



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO (SIOC/M) E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS**

Londrina
2022

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO (SIOC/M) E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli

Londrina
2022

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

R756c Romagnoli, Érica Signori .
Cerâmicas de Oxidocarbeto de silício modificadas com metais de transição (SiOC/M) e avaliação das potencialidades como materiais eletródicos. / Érica Signori Romagnoli. - Londrina, 2022.
157 f. : il.

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

1. Pirólise controlada - Tese. 2. Formação de micro/nanoestruturas - Tese. 3. Processo de grafitação - Tese. 4. Sílica cristobalita - Tese. I. Segatelli, Mariana Gava . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO MODIFICADAS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO (SIOC/M) E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Dionisio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

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

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

Londrina, 8 de dezembro de 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Sônia e Marcos e a todos aqueles que
acreditam na Ciência Brasileira.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sônia e Marcos, a quem agradeço e dedico esse trabalho. Não há palavras que possam ser escritas que sejam capazes de expressar a gratidão que tenho por eles e por todas as batalhas e sacrifícios que tiveram que fazer ao longo da vida, para que eu pudesse ter condições de me dedicar aos estudos. Obrigada por tornarem os meus sonhos, o de vocês e não medirem esforços para que juntos conseguíssemos realizá-los. Vocês são os grandes responsáveis por esse título e por todos os valores éticos e morais que carrego comigo.

À Prof^ª. Dra. Mariana Gava Segatelli por ser uma das pessoas mais brilhantes e competentes que conheço. Uma honra ser sua orientanda, aprender, discutir e crescer pessoalmente e profissionalmente sob sua tutela ao longo desses anos. Meus sinceros agradecimentos, pela amizade, carinho e confiança depositados na minha pessoa durante essa caminhada e por me mostrar o papel da mulher no desenvolvimento da ciência e pelo brilho no olhar ao falar de química, cerâmicas, me fazendo ter ainda mais claro que viver a ciência é apaixonante.

Ao Prof. Dr. Dionisio Borsato por se tornar meu pai científico, alguém que muitas vezes acreditou muito mais no meu potencial do que eu mesma, me deu base e tem grande responsabilidade e influência na pesquisadora que venho me construindo. Obrigada por todas as discussões, cafés, almoços, pela amizade e carinho. Não há palavras que descrevam a gratidão e o amor que sinto por tê-lo em minha vida. Obrigada Chefe!

Aos membros da banca Prof^ª. Dra Gizilene M. Carvalho, Prof. Dr. Dionisio Borsato, Prof. Dr Alexandre Urbano e Prof. Dr. Alesandro Bail, por todas as valiosas contribuições feitas para aprimorar este trabalho. Meus mais sinceros agradecimentos, uma honra tê-los como componentes de minha banca de defesa.

Aos agentes de segurança da Universidade Estadual de Londrina, que possibilitaram a realização dos experimentos de pirólise deste projeto de doutorado, pela realização de rondas, sempre solícitos e preocupados. Meus mais sinceros agradecimentos, sem a solicitude deles, este projeto não poderia ser realizado da maneira como foi inicialmente idealizado.

Ao Grupo de Materiais Poliméricos e Cerâmicos (GMPC) e todos os seus integrantes com quem tive o privilégio de dividir essa caminhada: Maria de Almeida, Livia Ramazzoti, Beatriz Costa, Thalita Centofanti e Alexandre Costa,

peessoas que se mostraram mais que colegas de grupo, verdadeiros amigos. Obrigada por todo apoio, cumplicidade, discussões, por me acompanharem nas minhas intermináveis pirólises e me ajudarem a crescer tanto. Que a parceria que criamos seja para toda a vida.

Aos amigos do LaEEM e LADEMA, Caroline Santana, Beatriz Benuto, Ana Paula Andrade, Luiz H. Segantini, Mayara Araújo, Caroline Teixeira, Luciane Efftting, Milena Prado, Túlio Barreto, Paula Mantovani, Letícia Bertoldo, Daniel Nanicuacua, Luana Rocha, Maiyara Prete, Felipe Gorla, Ana Carla Ranucci, Pedro Nunes, por todos os momentos de descontração no laboratório, pelas dicas na realização dos experimentos, cafés, conversas sobre ciência e tantos outros assuntos que tornaram os dias mais leves e alegres. Obrigada por junto com meu grupo de pesquisa serem minha rede de apoio ao longo desses anos!

Às minhas fiéis amigas Caroline Santana e Lívia Ramazzoti. Nosso encontro era necessário e só nós sabemos disso. Dividimos a graduação, o mestrado, o doutorado e felizmente a vida. Vocês são parte da minha família! Obrigada por cada palavra, gesto de carinho e cuidado ao longo desses quase 10 anos em que convivemos. Vocês são pessoas fundamentais na minha caminhada.

Ao meu namorado Maciel Tristão, por todo amor e companheirismo em toda a minha caminhada acadêmica. Obrigada por ser meu parceiro na vida, alguém sempre pronto, com quem sei que posso contar.

À minha família, meus primos Beatriz, Giulia, Isabela e Rodrigo e minhas tias Suely e Cirlene por sempre torcerem e me ajudarem ao longo de toda a vida.

Aos professores Alfredo Volfe, Zenaide Rocha por despertarem em mim o amor pela ciência e me influenciarem na minha escolha pela Química como profissão. Aos professores Rodrigo Rodrigues, Danieli Estevão, Luana Molina, Cristiane Bordini, Elias, com quem tive o privilégio de aprender no colégio e marcaram minha vida. A todos, obrigada pelas discussões, pelas conversas, pelo amor ao lecionar que eu via na aula de cada um de vocês.

Aos amigos Mariana Góes, Patrícia Vecchio, Karima Hamid, Ana Luiza Grizzo, Gabriel Messias, Sarah Barbosa, Vinicius Mascarelli, Rafaela Paiva, Ana Paula T. Gil, Thais Zagabria, Marcelo Mendonça, Julie Bitencourt, Cecilia Sacramento, Mirian Prado, Hagata Cremasco, Karina Angilelli, por todo apoio e incentivo ao longo desses anos, sempre presentes e com uma palavra de carinho e apoio quando

necessário.

À minha psicóloga Alana Assunção por me conduzir ao longo do meu processo terapêutico. Tê-la encontrado em um momento tão difícil quanto no meio de uma pandemia e na escrita do texto de qualificação foi decisivo, para que eu vencesse meus medos, resignificasse-se, me reencontrasse e tivesse plena consciência de quem eu sou e que devo me orgulhar disso! Minha eterna gratidão pelo nosso encontro e pela profissional que é.

Ao professor Dr. César R. T. Tarley, por toda confiança e ajuda ao longo do doutorado. Obrigada pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos da parte Eletroanalítica e por todas as discussões que foram essenciais para obter os melhores resultados possíveis.

Às minhas colegas de trabalho, Ivanira Moreira e Cristiana Lopes por tudo apoio na reta final do doutorado. Agradeço o cuidado comigo neste período, pelas palavras de carinho e incentivo e por todos os momentos de descontração que tornaram este período mais fácil.

A todos com quem tive o privilégio de partilhar e construir vivências sejam elas acadêmicas ou não. Nenhuma história se constrói sozinha e vivê-las me trouxe até aqui.

Aos professores da Universidade Estadual de Londrina, com quem tive o privilégio de aprender e por me influenciarem na professora e pesquisadora que quero ser.

Aos laboratórios, LPQ, LARX, LAbESPEC, LMEM e seus respectivos professores responsáveis e técnicos pela realização de diversas análises.

A CAPES pela concessão de bolsa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que este momento acontecesse.

À Universidade Estadual de Londrina, seus funcionários e agentes, seja pelos almoços e jantares no RU, esclarecimentos de dúvidas nas secretárias de apoio, pelo cuidado e zelo ao campus. Viver 10 anos neste campus e ser parte da sua comunidade de estudantes me transformou inteiramente.

**“Outra vez, a esperança na mochila eu
ponho
Quanto tempo a gente ainda tem pra realizar
o nosso sonho?
Não posso me perder não.”**

Emicida/Criolo - A cada vento

**“Às vezes a felicidade demora a chegar
Aí é que a gente não pode deixar de sonhar
Guerreiro não foge da luta e não pode correr
Ninguém vai poder atrasar quem nasceu pra
vence.”**

Carlinhos Madureira/Gilson Bernini/Xande de
Pilares - Tá escrito.

RESUMO

ROMAGNOLI, Érica Signori. **Cerâmicas de Oxidocarbeto de silício modificadas com metais de transição (SiOC/M) e avaliação das potencialidades como materiais eletródicos**. 2022. 154 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciência Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

O avanço nos estudos de novos materiais e o aprimoramento de propriedades e características dos que já são conhecidos, é uma das grandes áreas de interesse das Ciências de Materiais, visto que, cada vez mais a sociedade necessita de materiais que acompanhem o desenvolvimento científico-tecnológico que possam contribuir para melhorar a qualidade de vida da sociedade. Dentre as classes de materiais que podem ser estudadas e aprimoradas estão as cerâmicas de oxidocarbeto de silício. Diferentes variáveis que envolvem o processo de obtenção, podem influenciar as propriedades e conseqüentemente as possíveis aplicações destes materiais. Não há estudos que avaliem os efeitos da utilização de cloretos metálicos e fonte externa de hidrocarbonetos aos polímeros precursores híbridos baseados na sílica poli(hidrometilssiloxano) e o agente reticulante divinilbenzeno, associada à pirólise controlada destes em temperaturas distintas que avaliem o processo de conversão polímero-cerâmica em diferentes estágios, e quais seriam as potencialidades destas cerâmicas como materiais eletródicos (sensores voltamétricos) na detecção da molécula de 2,4,6-Trinitrotolueno. Logo, esta é a principal motivação deste estudo: produzir materiais cerâmicos de SiOC a partir da pirólise controlada de polímeros precursores com e sem a adição de fonte externa de hidrocarbonetos cloretos metálicos e avaliar as potencialidades como materiais eletródicos. A primeira etapa consistiu na síntese de 5 polímeros precursores via reação de hidrossililação entre a sílica poli(hidrometilssiloxano) e o agente reticulante divinilbenzeno catalisada por complexo de Pt⁽⁰⁾ com e sem a adição de polietileno (PE) como fonte externa de hidrocarbonetos e cloretos metálicos de Co, Fe e Ni como agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas. Os polímeros precursores foram submetidos a pirólise controlada sob atmosfera de Ar nas temperaturas de 800, 1100 e 1400 °C. Dentre os principais resultados, pela análise de XRD foi observado a formação de diferentes fases nos materiais cerâmicos com o aumento da temperatura, sendo as principais as fases de SiC, C_{grafítico} e nos materiais contendo metálicos a formação mesmo que em pequenas frações de silicetos metálicos. Os materiais cerâmicos contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 1400 °C apresentaram em suas superfícies uma camada de cor branca, atribuída como sílica cristobalita. Pelas análises de Raman, foi verificado que o processo de grafitação da fase de C_{livre} foi influenciada pelo aumento da temperatura de pirólise. Pelas análises de Fiossorção de gás N₂ a 77K, observou-se que a adição de PE + cloretos metálicos favoreceu os aspectos de porosidade dos materiais com o aumento da temperatura. Análises de XPS indicou presença de Csp² em maior quantidade em todos os materiais obtidos a 1400 °C e de fase semicondutora de SiC₄. Os materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C demonstraram potencialidades para serem empregados como materiais eletródicos na produção de sensores voltamétricos, na detecção da molécula de TNT. A partir deste estudo nota-se que diversos trabalhos podem ser realizados ampliando a investigação de cerâmicas de SiOC/M para serem empregadas como materiais eletródicos principalmente como sensores voltamétricos, uma vez que cada vez mais

se faz necessário o desenvolvimento de materiais capazes de detectar diferentes moléculas em diferentes níveis de concentração.

Palavras-chave: pirólise controlada; formação de micro/nanoestruturas; processo de grafitização; sílica cristobalita.

ABSTRACT

ROMAGNOLI, Érica Signori. **Silicon oxycarbide ceramics modified with transition metals (SiOC/M) and evaluation of potential as electrode materials.** 2022. 154 p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciência Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

The advancement in the study of new materials and the improvement of properties and characteristics of those that are already known is one of the great areas of interest in Materials Sciences, since, more and more, society needs materials that follow the scientific-technological development that can contribute to improving the quality of life of society. Among the classes of materials that can be studied and improved are silicon oxycarbide ceramics. Different variables that involve the obtaining process, can influence the properties and consequently the possible applications of these materials. There are no studies evaluating the effects of using metallic chlorides and an external source of hydrocarbons on hybrid precursor polymers based on silicone poly(hydromethylsiloxane) and the crosslinking agent divinylbenzene, associated with their controlled pyrolysis at different temperatures that evaluate the polymer-to-polymer conversion process. ceramics in different stages, and what would be the potential of these ceramics as electrode materials (voltammetric sensors) in the detection of the 2,4,6-Trinitrotoluene molecule. Therefore, this is the main motivation of this study: to produce SiOC ceramic materials from the controlled pyrolysis of precursor polymers with and without the addition of an external source of metallic chloride hydrocarbons and to evaluate their potential as electrode materials. precursor polymers via hydrosilylation reaction between silicone poly(hydromethylsiloxane) and divinylbenzene crosslinking agent catalyzed by Pt⁽⁰⁾ complex with and without the addition of polyethylene (PE) as an external source of hydrocarbons and metallic chlorides of Co, Fe, and Ni as inducing agents in the formation of micro/nanostructures. The precursor polymers were subjected to controlled pyrolysis under an Ar atmosphere at temperatures of 800, 1100, and 1400 °C. Among the main results, the XRD analysis showed the formation of different phases in ceramic materials with increasing temperature, the main ones being the SiC, and C_{graphitic} phases, and in materials containing metallics the formation even in small fractions of metallic silicides. Ceramic materials containing PE + metallic chlorides obtained at 1400 °C showed a white layer on their surfaces, attributed to cristobalite silica. By Raman analyses, it was verified that the graphitization process of the Clivre phase was influenced by the increase in the pyrolysis temperature. By N₂ physisorption analyses, it was observed that the addition of PE + metallic chlorides favored the porosity aspects of the materials with increasing temperature. XPS analysis indicated the presence of Csp² in greater quantity in all materials obtained at 1400 °C and in the SiC₄ semiconductor phase. The ceramic materials obtained at 1400 °C showed potential to be used as electrode materials in the production of voltammetric sensors, and in the detection of the TNT molecule. From this study several research can be carried out by expanding the investigation of SiOC/M ceramics to be used as electrode materials mainly as voltammetric sensors since it is increasingly necessary to develop materials capable of detecting different molecules at different concentration levels.

Key words: controlled pyrolysis. formation of micro/nanostructures. graphitization process. cristobalite silica.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Resultado de pesquisa na plataforma Scopus, utilizando o termo polymer-derived AND ceramics de 1986 até o dia 15 de setembro de 2021.26
- Figura 2** - Estrutura química geral de um polissiloxano linear.28
- Figura 3** - Reações de termodespolimerização em polissiloxanos lineares.....29
- Figura 4** - Esquema representativo para o processo de conversão polímero-cerâmica para PDCs baseadas em SiOC.31
- Figura 5** - Estruturas de poli(hidrometilssiloxano) (PHMS), poli(metilfenilssiloxano) com terminações vinílicas (PMFV), poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações vinílicas (PDMF-Vi) e poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações hidroxilas (PDMF-OH), 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4H) e 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano (D4Vi) e dinivilbenzeno (DVB).32
- Figura 6** - Esquema ilustrativo para o processo de cristalização em materiais SiOC descrito por Mera & Ionescu (2019).35
- Figura 7** - Esquema representativo da matriz cerâmica de SiOC contendo a fase de Clivre formada durante a etapa de pirólise, obtida em temperaturas 800-1000 °C (a) e em $T > 1350$ °C (b).37
- Figura 8** - Estrutura química da molécula 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT).45
- Figura 9** - Inserção das posições α e β para os átomos de carbono durante a reação de hidrossililação à ligação Si-H.49
- Figura 10** - Esquema representativo do processo de síntese para obtenção dos polímeros precursores.49
- Figura 11** - Esquema de preparo do eletrodo de trabalho na forma de pasta, consistindo de material cerâmico e óleo mineral Nujol, na proporção 80:20 (cerâmica:nujol).58
- Figura 12** - Esquema representativo do sistema eletroanalítico utilizado na realização das medidas de voltametria cíclica.60
- Figura 13** - Esquema representativo geral para obtenção dos polímeros precursores por via reação de hidrossililação e estrutura idealizada da rede polimérica.61

Figura 14 - Imagens dos polímeros precursores, P – P, P – PE, P – Co, P - Fe e P - Ni obtidos após o processo de pós-cura térmica a 120 °C	62
Figura 15 - Espectros de reflectância difusa para os polímeros precursores, P - P, P – PE, P – Co, P – Fe e P – Ni.	63
Figura 16 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos polímeros precursores P - Co, P - Fe e P - Ni.....	65
Figura 17 - Espectros de ATR FT-IR dos materiais de partida PHMS e DVB e dos polímeros precursores P – P, P - PE, P – Co, P – Fe, P – Ni....	67
Figura 18 - Espectros de ATR FT-IR dos polímeros precursores, P – P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni.....	69
Figura 19 - Curvas TG obtidas para os polímeros precursores P - P, P - PE, P - Co, P - Fe e P - Ni.	71
Figura 20 - Curvas TG dos polímeros precursores, P – P, P - PE, P - Co, P - Fe e P - Ni, com a respectiva fonte externa de hidrocarbonetos (PE) e agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas CoCl ₂ , FeCl ₂ e NiCl ₂	72
Figura 21 - Relação entre rendimento cerâmico experimental obtido versus temperatura de pirólise para os polímeros precursores P – P, P – PE, P – Co, P – Fe e P – Ni.	79
Figura 22 - Espectros de ATR FT-IR dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	81
Figura 23 - Difractogramas de raios X dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	84
Figura 24 - Espectros de Raman dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	90
Figura 25 - Espectro Raman da cerâmica pura obtida na temperatura de 1400 °C (CPz), ilustrando a região de 1200 a 2000 cm ⁻¹ deconvoluída com ajuste matemático por meio da função Voigt.	92
Figura 26 - Espectros de XPS dos materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.....	96
Figura 27 - Espectro de XPS referente ao sinal C1s deconvoluído com ajuste	

matemático empregando função mista Lorentziana e Gaussiana para o material cerâmico puro CPz obtido a 1400 °C.	98
Figura 28 - Espectro de XPS referente ao sinal Si2p deconvoluido com ajuste matemático empregando função mista Lorentziana e Gaussiana para o material cerâmico puro CPz obtido a 1400 °C.	100
Figura 29 - Isotermas de adsorção e dessorção de N2 obtidas para os materiais cerâmicos CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 (z).....	104
Figura 30 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CP CPE, CCo, CFe e CNi obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	106
Figura 31 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CP obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z)...	108
Figura 32 - Imagens de SEM da superfície de fratura para os materiais cerâmicos CP obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	109
Figura 33 - Imagem de SEM, mapas para os elementos C, O e Si e espectro de EDS para o material cerâmico CPEy.	110
Figura 34 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos Cox, CFex e CNix obtidos a 800 °C.	111
Figura 35 - Imagem de SEM e mapas para os elementos C, O, Si, Ni e Cl para o material cerâmico CNix.	112
Figura 36 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CCo _y , CFey e CNiy obtidos 1100 °C.....	113
Figura 37 - Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CCo _z , CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.....	114
Figura 38 - Fotos dos materiais cerâmicos porosos CCo _z , CFez, CNiz após processo pirolítico a 1400 °C.	115
Figura 39 - Imagens de SEM dos fios produzidos nos materiais cerâmicos CCo _z , CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.....	116
Figura 40 - Difratoograma de raios X referentes aos fios isolados nos materiais cerâmicos CCo _z e CFez e obtidos a 1400 °C.	117
Figura 41 - Fotos dos materiais cerâmicos CCo _{z_10} , CFez ₁₀ e CNiz ₁₀ após processo pirolítico obtidos a 1400 °C, com razão de	

aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.	119
Figura 42 - Mecanismo de eletrooxidação-redução da molécula de TNT (a) e reações intermediárias do processo (b).	120
Figura 43 - Voltamogramas cíclicos para a detecção da molécula de TNT 0,1 mmol L ⁻¹ , com os eletrodos CV e de pasta confeccionados com os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C, em HCl 0,01 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	121
Figura 44 - Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I _{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 100 µmol de TNT, variando o pH para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez, CNiz obtidos a 1400 °C.....	123
Figura 45 - Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I _{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 100 µmol de TNT, em diferentes eletrólitos para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.	124
Figura 46 - Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I _{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 100 µmol de TNT, variando a concentração do eletrólito (tampão BR) para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.	125
Figura 47 - Voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes velocidades de varredura para [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} (a) e correlação linear entre corrente de pico anódico (I _{pa}) e corrente de pico catódico (I _{pc}) versus raiz da velocidade (I _p versus v ^{1/2}) (b) para o eletrodo confeccionado com o material CPz obtido a 1400 °C.	126
Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos para detecção do TNT nas condições mais adequadas pH, eletrólito e concentração do eletrólito para os eletrodos confeccionados com os materiais CPz, CCoz e CNiz, obtidos a 1400 °C.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programação utilizada nas pirólises para obtenção dos materiais cerâmicos de SiOC.	52
Tabela 2 - Códigos para os polímeros precursores e descrição com os respectivos constituintes.	53
Tabela 3 - Códigos para os materiais cerâmicos.	53
Tabela 4 - Bandas enumeradas na Figura 17, atribuições, valor de número de onda da literatura e encontrado neste trabalho.	67
Tabela 5 - Intensidades e porcentagens de Si-H após a reação de hidrossililação.	70
Tabela 6 - Principais eventos de degradação e respectivos valores Tmax dos principais para os polímeros precursores P – P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni.	74
Tabela 7 - Massas (g) antes e após pirólise para os polímeros precursores P - P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni, respectivas variações de perdas de massa e rendimento experimental.	77
Tabela 8 - Estimativa do tamanho médio de cristalitos SiC (nm), utilizando o sinal em 35,5° como referencial para os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.	87
Tabela 9 - Valores de deslocamento Raman para as bandas D e G, e larguras a meia altura (FWHM) razão AD/AG e valores de tamanho lateral de clusters para carbono nanocristalino (La), para os materiais cerâmicos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi obtidos a 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).	94
Tabela 10 - Razão atômica elementar (% atômica) de Si, C e O, dos materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.	97
Tabela 11 - Proporções de cada ligação no sinal C1s do XPS para os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.	99
Tabela 12 - Proporções de cada ligação no sinal Si2p do XPS para os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.	100

Tabela 13 - Valores obtidos de área específica (A.E), volume (V.M.P) e diâmetro médio de poros (D.M.P) para os materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 (z).....	102
Tabela 14 - Valores de corrente de pico anódico (Ipa), potenciais de oxidação (Epa), para o eletrodo comercial de carbono vítreo (CV), e para os eletrodos de pasta confeccionados com os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz, CFez, CNiz obtidos a 1400 °C.	122
Tabela 15 - Valores de área eletroativa (Ae) para os eletrodos confeccionados com materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UEL	Universidade Estadual de Londrina
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PDC	Polymer derived ceramic
SiOC	Oxicarbeto de Silício
PDMS	Poli(dimetilssiloxano)
Ar	Argônio
Cgrafítico	Carbono grafitico
Clivre	Fase de carbono livre
CMC	Ceramic matrix Composite
PHMS	Poli(hidrometilssiloxano)
DVB	Divinilbenzeno
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
SiCN	Carbonitreto de silício
SiBOC	Boro oxicarbeto de silício
D4H	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetraciclottetrassiloxano
CVD	Chemical Vapor deposition
NCT	Nanotubo de carbono
CAP	Catalyst Assisted Pyrolysis
PMPS	Poli(metilfenilssiloxano)
PMS	Poli(metilssiloxano)
PE	Polietileno
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
P - P	Polímero puro
P - PE	Polímero contendo polietileno
P - Co	Polímero contendo PE + CoCl ₂
P - Fe	Polímero contendo PE + FeCl ₂
P - Ni	Polímero contendo PE + NiCl ₂
CPx	Material cerâmico puro obtido a 800 °C
CPy	Material cerâmico puro obtido a 1100 °C
CPz	Material cerâmico puro obtido a 1400 °C
CPEx	Material cerâmico contendo PE obtido a 800 °C
CPEy	Material cerâmico contendo PE obtido a 1100 °C

CPEz	Material cerâmico contendo PE obtido a 1400 °C
CCox	Material cerâmico contendo PE + CoCl ₂ obtido a 800 °C
CCoy	Material cerâmico contendo PE + CoCl ₂ obtido a 1100 °C
CCoz	Material cerâmico contendo PE + CoCl ₂ obtido a 1400 °C
CFex	Material cerâmico contendo PE + FeCl ₂ obtido a 800 °C
CFey	Material cerâmico contendo PE + FeCl ₂ obtido a 1100 °C
CFez	Material cerâmico contendo PE + FeCl ₂ obtido a 1400 °C
CNix	Material cerâmico contendo PE + NiCl ₂ obtido a 800 °C
CNiy	Material cerâmico contendo PE + NiCl ₂ obtido a 1100 °C
CNiz	Material cerâmico contendo PE + NiCl ₂ obtido a 1400 °C
CCoz_10	Material cerâmico contendo PE + CoCl ₂ obtido a 1400 °C com taxa de aquecimento resfriamento de 10 °C/min
CFez_10	Material cerâmico contendo PE + FeCl ₂ obtido a 1400 °C com taxa de aquecimento resfriamento de 10 °C/min
CNiz_10	Material cerâmico contendo PE + NiCl ₂ obtido a 1400 °C com taxa de aquecimento resfriamento de 10 °C/min
ATR FT - IR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier acoplada com refletância total atenuada (Attenuated total reflectance coupled with Fourier transform vibrational infrared spectroscopy)
TGA	Análise termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
UFF	Universidade Federal Fluminense
XRD	Difratometria de Raios X (X ray diffractometry)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy)
LaBESPEC	Laboratório de Espectroscopia
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
LPQ	Laboratório de Química Prebiótica
B.E.T	Braunauer-Emmett-Teller
B.J.H	Barrett-Joyner-Halenda
CV	Voltametria Cíclica (Cyclic voltammetry)
LaEEM	Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Materiais

LEMA	Laboratório de Eletroquímica e Materiais
DTG	Derivada da curva de termogravimetria
TNT	2,4,6-Trinitrotolueno
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray photoelectron spectroscopy)
LIBs	Espectroscopia de avaria induzida por laser (Laser-induced breakdown spectroscopy)
OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS (POLYMER-DERIVED CERAMICS = PDCs).....	26
2.2	POLISSILOXANOS NA OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE SIOC.....	27
2.3	MATERIAIS CERÂMICOS DE SIOC – PROCESSO DE OBTENÇÃO	30
2.3.1	Conversão Polímero-Cerâmica Amorfa	30
2.3.2	Processo de Cristalização em Materiais Cerâmicos SiOC	33
2.4	FASE DE CARBONO LIVRE – INFLUÊNCIAS.....	36
2.5	SISTEMA PHMS/DVB	38
2.6	FORMAÇÃO DE MICRO/NANOESTRUTURAS A PARTIR DO USO DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	41
2.7	UTILIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE SIOC COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS	43
2.7.1	2,4,6-Trinitrotolueno.....	45
3	OBJETIVOS	47
3.1	OBJETIVO GERAL	47
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	47
4	METODOLOGIA	48
4.1	REAGENTES.....	48
4.2	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES	48
4.2.1	Preparação do Polímero Precursor Puro (PHMS/DVB).....	50
4.2.2	Preparação do Polímero Precursor Contendo PE (PHMS/DVB/PE)	50
4.2.3	Preparação dos Polímeros Precursores Contendo PE e Cloretos Metálicos (PHMS/DVB/PE + CoCl ₂ /FeCl ₂ /NiCl ₂)	51
4.3	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SIOC	52
4.4	CÓDIGOS DE IDENTIFICAÇÃO	53
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	54
4.5.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier Acoplada à Refletância Total Atenuada (ATR FT-IR).....	54

4.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	54
4.5.3	Difratometria de Raios X (XRD).....	54
4.5.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	55
4.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS).....	56
4.5.6	Análise de Fisiossorção de Gás N ₂ a 77 K.....	56
4.5.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	57
4.5.8	Espectroscopia de Refletância Difusa	57
4.6	ENSAIOS ELETROANALÍTICOS	58
4.6.1	Eletrodos de Trabalho	58
4.6.2	Voltametria Cíclica.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Síntese dos Polímeros Precursores	61
5.2	Caracterizações dos Polímeros Precursores.....	63
5.2.1	Espectroscopia de Refletância Difusa	63
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
5.2.3	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier Acoplada à Refletância Total Atenuada (ATR FT-IR).....	66
5.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	71
5.3	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SiOC	75
5.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SiOC	80
5.4.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier Acoplada a Refletância Total Atenuada (ATR FT-IR).....	80
5.4.2	Difratometria de Raios X (XRD).....	83
5.4.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman).....	89
5.4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	95
5.4.5	Fisiossorção de Gás N ₂ a 77 K.....	101
5.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	105
5.5	ENSAIOS ELETROANALÍTICOS	120
5.5.1	Investigação do Desempenho Eletroquímico das Cerâmicas Produzidas para Detecção de 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	120
5.5.2	Estudo dos Parâmetros Externos de Análise	122
5.6	CORRELAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES VARIÁVEIS DOS MATERIAIS	

	CERÂMICOS E APLICABILIDADE COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS	129
6	CONCLUSÃO	131
7	PERSPECTIVAS	133
	REFERÊNCIAS	136
	ANEXOS	149

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas de oxycarbeto de silício ($\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ na qual $0 \leq x \leq 4$) são uma matriz amorfa, constituída por sítios tetraédricos de Si coordenados, que podem apresentar diferentes composições como SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 , denominados unidades Q, T, D, M e C (STABLER *et al.*, 2018a; YAN, SU & HAN, 2015). Devido à presença de carbono quando submetidos a tratamento térmico esses materiais apresentam cor preta, pela formação de uma fase de carbono residual denominada de C_{livre} , o que faz com que sejam comumente conhecidos como *Black-glasses* (NARISAWA *et al.*, 2015; PANTANO; SINGH & ZHANG, 1999).

As cerâmicas de SiOC podem ser empregadas em diversas aplicações, tais como sistema de fotodegradação (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2012; AWIN *et al.*, 2018), adsorventes (ZEYDANLI, AKMAN & VAKIFAHMETOGLU, 2018; BRUZZONITI *et al.*, 2018) suportes para catalisadores (LALE *et al.*, 2018), piezoresistores (REF), materiais anódicos para baterias de íons lítio (REN *et al.*, 2015; PRADEEP *et al.*, 2015) supercapacitores (TOLOSA *et al.*, 2016).

Dentre as principais características que justificam a utilização de cerâmicas de SiOC em diferentes aplicações estão a alta estabilidade térmica, a resistência mecânica, a baixa reatividade, a presença de domínios de fases eletroativas ($\beta\text{-SiC}$ e $\text{C}_{\text{grafítico}}$ e $\text{C}_{\text{turbostrático}}$) que comumente são formadas em sua estrutura global (STABLER *et al.*, 2018a; MAZO *et al.*, 2018, CORDELAIR & GREIL, 2000).

Estas características são modificadas ao longo de todo o processo de obtenção, dado que cerâmicas de SiOC são obtidas via pirólise controlada de poli(siloxanos) em atmosfera controlada. Abaixo de 400 °C, ocorre a obtenção do polímero precursor, seguido do processo de conversão polímero-cerâmica, entre 400 e 800 °C podendo se estender até próximo a 1000 °C (MERA *et al.*, 2015). Nesta faixa de temperatura ocorre também a formação da fase de C_{livre} . A estrutura do material nesta faixa de temperatura apresenta sítios tetraédricos distribuídos de maneira aleatória na matriz. Somente acima de 1200 °C inicia-se o processo de cristalização das fases pelas duas principais reações: separação de fases e carborredução (IASTRENSKI *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2014). É por meio destas reações que ocorrem rearranjos e ordenamento dos sítios ocasionando a formação de domínios de fases como $\beta\text{-SiC}$, SiO_2 e $\text{C}_{\text{grafítico}}$. Logo, a estrutura global do material final é afetada por

todas as etapas do processo de obtenção, desde a síntese pela arquitetura molecular e conteúdo de Si, C e O do polímero precursor (DIBANJO *et al.*, 2010; HOULIER *et al.*, 2017; KLEEBE *et al.*, 2006), rota de síntese (SILVA *et al.*, 2022), como condições de processamento para conversão polímero-cerâmica (temperatura de pirólise, razões de aquecimento e resfriamento) (BAWANE *et al.*, 2019; DUAN, MA & CHEN, 2013).

A estrutura global e a proporção destas fases no material cerâmico também podem ser alteradas pela utilização de cargas. A adição de uma fonte externa de hidrocarbonetos ao polímero precursor, por exemplo, pode intensificar a formação da fase de C_{livre} , como também tornar a atmosfera de pirólise mais redutora, possibilitando a formação de estruturas. Além disso, a adição de metais pode favorecer os processos de grafitação e cristalização, por meio da técnica de pirólise assistida por catalisador metálico (CAP), uma vez que estes atuam como agentes indutores na formação de nanoestruturas (MANTZEL *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2017). A utilização de uma fonte externa de carbono juntamente com a adição de sais metálicos aos polímeros precursores é uma alternativa viável para obtenção de cerâmicas de SiOC modificadas, pois pode intensificar ainda a formação de β -SiC e $C_{grafítico}$ (TERRY *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2016).

Apesar de cerâmicas de SiOC serem utilizadas em diversas aplicações e considerando a possibilidade de intensificar a presença de fases condutoras e semicondutoras, o uso dessas como materiais eletródicos, principalmente como sensores voltamétricos é pouco explorado. São somente relatados os trabalhos de Godoy e colaboradores (2016) na detecção de acetaminofen e Silva e colaboradores (2022), na detecção simultânea de antioxidantes (GODOY *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2022). Até então, não há estudos que avaliem cerâmicas modificadas com metais para tal finalidade. Logo, novos trabalhos que avaliem a produção de novos sensores voltamétricos para a detecção de diferentes moléculas a partir de materiais cerâmicos modificados com metais (SiOC/M) se faz necessário.

Estes materiais podem ser investigados como sensores voltamétricos na detecção de diversas moléculas de interesse como fungicidas, fármacos e antioxidantes. Um grupo de moléculas que tem seu uso cada vez mais presente, seja em atividades de construção civil e até mesmo em atividades ilegais, e necessitam de novos materiais sensíveis e capazes de detectá-los são os explosivos, como 2,4,6-trinitrotolueno.

O presente trabalho avaliou a influência da adição de fonte externa de

hidrocarbonetos e diferentes cloretos metálicos como agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas em polímeros precursores com excesso de carbono pirolisados a 800, 1100 e 1400 °C e as potencialidades destes para serem empregados como materiais eletródicos (sensores voltamétricos) na detecção da molécula de TNT.

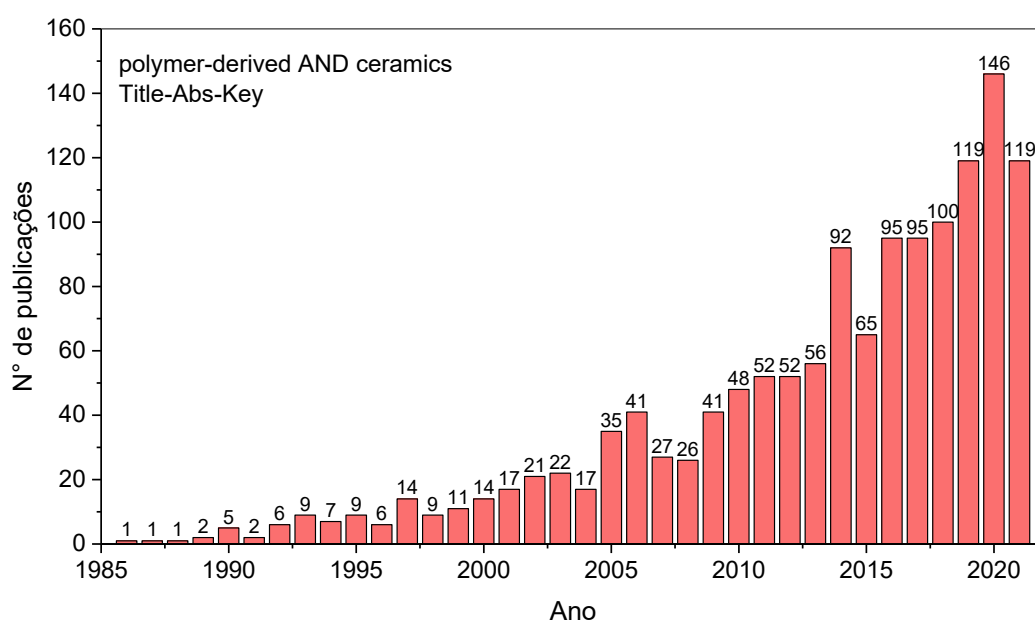
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS (POLYMER-DERIVED CERAMICS = PDCs)

Cerâmicas derivadas de polímeros (*Polymer-derived ceramics*) – PDC – são definidas segundo a IUPAC como materiais cerâmicos obtidos a partir de um precursor polimérico, sendo este um polímero híbrido (orgânico-inorgânico) ou metalorgânico, livre de aditivos. Estes precursores são submetidos a processo térmico em temperaturas superiores a 400 °C, em atmosfera controlada, obtendo-se como produto, material cerâmico com composição definida e microestrutura organizada com domínios cristalinos (ALEMÁN *et al.*, 2007; MERA & IONESCU, 2019).

O número de trabalhos empregando polímeros precursores na obtenção de cerâmicas avançadas cresceu consideravelmente pelo advento de tecnologias para as técnicas de caracterização e ampliação dos campos de aplicação (IONESCU, 2012). Em pesquisa na plataforma Scopus® foi verificado crescimento exponencial no número de trabalhos relacionando o termo *polymer-derived AND ceramics* desde 1986 até os dias atuais, totalizando 1383 trabalhos. A Figura 1 apresenta a distribuição de publicações ao longo dos anos.

Figura 1 – Resultado de pesquisa na plataforma Scopus, utilizando o termo *polymer-derived AND ceramics* de 1986 até o dia 15 de setembro de 2021.



Fonte: a própria autora.

Os primeiros estudos sobre a decomposição térmica de polímero no preparo de materiais cerâmicos foram publicados por Fritz & Raabe em 1956 (FRITZ & RAABE, 1956), seguido por Ainger & Herbert na década de 60 com uso de polifosfazenos na obtenção de materiais não porosos de P-N (AINGER & HERBERT, 1960). Ainda nesta década, Weyer patenteou o processo para obtenção de materiais cerâmicos a partir de precursores específicos (WEYER, 1960; MERA & IONESCU, 2019).

Destacam-se dois trabalhos de importância para o advento das PDCs: o primeiro de Chantrell e Popper (CHANTRELL & POPPER, 1995), que sugeriram que a pirólise controlada de polímeros inorgânicos na obtenção de materiais cerâmicos avançados era promissora (MERA & IONESCU, 2019; SCHIAVON *et al.*, 2015). O segundo de Yajima e colaboradores (YAJIMA *et al.*, 1978), que desenvolveram e otimizaram a produção de fibras de carbetto de silício (SiC) por meio da pirólise controlada de poli(dimetilsilano) (BARROSO *et al.*, 2019).

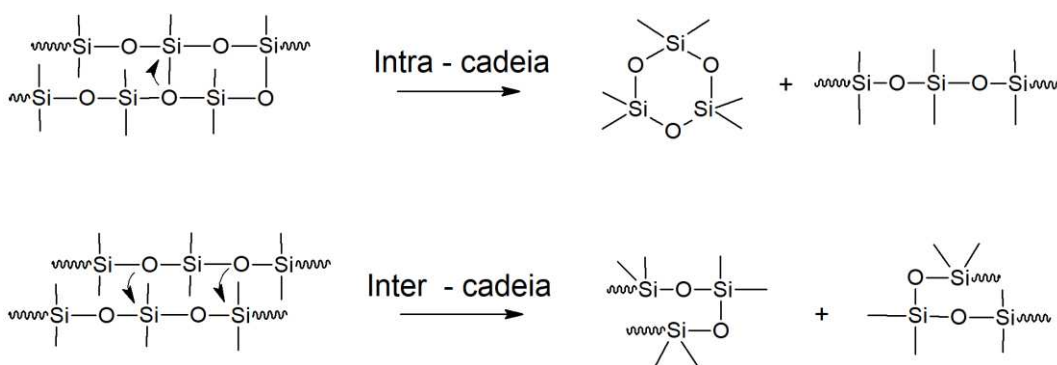
A pirólise de polímeros precursores é uma rota de obtenção relativamente simples e dentre suas características estão obtenção de cerâmicas de alta pureza, estruturalmente homogêneas, visto que podem ser obtidas a partir de precursores líquidos, de formas e tamanhos variados, como monolitos, fibras, pós (KIM *et al.*, 2015; YASTRENSKI, *et al.*, 2019). Outro aspecto importante é que a composição e as propriedades dos materiais cerâmicos finais podem ser ajustadas e idealizadas em função do polímero precursor empregado (SCHIAVON *et al.*, 2015). Como exemplos pode-se citar a obtenção de materiais cerâmicos com melhores propriedades elétricas a partir da pirólise de polímeros com alto teor de carbono (LU, ERB & LIU, 2016).

2.2 POLISSILOXANOS NA OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE SIOC

Os polissiloxanos ou siliconas são uma das principais classes de polímeros inorgânicos empregados na obtenção de PDCs. Esta classe é importante, pois pode ser utilizada como precursora de fonte única na obtenção de cerâmicas de sistemas ternários Si-O-C (STABLER *et al.*, 2018a). Estruturalmente, apresentam como unidade de repetição a ligação siloxano (Si-O-Si), com grupos laterais diversificados, como CH₃, C₆H₆ e átomos de hidrogênio. A Figura 2 esquematiza a estrutura química geral de um polissiloxano linear.

relatada até 350-400 °C (JOVANOVIC *et al.*, 1998; SEGATELLI, 2008). Entretanto, quando polissiloxanos lineares são submetidos a tratamentos em temperaturas superiores a 400 °C, em atmosfera inerte, podem sofrer reações de redistribuições inter ou intra-cadeias das ligações Si-O-Si/Si-O-Si ou ataques nucleofílicos nas ligações terminais Si-OH. Estes rearranjos levam à formação de oligômeros voláteis de baixa massa molar, por meio do mecanismo de termodespolimerização, como pode ser observado na Figura 3 (MUTIN, 1999).

Figura 3 – Reações de termodespolimerização em polissiloxanos lineares.



Fonte: Adaptado de Mutin (1999).

Schiavon e colaboradores (2002) verificaram a relação entre os parâmetros cinéticos envolvidos na obtenção de polímeros com arquiteturas moleculares distintas de polissiloxanos e como diferentes graus de reticulação podem favorecer ou não o mecanismo de termodespolimerização. Foram preparados quatro polímeros precursores com arquiteturas moleculares distintas, utilizando os monômeros cíclicos 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano (D₄H), 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano (D₄Vi), polímero linear poli(hidrometilssiloxano) (PHMS), poli(dimetilssiloxano) com terminações vinílicas (PDMS-Vi), e aminopropiltrióxissilano (APS) e polibisfenol A-co-epicloridrina (PBFE) em diferentes proporções. Estes quatro polímeros precursores foram comparados em termos de arquitetura e composição com polímero linear obtido a partir de poli(dimetilssiloxano) com terminações hidroxilas (PDMS-OH). Os autores observaram que para o polímero obtido somente a partir de (PDMS-OH), as reações de troca começaram próximas a 200 °C envolvendo esqueleto de Si-O, com participação dos grupos terminais silanóis (Si-OH) e que a energia de ativação envolvida era metade da energia da ligação Si-

O. Logo, os autores sugerem que o processo é governado por aspectos cinéticos e que a estrutura pode contribuir. Contudo, para os polímeros com diferentes graus de reticulação, notou-se que aqueles com maiores densidades de reticulação, eram mais resistentes termicamente devido às respectivas arquiteturas que dificultavam a eliminação de grupos terminais, como também a promoção da termodespolimerização.

Belot e colaboradores (1992) investigaram como diferentes resinas de polissiloxanos foram afetadas pela termodespolimerização na faixa de 150 a 1200 °C. De maneira resumida, os pesquisadores verificaram que dependendo da composição das resinas, diferentes ligações como Si-H, Si-C, Si-O, poderiam estar envolvidas nas reações de troca, o que acarretava a perda de diferentes espécies de organossilanos (BELOT *et al.*, 1992).

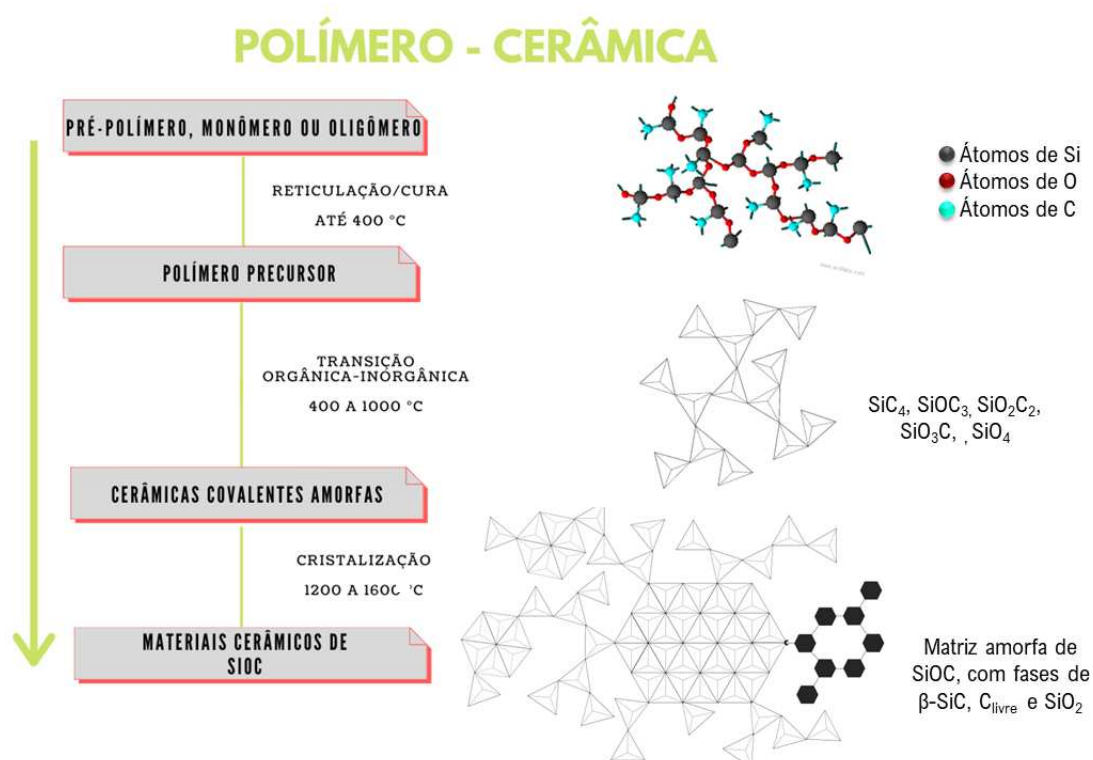
Logo, para que os polissiloxanos sejam considerados adequados como precursores de cerâmicas de SiOC, é necessário promover a reticulação/cura das cadeias poliméricas previamente ao processo de obtenção do material cerâmico.

2.3 MATERIAIS CERÂMICOS DE SiOC – PROCESSO DE OBTENÇÃO

2.3.1 Conversão polímero-cerâmica amorfa

O processo de conversão polímero-cerâmica apresenta 3 etapas principais, incluindo reticulação/cura, transição orgânica-inorgânica e processo de cristalização, esquematizadas na Figura 4 (BAWANE *et al.*, 2019; NARISAWA *et al.*, 2015).

Figura 4 – Esquema representativo para o processo de conversão polímero-cerâmica para PDCs baseadas em SiOC.



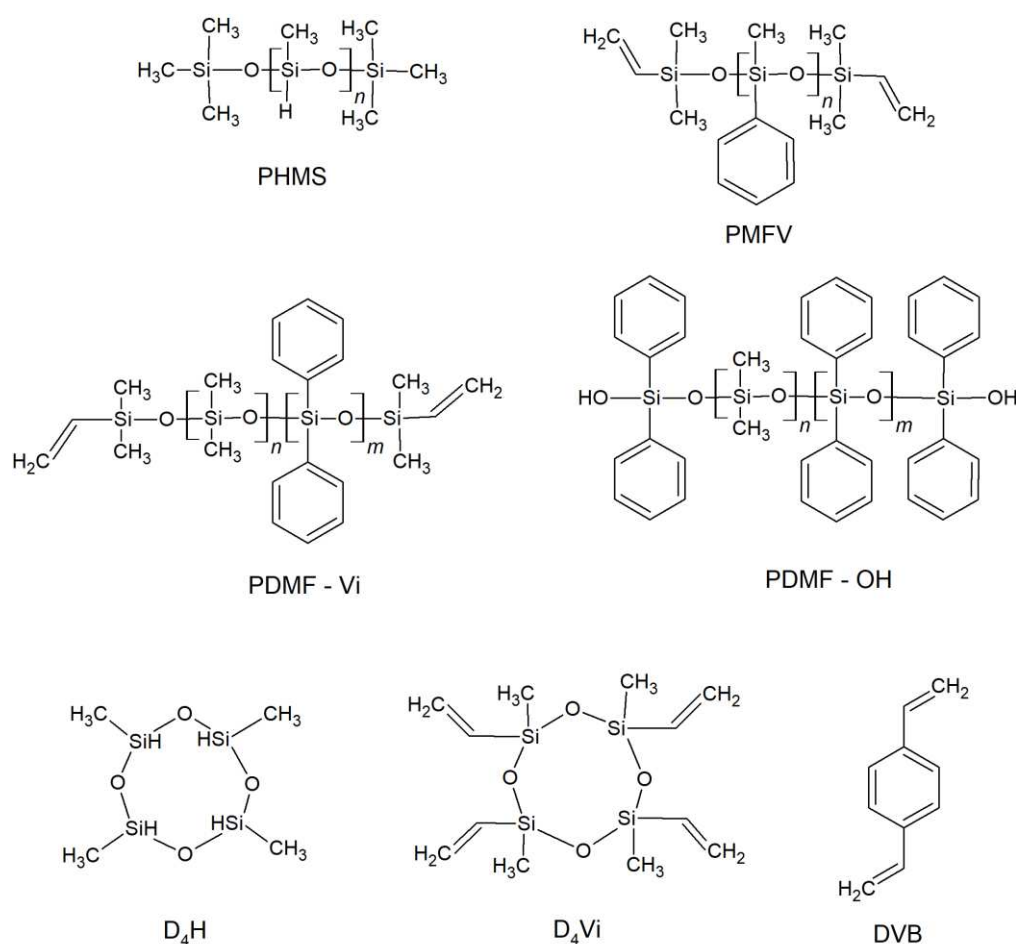
Fonte: a própria autora.

A primeira etapa desse processo, já mencionada, é a reticulação/cura, que ocorre até aproximadamente 400 °C, na qual o pré-polímero, monômero ou oligômero na presença ou não de reticulante é convertido em polímero termofixo orgânico-inorgânico, podendo ser obtido por diferentes reações. Esta etapa é importante, pois minimiza a ocorrência de reações de redistribuição durante o processo de pirólise, resultando em maior rendimento cerâmico (MERA *et al.*, 2015; PANTANO, SINGH & ZHANG, 1999).

A etapa de reticulação/cura, depende dos componentes que serão funcionalizados e/ou adicionados ao polissiloxano para a formação de polímero termofixo. Diferentes componentes podem ser utilizados, sendo necessário que os envolvidos na etapa sejam líquidos reticuláveis, sólidos curáveis e/ou fundíveis, por exemplo, pré-polímeros fluidos poli(hidrometilssiloxano) (PHMS), poli(metilfenilssiloxano) com terminações vinílicas (PMFV), copolímeros como poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações vinílicas (PDMF-VI) e poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações hidroxilas (PDMF-OH) monômeros como 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D₄H) e 2,4,6,8-tetrametil-

2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano (D4Vi) e agentes reticulantes como divinilbenzeno (DVB) (COLOMBO *et al.*, 2010; HOURLIER *et al.*, 2017; ERB & LU, 2018a; SEGATELLI *et al.*, 2021a). Esta etapa é governada pela interação entre os grupos reativos envolvidos. Abaixo, na Figura 5, são mostradas as estruturas dos reagentes citados.

Figura 5 - Estruturas de poli(hidrometilssiloxano) (PHMS), poli(metilfenilssiloxano) com terminações vinílicas (PMFV), poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações vinílicas (PDMF-Vi) e poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações hidroxilas (PDMF-OH), 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4H) e 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano (D4Vi) e divinilbenzeno (DVB).



Fonte: Própria autora.

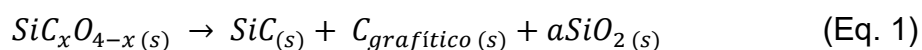
A reação de hidrossililação é bem estabelecida na literatura para reticulação/cura de polímeros precursores e posterior obtenção de materiais cerâmicos de SiOC. Esta rota pode proporcionar o emprego de polissiloxanos com diferentes arquiteturas moleculares, além de possibilitar a adição de carbono ligado

covalentemente a rede polimérica. Além disso, esta reação não envolve a liberação de subprodutos, ocasionando menor contração volumétrica em comparação por exemplo a cura por policondensação (BLUM, MACQUEEN & KLEEBE, 2005; FORTUNIAK *et al.*, 2016; WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2022).

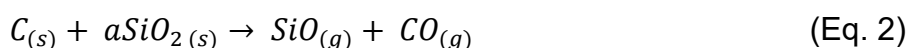
Na sequência, o polímero precursor formado é submetido à pirólise em atmosfera controlada podendo esta ser N₂, NH₃, CO₂, argônio, ar + H₂O (BAWANE *et al.*, 2019). Na faixa de 400 a 800 °C, podendo se estender até aproximadamente 1000 °C, ocorre a transição orgânica-inorgânica. Nesta etapa é evidenciada a termólise e evolução de metano e etano, gás hidrogênio e a redistribuição de sítios tetraédricos de silício (BAWANE, ERB & LU, 2019). A clivagem de ligações C-H, Si-C e Si-O, gera material amorfo constituído de SiOC e uma fase de carbono residual (C_{livre}). Os materiais obtidos nesta faixa de temperatura denominam-se como cerâmicas covalentes amorfas (IONESCU; KLEEBE & RIEDEL, 2012; MUTIN, 1999).

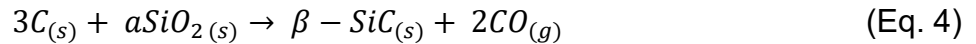
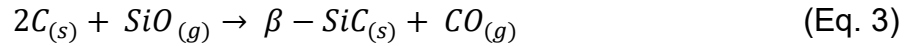
2.3.2 Processo de cristalização em materiais cerâmicos SiOC

O processo de cristalização de materiais cerâmicos de SiOC ocorre em temperaturas superiores a 1200 °C por meio de duas reações principais. Na primeira, conhecida como separação de fases, a matriz amorfa de SiOC em temperaturas próximas a 1200-1250 °C por meio de sucessivos rearranjos, se degrada em domínios de carbeto de silício (β-SiC), carbono grafitico (C_{grafítico}) e sílica amorfa (a-SiO₂), como é apresentado na equação 1 (MERA *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2014).

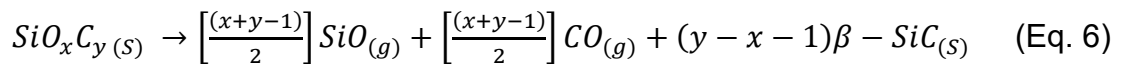
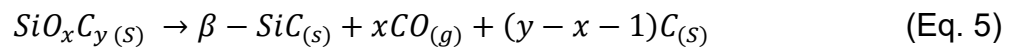


Acima de 1200 °C ocorre também a reação de carborredução, na qual a fase amorfa de SiO₂ sofre redução térmica pela fase de C_{livre}, ocasionando a precipitação de domínios de β-SiC e volatizando CO como demonstrado nas reações parciais (equações 2, 3) e na equação global 4 (IASTRENSKI *et al.*, 2019; IONESCU, KLEEBE & RIEDEL, 2012).



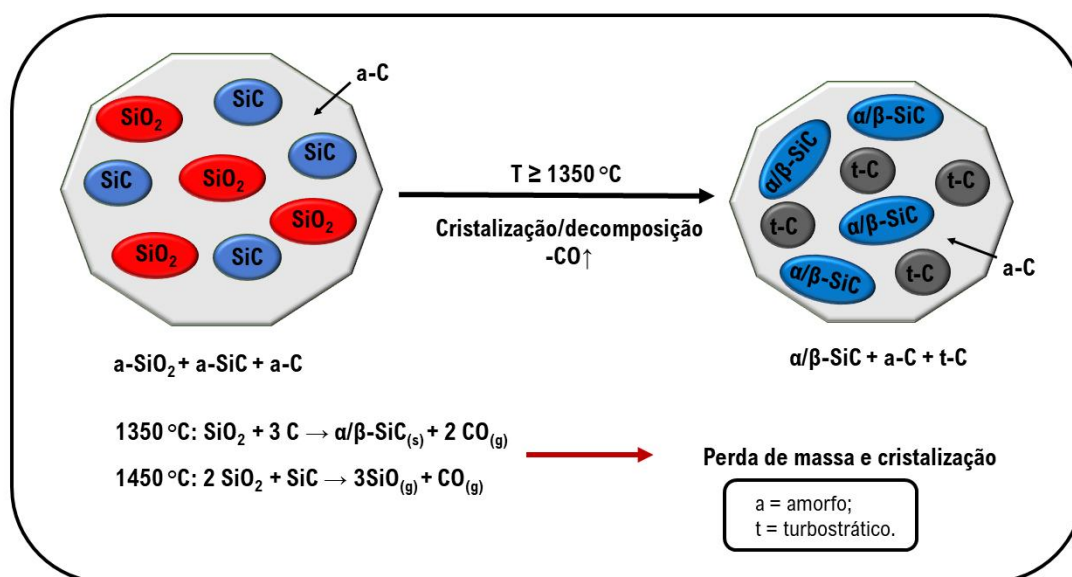


Entretanto, os produtos da carborredução podem diversificar dependendo do teor de carbono presente na matriz cerâmica, dado que se este for alto, (SiO_xC_y no qual $y > 1 + x$) ocorre a formação de β -SiC, uma fase de carbono e a liberação de CO (equação 5). Contudo, caso o teor de carbono seja baixo ($y < 1 + x$), ocorre a formação de β -SiC, porém a perda de CO e SiO (equação 6) (MUTIN, 1999).



Mera & Ionescu (2019) em uma nova revisão da literatura, detalharam o processo de cristalização de materiais cerâmicos SiOC, indicando que antes da ocorrência desse, a matriz passa por um processo de separação de fases em SiO_2 , C e SiC. Somente em temperaturas iguais ou superiores a 1350 °C ocorreria a reação de carborredução e, conseqüentemente, perda de massa. Além disso, os autores indicaram que após este processo, em temperaturas superiores a 1400 °C, um processo paralelo pode ocorrer, em que a fase de sílica não consumida durante a carborredução, reage com a fase SiC, gerando CO e SiO e, conseqüentemente, aumentando a contração volumétrica do material cerâmico. A Figura 6 ilustra o processo descrito pelos autores (MERA & IONESCU, 2019).

Figura 6 – Esquema ilustrativo para o processo de cristalização em materiais SiOC descrito por Mera & Ionescu (2019).



Fonte: Adaptado de Mera & Ionescu (2019).

Como apontado por Saha & Raj (2007) a composição inicial do polímero precursor influencia diretamente no processo de cristalização da matriz SiOC.

Dibanjo e colaboradores (2010) investigaram a influência da arquitetura molecular do polímero precursor na microestrutura do material cerâmico final. Dois sistemas, um cíclico formado a partir do monômero 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D₄H) e outro linear de poli(hidrometilssiloxano) (PHMS) foram sintetizados via hidrossililação empregando como agente reticulante, divinilbenzeno (DVB). O sistema linear apresentou estrutura do tipo “escada” (um anel aromático ligado a dois átomos de silício), independente da proporção de DVB, com pouca possibilidade da ocorrência de auto polimerização das cadeias de DVB. A estrutura cíclica era baseada em ciclos de tetrassiloxanos nas quais as pontes entre os átomos de silício podiam ser formadas por mais de um anel aromático, indicando que possivelmente a auto polimerização fosse favorecida. Pela análise de XRD, observou-se que para PHMS/DVB o processo de separação de fases a 1400 °C gerou nanodomínios de β-SiC, C_{grafite} e uma fase amorfa estável de SiO₂. Para D₄H/DVB, além dos nanodomínios de β-SiC, C_{grafite} ocorreu a cristalização parcial de SiO₂ em cristobalita, associada à arquitetura molecular dos polímeros precursores utilizados

(DIBANDJO *et al.*, 2010).

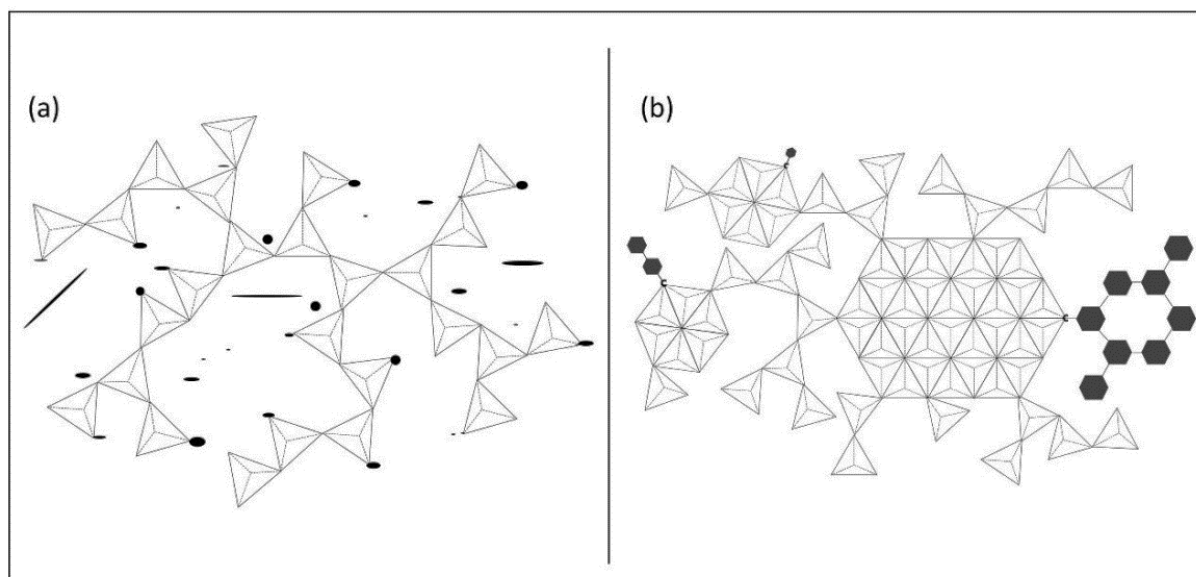
Logo, aspectos relacionados à seleção dos constituintes, arquitetura molecular que este possuirá (WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017), condições de pirólise como razão de aquecimento/resfriamento, atmosfera e temperatura (BAWANE, ERB & LU, 2019; DUAN & MA, 2012; DUAN, MA & CHEN, 2013; YANG *et al.*, 2020) são fatores que devem ser considerados na obtenção de materiais cerâmicos dado que, estes aspectos também influenciam no processo de cristalização.

2.4 FASE DE CARBONO LIVRE – INFLUÊNCIAS

A formação da fase de C_{livre} em sistemas SiOC deve-se a presença de excesso de átomos de carbono, fazendo com que a estequiometria seja representada por $SiO_{2(1-x)}C_x + yC_{livre}$, na qual $x+y$ é a quantidade total de carbono no material (LU & ERB, 2018). A matriz metaestável de oxicarbeto de silício é formada por tetraedros de silício com composição variando entre SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , $SiOC_3$ e SiC_4 , na qual os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3 , enquanto átomos com hibridização sp^2 majoritariamente estão segregados na matriz como uma fase de carbono “livre” (IONESCU, KLEEBE & RIEDEL, 2012).

A Figura 7 apresenta um esquema representativo da matriz cerâmica SiOC com a formação da fase de C_{livre} .

Figura 7 – Esquema representativo da matriz cerâmica de SiOC contendo a fase de C_{livre} formada durante a etapa de pirólise, obtida em temperaturas 800-1000 °C (a) e em T > 1350 °C (b).



Fonte: a própria autora.

A estrutura dos materiais de partida empregados na obtenção do polímero precursor, a presença de grupos orgânicos e sua reatividade com os demais substituintes são fatores importantes para obtenção da fase de C_{livre} (DUAN, MA & CHEN, 2013; HOURLIER *et al.*, 2017; IONESCU, KLEEBE & RIEDEL, 2012; STABLER *et al.*, 2016). O favorecimento para formação da fase de C_{livre} ocorre pela adição de carbono ao polímero precursor, por duas vias: pela adição de fases carbonáceas e/ou pela adição de carbono ligado covalentemente durante a reação de síntese do polímero precursor (GODOY & SEGATELLI, 2015; SILVA *et al.*, 2020; SZYMANSKI *et al.*, 2019).

São relatados na literatura a adição de nanoplaquetas de grafeno (SUJITH *et al.*, 2018), óxido de grafeno reduzido (SEGATELLI *et al.*, 2021a), *carbon black* (SILVA *et al.*, 2020), carvão ativado (GODOY *et al.*, 2016), nanofibras de carbono (MAZO *et al.*, 2018; SOKOLOWSKI *et al.*, 2021), nanotubos de carbono (MONI *et al.*, 2017). A adição de fases carbonáceas na obtenção de materiais de SiOC, de maneira geral favorece a formação da fase de C_{livre}, e quando associado a temperaturas de pirólises maiores (acima de 1350 °C) também intensifica a formação e crescimento da fase de SiC.

Como citado anteriormente, outra via para a incorporação de maiores

teores de carbono ao polímero precursor e conseqüentemente ao material final é durante a reação de síntese, pela adição de carbono, ligando-o à rede polimérica covalentemente, sendo os polímeros híbridos orgânicos-inorgânicos uma rota promissora (BARROSO *et al.*, 2019).

Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos obtidos via reação de poli(hidrometilssiloxano) (PHMS) e divinilbenzeno (DVB) são um dos sistemas mais utilizados para estudar polímeros precursores com carbono ligado covalentemente à rede polimérica (BLUM, MACQUEEN & KLEEBE, 2005; GODOY & SEGATELLI, 2015). O carbono presente nos grupos metil provenientes de PHMS, nas terminações vinílicas e nos anéis aromáticos de DVB, atribuem ao material cerâmico de SiOC a presença de fase de C_{livre} . Esta fase pode conter fragmentos de redes de grafeno, na forma de carbono turbostrático, como também intensificar a formação da fase de β -SiC em temperaturas superiores a 1200 °C (BLUM, MACQUEEN & KLEEBE, 2005; DIBANDJO *et al.*, 2012; GREGORI *et al.*, 2006). A intensificação da formação das fases de C_{livre} e β -SiC em materiais cerâmicos SiOC é adequada visando a aplicação destes como materiais eletródicos, uma vez que são fases eletricamente ativas.

2.5 SISTEMA PHMS/DVB

Polímeros precursores PHMS/DVB são obtidos via reação de hidrossililação entre as ligações reativas Si-H de PHMS e as terminações vinílicas de DVB, em sua maioria, catalisada por complexos de $Pt^{(0)}$, sem a formação de subprodutos dando origem a materiais poliméricos com alto grau de reticulação (GODOY & SEGATELLI, 2015).

Devido ao alto grau de reticulação no momento de síntese, a possibilidade de adição de excesso de carbono ligado covalentemente ao polímero precursor, impacta diretamente na formação de C_{livre} e de β -SiC. A utilização deste sistema na obtenção de materiais cerâmicos de SiOC foi objeto de estudo para diversos autores. Trabalhos relatam a investigação do efeito da proporção entre PHMS e DVB e temperatura de pirólise (LU, ERB & LIU, 2016; SASIKUMAR *et al.*, 2018; GREENOUGH *et al.*, 2021) assim como, as propriedades dos materiais resultantes (PRADEEP *et al.*, 2015; DIBANJO *et al.*, 2012; SZYMANSKI *et al.*, 2019).

Blum, MacQueen & Kleebe (2005) estudaram a constituição do sistema PHMS/DVB utilizando diferentes proporções em massa de DVB (20; 40; 60 e

85%) e a estabilidade das matrizes cerâmicas quando submetidas a temperaturas de 1200 e 1450 °C. Os autores verificaram que com o aumento da proporção de DVB ocorreu diminuição da densidade dos materiais SiOC quando comparados na mesma temperatura e aumento com maiores temperaturas de pirólise. Nos materiais com maiores proporções de DVB, ocorreu melhor distribuição de carbono na matriz e observou-se a formação de domínios de $C_{\text{gráfico}}$. Adicionalmente, foi observada a formação de SiC cristalino somente em 1450 °C (BLUM, MACQUEEN & KLEEBE, 2005).

Kleebe & Blum (2008) estudaram o excesso de DVB no sistema (60% em massa) obtido a 1000 °C com tratamento térmico adicional a 1450 °C por 1 hora, para avaliar a evolução das fases durante o processo de pirólise, com destaque para a fase de C_{livre} . O tratamento térmico adicional no material ocasionou diversos rearranjos moleculares, resultando em nanoestrutura com a formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático com crescimento por empilhamento de camadas de grafeno. Apesar do alto conteúdo de carbono da amostra, a reação de carborredução foi suprimida, levando à formação de nanocristais de SiC somente próximos às bordas das camadas de carbono. Este material apresentou nanoestrutura global constituída de domínios de SiO_2 envolvidos por carbono que estavam conectados a nanocristais de SiC. A microestrutura com fases ordenadas desta maneira, é responsável pelo comportamento viscoelástico em alta temperatura. Os autores ainda relatam que a evolução estrutural não foi devido à arquitetura do polímero precursor, mas o resultado de rearranjos moleculares durante o tratamento térmico (KLEEBE & BLUM, 2008).

Lu, Erb & Liu (2016) investigaram as condutividades elétricas e térmicas de sistema compostos por PHMS e proporções distintas de DVB (0, 20, 40, 60 e 80% em massa) obtidos a 1200, 1300 e 1400 °C. Foi observado, que o conteúdo da fase de carbono deveria ser considerado um fator importante para as condutividades térmicas e elétricas dos materiais de SiOC. Contudo, a ocorrência da separação de fases e a formação de uma rede de percolação de carbono também teriam importância para estas propriedades. Quando associadas a diferentes temperaturas de pirólise com alta proporção de carbono, ocorreu formação de uma fase de C_{livre} mais organizada e materiais com maior condutividade elétrica. Atrelado a este fato, está uma mudança estrutural na fase de carbono residual do material cerâmico, com a transformação de domínios de carbono sp^3 para sp^2 (LU, ERB & LIU,

2016).

Dibanjo e colaboradores (2012) investigaram a aplicação de materiais cerâmicos derivados do sistema PHMS/DVB como materiais anódicos para baterias de íons lítio. Os materiais produzidos a partir do sistema PHMS/DVB em diferentes proporções (10 e 200% em massa de DVB) e pirolisados a 1400 °C apresentaram nanoestruturas com domínios ricos em SiC, carbono e SiO₂, sendo esta última removida majoritariamente com tratamento químico com solução de HF. Ambos os materiais pós-tratados, quimicamente, mostraram-se mais promissores, apresentando melhor resposta de estabilidade após 30 ciclos de carga e descarga. Foi verificado também, alta capacidade de carga de primeiro ciclo seguida de descargas significativamente mais baixas. Considerando somente a fase ativa para armazenamento de lítio, o material com 200% de DVB pós-tratado com HF, poderia armazenar cerca de o dobro da quantidade de lítio (até ~723 mAh g⁻¹) quando comparada a materiais à base de grafite (DIBANJO *et al.*, 2012).

Greenough e colaboradores (2021) investigaram diferentes razões na síntese de sistemas PHMS/DVB pirolisados em temperaturas baixas/intermediárias (700/900 °C) e as potencialidades das propriedades elétricas para serem empregados como sistemas mecânicos microelétricos (MEMS) e ânodos para baterias de lítio. Os autores verificaram que o aumento da temperatura de pirólise e do teor de carbono nos materiais, ocasionou aumento na condutividade elétrica, tornando o material SiOC um semicondutor devido à adição de carbono (GREENOUGH *et al.*, 2021).

Diferentes variáveis relacionadas com o sistema PHMS/DVB, passaram a ser investigadas, como a adição de cargas. Segatelli e colaboradores (2009) estudaram a adição de acetato de níquel(II) ao polímero precursor. Nos materiais cerâmicos obtidos a 1500 °C, as partículas de Ni dispersas por toda a matriz que produziram fios em alta quantidade com morfologias retas. Quando caracterizados, estes fios apresentaram Si e O distribuídos por toda estrutura em sua camada externa. Os autores concluíram que a presença de acetato de níquel(II) induziu a formação de nanofios de maneira eficaz na matriz cerâmica, além de favorecer a formação da fase de SiC.

Logo, adição sais metálicos à sistema PHMS/DVB é uma alternativa viável para induzir a formação de estruturas nos materiais cerâmicos, como nanofios, além de favorecer processos de cristalização de fases como de SiC.

2.6 FORMAÇÃO DE MICRO/NANOESTRUTURAS A PARTIR DO USO DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A pirólise assistida por catalisador metálico inglês *Catalyst Assisted Pyrolysis* (CAP) é uma rota que induz a formação de micro/nanoestruturas de diferentes composições pela presença de agentes catalíticos metálicos durante o processo de transição orgânica-inorgânica, em materiais cerâmicos via deposição química de vapor (CVD) (PEREIRA *et al.*, 2015; TERRY *et al.*, 2011).

Chemical vapour deposition (CVD) é o termo empregado para reações heterogêneas, nas quais os produtos sejam estes sólidos e/ou voláteis são formados a partir de reações do precursor, e os produtos sólidos obtidos são depositados em cima do substrato. Logo, o método CVD envolve reações de decomposição térmica com difusão de um precursor, seja gasoso ou volátil, catalisada por nanopartículas de metais de transição. Estas serviram como sítios de nucleação para o início do crescimento das nanoestruturas por meio do mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) (BRUKH & MITRA, 2006; JOSELEVICH & LIEBER, 2002). O crescimento de nanoestruturas por essa rota pode acontecer em ampla faixa de temperatura podendo ser de 500 a 1200 °C, dado que esta é ajustável de acordo com o tipo de precursor, estrutura do catalisador e força de interação metal-substrato (YAN & YIBO *et al.*, 2015).

O mecanismo VLS foi proposto inicialmente por Wagner e Ellis (1694) para explicar a formação de *whiskers* de silício. De acordo com os autores, a partícula metálica do catalisador teria como papel formar uma gota no substrato na qual este seria o local favorecido pela interface sólido-líquido para a deposição dos compostos na fase vapor (WAGNER; ELLIS, 1964). Quando essa partícula estivesse supersaturada da fase vapor, o crescimento da nanoestrutura seria iniciado pela precipitação dos átomos de silício a partir da gota (JOURDAIN & BICHARA, 2013).

Além do mecanismo VLS, para nucleação e crescimento de estruturas, este processo pode ocorrer via mecanismo VS (vapor-sólido), no qual a fase gasosa formada pela decomposição de espécies e evolução de gases, precipitam na matriz formando as nanoestruturas sem a necessidade um ponto de nucleação como uma gota metálica (LI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2013)

Logo, a adição de sais metálicos durante a síntese de polímeros precursores para obtenção de materiais cerâmicos SiOC via pirólise é atrativa, dado que, estes podem atuar como indutores na formação de estruturas nas escalas micro

e nanométricas, além de favorecer processos de cristalização. No trabalho de Schmaltz e colaboradores (2011), foram obtidos nanotubos de carbono de paredes múltiplas em materiais cerâmicos de SiCN empregando diferentes metais como catalisadores (SCHMALZ *et al.*, 2011).

Dentre os metais empregados na indução da formação de nanoestruturas em materiais cerâmicos, destacam-se os de transição como cobalto, ferro e níquel. Com orbitais de semipreenchidos, estes metais podem atuar como catalisadores em ambientes redutores como atmosferas de pirólise (YANG & LU., 2021). Apresentam alta atividade catalítica na formação de ligações C-C, favorecendo a nucleação de nanotubos de carbono e a formação de aglomerados de carbono turbostrático (PEREIRA *et al.*, 2015; SEGATELLI *et al.*, 2014).

Vakifahmetoglu e colaboradores (2010a) e Vakifahmetoglu e colaboradores (2010b) avaliaram a influência que cloretos de cobalto(II) e ferro(II) teriam na formação de nanoestruturas em matrizes cerâmicas obtidas a partir da pirólise de poli(metilfenilsilsesquioxano) com adição de azodicarboamida como agente formador de poros, em atmosferas de Ar e N₂. Em ambos os estudos, ocorreu a formação de nanofios de Si₃N₄ e SiC nas temperaturas de 1300, 1350 e 1400 °C em atmosfera de N₂ e Ar, respectivamente. Entretanto, foram observadas diferenças quanto distribuição, quantidade e diâmetro dos fios, atribuídos ao processamento do material e estrutura do catalisador. A quantidade de fios produzida aumentou proporcionalmente com o aumento da temperatura de 1300 para 1400 °C. Quanto aos catalisadores, Co foi mais eficaz, pois apresentou grande quantidade de nanofios mais longos e finos quando comparados aos obtidos nos materiais contendo Fe. Os autores indicaram que os materiais produzidos podem ser promissores em aplicações como captura de (nano)partículas, adsorção de gás ou catálise (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b).

Mantzel e colaboradores (2014) compararam o processo de pirólise de poli(metil-fenilsilsesquioxano) com e sem a adição de 4% em massa de acetato de níquel(II) em 850 e 1050 °C. Foi observada a presença de NTCs em ambos os materiais e que estes permaneceram mesmo após processo de sinterização FAST (matriz de grafite contendo a amostra na forma de pó, atm de argônio com pressão de 5 hPa nas temperaturas de 1400 e 1600 °C por 3 minutos). Outro aspecto importante verificado, foi que a dureza média dos materiais obtidos a 1050 °C que continham NTCs era maior quando comparada aos sem adição de acetato de níquel(II),

demonstrando que a formação *in situ* contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais finais (MANTZEL *et al.*, 2014).

Yang & Lu (2021) investigaram o processo de grafitização em materiais cerâmicos pela adição de 2% em massa de cloretos de Co, Fe e Ni(II). A adição dos diferentes metais de transição induziu a formação de silicetos metálicos, β -SiC, $C_{\text{grafítico}}$. Com relação a evolução da fase de carbono a ordem de atividade catalítica foi de Fe>Co>Ni. Adicionalmente, a reação de separação de fases foi mais dominante que a reação de carborredução em sistema SiOC/M quando M = Ni, Co e Fe. Por fim, os autores indicaram que dentre as possíveis aplicações, está a utilização de materiais SiOC/M em catálise heterogênea e magnética (YANG & LU, 2021).

A obtenção de nanoestruturas em materiais cerâmicos é associada ao processo de CAP. Fatores como arquitetura molecular e composição do polímero precursor, estrutura do catalisador metálico, adição de fonte externa de hidrocarbonetos e condições de processamento de pirólise também interferem na indução e composição de nanoestruturas. Como consequência, os materiais cerâmicos resultantes podem apresentar microestruturas complexas, impactando diretamente nas possíveis aplicações.

2.7 UTILIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE SiOC COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS

Conforme mencionado anteriormente, a presença de fases condutoras e semicondutoras em cerâmicas de SiOC torna estas promissoras para serem empregadas como materiais eletródicos. Entretanto, apesar do potencial são escassos os trabalhos publicados visando a aplicação utilizando materiais de SiOC como sensores voltamétricos (GODOY *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2022).

Godoy e colaboradores (2016) sintetizaram o sistema PHMS/DVB em proporções molares 70:30 e 30:70 com e sem adição de 3% massa de carvão ativado (CA). O objetivo era melhorar e intensificar a formação de fases condutoras e semicondutoras, C_{grafite} e β -SiC e avaliar aplicação destes como sensores voltamétricos para detecção de acetaminofeno. O material SiOC obtido em 1500 °C a partir do sistema com excesso de DVB e adição de CA, apresentou maior organização da fase de C_{livre} , fase de SiC mais efetiva, como também ocorreu a formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Dentre os materiais produzidos, este apresentou maior área eletroativa e melhor desempenho na detecção do

acetaminofen, quando comparados aos demais materiais cerâmicos e ao eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Logo, estes demonstraram-se promissores para serem empregados como sensores voltamétricos na detecção da molécula de interesse (GODOY *et al.*, 2016).

Silva e colaboradores (2022) avaliaram cerâmicas de SiOC produzidas a partir de polímeros precursores com diferentes arquiteturas moleculares e quantidades de carbono pirolisados a 1000 e 1500 °C como sensores voltamétricos na detecção de antioxidantes terc-butilhidroquinona (TBHQ) e hidroxianisol butilado (BHA). Foram sintetizados, inicialmente 3 polímeros precursores, sendo o primeiro obtida pela reação da silicona poli(dimetilssiloxano-co-difenilssiloxano) com terminações hidroxilas (PDMF-OH) e bisfenol A. O segundo sintetizado via polimerização do monômero 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4Vi), e o terceiro obtido via reação de hidrossililação entre poli(hidrometilssiloxano) (PHMS) e divinilbenzeno (DVB). Devido às arquiteturas moleculares distintas, os materiais cerâmicos apresentaram diferenças com relação aos processos de cristalização e grafitação. Contudo, os autores destacam que os materiais cerâmicos obtidos em 1000, 1500 °C a partir da pirólise do sistema PHMS/DVB (C3_1000 e C3_1500), se mostraram promissores na detecção simultânea de TBHQ e BHA. Contudo C3_1500 apresentou melhor separação entre os picos de oxidação e maior valor de corrente de pico anódico quando comparado a C3_1000 e ao eletrodo CV. Os autores indicaram que a melhor organização da fase de carbono que o material apresentou e maior concentração de sítios ácidos contribuíram para a melhor resposta eletroquímica obtida.

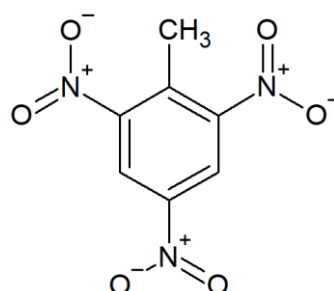
Logo, se faz necessário mais estudos que elucidem o potencial e o comportamento de cerâmicas SiOC como sensores voltamétricos, principalmente SiOC modificadas com metais (SiOC/M), dado que não há relatos na literatura sobre tal investigação. O emprego de materiais de SiOC como materiais eletródicos, principalmente como sensores voltamétricos, visa aumentar o tempo de vida útil de eletrodos, visto que apresentam boa estabilidade química, uma vez que as fases eletroativas presentes estão embebidas na matriz estável quimicamente. Nesta condição, estão “protegidas” de esfoliação durante os ciclos eletroquímicos. Outra característica importante é com relação a passivação do eletrodo confeccionado com material cerâmico, uma vez que eletrodos como de pasta de grafite, CV pode ocorrer passivação da superfície, o que não foi observado até então nos trabalhos publicados

por Godoy e colaboradores (2016) e Silva e colaboradores (2022). Ainda, pode-se mencionar a simplicidade no preparo de eletrodos confeccionados com materiais cerâmicos de SiOC, uma vez que podem ser obtidos a partir da produção de pastas entre o material cerâmico e um agente aglutinante.

2.7.1 2,4,6-Trinitrotolueno

O 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) é empregado em larga escala como material explosivo em processos de demolição, atividades militares e em atividades ilegais e terroristas (TRACHIOTI *et al.*, 2020; ZHANG, MA & WANG, 2020). Em sua maioria, materiais explosivos decompõem-se após a detonação, contudo, resíduos ainda permanecem e caso estes não sejam removidos corretamente e completamente, podem causar danos a organismos vivos e ao meio ambiente (ZHANG, MA & WANG, 2020). A Figura 8 apresenta a estrutura da molécula de TNT.

Figura 8 – Estrutura química da molécula 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT).



Fonte: a própria autora.

Os principais métodos para detecção e quantificação de TNT, assim como de outros compostos explosivos semelhantes como dinitrotolueno e mononitrotolueno são os espectroscópicos como FTIR (LEAHY-HOPPA, FITCH, & OSIANDER, 2009), Raman (JAMIL *et al.*, 2015), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente - OES, (FUJIYAMA-NOVAK *et al.*, 2009), espectroscopia de quebra induzida por laser – LIBS (WANG *et al.*, 2012) e cromatográficos (HALASZ *et al.*, 2002; GAURAV, MALIK & RAI, 2009). Entretanto, estes demandam preparos de amostras elaborados, possuem altos custos para serem realizados e o tempo de análise é relativamente longo.

Os métodos eletroquímicos associados a técnicas eletroanalíticas são

uma alternativa viável e cada vez mais estudados para a determinação de TNT. Logo, o desenvolvimento de materiais que permitam uma melhor da detecção da molécula, são extremamente importantes. Existem trabalhos relatando o emprego de eletrodos baseados em carbono vítreo (CV) modificado (LIMA *et al.*, 2019), filme de nanocompósito de óxido de grafeno e nanotubos de carbono suportado em eletrodo de diamante dopado com boro (CASTRO *et al.*, 2018), polímeros impressos molecularmente (MIPs) como eletrodos de pasta (ALIZADEH *et al.*, 2019), entre outros (ZHANG *et al.*, 2006). Entretanto, não há estudos com materiais cerâmicos de SiOC até o momento, tão pouco com SiOC/M.

O emprego de cerâmicas SiOC/M se torna uma alternativa interessante para obtenção de eletrodos na detecção de TNT, pois ligações Si-O podem interagir fortemente com moléculas que possuem grupos nitro, formando ligações de hidrogênio na interface eletrodo-solução (TAO & LI, 2007). Além disso, a presença de nanopartículas metálicas pode favorecer a capacidade catalítica dos eletrodos, melhorando a sensibilidade para detecção de explosivos (LI, LI & CHEN, 2019).

Logo, a partir da crescente utilização de explosivos em diversas atividades, e a necessidade do desenvolvimento de materiais que melhor detectem esta molécula, e pelo uso de cerâmicas SiOC como materiais eletródicos, principalmente como sensores voltamétricos ser pouco explorado, os materiais cerâmicos produzidos neste trabalho foram avaliados na detecção da molécula de TNT.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter cerâmicas de oxycarbeto de silício modificadas com metais de transição (SiOC/M) a partir da pirólise controlada de polímeros precursores em diferentes temperaturas, caracterizá-los e avaliar as potencialidades destes como materiais eletródicos (sensores voltamétricos) na detecção da molécula 2,4,6-Trinitrotolueno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar polímeros precursores constituídos de poli(hidrometilssiloxano) e divinilbenzeno (PHMS/DVB) na proporção 40/60% em massa respectivamente, na presença e/ou ausência de polietileno (PE) atuando como fonte externa de hidrocarbonetos e de cloretos metálicos como $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas;
 - Caracterizar os polímeros precursores pelas técnicas de ATR FT-IR, TGA, Espectroscopia de reflectância difusa e SEM;
 - Obter materiais cerâmicos por meio de pirólise controlada em atmosfera inerte de argônio nas temperaturas de 800, 1100 e 1400 °C;
 - Caracterizar os materiais cerâmicos por meio das técnicas de ATR FT-IR, XRD, Fisiossorção de gás N_2 a 77K, Raman, SEM-EDS, XPS;
 - Avaliar o efeito de diferentes temperaturas de pirólise e da adição dos cloretos metálicos, como também de polietileno nas propriedades estruturais, texturais, morfológicas dos materiais cerâmicos obtidos;
 - Avaliar as potencialidades das cerâmicas obtidas a 1400 °C como materiais eletródicos por voltametria cíclica na detecção da molécula 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e comparar com eletrodo comercial de carbono vítreo (CV);
 - Correlacionar o desempenho eletroquímico com a estrutura e características das cerâmicas produzidas.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros precursores foram a silicona poli(hidrometilssiloxano) PHMS - $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, com massa molar média de $\sim 2450 \text{ g mol}^{-1}$, densidade de $1,006 \text{ g cm}^3$, e o agente reticulante divinilbenzeno 80% DVB - $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2))_n$, com massa molar de $130,19 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,914 \text{ g cm}^3$. O catalisador da reação de hidrossililação consiste em solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano de platina⁽⁰⁾ - $(\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt})$ em poli(dimetilssiloxano) com terminações vinílicas, com massa molar de $381,48 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,98 \text{ g cm}^3$. Polietileno de alta massa molar (PE) - $([\text{CH}_2\text{CH}_2]_n)$, com massa molar média na faixa de $3 \times 10^6 - 6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, foi utilizado como fonte externa de hidrocarbonetos. Os agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas foram cloreto de cobalto(II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de ferro(II) tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de níquel(II) hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os reagentes listados são de procedência Sigma-Aldrich Co. Ltda, São Paulo – SP, com exceção de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, proveniente da Vetec Química Fina Ltda, São Paulo – SP.

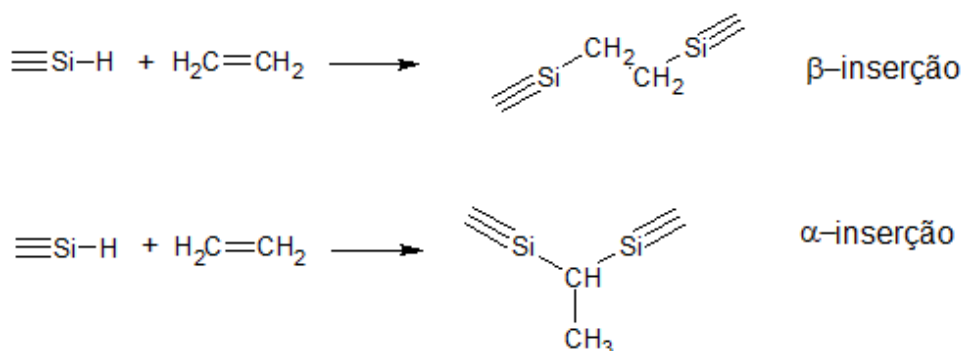
4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

A escolha dos materiais de partida PHMS/DVB se baseou nos relatos da literatura que indicam que a adição de carbono ligado covalentemente à rede pré-cerâmica faz com que o polímero precursor resultante tenha carbono em excesso. Quando submetido ao processo de pirólise, a transição orgânica-inorgânica do polímero precursor, como também a degradação de eventuais moléculas de DVB não reticuladas promovem a formação da fase de C_{livre} , podendo conter fragmentos de grafeno, o que poderia ser favorável para propriedades elétricas (HOURLIER *et al.*, 2017; KLEEBE & BLUM, 2008).

Os diferentes polímeros precursores foram preparados via reação de hidrossililação. O mecanismo para ocorrência da reação foi o proposto por Clark & Harrod (1961) no qual por meio da formação da ligação Si-C_x-Si, podem ser adicionados 1 ou 2 átomos de carbono, dependendo da posição de inserção como

apresentado na Figura 9, entretanto a inserção na posição β é mais frequente (CLARK & HARROD, 1961; SOUSA *et al.*, 2013).

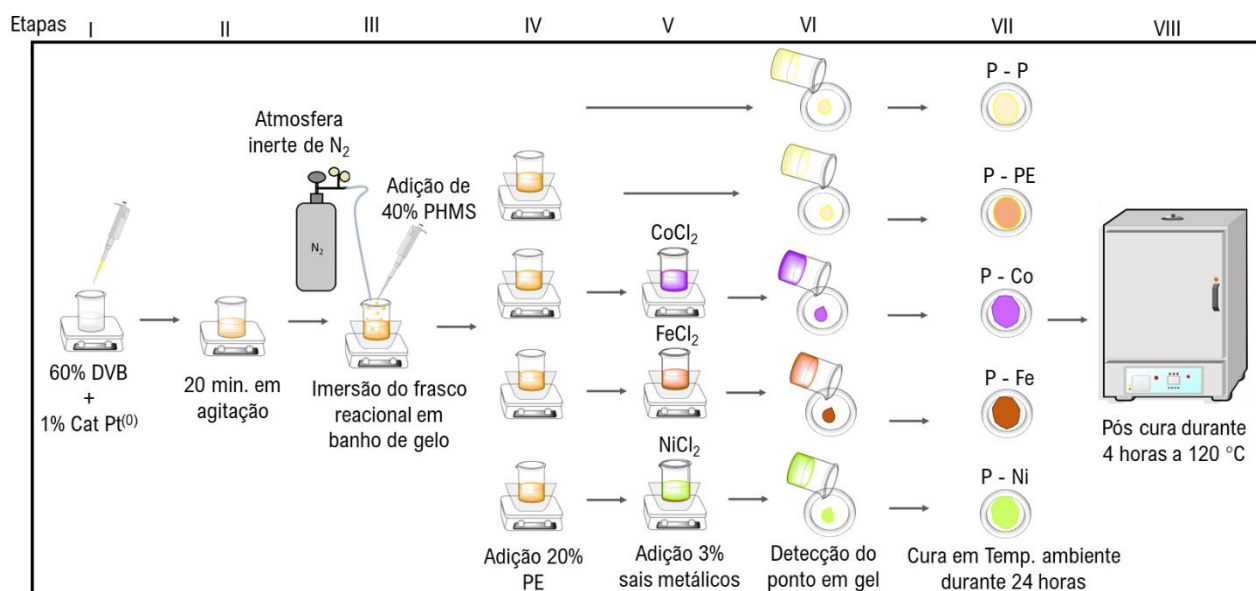
Figura 9 – Inserção das posições α e β para os átomos de carbono durante a reação de hidrossililação à ligação Si-H.



Fonte: a própria autora.

A Figura 10 apresenta o esquema representativo do processo de síntese comum para todos os polímeros.

Figura 10 – Esquema representativo do processo de síntese para obtenção dos polímeros precursores.



Fonte: a própria autora.

4.2.1 Preparação do polímero precursor puro (PHMS/DVB)

A preparação do polímero precursor puro foi iniciada pela definição da massa total de polímero a ser sintetizado e todas as proporções adicionadas foram com relação a esta massa. A etapa I consistiu da adição de 60% em massa de DVB e 1% de catalisador de Pt⁽⁰⁾ durante cerca de 20 minutos. Na sequência, o frasco reacional foi colocado em banho de gelo para diminuir a cinética da reação e sob atmosfera inerte de gás N₂ para assegurar que as terminações reativas do PHMS não reagissem. Adicionou-se 40% em massa de PHMS para realização da reação de hidrossililação. Finalizada adição, o frasco reacional foi retirado do banho de gelo e da atmosfera de gás N₂ e mantido sob agitação constante até detecção do aumento da viscosidade da mistura (ponto em gel), quando então foi transferida para o molde de Teflon®. O polímero precursor puro foi submetido à etapa de cura em temperatura ambiente durante 24 horas e pós-curado em estufa a 120 °C durante 5 horas, resultando no polímero P – P.

4.2.2 Preparação do polímero precursor contendo PE (PHMS/DVB/PE)

O intuito da adição de PE foi para que mediante a degradação servir como fonte externa de hidrocarbonetos e favorecer a formação da fase de C_{livre}. Logo, foi necessário do emprego de polímero orgânico (PE), que apresenta degradação em temperatura dentro da faixa de transição orgânica-inorgânica, o que contribui na formação de voláteis.

Com relação à proporção em massa escolhida 20%, esta baseou-se em trabalhos como o de Pereira e colaboradores (2015). A adição conjunta de PE + acetato de cobalto(II) em combinação com 2 altas temperatura (1000 e 1500 °C), intensificou a formação de fases de natureza condutora e semicondutoras como C_{grafítico} e β-SiC respectivamente, por toda a matriz. Além disso, constatou-se que a quantidade adicionada durante a síntese do polímero precursor, originou material cerâmico com porosidade quando comparado ao puro (AE puro a 1500 °C = 74,8 m². g⁻¹ e AE contendo PE = 210,2 m². g⁻¹ (PEREIRA *et al.*, 2015).

A preparação do polímero precursor contendo PE foi realizada via reação de hidrossililação, na mesma proporção em massa PHMS/DVB, como descrito anteriormente para P – P. Finalizada adição de PHMS, o frasco reacional foi retirado

da atmosfera de gás N_2 e adicionou-se 20% em massa de PE. O polímero precursor obtido foi submetido à etapa de cura em temperatura e pós-cura nas mesmas condições descritas para P – P. O polímero obtido foi denominado P – PE.

4.2.3 Preparação dos polímeros precursores contendo PE e cloretos metálicos (PHMS/DVB/PE + $CoCl_2/FeCl_2/NiCl_2$)

A adição de cloretos metálicos durante a síntese dos polímeros precursores baseou-se no princípio da CAP (*Catalyst Assisted Pyrolysis*), que tem como intuito a obtenção e crescimento de nanoestruturas *in situ* nas matrizes cerâmicas. De maneira conjunta, a adição de PE a estes polímeros precursores, teve como objetivo inserir uma fonte de hidrocarbonetos e favorecer a formação da fase de C_{livre} e SiC.

A escolha dos sais de cobalto, ferro e níquel(II), está relacionada à atividade catalítica destes metais na CAP (PEREIRA *et al.*, 2015, SEGATELLI *et al.*, 2009; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a; e VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b; PENG *et al.*, 2017; TERRY *et al.*, 2011). Optou-se pela proporção em massa adicionada ser de 3%, baseado nos resultados obtidos por Vakifahmetoglu e colaboradores com cloretos de cobalto e ferro(II), e por não haver estudos na literatura até então avaliando a atuação de Cloreto de níquel(II) no processo CAP (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b).

A preparação dos 3 polímeros precursores contendo PE e cloretos metálicos ($CoCl_2/FeCl_2/NiCl_2$) simultaneamente, ocorreu via reação de hidrossililação seguindo a mesma proporção em massa entre PHMS/DVB descrita para P – P. Finalizada adição de PHMS, o frasco reacional foi retirado da atmosfera de gás N_2 e, então, adicionou-se 20% em massa de PE e 3% em massa dos cloretos metálicos (previamente seco em estufa). Completada esta nova adição, o frasco foi retirado do banho de gelo e mantido sob agitação constante até detecção do aumento da viscosidade da mistura. Os polímeros precursores contendo PE + cloretos metálicos foram submetidos às etapas de cura e pós-cura como descrito anteriormente. Os polímeros precursores resultantes foram denominados P – Co, P – Fe e P – Ni.

4.3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SiOC

Para obtenção dos materiais cerâmicos, os polímeros precursores foram submetidos à pirólise controlada em forno de alta temperatura (EDG – equipamentos e controle LTDA – modelo: F1800-SINTER- 10P) adaptado com tubo de alumina, em atmosfera inerte de argônio em 3 temperaturas distintas. As programações para as pirólises são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Programação utilizada nas pirólises para obtenção dos materiais cerâmicos de SiOC.

Rampa de aquecimento	Razão de aquecimento	Patamar isotérmico	Razão de resfriamento
25 a 800 °C			
25 a 1100 °C	2 °C min ⁻¹	60 min	3 °C min ⁻¹
25 a 1400 °C			

Fonte: a própria autora.

As temperaturas de pirólises foram selecionadas a fim de avaliar as matrizes cerâmicas formadas em 3 diferentes estágios: a 800 °C, quando o processo de conversão polímero-cerâmica não estaria finalizado. Os rearranjos dos sítios tetraédricos de silício e a formação inicial de C_{livre}, dado que nesta temperatura a fase de carbono residual estaria presente como nanodomínios de C finamente distribuídos na matriz. Em 1100 °C, quando o processo de mineralização estaria finalizado e o processo de cristalização poderia estar apresentando indícios iniciais de ocorrência. E, por fim 1400 °C, quando o processo de cristalização estaria em evidência, com a formação de nanodomínios cristalinos de C_{Grafitico}, SiC, pelas reações de separação de fases e carborredução (NARISAWA *et al.*, 2015). Associado às temperaturas de pirólise, optou-se por razões de aquecimento/resfriamento baixas de 2 e 3 °C min⁻¹ respectivamente, para evitar minimizar trincas e rachaduras.

Ainda foram realizadas pirólises a 1400 °C dos polímeros precursores contendo PE + cloretos metálicos, contudo, empregando razões de aquecimento/resfriamento altas de 10 °C min⁻¹, para investigar o tempo de pirólise na formação e crescimento de sílica cristobalita.

Após a obtenção dos materiais cerâmicos nas diferentes temperaturas e antes da realização da etapa de caracterização, parte de todos foram

maceradas e peneiradas em malha de 150 e abertura de 106 μm para controle do tamanho de partículas (Bertel – Indústria Metalúrgica Ltda)

4.4 CÓDIGOS DE IDENTIFICAÇÃO

Os 5 polímeros precursores sintetizados via reação de hidrossililação foram submetidos ao aquecimento até 800, 1100 e 1400 °C para obtenção dos respectivos materiais cerâmicos, totalizando 15 amostras. Para auxiliar na identificação dos polímeros precursores optou-se pelo emprego da letra P, enquanto para os materiais cerâmicos, C. As letras minúsculas representam as temperaturas x (800 °C), y (1100 °C) e z (1400 °C). As Tabelas 2 e 3 apresentam os códigos e especifica os constituintes dos polímeros precursores e condições de pirólise, respectivamente na obtenção dos materiais, como descrito nas seções 4.2 e 4.3/4.4.

Tabela 2 – Códigos para os polímeros precursores e descrição com os respectivos constituintes.

Código	Constituintes comuns	Fonte externa de hidrocarbonetos	Agente indutor na formação de micro/nanoestruturas
P – P		-	-
P – PE			-
P – Co	PHMS + DVB	PE	CoCl ₂
P – Fe			FeCl ₂
P – Ni			NiCl ₂

Fonte: a própria autora.

Tabela 3 – Códigos para os materiais cerâmicos.

Polímero precursor	Temperatura de pirólise (°C)			
	800	1100	1400	
P – P	CPx	CPy	CPz	-
P – PE	CPEx	CPEy	CPEz	-
P – Co	CCox	CCoy	CCoz	CCoz_10
P – Fe	CFex	CFey	CFez	CFez_10
P – Ni	CNix	CNiy	CNiz	CNiz_10

Fonte: a própria autora.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização foram empregadas com o intuito de avaliar a efetividade da reação de hidrossililação na síntese dos diferentes polímeros precursores, como também a estabilidade térmica, e a distribuição dos cloretos metálicos nos polímeros. Para os materiais cerâmicos, estas foram utilizadas com o objetivo de investigar as características morfológicas, texturais, estruturais e/ou eletroquímicas frente à adição dos cloretos metálicos e temperaturas de pirólise distintas.

4.5.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier acoplada à refletância total atenuada (ATR FT-IR)

Os espectros de ATR FT-IR foram obtidos em espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Bruker, modelo: Vertex, 70) acoplado ao acessório de refletância total atenuada (Platinum ATR), situado no Laboratório de Química Prebiótica (LQP) na Universidade Estadual de Londrina. Para realização das medidas, o equipamento operou no módulo de transmitância, com janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos polímeros precursores foram realizadas na Universidade Federal Fluminense (UFF), em analisador termogravimétrico (PerkinElmer, modelo: TGA, 4000). Para as medidas foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra por análise. O equipamento operou na faixa de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de gás N_2 de 20 mL min^{-1} .

4.5.3 Difractometria de raios X (XRD)

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas em difratômetro (PANalytical, modelo: X'Pert PRO MPD), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, situado no Laboratório Multiusuários de Difractometria de raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina. Para obtenção dos difratogramas foi aplicada

radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), empregando a técnica de θ - 2θ configurado de acordo com a geometria de Bragg-Brentano. Os difratogramas foram obtidos entre 5 e 80° (2θ), com passo angular de 0,04° e tempo de contagem de 6s em cada ponto.

O tamanho médio de cristalito de SiC (t) dos materiais cerâmicos foi obtido pela equação de Scherrer (Equação 7) (CULLITY & STOCK, 2014).

$$t = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo λ o valor do comprimento de onda da radiação incidida ($\lambda = 0,15406$ nm), β a largura a meia altura em radianos do pico de maior intensidade atribuído à fase que se deseja analisar. O valor de β utilizado foi o corrigido, obtido mediante a diferença entre β da medida e o β referente ao padrão de silício policristalino. e θ a metade do valor de 2θ . A constante K depende da morfologia da partícula em análise e, para o estudo em questão, o valor assumido foi igual a 1, considerando que o cristalito não tem tamanho e formato definidos (COSTA, 2020; LIM, MARKS & ROWLES, 2020).

4.5.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos em espectrômetro confocal Raman (WITec, Alpha300+), localizado no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia (LabESPEC) da Universidade Estadual de Londrina. O equipamento foi operado com laser de Ar ($\lambda = 532$ nm), na janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} . Para melhor visualização das bandas T, D, D' e G, os espectros obtidos foram submetidos à deconvolução e ajuste matemático aplicando função Voigt, visto que esta é uma função que possui a mistura das funções Gaussiana e Lorentziana.

Os tamanhos laterais para *clusters* de carbono nanocristalino (L_a), foram estimados de acordo com a equação 8 (FERRARI & ROBERTSON, 2000).

$$L_a = \sqrt{\frac{A_D/A_G}{C}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo L_a o tamanho lateral médio dos *clusters* de carbono na direção dos planos de grafite (002), $C(\lambda)$ o coeficiente dependente do comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (neste trabalho, para $\lambda = 532 \text{ nm}$, $C = 0,62 \text{ nm}^{-2}$) e A_D/A_G é a razão das áreas integradas para as bandas D e G.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à Espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS)

A investigação da morfologia dos polímeros precursores e materiais cerâmicos foi feita por microscopia eletrônica de varredura, em diferentes localidades. As amostras dos polímeros precursores foram analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi (TECSAN modelo: VEGA3 LMU) com voltagem de aceleração de 7 kV. As amostras foram previamente fraturadas e suportadas em portas amostras com cola de grafite.

Os materiais cerâmicos foram analisados no Laboratório Multiusuários de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) localizado na Universidade Estadual de Londrina. O microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 200) foi operado com voltagem de aceleração de 30 kV. Também foram realizadas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para mapear os elementos presentes. As amostras foram previamente fraturadas e as superfícies dos materiais foram suportadas em porta amostra padrão utilizando fita de carbono. Na sequência foram submetidas ao processo de metalização, sendo recobertas com fina camada de ouro, empregando metalizador (Bal-Tec Sputter Coater, modelo: SCD: 050).

4.5.6 Análise de fisiossorção de gás N_2 a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de gás N_2 a 77 K foram obtidas em analisador (Quantachrome Instruments, modelo: Nova 1200e; versão 11,0), situado no Laboratório Multiusuários da Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram previamente secas sob vácuo a 350 °C por aproximadamente 2 horas. Parâmetros relacionados à porosidade dos materiais foram estimados como área específica (AE), a partir das isotermas de adsorção empregando

o método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (BRAUNAUER; EMMETT & TELLER, 1938). Volume e diâmetro médio de poros foram obtidos pelas isotermas de dessorção empregando o método Barret-Joyner-Halenda (B.H.J.) (BARRETT; JOYNER & HALENDA, 1951), assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados.

4.5.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X foram realizadas em sistema Scienta-Omicron ESCA+, com analisador hemisfério de alto desempenho (EAC-2000) e com fonte monocromática em Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV, em equipamento localizado na Central Multiusuários do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (Central IFSC-USP MULTI). Em porta amostra foi colado fita dupla face de carbono e adicionada a amostra na forma de pó de forma a cobrir toda a fita. Antes da realização das análises, para evitar o carregamento das amostras, é utilizado sistema para neutralização de cargas durante a medida e ocorreu calibração com um dos elementos que foram medidos (carbono), posicionando o sinal em 284,8 eV e realização da correção em energia para todos os outros elementos analisados (Si e O) empregando o software CASA. Os espectros obtidos após as análises foram submetidos à deconvolução no software XPSPEAK® 4.1.

4.5.8 Espectroscopia de refletância difusa

As medidas de espectroscopia de refletância difusa foram realizadas em espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2600, com tela de cristal líquido, controlado por PC e interface USB, localizado no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia (LabESPEC) da Universidade Estadual de Londrina. O equipamento possuía ótica de duplo feixe, faixa de comprimento de onda de 190-1100nm; largura da banda Espectral de 1nm; luz espúria menor que 0,02% (NaI 220nm / NaNO₂ 340nm e menor 1,0 % para KCl 198nm), faixa fotométrica: - 4 ABS + 4ABS e transmitância 0% a 400%. Exatidão de comprimento de onda: +/- 0.1nm (com correção automática); repetibilidade de comprimento de onda: +/- 0.1 nm; estabilidade da linha de base: menor que +/- 0.0003 (700nm) e lâmpadas: Halogênio e Deutério.

4.6 ENSAIOS ELETROANALÍTICOS

4.6.1 Eletrodos de trabalho

Para a realização das medidas voltamétricas, a primeira etapa consistiu na confecção dos eletrodos de trabalho, preparados na forma de pasta entre os materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C, na forma de pó e óleo mineral Nujol®, na proporção em massa (80:20), seguindo a metodologia proposta por Silva (2019) com massa final fixada em 23 mg (SILVA, 2019).

A confecção consistiu na pesagem dos materiais cerâmicos e do óleo mineral, respeitando a proporção $(80:20)_{m/m}$ em placa de Petri, seguida por homogeneização e compactação dos materiais até a formação de pasta. Devidamente compactada, a pasta foi introduzida na cavidade de tubo de Teflon® com área de 0,188 cm². A superfície do eletrodo foi compactada novamente, polida e lavada com água ultrapura. O contato elétrico do eletrodo de trabalho foi feito por meio de tubo de grafite-pasta. A Figura 11 apresenta o esquema da confecção do eletrodo de trabalho.

Figura 11 – Esquema de preparo do eletrodo de trabalho na forma de pasta, consistindo de material cerâmico e óleo mineral Nujol, na proporção 80:20 (cerâmica:nujol).



Fonte: Adaptado de Silva (2019).

4.6.2 Voltametria cíclica

Para avaliar o desempenho dos materiais cerâmicos na detecção da molécula de 2,4,6-trinitrotolueno foram realizadas medidas de voltametria cíclica em potenciostato/galvanostato PalmSens® (Palm Instruments BV, Houten, Netherlands),

situado no Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Materiais (LaEEM) da Universidade Estadual de Londrina.

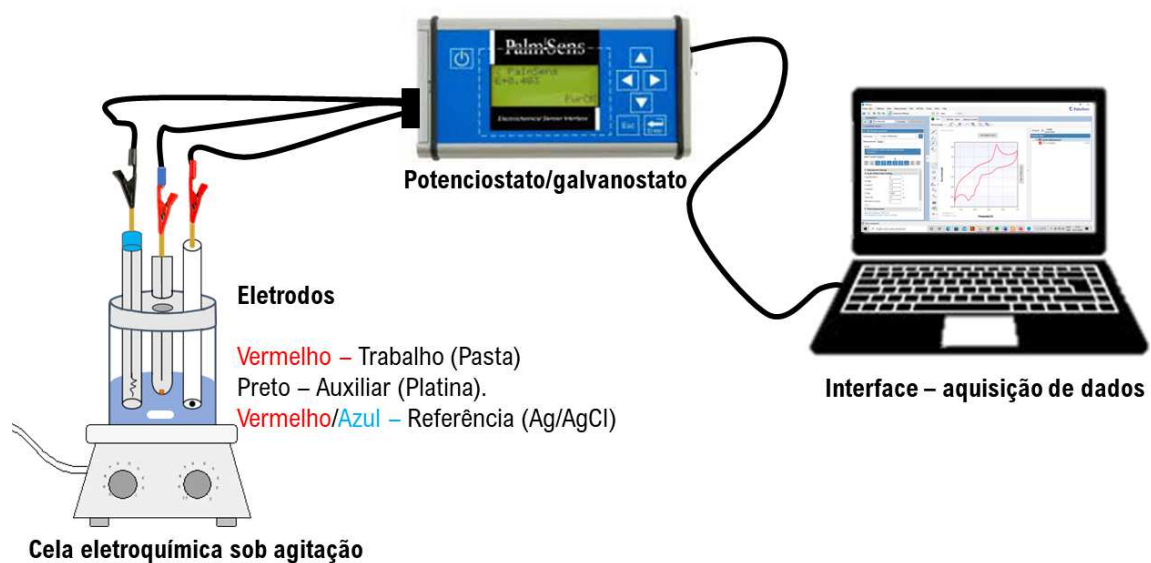
Para a determinação dos valores de áreas eletroativas (A_e) dos eletrodos confeccionados com materiais cerâmicos, foram realizadas medidas de voltametria cíclica com o analito sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ com concentração de 2 mmol L^{-1} na cela, nas velocidades de varredura de 10, 30, 50, 70, 90, 110 e 130 mV s^{-1} com intervalos de 20 mV s^{-1} .

Os experimentos iniciais para avaliar o comportamento voltamétrico da molécula TNT com eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos foram realizados em cela eletroquímica convencional de 10 mL, na qual estavam imersos os eletrodos de trabalho (material cerâmico/óleo mineral), eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e eletrodo auxiliar de platina. As condições experimentais para realização das medidas voltamétricas foram: TNT na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ na cela, solução de $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, pH 2,5, velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e janela de potencial de -1,2 a 1,2 V.

Após as medidas iniciais foram estudados parâmetros externos de análise (pH, eletrólito e concentração de eletrólito) para melhorar o desempenho dos eletrodos de trabalho em termos de ganho de corrente. Para avaliar o pH foi utilizada solução tampão Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ variando de 2 a 8. Após a seleção do melhor valor de pH, foi estudado o eletrólito mais adequado, sendo este estudo feito com tampão BR, acetato e fosfato e solução de KCl , todas em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Por fim, foi avaliada a concentração do eletrólito realizando medidas voltamétricas com tampão BR nas concentrações de 0,01, 0,05, 0,1 e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 12 apresenta o esquema representativo utilizado para realização das medidas voltamétricas.

Figura 12 – Esquema representativo do sistema eletroanalítico utilizado na realização das medidas de voltametria cíclica.



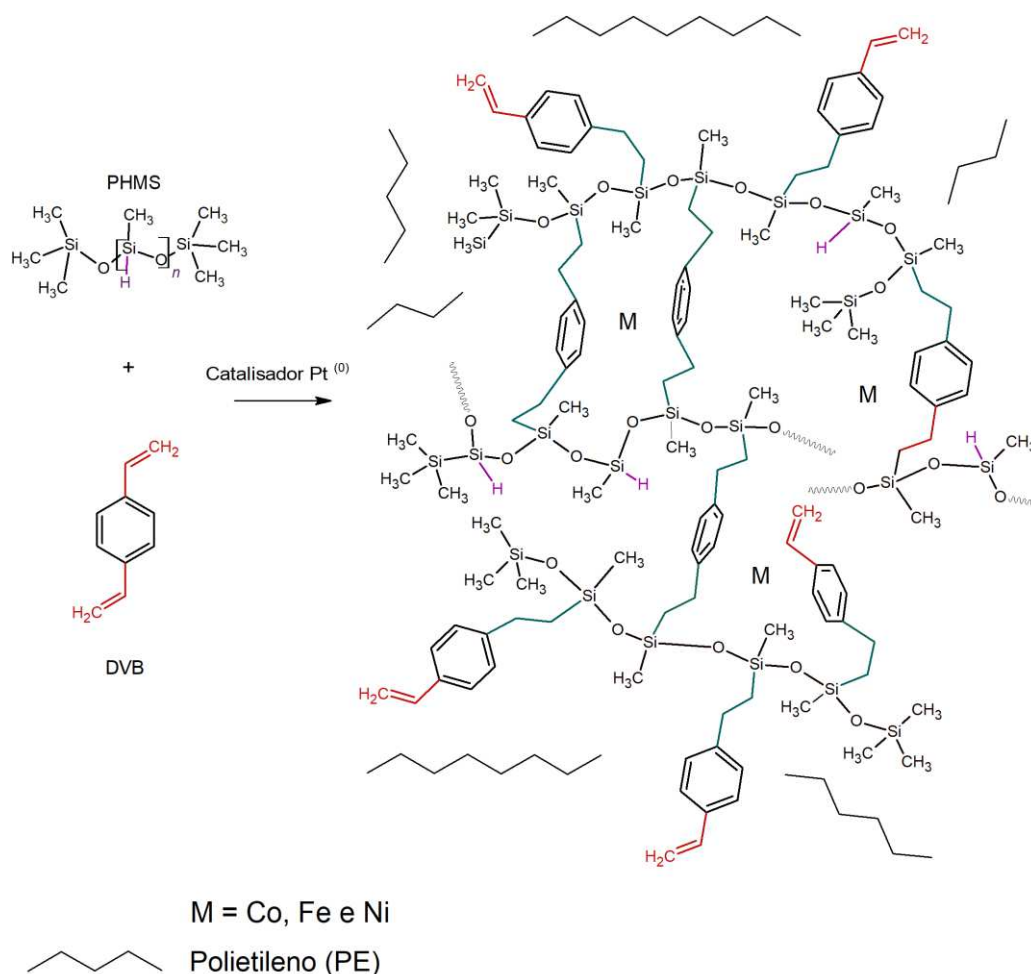
Fonte: a própria autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

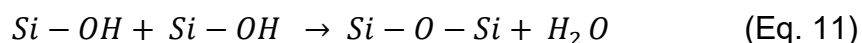
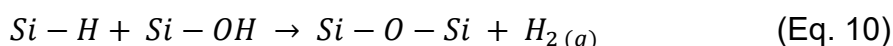
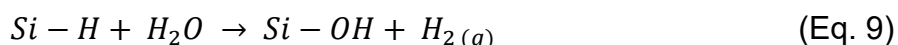
A estrutura idealizada da matriz polimérica para todos os polímeros precursores possui arranjo tridimensional, no qual as cadeias de PHMS estão ligadas à molécula DVB por meio de ligações 1,4-dietilfenileno, via reação de hidrossililação envolvendo as ligações reativas Si-H e as terminações vinílicas, sem a obtenção de subprodutos (GODOY & SEGATELLI, 2015; PEREIRA *et al.*, 2015). A Figura 13 apresenta uma representação esquemática da estrutura idealizada das redes poliméricas.

Figura 13 – Esquema representativo geral para obtenção dos polímeros precursores por via reação de hidrossililação e estrutura idealizada da rede polimérica.



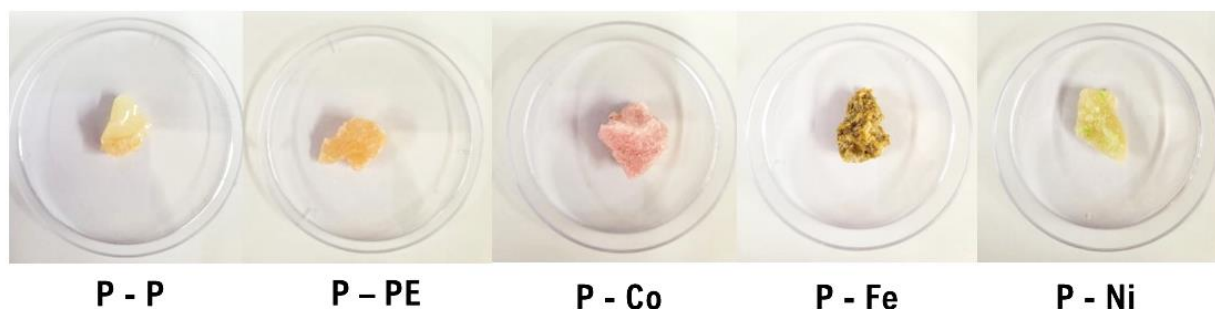
Fonte: a própria autora.

Os processos de cura e pós cura para os polímeros precursores são necessários para assegurar a finalização da reação de hidrossililação, aumentar o rendimento cerâmico e evitar reações adicionais. Mesmo utilizando excesso de DVB (60% em massa), sabe-se que nem todas as ligações reativas reagem e formam novas ligações durante a etapa de síntese. Este processo é importante, pois ligações Si-H residuais podem sofrer desidrogenação paralela e na presença de catalisador reagirem com a umidade relativa do ar e formar grupos silanóis (equação 9), como também ligações siloxano (equação 10). Dependendo da quantidade de grupos silanóis formados, estes podem passar por processo de condensação (equação 11), formando ligações siloxano, as quais atuam como pontes entre as cadeias de PHMS. Desta maneira, o processo de reticulação do polímero precursor é favorecido (BAHLOUL-HOURLIER & DEMPSEY, 2005; GODOY & SEGATELLI, 2015).



A Figura 14 apresenta as imagens dos polímeros precursores obtidos após o processo de pós-cura.

Figura 14 – Imagens dos polímeros precursores, P – P, P – PE, P – Co, P - Fe e P - Ni obtidos após o processo de pós-cura térmica a 120 °C.



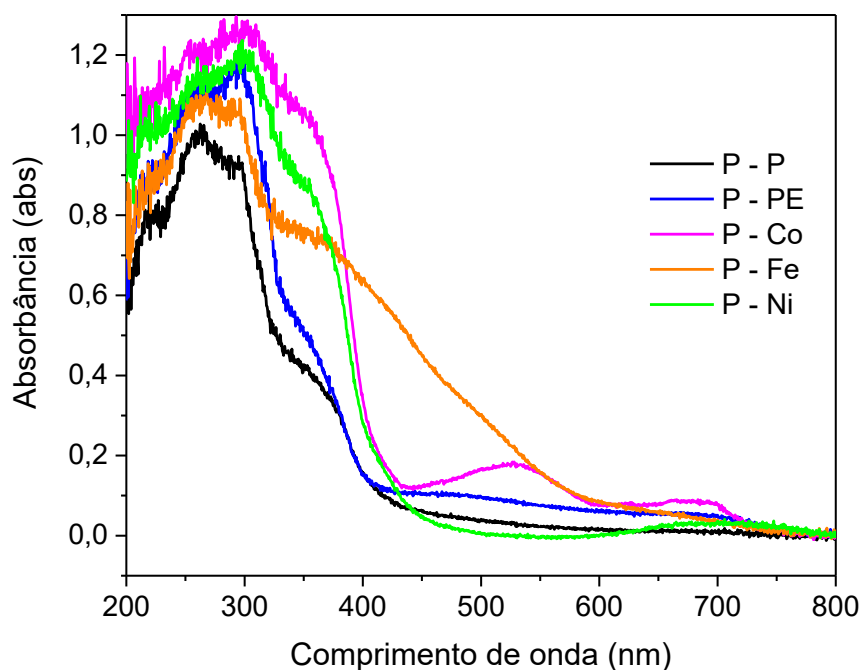
Fonte: a própria autora.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS PRECURSORES

5.2.1 Espectroscopia de refletância difusa

Para auxiliar na caracterização dos polímeros precursores com relação as cores obtidas após os processos de síntese, foram realizadas medidas de espectroscopia de refletância difusa e os espectros obtidos são mostrados na Figura 15.

Figura 15 – Espectros de reflectância difusa para os polímeros precursores, P - P, P – PE, P – Co, P – Fe e P – Ni.



Fonte: a própria autora.

Todos os polímeros apresentaram banda de absorção na região do ultravioleta. Este fato pode ser explicado pela presença de compostos orgânicos como o reticulante DVB em todos os polímeros. Em sistemas contendo compostos orgânicos, as transições envolvem orbitais moleculares formados a partir da combinação de orbitais atômicos, que originam estados eletrônicos conhecidos como HOMO e LUMO. Transições eletrônicas de menor energia ocorrem entre estes estados, e no caso de espécies aromáticas insaturadas como DVB apresentam

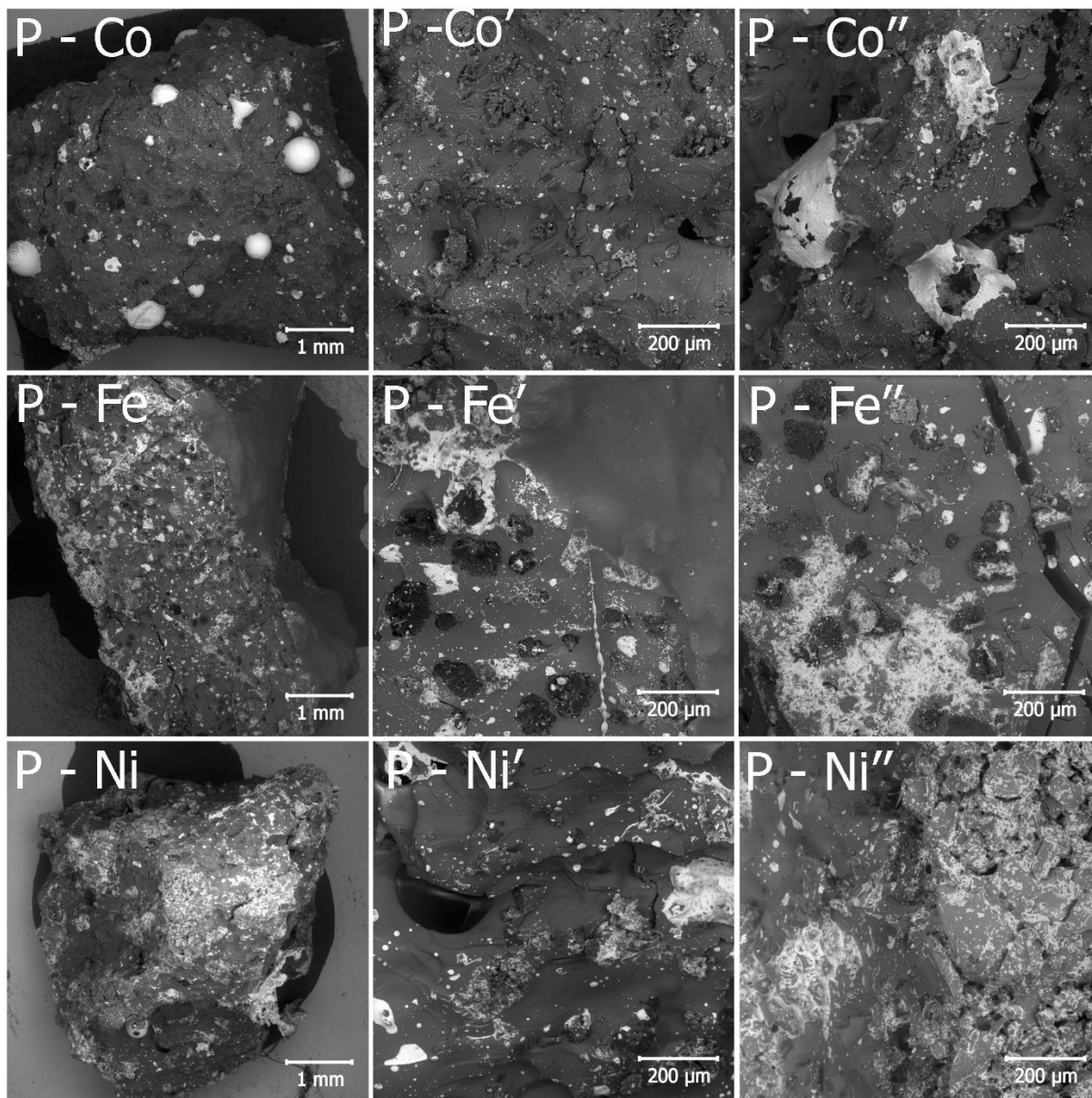
transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do ultravioleta (TOMA, 2016).

A cor dos polímeros precursores foi específica para os constituintes empregados durante a síntese. Para P – Co, a cor foi característica do íon Co^{2+} com ligantes cloros, cuja banda que representa a transição absorve em ~ 526 nm e manifesta a cor complementar violeta (AMPHLETT *et al.*, 2020). Em P – Fe, a região do visível entre 400 e 600 nm não apresenta bandas definidas, somente um pequeno ombro com absorção em ~ 421 nm característico de compostos de Fe^{2+} junto a ligantes cloros, que manifesta cor complementar – laranja escuro (PRZYBYLKI *et al.*, 2001). Por fim, para P – Ni, o íon Ni^{2+} associado a íons cloros, apresentou absorção em ~ 700 nm com a cor complementar manifestada – verde (AMPHLETT *et al.*, 2020; NETSKINA *et al.*, 2020). As cores destes íons são decorrentes das transições de campo ligante que envolvem os orbitais do centro metálico (TOMA, 2016). Outro fato interessante, quanto maior o número de constituintes empregados, ocorreu aumento da opacidade devido à adição de PE e dos cloretos metálicos nos polímeros obtidos quando comparados ao polímero puro (P – P).

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os polímeros precursores contendo os cloretos metálicos foram submetidos a análises de SEM utilizando elétrons retroespalhados, para verificar a distribuição dos metais nas matrizes poliméricas. As imagens de SEM da superfície de fratura dos polímeros são apresentadas na Figura 16.

Figura 16 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos polímeros precursores P - Co, P - Fe e P - Ni.



Fonte: a própria autora.

De maneira geral, na superfície de fratura todos os polímeros apresentaram trincas e rachaduras por toda a matriz. Este aspecto já era esperado, uma vez que, a reação de hidrossililação é considerada relativamente rápida, exotérmica, o que atribui ao material final estas características (CHALK, HARROD, 1965; PUTZIEN, NUYKEN & KÜHN, 2010; TROEGEL & STOHRER, 2011). Além disso, nota-se partículas distribuídas aleatoriamente por todas as matrizes, em algumas outras regiões de maneira mais uniforme (P -Co', P - Fe' e P - Ni'), enquanto em outras, ocorreu acúmulos de sal (P - Co'', P - Fe'' e P- Ni''), indicando que no

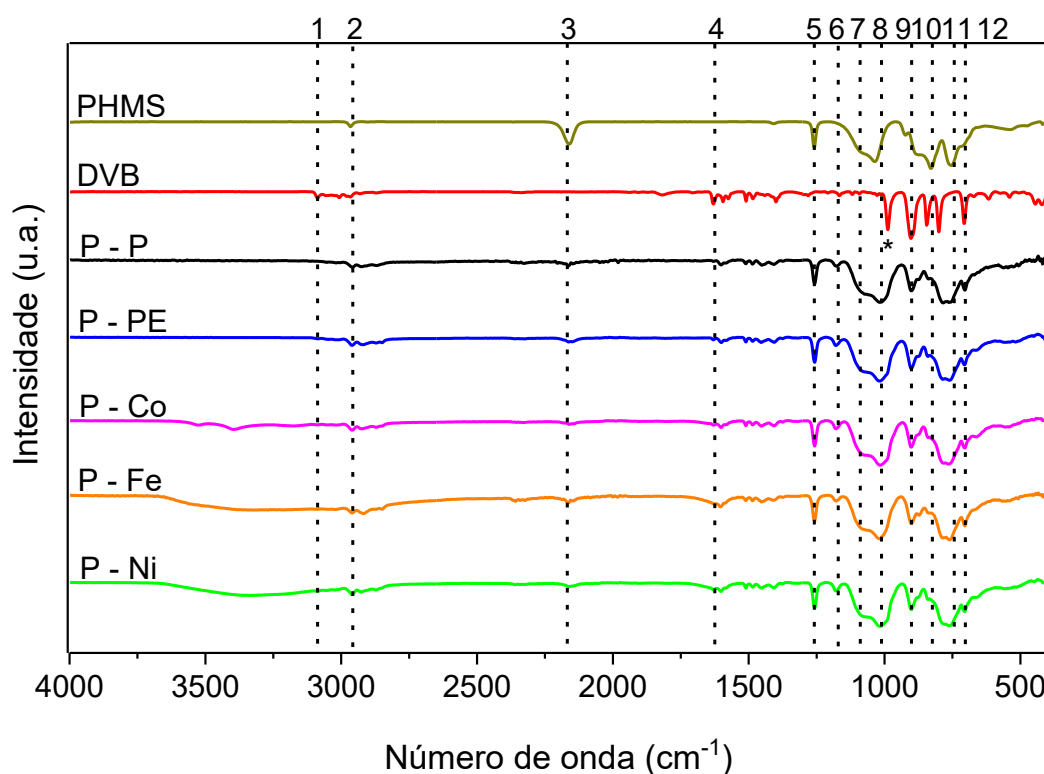
momento de ponto em gel e transferência da mistura para o molde de Teflon, ocorreu a formação de aglomerados.

Com relação à morfologia, além das características mencionadas acima, P – Fe, apresentou região de interface entre a superfície de fratura exposta e o interior da matriz (vide Fig. 16 P - Fe e P - Fe'), sendo que esta região mais interna, apresenta características semelhantes à obtidas já previamente para sistemas contendo apenas PHMS/DVB como descrito por Silva e colaboradores (2022). Logo, nota-se que para P – Fe ocorreu a presença de duas regiões distintas na matriz polimérica, a mais interna, mais densa semelhante a sistemas puros PHMS/DVB, e outra mais externa, contendo as partículas do sal, como se a presença de Fe tivesse ocasionado a formação de uma camada de proteção.

5.2.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier acoplada à refletância total atenuada (ATR FT-IR)

Para investigar a efetividade da reação de hidrossililação para os polímeros precursores, inicialmente, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier acoplada à refletância total atenuada (ATR FT-IR). A Figura 17 apresenta os espectros de ATR FT-IR para os reagentes PHMS e DVB, e polímeros precursores sintetizados.

Figura 17 - Espectros de ATR FT-IR dos materiais de partida PHMS e DVB e dos polímeros precursores P - P, P - PE, P - Co, P - Fe, P - Ni.



Fonte: a própria autora.

A Tabela 4 apresenta as bandas enumeradas, suas respectivas atribuições, número de onda consultado na literatura e encontrados neste trabalho.

Tabela 4 – Bandas enumeradas na Figura 17, atribuições, valor de número de onda da literatura e encontrado neste trabalho.

Numeração	Atribuição da banda	Número de onda (cm ⁻¹)	
		Literatura*	Neste trabalho
1	vC-H	3130 – 3070	3086
2	vC-H	2970 – 2950	2967
3	vSi-H	2280 – 2080	2167
4	vC=C	1625	1624
5	vSi-CH ₃	1275 – 1245	1258
6	vSi-CH ₂ -CH ₂	1170	1170
7	vSi-O-Si	1130 – 1000	1089
8	vSi-O-Si	1130 – 1000	1011
9	δSi-H e δC-H	950 – 800	900-844
10	δSi-C e δC-H	860 – 800	830-800
11	δSi-C	865 – 750	743
12	δC-H	700 (ombro)	702

Fonte: (COATES, 2000; LAUNER & ARKLES, 2013).

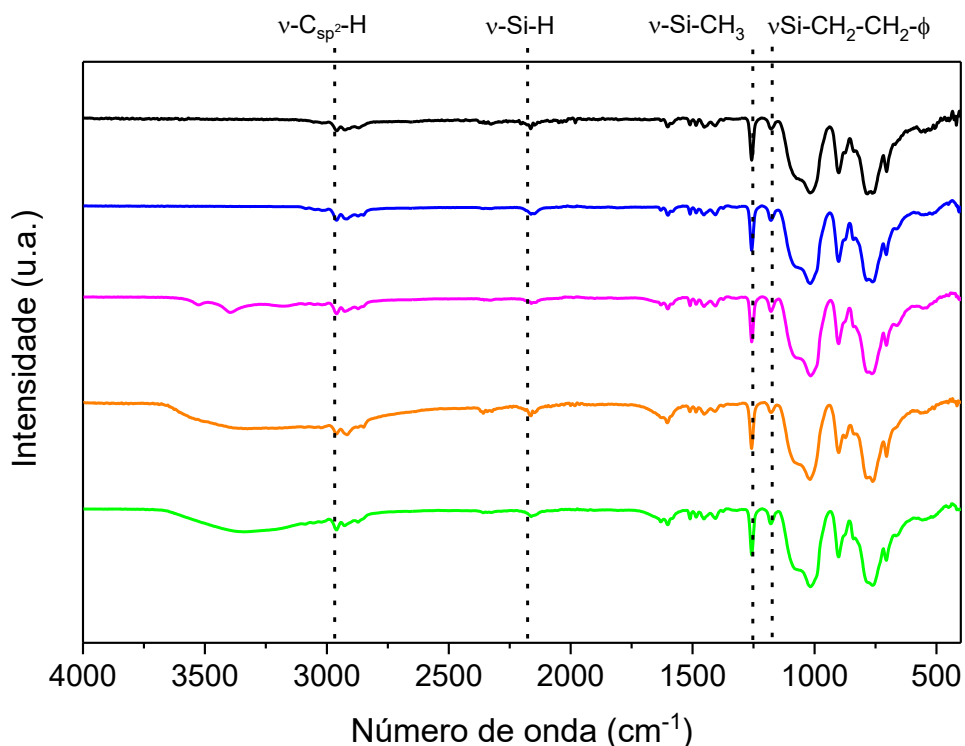
Para a sílica PHMS, as principais bandas de caracterização são em 2167, 1258, 1089 e 1010 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao $\nu\text{Si-H}$ reativa para a reação de hidrossililação, $\nu\text{Si-CH}_3$, e $\nu\text{Si-O-Si}$. Em $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ uma banda de baixa intensidade é associada ao $\delta\text{Si-H}$. Em ~ 830 e 743 cm^{-1} podem ser observadas duas bandas intensas atribuídas $\delta\text{Si-C}$ das terminações $\text{Si-(CH}_3)_3$, como também a primeira pode ser associada à presença de Si-CH_3 ao longo da cadeia (NARISAWA *et al.*, 2015).

As bandas consideradas fundamentais para a caracterização do agente reticulante DVB são em 3088 e 2969 cm^{-1} , referentes aos $\nu\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ de anel aromático e $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ de terminações vinílicas, em 1624 cm^{-1} atribui-se ao $\nu\text{C=C}$ do anel aromático. Abaixo de 1000 cm^{-1} diversas bandas podem ser observadas, entretanto, devem ser destacadas em 982 cm^{-1} (indicada com * na Figura 17), atribuída ao $\delta\text{C-H}$ das terminações vinílicas e em 900, 844 e 800 cm^{-1} correspondentes aos padrões de substituições, meta e para das terminações vinílicas no anel aromático (COATES, 2000; HOURLIER *et al.*, 2017; LAUNER & ARKLES, 2013).

Pela comparação entre os espectros dos reagentes PHMS e DVB com os dos obtidos para os polímeros precursores, foi observada diminuição de intensidade das bandas relacionadas às ligações Si-H em $\sim 2164 \text{ cm}^{-1}$ e para $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (2957 e 982 cm^{-1}) das terminações vinílicas, indicando que estas foram empregadas durante a reação de hidrossililação. Além da diminuição de intensidade das bandas citadas acima, a reação de hidrossililação entre PHMS/DVB é marcada pelo surgimento de uma banda em 1170 cm^{-1} referente ao $\nu\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenil}$ (COSTA, 2020; GODOY *et al.*, 2016; HOURLIER *et al.*, 2017).

A Figura 18 apresenta os espectros, somente dos polímeros precursores, para melhor visualização das intensidades relativas das bandas envolvidas na reação de hidrossililação ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), (Si-H) e ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenil}$) e da ligação inativa durante a reação de hidrossililação $\nu\text{Si-CH}_3$.

Figura 18 – Espectros de ATR FT-IR dos polímeros precursores, P – P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni.



Fonte: a própria autora.

A efetividade da reação de hidrossililação pode ser mensurada, obtendo-se as intensidades relativas das ligações Si-H e a porcentagem disponível após a reação, realizando a comparação entre a silicona PHMS e os polímeros precursores. Esta comparação de efetividade pode ser numericamente expressada, dado que durante a reação, ligações reativas Si-H estão totalmente disponíveis (100%) e após a reação, estas dão origem às pontes etilênicas. A Tabela 5 apresenta as intensidades da banda ν Si-H e porcentagem de Si-H disponíveis após a reação de hidrossililação.

Tabela 5 – Intensidades e porcentagens de Si-H após a reação de hidrossililação.

Amostra	Intensidade da ligação Si-H	% de Si-H disponíveis
PHMS	0,256	100,0
P – P	0,002	0,78
P – PE	0,013	5,08
P – Co	0,008	3,13
P – Fe	0,005	1,95
P – Ni	0,010	3,91

Fonte: a própria autora.

Analisando os dados expostos na Tabela 5 e os espectros apresentados na Figura 18, observa-se diminuição de intensidade da banda ν Si-H para todos os polímeros quando comparadas com a de PHMS, confirmando a ocorrência da reação de hidrossililação e que esta foi efetiva na síntese de todos os polímeros precursores. Entretanto, quanto menor a % de Si-H disponíveis, maior o grau de efetividade da reação, logo entre os polímeros, o grau de efetividade foi distinto sendo este $P - P > P - Fe > P - Co > P - Ni > P - PE$.

Esta ordem de efetividade decrescente corrobora com os aspectos visuais dos polímeros precursores após as etapas de síntese, cura/pós-cura. Os polímeros com menores % de Si-H disponíveis, foram aqueles aparentemente mais duros, indicando que a rede polimérica tridimensional formada estaria mais compactada e que a hidrossililação foi melhor finalizada nas etapas de cura/pós-cura para estes polímeros (MING *et al.*, 2019; COSTA, 2020; GODOY & SEGATELLI, 2015; ROMAGNOLI, 2019).

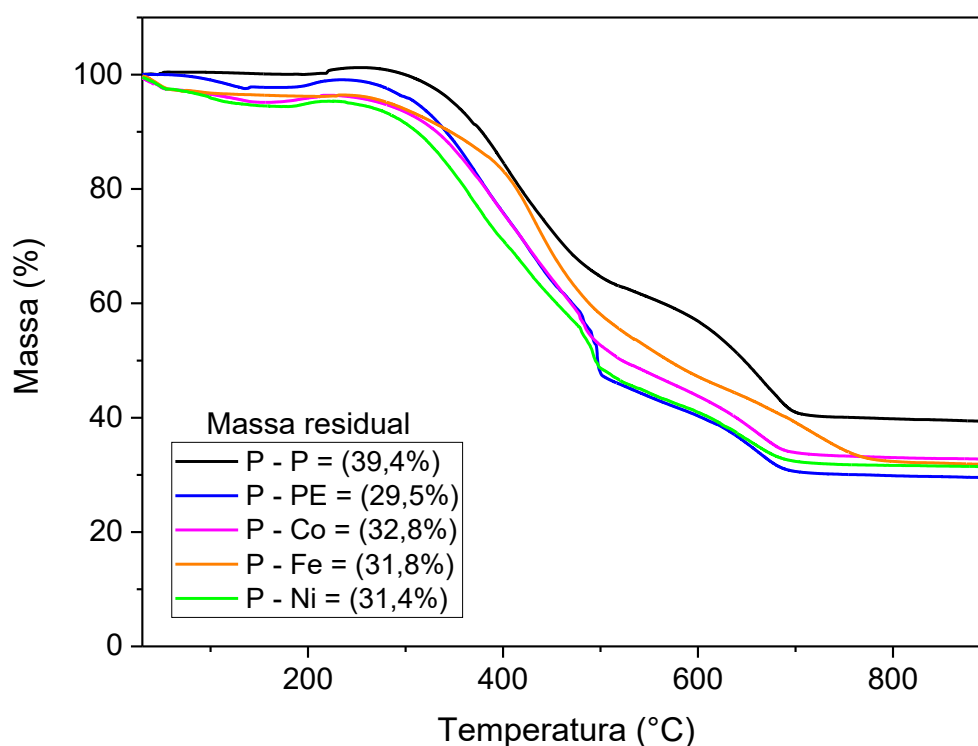
Para o polímero P – P, esperava-se baixa % de Si-H disponíveis, uma vez que este apresentava em sua composição apenas PHMS e DVB em excesso, logo a rede tridimensional formada estaria mais compactada e a densidade de reticulação seria maior (GODOY *et al.*, 2016). Em P- PE, a quantidade de PE adicionada foi relativamente grande (20%), logo, para este polímero o acesso as ligações reativas, foi menor, interferindo na ocorrência da reação de hidrossililação como relatado em trabalhos com adição de diferentes cargas (SEGATELLI *et al.*, 2021a; SILVA *et al.*, 2020). Os polímeros contendo PE + cloretos metálicos apresentaram menor quantidade de Si-H quando comparados a P – PE, indicando

que estes metais podem ter favorecido a finalização das reações (MING *et al.*, 2019; ZAHEER *et al.*, 2012; GRUBBS & TUMAS, 1989).

5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros precursores foram realizadas medidas de análise termogravimétrica em atmosfera inerte de N₂ e as curvas TG são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Curvas TG obtidas para os polímeros precursores P - P, P - PE, P - Co, P - Fe e P - Ni.



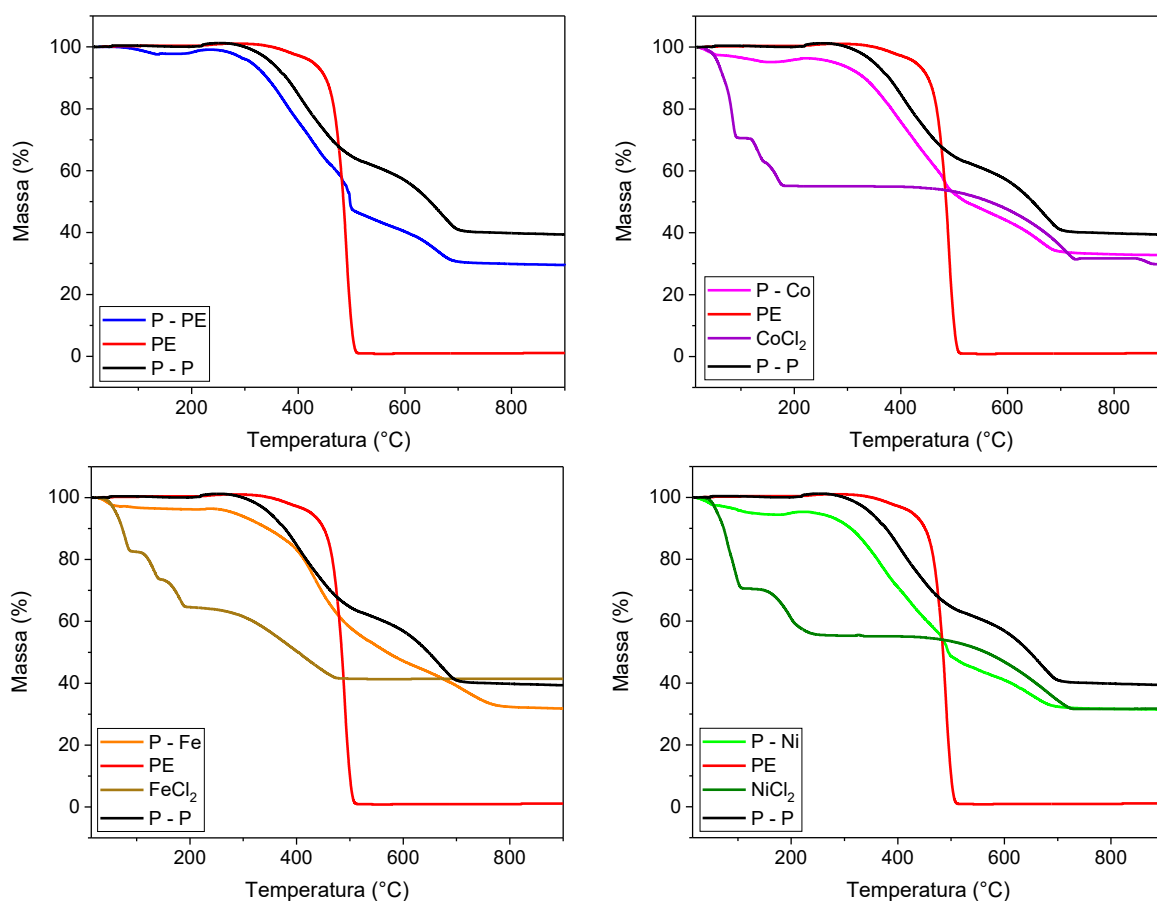
Fonte: a própria autora.

De maneira geral, todos os polímeros precursores apresentaram perfis semelhantes de degradação, contudo, mais acentuados do que para o polímero puro (P - P). A massa residual obtida a 900 °C foi de 39,4% para P – P, enquanto para os polímeros contendo PE + cloretos metálicos, diminuiu para: 32,8; 31,8; 31,4% para P – Co, P – Fe e P – Ni, respectivamente, e para P – PE, 29,5%. Estes valores podem ser correlacionados com a Tabela 5, na qual menores valores de Si-H disponíveis indicam ocorrência mais efetiva da reação de hidrossililação,

consequentemente maior grau de reticulação, o que dificulta a degradação da rede pré-cerâmica, gerando maior massa residual a 900 °C.

Para uma melhor visualização do comportamento de cada um dos polímeros pela adição de PE, dos cloretos metálicos e correlacionar com os valores de massa residual, são apresentadas, na Figura 20, as curvas TG dos polímeros precursores, a respectiva fonte externa de hidrocarbonetos (PE) e agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas em comparação com ao polímero puro, P - P.

Figura 20 – Curvas TG dos polímeros precursores, P – P, P - PE, P - Co, P - Fe e P - Ni, com a respectiva fonte externa de hidrocarbonetos (PE) e agentes indutores na formação de micro/nanoestruturas CoCl_2 , FeCl_2 e NiCl_2 .



Fonte: a própria autora.

Analisando a Figura 20, observa-se que a adição de PE e dos cloretos metálicos ocasionou maior degradação, consequentemente, menor massa residual aos polímeros que os apresentavam em suas composições, quando comparados ao puro. Este decréscimo pode ser justificado devido ao impedimento físico causado pela presença dos componentes, o que faz com que o acesso às ligações reativas no

momento da reação de hidrossililação seja dificultado, como já relatado por Silva e colaboradores (SILVA *et al.*, 2020; SEGATELLI *et al.*, 2021). Outra associação a este decréscimo é que ocorrem mais constituintes para serem degradados ao longo do processo de conversão polímero-cerâmica.

Todos os polímeros contendo PE + cloretos metálicos (P – Co, P – Fe e P – Ni) revelaram perda de massa inicial abaixo de 200 °C, a qual pode ser associada a dois processos: o primeiro, a perda de moléculas de água ligadas fracamente (moléculas de hidratação) e o segundo, a perda de moléculas de águas fortemente aos sais (dehidroxilação) (MÜLLER, VILLALBA & ANAISSI, 2014). Além disso, para P – Co, P – Ni e seus respectivos cloretos metálicos empregados nas sínteses, os pontos finais das curvas de TGA coincidem, enquanto para P – Fe e FeCl₂, estas diferem. Este fato é associado com as águas de hidratação, enquanto para FeCl₂ eram 4, para CoCl₂ e NiCl₂ eram 6, logo estas seriam perdidas em uma faixa de temperatura maior.

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos polímeros precursores, determinou-se a T₉₀ neste estudo, utilizando como referência a temperatura obtida no ponto 90% do eixo y (CANEVAROLO JR. S, 2006). Pelos valores obtidos, o polímero precursor puro (P - P) apresentou a maior estabilidade térmica, dado que sua temperatura de degradação a 90% foi em 373,48 °C, seguido de P – Fe (342,5 °C), P – PE (336,89 °C), P – Co (324,52 °C) e P – Ni (304,08 °C).

A Tabela 6 apresenta os principais eventos de degradação e respectivos valores T_{máx} (temperatura com maior velocidade de degradação obtida pelas curvas DTG, Anexo 1), para os polímeros precursores.

Tabela 6 – Principais eventos de degradação e respectivos valores T_{max} dos principais para os polímeros precursores P – P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni.

Eventos	T. max (°C)				
	P - P	P - PE	P - Co	P - Fe	P - Ni
1 ° - Saída de moléculas de H ₂ O de hidratação desorvidas e volatilização de moléculas de DVB não reticuladas	-	-	130,0	92,0	100,0
2 ° - Perda de siloxanos de baixo massa molecular e degradação dos cloretos metálicos	-	372,0	388,0	-	367,0
3 ° - Degradação de organossilanos	402,0	426,0	424,0	433,0	430,0
4 ° - Degradação de polietileno	-	497,0	478,0	-	492,0
5 ° Degradação dos anéis aromáticos	-	-	517,0	-	510,0
6 ° - Etapa de mineralização	663,0	667,0	666,0	721,0	661,0

Fonte: a própria autora.

Todos os polímeros precursores apresentaram perfis de degradação semelhantes e pelas respectivas curvas de DTG (anexo 1) foi observado que para os polímeros contendo PE e cloretos metálicos ocorreram 6 eventos principais com exceção de P – Fe que mostrou apenas 3. Para o polímero puro, foram observados apenas 2 eventos de degradação e para P – PE, 4 principais eventos. Contudo, todos os polímeros apresentaram degradações mais pronunciadas na faixa de 400 a 750 °C, correspondente ao processo de transição orgânica-inorgânica (IONESCU, 2012).

O primeiro evento de degradação observado ocorrendo na faixa de 90 – 140 °C para os polímeros precursores P – Co, P - Fe e P - Ni, está associado tanto à perda de moléculas de água quanto à volatilização de moléculas de DVB não reticuladas a rede pré-cerâmica (GODOY & SEGATELLI, 2015; PEREIRA *et al.*, 2015).

O segundo evento de degradação apresentado de 350 – 395 °C para P – PE, P – Co e P - Ni é associado a perda de siloxanos de baixo massa molecular, advindos de reações de rearranjos para P – PE. Para os polímeros contendo cloretos metálicos, este evento também pode estar associado a formação de intermediários dos cloretos metálicos (JANG, KIM & BAE, 2005; MUTIN, 1999; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a; YI *et al.*, 2019).

O terceiro evento observado em todas as curvas DTG na faixa de 400

a 430 °C está associado à cisão de ligações Si-C, Si-H, C-H e C-C em organossilanos e liberação de espécies voláteis como H₂, CH₄ e C₂H₄ (HOURLIER *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2015). Ainda nesta região, outro evento é evidenciado para P – PE, P – Co e P – Ni, entre 480 – 500 °C, o qual está relacionado à degradação de polietileno presente nestes materiais, liberando C_xH_y (PEREIRA *et al.*, 2016; EBRAHIMPOUR, *et al.*, 2014).

Os polímeros P – Co e P – Ni de maneira bem sutil apresentaram evento de degradação entre 505 - 515 °C, associado a degradação dos anéis aromáticos das moléculas de DVB, que apresentam maior estabilidade térmica que demais grupos orgânicos (GODOY & SEGATELLI, 2015). Diferentemente dos demais polímeros contendo cloretos metálicos, P – Fe não apresentou eventos nas duas regiões mencionadas, entretanto, a DTG exibiu sinal alargado entre estas regiões, sendo indicativo que mais de um processo de degradação pode estar ocorrendo concomitantemente.

O último evento observado para todos os polímeros variando de 660 - 730 °C é associado ao início do processo de mineralização, no qual ocorrem reações de redistribuição dos sítios tetraédricos de silício, dando origem ao material oxicarbeto de silício com a evolução de H₂ e CH₄, (SEGATELLI *et al.*, 2010).

Por fim, analisando todos os dados de caracterização dos polímeros precursores, estes apresentaram características distintas indicando que adição de PE e dos cloretos metálicos influenciou cada sistema de maneira diferente. Como consequência, a estrutura da matriz pré-cerâmica em cada sistema apresentou diferentes graus de reticulação e diferença na estabilidade térmica. Por fim, se faz necessário investigar como estes aspectos impactaram na organização estrutural dos respectivos materiais cerâmicos obtidos por meio de pirólises controladas destes polímeros precursores.

5.3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SIOC

A obtenção dos materiais cerâmicos ocorreu por meio da pirólise controlada em atmosfera de Ar a 800, 1100 e 1400 °C. A fim de comparar a perda de peso durante o processo de transição polímero-cerâmica e estimar o rendimento experimental obtido, foram determinadas as massas dos polímeros precursores antes e após as pirólises e estimados os valores de rendimentos utilizando a equação 12

(LU, ERB & LIU, 2016).

$$\text{Rendimento} = \frac{M_i \times 100}{M_f} \quad (\text{Eq. 12})$$

Na qual M_i é a massa inicial utilizada para a realização da pirólise e M_f a massa residual ao final do processo pirolítico.

Os valores de massas antes e após as pirólises são apresentados na Tabela 7 juntamente com as perdas de massas, variação de perda de massa e os rendimentos experimentais determinados.

Tabela 7 – Massas (g) antes e após pirólise para os polímeros precursores P - P, P - PE, P - Co, P – Fe e P - Ni, respectivas variações de perdas de massa e rendimento experimental.

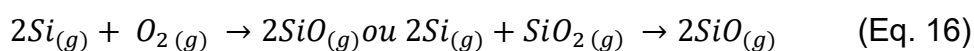
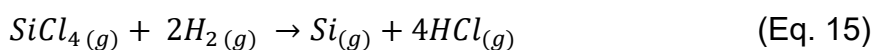
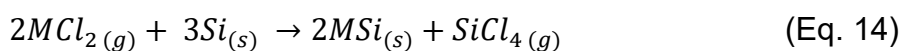
Polímero Precursor	Temperatura (°C)	Massa (g)		Rendimento (%) m/m	Perda de massa (%) m/m	Variação perda de massa (%) m/m	Material cerâmico
		Antes	Após				
P – P	800	3,6326	2,3826	65,6	34,5	-	CPx
	1100	3,0000	1,8747	62,5	37,5	3,0	CPy
	1400	2,7953	1,7275	61,8	38,2	0,7	CPz
P – PE	800	2,5429	1,3298	52,3	42,7	-	CPEx
	1100	2,8975	1,4461	49,9	50,1	7,4	CPEy
	1400	3,1525	1,5711	49,8	50,2	0,1	CPEz
P - Co	800	2,9125	1,6059	55,1	45,9	-	CCox
	1100	2,9459	1,4737	50,0	50,0	4,1	CCoy
	1400	2,2537	0,9621	42,7	57,3	7,3	CCoz
P – Fe	800	2,5776	1,3430	52,1	47,9	-	CFex
	1100	3,0281	1,5003	49,5	50,5	2,6	CFey
	1400	2,0416	0,8132	39,8	60,2	9,7	CFez
P - Ni	800	2,5916	1,3438	51,9	48,1	-	CNix
	1100	3,0299	1,4621	48,2	51,8	2,6	CNiy
	1400	2,4755	1,0638	43,0	57,0	9,7	CNiz

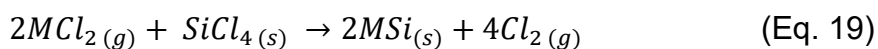
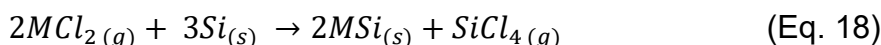
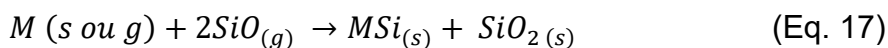
Fonte: a própria autora.

Quando se analisa as perdas de massa para as 3 temperaturas e a variação de perda em 800-1100°C e 1100-1400°C, nota-se que a maior perda de massa ocorreu para os materiais obtidos até 800 °C. Este fato ocorre, pois durante o processo de conversão polímero-cerâmica, a etapa de transição orgânica-inorgânica é descrita entre 400 e 800 °C podendo se estender até próximo a 1000 °C. Nessa faixa de temperatura, ocorrem quebras de ligações Si-H, C-C e C-H de componentes da matriz pré-cerâmica e o início da redistribuição dos sítios tetraédricos de silício, provocando a evolução de diferentes produtos voláteis (IONESCU, 2012; MERA & IONESCU, 2019; RIEDEL *et al.*, 2006). No processo de ceramização acima de 1200 °C, sítios tetraédricos de silício são organizados em fases que podem vir a ser cristalinas, de SiC, SiO₂ e C_{gráfico}, pelas reações de separação de fases e carborredução. Logo, a quantidade de espécies volatilizadas é menor quando comparado com o processo de transição orgânica-inorgânica (MERA *et al.*, 2015).

Com relação à adição de PE e dos cloretos metálicos, nota-se que os materiais cerâmicos obtidos pelas pirólises dos polímeros P – PE, P – Co, P – Fe e P – Ni nas diferentes temperaturas tiveram maiores perdas de massa quando comparados aos materiais cerâmicos produzidos a partir do polímero P – P obtidos em mesma temperatura. O impedimento físico causado pela presença destes componentes durante a reação de hidrossililação gerou redes poliméricas menos reticuladas, tornando-as mais susceptíveis à degradação térmica, como evidenciado nas análises termogravimétricas (Fig. 19) (NARISAWA *et al.*, 2015; VAKIFAHMETOGLU & COLOMBO, 2008).

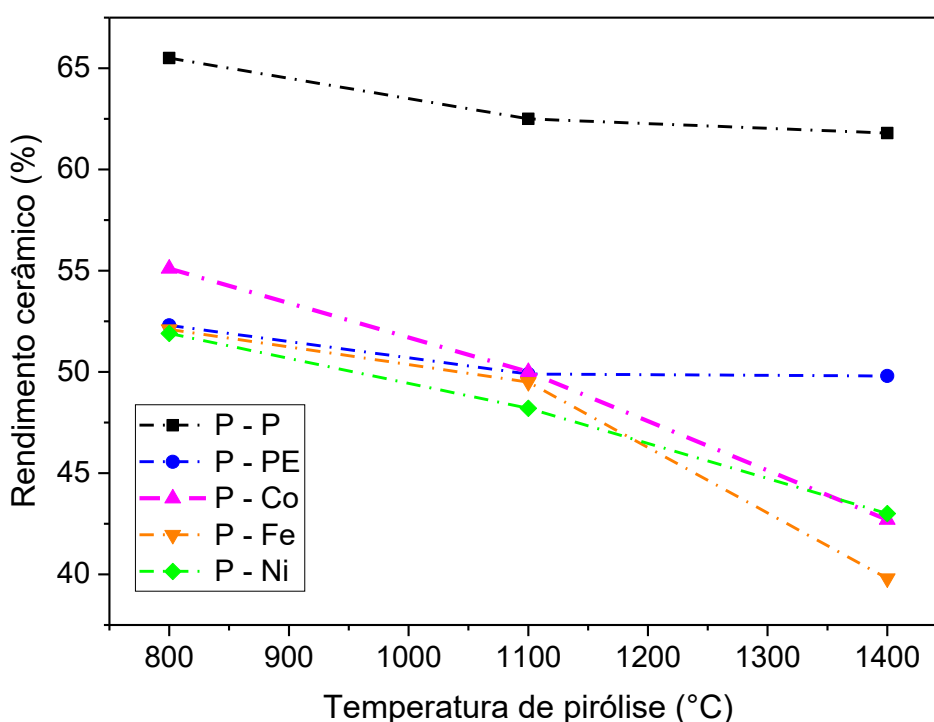
Atrelado ao processo de transição orgânica-inorgânica citado acima, a utilização de cloretos metálicos em matrizes que contenham silício pode favorecer a formação de sílica e silicetos metálicos entre 850 a 900 °C, como demonstrado nas equações 13 – 19 (EBRAHIMPOUR *et al.*, 2014; ECKEL *et al.*, 2016). Além disso, com o aumento da temperatura, o crescimento e cristalização destas estruturas podem ser favorecidos (LU, HSU & LU, 2013).





Para auxiliar na interpretação dos dados apresentados na Tabela 7, foi plotado o gráfico de rendimento cerâmico experimental *versus* temperatura de pirólise apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Relação entre rendimento cerâmico experimental obtido *versus* temperatura de pirólise para os polímeros precursores P – P, P – PE, P – Co, P – Fe e P – Ni.



Fonte: a própria autora.

De acordo com a Tabela 7 e a Figura 21, observa-se que a variação de perda de massa e, conseqüentemente, o rendimento cerâmico de 1100 a 1400 °C demonstraram que nos materiais puro (CPy e CPz) e contendo somente PE (CPEy e CPEz), as reações predominantes ocorreram até 1100 °C, dado que após esta temperatura, a variação de massa foi muito pequena. Esta baixa variação pode ser indicativa que a reação de separação de fases foi mais favorecida para a formação das fases nestes materiais cerâmicos. Por meio dessa reação, ocorre uma

reorganização da fase amorfa de SiOC em SiC, a-SiO₂ e C_{grafítico}, praticamente não ocorrendo grandes perdas de massas (ERB & LU, 2018b).

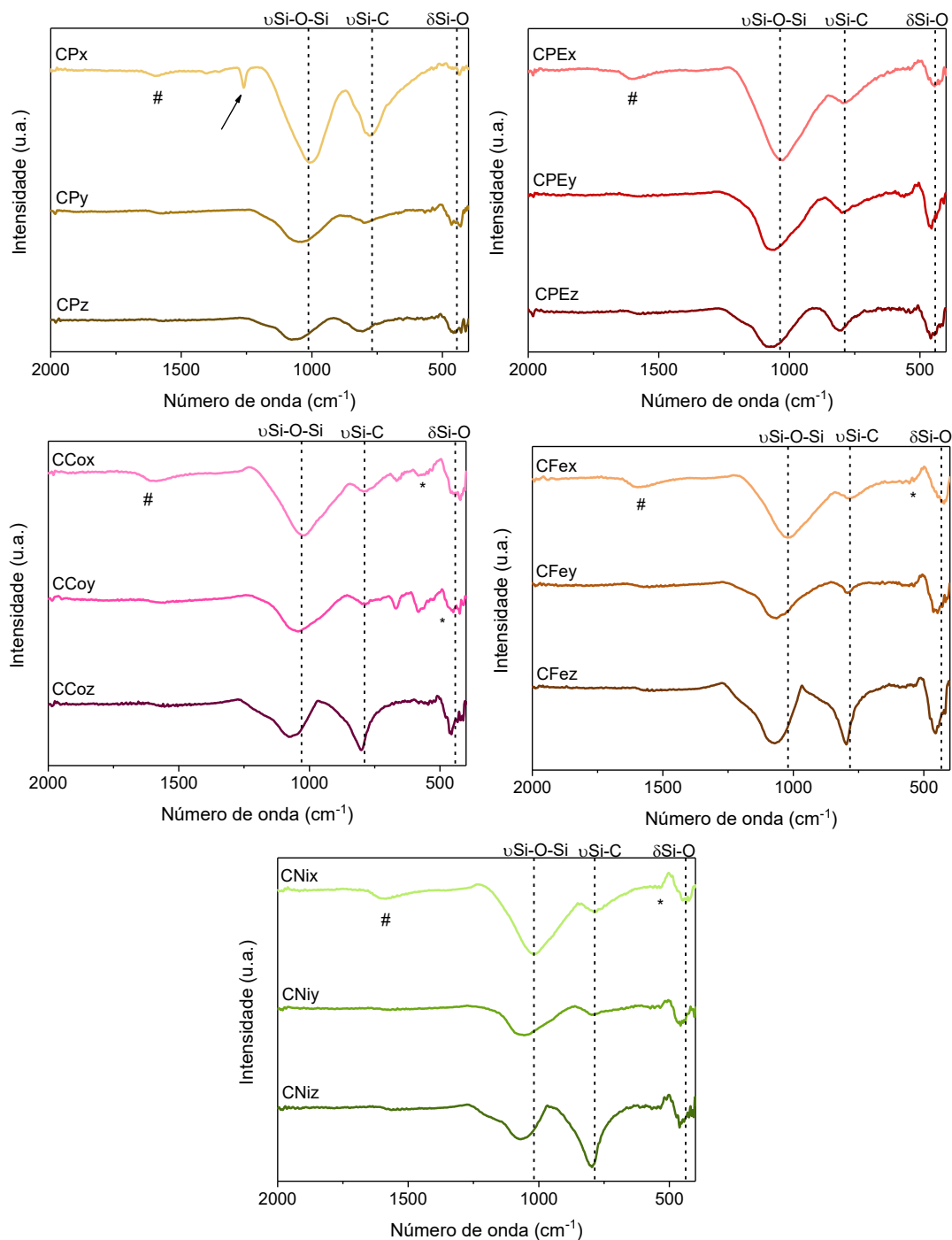
Entretanto, para as pirólises dos polímeros que continham PE + cloretos metálicos a perda de massa entre 1100 e 1400 °C ultrapassa 10%, devido à ocorrência das reações de separação de fases e carborredução induzindo a formação de domínios das fases cristalinas de C_{grafítico} e SiC, com concomitante liberação de voláteis, como também a possibilidade de a presença dos metais ter favorecido a ocorrência de outros processos de cristalização (MERA *et al.*, 2013; SEGATELLI *et al.*, 2014). Após a obtenção dos materiais cerâmicos, estes foram caracterizados por diferentes técnicas e os resultados são apresentados a seguir.

5.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SiOC

5.4.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier acoplada a refletância total atenuada (ATR FT-IR)

A técnica de ATR FT-IR foi empregada a fim de verificar o processo de mineralização nos materiais cerâmicos obtidos nas diferentes temperaturas. A Figura 22 apresenta os espectros de ATR FT-IR para os materiais cerâmicos derivados de cada polímero precursor (CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos a 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).

Figura 22 – Espectros de ATR FT-IR dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).



Fonte: a própria autora.

Os espectros de ATR FT-IR para os materiais cerâmicos obtidos demonstraram que com o aumento da temperatura o processo de transição orgânica-inorgânica ocorreu para todas as amostras, devido à ausência de bandas de absorção relacionadas a grupos orgânicos verificados, anteriormente, nos espectros dos polímeros precursores (*vide* Figura 18) e presença das 3 bandas típicas de cerâmicas

de SiOC, referentes ao ν Si-O-Si, ν Si-C e δ Si-O (LAUNER & ARKLES, 2013; NARISAWA *et al.*, 2015).

O perfil dos espectros mostrou que o processo de conversão polímero-cerâmica ocasiona a segregação de fases, com sítios ricos em ligações Si-O e Si-C com o aumento da temperatura.

Para todos os materiais obtidos a 800 °C, a banda referente à ligação Si-O-Si é mais intensa que Si-C (indicando maior proporção de sítios ricos em ligações Si-O). Nestes espectros, a presença da banda de baixa intensidade (indicada por #) é atribuída ao estiramento da ligação C=C-C. Este fato é explicado por duas possibilidades: a primeira, que estes seriam provenientes do polímero precursor, indicando que nesta temperatura de análise, o processo de mineralização não foi finalizado. A segunda, é que durante o processo de transição orgânica-inorgânica, nesta faixa de temperatura a fase de C_{livre} nos materiais estaria em formação e, portanto, associado à presença de carbono grafitico (CHAUHAN *et al.*, 2019).

Em 1100 °C, ocorre a diminuição de intensidade relativa de Si-O-Si para todos os materiais. Em 1400 °C, a tendência geral é a inversão de intensidades com Si-C mais intensa, devido às reações contínuas ocorridas ao longo do processo de conversão polímero-cerâmica. Este resultado sugere diminuição de unidades contendo ligações Si-O e aumento de Si-C (KASPAR, GRACZYK-ZAJAC & RIEDEL, 2013; MAZO, TAMAYO & RUBIO, 2016). Para os materiais contendo cloretos metálicos, a banda referente a ligação Si-C foi mais intensa e definida em relação aos demais (puro e contendo PE), sendo indicativo de que a fase SiC tenha sido formada em maneira mais efetiva pelas presenças dos agentes catalíticos (PEREIRA *et al.*, 2016; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010ab).

Com o aumento da temperatura é possível observar que as bandas Si-O-Si e Si-C deslocam-se para maiores valores de números de onda. Com a etapa de transição orgânica-inorgânica ocorre a degradação de grupos orgânicos em temperaturas inferiores a 800 °C, seguido da redistribuição dos sítios tetraédricos de silício, que induzem nesta etapa, a formação de matriz amorfa com ligações mistas Si-O-C, com maior mobilidade (MAZO *et al.*, 2018). Contudo, pela evolução do processo de conversão, reações de separação de fases e carborredução ocasionam rearranjos de ligações mistas Si-O-C para a formação das fases cristalinas. Logo, átomos de oxigênio bivalentes são substituídos por átomos de carbono (tetraivalentes), ocasionando a densificação da matriz, tornando-as mais rígidas e com menor

mobilidade das suas ligações, interferindo no deslocamento das bandas (MAZO, TAMAYO & RUBIO, 2016).

Analisando de maneira individual as particularidades de cada conjunto de materiais, para aqueles obtidos a partir de P - P, o espectro de CPx apresentou banda em 1261 cm^{-1} (indicada por seta), atribuída a ligação Si-CH₃, mantida do polímero precursor. Esta permanência indica que a maior efetividade de reação observada para o polímero (*vide* Tabela 5), faz com que certa quantidade de ligações necessite de maior energia para serem rompidas (CHOMEL *et al.*, 2005). Com o aumento da temperatura de pirólise, para CPy e CPz ocorreu diminuição de intensidade das bandas Si-O-Si e Si-C e a ausência da banda em 1260 cm^{-1} .

Com relação aos materiais obtidos a partir do polímero precursor contendo PE (P – PE), estes apresentaram perfis semelhantes aos materiais puros, com diminuição de intensidade da banda Si-O-Si e o aumento Si-C com maiores temperaturas de pirólise.

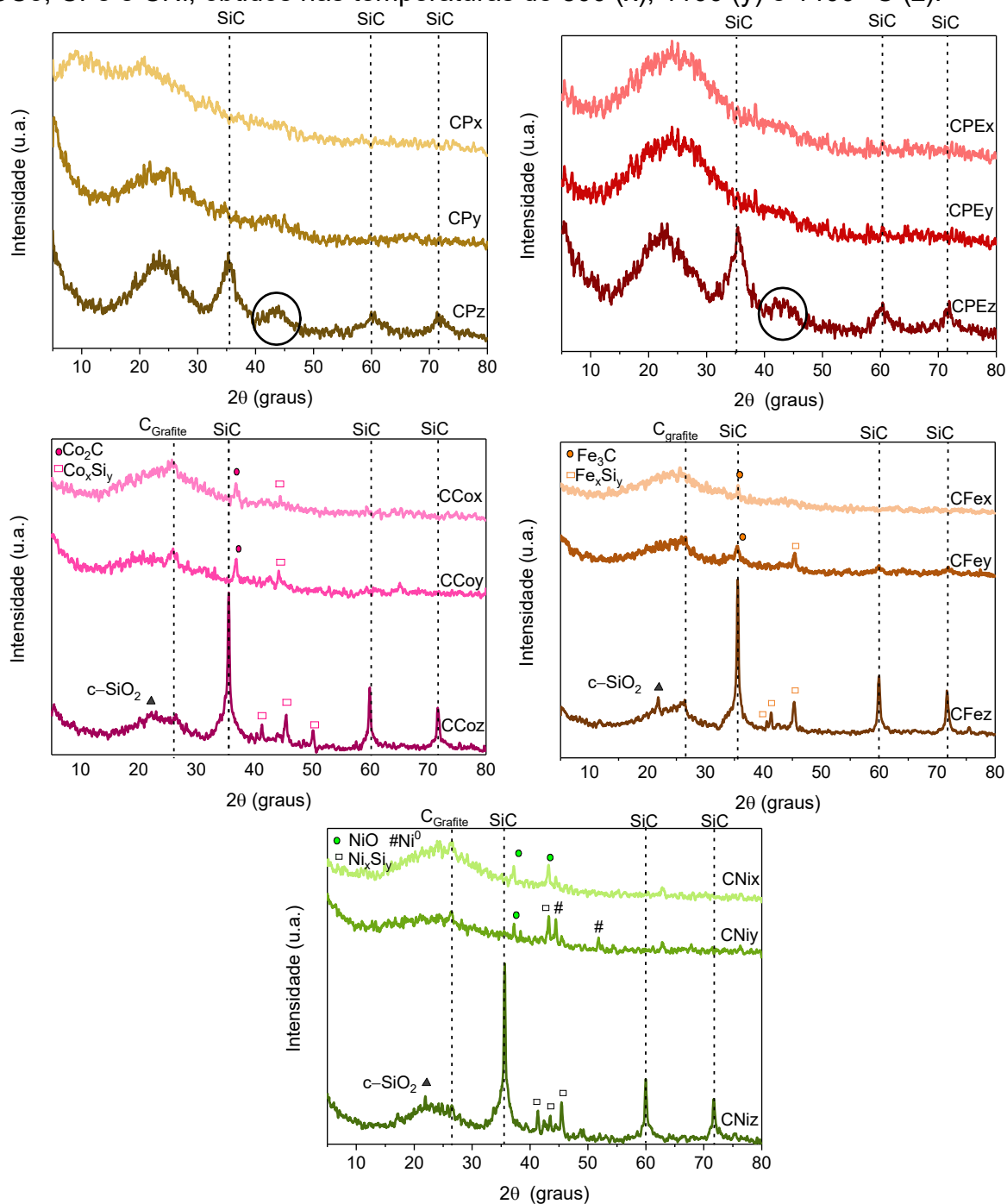
Os materiais CCox, CCoy, CFex e CNix, além das bandas características de cerâmicas de SiOC, apresentaram outras pouco intensas em 668 e 582 cm^{-1} (indicada por *) que podem ser atribuídas a formação de SiCl₂ e SiCl₃ (LAUNER & ARKLES, 2013). Estes constituintes são comumente associados e formados em materiais a base de silício que sofreram processo de cloração (LU, 2015; VAKIFAHMETOGLU, 2011).

Os materiais CCoz e CNiz apresentaram inversão de intensidade, sendo a banda da ligação Si-C mais intensa nestes materiais, quando comparada a banda da ligação Si-O-Si. Contudo, para CFex, as bandas Si-O-Si e Si-C apresentavam intensidades relativas semelhantes e a banda em $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ estava mais pronunciada quando comparada aos demais. Esta característica é um indicativo da formação mais acentuada de sílica neste material (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b).

5.4.2 Difractometria de raios X (XRD)

Para investigar a cristalização das diferentes fases presentes nas cerâmicas de SiOC, a influência da adição de PE e cloretos metálicos em cada uma delas, foram realizadas medidas de difração de Raios X e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNI, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).



Fonte: a própria autora.

De maneira geral, os difratogramas obtidos a 800 °C apresentaram perfis de materiais nanocrystalinos característicos de cerâmicas de SiOC obtidas em temperaturas inferiores a 1000 °C. Estes exibiram somente um halo 15 - 30° (2θ) (CPx e CPEx) relacionado à porção metaestável da rede de SiOC. Para os materiais contendo cloretos metálicos ocorreu também a presença de pico de baixa intensidade

$\sim 26,5^\circ$ (2θ) associado à fase de $C_{\text{grafítico}}$ (BAWANE, ERB & LU, 2019; MAZO *et al.*, 2018).

Os perfis majoritariamente amorfos foram mantidos para os materiais obtidos a 1100°C , indicando que as reações de separação de fases e carborredução não foram iniciadas ou estariam acontecendo de forma discreta.

Os perfis difratográficos apresentaram mudança em 1400°C . Estes tornaram-se mais cristalinos, com sinais de difração intensos em $35,5^\circ$ (2θ), seguido de outros dois de menores intensidades em $60,0^\circ$ e $71,8^\circ$ (2θ), característicos dos planos cristalográficos (111), (220) e (311) da fase $\beta\text{-SiC}$ com simetria cúbica, respectivamente (JCPDS 29-1129). Os materiais CCoz, CFez e CNiz apresentaram sinais associados a $C_{\text{grafítico}}$ e enquanto CPz e CPEz sinal em $44,5^\circ$ (2θ) (demarcado por círculo nos difratogramas), referente à presença de carbono turbostrático (IASTRENSKI *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2016; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b).

Para os conjuntos de difratogramas obtidos a partir do polímero puro e contendo PE, observou-se o mesmo perfil nas diferentes temperaturas. O sinal alargado entre 20 e 30° (2θ) das amostras CPz e CPEz pode estar associado à presença de domínios nanocristalinos $c\text{-SiO}_2$ e $C_{\text{grafítico}}$ de tamanho até 1 nm segundo Vakifahmetoglu e colaboradores (2011). Entretanto, esse halo também pode estar associado à presença de sílica em sua forma amorfa como sílica opalina (halo centralizado em aproximadamente 22° (2θ)), que, por sua vez, pode ter tido seu sinal principal alargado por sinais de reflexão associados a carbono desordenado que apresenta halo em 24° (2θ) (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2011).

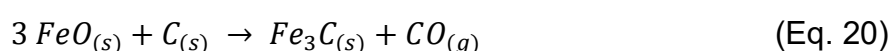
Para as amostras contendo PE + cloretos metálicos, nota-se que com o aumento da temperatura os perfis são modificados, indicando que a presença destes induziu à ocorrência mais pronunciada do processo de cristalização de fases como C, SiC e silicetos. Os sinais associados ao $C_{\text{grafítico}}$ tornaram-se menos evidentes e os atribuídos à fase SiC, mais intensos. Estes perfis indicam que as reações de separação de fases e carborredução ocorreram efetivamente, uma vez que os materiais apresentam perfis mais cristalinos quando comparados a CPz e CPEz (MANTZEL *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2016; TERRY *et al.*, 2011; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b). Esta constatação indica que, pela presença dos diferentes cloretos metálicos, parte do carbono presente nestes materiais foi consumida via reação de carborredução para formação de SiC (Equação 4) (PEREIRA *et al.*, 2016; THAMBILYAGODAGE *et al.*,

2018).

Nos difratogramas dos materiais CCoz, CFez e CNiz, além dos sinais mencionados, é possível observar sinal em $21,7^\circ$ (2θ), atribuído à sílica em uma de suas formas cristalinas, como cristobalita com simetria tetragonal (JCPDS 39-1425). A presença de sinal referente a esta fase indica que os cloretos metálicos, além de possibilitarem a formação de SiO_2 como mencionado pelas equações 13 -19, atuaram no processo de cristalização desta, como também de diferentes fases (FUKUSHIMA *et al.*, 2012; JANG; KIM & BA, 2005).

Com relação às características particulares atribuídas a presença de cloretos metálicos, para as amostras contendo CoCl_2 , nota-se que o processo de cristalização foi iniciado a 800°C . CCox e CCoy apresentaram pico de baixa intensidade em 36° (2θ), associado à formação de carbetos de cobalto (Co_2C) (JCPDS 72-1369) (KAMAL *et al.*, 2018). Na amostra CCoz foi verificado picos em $41,6^\circ$, $45,5^\circ$ e $50,4^\circ$ (2θ) relacionado à formação de silicetos de cobalto (CoSi e Co_2Si) (NARCISO-ROMERO & RODRÍGUEZ-REINOSO, 1996; PEREIRA *et al.*, 2015; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010a).

Para os materiais contendo PE + FeCl_2 , o difratograma de CFex apresentou perfil majoritariamente amorfo, contudo, nota-se a presença de pico de baixa intensidade em $35,6^\circ$ (2θ), relacionado à formação de cementita (Fe_3C) no material por meio da reação entre Fe_xO_y e C apresentado na equação 20.

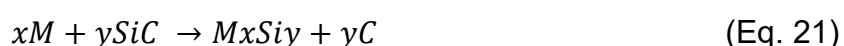


A presença de cementita nos materiais pode favorecer a formação de silicetos em temperaturas mais altas, o que corrobora o perfil de CFey, no qual pode ser visualizado picos referentes às fases de silicetos de ferro (Fe_xSi_y) em $45,5^\circ$ (2θ) (YANG & LU, 2021; HOJAMBERDIEV *et al.*, 2013). Além disso, foram verificados sinais relacionados aos silicetos de ferro em $40,8^\circ$ e $41,5^\circ$ (2θ) atribuídos a Fe_5Si_3 , como também a uma sobreposição de sinais na região de $45,5^\circ$ (2θ), reportado na literatura como sinal da fase de FeSi (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2013; YANG & LU, 2021).

Ao contrário dos difratogramas para as amostras contendo cobalto e ferro obtidas a 800°C , que apresentaram sinais atribuídos aos respectivos carbetos, a amostra CNix apresentou sinal relacionado à presença de NiO em $43,1^\circ$ (2θ)

(MANTZEL *et al.*, 2014). Para CNiy, foram observados sinais em 45,5° (2θ) associada Ni₂Si e em 44,6 e 52,2° (2θ), atribuídas a níquel metálico (PENG *et al.*, 2017; TERRY *et al.*, 2011). Por fim, o difratograma obtido para CNiz apresentou perfil mais cristalino, com picos referentes aos planos da fase SiC, mencionados anteriormente, e sinais relacionados à Ni₂Si com picos em 41,2°; 42,6°; 45,4° (2θ) (MANTZEL *et al.*, 2014; YANG & LU, 2021).

A diferença das fases apresentadas nos materiais contendo PE + CoCl₂ e FeCl₂ para os contendo PE + NiCl₂, com o aumento da temperatura está relacionada às possíveis vias para a formação das fases de silicetos metálicos. A primeira via seria pela decomposição dos respectivos cloretos metálicos, formando óxidos que, posteriormente, reagiriam com a matriz de SiOC. Por sua vez, a segunda seria pela formação de produtos intermediários, como carbetos metálicos (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2013; NARCISO-ROMERO & RODRIGUES-REINOSO, 1996). Um dos fatores determinantes para a via de formação é a estabilidade termodinâmica dos produtos frente a reação de carborredução, visto que estes ocorreram na mesma faixa de temperatura. Logo, nota-se que a segunda via é mais favorável para as amostras contendo CoCl₂ e FeCl₂, dado que seus respectivos MO_x não são fases estáveis frente a reação de carborredução, enquanto a primeira via é mais provável para os materiais contendo NiCl₂ (STABLER *et al.*, 2018a; YANG & LU, 2021). A equação 21 abaixo exemplifica a formação de silicetos metálicos.



Foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos β-SiC dos materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C, por meio da equação de Scherrer, utilizando o pico de maior intensidade para esta fase, em aproximadamente 35,5°, empregando a equação 9. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Estimativa do tamanho médio de cristalitos SiC (nm), utilizando o sinal em

35,5° como referencial para os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.

Amostras	Tamanho médio de cristalito SiC (nm)
CPz	3,6
CPEz	2,7
CCoz	26,0
CFez	26,9
CNiz	27,5

Fonte: a própria autora.

A adição de PE (CPEz) ocasionou diminuição no tamanho de cristalito de SiC em relação à cerâmica pura (CPz). Uma das possíveis explicações estaria associada ao menor rendimento cerâmico e menor densidade de reticulação apresentada pelo polímero precursor P-PE (*vide* Figura 19). A degradação mais pronunciada até 900 °C é um indicativo de menor disponibilidade de carbono para formação de SiC, por meio das reações de separação de fases e carborredução. Além disso, uma rede com menor densidade de reticulação faz com que os cristalitos formados sejam mais dispersos na matriz, e o crescimento destes seja desfavorecido (PEREIRA *et al.*, 2016).

O efeito da adição de polietileno quando associado à presença dos cloretos metálicos aumentou em torno 10 vezes o tamanho médio de cristalitos. Este aumento está diretamente relacionado à atividade catalítica dos metais utilizados, pois reduzem a energia de ativação para a ocorrência das reações. Outro fator é que a formação dos silicetos metálicos seria um estágio intermediário no processo de cristalização que daria suporte para o favorecimento da formação de SiC (NARCISO-ROMERO & RODRÍGUEZ-REINOSO, 1996). Além dos fatores mencionados, a utilização de cloretos (equações: 13 – 19) também favorece a formação de silicetos metálicos em materiais a base de silício.

A formação de silicetos metálicos, indicada na equação 17, influencia a formação posterior de SiC, esse favorecimento é devido à disponibilização de mais C que, posteriormente, reage com domínios de SiO₂ via reação de carborredução (HOJAMBARDIEV *et al.*, 2013; YANG & LU, 2021).

Quando se compara os tamanhos médios de cristalitos de SiC com

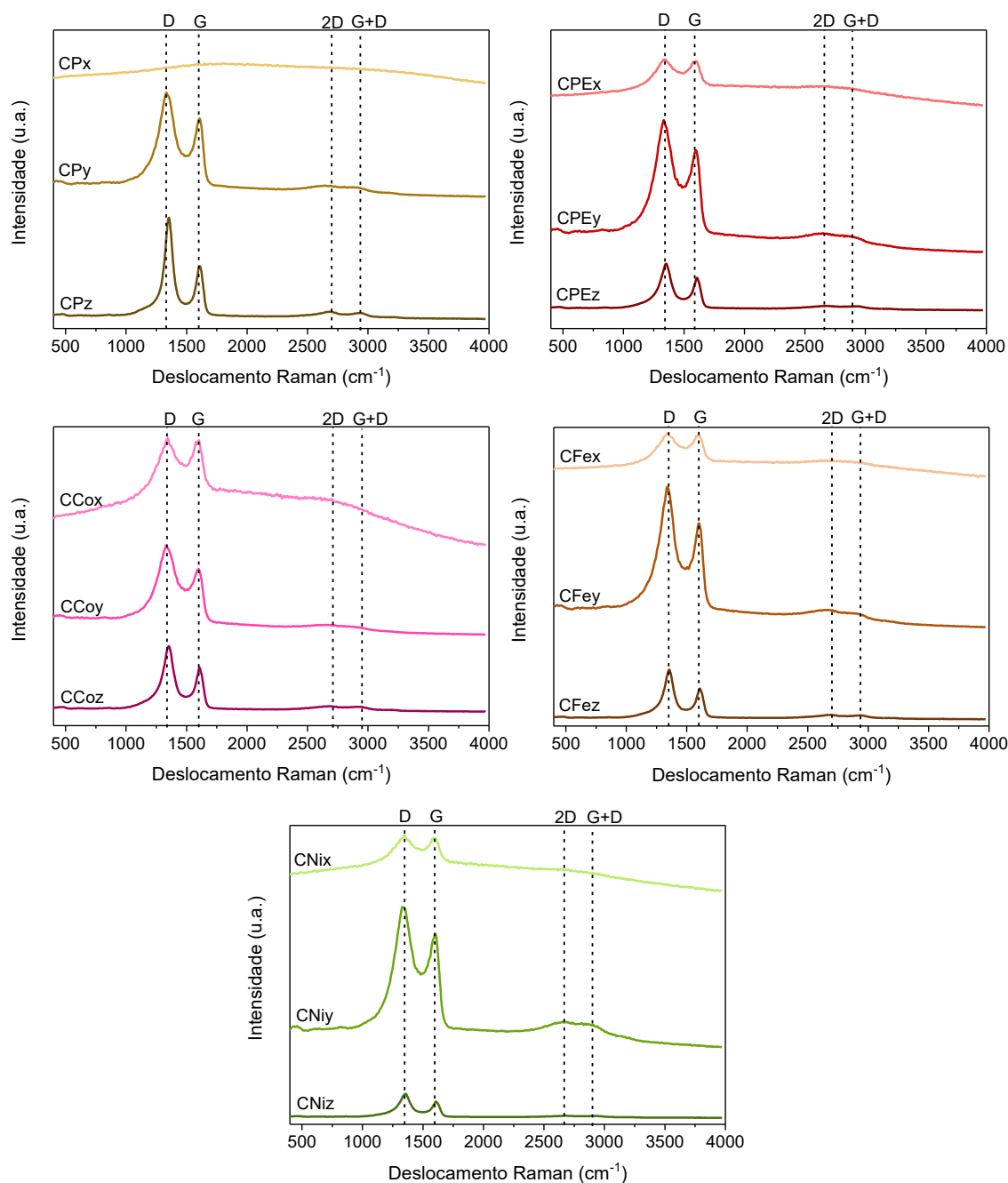
dados da literatura que utilizaram metais e quantidade similares, os valores são próximos. Para Pereira e colaboradores (2016), a amostra contendo 4% em massa de CoAc apresentou $t_{SiC} = 21,4$ nm a 1500 °C, Segatelli (2008), adicionando 3% em massa de NiAc mostrou $t_{SiC} = 17,4$ a 1300 °C e $t_{SiC} = 42,8$ nm a 1500 °C.

Contudo, a variação no tamanho de cristalito de SiC não possibilita avaliar a distribuição destes domínios nas matrizes cerâmicas, podendo por vezes, matrizes possuírem altos valores médios de SiC, entretanto, estes estarem em regiões muito isoladas. De acordo com o caráter eletroativo da fase de β -SiC, para aplicações eletroquímicas é desejável distribuição mais uniforme destes domínios na matriz, formando uma rede interconectada, influenciando positivamente na resposta eletroquímica deste material.

5.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman)

A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada na caracterização de materiais carbonáceos e, neste trabalho, foi selecionada no estudo da fase de C_{livre} presente nos materiais cerâmicos de SiOC (GREGORI *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2020; SUJITH *et al.*, 2018. A Figura 24 apresenta os espectros Raman, obtidos para todos os materiais cerâmicos nas diferentes temperaturas.

Figura 24 – Espectros de Raman dos materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).



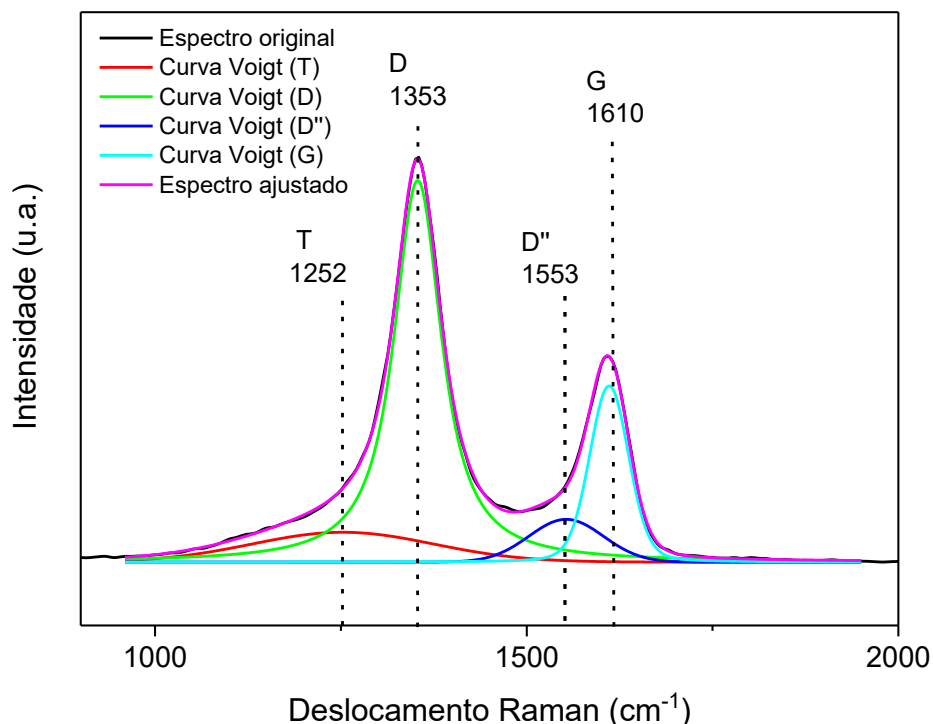
Fonte: a própria autora.

Materiais gráfiticos apresentam espectros Raman com dois sinais, em aproximadamente 1355 e 1575 cm^{-1} , atribuídos como bandas D e G, respectivamente (TUINSTR & KOENIG, 1970). A banda G faz alusão a grafite monocristalino, apresenta modo de simetria E_{2g} e está associada ao estiramento de ligações C-C de Csp^2 , independente da presença de eixo C_6 presente em anéis aromáticos. A banda

D exibe modo de simetria A_{1g} e corresponde ao alongamento sem mudança de ângulo das ligações C-C de Csp^2 (modo de “respiração” dos anéis aromáticos). Esta última só é ativa em redes hexagonais finitas, que apresentem distúrbios estruturais que causam quebra na simetria, como bordas e defeitos (CANÇADO *et al.*, 2006; FERRARI & ROBERTSON, 2000; FERRARI, 2007; SEGATELLI, 2008; TUINSTRA & KOENIG, 1970). Devido à presença de bordas e defeitos na rede hexagonal, materiais grafiticos ainda podem apresentar bandas de combinação, sobretudo e bandas de segunda ordem conhecidas como 2D e G+D em aproximadamente 2700 e 2900 cm^{-1} , derivadas das bandas D e G (FERRARI *et al.*, 2006). As bandas de combinação e sobretudo acima de 2000 cm^{-1} só puderam ser parcialmente vistas para os materiais obtidos a 1400 °C neste trabalho e, portanto, não foram utilizadas na interpretação dos resultados de espectroscopia Raman.

Dependendo do material que possua esta fase grafitica, o espectro Raman pode apresentar bandas mais alargadas. Alguns autores optam pela realização de deconvolução na região de 1200 a 1700 cm^{-1} , afirmando que ao invés de somente duas bandas (D e G), podem ocorrer a presença de outras duas bandas. As bandas T e D’ são correspondentes às ligações entre átomos de carbono com hibridizações sp^2 - sp^3 e carbono amorfo, respectivamente (WÓJCIK-BANIA *et al.*, 2017; YANG & LU, 2021). A Figura 25 demonstra o procedimento de deconvolução realizado a partir de ajuste matemático com a função Voigt para todos os materiais cerâmicos, na região de 1200 a 1700 cm^{-1} , exemplificado para o material CPz.

Figura 25 – Espectro Raman da cerâmica pura obtida na temperatura de 1400 °C (CPz), ilustrando a região de 1200 a 2000 cm^{-1} deconvoluída com ajuste matemático por meio da função Voigt.



Fonte: a própria autora.

A natureza da fase de C pode ser classificada segundo Ferrari e Robertson (2000) em 3 estágios, que relacionam os parâmetros do espectro Raman para nanoestruturas de Csp^2 e o conteúdo de carbonos desordenados:

1. Grafite (0% sp^3) \leftrightarrow Carbono grafite nanocristalino (0% sp^3);
2. Carbono grafite nanocristalino (0% sp^3) \leftrightarrow Carbono amorfo (20% de sp^3);
3. Carbono amorfo (20% de sp^3) \leftrightarrow Carbono tetraédrico (85% sp^3).

Para compreender o processo de grafitação da fase de C, deve-se partir do grafite monocristalino, o qual não apresenta defeitos na rede com hexágonos perfeitos e no espectro Raman, somente é observado a banda G, indicando um sistema altamente ordenado. Caso, ocorra o aparecimento da banda D, esta é relacionada à presença de defeitos nesta rede, como mudança nos ângulos de ligação, distanciamento entre camadas, defeitos de bordas, o que acaba desordenando cada vez mais a fase. Quanto maior o número de defeitos em uma rede altamente ordenada, menor serão estes domínios gráfiticos, mais intensa será a

banda D e maior será a razão I_D/I_G , indicando que o processo de grafitação não foi favorecido. Entretanto, quando essa fase apresenta domínios com tamanhos máximos próximos a 20 Å, a fase é dita desordenada e ocorre inversão na interpretação do espectro Raman (FERRARI & ROBERTSON 2000; IASTRENSKY, 2019).

Para a fase de carbono dita desordenada, quando algum fator, como temperatura torna a banda D mais intensa, isso é indicativo de a fase está se ordenando, seja pela formação de novos domínios ou conversão de domínios pequenos em maiores, indicando que mais anéis estão sendo formados. Logo, quanto mais intensa a banda D, maior será a razão I_D/I_G e mais o processo de grafitação será favorecido.

A fase de carbono presente em materiais cerâmicos de SiOC é de natureza predominantemente desordenada, e sua formação é descrita na literatura durante o processo de mineralização. Na faixa de 400 a 800 °C, ocorre a degradação incompleta de grupos laterais do polímero precursor, levando a precipitação na matriz de pequenos aglomerados de carbono denominados de “*clusters*” em sistemas ricos em carbono (KLEEBE *et al.*, 2006). Com o aumento da temperatura unido a esta precipitação, ocorre o crescimento de *clusters* por meio de condensação causando a formação de rede interconectada de carbono na matriz cerâmica (KLEEBE *et al.*, 2006; IASTRENSKI, 2018). A fase de C_{livre} ainda pode sofrer influência das reações de separação de fases e carborredução que ocorrem acima de 1200 °C (MERA *et al.*, 2015).

A Tabela 9 apresenta os valores de deslocamento Raman das bandas D e G, larguras a meia altura (FWHM), razão das áreas integradas das bandas D e G (A_D/A_G), valor de L_a , obtido a partir da equação 11, para todos os materiais cerâmicos com exceção de CPx para o qual não foi possível estimar estes valores devido à fluorescência pronunciada nesta amostra.

Tabela 9 – Valores de deslocamento Raman para as bandas D e G, e larguras a meia altura (FWHM) razão A_D/A_G e valores de tamanho lateral de *clusters* para carbono nanocristalino (L_a), para os materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNI obtidos a 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).

Material	G*		D*		A_D/A_G	$L_a^{(a)}$ (nm)
	(cm^{-1})	FWHM	(cm^{-1})	FWHM		
CPx	-	-	-	-	-	-
CPy	1342	128	1606	73	2,1	1,85
CPz	1353	76	1611	62	3,5	2,39
CPEx	1350	152	1599	91	1,3	1,44
CPEy	1341	147	1603	74	2,7	2,09
CPEz	1352	108	1611	65	3,5	2,38
CCox	1354	143	1596	96	1,0	1,25
CCoy	1345	144	1603	66	2,9	2,15
CCoz	1352	99	1610	64	3,6	2,40
CFex	1354	152	1599	89	1,2	1,39
CFey	1344	129	1604	69	3,1	2,23
CFez	1354	88,	1612	60	4,4	2,65
CNix	1356	151	1598	97	0,9	1,21
CNiy	1343	147	1604	76	3,0	2,19
CNiz	1353	101	1612	64	3,7	2,43

Fonte: a própria autora.

*Valores obtido a partir da deconvolução da região de 900 -1200 cm^{-1} usando ajuste matemático pela função Voigt.

^(a) Valor obtido pela equação 8.

Devido aos diferentes estágios propostos por Ferrari & Robertson (2000), a fase de C_{livre} deste trabalho encaixa-se no estágio 2, dado que, os domínios de carbono presentes nos materiais são localizados e com o aumento da temperatura de pirólise esta fase se organiza e a proporção de carbono amorfo diminui. São características desse estágio, o aumento na intensidade da banda D e o deslocamento da banda G para valores acima de 1600 cm^{-1} (SILVA, 2019).

Para todos os conjuntos de materiais cerâmicos, observa-se que o aumento da temperatura de pirólise resultou em bandas D mais intensas, deslocamento da banda G para valores acima de 1600 cm^{-1} e aumento no valor de A_D/A_G , indicando que ocorreu ordenamento da fase carbono. Consequentemente, a

ocorrência simultânea destes parâmetros indica que o processo de grafitação foi favorecido com o aumento da temperatura (FERRARI & ROBERTSON, 2000).

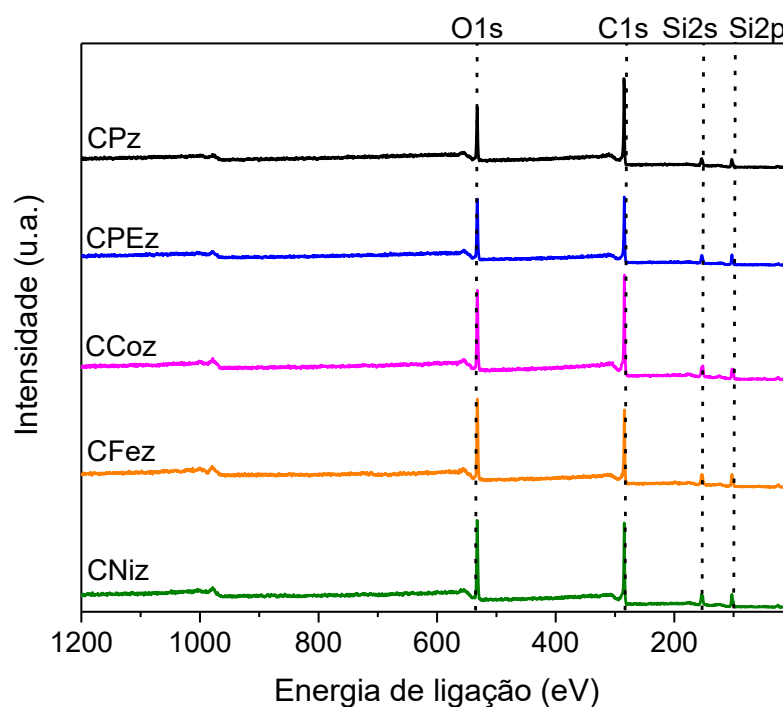
Apesar dos valores não apresentaram grandes diferenças, os materiais contendo PE + cloretos metálicos apresentaram maiores valores A_D/A_G de 800 a 1400 °C, quando comparados aos conjuntos dos materiais puros e contendo somente PE. Esse fato indica que os diferentes metais apresentaram atividade catalítica e favoreceram o processo de grafitação da fase de carbono residual (YANG & LU, 2021; PEREIRA *et al.*, 2016).

Com relação aos tamanhos de L_a , nota-se que o aumento da temperatura favoreceu o processo de grafitação e aumento nos tamanhos dos *clusters* de carbono nas temperaturas de 800 a 1100 °C. Contudo, 1100 para 1400 °C, este aumento foi menos pronunciado com todos os materiais, apresentando L_a com valores próximos a 2,5 nm. Este aumento menos pronunciado em temperaturas mais altas, pode estar associado ao que foi relatado por Kleebe e colaboradores (2006). Para formulações ricas em carbono PHMS+ 60% DVB, os domínios de carbono poderiam ao invés de terem aumento de tamanho lateral (L_a), acabar se difundindo e formando pilhas de folhas de grafeno. Contudo, para constatar se este poderia ser um dos fenômenos que ocorreram nos materiais obtidos neste estudo, seria necessária uma investigação por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

5.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Devido aos resultados obtidos das análises de Raman e XRD, com relação aos processos de cristalização das fases serem mais evidenciados para os materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C, estes foram caracterizados por XPS, para realização de análise composicional e para maior compreensão da organização da fase de C_{livre} . Os espectros de XPS são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Espectros de XPS dos materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

Todos os espectros apresentaram perfis característicos dos elementos que compõem as cerâmicas de SiOC, com sinais referentes às ligações contendo O (1s), C (1s) e Si (2s e 2p) (SEGATELLI *et al.*, 2021b). Os espectros dos materiais cerâmicos contendo polietileno + cloretos metálicos não apresentaram sinais referentes aos metais (Co, Fe e Ni), devido às baixas quantidades de cloretos metálicos adicionadas aos polímeros precursores no momento da síntese. Além disso, a técnica de XPS é uma análise de superfície, podendo não ter alcançado quantidades suficientes para ser capturadas durante a realização das medidas. As proporções atômicas de cada elemento foram determinadas a partir da equação 22:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (\text{Eq. 22})$$

Sendo C_x a porcentagem atômica de cada elemento, I é atribuída à integral de cada sinal obtido nos espectros, S o fator de sensibilidade tabulado referente a cada elemento em análise. Os valores obtidos são mostrados na Tabela

10.

Tabela 10 – Razão atômica elementar (% atômica) de Si, C e O, dos materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.

Material	% (Atômica)		
	C1s	O1s	Si2p
CPz	54,9	20,9	24,2
CPEz	49,2	25,3	25,5
CCoz	51,9	24,6	23,5
CFez	42,6	27,0	30,4
CNiz	49,4	31,4	19,3

Fonte: a própria autora.

Os materiais cerâmicos apresentaram como elemento com maior proporção atômica C(1s), seguido das proporções de Si e O. Este fato se deve aos polímeros precursores que originaram os materiais cerâmicos serem híbridos orgânico-inorgânicos, com excesso do agente reticulante DVB (60% em massa) em todos os sistemas e 40% em massa da silicona PHMS.

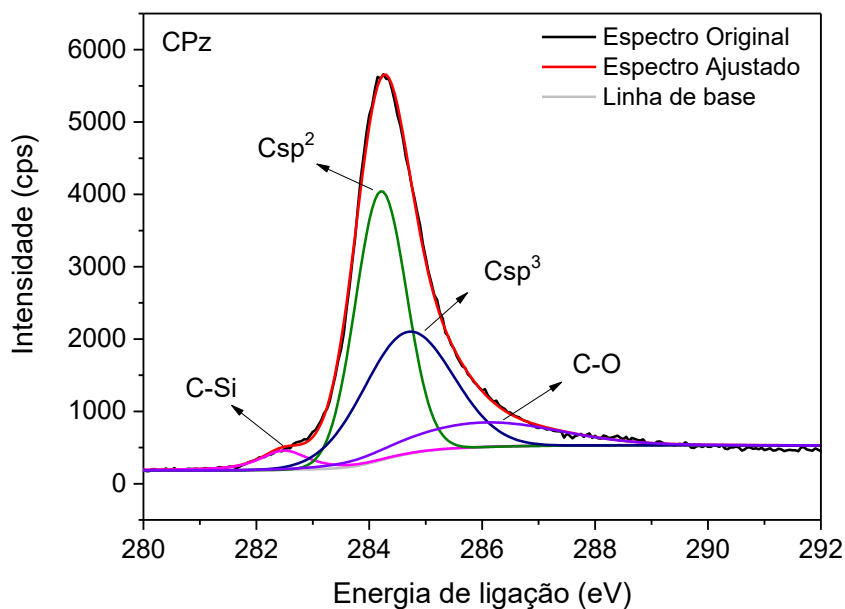
A proporção entre os diferentes sítios tetraédricos e presença da fase de carbono pode ser alterada durante o processo de obtenção dos materiais cerâmicos. Dentre os fatores que podem alterar esta proporção estão a escolha dos materiais de partida que constituirão o polímero precursor (HOURLIER *et al.*, 2017; ERB; LU, 2018a), rota de síntese (SILVA *et al.*, 2020; IASTRENSKI *et al.*, 2019), condições do processo pirolítico (BAWANE, ERB; LU, 2019), presença de porosidade (DUAN & MA, 2012; YAN, TSOTSIS & SAHIMI, 2014), adição de carga (SEGATELLI *et al.*, 2021b, e formação *in situ* de nanoestruturas (PEREIRA, *et al.*, 2015). Neste trabalho, todos os materiais cerâmicos são compostos dos mesmos materiais de partida: a silicona PHMS e o reticulante DVB, logo, a adição de polietileno e dos cloretos metálicos juntamente com a temperatura de pirólise foram os fatores que alteraram a proporção das diferentes fases formadas.

Para melhor compreensão da organização da fase de carbono foi realizado ajuste matemático utilizando função mistura Lorentziana e Gaussiana, pela deconvolução do sinal referente a C1s, que compreende diferentes elementos e tipos

de ligação que o carbono pode apresentar. Para a deconvolução do sinal foram utilizados como referência os valores de: 286, 285, 284 e 283 eV correspondentes a C-O, Csp², C-C, Csp³ e C-Si respectivamente (CHEN, WANG & FANG, 2020; SOBOL & CHASTAIN, 1992).

A Figura 27 exemplifica o processo realizado para o material CPz. As demais deconvoluções estão no Anexo 2.

Figura 27 – Espectro de XPS referente ao sinal C1s deconvoluído com ajuste matemático empregando função mista Lorentziana e Gaussiana para o material cerâmico puro CPz obtido a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

A Tabela 11 mostra as porcentagens obtidas de cada ligação no sinal C1s.

Tabela 11 – Proporções de cada ligação no sinal C1s do XPS para os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.

Material	Porcentagem (%)				
	Csp ²	Csp ³	C-O	C-Si	Ctotal
CPz	25,41	20,30	6,96	2,23	54,9
CPEz	25,14	13,57	5,64	4,86	49,2
CCoz	24,19	18,92	1,87	6,91	51,9
CFez	22,22	10,44	4,06	5,88	42,6
CNiz	22,49	11,07	12,23	3,61	49,4

Fonte: a própria autora.

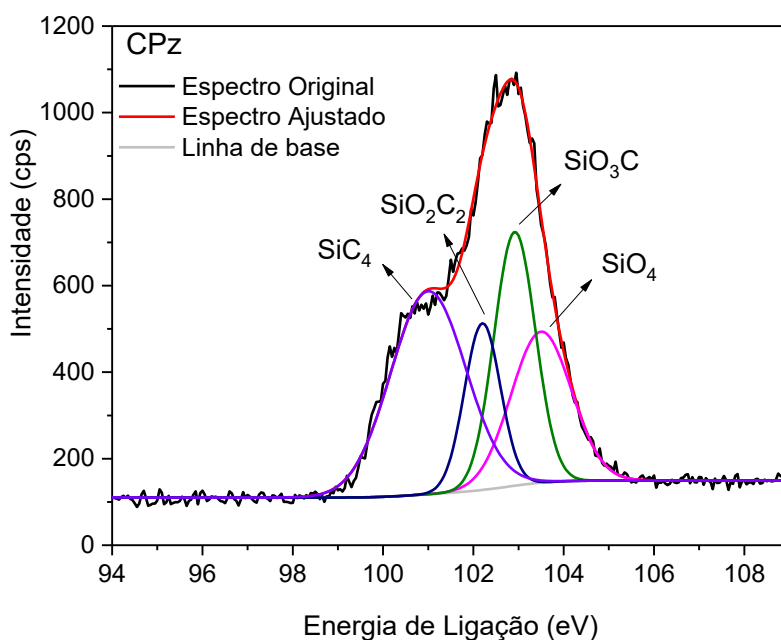
Todos os materiais apresentaram proporções de Csp² próximas, indicando que a adição de excesso de DVB, devido à estrutura aromática e degradação incompleta destes grupos, favoreceu a formação e o crescimento de aglomerados de carbono nas matrizes cerâmicas. Este resultado é importante, pois a presença de domínios gráficos condutores em suas estruturas influenciará diretamente nas respostas eletroquímicas que estes materiais podem apresentar quando investigados como materiais eletródicos na detecção de analitos de interesse (CORDILAIR & GREEL, 2000). Além disso, nota-se que os materiais CCoz, CFez e CNiz apresentaram maior proporção de C-Si, sendo indicativo de que a presença destes metais favoreceu o processo de cristalização de fases que apresentam mais ligações C-Si em suas estruturas, como de SiC, o que foi evidenciado pelos perfis difratográficos (vide Fig. 23) (YANG & LU, 2022).

A proporção de O e C nos sítios tetraédricos de silício, após as reações de separação de fases e carborredução foi estudada realizando ajuste matemático utilizando a mistura das funções Lorentziana e Gaussiana pela deconvolução do sinal referente a Si2p. A matriz de oxycarbeto de silício é constituída por tetraedros de Si coordenados, que podem apresentar diferentes composições como: SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄, respectivamente (STABLER *et al.*, 2018a; YAN *et al.*, 2015). O sinal de Si2p compreende todos estes sítios, e para deconvolução foram usados como referência os valores de: 103,2, 103, 102,6, 101,6 e 101 eV, correspondente aos sítios: SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄, respectivamente (YANG & LU, 2021).

A Figura 28 exemplifica o processo realizado para o material CPz. As

demais deconvoluções estão no anexo 3.

Figura 28 – Espectro de XPS referente ao sinal Si2p deconvoluído com ajuste matemático empregando função mista Lorentziana e Gaussiana para o material cerâmico puro CPz obtido a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

A Tabela 12 mostra as porcentagens obtidas para cada ligação após deconvolução do sinal Si2p.

Tabela 12 – Proporções de cada ligação no sinal Si2p do XPS para os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.

Material	Porcentagem				Si total
	SiO ₄	SiO ₃ C	SiO ₂ C ₂	SiC ₄	
CPz	5,38	6,20	3,56	9,06	24,2
CPEz	3,27	9,07	10,06	3,09	25,5
CCoz	-	9,61	2,29	11,59	23,5
CFez	7,27	6,41	6,10	10,61	30,4
CNiz	6,04	4,24	2,34	6,6	19,3

Fonte: a própria autora.

Pelos resultados obtidos, observa-se que ocorreu maiores proporções

para sítios ricos em oxigênio, e este fato pode ser relacionado à presença e organização das fases de C_{livre} , evidenciada pelos dados de XPS apresentados, anteriormente. A proporção atômica de carbono presente nos materiais cerâmicos, em todos, foi acima de 45% e quando avaliado como estes átomos carbonos estavam organizados, nota-se que as maiores percentagens foram com relação a C_{sp^2} , referente a fase de C_{livre} . Contudo, a percentagem relacionada a C_{sp^3} , que é o carbono que estará ligado ao silício nos sítios tetraédricos é menor, conseqüentemente, a disponibilidade deste no momento da redistribuição é menor, tornando favorável a ocorrência de sítios mais ricos em oxigênio (LU, 2015; MALARD, 2009).

A estrutura global de materiais cerâmicos de SiOC é composta de maneira geral de domínios condutores (C_{sp^2}), semicondutores (β -SiC – SiC_4) e isolantes (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , $SiOC_3$). Pela somatória, o material que apresenta menor fração isolante é $CCoz < CNiz < CPz < CFez < CPEz$. Considerando a possível aplicação destes materiais como sensores voltamétricos, se faz necessário investigar a influência da organização estrutural (distribuição das fases condutoras, semicondutoras e isolantes) nos materiais nas respostas eletroquímicas destes materiais quando utilizados na detecção de moléculas de interesse.

5.4.5 Fisiossorção de gás N_2 a 77 K

As amostras de materiais cerâmicos foram submetidas às medidas de Fisiossorção de gás N_2 a 77 K de modo a investigar parâmetros relacionados às características texturais. A partir das isotermas de adsorção e dessorção de gás N_2 a 77K foram obtidos valores de área específica (A.E), volume e diâmetro médio de poros (V.M.P e D.M.P), os quais são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores obtidos de área específica (A.E), volume (V.M.P) e diâmetro médio de poros (D.M.P) para os materiais cerâmicos CP, CPE, CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 (z).

Amostras	A.E^a (m²/g)	V.M.P^b 10⁻³ (cm³/g)	D.M.P^b (nm)
CPx	137,24	3,00	3,05
CPy	-	-	-
CPz	-	-	-
CPEx	-	-	-
CPEy	-	-	-
CPEz	-	-	-
CCox	6,15	22,00	3,78
CCoy	3,65	17,00	3,81
CCoz	136,40	63,00	3,36
CFex	2,54	7,00	3,80
CFey	8,57	13,00	3,77
CFez	90,32	90,00	3,78
CNix	5,29	17,00	3,79
CNiy	3,53	5,00	3,82
CNiz	126,64	43,00	3,35

Fonte: a própria autora.

^aValores obtidos pelo método B.E.T.

^bValores obtidos pelo método B.J.H. utilizando a isoterma de dessorção.

Para o conjunto de materiais obtidos a partir do polímero puro e contendo PE, os valores de A.E não puderam ser estimados devido à quantidade de gás adsorvido não ser suficiente, afetando também a interpretação dos dados de V.M.P e D.M.P. Somente para o material CPx foi possível estimar o valor de AE, pois como este material foi obtido a 800 °C, o processo de conversão polímero-cerâmica ainda estava ocorrendo, com a evolução de voláteis e liberando de espaços vazios, atribuindo ao material valor de AE.

Os materiais contendo PE + cloretos metálicos de (Co e Ni) apresentaram a tendência geral de diminuição dos valores relacionados à porosidade de 800 para 1100 °C. Em temperaturas acima de 1000 °C, os sítios tetraédricos de silício, antes dispostos de maneira aleatória nas matrizes, começam a se ordenar para formar domínios de diferentes fases, o que torna as matrizes mais densas, justificando

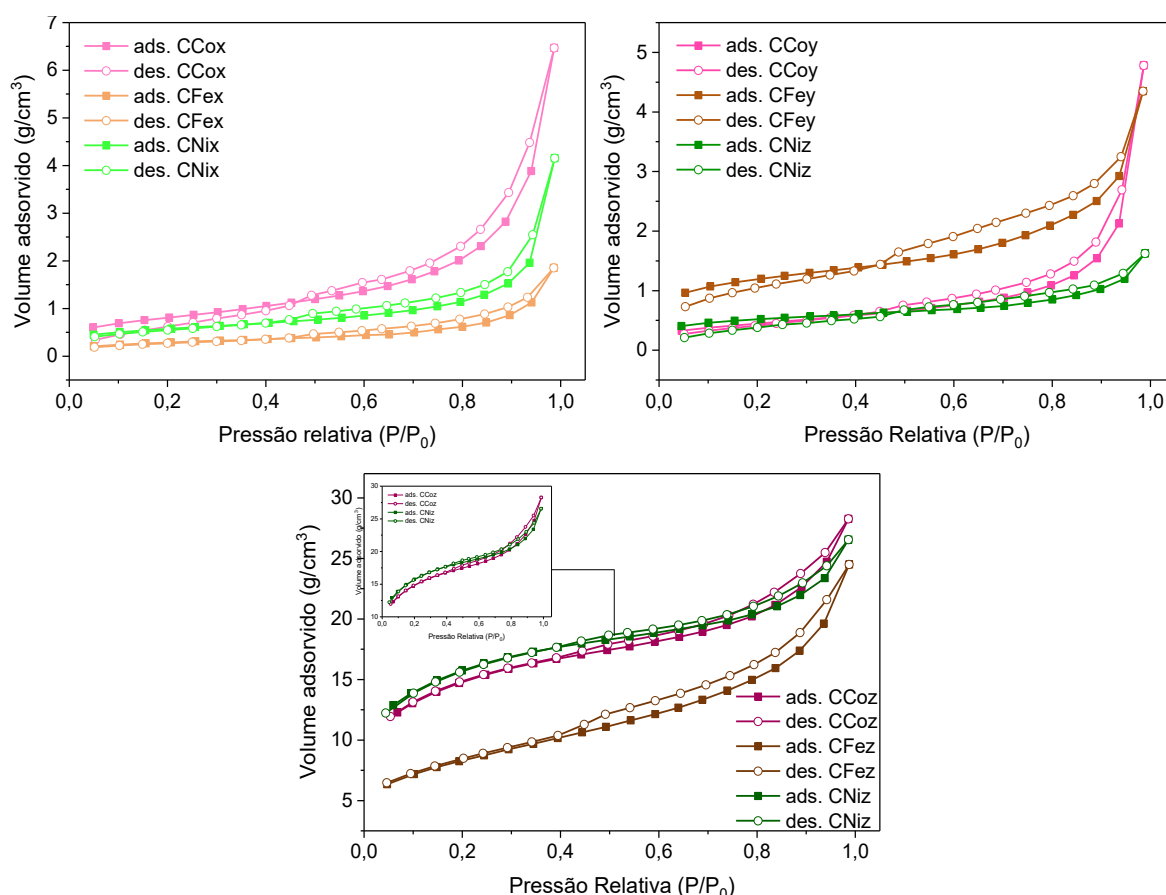
assim, os menores valores relacionados aos parâmetros de porosidade (KUMAR & KIM, 2010; SEGATELLI *et al.*, 2014). Contudo, este comportamento não foi observado para os materiais obtidos a partir da pirólise do polímero contendo PE + FeCl₂, uma vez que ocorre aumento dos parâmetros de porosidade de 800 para 1100 °C. Este fato pode estar relacionado com a morfologia apresentada pelo polímero precursor contendo PE + FeCl₂. Como este apresentava uma camada externa e uma interna com características distintas, o processo de conversão polímero-cerâmica pode ter se estendido até temperaturas próximas a 1000 °C, para que ambas fossem completamente atingidas, ocasionando aumento nos valores dos parâmetros.

Para as amostras CCoz, CFez e CNiz, o processo de cristalização que usualmente ocorre em temperaturas acima de 1200 °C foi intensificado pela presença dos metais (*vide* Fig. 23), no qual a presença das fases cristalinas densas contribuiu para formação de trincas e rachaduras nos materiais, aumentando consideravelmente os valores de AE e VMP (YANG & LU, 2021). Outro fator que favoreceu o aumento da porosidade dos materiais obtidos a 1400 °C foi a formação dos fios de cristobalita, como será apresentado nas imagens de SEM (seção 5.4.6), os quais tiveram a sua nucleação em temperaturas inferiores, e somente a 1400 °C foram evidenciados como fios, liberando maior quantidade de espaços vazios nas matrizes (LI *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016).

Contudo, estes materiais ainda mostraram diferença com relação a porosidade. CCoz e CNiz apresentaram valores de AE parecidos e maiores do que para CFez que apresentou a maior quantidade de fios de cristobalita. Esta diferença entre os materiais pode estar associada à morfologia dos polímeros precursores, sendo estes similares para P – Co e P – Ni, enquanto P – Fe apresentava camada externa e interna mais densa, que durante o processo de cristalização das fases pode ter tido comportamento mais próximo ao observado para materiais de SiOC densos.

A Figura 29 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de gás N₂ para todos os materiais cerâmicos.

Figura 29 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para os materiais cerâmicos CCo, CFe e CNi, obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 (z).



Fonte: a própria autora.

Com relação aos perfis de isotermas apresentados pelos materiais obtidos a partir dos polímeros puro e contendo PE, não foi possível realizar a classificação de nenhuma das isotermas de adsorção-dessorção por não serem compatíveis com nenhum perfil recomendado pela IUPAC. Além disso, a quantidade de gás adsorvida foi muito baixa, não resultou em isoterma com perfil recomendado que poderia ser classificado.

Os materiais contendo PE + cloretos metálicos, obtidos nas temperaturas de 800 e 1100 °C (CCox, CCoy, CFex, CFey, CNix e CNiy) puderam ser classificados segundo a IUPAC como isotermas do tipo III. Este perfil está relacionado à formação não detectável da monocamada devido a fracas interações entre o adsorvente e o adsorvato, e que as moléculas de gás adsorvidas estariam concentradas em regiões específicas mais favoráveis na superfície de um material não poroso ou macroporoso (CYCHOSZ *et al.*, 2017; THOMMES *et al.*, 2015;

VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010b).

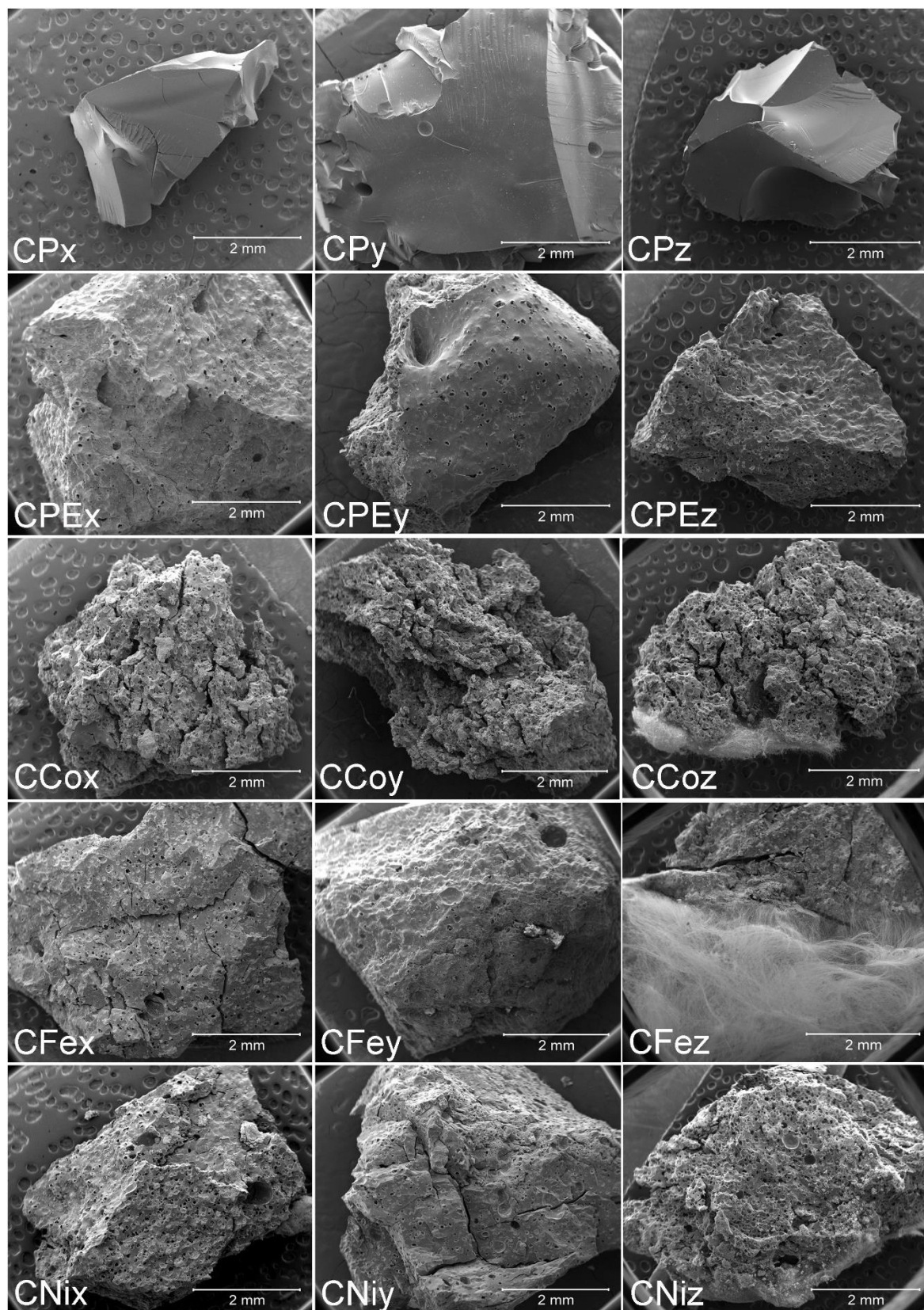
Para os materiais obtidos a 1400 °C (CCo_z, CFez e CNiz), nota-se uma mudança no perfil das isotermas, estes tenderam mais a classificação de tipo IVa da IUPAC, característico de materiais mesoporosos com presença de histerese e aumento no volume adsorvido em P/P₀ mais altos, devido à condensação capilar (CHAUHAN *et al.*, 2019; THOMMES *et al.*, 2015; MAZO, TAMAYO & RUBIO, 2016). A presença de histerese indica que a largura dos poros excede uma largura crítica. Esta largura crítica para poros cilíndricos com aproximadamente 4 nm é dependente do adsorvido e da temperatura de análise (THOMMES *et al.*, 2015).

5.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

5.4.6.1 Caracterização da morfologia dos materiais cerâmicos

As diferentes etapas envolvidas durante a conversão polímero-cerâmica, como transição orgânica-inorgânica e processo de cristalização, também podem alterar a morfologia dos materiais obtidos após pirólise. Inicialmente, todos os materiais foram avaliados por SEM quanto à integridade do monolito após serem submetidos a diferentes temperaturas e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CP CPE, CCo, CFe e CNi obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).



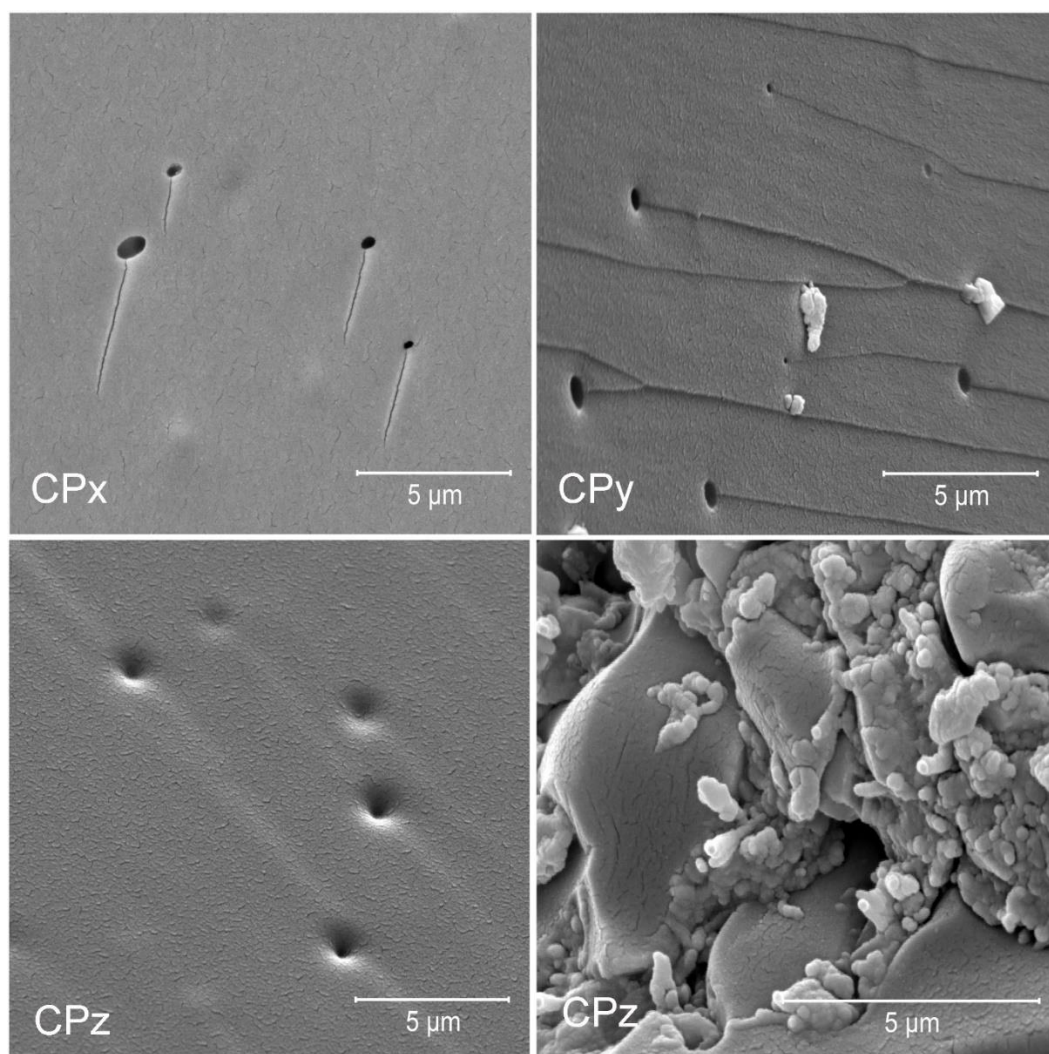
Fonte: a própria autora.

As cerâmicas puras (CPx, CPy e CPz) exibiram morfologia predominantemente lisa, independente da temperatura, enquanto os demais materiais cerâmicos revelaram superfície rugosa, sendo este caráter mais pronunciado para os materiais contendo PE + cloretos metálicos. Quanto a integridade, todas apresentaram bolhas, trincas e rachaduras distribuídas de maneira aleatória por toda a matriz cerâmica, indicando que mesmo utilizando taxas de aquecimento e resfriamento baixas, estas características não foram suprimidas. Este aspecto foi mais evidente nos materiais obtidos em temperaturas de pirólise mais altas e com adição de PE e PE + cloretos metálicos. Além disso, foram observados espaços vazios gerados pela evolução de voláteis e degradação do PE.

Defeitos podem surgir no decorrer do processo de transição polímero-cerâmica. Com o aumento da temperatura, diferentes reações podem ocorrer (decomposição do polímero precursor, reações de separação de fases e carborredução), o que ocasiona a difusão de diferentes gases nas matrizes cerâmicas, permitindo a evolução para a atmosfera de pirólise. No entanto, a geração constante destes gases faz com que a difusão seja dificultada, podendo ser acumulados nas matrizes, tornando as pressões internas maiores. A liberação desses gases ocorre de maneira rápida, formando assim, rachaduras, microfissuras e trincas no momento de liberação de modo a minimizar essa diferença de pressões (DUAN & MA, 2012; VAKIFAHMETOGLU & COLOMBO, 2008; YANG *et al.*, 2020).

Analisando de maneira particular cada conjunto de materiais, a Figura 31 apresenta a evolução da morfologia dos materiais cerâmicos CP obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).

Figura 31 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CP obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).

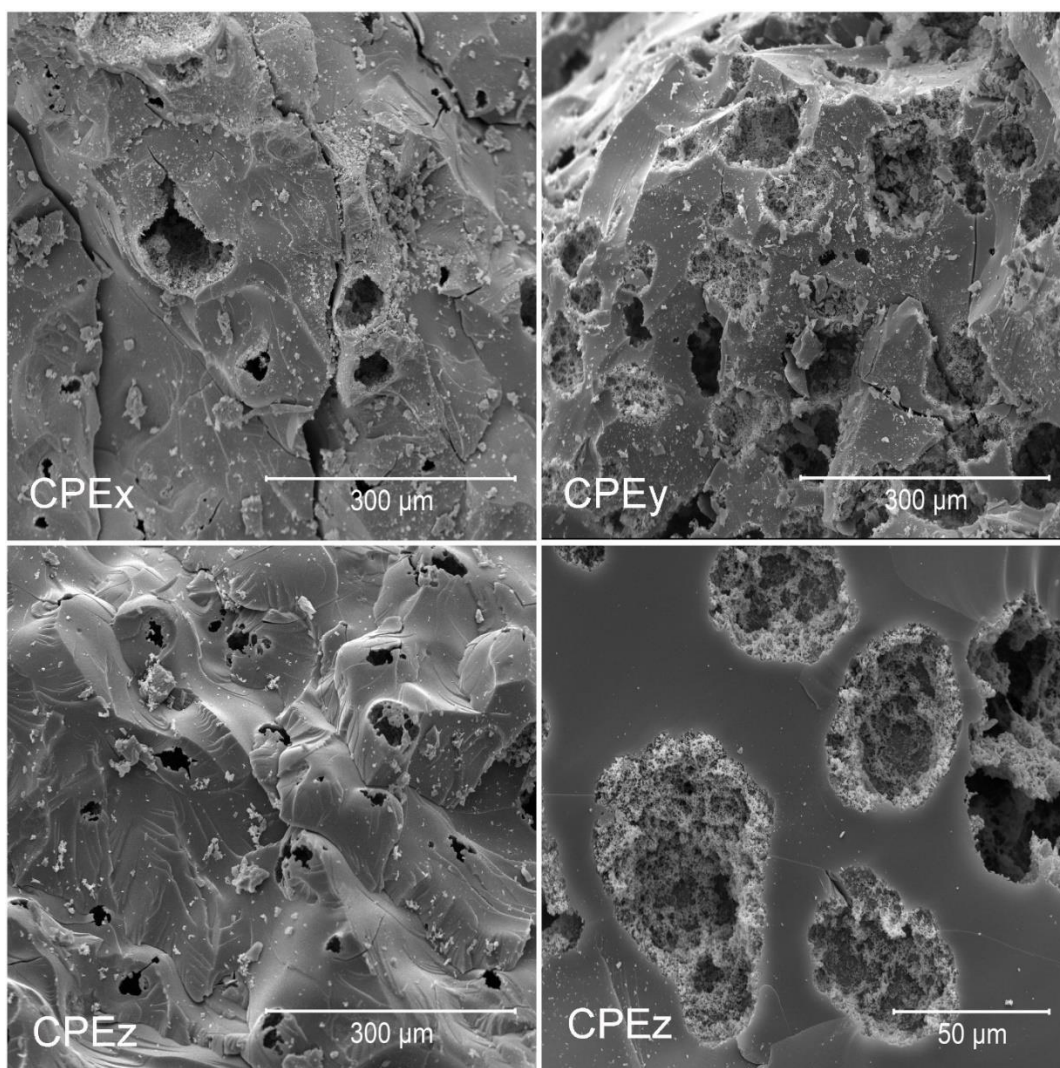


Fonte: a própria autora.

Não ocorreram grandes variações quanto a morfologia das matrizes com o aumento da temperatura de pirólise, mantendo-se como perfil de materiais densos de SiOC, sem macroporosidade perceptível (VAKIFAHMETOGLU, 2011). Entretanto, quando são realizadas medidas em maiores magnitudes, pode-se observar a presença das microfissuras. Outro aspecto considerado é que com o aumento da temperatura foi observado que os espaços vazios formados durante o processo de pirólise tornaram-se mais rasos. Isto ocorre devido à eliminação de pequenos poros menores que 100 nm, como consequência do processo de densificação da matriz (DUAN & MA, 2012). A presença de aglomerados na Fig. 31 (CPz) normalmente está associada ao início do processo de cristalização mais avançado a 1400 °C (LU, ERB & LIU, 2016).

A Figura 32 apresenta a evolução morfológica para os materiais cerâmicos contendo somente PE obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).

Figura 32 – Imagens de SEM da superfície de fratura para os materiais cerâmicos CP obtidos nas temperaturas de 800 (x), 1100 (y) e 1400 °C (z).



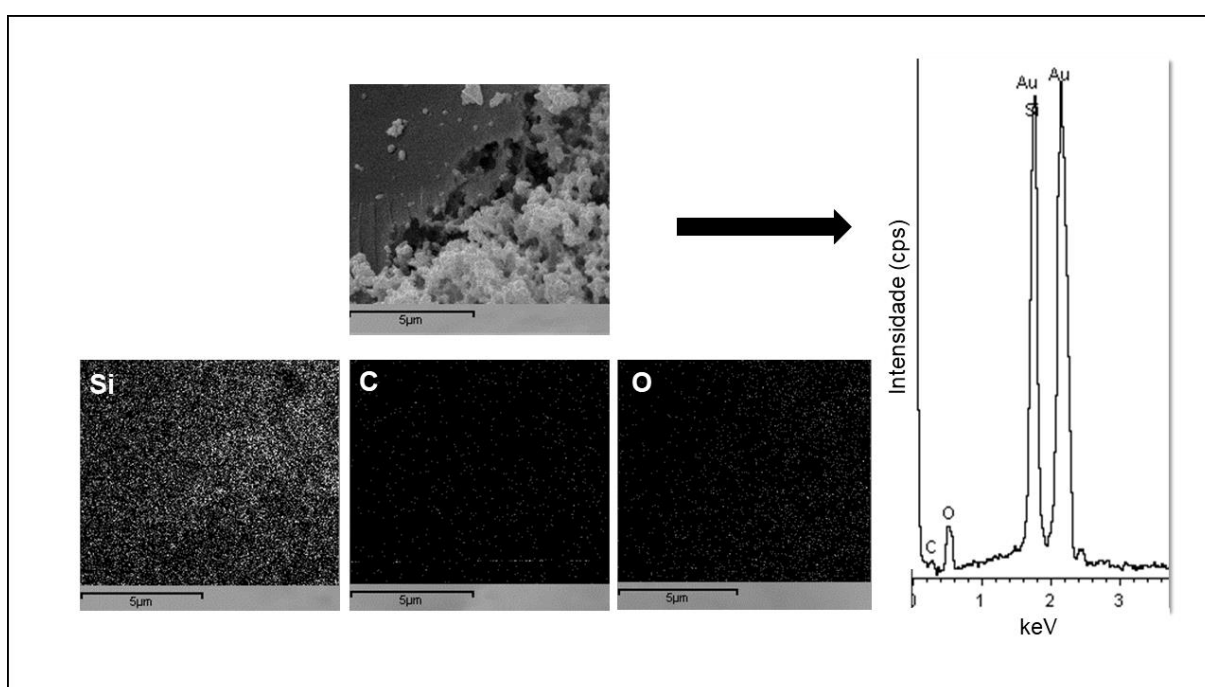
Fonte: a própria autora.

Ao contrário da evolução apresentada para as amostras cerâmicas obtidas a partir do polímero puro, a adição de PE influenciou diretamente na morfologia das matrizes sintetizadas nas diferentes temperaturas. A presença de poros distribuídos de maneira aleatória por todas as matrizes e que mesmo com uma taxa de aquecimento baixa (2 °C min^{-1}), alguns com o aumento da temperatura de pirólise sofreram colapsos e outras acabaram se unindo formando poros

interconectados. Este fenômeno causa também a presença acentuada de trincas e rachaduras por toda a matriz (PEREIRA *et al.*, 2016; SEGATELLI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2020).

A 1100 °C, foram observados agregados dentro dos espaços vazios. A Figura 33 apresenta o mapeamento elemental de uma região de interface matriz-espaço vazio e o espectro de EDS correspondente para a amostra CPEy.

Figura 33 – Imagem de SEM, mapas para os elementos C, O e Si e espectro de EDS para o material cerâmico CPEy.

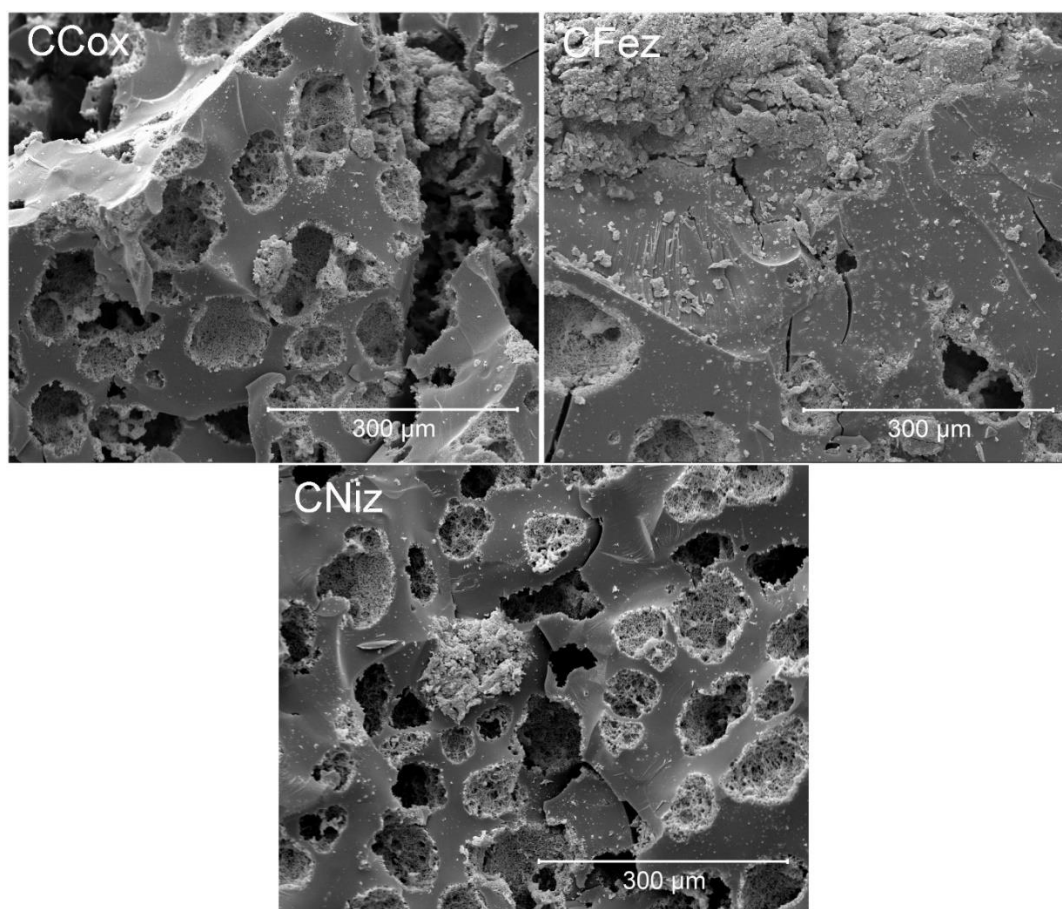


Fonte: a própria autora.

A região de interface matriz-espaço vazio apresentou pequenos agregados globulares, que criaram uma rede interconectada. Quando avaliadas por SEM-EDS, foi verificado que as presentes, neste estudo, são constituídas basicamente de Si, e em menores quantidades de O e C (INDULEKHA *et al.*, 2018).

As morfologias dos materiais cerâmicos contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 800 ° são apresentadas na Figura 32.

Figura 34 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos Cox, CFex e CNix obtidos a 800 °C.

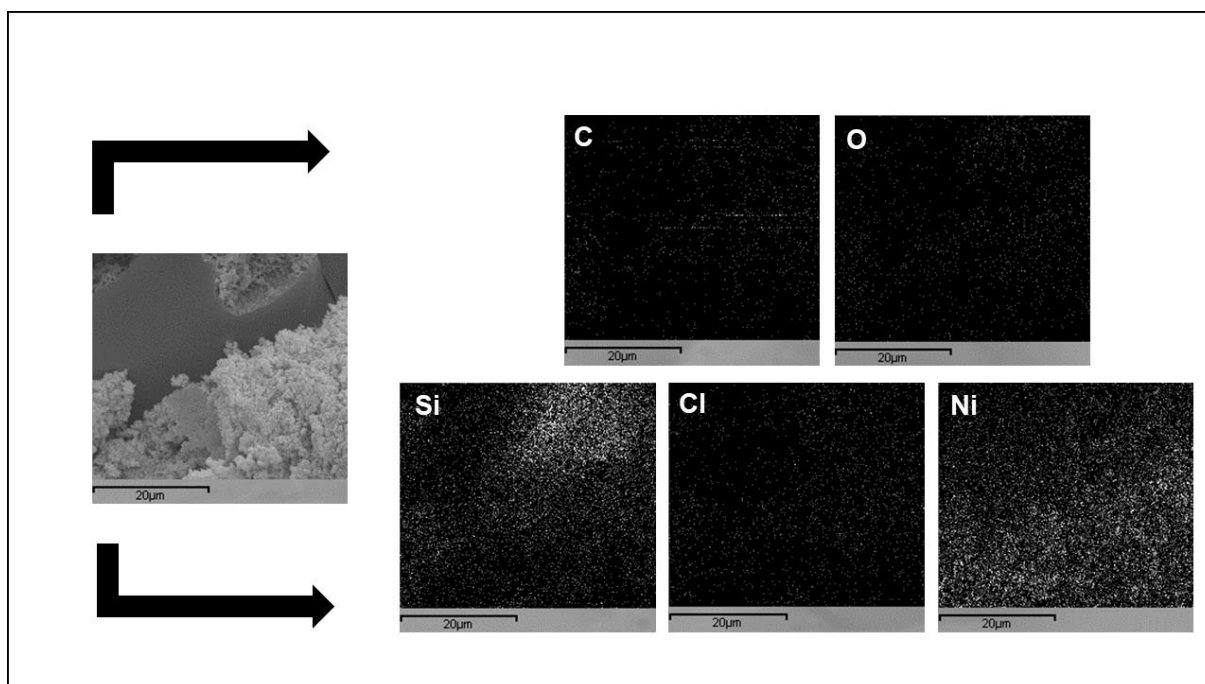


Fonte: a própria autora.

As amostras CCox, CFex e CNix apresentaram morfologia similar, constituída de matriz densa com a presença de diversos espaços vazios distribuídos por toda matriz, os quais estão associados à degradação de PE (PEREIRA *et al.*, 2016). Estes materiais também revelaram aglomerados dentro dos espaços vazios e na interface, com morfologia semelhante aos apresentados no conjunto de imagens para os materiais contendo somente PE.

As matrizes ainda apresentaram partículas mais claras em diversos pontos que podem estar associadas à presença de aglomerados dos cloretos metálicos. Uma das possíveis explicações é a distribuição das partículas metálicas durante o processo de síntese do polímero precursor correspondente, e o seu acúmulo no momento do ponto em gel. Associada a esta informação, foi realizado mapeamento dos elementos Si, C, O, Cl e M = Co, Fe e Ni para a amostra CNix (Figura 35). O mapeamento para CFex e CNix encontra-se nos Anexos 4 e 5.

Figura 35 – Imagem de SEM e mapas para os elementos C, O, Si, Ni e Cl para o material cerâmico CNix.

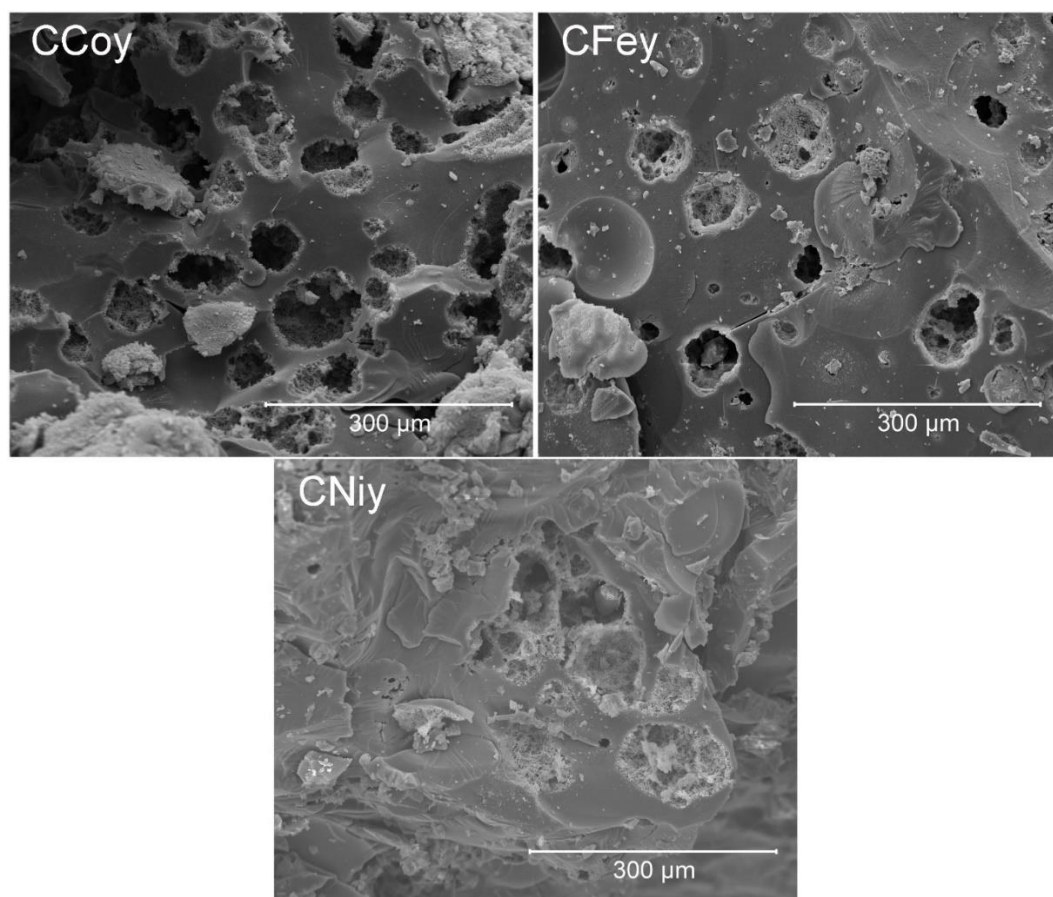


Fonte: a própria autora.

Nota-se que ocorre uma região de acúmulo de Ni na região mais clara da imagem, assim como de Fe e Co para os respectivos materiais. Ainda pelo mapeamento, se observa a presença de Cl. Esta constatação corrobora com os espectros de ATR FT-IR destes materiais que apresentaram bandas referentes a SiCl_2 e SiCl_3 .

A Figura 36 ilustra as imagens de SEM dos sistemas contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 1100 °C.

Figura 36 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CCo_y, CFey e CNiy obtidos 1100 °C.

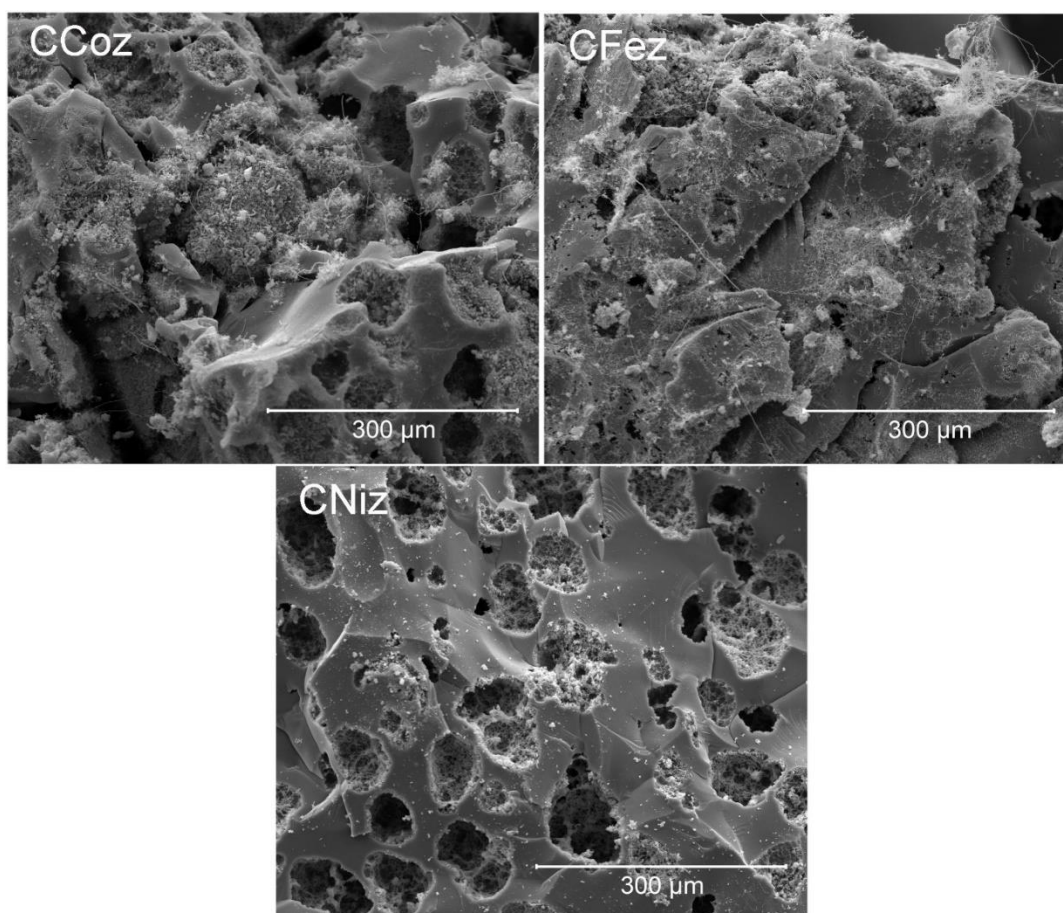


Fonte: a própria autora.

Para as amostras obtidas a 1100 °C, nota-se a manutenção dos aglomerados interconectados nos espaços vazios, sem crescimento evidente de nanoestruturas. Outra característica é a presença de placas nas matrizes e grande quantidade de trincas e rachaduras (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010ab).

A Figura 37 apresenta as imagens de SEM dos materiais CCo_z, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.

Figura 37 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

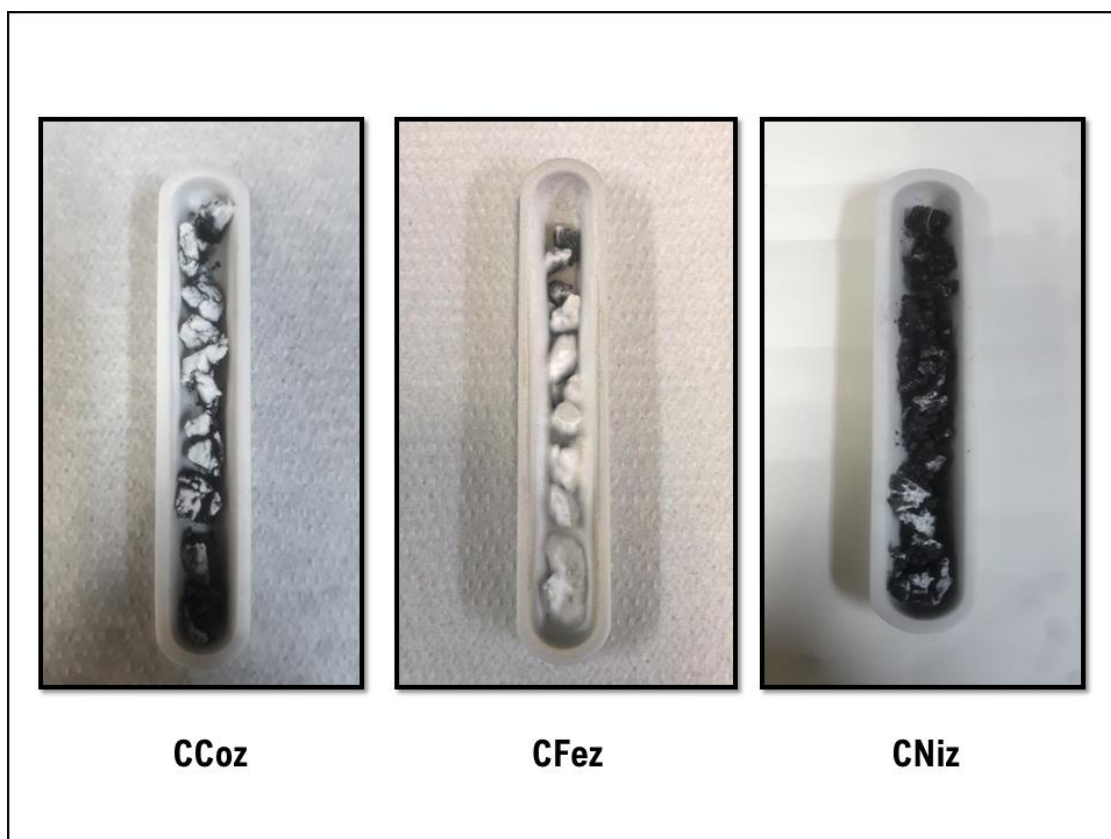
As amostras CCoz, CFez e CNiz apresentaram regiões densas, porém com morfologias mais fragmentadas/quebradiças, com a presença de espaços vazios mais próximos entre si, e até mesmo se conectando em algumas regiões. (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2011; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2010ab; MANTZEL *et al.*, 2004; TERRY *et al.*, 2011). Ainda foi observado, a presença de estruturas similares a fios dispersos na matriz cerâmica para os materiais CCoz, CFez e CNiz. Uma análise mais detalhada sobre estas estruturas é apresentada a seguir.

5.4.6.2 Caracterização dos fios presentes nos materiais contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 1400 °C

Um dos indícios da formação de estruturas do tipo fios foi a presença de uma camada de cor branca nos materiais CCoz, CNiz e CFez após o processo

pirolítico, como pode ser observado na Figura 38.

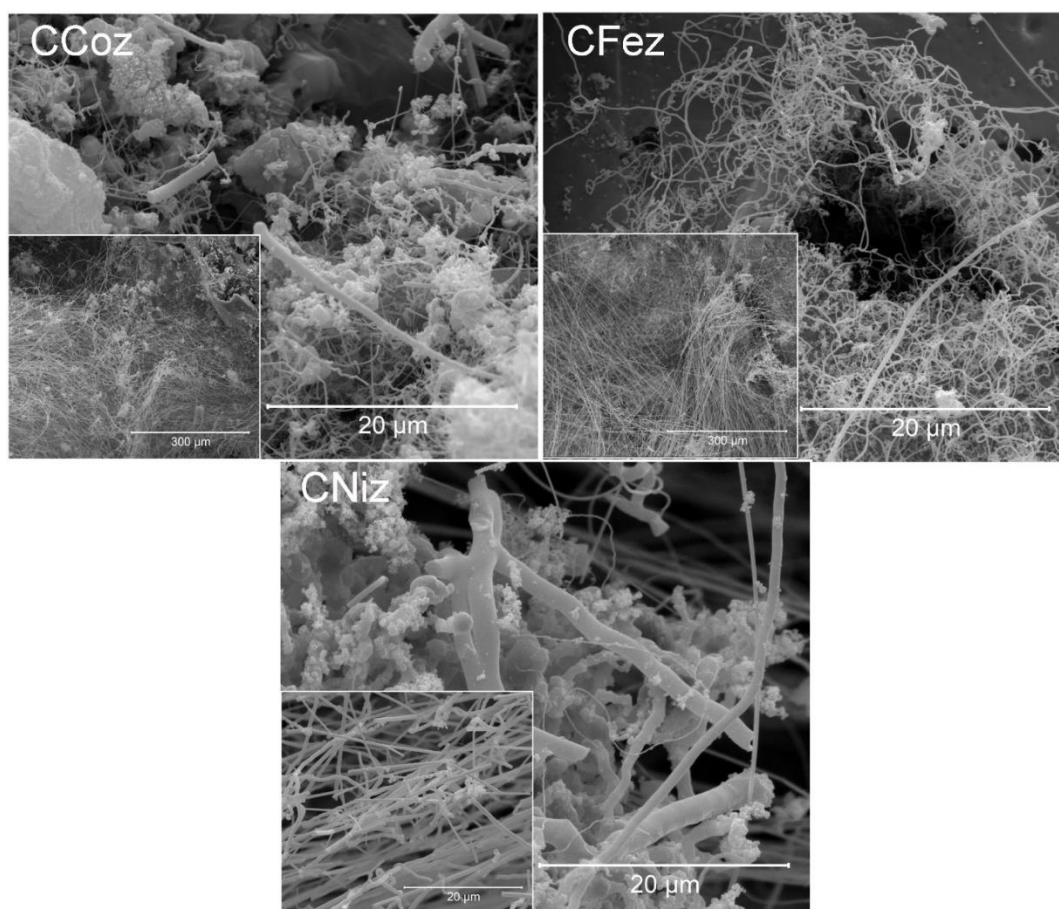
Figura 38 – Fotos dos materiais cerâmicos porosos CCoz, CFez, CNiz após processo pirolítico a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

Foi observado formação mais evidente dessa camada na superfície exposta à atmosfera em CFez, seguido de CCoz e CNiz. Esta característica somente foi observada para os materiais cerâmicos contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 1400 °C, sendo indicativo de que a presença destes componentes favoreceu a formação desta camada. Para auxiliar na investigação sobre esta camada, foram realizadas medidas de dos materiais. A Figura 39 apresenta imagens de SEM para CCoz, CFez e CNiz próxima às crostas em maior detalhe.

Figura 39 – Imagens de SEM dos fios produzidos nos materiais cerâmicos CCoz, CFez e CNiz obtidos a 1400 °C.



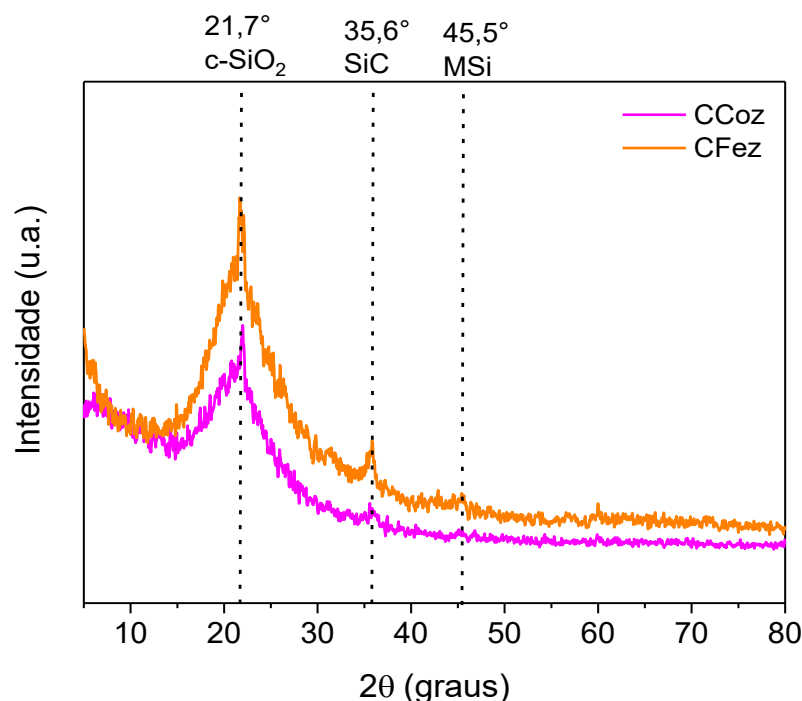
Fonte: a própria autora.

Observa-se que a crosta apresentada na Figura 39 é composta por fios com diversos comprimentos e diâmetros. Estes foram formados a partir do interior das matrizes cerâmicas e próximos aos espaços vazios e aglomerados constituídos de partículas globulares. Os fios mais próximos às superfícies expostas às atmosferas de pirólises são mais compridos e finos (imagem em destaque nos cantos inferiores) e suas terminações retas, e possivelmente foram produzidos via mecanismo VS (vapor-sólido) (IASTRENSKY, 2018).

Vale ressaltar, que essa crosta não estava presente nos materiais cerâmicos sem a adição dos cloretos metálicos, confirmando assim, que a utilização destes favoreceu a formação dos fios em altas temperaturas, como constatado pelas imagens de SEM. Contudo, os fios não puderam ser analisados de forma isolada por SEM-EDS, devido à resolução do equipamento disponível. De modo a caracterizar parte dos fios, essa camada foi isolada e analisada por XRD para CCoz e CFez, dado

que para CNiz essa separação não foi possível. Os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 40.

Figura 40 – Difratograma de raios X referentes aos fios isolados nos materiais cerâmicos CCoz e CFez e obtidos a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

Nos difratogramas apresentados na Figura 40, nota-se um pico em 21,7° referente à sílica cristobalita com arranjo tetraédrico (JCPDS 39-1425). Ocorre ainda, halo na região de 20° atribuído aos sítios tetraédricos de silício que constituem a matriz metaestável de SiOC e em menor intensidade ainda ocorre a presença de sinal em 35,6 e 45,5° referentes às fases de SiC, CoSi e FeSi, como relatado na seção 5.4.2, proveniente de resquícios da matriz cerâmica do momento em que parte destes fios foi isolada (BAWANE, ERB & LU, 2019; XU *et al.*, 2018).

Esta constatação reforça os dados obtidos pelas análises de XPS, sobre a presença de sílica cristobalita neste material ser mais acentuada que nos demais, não somente na superfície exposta à atmosfera de pirólise (Fig.36) como também distribuída por toda a matriz cerâmica, uma vez que sinal referente a esta fase foi mais evidente no.

Uma das possíveis explicações para a formação e o crescimento dos

fios de cristobalita é a ação conjunta de fatores como o uso de cloretos metálicos como agentes catalíticos e condições de processamento da amostra (tempo de pirólise longo, aproximadamente 22 horas) (MERA *et al.*, 2015; NIU *et al.*, 2020; NONNENMACHER *et al.*, 2013; SAHA & RAJ, 2007; SEGATELLI *et al.*, 2010).

Lee e colaboradores (2012) investigaram que o agente catalítico utilizado (NaOH) auxiliou no desproporcionamento de SiO em Si e α -SiO₂ e que induziu a cristalização desta na camada externa. Para Lee e colaboradores (2012) o processo de cristalização foi favorecido devido à exposição do material há longos tempos em temperaturas superiores a 1150 °C. O oxigênio presente nas matrizes em regiões ricas em ligações Si-O, presentes em regiões internas, é transportado para a camada mais externa, resultando assim, em um aumento na cristalização de cristobalita na superfície exposta à atmosfera de pirólise. O tamanho de cristalito de SiC em regiões internas, aumenta devido às regiões oxigênio-deficientes e as fases amorfas ricas em SiO_x diminuem gradualmente ao decorrer o tempo de reação (LEE *et al.*, 2012).

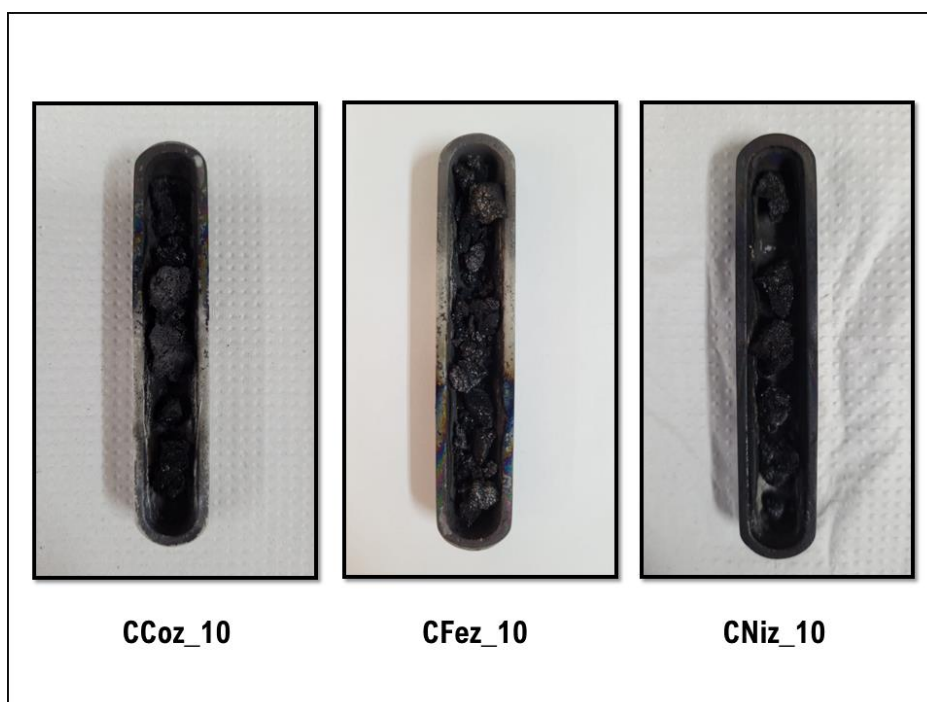
Estas constatações apontadas pelos autores puderam ser verificadas neste trabalho, dado que quando se analisa os difratogramas dos materiais contendo PE + cloretos metálicos (Fig. 23), nota-se que com o aumento da temperatura e, conseqüentemente tempo de pirólise (22h), ocorre diminuição acentuada do halo na região de 20 a 30°, atribuindo um perfil mais cristalino a estes materiais, e maiores tamanhos de cristalitos para a fase SiC, além de, pelas imagens de SEM, se observar o crescimento mais acentuado de fios mais próximos da superfície exposta à atmosfera de pirólise (LEE *et al.*, 2012).

Pela presença dos sinais em 35,6° e em 45,5° (2 θ), que pela análise de DRX são associados a SiC e MSi. Estas formações sofrem influência do uso dos cloretos metálicos como agentes indutores na formação de nanoestruturas como apresentado nas equações de 13 a 19. Por estas reações, verifica-se a formação de silicetos metálicos e de sílica cristobalita, que em decorrência do longo tempo de pirólise podem ter seus respectivos crescimentos favorecidos na forma de fios favorecidos (EBRAHIMPOUR *et al.*, 2014; ECKEL *et al.*, 2016).

Para verificar se realmente a formação dos fios de cristobalita nas superfícies dos materiais cerâmicos CCoz, CFez e CNiz era proveniente da utilização de cloretos metálicos associada a longos tempos de pirólise, foram obtidos materiais cerâmicos com razão de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, diminuindo assim,

o tempo de pirólise de 22 h para 10 h. A estes novos materiais foram atribuídos os códigos: CCoz_10 CFez_10 e CNiz_10, respectivamente. Fotos dos materiais cerâmicos obtidos logo após o processo pirolítico são mostradas na Figura 41.

Figura 41 – Fotos dos materiais cerâmicos CCoz_10, CFez_10 e CNiz_10 após processo pirolítico obtidos a 1400 °C, com razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.



Fonte: a própria autora.

Partindo de que os materiais cerâmicos obtidos em menores taxas de aquecimento/resfriamento, logo após finalização do processo pirolítico, já apresentavam camada de cor branca, indicando a formação de estruturas nas superfícies dos materiais, este crescimento com o uso de maiores taxas e, conseqüentemente diminuição dos tempos de pirólise não foi efetivo. Esta constatação reforça a hipótese que utilização de longos tempos de pirólises para polímeros contendo cloretos metálicos, favorece a formação de cristobalita nos materiais cerâmicos finais.

A partir dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização, os materiais cerâmicos foram avaliados e as potencialidades destes como sensores voltamétricos na detecção da molécula de TNT.

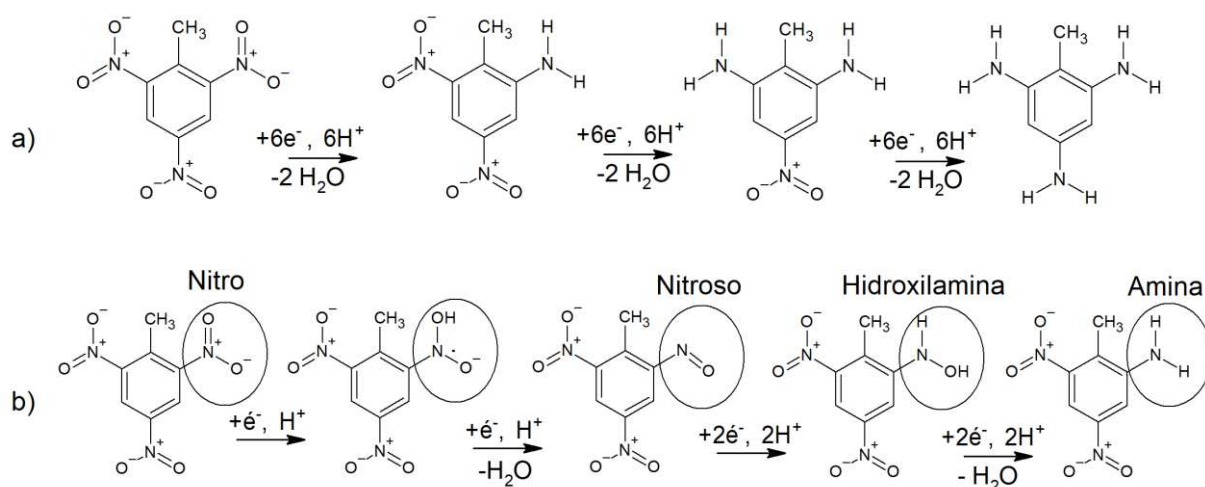
5.5 ENSAIOS ELETROANALÍTICOS

5.5.1 Investigação do desempenho eletroquímico das cerâmicas produzidas para detecção de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT)

O processo eletroquímico do TNT apresenta 1 pico de oxidação e 3 de redução. Cada grupo nitro é reduzido, sequencialmente, em um grupo amino de -0,2 - 0,4 V, enquanto o sinal anódico é referente à oxidação do grupo amino formado durante o processo em potenciais acima de 0,3 V (NIU *et al.*, 2021). Além disso, o sinal de oxidação sofre influência de possíveis processos de reoxidação que podem ocorrer pela formação de intermediários das espécies protonadas, presentes no meio e da oxidação da hidroxilamina (DETTLAFF *et al.*, 2019).

O mecanismo de oxidação e redução do TNT é apontado por Dettlaff e colaboradores (2019) como complexo, e que esta complexidade pode estar relacionada a diferentes taxas para a ocorrência de cada uma das reduções, como também pela mudança nos coeficientes de difusão para os intermediários de carga durante o processo. O processo de redução da molécula de TNT para ilustrar as reduções e os produtos intermediários que afetam o processo eletroquímico da molécula é apresentado na Figura 42, proposto por Dettlaff e colaboradores (2019).

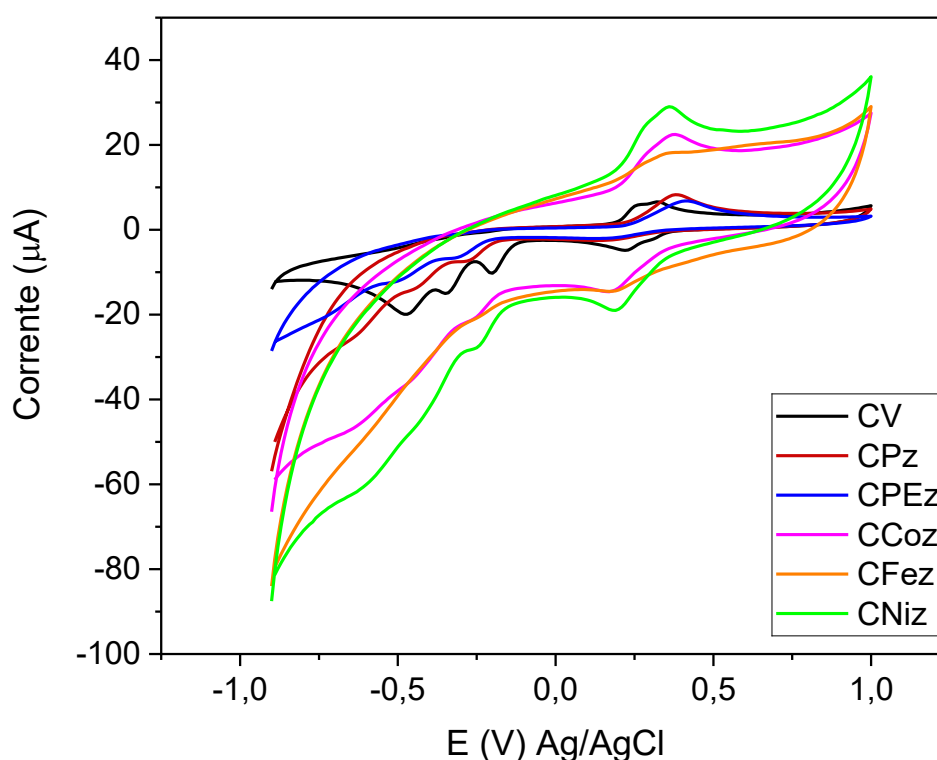
Figura 42 – Mecanismo de eletrooxidação-redução da molécula de TNT (a) e reações intermediárias do processo (b).



Logo, se faz necessário estudos que ajudem a ilustrar as

diferentes etapas deste processo, como também a confecção de eletrodos que sejam seletivos e sensíveis à molécula de interesse. Para os experimentos iniciais na detecção da molécula, eletrodos de trabalho de pasta foram confeccionados, como detalhado na seção 4.6.1. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas com solução de TNT $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (na cela), eletrólito suporte HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , condições usualmente descritas na literatura na detecção TNT (DETTLAFF *et al.*, 2019; CASTRO *et al.*, 2018). Os resultados obtidos para os eletrodos confeccionados foram comparados com os obtidos para eletrodo comercial de carbono vítreo (CV). Os voltamogramas cíclicos são apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Voltamogramas cíclicos para a detecção da molécula de TNT $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, com os eletrodos CV e de pasta confeccionados com os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz, CFez e CNiz obtidos a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, em HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: a própria autora.

Pelos voltamogramas cíclicos, foi observado que não foram todos os eletrodos confeccionados, os materiais cerâmicos que apresentaram em seus perfis

as 3 reduções características que o processo eletroquímico possui. Entretanto, apesar de todos os eletrodos apresentarem perfis mais capacitivos quando comparados ao perfil obtido para CV, foram verificados picos de oxidação bem definidos, com exceção ao eletrodo confeccionado com CFez, possivelmente devido à presença em maior quantidade de sílica cristobalita. A Tabela 14 apresenta os valores de corrente de pico anódico, potenciais de oxidação para todos os eletrodos.

Tabela 14 – Valores de corrente de pico anódico (I_{pa}), potenciais de oxidação (E_{pa}), para o eletrodo comercial de carbono vítreo (CV), e para os eletrodos de pasta confeccionados com os materiais cerâmicos, CPz, CPEz, CCoz, CFez, CNiz obtidos a 1400 °C.

Amostra	I_{pa} (μA)	E_{pa} (V)
CV	4,64	0,32
CPz	6,19	0,38
CPEz	5,30	0,41
CCoz	9,58	0,37
CFez	4,36	0,35
CNiz	12,25	0,36

Fonte: a própria autora.

Os eletrodos contendo CCoz e CNiz apresentaram maiores correntes anódicas quando comparadas com CPz, CPEz e eletrodo comercial de carbono vítreo, sendo indicativo que a presença de metais favoreceu os desempenhos eletroquímicos. Além disso, são poucos os trabalhos na literatura que estudem e investiguem a detecção do TNT pelo sinal de oxidação. O sinal de oxidação bem definido e com ganho de corrente é característica favorável para os estudos destes como sensores voltamétricos na detecção desta molécula, pois facilita possíveis medições realizadas em campo, uma vez que não requer medidas na ausência de oxigênio por não sofrerem interferência neste potencial (TRACHIOTI *et al.*, 2020). Logo, o sinal de oxidação foi escolhido para os estudos apresentados a seguir.

5.5.2 Estudo dos parâmetros externos de análise

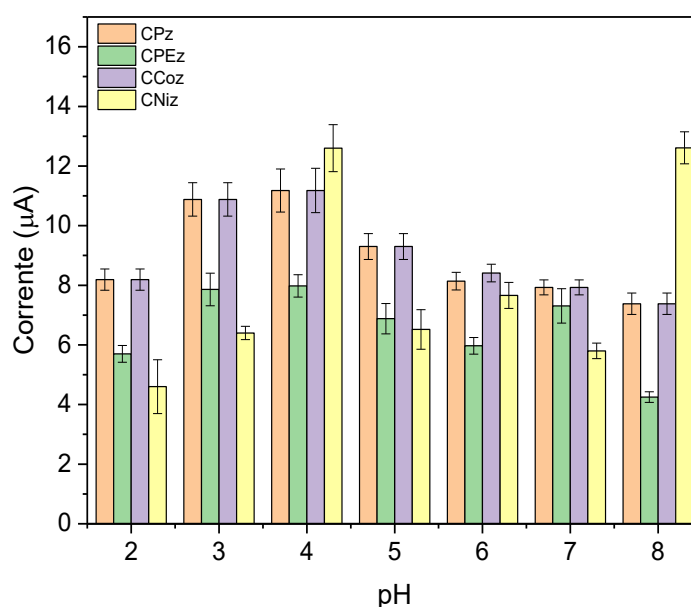
A partir dos experimentos iniciais para a detecção da molécula de TNT, buscou-se melhorar o desempenho dos eletrodos de trabalho em termos de

corrente de pico anódico (I_{pa}), estudando as condições de pH, eletrólito e concentração de eletrólito para todos os materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C, com exceção do material CFez, pois a pasta confeccionada, com a realização das medidas foi tendo os sítios eletroativos preenchidos e parou de fornecer resposta em termos de corrente. Sendo assim, para a realização do estudo dos parâmetros acima mencionados, seria necessário a confecção de uma nova pasta a cada medida, o que não é favorável na confecção de um eletrodo de trabalho.

5.5.2.1 Estudo de pH

A primeira etapa de estudo consistiu em avaliar o pH do eletrólito para obter os melhores resultados durante as análises voltamétricas. Para este experimento foi utilizada solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹, variando na faixa de 2 a 8, na qual foram adicionados 100 μmol L⁻¹ de TNT à cela eletroquímica. O gráfico de barras comparativo para os valores de correntes de pico anódico determinados nos diferentes valores de pH é apresentado na Figura 44.

Figura 44 – Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 100 μmol de TNT, variando o pH para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz, CFez, CNiz obtidos a 1400 °C.



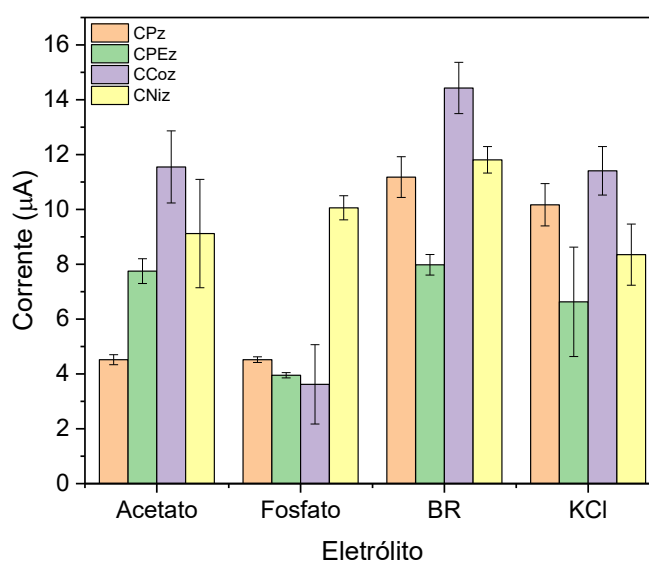
Fonte: a própria autora.

O processo eletroquímico de oxidação da molécula de TNT não apresenta muitos estudos na literatura sobre os fatores que favorecem a sua ocorrência. Contudo, neste estudo, observou-se que o processo não é tão favorecido em meios mais ácidos, o que faz com que os potenciais de oxidação sejam deslocados para maiores valores, já que é necessário maior energia para que o processo ocorra. Apesar de maiores valores de pH favorecerem a ocorrência da reação, nestes não houve boas interações entre o eletrodo e o analito. Logo devido a melhor interação entre todos os eletrodos com o analito, e em decorrência dos valores de correntes de pico anódico, o pH 4 foi selecionado para as próximas etapas.

5.5.2.2 Estudo do eletrólito

Selecionado o pH para as análises, a próxima etapa realizada foi a escolha do eletrólito. Além do tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram estudadas soluções de tampão fosfato, tampão acetato e KCl, todas com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico de barras comparativo para os valores de correntes de pico anódico obtidos com diferentes eletrólitos é apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de $100 \mu\text{mol}$ de TNT, em diferentes eletrólitos para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.



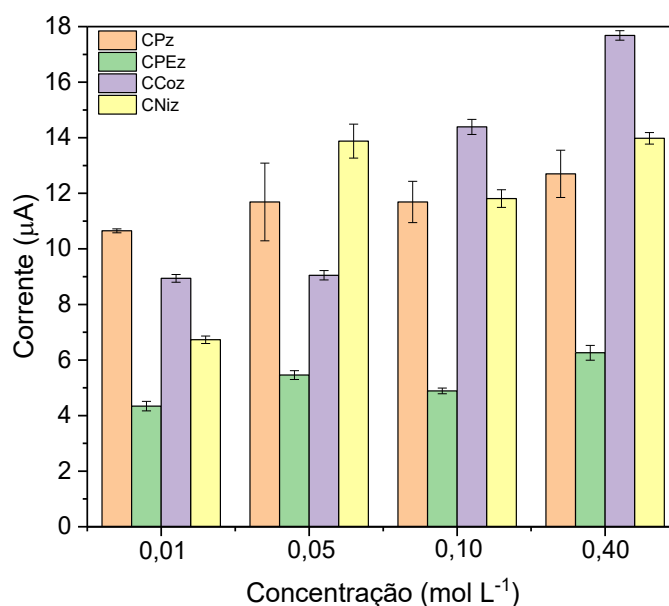
Fonte: a própria autora.

Os maiores valores de I_{pa} foram obtidos utilizando o tampão BR 0,1 mol L⁻¹, sendo indicativo de melhor interação entre os materiais e o analito em estudo.

5.5.2.3 Estudo da concentração do eletrólito

Após a seleção do pH e do eletrólito que apresentaram os maiores valores de I_{pa} nas medidas voltamétricas, estudou-se a concentração do eletrólito. Para isto, foram avaliadas as concentrações do tampão BR em 0,01, 0,05, 0,1 e 0,4 mol L⁻¹. O gráfico de barra comparativo para os valores de correntes de pico anódico obtidos nas diferentes concentrações de eletrólitos é apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Gráfico de barra contendo os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos para o sinal de oxidação de 100 μ mol de TNT, variando a concentração do eletrólito (tampão BR) para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400 °C.



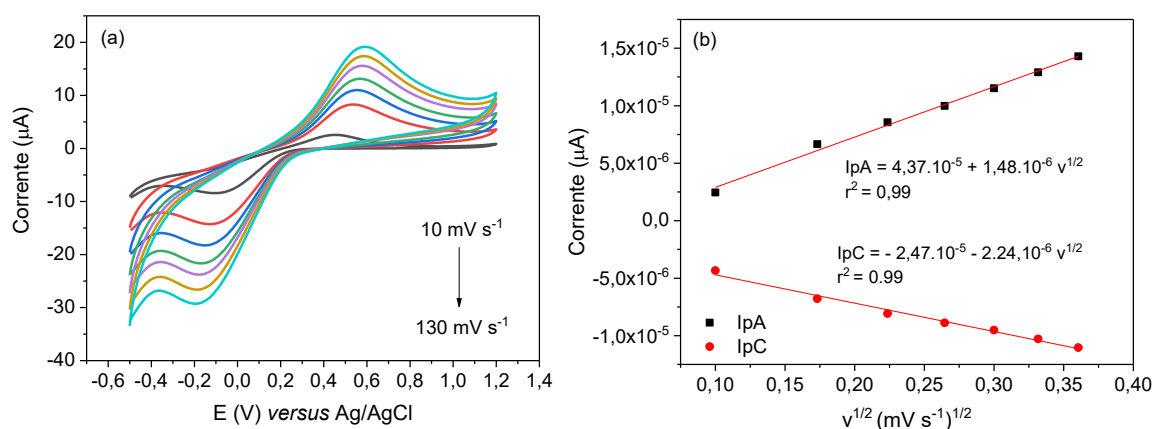
Fonte: a própria autora.

Os maiores valores de I_{pa} foram obtidos utilizando tampão BR na concentração de 0,4 mol L⁻¹, dado que concentrações acima deste valor não puderam ser estudadas devido às limitações que a solução de tampão BR apresenta, como concentração máxima ser de 0,5 mol L⁻¹ devido a solubilidade dos componentes utilizados. Logo, analisando os dados obtidos, tem-se que as condições mais apropriadas para as análises voltamétricas são em pH 4, tampão BR na concentração

de 0,4 mol L⁻¹.

Com o intuito de contribuir com as constatações feitas, determinou-se os valores de áreas eletroativas (Ae) para os eletrodos confeccionados com materiais cerâmicos. Medidas de voltametria cíclica com o analito sonda [Fe(CN)₆]^{-3/-4} foram realizadas nas velocidades de varredura de 10, 30, 50, 70, 90, 110 e 130 mv s⁻¹. A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos, gráficos da corrente de pico anódico (Ipa) e de pico catódico (Ipc) *versus* raiz quadrada da velocidade (I_p *versus* v^{1/2}) foram construídos, como pode ser observado na Figura 47 para o material CPz. Para os demais eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos, os voltamogramas e gráficos são apresentados no Anexo 6.

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes velocidades de varredura para [Fe(CN)₆]^{-3/-4} (a) e correlação linear entre corrente de pico anódico (Ipa) e corrente de pico catódico (Ipc) *versus* raiz da velocidade (I_p *versus* v^{1/2}) (b) para o eletrodo confeccionado com o material CPz obtido a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

O coeficiente angular do gráfico I_{pa} *versus* v^{1/2} foi associado à equação de Randles-Sevcik, apresentada na equação 23, para determinação de Ae (BARD & FAULKER, 2000).

$$I_{pa} = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot Ae \cdot c \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (\text{Eq. 23})$$

Na qual I_{pa} é a corrente de pico anódico (A); n o número de elétrons envolvidos no processo redox (n=1); Ae é a área eletroativa do eletrodo (cm²); c a

concentração do analito sonda ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$); D_0 é o coeficiente de difusão de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura (mV s^{-1}). Os valores de A_e obtidas para os eletrodos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores de área eletroativa (A_e) para os eletrodos confeccionados com materiais cerâmicos CPz, CPEz, CCoz e CNiz obtidos a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

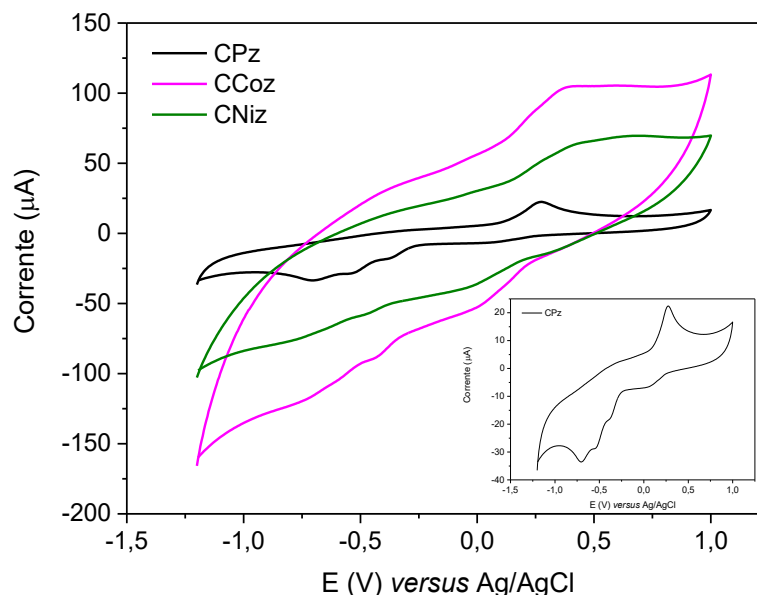
Eletrodo	Área Eletroativa (cm^2)
CPz	$0,0286 \pm 0,0008$
CPEz	$0,0193 \pm 0,0004$
CCoz	$0,0243 \pm 0,0001$
CNiz	$0,0261 \pm 0,0001$

Fonte: a própria autora.

Os valores obtidos de A_e para os eletrodos confeccionados com os materiais cerâmicos foram semelhantes, sendo o maior obtido para CPz ($0,029 \text{ cm}^2$), seguido dos materiais CNiz e CCoz respectivamente, indicando que além dos valores de A_e , a organização das fases e interação do analito com os eletrodos impactaram diretamente nas respostas eletroquímicas obtidas.

Por fim, a Figura 48, mostra os voltamogramas obtidos mais apropriados na detecção do TNT com os eletrodos confeccionados com os materiais CPz, CCoz e CNiz, que apresentaram os maiores valores de correntes.

Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos para detecção do TNT nas condições mais adequadas pH, eletrólito e concentração do eletrólito para os eletrodos confeccionados com os materiais CPz, CCoz e CNiz, obtidos a 1400 °C.



Fonte: a própria autora.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos nas melhores condições de pH, eletrólito e concentração do eletrólito, observa-se que o eletrodo confeccionado com o material CPz apresentou perfil voltamétrico, com melhor resolução quando comparado aos demais e ao valor de corrente de pico anódico (13,7 µA) não apresentou grande diferença em relação aos demais materiais pré-selecionados (CCoz = 17,5 µA e CNiz 14,2 µA). Logo, este material apresenta potencial para ser estudado como material eletródico na detecção e quantificação da molécula de TNT.

Contudo, apesar dos eletrodos confeccionados com os materiais CCoz e CNiz não serem os melhores sensores para a detecção da molécula de TNT, os perfis voltamétricos destes apresentam altas correntes capacitivas, podendo serem empregados como materiais eletródicos na detecção de outras moléculas como também em outras aplicações, como por exemplo, serem estudados para uso como supercapacitores (TOLOSA *et al.*, 2016).

5.6 CORRELAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES VARIÁVEIS DOS MATERIAIS CERÂMICOS E APLICABILIDADE COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS

Com relação aos materiais cerâmicos obtidos nas temperaturas de 800 e 1100 °C, nota-se que a não ocorrência das reações de separação de fases e carborredução impactou diretamente na organização estrutural das matrizes cerâmicas, fazendo com que estes não apresentassem respostas eletroquímicas em medidas voltamétricas previamente realizadas com o analito sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Entretanto, estudos na literatura reportam tratamentos realizados em materiais de SiOC obtidos sob menores temperaturas, explorando as potencialidades destes para serem empregados como materiais anódicos para baterias de íons lítio, sistemas micro-eletromecânicos, o que pode ser explorado para este conjunto de materiais (XIA *et al.*, 2017; GREENOUGH *et al.*, 2021).

Analisando em conjunto os valores de ganho de corrente para a detecção do TNT, perfil voltamétrico e A_e de CPz, no eletrodo, há uma boa interação entre as fases existentes (condutora de Csp^2 e semicondutora de SiC_4) na matriz cerâmica, o que garante uma resposta boa na detecção do TNT. Por estas constatações, este material apresenta potencialidade para ser empregado no desenvolvimento de método analítico para quantificação de TNT em amostras reais.

CPEz, por sua vez, apresentou menor valor de A_e , baixo valor de AE, a maior fração de sítios isolantes, como também o processo de carborredução no material foi menos efetivo (baixa % de SiC_4 , e menor tamanho de SiC), o que influenciou na resposta eletroquímica inferior quando comparada aos demais eletrodos. Entretanto, este material, apresentou resposta eletroquímica, tendo potencial para ser explorado para outras aplicações. Devido à quantidade de sítios tetraédricos de silício ricos em oxigênio ser alta, o tratamento com HF seria alternativa viável para a remoção desses domínios, aumentando o valor de AE, característica desejada para sistemas adsorventes aplicados na remoção de corantes e metais (ZEYDANLI, AKMAN & VAKIFAHMETOGLU, 2018).

Para os eletrodos confeccionados com CCoz e CNiz, a resposta eletroquímica obtida foi satisfatória, com pequeno ganho de corrente, quando comparado a CPz. Uma possível explicação é a formação mais acentuada de fases semicondutoras como de $\beta\text{-SiC}$ (SiC_4) e de alguns silicetos metálicos como pôde ser visto pela análise de DRX, que podem ter auxiliado na resposta desses materiais e

compensado os menores valores de A_e (IONESCU *et al.*, 2013; RAFIEE-POUR *et al.*, 2010; MEIER, GIOLANDO & KIRCHHOFF, 1996; RADERMACHER *et al.*, 1992; HOJAMBERDIEV *et al.*, 2013). Outro aspecto importante para estes materiais é com relação aos parâmetros de porosidade obtidos (*vide* Tabela 11). Logo, estes materiais, demonstraram-se promissores para serem empregados como sensores voltamétricos, podendo ser estudados na detecção de outras moléculas de interesse, como também sistemas adsorventes, fotodegração, supercapacitores (HOJAMBARDIEV *et al.*, 2012; ZEYDANLI, AKMAN & VAKIFAHMETOGLU, 2018; TOLOSA *et al.*, 2016).

O material CF_{ez}, por sua vez, não apresentou desempenho satisfatório na detecção da molécula de TNT, possivelmente, devido à presença pronunciada de sílica cristobalita no material em associação à presença de fração de sítios isolantes. Como relatado anteriormente, o TNT possui interação com a ligação Si-O, logo a quantidade presente neste material, em associação com o valor de A_E , tornou este material um adsorvente para a molécula, dificultando assim, a ocorrência do processo eletroquímico na interface eletrodo-solução. Contudo, seu perfil voltamétrico se mostrou o mais capacitivo entre todos os materiais. Logo, CF_{ez} pode ser estudado em diferentes aplicações, como sensor voltamétrico na detecção de moléculas em que a Si-O não interfira tão fortemente na resposta, como também devido ao seu perfil ser avaliado como supercapacitor (TOLOSA *et al.*, 2016;).

6 CONCLUSÃO

As sínteses dos polímeros precursores a partir da sílica poli(hidrometilssiloxano) e do agente reticulante divinilbenzeno via reação de hidrossililação, com ou sem adição de polietileno e dos diferentes cloretos metálicos, foram realizadas com sucesso, assim como a produção de materiais cerâmicos SiOC nas temperaturas de 800, 1100 e 1400 °C.

Nos materiais cerâmicos contendo PE + cloretos metálicos obtidos a 1400 °C foi intensificado a formação da fase de SiC, além de terem seus processos de grafitação favorecidos. Contudo, estes processos foram diretamente influenciados pela cristalização de sílica cristobalita nas matrizes cerâmicas e poderiam ter sido mais intensificados, caso este não tivesse ocorrido. Conclui-se, que a cristalização da sílica foi favorecida pela utilização de cloretos metálicos e longo tempo de pirólise (22 horas). Os materiais obtidos a 1400 °C com adição de PE + cloretos ainda apresentaram aumento nos parâmetros de porosidade quando comparados a CPz e CPEz.

Os materiais cerâmicos obtidos a 1400 °C demonstraram potencialidades para serem empregados como materiais eletródicos na produção de sensores voltamétricos, na detecção da molécula de TNT, com exceção de CFez, devido à quantidade de sílica presente. O material CPz apresentou potencial para ser empregado na detecção e quantificação de TNT, os demais materiais podem ser estudados para serem utilizados como sensores voltamétricos na detecção de outras moléculas de interesse ambiental, supercapacitores e como sistemas adsorventes.

Por fim, este estudo demonstrou que cerâmicas de SiOC modificadas com metais apresentam potencial para serem empregadas como materiais eletródicos. Além disso, todos os parâmetros envolvidos no processo de obtenção das cerâmicas devem ser cuidadosamente selecionados quando se visa a aplicação destes como sensores voltamétricos, uma vez que impactam diretamente nos processos de cristalização e grafitação dos materiais, e conseqüentemente nas respostas eletroquímicas.

O desenvolvimento e aplicação de materiais cerâmicos de SiOC acompanha a evolução da sociedade e seus avanços tecnológicos. Hoje em dia, estes materiais podem ser utilizados nas mais diversas áreas e setores, muitas vezes, podendo ser substituintes de materiais prejudiciais à saúde humana e ao meio

ambiente, impactando e melhorando a qualidade de vida.

7 PERSPECTIVAS

A partir deste trabalho, foi possível verificar que cerâmicas de SiOC modificadas com metais apresentam potenciais para serem estudadas como materiais eletródicos em diferentes aplicações. Além disso, o trabalho possibilitou a compreensão sobre a influência do tempo de pirólise em associação ao uso de cloretos metálicos em polímeros precursores. Logo, novas variáveis tornam-se interessantes para serem estudadas, como tempos de pirólises menores, uso de outras fontes de hidrocarbonetos, quantidade e diferentes sais metálicos adicionadas impactam nos processos de cristalização e grafitização de cerâmicas de SiOC.

REFERÊNCIAS

- ALEMÁN, J. V. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801-1829, 2007.
- ALIZADEH, Taher et al. A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 5, p. 1166-1172, 2010.
- AMPHLETT, J. T. M. et al. Probing Ni²⁺ and Co²⁺ speciation in carboxylic acid based deep eutectic solvents using UV/Vis and FT-IR spectroscopy. **Journal of molecular Liquids**, v. 318, p. 114217, 2020.
- WASAN AWIN, Eranezhuth et al. Novel precursor-derived meso-/macroporous TiO₂/SiOC nanocomposites with highly stable anatase nanophase providing visible light photocatalytic activity and superior adsorption of organic dyes. **Materials**, v. 11, n. 3, p. 362, 2018.
- BAHLOUL-HOURLIER, Djamilia; LATOURNERIE, Jérôme; DEMPSEY, Phillip. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxane precursors into oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 7, p. 979-985, 2005.
- BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580-632, 2001.
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul 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.
- BARROSO, Gilvan et al. Polymeric and ceramic silicon-based coatings—a review. **Journal of materials chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 1936-1963, 2019.
- BAWANE, Kaustubh; ERB, Donald; LU, Kathy. Carbon content and pyrolysis atmosphere effects on phase development in SiOC systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 9, p. 2846-2854, 2019.
- BELOT, V. et al. Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 613-623, 1992.
- BLUM, Yigal D.; MACQUEEN, D. Brent; KLEEBE, Hans-Joachim. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 2-3, p. 143-149, 2005.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

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

CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 163106, 2006.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2006. Artliber Editora Ltda. 2ª ed, São Paulo, SP.

CASTRO, Sílvia VF et al. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1035, p. 14-21, 2018.

CHALK, A_J; HARROD, J. F. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 1, p. 16-21, 1965.

CHANTRELL, P. G.; POPPER, P. Inorganic polymers and ceramics. **Special ceramics**, v. 67, 1965.

CHAUHAN, Pawan K. et al. Role of polysiloxanes in the synthesis of aligned porous silicon oxycarbide ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8150-8156, 2019.

CHE, G. et al. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 1, p. 260-267, 1998.

CHOMEL, Arnold Desmartin 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.

COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (Org.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A.** Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p. 10815–10837.

COLOMBO, Paolo. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1389-1395, 2008.

COLOMBO, Paolo et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. **Ceramics Science and Technology**, p. 245-320, 2013.

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

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

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3^a ed. , 2014. v. 1.

CYCHOSZ, Katie A. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 389-414, 2017.

DETTLAFF, Anna et al. Electrochemical determination of nitroaromatic explosives at boron-doped diamond/graphene nanowall electrodes: 2, 4, 6-trinitrotoluene and 2, 4, 6-trinitroanisole in liquid effluents. **Journal of hazardous materials**, v. 387, p. 121672, 2020.

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

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

DUAN, Liqun; MA, Qingsong. Effect of pyrolysis temperature on the pore structure evolution of polysiloxane-derived ceramics. **Ceramics international**, v. 38, n. 4, p. 2667-2671, 2012.

DUAN, Liqun; MA, Qingsong; CHEN, Zhaohui. 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.

EBRAHIMPOUR, Omid et al. Novel fabrication route for porous silicon carbide ceramics through the combination of in situ polymerization and reaction bonding techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 13, 2014.

ECKEL, Zak C. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. **Science**, v. 351, n. 6268, p. 58-62, 2016.

EOM, Jung-Hye et al. Processing and properties of polysiloxane-derived porous silicon carbide ceramics using hollow microspheres as templates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1029-1035, 2008.

ERB, Donald; LU, Kathy. Effect of additive structure and size on SiO₂ formation in polymer-derived Si OC ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 12, p. 5378-5388, 2018a.

ERB, Donald; LU, Kathy. Effects of SiO₂-forming additive on polysiloxane derived SiOC ceramics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, p. 75-82, 2018b.

FARIAS, Robson Fernandes De. **Introdução à Química de Materiais dos Compostos Inorgânicos**. n. April, 2016.

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

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

FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid state communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.

FORTUNIAK, Witold et al. SiCO ceramic microspheres produced by emulsion processing and pyrolysis of polysiloxanes of various structures. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 11654-11665, 2016.

FRITZ, G.; RAABE, B. Bildung siliciumorganischer verbindungen. V. Die thermische zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 286, n. 3-4, p. 149-167, 1956.

FU, Shengyang; ZHU, Min; ZHU, Yufang. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. **Journal of advanced ceramics**, v. 8, p. 457-478, 2019.

FUJIYAMA-NOVAK, Jane H. et al. Detection of explosives by plasma optical emission spectroscopy. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 985-993, 2013.

FUKUSHIMA, Manabu; YOSHIZAWA, Yu-ichi; COLOMBO, Paolo. Decoration of Ceramic Foams by Ceramic Nanowires via Catalyst-Assisted Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3071-3077, 2012.

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

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

GREENOUGH, Michelle et al. Low/intermediate temperature pyrolyzed polysiloxane derived ceramics with increased carbon for electrical applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 12, p. 5882-5889, 2021.

KLEEBE, H. J. et al. Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by Integral Spectroscopic Techniques: Electron Energy-Loss Spectroscopy, High Resolution TEM and Energy-Filtered TEM. **International Journal of Materials Research**, v. 97, p. 710-20, 2006.

GRUBBS, Robert H.; TUMAS, William. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. **Science**, v. 243, n. 4893, p. 907-915, 1989.

HALASZ, A. et al. Detection of explosives and their degradation products in soil environments. **Journal of Chromatography A**, v. 963, n. 1-2, p. 411-418, 2002.

HOJAMBERDIEV, Mirabbos et al. Template-free synthesis of polymer-derived mesoporous SiOC/TiO₂ and SiOC/N-doped TiO₂ ceramic composites for application in the removal of organic dyes from contaminated water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 303-313, 2012.

HOJAMBERDIEV, Mirabbos et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe₃Si- and Fe₅Si₃-containing SiOC ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13-14, p. 2465-2472, 2013.

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

IASTRENSKI, M. F.; **Síntese, Caracterização e Avaliação das Potencialidades de cerâmicas de Oxicarbeto de Silício como Materiais Eletrônicos em Medidas Voltamétricas**. 2018. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

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

INDULEKHA, K. et al. Growth of SiOC/SiC nanostructures from cured polysiloxane-silica composite. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 3231-3239, 2018.

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

IONESCU, Emanuel. Polymer-Derived Ceramics. In: RIEDEL, RALF; CHEN, I-WEI (Org.). **Ceramics Science and Technology: volume 3: Synthesis and Processing**. Firts ed. [S.l: s.n.], 2012. v. 3. p. 457–500.

IONESCU, Emanuel; KLEEBE, Hans-Joachim; RIEDEL, Ralf. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 15, p. 5032-5052, 2012.

JAMIL, Arniza KM et al. Rapid detection of TNT in aqueous media by selective label free surface enhanced Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 134, p. 732-738, 2015.

JANG, Junwon; KIM, Jinhwan; BAE, Jin-Young. Synergistic effect of ferric chloride and silicon mixtures on the thermal stabilization enhancement of ABS. **Polymer degradation and stability**, v. 90, n. 3, p. 508-514, 2005.

JOVANOVIC, Jelena D. et al. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n. 1, p. 87-93, 1998.

KAMAL, SS Kalyan et al. In situ synthesis of cobalt and cobalt carbide nanostructures using decomposition of cobalt acetate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 814-817, 2018.

KASPAR, Jan; GRACZYK-ZAJAC, Magdalena; RIEDEL, Ralf. Lithium insertion into carbon-rich SiOC ceramics: Influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal of power sources**, v. 244, p. 450-455, 2013.

KIM, Kwang Joo et al. Electrical conductivity of dense, bulk silicon-oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 5, p. 1355-1360, 2015.

KLEEBE, Hans-Joachim et al. Evolution of C-rich SiOC ceramics. **International journal of materials research**, v. 97, n. 6, p. 699-709, 2006.

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

KUMAR, BV Manoj; KIM, Young-Wook. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. **Science and technology of advanced materials**, v. 11, n. 4, p. 044303, 2010.

LALE, Abhijeet et al. Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 569-586, 2018.

LAUNER, Philip J; ARKLES, Barry. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. **Silicon Compounds: Silanes & Silicones**. [S.l: s.n.], 2013. p. 175-178.

LEAHY-HOPPA, Megan R.; FITCH, Michael J.; OSIANDER, Robert. Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 395, p. 247-257, 2009.

LEE, Jung-In et al. Chemical-assisted thermal disproportionation of porous silicon monoxide into silicon-based multicomponent systems. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 11, p. 2821-2825, 2012.

LI, Jiake et al. Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 6, p. 1753-1761, 2015.

LI, Ping; LI, Xiaokun; CHEN, Wei. Recent advances in electrochemical sensors for the detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 17, p. 16-22, 2019.

LIM, Daniel J.; MARKS, Nigel A.; ROWLES, Matthew R. Universal Scherrer equation for graphene fragments. **Carbon**, v. 162, p. 475-480, 2020.

LIMA, Ana P. et al. Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 851, p. 113385, 2019.

LU, Kathy. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials—a review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 97, p. 23-49, 2015.

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

LU, Kathy; ERB, Donald; LIU, Mengying. Thermal stability and electrical conductivity of carbon-enriched silicon oxycarbide. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 9, p. 1829-1837, 2016.

MALIK, Ashok Kumar et al. Development of a new SPME–HPLC–UV method for the analysis of nitro explosives on reverse phase amide column and application to analysis of aqueous samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1652-1658, 2009.

MALARD, Leandro M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.

MANTZEL, Niko et al. A novel approach for the processing of advanced polymer derived ceramics with carbon nanotubes with the help of pores. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 3, p. 295-300, 2014.

MARK, James E; ALLCOCK, Harry R; WEST, Robert. *Inorganic polymers*. [S.l: s.n.], 2005.

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

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

MEIER, Frank; GIOLANDO, Dean M.; KIRCHHOFF, Jon R. Silicon carbide: a new electrode material for voltammetric measurements. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2553-2554, 1996.

MERA, Gabriela et al. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 468-540, 2015.

MERA, Gabriela et al. Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics—structure and energetics at the nanoscale. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 12, p. 3826-3836, 2013.

MERA, Gabriela; IONESCU, Emanuel. Polymer-Derived Ceramics. **Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry**, p. 1-26, 2011.

MING, Kaisheng et al. Influence of metal additives on microstructure and properties of amorphous metal–SiOC composites. **JOM**, v. 71, p. 2445-2451, 2019.

MONI, Prabu; WILHELM, Michaela; REZWAN, Kurosch. The influence of carbon nanotubes and graphene oxide sheets on the morphology, porosity, surface characteristics and thermal and electrical properties of polysiloxane derived ceramics. **RSC advances**, v. 7, n. 60, p. 37559-37567, 2017.

MÜLLER, Marcelo; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃. 6H₂O] e [Fe (NO₃)₃.9H₂O] com análise morfológica e química do produto final. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 9-14, 2014.

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

NARCISO-ROMERO, F. J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel. **Journal of materials science**, v. 31, p. 779-784, 1996.

NARISAWA, Masaki et al. Effects of atmospheric composition on the molecular structure of synthesized silicon oxycarbides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 10, p. 3373-3380, 2015.

NIU, Min et al. Oxidation behavior of dense SiOC monolithics: The oxide scale development. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108235, 2020.

NIU, Fang et al. Si-doped graphene nanosheets as a metal-free catalyst for electrochemical detection of nitroaromatic explosives. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 594, p. 848-856, 2021.

NONNENMACHER, Katharina et al. Carbon mobility in SiOC/HfO₂ ceramic nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 7, p. 2058-2060, 2013.

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

PANTANO, Carlo G.; SINGH, Anant K.; ZHANG, Hanxi. Silicon oxycarbide glasses. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 14, p. 7-25, 1999.

PENG, Yuqing et al. An optimized process for in situ formation of multi-walled carbon nanotubes in templated pores of polymer-derived silicon oxycarbide. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3854-3860, 2017.

PEREIRA, Jaqueline L. et al. Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC_xO_y in the presence and absence of cobalt

acetate. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 114, p. 11-21, 2015.

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

PRADEEP, V. S. et al. High rate capability of SiOC ceramic aerogels with tailored porosity as anode materials for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 41-45, 2015.

RADERMACHER, K. et al. Growth kinetics of iron silicides fabricated by solid phase epitaxy or ion beam synthesis. **Thin Solid Films**, v. 215, n. 1, p. 76-83, 1992.

RAFIEE-POUR, Hossain-Ali et al. Sensitive superoxide biosensor based on silicon carbide nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 22, n. 14, p. 1599-1606, 2010.

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

RIEDEL, Ralf et al. Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications-a review dedicated to Prof. Dr. Fritz Aldinger on the occasion of his 65th birthday. **Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)**, v. 114, n. 1330, p. 425-444, 2006.

ROMAGNOLI, Érica Signori. **Matrizes cerâmicas de oxicarbeto de silício (sioc) obtidas via pirólise assistida por catalisador metálico: investigação de diferentes condições de fluxo de argônio e potencialidades eletroquímicas**. 2019. 79p. Trabalho de Conclusão de Curso Química Bacharelado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

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

SCHIAVON, M. A. et al. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1-3, p. 92-100, 2002.

SCHIAVON, Marco A. et al. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. 38, p. 972-979, 2015.

SCHMALZ, Thomas et al. Catalytic formation of carbon phases in metal modified, porous polymer derived SiCN ceramics. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 3065-3072, 2011.

SEGATELLI, Mariana Gava. **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono**. 2008. 1–122 f. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SEGATELLI, Mariana Gava et al. Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si–C–O ceramics derived from a hybrid

polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1216-1224, 2010.

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

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

SEGATELLI, Mariana Gava et al. Investigation of the morphological changes promoted by heating of Si–C–O ceramics derived from a phenyl-rich hybrid polymer. Effect of Ni in the polymeric precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 15, p. 3279-3287, 2009.

SEGATELLI, Mariana G. et al. Porous ceramic materials from polysiloxane-clay composites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 716-725, 2014..

SILVA, Livia RC et al. Preparation of Silicon Oxycarbide (SiCO) Ceramics from Different Polymer Architectures and Assessment on the Performance as Electrode Materials for Voltammetric Sensing of Antioxidant Phenolic Compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, p. 1469-1484, 2022.

SILVA, Maria de Almeida. **Compósitos cerâmicos de oxycarbeto de silício/carbon black (SiOC/C_{black}): síntese, caracterização e investigação das potencialidades eletroquímicas**. 2019. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

DE ALMEIDA SILVA, Maria et al. Structure and porosity of silicon oxycarbide/carbon black composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, p. 123503, 2020.

SOKOLOWSKI, Krystian et al. Carbon nanofibers-based nanocomposites with silicon oxy-carbide matrix. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 1040-1051, 2020.

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

STABLER, Christina et al. High-temperature creep behavior of a SiOC glass ceramic free of segregated carbon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 15, p. 3747-3753, 2016.

STABLER, Christina et al. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: "All-Rounder" materials for advanced structural and functional applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 11, p. 4817-4856, 2018a.

STABLER, Christina et al. Thermal properties of SiOC glasses and glass ceramics at elevated temperatures. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 279, 2018b.

SUJITH, Ravindran et al. Graphene nanoplatelets as nanofillers in mesoporous silicon oxycarbide polymer derived ceramics. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2018.

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

TAO, Shengyang; LI, Guangtao. Porphyrin-doped mesoporous silica films for rapid TNT detection. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 721-728, 2007.

TERRY, Craig S. et al. In Situ Carbon Nanotube Formation in Templated Pores of Polymer-Derived Ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, n. 9, p. 906-912, 2011.

THAMBILYAGODAGE, Charitha J. et al. Catalytic graphitization in nanocast carbon monoliths by iron, cobalt and nickel nanoparticles. **Carbon**, v. 134, p. 452-463, 2018.

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

TOMA, Henrique Eisi. **Nanotecnologia Molecular: materiais e dispositivos**. Editora Blucher, 2016.

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

TRACHIOTI, Maria G. et al. Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric determination of nitroaromatic explosives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 310, p. 127871, 2020.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, Jack L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of chemical physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar; COLOMBO, Paolo. A Direct Method for the Fabrication of Macro-Porous SiOC Ceramics from Pre-ceramic Polymers. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 256-259, 2008.

VAKIFAHMETOGLU, C. Fabrication and properties of ceramic 1D nanostructures from pre-ceramic polymers: a review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 4, p. 188-204, 2011.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar et al. Enhanced hydrogen and methane gas storage of silicon oxycarbide derived carbon. **Microporous and mesoporous materials**, v. 144, n. 1-3, p. 105-112, 2011.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar et al. Growth of one-dimensional nanostructures in

porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis. Part II: cobalt catalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3709-3719, 2010a.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar et al. Hierarchically porous polymer derived ceramics: A promising platform for multidrug delivery systems. **Materials & Design**, v. 140, p. 37-44, 2018.

VAKIFAHMETOGLU, Cekdar et al. Growth of one-dimensional nanostructures in porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis. Part I: iron catalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 959-968, 2010b.

WANG, Qian-Qian et al. Detection of explosives with laser-induced breakdown spectroscopy. **Frontiers of Physics**, v. 7, p. 701-707, 2012. *Frontiers of Physics*, v. 7, n. 6, p. 701-707, 2012.

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

XIA, Kedong et al. Effect of KOH etching on the structure and electrochemical performance of SiOC anodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 287-295, 2017.

XU, Zilin et al. Experimental study on mechanical properties of silica-based ceramic core for directional solidification of single crystal superalloy. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 394-401, 2018.

YAJIMA, S. et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus: Part 1 Synthesis of polycarbosilane as precursor. **Journal of Materials Science**, v. 13, p. 2569-2576, 1978.

YAN, Xiao; SU, Dong; HAN, ShuaiShuai. Phase separation induced macroporous SiOC ceramics derived from polysiloxane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 443-450, 2015.

YAN, Xiaojie; TSOTSIS, Theodore T.; SAHIMI, Muhammad. Fabrication of nanoporous silicon oxycarbide materials using layered double-hydroxide as a sacrificial template. **Microporous and mesoporous materials**, v. 190, p. 267-274, 2014.

YAN, Yibo et al. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 3295-3346, 2015.

YANG, Ni; LU, Kathy. Effects of transition metals on the evolution of polymer-derived SiOC ceramics. **Carbon**, v. 171, p. 88-95, 2021.

YANG, Xixian et al. A pyrolysis heating rate based pressureless method for preparing dense and crack-free polymer-derived silicon oxycarbide bulk ceramics. **Ceramics**

International, v. 46, n. 8, p. 10392-10399, 2020.

YI, Xin et al. Thermal stability and decomposition behaviors of some hydrous transition metal chlorides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 1633-1640, 2019.

YILGÖR, Emel; YILGÖR, Iskender. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 6, p. 1165-1195, 2014.

ZEYDANLI, Damla; AKMAN, Suleyman; VAKIFAHMETOGLU, Cekdar. Polymer-derived ceramic adsorbent for pollutant removal from water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 6, p. 2258-2265, 2018.

ZHANG, Xinghong et al. Observation of SiC nanodots and nanowires in situ growth in SiOC ceramics. **CrystEngComm**, v. 15, n. 38, p. 7803-7807, 2013.

ZHANG, Yunlong; MA, Ya; WANG, Lishi. Simple copper nanoparticle/polyfurfural film modified electrode for the determination of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT). **Analytical Letters**, v. 53, n. 16, p. 2671-2684, 2020.

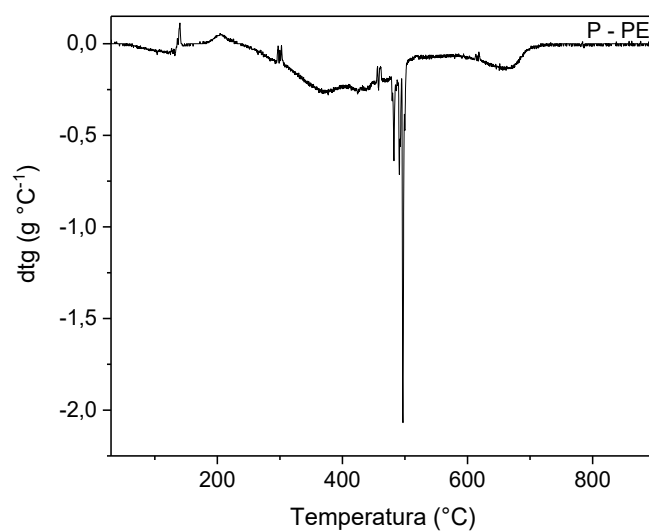
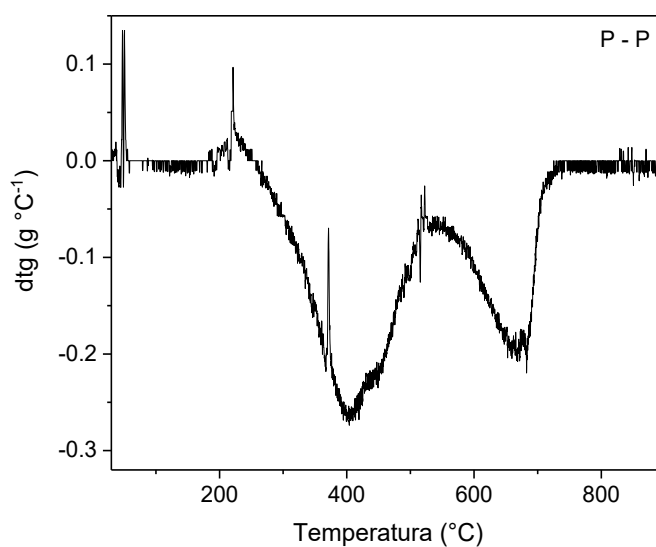
ZHANG, Hong-Xia et al. Functionalized carbon nanotubes as sensitive materials for electrochemical detection of ultra-trace 2, 4, 6-trinitrotoluene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 30, p. 3567-3572, 2006.

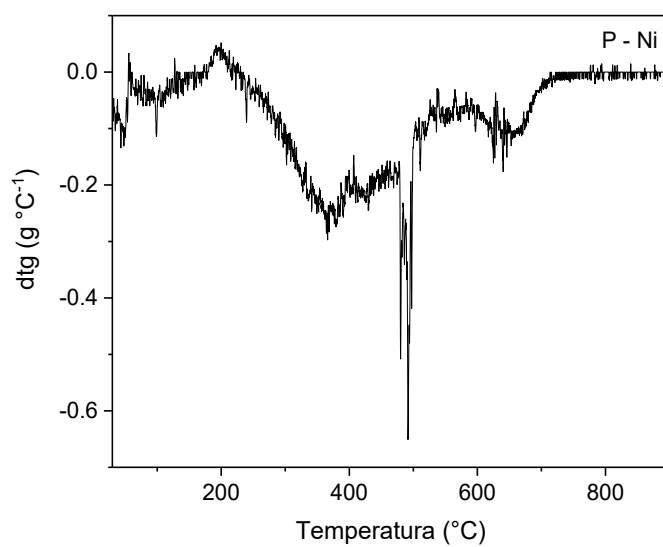
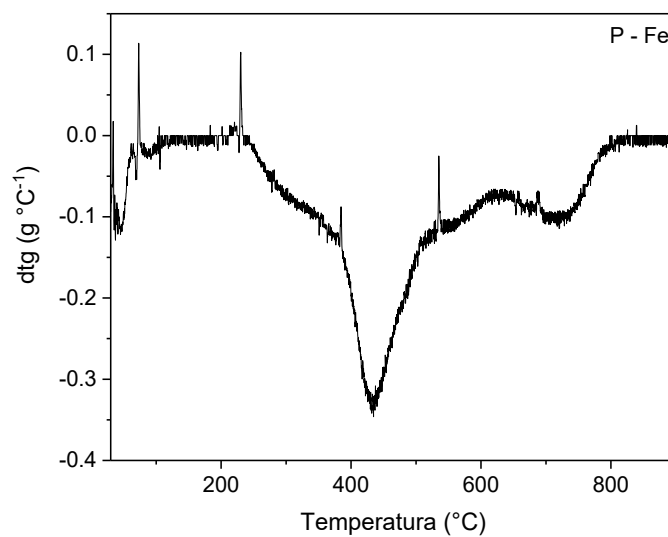
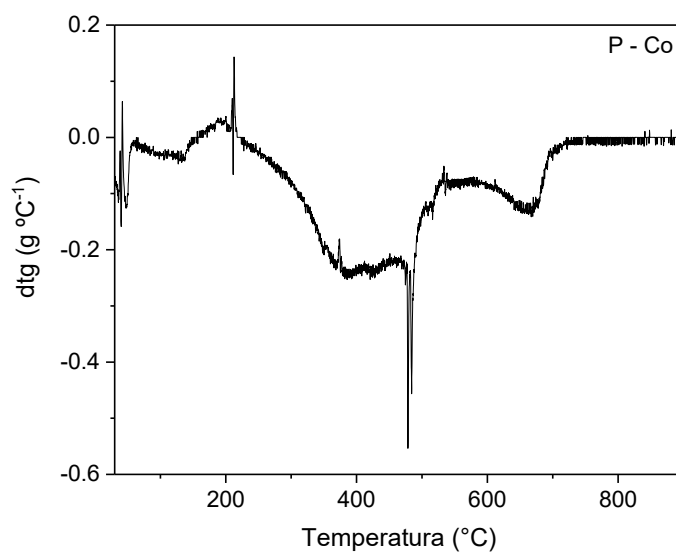
ZHU, Hui et al. The effect of pitch-based carbon fiber microstructure and composition on the formation and growth of SiC whiskers via reaction of such fibers with silicon sources. **Carbon**, v. 99, p. 174-185, 2016.

ANEXOS

ANEXO 1
Curvas de DTG

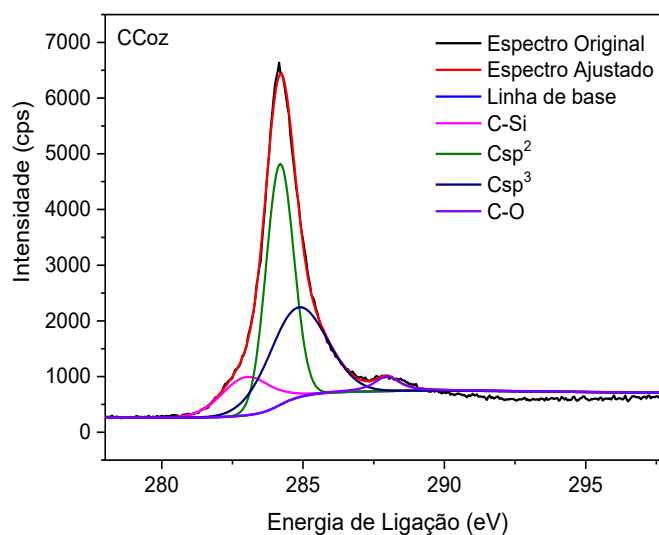
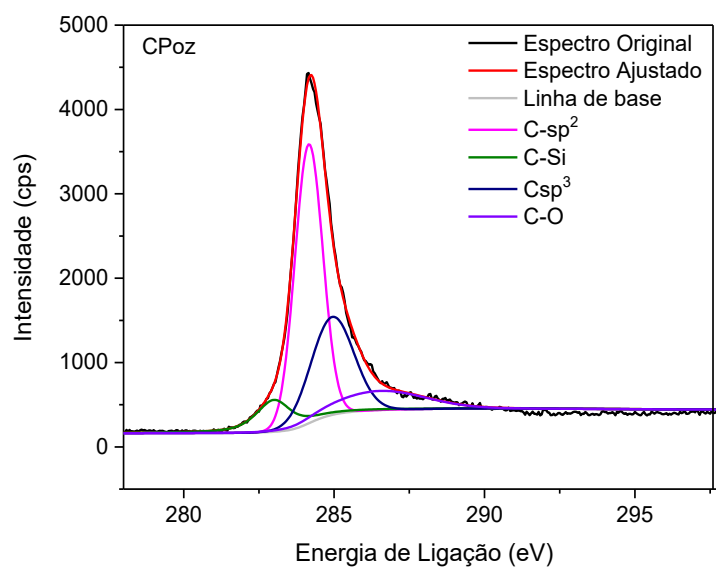
Curva de DTG para os polímeros precursores, puro (P – P), contendo PE (P – PE), contendo PE + CoCl₂ (P – Co), contendo PE + FeCl₂ (P – Fe), contendo PE + NiCl₂ (P – Ni).

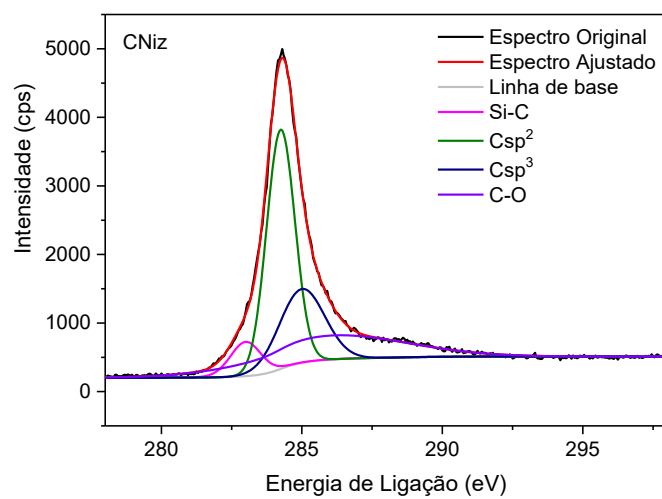
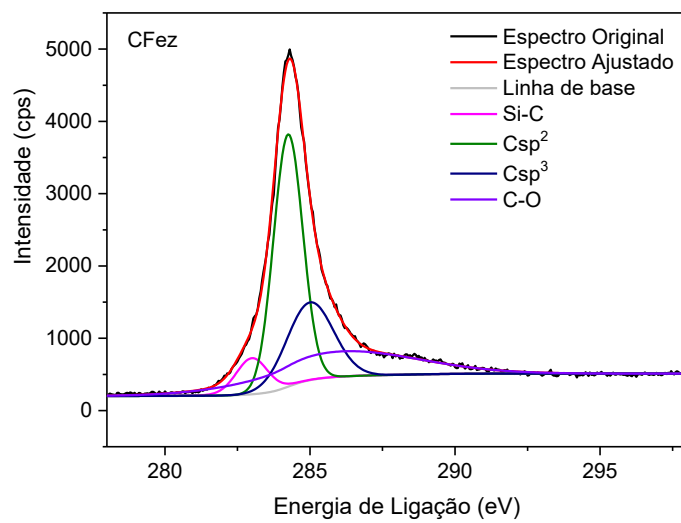




ANEXO 2

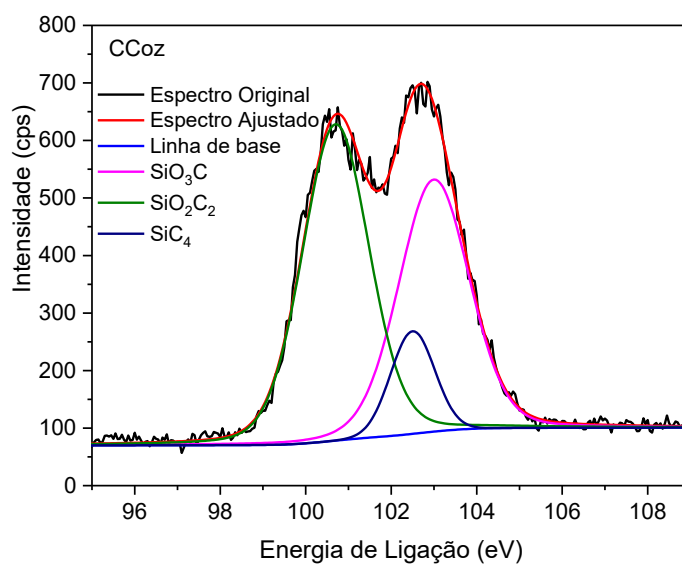
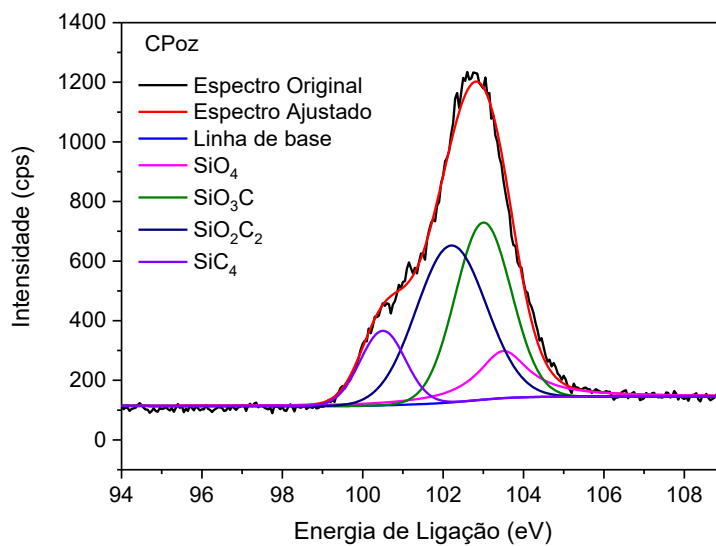
Espectros de XPS do sinal C1s deconvoluída com ajuste matemático pela função Lorentziana obtido para os materiais CPeZ, CCoZ, CFeZ e CNiZ obtidos a 1400 °C.

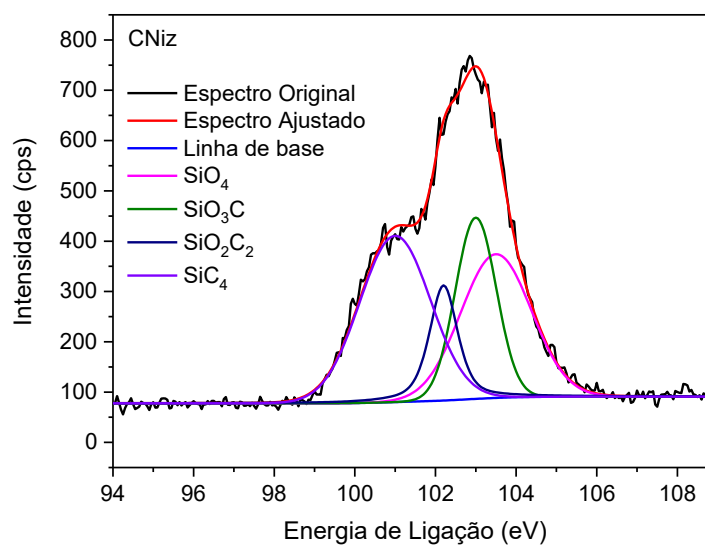
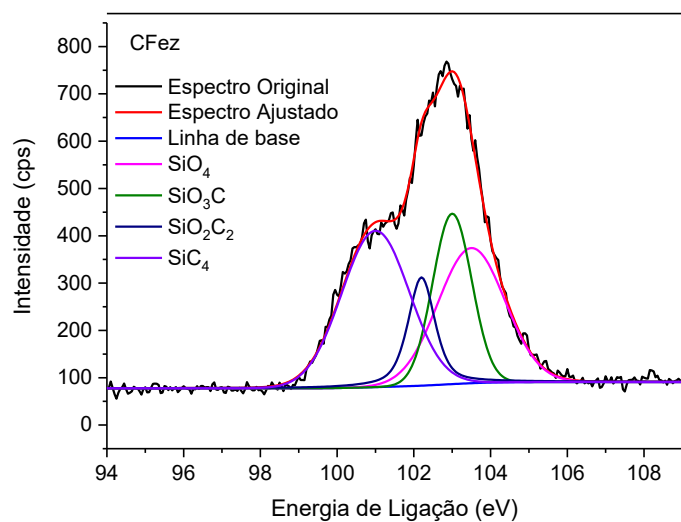




ANEXO 3

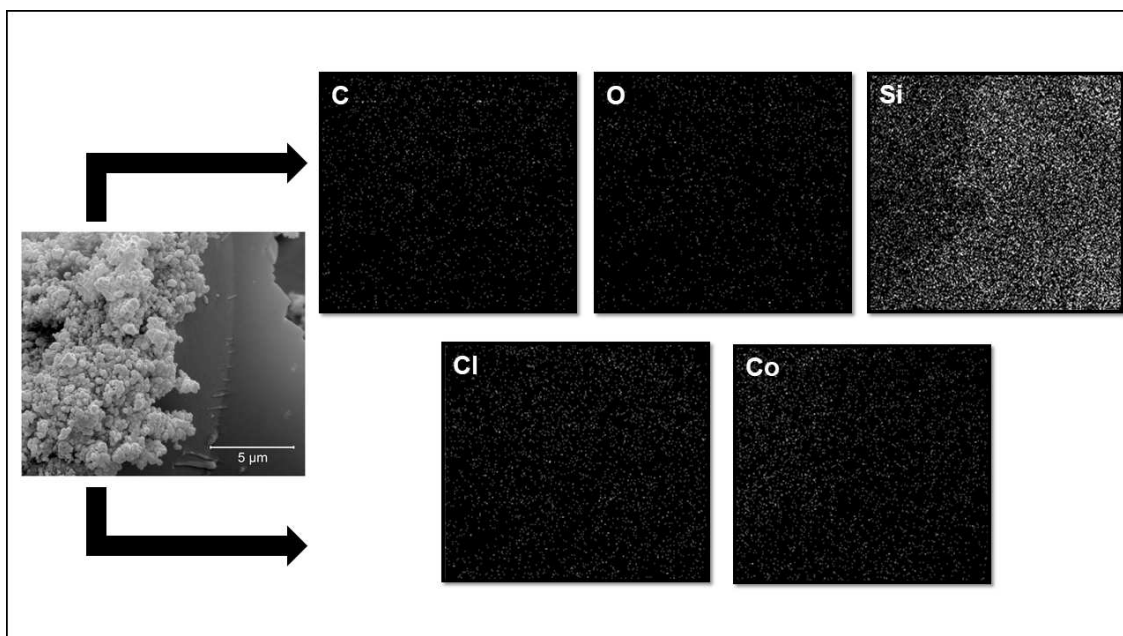
Espectros de XPS do sinal Si2p deconvoluída com ajuste matemático pela função Lorentziana obtido para os materiais CPeZ, CCoZ, CFeZ e CNiZ obtidos a 1400 °C.





ANEXO 4

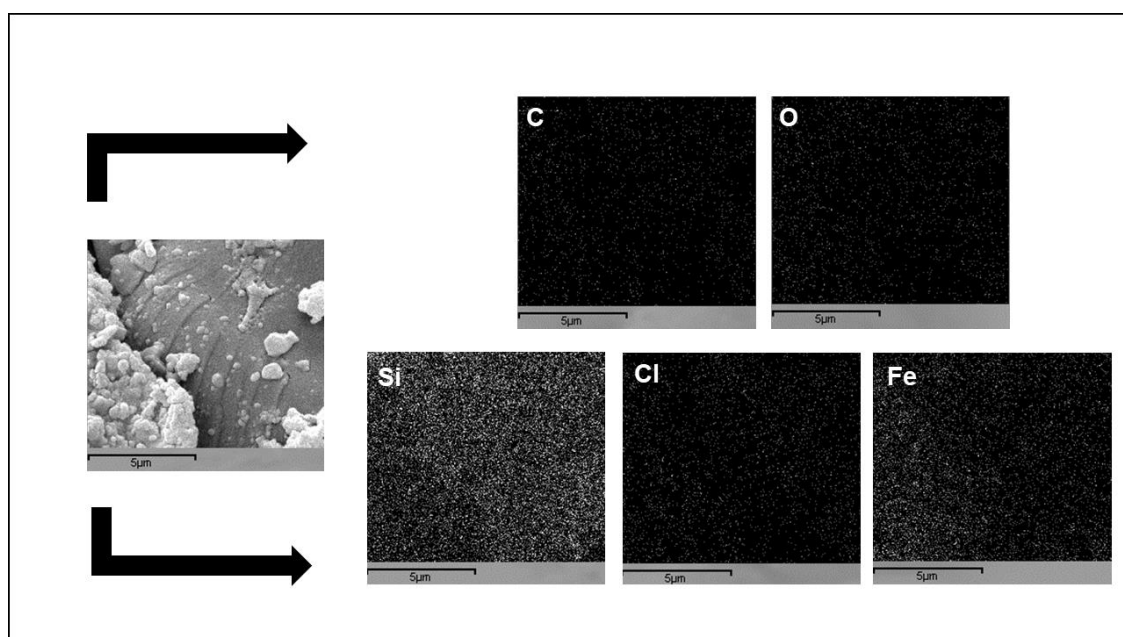
Imagem de SEM e mapas para os elementos C, O, Si, Co, Cl para o material cerâmico CCox.



Fonte: própria autora.

ANEXO 5

Imagem de SEM e mapas para os elementos C, O, Si, Fe, Cl e para o material cerâmico CFex.



Fonte: própria autora.

ANEXO 6

Voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes velocidades de varredura para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ (a) e Correlação linear entre corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}) versus raiz da velocidade (I_p versus $v^{1/2}$) (b) para os eletrodos confeccionados com os materiais CPEz, CCoz e CNiz obtidos a 1400°C

