de que a incorporação da fase carbonácea promoveu a formação de materiais mais ricos em ligações Si-C. O resultado obtido para SiCO/rGO5 está de acordo com os dados de XRD (Figura 22 e a Tabela 6) e  $^{29}\text{Si}$  NMR (Tabela 8), os quais revelaram respectivamente menor e maior proporção de SiC e sítios  $\text{SiO}_4$ , quando comparado com os demais compósitos e com a cerâmica pura SiCO.

**Tabela 9.** Composição elementar, fórmula empírica e teor de carbono livre da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25.

Amostra	% Molar					C <sub>livre</sub> (%) <sup>d</sup>	Fórmula Empírica <sup>e</sup>
	Sai	C <sup>b</sup>	O <sup>c</sup>	Sn <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>		
SiCO	1,35	3,19	0,91	0,08	0,25	71,80	SiO <sub>0,67</sub> C <sub>0,67</sub> H <sub>0,25</sub>
SiCO/rGO5	1,35	2,61	1,83	0,01	0,01	83,57	SiO <sub>1,36</sub> C <sub>0,32</sub> H <sub>0,25</sub>
SiCO/rGO15	1,18	4,95	0,32	0,02	0,47	79,43	SiO <sub>0,27</sub> C <sub>0,86</sub> H <sub>0,25</sub>
SiCO/rGO25	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Calculado a partir da análise de XRF.

<sup>b</sup> Calculado a partir da análise elementar.

<sup>c</sup> Calculado por diferença de espécies quantificadas.

<sup>d</sup> Percentagem de C<sub>livre</sub> em relação ao C<sub>total</sub>.

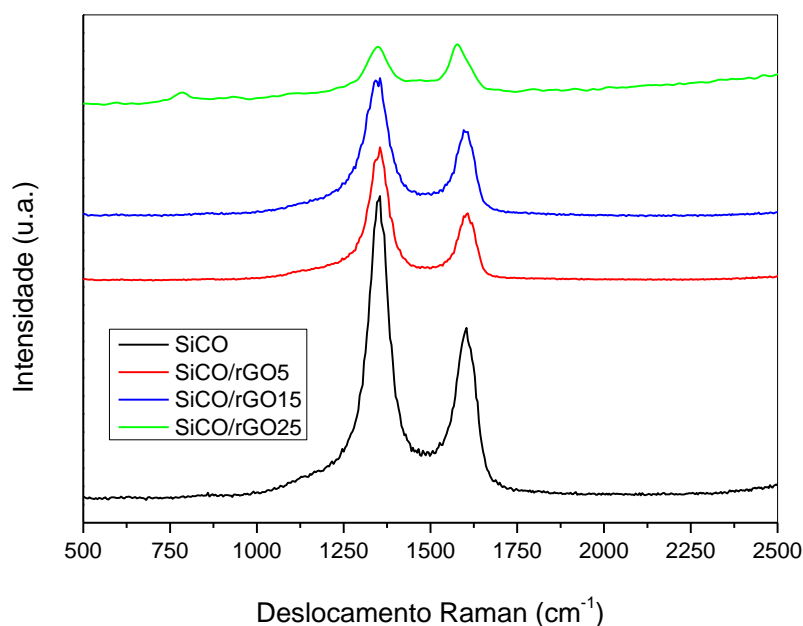
<sup>e</sup> Fórmula empírica normalizada para um átomo de Si.

A escolha do precursor polimérico é determinante para o preparo de cerâmicas com alto teor de C<sub>livre</sub>, como pode se observar a cerâmica SiCO apresentou elevado teor de C<sub>livre</sub> elevada quando comparadas com outras cerâmicas relatadas na literatura, que apresentam cerca de 5 à 60% desta fase em sua estrutura (DUAN; MA; CHEN, 2013; GODOY et al., 2016; KASPAR; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2012; MAZO et al., 2014; SEGATELLI; PIRES; YOSHIDA, 2008), e ainda pode se inferir que o uso de rGO como fonte adicional de carbono promove um aumento na quantidade dessa fase na estrutura dos compósitos poliméricos. Surpreendentemente, o compósito cerâmico SiCO/rGO25 apresentou quantidades elementares de Si, C e Sn superiores a 100%, sendo impossível estimar os teores de O e C<sub>livre</sub> na amostra, com isso, não foi possível determinar a fórmula empírica deste material. É importante ressaltar que estas análises foram repetidas, obtendo-se sempre o mesmo resultado. O estanho presente em baixas concentrações nas amostras é proveniente do catalisador metálico utilizado durante o preparo do precursor polimérico.

### 5.3.5. Espectroscopia vibracional Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para compreensão acerca da composição estrutural da fase de  $C_{livre}$  na matriz cerâmica. A Figura 25 apresenta os espectros Raman das amostras preparadas. Dois modos vibracionais referentes a carbono foram identificados para todas as amostras, os quais são atribuídos às bandas D e G em aproximadamente  $1340$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando que o  $C_{livre}$  presente na matriz cerâmica é sendo constituído por sítios de  $C_{sp2}$  e  $C_{sp3}$  conforme mencionado anteriormente (DUAN et al., 2017).

**Figura 25.** Espectros Raman da cerâmica SiCO e os compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 0, 5, 15 e 25% em massa de rGO



Conforme discutido anteriormente a intensidade e a relação entre as bandas D e G nos fornece informações relevantes com relação organização (cristalinidade) desta fase de  $C_{livre}$ , o aparecimento da banda de D sugere um aumento da densidade de ligações do

tipo  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^3}$  indicando uma desorganização da fase de  $C_{livre}$ , enquanto a banda G indica a presença de sítios de  $C_{sp^2}$ , sendo estes relacionados a uma fase de carbono mais ordenada (DUAN et al., 2017; FERRARI; ROBERTSON, 2000; KIM et al., 2016). A incorporação de rGO na matriz promoveu alterações nas características das bandas D e G, indicando que o comportamento da fase de carbono livre foi alterado de uma amostra para outra. A fim de obter melhor compreensão com relação à evolução e comportamento da fase de carbono segregada em cada amostra, os espectros Raman foram submetidos a tratamento matemático e os parâmetros resultantes estão listados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores obtidos para as posições das bandas D e G, largura a meia altura das respectivas bandas ( $\Delta\nu_D$  e  $\Delta\nu_G$ ), razão  $I(D)/I(G)$ , após tratamento matemático dos espectros Raman utilizando a cerâmica SiCO e os compósitos poliméricos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25.

Amostras	D ( $cm^{-1}$ )	G ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_D$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu_G$ ( $cm^{-1}$ )	$I(D)/I(G)$
SiCO	1351	1600	73,9	64,1	1,80
SiCO/rGO5	1350	1603	71,4	53,1	1,92
SiCO/rGO15	1343	1599	95,4	60	1,57
SiCO/rGO25	1347	1580	90	62,3	0,97

A largura à meia altura das bandas D e G ( $\Delta\nu_D$  e  $\Delta\nu_G$ ) auxiliam no processo de compreensão da organização da fase de  $C_{livre}$ . A largura da banda está diretamente associada à natureza pela qual a banda é formada, uma banda mais estreita indica que a natureza que origina esta banda está se tornando mais pronunciada, ou seja o estreitamento da banda D sugere um desordenamento dentro e entre as camadas de C, gerado pela presença de heteroátomos na estrutura destes domínios de C, enquanto estreitamento da banda G indica uma diminuição dos defeitos e desordem dentro e entre as camadas de C, ocasionado pela expulsão desses heteroátomos da rede de C,

facilitando o processo de grafitação do material (GONÇALVES et al., 2009), com isso pode-se dizer que a incorporação de rGO à matriz cerâmica promoveu um alargamento da banda D, indicando a natureza desordenada desta fase é menos pronunciada.

A partir da relação  $I(D)/I(G)$  é possível verificar que a cerâmica SiCO apresenta alta densidade de ligações do tipo  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ , o que indica que a fase de  $C_{livre}$  na estrutura desta matriz cerâmica é de natureza predominantemente desordenada. A incorporação de rGO na estrutura da matriz cerâmica promoveu um ordenamento da fase de  $C_{livre}$ , uma vez que há uma diminuição da relação  $I(D)/I(G)$  conforme aumenta-se a quantidade de rGO incorporada (DUAN et al., 2017; KIM et al., 2016). A partir da posição da banda G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) e da relação entre as intensidades das bandas D e G pode-se inferir que o compósito cerâmico SiCO/rGO25 apresenta predominância de sítios de  $C_{sp^2}$  similares aqueles presentes em grafite monocristalino, sugerindo uma maior organização desta fase para este compósito.

Este comportamento também pode ser observado pelos difratogramas de raios X (Figura 21), onde o aumento de rGO promoveu o aumento no sinal em  $26^\circ(2\theta)$  ( $C_{grafite}$ ), assim como, aumento no sinal de difração em  $43^\circ(2\theta)$  referente a carbono amorfo, que indica que a fase de  $C_{livre}$  é constituída tanto de estruturas organizadas como desorganizadas, respectivamente, sendo que as fases cristalinas (mais organizadas) estão presentes em maior proporção nos compósitos mais enriquecidos em rGO.

#### 5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A caracterização morfológica da superfície de fratura dos compósitos cerâmicos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Dentro da escala de ampliação investigada, as amostras não apresentaram diferenças morfológicas pronunciadas,

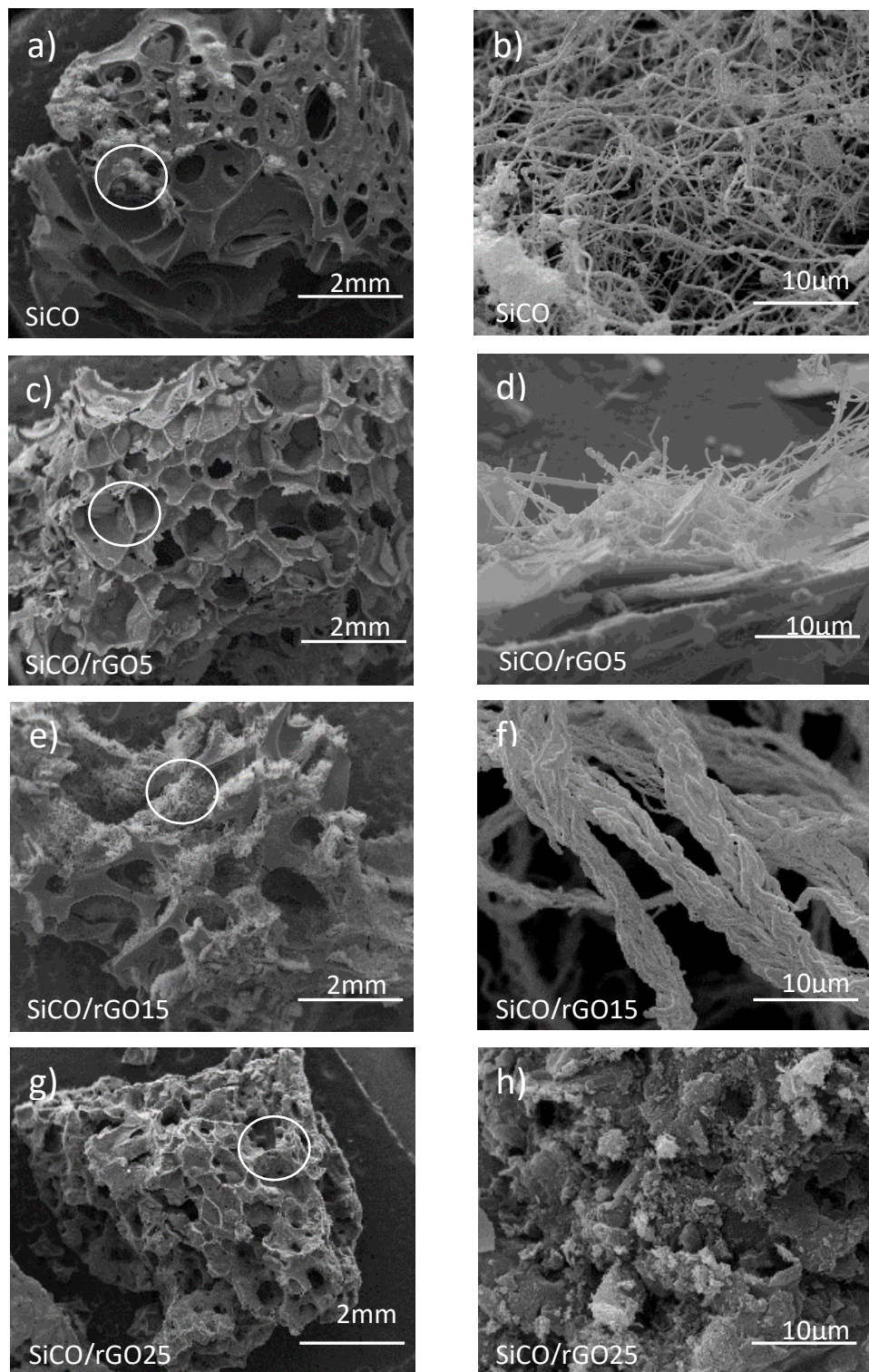
conforme ilustrado na Figura 26. As amostras exibiram superfícies rugosas contendo grande quantidade de espaços vazios. Para as amostras SiCO e SiCO/rGO5 foi verificada a presença de filamentos com esferas nas extremidades em algumas regiões (Figuras 26b, e d). Conforme descrito na literatura estes filamentos podem ser constituídos de SiC, oriundo da carborredução da sílica, são também conhecidos como "whiskers" de SiC. A partícula esférica é um indicativo da formação dos filamentos via mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) o qual é catalisado por impurezas metálicas (LODHE et al., 2016; PAN et al., 2016), estas impurezas podem ser oriundas do catalisador empregado durante o preparo destes materiais.

No entanto, estes filamentos podem ser nanotubos de carbono, ou de SiCO, uma vez que os produtos de degradação da rede polimérica associado a fase rGO podem resultar em estruturas carbonáceas (GODOY et al., 2016). O compósito SiCO/rGO15 apresenta estruturas em forma filamentos ou corda, mas sem partículas esféricas em sua extremidade, o que indica que estes filamentos podem ser constituídos tanto de SiC como de estruturas a base de C.

A presença destes filamentos não foi ser observada para amostra SiCO/rGO25. Han et al.(HAN et al., 2016) observaram a deposição de folhas grafeno sobre a superfície de fratura de cerâmicas de SiCO derivadas de PSO (Polissiloxano) enriquecido com grafeno. Sendo assim, o material particulado sobre a superfície de SiCO/rGO25 pode estar atrelada ao recobrimento de sua superfície por rGO, que impossibilitou também a visualização da formação dos filamentos observados nas demais composições.

Devido a limitações quanto ao acesso de técnica eficientes (TEM-SEAD) e pelo fato destes filamentos terem sido formados no bulk do material, o que dificulta a remoção destas estruturas, foi impossível caracterizar estas estruturas.

**Figura 26.** Imagens de MEV das amostras SiCO (a), SiCO/rGO5 (c), SiCO/rGO15 (e) e SiCO/rGO25 (g). As imagens (b), (d), (f) e (h) se referem às ampliações das respectivas regiões destacadas.

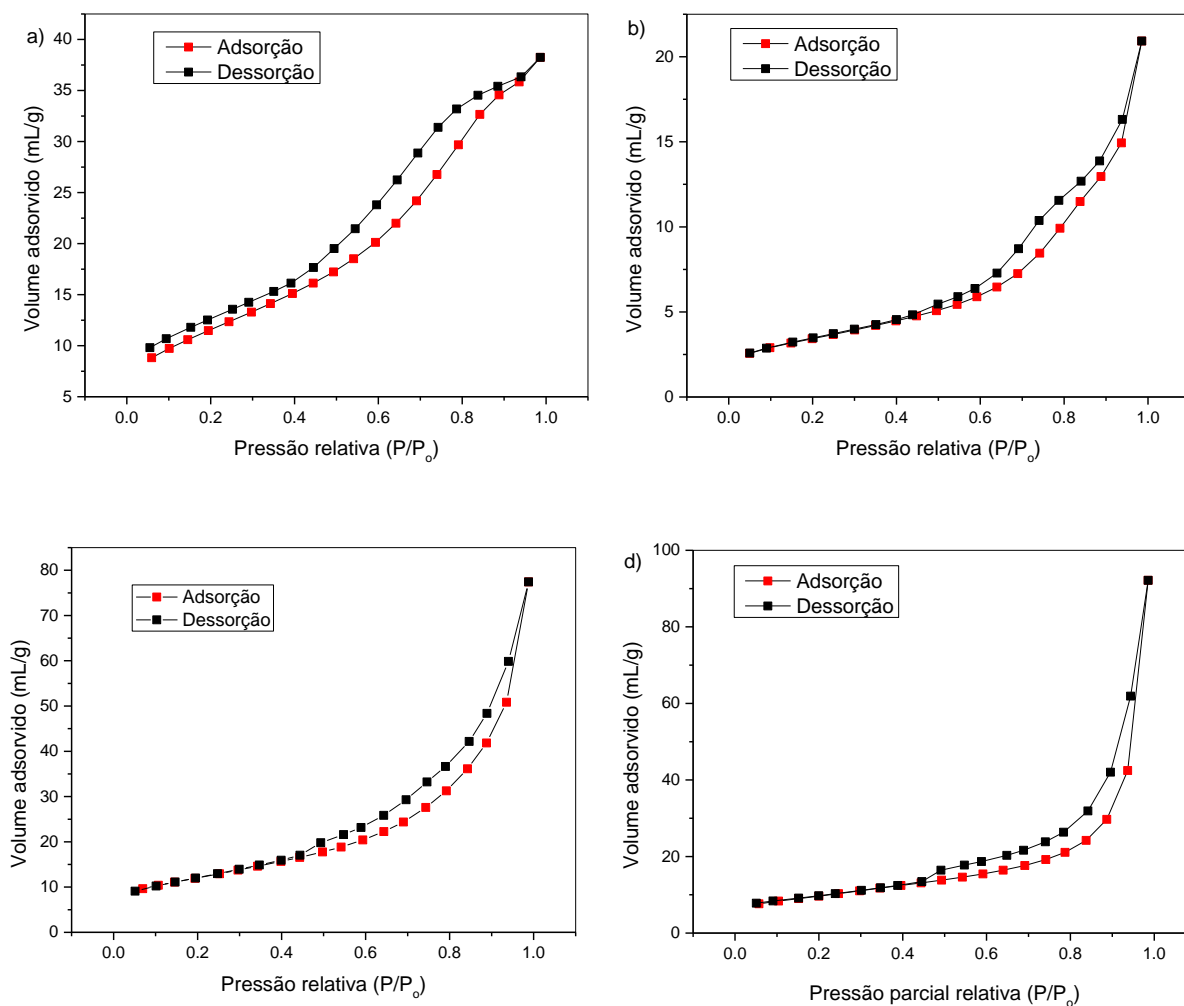


### *5.3.7. Análise de área superficial (AS) e Volume de poros (VP) por fisiossorção de gás nitrogênio a 77K*

A técnica de adsorção de nitrogênio foi empregada com o objetivo de obter a área específica e volume e tamanho médio de poros presentes nos materiais cerâmicos. Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A porosidade nos materiais é caracterizada pelo perfil das isotermas obtidas e o volume de gás adsorvido está relacionado com a área específica do material, já que estas características influenciam na distribuição e no tamanho dos poros. As curvas obtidas para os materiais são isotermas do tipo IV, sendo esta uma característica de sólidos mesoporosos, assim como, a presença de histerese. (DUAN; MA; CHEN, 2013; MAJOLET et al., 2011; THOMMES et al., 2015)

Uma vez que todos os materiais apresentaram isotermas do tipo IV, estes materiais são diferenciados com a relação ao tipo de histerese apresentadas. A cerâmica SiCO apresentou uma histerese diferente dos compósitos cerâmicos, sendo ela classificada como do tipo H2, associada a estruturas mais complexas, onde a distribuição do tamanho do poro e a sua forma não estão bem definidas. Enquanto os compósitos cerâmicos apresentaram histerese do tipo H3, histerese característica de materiais que não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (THOMMES et al., 2015).

**Figura 27.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para cerâmica pura SiCO (a) e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5 (b), SiCO/rGO15 (c) e SiCO/rGO25 (d).



Os parâmetros texturais com relação à área superficial específica (AS), tamanho e volume médio de poros dos materiais cerâmicos foram extraídos a partir das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, e os resultados estão agrupados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores de área específica (AS), volume e tamanho médio dos poros obtidos para cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25

Amostras	AS (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Diâmetro de poro (nm)
SiCO	41,73	0,059	2,84
SiCO/rGO5	12,24	0,032	5,29
SiCO/rGO15	42,96	0,120	5,58
SiCO/rGO25	34,28	0,143	8,33

<sup>a</sup>Valores obtidos a partir do método de Brunauer - Emmertt – Teller (B.E.T.) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

<sup>b</sup>Valores obtidos a partir do método de Barret – Joyner – Halenda (B.J.H.) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

A área superficial dos compósitos cerâmicos está relacionada com a densidade de reticulação da rede polimérica, juntamente com o efeito de proteção da matriz polimérica causado pela presença de rGO, como visto nas curvas termogravimétricas (Figura 19a). Os materiais com maior grau de reticulação e estabilidade térmica apresentaram menor área superficial em relação àqueles menos densamente reticulados. O compósito polimérico PMF/rGO5 apresentou maior estabilidade térmica e rendimento cerâmico (reticulação mais efetiva da rede) em relação às outras composições, revelando assim o menor valor de área superficial para o compósito cerâmico SiCO/rGO5. Neste caso, a liberação de espécies voláteis foi menos favorecida durante o aquecimento em atmosfera inerte, tendo como consequência a obtenção do material com menor área superficial.

De maneira análoga a esta tendência que foi observada para a cerâmica SiCO e os compósitos cerâmicos SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, seus precursores poliméricos apresentaram menor rendimento cerâmico e estabilidade térmica quando comparado com PMF/rGO5, indicando que a liberação de espécies voláteis foi favorecida nestes materiais, consequentemente gerando materiais cerâmicos com elevada área superficial.

A volatilização dos grupos orgânicos presentes na matriz, assim como as fases cristalinas formadas podem estar relacionadas com as variações de volume e diâmetro de poro. Espera-se que, quanto mais efetiva a volatilização de grupos orgânicos da estrutura da matriz polimérica, maior será o volume dos poros formados. As perdas de massa mais pronunciadas para as amostras SiCO, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25 (Figura 19a) conferiram a estes materiais maiores valores de volume de poro. As fases cristalinas formadas durante o processo de pirólise podem gerar estruturas com maior diâmetro de poro, uma vez que a proporção e o tipo de fases formadas podem favorecer o colapso dos poros, aumentando assim o diâmetro. As amostras que contêm rGO apresentaram maior diâmetro de poro, pois além da fase cristalina SiC, (presente na amostra SiCO) possuem  $C_{\text{grafite}}$ , associado ao pronunciado aumento no tamanho dos cristalitos dessas fases (Tabela 6).

A IUPAC preconiza que materiais porosos podem ser agrupados em três classes, sendo essas classes separadas de acordo com diâmetro médio de poro. Os macroporos apresentam diâmetro médio de poro superior a 50 nm; os mesoporos entre 2 e 50 nm e poros com diâmetros inferiores a 2 nm incluem microporos (THOMMES et al., 2015). Com isso pode se concluir quantitativamente que os materiais preparados são classificados como materiais mesoporosos, conforme indicado previamente a partir dos formatos das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 26).

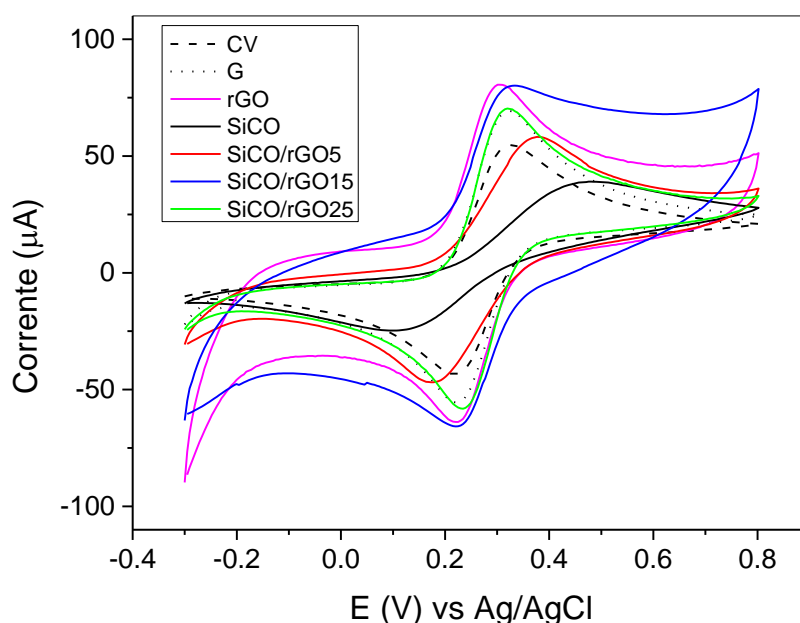
#### **5.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA DOPAMINA NOS COMPÓSITOS CERÂMICOS**

A partir da elucidação estrutural, composicional, textural e morfológica dos compósitos cerâmicos, os quais apresentaram a formação de fases com naturezas condutora ( $C_{\text{grafite}}$ ), semi-condutora (SiC), foi possível verificar que os materiais obtidos

apresentaram características interessantes para investigação como sensores eletroquímicos. Desta forma, foram realizados experimentos de voltametria cíclica (VC) empregando-se os compósitos cerâmicos como materiais eletródicos para avaliar seu comportamento como sensor eletroquímico e para posterior aplicação na detecção de dopamina.

Inicialmente, a VC foi utilizada para caracterizar eletroquimicamente os materiais desenvolvidos, utilizando um par redox modelo como o  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ , por meio de uma solução de hexacianoferrato de potássio em cloreto de potássio na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Figura 28.** Voltamogramas cíclicos obtidos para par  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: Solução de hexacianoferrato de potássio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 2º ciclo.



Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 28 e revelaram a ocorrência de ambos os processos de oxidação e redução do par  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ , o que

caracteriza um processo reversível ou quasi-reversível. Processos reversíveis são caracterizados quando a separação entre os potenciais de pico anódico (oxidação) e cátodico (redução) é regida pela Equação V (WANG, 2006).

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059 V}{n} \quad (V)$$

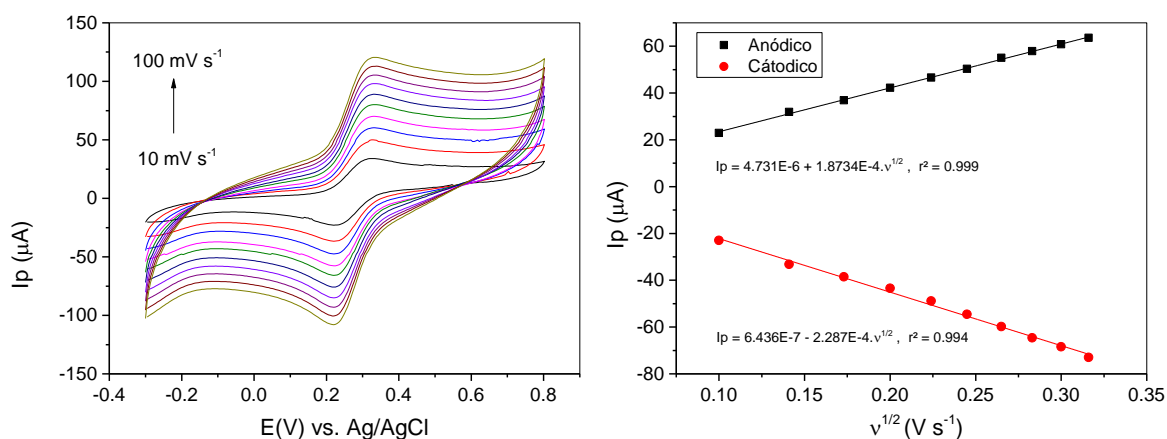
Sendo  $\Delta E$  a diferença de potencial entre o pico anódico e catódico (V) ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ , respectivamente) e  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo. A voltametria cíclica ainda foi empregada para determinar as áreas eletroativas dos materiais eletródicos utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação VI) (GORLA et al., 2016).

$$I_p = 2,99 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_e \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C. \quad (VI)$$

Sendo  $I_p$  a intensidade de corrente de pico (A),  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo,  $A_e$  a área eletroativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ) e  $C$  a concentração em  $\text{mol cm}^{-3}$ . Este estudo foi realizado utilizando-se uma solução com coeficiente de difusão conhecido, como o par  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}] / [\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}]$ . Assim, variando-se a velocidade de varredura, obteve-se um gráfico de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e a partir do coeficiente angular da reta foi possível estimar o valor da área eletroativa ( $A_e$ ) dos materiais, como exemplo na Figura 29 estão representados os gráficos do efeito da velocidade de varredura e da corrente em função da raiz quadrada, respectivamente, para cerâmica

SiCO/rGO15, para as demais amostras estes gráficos estão apresentados no material suplementar.

**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/rGO15 em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN_6)]$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



Os valores de  $A_e$  assim como os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E_p$ ) e intensidades de corrente de picos anódicos ( $I_{pa}$ ) e catódicos ( $I_{pc}$ ), extraídos dos voltamogramas (Figura 28 e 29), estão expostos na Tabela 12.

**Tabela 12.** Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) e área eletroativa ( $A_e$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25), em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V)</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>A_e</math> (cm<sup>2</sup>)</b>
CV	0,324	0,220	0,104	50,50	49,99	0,052
G	0,320	0,225	0,095	64,32	61,98	0,065
rGO	0,301	0,225	0,076	58,49	54,96	0,065
SiCO	0,325	0,222	0,103	46,25	48,52	0,051
SiCO/rGO5	0,367	0,182	0,185	43,24	44,08	0,043
SiCO/rGO15	0,320	0,230	0,090	46,61	48,89	0,051
SiCO/rGO25	0,320	0,235	0,085	63,50	64,19	0,078

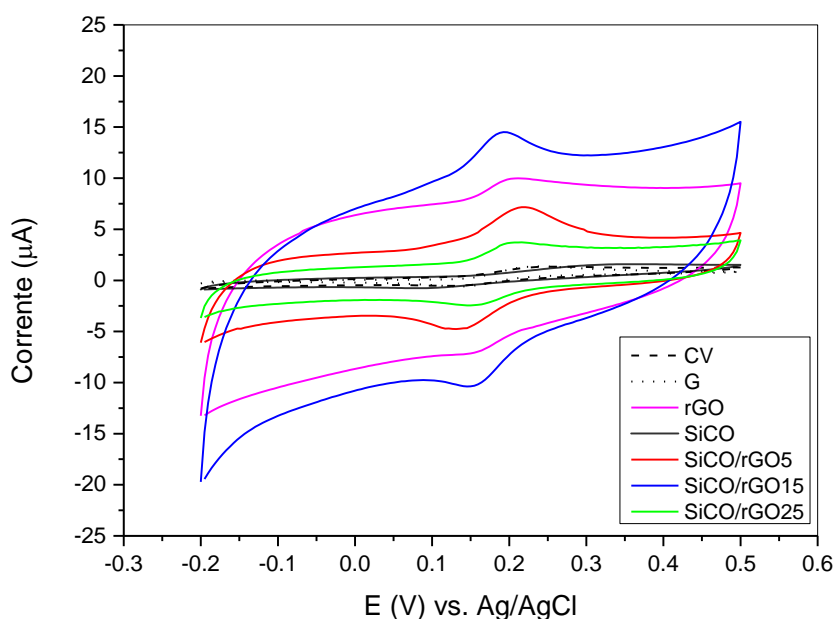
Assim, ao se analisar os dados obtidos da VC para o par redox modelo é possível observar que as menores variações de potenciais de pico e os maiores valores de intensidade de corrente estão associados as maiores áreas eletroativas dos eletrodos estudados. A amostra SiCO apresentou um desempenho eletroquímico inferior ao eletrodo de CV e aos eletrodos de pasta de G, rGO e com relação aos compósitos cerâmicos este material apresentou resultado superior apenas a amostra contendo 5% de rGO.

Dentre os materiais cerâmicos vale destacar que o eletrodo preparado com a amostra SiCO/rGO25 apresentou os maiores valores de intensidade de pico e menor variação entre os potenciais de pico anódico e catódico, conseqüentemente uma maior área eletroativa, portanto pode-se dizer que o compósito cerâmico SiCO/rGO25

apresentou melhor resposta frente a eletroxidação do par  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}]$  e maior reversibilidade do processo frente aos materiais cerâmicos e aos eletrodos de CV e rGO.

Após a caracterização eletroquímica dos materiais obtidos, a VC foi empregada utilizando a dopamina como analíto, a fim de observar a presença dos processos de oxidação ou redução da dopamina na superfície dos eletrodos preparados, conforme ilustrado na Figura 30.

**Figura 30.** Voltamogramas cíclicos obtidos para dopamina ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito de suporte tampão fosfato  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  (pH 7,0),  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , 2° ciclo.



De acordo com o perfil voltamétrico obtido para os compósitos cerâmicos e dados apresentados na Tabela 13, observa-se que a amostra SiCO exibiu a maior variação de potencial e os menores valores de intensidade de corrente. Este comportamento indica que a cerâmica pura possui menor cinética de transferência eletrônica na interface eletrodo-solução e menor intensidade de corrente, o que sugere menor sensibilidade,

frente à eletro-oxidação da dopamina, isso se deve ao fato deste material apresentar apenas fases cristalinas semi-condutoras, referentes a SiC, conforme visto na análise de XRD (Figura 21) e a alta densidade de ligações do tipo  $Csp^3$ - $Csp^3$  (Tabela 8), indicando uma baixa condutividade deste material.

**Tabela 13.** Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (Si CO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25), em solução de dopamina ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ )

<b>Eletrodo</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V)</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>
CV	0,254	0,127	0,127	0,69	0,57
G	0,239	0,136	0,103	1,03	0,88
rGO	0,207	0,155	0,052	2,04	1,16
SiCO	0,332	0,086	0,246	0,57	0,61
SiCO/rGO5	0,216	0,145	0,071	3,70	2,60
SiCO/rGO15	0,188	0,155	0,033	4,28	2,84
SiCO/rGO25	0,202	0,150	0,052	1,51	1,30

Entretanto, na comparação entre os eletrodos comerciais de CV e pasta de G e SiCO com os compósitos cerâmicos enriquecidos com rGO, foi possível observar, a partir dos valores de  $I_p$  e  $\Delta E_p$ , que a incorporação desta fase carbonácea promoveu uma maior condutividade e interação com analíto destes materiais frente a eletro-oxidação da dopamina. O eletrodo de pasta de rGO revelou comportamento voltamétrico semelhante à amostra SiCO/rGO25, no entanto, inferior às amostras SiCO/rGO5 e SiCO/rGO15 em termos de variação de potencial e intensidade de corrente.

Normalmente materiais com maiores  $I_p$  estão associados a maiores valores de área eletroativa ( $A_e$ ), no entanto o compósito cerâmico SiCO/rGO15 que apresentou maiores valores de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ , não teve o maior valor de  $A_e$ , conforme visto na Tabela 12. Este comportamento pode estar associado ao fato de que os sítios eletroativos para reações redox do par Ferri/Ferro são diferentes daqueles observado para a molécula de dopamina.

Além de conferir melhor resposta na detecção da dopamina quando empregado os compósitos cerâmicos, a incorporação de rGO na matriz polimérica promoveu maior reversibilidade do processo para as amostras SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25, indicando que o processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo ocorreu de maneira mais rápida. As melhores respostas voltamétricas destas amostras estão associadas às respectivas composições químicas, uma vez que foi possível observar o desenvolvimento mais pronunciado de fases condutoras de carbono e semi-condutoras (SiC), com ênfase para o aumento na densidade de ligações de  $Csp^2$ - $Csp^2$  da fase de  $C_{livre}$  (Tabela 11), conforme reportado anteriormente na caracterização estrutural das mesmas.

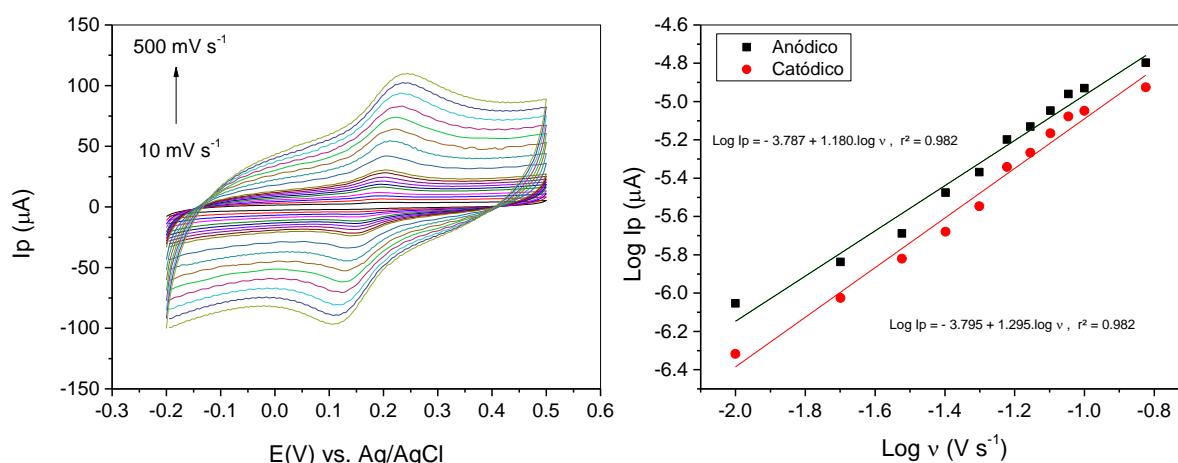
#### *5.4.1. Efeito da velocidade de varredura e parâmetros cinéticos*

O estudo do efeito da velocidade de varredura no comportamento voltamétrico da dopamina, foi realizado com o objetivo de calcular a concentração superficial ( $\Gamma$ ), o coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ), a constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ), além de investigar se o processo de transferência de elétrons é controlado por difusão ou adsorção. Para isso, foi utilizada a técnica de VC, com incremento de 10 mV para uma faixa de velocidade de varredura de 10 a 100  $mV.s^{-1}$  (GORLA et al., 2016; MORETTI et al., 2016) e com incremento de 50 mV para uma faixa de velocidade de varredura de 100 a 500  $mV.s^{-1}$ , empregando os eletrodos de trabalho preparados com os

compósitos cerâmicos e as fases dispersas, assim como eletrólito suporte o tampão fosfato  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 7. A partir deste estudo foram construídos gráficos, os quais serão exibidos apenas para o compósito cerâmico SiCO/rGO15, para as demais amostras estes gráficos estão apresentados no material suplementar.

Para avaliar se o processo de transferência de elétrons é difusional ou adsorvivo, foram construídos gráficos de logaritmo da corrente de pico anódico ( $\text{Log}[I_p]$ ) por logaritmo da velocidade de varredura ( $\text{Log}[v]$ ) em uma faixa de velocidade de varredura de 10 à 150  $\text{mV.s}^{-1}$ , conforme ilustrado na Figura 31b. Se o coeficiente angular desta reta for próximo a 0,5 o processo de transferência de elétrons é controlado por difusão e, para valores superiores a 0,5, o processo é controlado por adsorção (JOŽE ŠKERJANC; KSENIJA KOGEJ; CERAR, 1999).

**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $\text{Log}[I_p]$  versus  $\text{Log}[v]$ , para cerâmica SiCO/rGO15. Eletrólito suporte tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pH 7.



A partir destes resultados foi possível verificar que a cerâmica (SiCO) e os compósitos cerâmicos SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25 e os de CV, G e rGO, apresentaram valores de  $\alpha$  superiores a 0,5, o que indica uma baixa energia de ativação para os

processos anódicos, refletindo ao fato que a espécie reduzida está em maior quantidade na solução, conforme exposto na Tabela 14. Apenas o compósito cerâmico SiCO/rGO5 apresentou valor de  $\alpha$  próximo a 0,5, indicando que os valores da energia de ativação tanto para o processo de oxidação quanto para redução são bem próximos, logo as espécies reduzidas e oxidadas estão presentes em quantidades equivalentes.

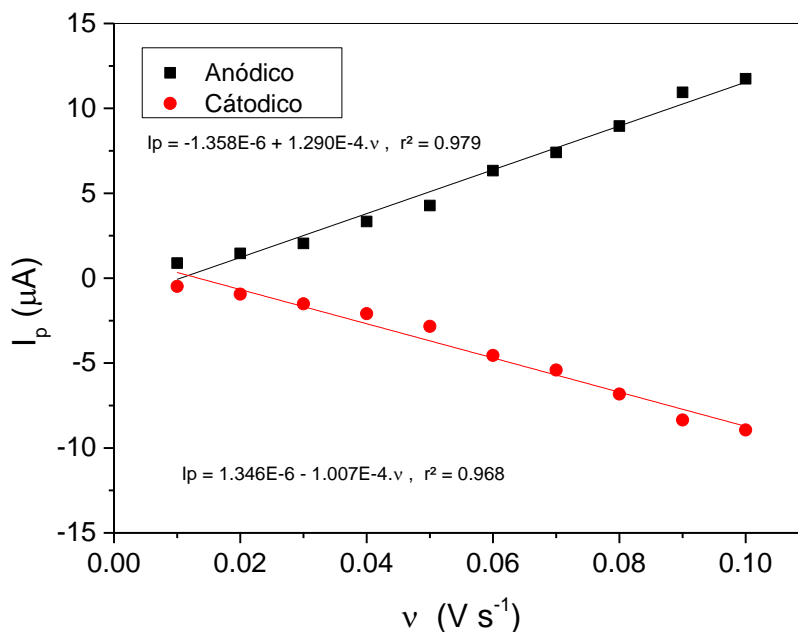
A concentração superficial ( $\Gamma$ ) está relacionada com a quantidade de analíto adsorvida na superfície dos eletrodos e é obtida a partir da Equação (VII) (GODOY et al., 2016; GORLA et al., 2016), sendo este valor obtido a partir dos gráficos da intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) em função da velocidade de varredura ( $v$ ), em um faixa de velocidade de varredura de 10 à 150  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , conforme ilustrado na Figura 32.

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

(VII)

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

**Figura 32.** Relação entre  $I_p$  versus  $v$ , para cerâmica SiCO/rGO15 em solução de dopamina (DP) 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.

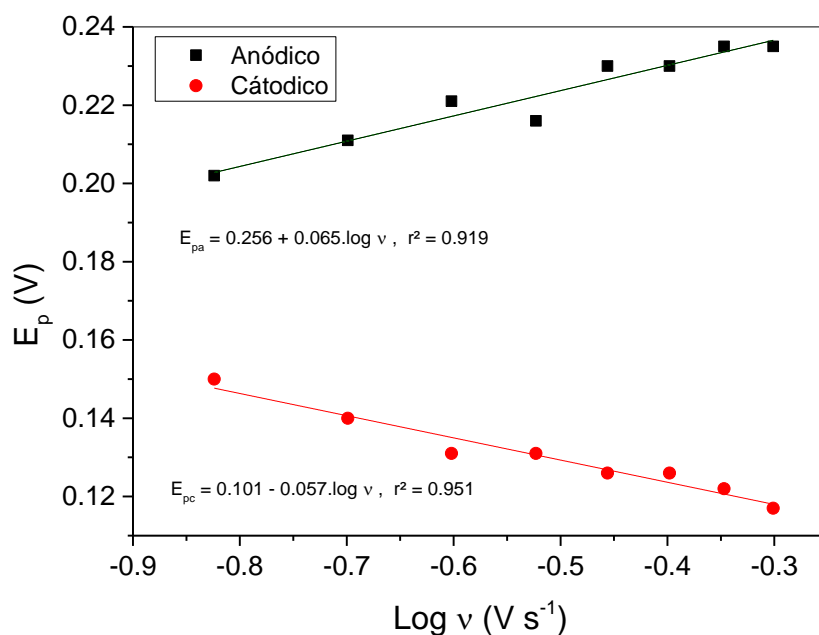


O coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) é obtido a partir da média dos coeficientes anódico e catódico, sendo estes valores obtidos a partir das Equações (VIII e IX) (BARD et al., 1944; GORLA et al., 2016; MORETTI et al., 2016), usando-se o gráfico de potencial de corrente de pico ( $E_p$ ) em função do logaritmo da velocidade de varredura ( $\text{Log}[v]$ ), afim de se obter a melhor linearidade, este gráfico foi construído utilizando a faixa de velocidade de varredura de 100 à 500 mV.s<sup>-1</sup>, conforme ilustrado na Figura 33,

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

$$\frac{E}{\log v} = -\frac{2,3RT}{\alpha_{\text{catódico}}.n.F} \quad (\text{IX})$$

**Figura 33.** Relação entre  $E_p$  versus  $\text{Log } [\nu]$ , para cerâmica SiCO/rGO15. Eletrólito suporte



tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7

sendo  $E$  o potencial de corrente de pico,  $\nu$  a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $R$  a constante geral dos gases ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura ( $T = 298 \text{ K}$ ),  $n$  número de elétrons envolvidos no processo ( $n=2$ ),  $F$  a constante de Faraday e  $\alpha$  o coeficiente de transferência de carga, com  $\alpha$  podendo variar de 0 a 1, quando  $\alpha = 0,5$  indica que os valores de energia de ativação para a oxidação e redução do analíto são idênticos, ou seja, as quantidades de espécies reduzidas e oxidadas estão em equilíbrio. Valores de  $\alpha < 0,5$  indicam uma baixa energia de ativação para os processos cátodicos, refletindo ao fato de que a espécie oxidada está em maior quantidade na solução, o oposto é verificado para  $\alpha > 0,5$  na qual os processos anódicos são favorecidos e a espécie em maior quantidade na solução é a reduzida (BARD et al., 1944). Por fim, a constante de velocidade de transferência eletrônica foi determinada a partir da equação de Laviron (Equação X). E todos os dados obtidos estão expostos na Tabela 14.

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

(X)

Sendo  $K_s$  a constante de velocidade de transferência eletrônica,  $\alpha$  o coeficiente médio de transferência de carga,  $R$  a constante geral dos gases ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura ( $T = 298 \text{ K}$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  a constante de Faraday,  $v$  a velocidade de varredura e  $\Delta E_p$  a diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos.

**Tabela 14.** Concentrações superficiais ( $\Gamma$ ), processo de transferência eletrônica, coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25)

Eletrodo	$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )	Processo	$\alpha$	$K_s$ (s <sup>-1</sup> )
CV	6,99E-11	Difusional	0,697	0,188
G	1,16E-09	Difusional	0,591	0,266
rGO	3,29E-10	Dif./Ads.	0,626	0,685
SiCO	7,67E-11	Difusional	0,567	0,017
SiCO/rGO5	6,36E-10	Dif/Ads	0,481	0,489
SiCO/rGO15	1,74E-09	Adsorativo	0,670	0,920
SiCO/rGO25	3,45E-10	Dif./Ads.	0,551	0,923

Os compósitos cerâmicos SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25 apresentaram os maiores valores de  $K_s$ , quando comparado aos eletrodos de CV, G, rGO, SiCO e SiCO/rGO5,

comprovando que o processo de transferência de elétrons na superfície destes eletrodos realmente ocorreu de maneira mais rápida, conforme ilustrado previamente pelos menores valores de diferença de potencial,  $\Delta E_p$  (Tabela 14).

O processo envolvido para eletro-oxidação da dopamina para o compósito cerâmico SiCO/rGO15 é regido por adsorção, no qual a transferência de massa é mais rápida que transferência eletrônica. Além disso, o maior valor de concentração de dopamina na superfície ( $1,74 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ ) do eletrodo é compatível com o referido processo, comprovando a maior interação do analíto com o sensor obtido, devido a isto este material apresenta maiores valores de intensidade de corrente para detecção da dopamina.

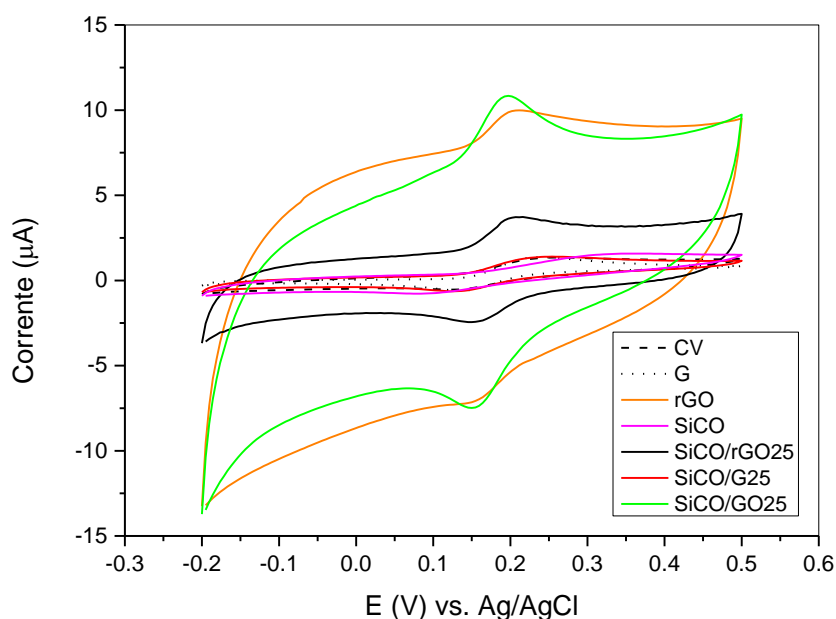
Entretanto para o eletrodo com o compósito cerâmico SiCO/rGO25 tanto o processo difusional quanto o adsorção são importantes para transferência de elétrons, sendo, portanto, verificada uma diminuição no valor da concentração superficial ( $3,45 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ), assim como na intensidade de corrente de pico para detecção da dopamina em relação à SiCO/rGO15.

##### **5.5. AVALIAÇÃO DAS DIFERENTES FASES CARBONÁCEAS NO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA DOPAMINA NOS COMPÓSITOS CERÂMICOS**

A fim de avaliar o efeito do tipo de fase dispersa no desempenho voltamétrico da dopamina nas cerâmicas, foram incorporadas outras fases carbonáceas na matriz polimérica, tais como, grafite (G) e óxido de grafite (GO). Devido às limitações experimentais durante a confecção das pastas material cerâmico-óleo mineral (Nujol®), não foi possível obter eletrodos de trabalho para as composições com 5 e 15% de G e GO, nas mesmas condições preparadas para os eletrodos com rGO. Portanto, neste

trabalho, foi investigado o desempenho eletroquímico dos compósitos cerâmicos com apenas 25% em massa das fases carbonáceas G, GO e rGO, conforme exposto na Figura 34, assim como o estudo da área eletroativa destes materiais.

**Figura 34.** Voltamogramas cíclicos obtidos para dopamina ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) empregando SiCO, SiCO/G25, SiCO/GO25, SiCO/rGO25, grafite (G) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como eletrodos de pasta comparados com o eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Condições: eletrólito fosfato  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 7,0),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , 2º ciclo



Mediante aos perfis voltamétricos obtidos para os compósitos cerâmicos e dados apresentados na Tabela 15, foi verificado que as amostras SiCO/GO25 e SiCO/rGO25 apresentaram maiores correntes e maior reversibilidade frente à eletro-oxidação da dopamina, quando comparados com o eletrodo comercial (CV) e os eletrodos de pasta G e SiCO. Com relação ao eletrodo de pasta rGO, apenas a amostra SiCO/GO25 apresentou desempenho eletroquímico melhor, enquanto a composição SiCO/rGO25 apresentou comportamento voltamétrico semelhante, conforme citado anteriormente. O compósito cerâmico SiCO/G25 apresentou um desempenho eletroquímico inferior em relação à G, e rGO, no entanto similar ao eletrodo de CV.

**Tabela 15.** Potenciais de picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), variação de potencial ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ), intensidade de picos anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) e área eletroativa ( $A_e$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO) e compósitos cerâmicos (SiCO, SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25).

<b>Eletrodo</b>	<b><math>E_{pa}</math></b>	<b><math>E_{pc}</math></b>	<b><math>\Delta E_p</math></b>	<b><math>I_{pa}</math></b>	<b><math>I_{pc}</math></b>	<b><math>A_e</math></b>
CV	0,254	0,127	0,127	0,69	0,57	0,052
G	0,239	0,136	0,103	1,03	0,88	0,065
rGO	0,207	0,155	0,052	2,04	1,16	0,065
SiCO	0,332	0,086	0,246	0,57	0,61	0,051
SiCO/G25	0,250	0,127	0,123	0,80	0,70	0,030
SiCO/GO25	0,193	0,155	0,038	4,20	3,18	0,032
SiCO/rGO25	0,202	0,150	0,052	1,51	1,30	0,078

Assim como verificado na seção 5.4, novamente o material com maior intensidade de corrente de pico para detecção de dopamina não revelou o maior valor de área eletroativa ( $A_e$ ), em decorrência dos sítios eletroativos para o par Ferri/Ferro não serem os mesmos para a molécula de dopamina. Entretanto, o valor ( $0,032 \text{ cm}^2$ ) foi inferior ao dos eletrodos constituídos de carbono (CV, G e rGO).

Conforme estudo do efeito da velocidade de varredura realizado para os eletrodos contendo apenas a fase rGO, o mesmo procedimento foi conduzido para avaliar o efeito da fase dispersa nos parâmetros de concentração superficial ( $\Gamma$ ), coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ), constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) e investigação quanto a natureza do processo de transferência de elétrons (difusional ou adsorativo). Os dados para esta comparação obtidos estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Concentrações superficiais ( $\Gamma$ ), processo de transferência eletrônica, coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e constante de velocidade de transferência eletrônica ( $K_s$ ) para os eletrodos comercial (CV) e os de pasta preparados com fase dispersa (G e rGO), cerâmica (SiCO) e compósitos cerâmicos (SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25).

<b>Eletrodo</b>	<b><math>\Gamma</math> (mol cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>K_s</math> (s<sup>-1</sup>)</b>
CV	6,99E-11	Difusional	0,697	0,188
G	1,16E-09	Difusional	0,591	0,266
rGO	3,29E-10	Dif./Ads.	0,626	0,685
SiCO	7,67E-11	Difusional	0,567	0,017
SiCO/G25	2,61E-10	Difusional	0,660	0,193
SiCO/GO25	2,58E-9	Adsorativo	0,563	0,703
SiCO/rGO25	3,45E-10	Dif./Ads.	0,551	0,923

Todos os eletrodos estudados apresentaram valor de  $\alpha$  superior a 0,5, indicando baixa energia de ativação para os processos anódicos, refletindo ao fato que a espécie reduzida está em maior quantidade na solução. O estudo do efeito de velocidade de varredura comprova as melhores respostas para determinação de dopamina para os eletrodos SiCO/rGO25 e SiCO/GO25, devido a estes materiais apresentarem os maiores valores para  $K_s$ , indicando que a cinética do processo de transferência de elétrons ocorreu com maior velocidade.

Assim como ocorrido para o compósito cerâmico SiCO/rGO15, o SiCO/GO25 tem seu processo de transferência eletrônica regido por adsorção, possuindo maior valor de concentração superficial ( $2,58 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>), maior interação da molécula de dopamina para este sensor quando comparado com compósito cerâmico SiCO/rGO previamente

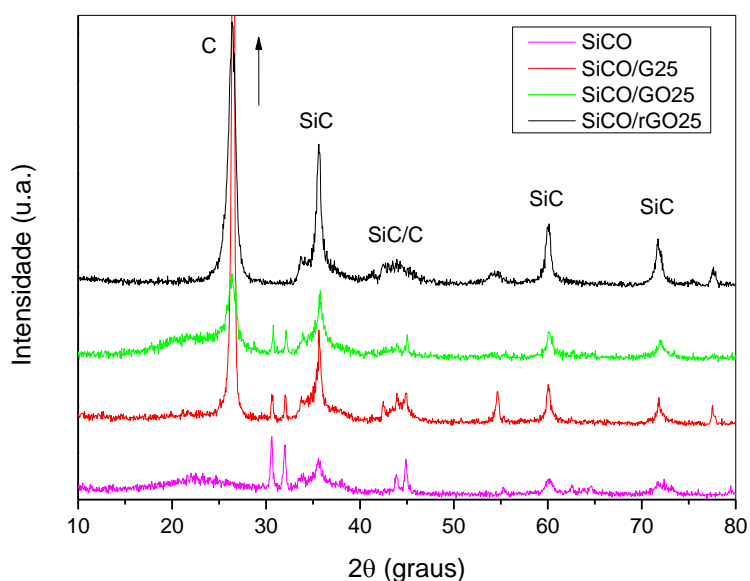
caracterizado na Seção 5.4.1, por isso SiCO/GO25 apresenta maiores valores de corrente de pico para detecção da dopamina.

## 5.6. AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS COM DIFERENTES MATERIAIS CARBONÁCEOS

Como os diferentes comportamentos voltamétricos podem ser correlacionados com a microestrutura desenvolvida durante o processo de pirólise para obtenção dos compósitos cerâmicos, foi realizada a caracterização estrutural das amostras SiCO/G25 e SiCO/GO25, para melhor compreensão das diferenças observadas.

A fim de avaliar as fases cristalinas formadas durante a pirólise foram feitas análises de DRX para os compósitos cerâmicos e os difratogramas resultantes estão apresentados na Figura 35.

**Figura 35.** Difratogramas de raios X da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 25% em massa de G, GO e rGO, respectivamente.



Similarmente à análise realizada para os compósitos cerâmicos contendo rGO foi empregado o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969), para as amostras SiCO/G25 e SiCO/GO25 para identificação e quantificação das fases cristalinas. Este método permitiu identificar a presença das fases de  $C_{\text{grafite}}$  ( $26^\circ$  e  $43^\circ(2\theta)$ ) e SiC ( $35,5^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $72^\circ(2\theta)$ ) e as percentagens em massa de fases amorfa e cristalina (Tabela 17). Adicionalmente, o tamanho dos cristalitos foi determinado pelo método de Williamson-Hall (MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953).

**Tabela 17.** Percentagens em massa das fases amorfa e cristalina e tamanho dos cristalitos presentes nos compósitos cerâmicos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X empregando o refinamento de Rietveld(RIETVELD, 1969) e o método de Williamson-Hall(MANIAMMAL; MADHU; BIJU, 2017; WILLIAMSON; HALL, 1953), respectivamente

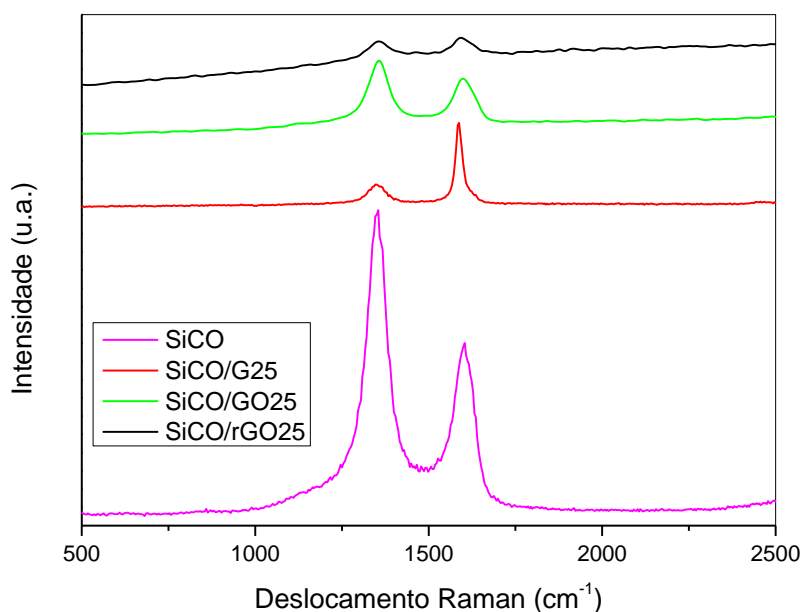
Amostra	% em massa		Tamanho de cristalito (Å)		
	Fase amorfa	Fase cristalina	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC	$C_{\text{grafite}}$
SiCO	46,9	53,1	-	66,15	-
SiCO/G25	0	100	144,62	64,12	963,68
SiCO/GO25	48,2	51,8	110,85	35,88	177,69
SiCO/rGO25	0	100,0	236,18	236,18	134,29

A amostra com melhor desempenho eletroquímico (SiCO/GO25) revelou proporções similares entre fase amorfa e cristalina, basicamente, cristalitos menores para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ -SiC, com exceção para  $C_{\text{grafite}}$  que revelou valor superior ( $177,69 \text{ \AA}$ ) ao da amostra com rGO ( $134,29 \text{ \AA}$ ). Provavelmente, os cristalitos estão distribuídos mais uniformemente nesta matriz cerâmica, potencializando os processos de transferência eletrônica quando comparados com as demais amostras. Além disso, a fração amorfa contribui para diminuir a tensão gerada durante a formação e desenvolvimento das fases cristalinas. A fração amorfa contribui ainda para percolação eletrônica, fazendo com que o transporte de

elétrons nessas estruturas desordenadas sejam facilitados (PRADEEP et al., 2014; REN et al., 2015).

Com relação à composição estrutural da fase de  $C_{livre}$  presente na matriz cerâmica foi empregada a espectroscopia Raman e os espectros estão apresentados na Figura 36. Os modos vibracionais referentes à fase de carbono foram identificados pelas bandas D e G, em aproximadamente  $1340$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença de  $C_{livre}$  na estrutura da matriz cerâmica, caracterizado como sendo constituído de regiões ordenadas ( $Csp^2$ ) e desordenadas ( $Csp^3$ ).

**Figura 36.** Espectros Raman da cerâmica SiCO e compósitos cerâmicos SiCO/G25, SiCO/GO25 e SiCO/rGO25, obtidos a partir dos precursores poliméricos contendo 25%



em massa de G, GO e rGO.

Seguindo a mesma metodologia adotada para análise dos espectros Raman das amostras contendo apenas rGO, pode se dizer que o tipo de fase dispersa, atuou de diferentes formas sobre a estrutura da cerâmica. A incorporação de GO na matriz

polimérica promoveu aumento na intensidade da banda D o que indica uma tendência ao desordenamento da fase de  $C_{livre}$ , enquanto as fases G e GO resultaram em alargamento das bandas e conseqüente diminuição na intensidade das mesmas, indicando ordem na fase de  $C_{livre}$ . Com relação à banda G apenas a composição SiCO apresentou deslocamento para maiores valores de número de onda ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ), mais distante do valor para o  $C_{grafite}$  (estrutura extremamente organizada), sugerindo assim uma maior desorganização da fase de  $C_{livre}$  conforme exposto na Tabela 17 (FERRARI; ROBERTSON, 2000; KIM et al., 2016). As fases G e rGO não revelaram o mesmo deslocamento nos espectros, valor semelhante ao  $C_{grafite}$  indicando maior quantidade de sítios  $Csp^2$  e, conseqüentemente, maior ordem estrutural para a fase de  $C_{livre}$  empregando-se 25% em massa de G e rGO.

**Tabela 18.** Dados obtidos a partir dos espectros Raman para as posições das bandas D e G, largura a meia altura das respectivas bandas ( $\Delta uD$  e  $\Delta uG$ ), razão  $I(D)/I(G)$  e tamanho dos domínios de carbono ( $L_a$ ) para as cerâmicas

Amostras	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	G ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta uD$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta uG$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I(D)/I(G)$	$L_a$ (nm)
SiCO	1351	1600	73,9	64,1	1,80	1,66
SiCO/G25	1351	1587	64,6	24,9	0,24	0,39
SiCO/GO25	1356	1601	64,0	63,5	1,41	1,51
SiCO/rGO5	1347	1580	90	62,3	0,97	1,22

Corroborando a tendência observada, o compósito cerâmico SiCO/GO25, dentre os compósitos, foi o que revelou menor quantidade de ligações  $Csp^2-Csp^2$  (devido ao valor  $I(D)/I(G) = 1,41$ ), sendo este valor menor apenas em relação ao SiCO, indicando que este material possui desordem estrutural pronunciada da fase de  $C_{livre}$ , sendo que o

desordenamento desta fase contribui para condução eletrônica neste material (caminho favorável para percolação de elétrons).

Portanto as diferenças de desempenho eletroquímico dos compósitos cerâmicos pode estar relacionado com o grau de organização da fase de  $C_{livre}$ . O compósito cerâmico SiCO/25G foi inferior aos demais por não ter havido uma esfoliação efetiva das camadas de grafite, gerando uma estrutura mais organizada, impedindo o caminho de percolação de elétrons. Assim como para o SiCO/rGO25 pode ter ocorrido o empilhamento dos fragmentos de rGO devido a quantidade relativamente grande deste material, resultando em uma organização da fase  $C_{livre}$ , reduzido assim a condutividade. Enquanto para SiCO/GO25 provavelmente ocorreu uma esfoliação efetiva das camadas de C, devido ao fato do GO apresentar um espaçamento maior entre suas camadas, em decorrência da presença de grupos oxigenados em sua estrutura, aumentando a desordem estrutural da fase de  $C_{livre}$  deste material, facilitando a condução eletrônica neste material conforme mencionado anteriormente (JI et al., 2009; PRADEEP et al., 2014; REN et al., 2015).

De acordo com a evolução estrutural dos compósitos cerâmicos contendo 25% em massa de G, GO e rGO, pode-se dizer que a presença das fases condutoras, semicondutoras e fases amorfas nas amostras foram determinantes para o desempenho eletroquímico das mesmas, sendo que as amostras SiCO/rGO25 e SiCO/GO25 apresentaram maior detectabilidade e reversibilidade para o estudo da dopamina. A amostra contendo 25% em massa de grafite (SiCO/G25) apresentou resultados estruturais relevantes para uso como sensor, no entanto, revelou desempenho eletroquímico inferior aos demais eletrodos estudados. Este resultado permitiu concluir que, para os sistemas estudados neste trabalho, materiais puramente cristalinos nem sempre são os mais adequados para aplicações em sensores eletroquímicos. A natureza

química, tamanho e distribuição dos cristalitos, associados ao comportamento da fase  $C_{livre}$  são parâmetros importantes a serem considerados na correlação estrutura-propriedade.

## 6. CONCLUSÕES

Os compósitos cerâmicos de oxycarbeto de silício (SiCO) enriquecidos com óxido de grafeno reduzido (rGO) (SiCO/rGO5, SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25) foram obtidos a partir de seus precursores poliméricos PMF, PMF/rGO5, PMF/rGO15 e PMF/rGO25, respectivamente, com o rGO sendo utilizado como uma fonte adicional de carbono na matriz e investigado como sensor eletroquímico para detecção de dopamina. A incorporação do rGO no precursor polimérico promoveu maior estabilidade térmica a rede polimérica, resultando em materiais com diferentes rendimentos cerâmicos e porosidades, os quais foram associados às densidades de reticulação de acordo com teor de fase carbonácea

Ainda acerca da incorporação do rGO na matriz cerâmica, o mesmo agiu como carga ativa da matriz, atuando na formação de uma fase de  $C_{\text{grafite}}$ , assim como na intensificação das fases cristalinas existentes na matriz pura (SiC). O alto teor de rGO incorporado na matriz polimérica promoveu uma maior cristalinidade do compósito cerâmico.

A morfologia destes materiais exibiu a presença de whiskers de SiC, entretanto a amostra contendo a maior quantidade de rGO apresentou fragmentos do mesmo sobre a superfície do material, o que não descarta a presença de estruturas de SiC e dá indícios que possa existir fragmentos de rGO nas outras composições em menor quantidade.

A carborredução foi influenciada pela a incorporação da fonte adicional de carbono, já que a incorporação da fase rGO promoveu uma intensificação das fases referentes a SiC.

A presença de fases cristalinas semi-condutoras (SiC) e condutoras ( $C_{\text{grafite}}$ ), assim como fases amorfas nas matrizes cerâmicas, em diferentes proporções, possibilitou o uso

destes materiais como um sensor eletroquímico, onde foi possível verificar que as cerâmicas enriquecidas com rGO apresentaram respostas eletroquímicas superiores em relação aos eletrodos de CV, G e SiCO, enquanto para rGO apenas SiCO/rGO5 e SiCO/rGO15 apresentaram respostas eletroquímicas superiores.

De maneira geral, quando levado em consideração a detectabilidade, reversibilidade do processo e a velocidade da transferência eletrônica os compósitos cerâmicos SiCO/rGO15 e SiCO/rGO25 apresentaram as melhores respostas, sendo a melhor resposta conferida ao material SiCO/rGO15.

SiCO/rGO25 apresenta maior densidade de ligações do  $Csp^2-Csp^2$ , mas devido a quantidade, estes segmentos podem estar empilhados em algumas regiões fazendo com que a condução eletrônica seja reduzida, por isso apresenta menor intensidade de corrente de pico em relação à SiCO/rGO15.

Uma das justificativas da composição SiCO/rGO15 apresentar as melhores respostas frente à detecção da eletro-oxidação da dopamina é devido ao fato deste material apresentar proporção equilibrada de fase amorfa e cristalina, uma vez que o C amorfo atua na percolação de elétrons, portanto além da presença de fases cristalinas condutoras e semi-condutoras, este material apresenta uma fração amorfa que potencializa a condutividade elétrica.

Ao se comparar o tipo de fase dispersa incorporada, o compósito cerâmico SiCO/GO25 apresentou a melhor resposta voltamétrica para detecção de dopamina quando comparada ao SiCO/rGO25, pela mesma razão mencionada anteriormente para SiCO/rGO15, a presença equilibrada de fase amorfa e cristalina facilitam a condução eletrônica neste material.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Desenvolvimento do método analítico e aplicação em amostras reais para determinação de dopamina com o compósito SiCO/rGO15;
- Realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica para determinação da condutividade dos materiais com melhores respostas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, Y.; GUNJI, T. Oligo- and polysiloxanes. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 29, n. 3, p. 149–182, 2004.

BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, mar. 2008.

BARD, A. J. et al. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BERNARDO, E. et al. Novel 3D wollastonite-based scaffolds from preceramic polymers containing micro- and nano-sized reactive particles. **Advanced Engineering Materials**, v. 14, n. 4, p. 269–274, 2012.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular

Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAMPOSTRINIR, R. et al. Pyrolysis study of methyl-substituted gels as precursors Si-H containing for oxycarbide glasses , gas chromatographic and mass by combined thermogravimetryo spectrometric analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 585–594, 1996.

CAO, N.; ZHANG, Y. Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

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

CHEN, D. et al. Thermal behaviour and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 618–626, 2010.

CHO, J. et al. Carbon nanotubes: Do they toughen brittle matrices? **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 14, p. 4770–4779, 2011.

CHOMEL, A. D. et al. Gel to glass transformation of methyltriethoxysilane: A silicon oxycarbide glass precursor investigated using vibrational spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 17, p. 4468–4473, 2005.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 1, p. 72–75, 2016.

COLOMBO, P. et al. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010.

CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 12, p. 1947–1957, 2000.

COSTA, C. B.; SENNA, L. F.; CESAR, D. V. Síntese E Caracterização Do Óxido De Grafite Como. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v. 20, p. 1–8, 2014.

CUI, P. et al. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 45, p. 12370, 2011.

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

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, 2009.

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

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

EOM, J.-H. et al. Improved electrical and thermal conductivities of polysiloxane-derived silicon oxycarbide ceramics by barium addition. **Journal of the European Ceramic Society**, n. June, p. 0–1, 2017.

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

FUKUI, H. et al. A Si-O-C composite anode: High capability and proposed mechanism of lithium storage associated with microstructural characteristics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 999–1008, 2010.

GANGULY, A. et al. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 34, p. 17009–17019, 2011.

GAO, F. et al. Controlled Al-Doped Single-Crystalline 6H-SiC Nanowires. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 5, p. 1461–1464, 2008.

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

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

GONÇALVES, E. S. et al. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por xps, espalhamento Raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 158–164, 2009.

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

GOZZI, M. F.; GONÇALVES, M. DO C.; YOSHIDA, I. V. P. Near-stoichiometric silicon carbide from a poly(methylsilylene)/tetra-allylsilane mixture. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 155–159, 1999.

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

GREIL, P. **Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers** *Journal of the American Ceramic Society*, 1995.

GUO-DONG ZHAN AND AMIYA K. MUKHERJEE. Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 1, n. 2, p. 161–171, 2004.

GUO, S. et al. Electrical properties of silica-based nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 5, p. 1667–1670, 2007.

HAN, H. S. et al. Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of AA using ferulic acid functionalized electrochemically reduced graphene. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 289–296, dez. 2014.

HAN, M. et al. Hierarchical graphene/SiC nanowire networks in polymer-derived ceramics with enhanced electromagnetic wave absorbing capability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 11, p. 2695–2703, 2016.

HAN, Y. et al. Improvement of thermal resistance of polydimethylsiloxanes with polymethylmethoxysiloxane as crosslinker. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 242–251, 2008.

HOJAMBERDIEV, M. et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe<sub>3</sub>Si- and Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-containing SiOC ceramic nanocomposites. **Journal of the European**

**Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2465–2472, 1 nov. 2013.

INAM, F. et al. Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 2, p. 153–157, 2010.

JANAKIRAMAN, N.; ALDINGER, F. Fabrication and characterization of fully dense Si–C–N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 163–173, 1 jan. 2009.

Jl, F. et al. Electrochemical performance of graphene nanosheets and ceramic composites as anodes for lithium batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 47, p. 9063, 2009.

JIMENEZ-CERVANTES, E. et al. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. In: **Recent Advances in Graphene Research**. [s.l.] InTech, 2016.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. DE A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, mar. 2005.

JOŽE ŠKERJANC, \*; KSENIJA KOGEJ, AND; CERAR, J. Equilibrium and Transport Properties of Alkylpyridinium Bromides. 1999.

KAMYABI, M. A.; SHAFIEE, M. A. A Electrocatalytic Oxidation of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly-2,6-Diaminopyridine on the Surface of Carbon Nanotubes/GC Electrodes. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 23, n. 4, p. 593–601, 2012.

KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R. Carbon-rich SiOC anodes for lithium-ion batteries: Part II. Role of thermal cross-linking. **Solid State Ionics**, v. 225, p. 527–531, 2012.

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

KIM, K. J. et al. Effects of carbon addition on the electrical properties of bulk silicon-oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 11, p. 2705–2711, 2016.

KIM, M. C.; HWANG, G. S.; RUOFF, R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 6, p. 64704, 2009.

KLEEBE, H.-J. et al. Evolution of C-rich SiOC ceramics. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 97, n. 6, p. 699–709, 2006.

KOLÁŘ, F. et al. Structural characterization and thermal oxidation resistance of silicon oxycarbides produced by polysiloxane pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 1, p. 88–98, 2004.

KUDIN, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2007.

LAGE, R. R. **Compósitos de matriz cerâmica contendo cargas com diferentes condutividades elétricas**. [s.l.] UNICAMP, 2010.

LALE, A. et al. Organosilicon polymer-derived mesoporous 3D silicon carbide, carbonitride and nitride structures as platinum supports for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 34, p. 15477–15488, 2016.

LAUNER, P. J. Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure

correlation. **Microelectronic Engineering**, v. 137, n. January 2013, p. 75–78, 2015.

LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008.

LI, X.; EDIRISINGHE, M. J. Structural evaluation of polysilane-derived products: From amorphous to thermodynamically stable phases. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 7, p. 647–671, 2004.

LIN HWANG, G.; CHU HWANG, K. Carbon nanotube reinforced ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 1722–1725, 2001.

LIQUN, D.; QINGSONG, M.; ZHAOHUI, C. Etching process of silicon oxycarbide from polysiloxane by chlorine. **Corrosion Science**, v. 94, p. 237–244, 2015.

LODHE, M. et al. Effect of polycarbosilane addition to a mixture of rice husk and coconut shell on SiC whisker growth. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2393–2401, 2016.

LORYUENYONG, V. et al. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, p. 1–5, 2013.

MAJOULET, O. et al. Ordered mesoporous silicoboron carbonitride ceramics from boron-modified polysilazanes: Polymer synthesis, processing and properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, n. 1–3, p. 40–50, 2011.

MANIAMMAL, K.; MADHU, G.; BIJU, V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 85, p. 214–222, 2017.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. (REES D. . **Composite materials : engineering**

**and science.** [s.l.] Chapman & Hall, 1994.

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.

MELO, S. S. et al. **Química de polímeros: contribuições portuguesas.** Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.

MICHALCZYK, M. J.; FARNETH, W. E.; VEGA, A. J. High-temperature Stabilization Cross-linked Siloxanes Glasses. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 12, p. 1687–1689, 1993.

MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 1–107, 18 mar. 2005.

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

MORETTO, H.-H. et al. Silicones. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

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

NING, J. et al. Fabrication and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> matrix composites reinforced by carbon nanotube. **Materials Science and Engineering: A**, v. 357, n. 1–2, p. 392–396, 2003.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. October, p. 666–670, 2004.

PAN, J. et al. In situ synthesis and electrical properties of porous SiOC ceramics decorated with SiC nanowires. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12345–12351, 2016.

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

PAOLI, M. DE. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2<sup>a</sup> Edição ed. Campinas: Chemkeys, 2008.

PAPGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites. **Progress in Material Science**, 2017.

PARK, S. et al. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 3019–3023, 2011.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PICARD, L. et al. Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures. **Progress in Organic Coatings**, v. 80, p. 120–141, 2015.

PORWAL, H.; GRASSO, S.; REECE, M. J. Review of graphene–ceramic matrix composites. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 8, p. 443–454, 2013.

PRADEEP, V. S. et al. New insights in to the lithium storage mechanism in polymer derived SiOC anode materials. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 78–85, 2014.

RAMLI, M. R. et al. Cross-link network of polydimethylsiloxane via addition and condensation (RTV) mechanisms. Part I: Synthesis and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 12, p. 2064–2070, 2011.

REN, Y. et al. Intercalated SiOC / graphene composites as anode material for li-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 278, p. 198–202, 2015.

RENLUND, G. M.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 12, p. 2723–2734, 1991.

RIEDEL, R. et al. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1330, p. 425–444, 2006.

RIEDEL, R.; DRESSLER, W. Chemical formation of ceramics. **Ceramics International**, v. 22, n. 3, p. 233–239, jan. 1996.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

SALIMI, A. et al. Electrooxidation of insulin at silicon carbide nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1116–1119, 1 jun. 2009.

SCARMI, A.; SORARÙ, G. D.; RAJ, R. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 27–29, p. 2238–2243, 15 ago. 2005.

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

SCHIAVON, M. A.; RADOVANOVIC, E.; YOSHIDA, I. V. P. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. **Powder Technology**, v. 123, p. 232–241, 2002.

SEGATELLI, M. G. **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SEGATELLI, M. G. et al. Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si-C-O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1216–1224, 2010.

SEGATELLI, M. G.; PIRES, A. T. N.; YOSHIDA, I. V. P. 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.

SIVAKUMAR, R. et al. Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 4, p. 265–268, 2007.

SOLTANI, N. et al. Macroporous polymer-derived SiO<sub>2</sub>/SiOC monoliths freeze-cast from polysiloxane and amorphous silica derived from rice husk. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 15, p. 4809–4820, 2017.

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

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

SORARÙ, G. D. et al. Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1529–1536, 1 jun. 2002b.

SORARÙ, G. D.; PENA-ALONSO, R.; KLEEBE, H. J. The effect of annealing at 1400°C on the structural evolution of porous C-rich silicon (boron)oxycarbide glass. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 8, p. 1751–1757, 2012.

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

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

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

VAN DER WEIJ, F. W. The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 181, n. 12, p. 2541–2548, 1980.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry, Third Edition**. [s.l.: s.n.].

WANG, Y. et al. Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 889–892, abr. 2009.

WEINMANN, M. et al. 5.1 Precursor-Derived Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 265–367.

WILLIAMSON, G. .; HALL, W. . X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

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

WORK, W. J. et al. DEFINITIONS OF TERMS RELATED TO POLYMER BLENDS, COMPOSITES, AND MULTIPHASE POLYMERIC MATERIALS (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

WU, R. et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 1–60, 2015.

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

XU, T. et al. High-temperature behavior of Al-doped polymer-derived SiAlOC glasses in air environment. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 13787–13792, 2014.

YUAN, D. et al. N-Doped carbon nanorods as ultrasensitive electrochemical sensors for the determination of dopamine. **RSC Advances**, v. 2, n. 21, p. 8157, 21 ago. 2012.

ZAIDI, S. A. Development of molecular imprinted polymers based strategies for the determination of Dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, mar. 2018.

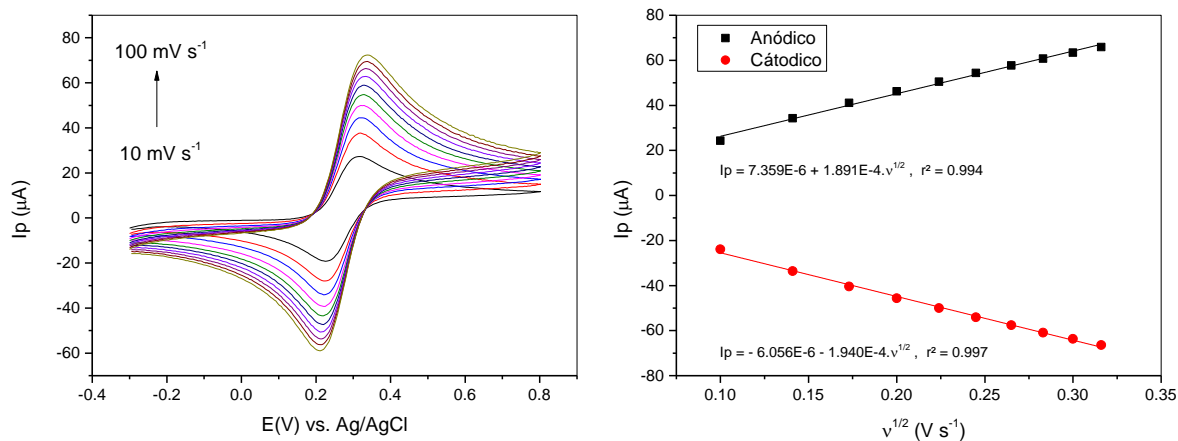
ZHAI, C. et al. Interactions of dopamine and dopamine hydrochloride with ethanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 420–426, nov. 2016.

ZHOU, W. et al. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1471–1475, 1 jul. 2006.

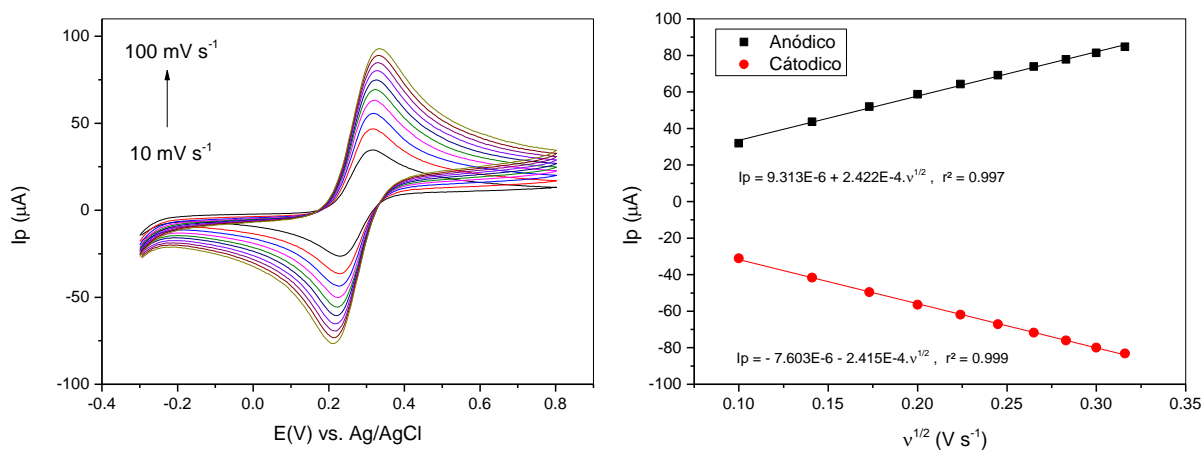
ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

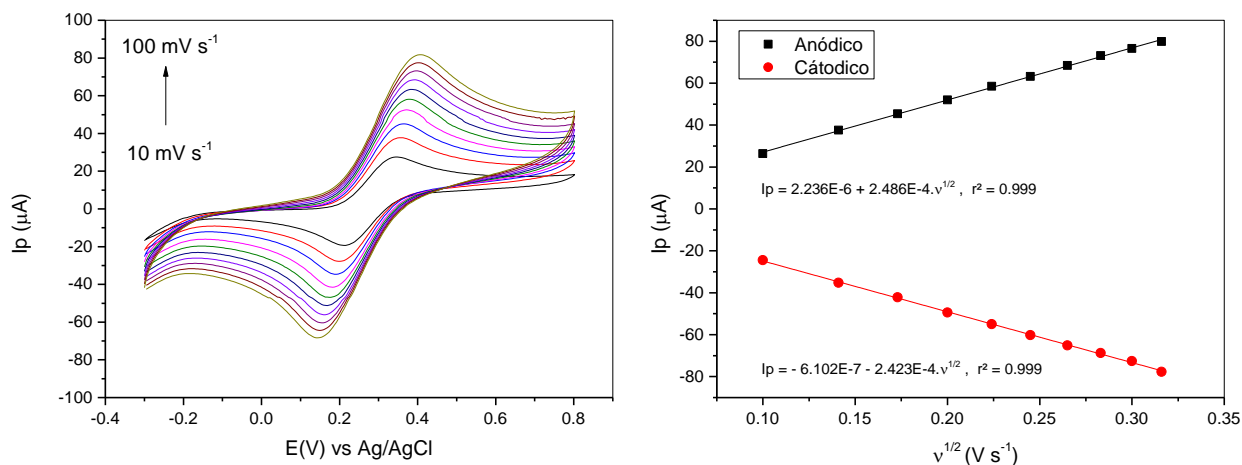
S1. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo CV em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



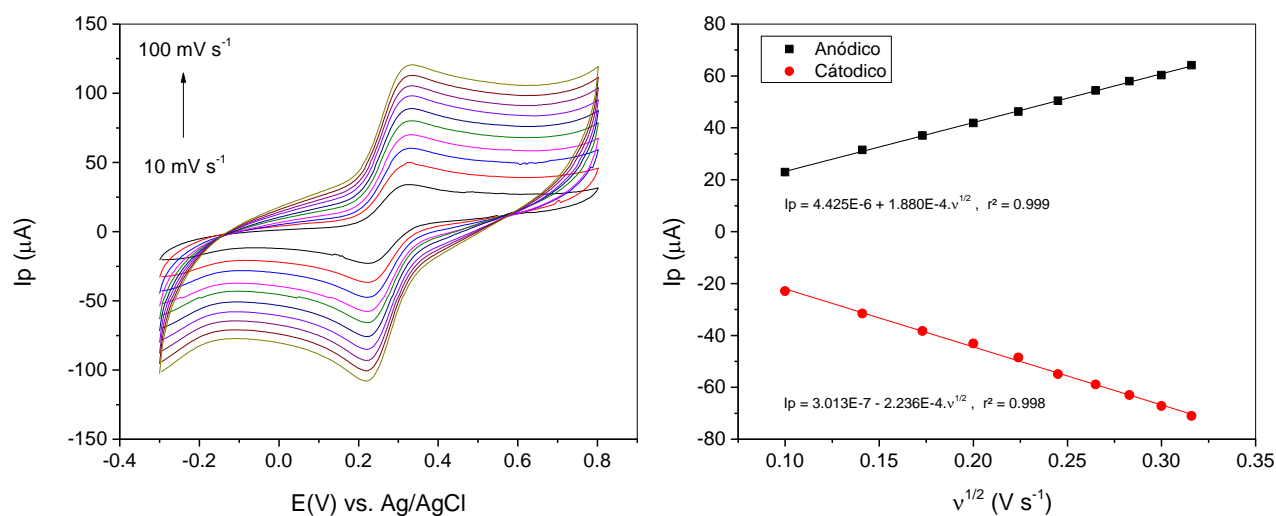
S2. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo G em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



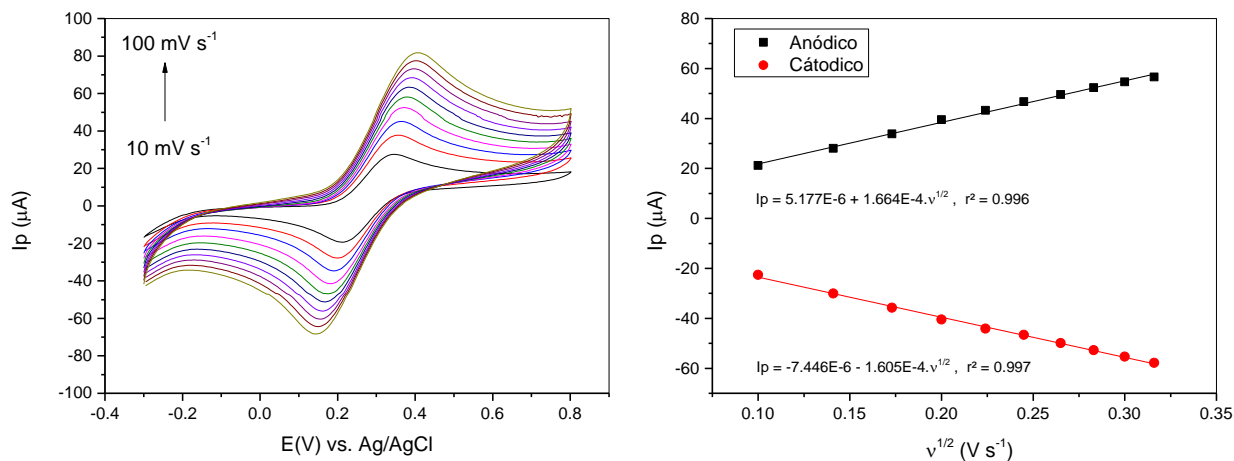
S3. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo rGO em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



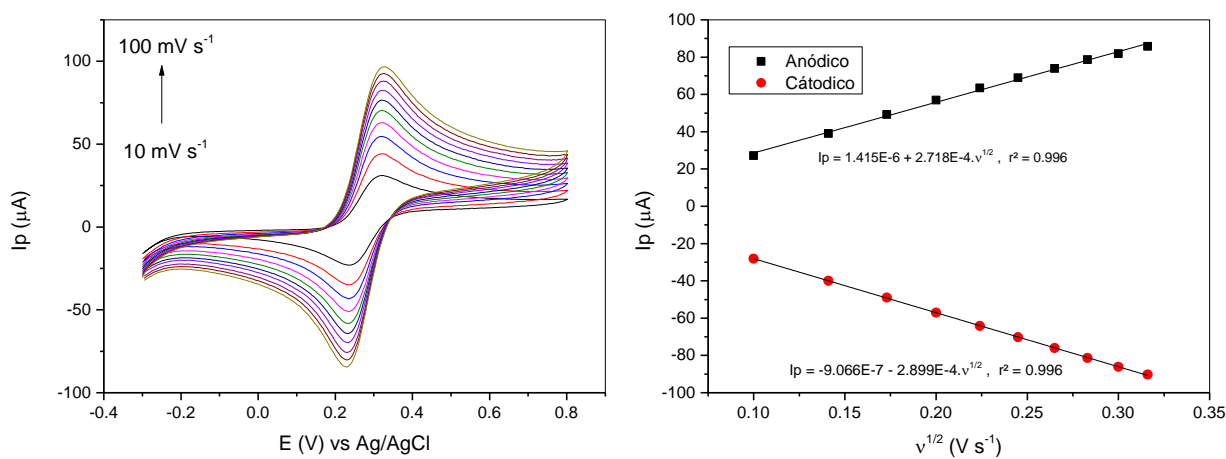
S4. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



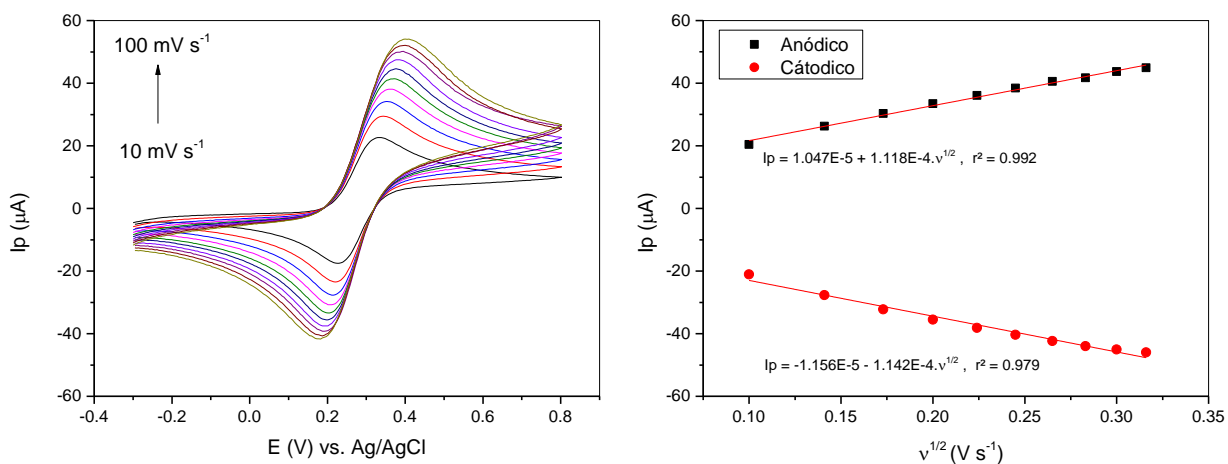
S5. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/rGO5 em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



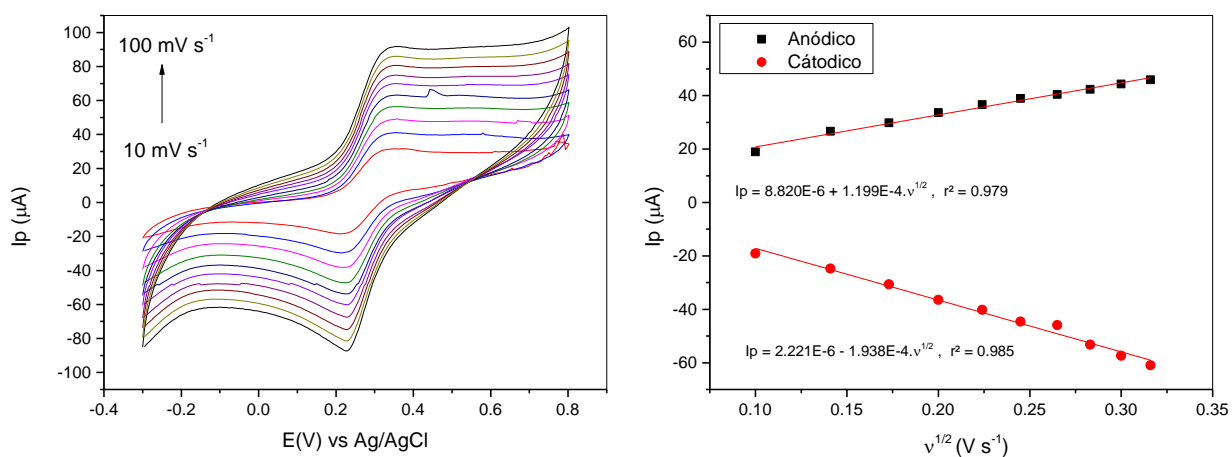
S6. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/rGO25 em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



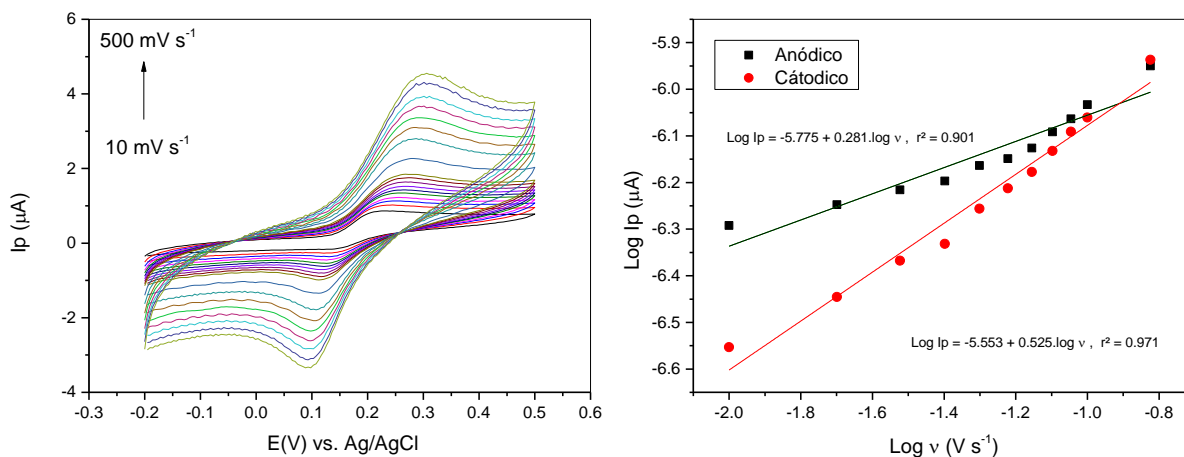
S7. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/G25 em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



S8. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiCO/GO25 em diferentes velocidades de varredura em solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e b) Relação entre  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .



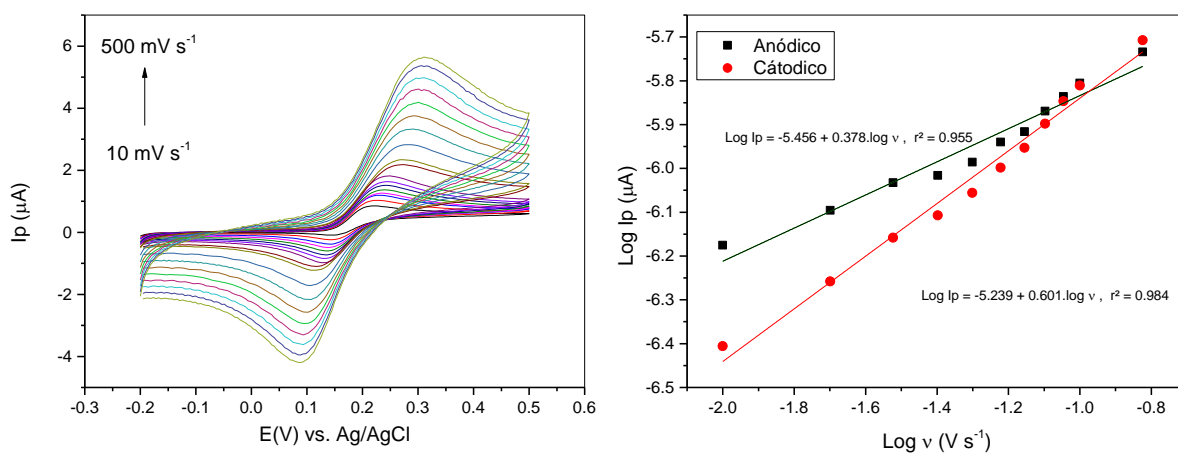
S9. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para eletrodo de CV.



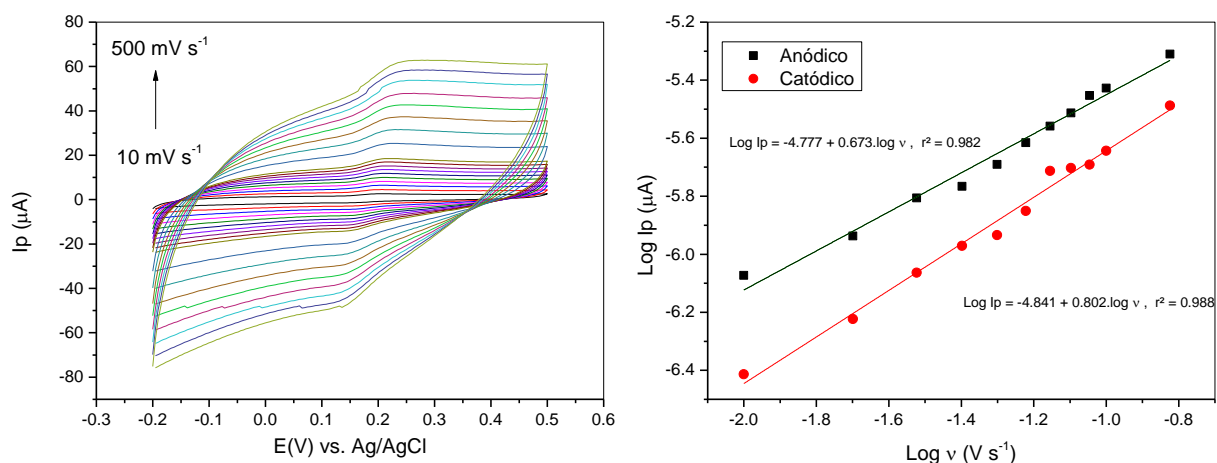
Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.

S10. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para eletrodo de pasta

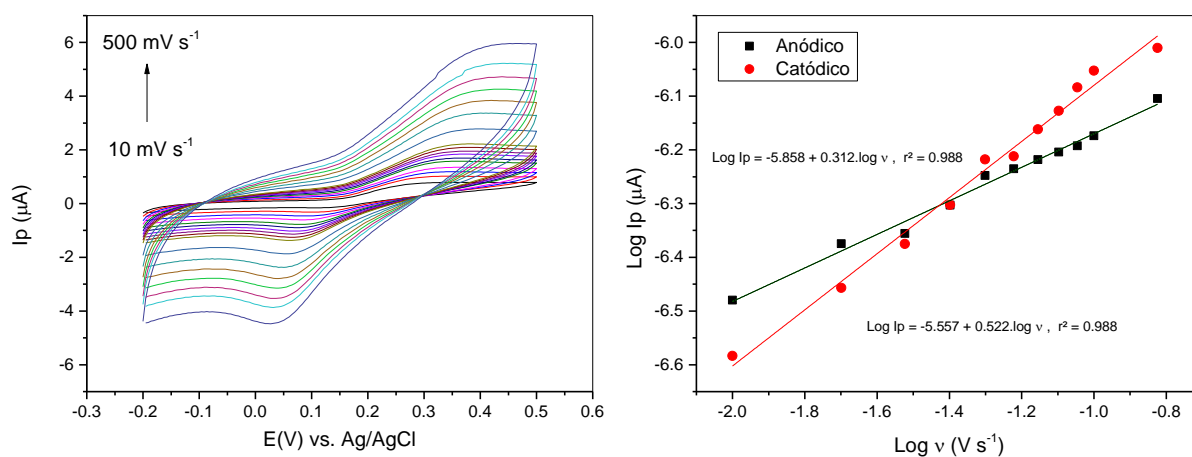
G. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



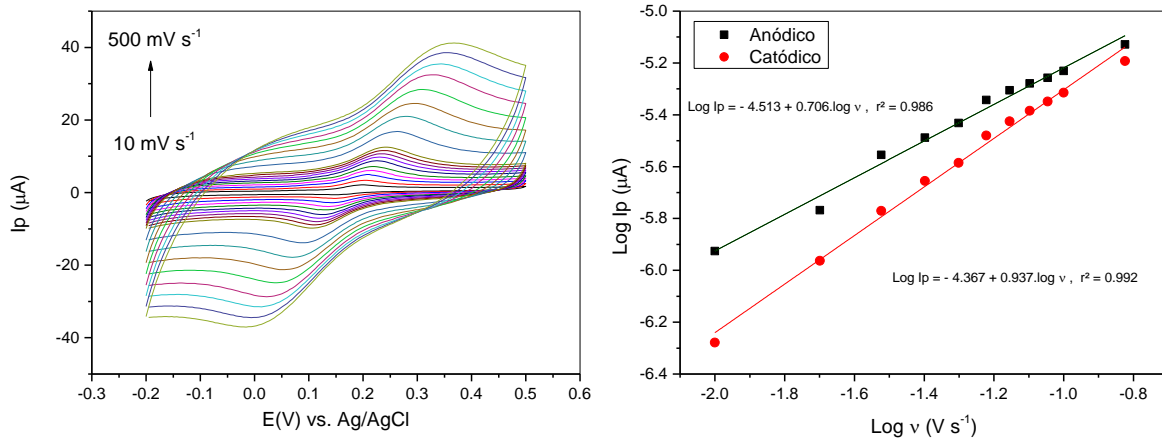
S11. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para eletrodo de pasta rGO. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



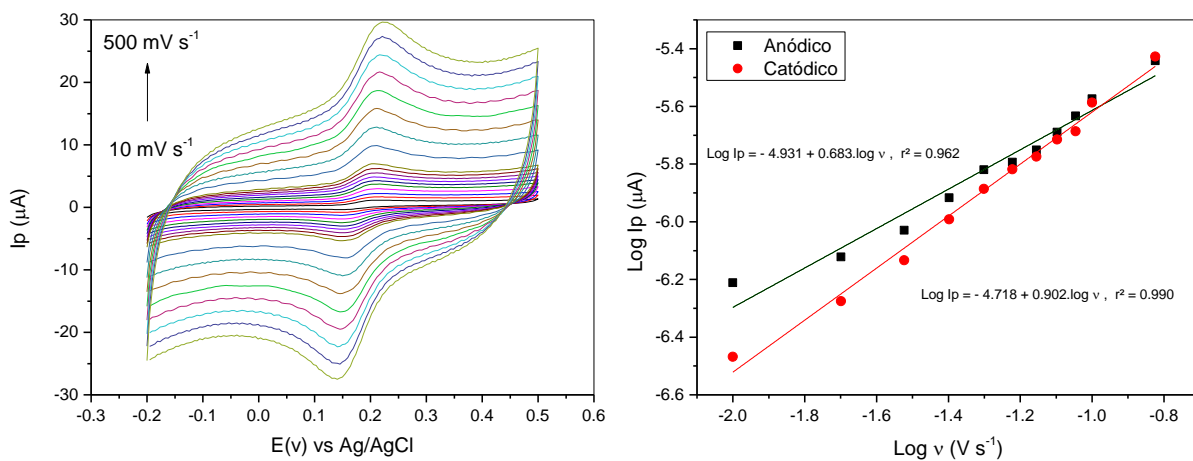
S12. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para cerâmica SiCO. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



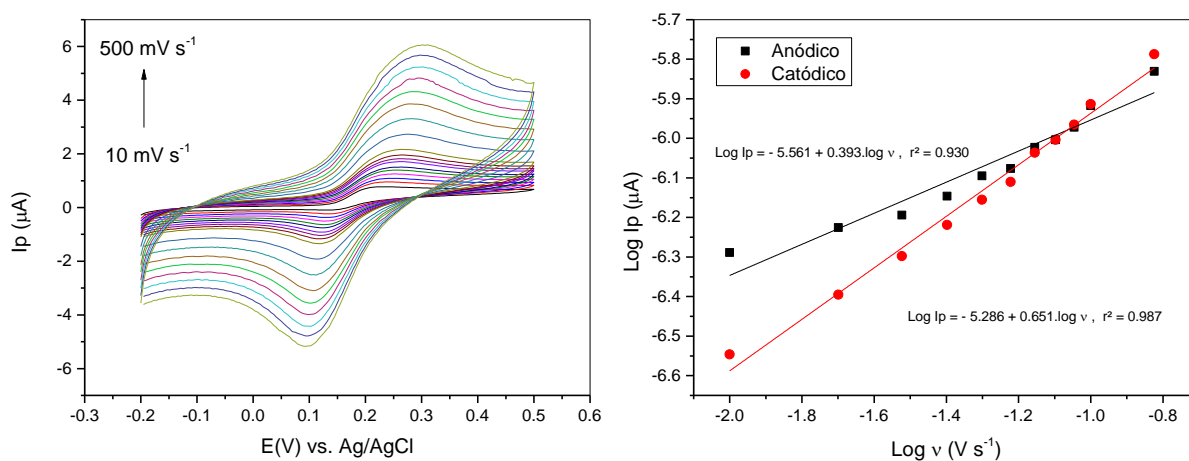
S13. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para cerâmica SiCO/rGO5. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



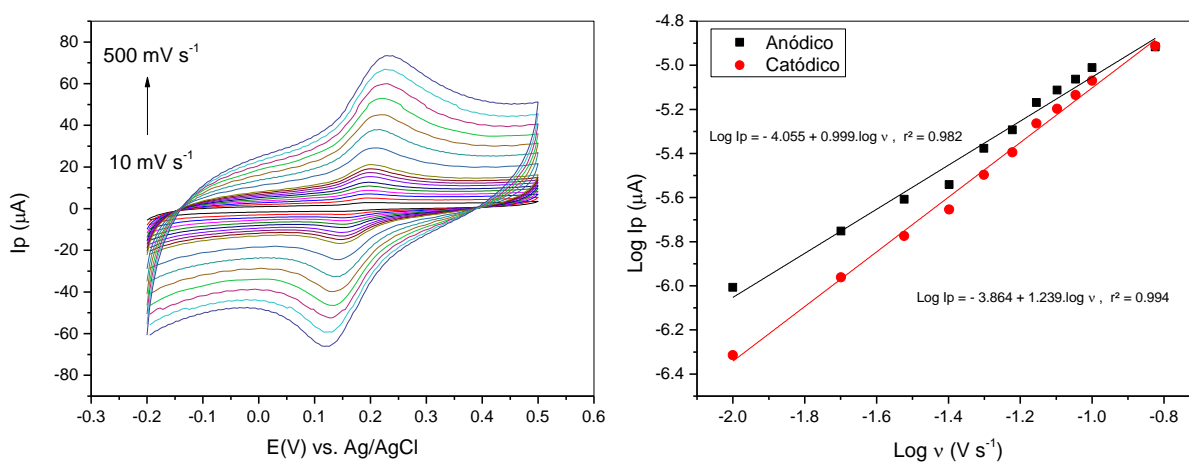
S14. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para cerâmica SiCO/rGO25. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



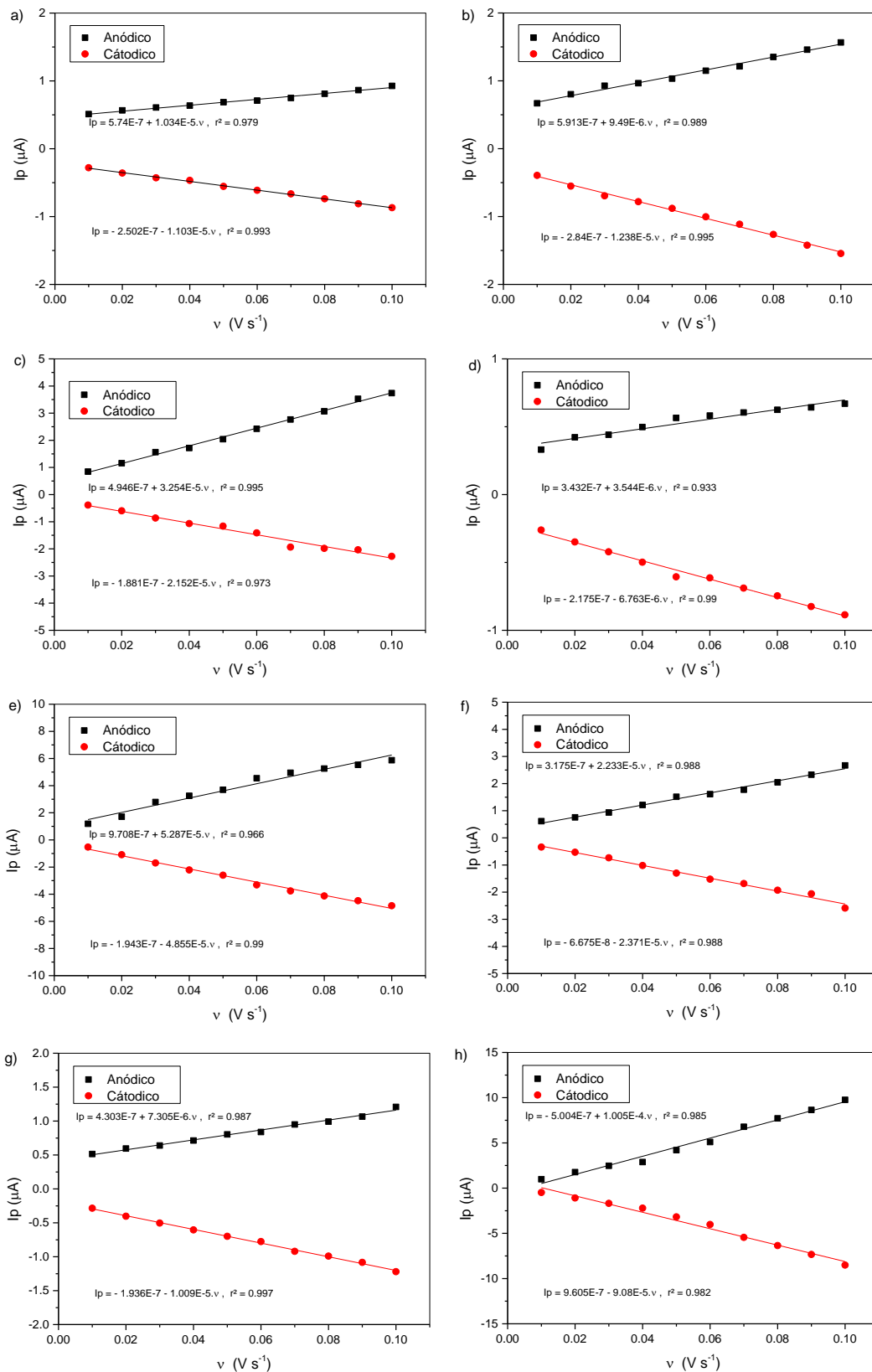
S15. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para cerâmica SiCO/G25. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



S16. Voltamogramas cíclicos do estudo do efeito da velocidade de varredura para dopamina 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e b) Relação entre Log [I<sub>p</sub>] versus Log [v], para cerâmica SiCO/GO25. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



S17. Relação entre  $I_p$  versus  $v$ , para a) CV, b) G, c) rGO, d) SiCO, e) SiCO/rGO5, f) SiCO/rGO25, g) SiCO/G25 e h) SiCO/GO25 em solução de dopamina (DP) 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.



S18. Relação entre  $E_p$  versus  $\text{Log } [\nu]$ , para para a) CV, b) G, c) rGO, d) SiCO, e) SiCO/rGO5, f) SiCO/rGO25, g) SiCO/G25 e h) SiCO/GO25 em solução de dopamina (DP) 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Eletrólito suporte tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.

