



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIANA FELIX IASTRENSKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES DE CERÂMICAS DE
OXICARBETO DE SILÍCIO COMO MATERIAIS
ELETRÓDICOS EM MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS**

MARIANA FELIX IASTRENSKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES DE CERÂMICAS DE OXICARBETO DE
SILÍCIO COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS EM MEDIDAS
VOLTAMÉTRICAS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli

Londrina
2018

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

lastrenski, Mariana Felix.

Síntese, Caracterização e Avaliação das Potencialidades de Cerâmicas de Oxideto de Silício como Materiais Eletródicos em Medidas Voltamétricas / Mariana Felix lastrenski. - Londrina, 2018.

126 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Cerâmicas derivadas de polímeros - Tese. 2. Oxideto de Silício - Tese. 3. Eletrocerâmicas - Tese. 4. Material eletródico - Tese. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

MARIANA FELIX IASTRENSKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
POTENCIALIDADES DE CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO
COMO MATERIAIS ELETRÓDICOS EM MEDIDAS
VOLTAMÉTRICAS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Daniela Martins Fernandes de Oliveira
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 06 de abril de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Mariana Segatelli, por sua orientação, atenção e valiosas discussões durante a realização do trabalho e pela amizade cultivada.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado durante toda a extensão do projeto.

Aos Professores Dr.^a Gizilene de Carvalho e Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pelas valiosas contribuições no Exame de Qualificação, e ao Prof. Dr. Cesar Tarley pela experiência e conhecimento partilhados, principalmente nos desafios das etapas finais do trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, em especial aos meus amigos Thalita, Maria, Gabriel, Danilo e Dayana por serem sempre solícitos quando necessário, pelo auxílio com aparelhos e conceitos e pelos momentos de descontração no expediente e no cotidiano.

Aos laboratórios LMEM, ESPEC e LARX (UEL) que realizaram as análises de SEM, FTIR, XRF e XRD, em especial ao Dr. Paulo Catarini pela realização do refinamento Rietveld e Prof. Dr. Paulo Parreira pela análise de XRF e procedimento para quantificação de Si. Aos colegas que auxiliaram nos procedimentos voltamétricos. E aos técnicos e colegas que realizaram ou auxiliaram nas análises de TGA e adsorção e dessorção de nitrogênio.

Ao Prof. Dr. Ítalo Mazali do IQ-UNICAMP pela aquisição dos espectros de ²⁹Si NMR e à Bel. Alessandra Ramalho da CA-IQ-USP pela análise elementar de CHN.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para o enriquecimento da minha vida acadêmica e pessoal. Muitos se tornando grandes exemplos e inspirações.

Ao meu namorado Marcos Pincelli, pela paciência, apoio e suporte durante mais uma etapa da minha jornada acadêmica. Sempre serei grata pelas dicas sobre construção de textos acadêmicos, escrita criativa e e-mails profissionais. Por seu olhar químico excepcionalmente criativo e grande memória para termos técnicos. Pela paciência nas horas de loucura e correria.

Aos meus irmãos, Edgar, Renan e Lorena, e aos meus amigos químicos Bárbara, Eloisi e Maiyara, e não-químicos Noronha, Biz, Gordo, Angela e Maria, pelo carinho, brincadeiras e cuidados. Pelo companheirismo e pelos conhecimentos trocados ao longo de todos esses anos.

Aos meus pais, Gerson e Cláudia, pelo constante apoio e inspiração. Por apoiar minhas decisões e estarem sempre ao meu lado, me proporcionando as melhores condições pra crescer em sabedoria, inteligência e caráter. Sempre serei grata pelos conselhos, companhia, suporte, correções e limites quando necessário, auxílio e orientação nos perrengues da vida, risadas e muito amor.

*The most dangerous thing in the language is
"I've always done it this way".
- Grace Hopper*

IASTRENSKI, M. F. **Síntese, Caracterização e Avaliação das Potencialidades de Cerâmicas de Oxidocarbeto de Silício como Materiais Eletródicos em Medidas Voltamétricas**. 2018. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Este trabalho envolveu a síntese de cerâmicas de oxidocarbeto de silício (SiOC) por pirólise de polissiloxanos como polímeros precursores, visando sua investigação como materiais eletródicos. Dois polímeros precursores distintos foram preparados: DVDH (reação de hidrossililação entre 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano e 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano) e PMFV (polimerização radicalar de poli[dimetilsiloxano-co-difenilssiloxano] com terminações vinílicas). As cerâmicas de SiOC foram obtidas por pirólise controlada sob atmosfera de argônio a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com solução aquosa de HF 20% (v/v). Os polímeros precursores foram caracterizados por técnicas de FTIR e TGA. A estrutura das cerâmicas de SiOC foi investigada por XRD, espectroscopias Raman e FTIR, ²⁹Si NMR, análise elementar, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e SEM. O desempenho eletroquímico foi verificado por voltametria cíclica para detecção de ferrocianeto de potássio e catecol, área eletroativa e medidas de ângulo de contato para estimar o grau de interação na interface eletrodo-solução. Apenas as cerâmicas de SiOC obtidas a 1500°C se mostraram adequadas para utilização como materiais eletródicos, sendo que as derivadas de PMFV apresentaram resultados mais satisfatórios para detecção dos analitos, como menor separação entre os picos catódico e anódico e maior intensidade de corrente em ambos os picos. As características das cerâmicas de SiOC que levaram a melhor desempenho voltamétrico foram presença de fase condutora de carbono livre em maior quantidade, organização e hibridização sp², maior proporção de SiC₄ em relação aos demais sítios de silício e presença de microestruturas, as quais provavelmente propiciam passagem de elétrons. O estudo também indicou que o tratamento químico com HF aumentou as áreas específica e eletroativa das cerâmicas, o que propiciou aumento de sinal eletroquímico do eletrodo. O tratamento com HF lixivia domínios ricos em SiO₂ isolantes, expondo os domínios condutores e semicondutores presentes na matriz, como C_{livre} e SiC.

Palavras-chave: Cerâmicas derivadas de polímeros. Cerâmica condutora. Pirólise de polímeros. Eletrocerâmicas.

IASTRENSKI, M. F. **Synthesis, Characterization and Evaluation of the Potentialities of Silicon Oxycarbide Ceramics as Electrode Materials for Voltammetric Measurements.** 2018. 126 p. Thesis (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

In this work vitreous and ceramic silicon oxycarbide (SiOC) derived materials were synthesised by pyrolysis of polysiloxanes as polymeric precursors, aiming for application as electrochemical sensors. Two polymeric precursors structurally distinct were prepared: DVDH (hydrosilylation reaction between 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane and 2,4,6,8-tetramethylcyclo-tetrasiloxane) and PMFV (radicalar polymerization of poly[dimethylsiloxane-*co*-diphenylsiloxane] with vinyl ends). The SiOC ceramic materials were obtained by controlled pyrolysis of the polymeric precursors under argon atmosphere at 1000 and 1500°C, with and without posterior chemical treatment with HF aqueous solution 20% (v/v). The polymers were investigated by FTIR and TGA. The SiOC ceramic materials were characterized by XRD, Raman and FTIR spectroscopies, ²⁹Si NRM, elemental analysis, nitrogen adsorption and desorption isotherms and SEM. The electrochemical performance was verified by cyclic voltammetry for potassium ironcyanide and catechol detection, electroactive área and electrode surface wettability to estimate the degree of interaction on the electrode-solution interface. Solely the SiOC ceramics obtained at 1500°C showed to be adequate for electrode materials application, being that the PMFV-derived ceramics presented more satisfactory results towards the analytes detection, such as cathodic and anodic peaks less separated and higher peak currents. The SiOC ceramics characteristics which led to better voltammetric performance were presence of carbon free conductor phase in higher content, organization and sp² hybridization, higher proportion of SiC₄ in relation to the other silicon sites and presence of microstructures, probably with conductor and/or semiconductor character. The study also indicates that the chemical treatment with HF increased both specific and electroactive surface of the ceramics, which propitiated increase of the electrochemical signal of the electrode. The treatment with HF etch SiO₂-rich domains, exposing the conductor and semiconductor domains present in the matriz, such as C_{free} and SiC.

Keywords: Polymer derived ceramics. Conductive ceramics. Pyrolysis of polymers. Electroceramics.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura geral dos polissiloxanos: cadeia principal constituída de ligações Si-O-Si, na qual n se refere ao número de unidades repetitivas e R^1 e R^2 a radicais orgânicos ou hidrogênio ligados ao átomo de silício. 21
- Figura 2:** Reações de termo-despolimerização intra- e inter-cadeias, conforme mecanismo proposto para polissiloxanos de cadeias lineares. (Adaptado da fonte: Segatelli, 2008 [54])..... 22
- Figura 3:** Esquema das transformações microestruturais que ocorrem durante a conversão térmica de polissiloxanos a cerâmicas de SiOC. (Adaptado da fonte: Greil, 2000 [58])..... 23
- Figura 4:** Representação de átomo de carbono em hibridização sp^2 (a), arranjo espacial dos átomos de carbono e orbitais p puros nas folhas de grafeno (b) e empilhamento das folhas de grafeno formando estrutura de carbono grafite. (Adaptado da fonte: Pierson, 1993 [80]) 32
- Figura 5:** Esquemas ilustrativos da estrutura porosa do carbono vítreo, formado por feixes de folhas de grafeno paralelas. (Adaptado das fontes: Wang, 2000 [88] e Nossol, 2009 [79])..... 34
- Figura 6:** Esquema de nanotubos de carbono de camada única (SWCNT) de diferentes conformações: armchair, zig-zag e quiral (a); e esquema de nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT)(b). (Adaptado das fontes: Schnitzler, 2007 [90] e Wernik e Meguid, 2011 [89]) 35
- Figura 7:** Representação dos centros tetracoordenados SiC_4 e CSi_4 (a) e arranjo espacial dos cristais de β -SiC e α -SiC; tetraedros: SiC_4 (b). (Adaptado da fonte: Silva, 2009 [93])..... 37
- Figura 8:** Esquema do aparato utilizado para ambientação com gás nitrogênio (atmosfera inerte) durante a reação de hidrossililação entre D_4H e D_4Vi 44
- Figura 9:** Esquema das técnicas de caracterização empregadas na investigação dos polímeros precursores e cerâmicas de SiOC sintetizadas e principais parâmetros investigados por cada técnica. 48
- Figura 10:** Fotos (a) e estrutura idealizada (b) do polímero DVDH, obtido por reação de hidrossililação entre as siliconas cíclicas D_4H e D_4Vi (Adaptado da fonte: lastrenski, 2016 [108])..... 58
- Figura 11:** Estrutura molecular da silicona viscosa (a), foto (b) e representação esquemática (c) do polímero obtido por reação radicalar, PMFV. (Adaptado da fonte: lastrenski, 2016 [108]) 59
- Figura 12:** Perfis de degradação térmica dos precursores poliméricos. Curvas TG (a) e DTG (b) para os polímeros DVDH e PMFV. (Velocidade de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 $20\text{ mL}/\text{min}$, $\sim 15\text{ mg}$)..... 61
- Figura 13:** Espectros FTIR dos polímeros DVDH curado (temp. amb., 24h) e pós-curado (100°C , 8h) e dos reagentes de partida D_4H e D_4Vi . (D_4H e D_4Vi : janela de KBr; DVDH curado e pós-curado: pastilha de KBr). 63
- Figura 14:** Espectros FTIR do polímero de partida e do polímero obtido após a reação de polimerização radicalar, PMFV. (Silicona: janela de KBr; PMFV: pastilha de KBr)..... 64
- Figura 15:** Esquema da obtenção dos materiais cerâmicos de SiOC obtidos a 1000 e 1500°C com e sem tratamento químico com HF e respectivas fotos..... 66
- Figura 16:** Espectros FTIR dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C , com e sem tratamento químico com HF e de seus respectivos precursores, DVDH e PMFV. (Pastilha de KBr)..... 67

- Figura 17:** Difractogramas de raios X dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e de PMFV obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF. (Radiação CuK α $\lambda=1,54060$ Å, passo angular 0,04°, passo de tempo 6s)..... 70
- Figura 18:** Espectros Raman dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF (laser de excitação 532 nm; amostras em pó). 74
- Figura 19:** Espectros de ^{29}Si NMR dos materiais cerâmicos de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. (laser de excitação 532 nm, amostras em pó) 81
- Figura 20:** Isotermas de adsorção (símbolos sólidos) e dessorção (símbolos vazios) de N $_2$ obtidas para os materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF. (degaseificação: 350°C, 4h; 77K, área transversal molecular 0,162 nm 2). 84
- Figura 21:** Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF..... 88
- Figura 22:** Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF..... 89
- Figura 23:** Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH, a 1000°C, após o tratamento com ácido fluorídrico. A imagem em (b') é uma ampliação da área delimitada em (b). 91
- Figura 24:** Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais de SiOC derivados de PMFV pirolisados a 1000°C, com ausência (a) e presença (b) de tratamento químico com HF. As imagens em (a') e (b') são ampliações das áreas delimitadas em (a) e (b). 91
- Figura 25:** Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de PMFV pirolisados a 1500°C, antes e após tratamento químico com HF. As imagens mostram diferentes tipos de estruturas formadas nos materiais: fios retos ou agulhas (a) e (c), fios enrolados (b) e (d) e fios curvos (d), (e) e (f)..... 94
- Figura 26:** Voltamogramas cíclicos para detecção de ferrocianeto de potássio e catecol com eletrodos de pasta cerâmica preparados com as cerâmicas derivadas de DVDH e PMFV, a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. (Pasta cerâmica/nujol 80:20; referência Ag/AgCl, auxiliar fio de platina; velocidade de varredura 50 mV/s; catecol 0,1 mM, tampão fosfato 0,1M pH 7,0; 2º ciclo). 101
- Figura 27:** Resultados obtidos após varredura de potencial para detecção de catecol, para cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV obtidas a 1000°C, com e sem tratamento químico com HF. (Pasta cerâmica:nujol 80:20; referência Ag/AgCl, auxiliar fio de platina; velocidade de varredura 50 mV/s; catecol 0,1 mM, tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0). 104
- Figura 28:** Relação i_{pa} vs $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pasta cerâmica preparados com cerâmicas de SiOC derivadas de PMFV, obtidas a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. 106
- Figura 29:** Fotos da gota de solução aquosa de tampão fosfato na superfície dos eletrodos de carbono vítreo (a), pasta de grafite (b) e cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, obtidas a 1500°C (c), (d), (e) e (f)..... 108

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 :** Códigos e respectiva descrição dos polímeros precursores e materiais cerâmicos de SiOC sintetizados no trabalho, conforme descrição detalhada nos itens 3.2, 3.3 e 3.4. 47
- Tabela 2:** Dados obtidos por Refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras cerâmicas de SiOC. Padrões cristalinos encontrados (C_{grafite} e SiC, hexagonal e cúbico somados), e análise por método Size-Strain Plot (SSP) para a fase cristalina de SiC 71
- Tabela 3:** Posição das bandas D e G, respectivas largura à meia altura (w_D e w_G), razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho dos cristalitos de carbono (L_a) para os materiais cerâmicos de SiOC, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. 76
- Tabela 4:** Porcentagem em massa de silício, oxigênio, carbono e hidrogênio nos precursores poliméricos e nos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF, respectiva fórmula mínima e teor de C_{livre} 79
- Tabela 5:** Proporção em mol e posição das bandas referentes aos sítios de silício dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. 82
- Tabela 6:** Dados texturais de área específica (S_{BET}), volume (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. 86
- Tabela 7:** Potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), diferença de potencial entre os picos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e intensidade de corrente de pico catódico e anódico (i_{pc} e i_{pa}) para os eletrodos de pasta preparados com cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF e comparação com eletrodos de pasta de grafite e carbono vítreo. 102
- Tabela 8:** Valores de área eletroativa dos eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pasta cerâmica com os materiais derivados de PMFV a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. 107

LISTA DE ABREVIATURAS

PDC	Cerâmica derivada de polímero (<i>polymer derived ceramics</i>)
D ₄ H	1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano
D ₄ Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
DVDH	Polímero formado por reação de hidrossililação entre D ₄ Vi e D ₄ H
PMFV	Poli(dimetilsiloxano- <i>co</i> -difenilsiloxano), com terminações vinílicas
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier transformed infrared spectrometry</i>)
XRD	Difratometria de raios X (<i>X ray diffractometry</i>)
SSP	Método <i>Size-strain plot</i>
NMR	Ressonância magnética nuclear (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscopy</i>)
CV	Voltametria cíclica (<i>cyclic voltammetry</i>)
MEMS	Microssistemas eletromecânicos (<i>microelectromechanical systems</i>)
SiOC	Oxicarbeto de silício
C _{livre}	Carbono livre
SiO ₂	Sílica
SiC	Carbeto de silício
HF	Ácido fluorídrico
CNT	Nanotubo de carbono (<i>carbon nanotube</i>)
D10	Polímero DVDH pirolisado a 1000°C
D15	Polímero DVDH pirolisado a 1500°C
D10H	Polímero DVDH pirolisado a 1000°C após tratamento com HF
D15H	Polímero DVDH pirolisado a 1500°C após tratamento com HF
P10	Polímero reticulado PMFV pirolisado a 1000°C
P15	Polímero reticulado PMFV pirolisado a 1500°C
P10H	Polímero reticulado PMFV pirolisado a 1000°C após tratamento com HF
P15H	Polímero reticulado PMFV pirolisado a 1500°C após tratamento com HF

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Aplicações de Cerâmicas Derivadas de Silício com base em Propriedades Elétricas	16
1.1.1	<i>Anodos para baterias de lítio</i>	16
1.1.2	<i>Piezoresistores</i>	17
1.1.3	<i>Microsistemas Eletromecânicos (MEMS)</i>	19
1.2	Síntese de Cerâmicas de Oxicarbeto de Silício por Pirólise de Polímeros Precursores	20
1.2.1	<i>Polissiloxanos como Polímeros Precursores para Cerâmicas de SiOC</i>	21
1.2.2	<i>Conversão Térmica de Polímeros de Silício a Cerâmicas</i>	22
1.2.3	<i>Cristalização de Fases no Interior da Matriz Cerâmica de SiOC</i>	25
1.2.4	<i>Fase de Carbono Livre</i>	28
1.2.5	<i>Ataque químico por ácido fluorídrico em cerâmicas de SiOC</i>	29
1.3	Materiais carbonáceos utilizados em eletrodos	31
1.3.1	<i>Grafite</i>	31
1.3.2	<i>Grafeno</i>	32
1.3.3	<i>Carbono vítreo</i>	33
1.3.4	<i>Carbono amorfo</i>	34
1.3.5	<i>Nanotubos de carbono</i>	35
1.3.6	<i>Carbeto de silício</i>	36
1.4	Oxicarbeto de Silício como Material Eletrodico para Sensores Eletroquímicos	37
2	OBJETIVOS	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1	Reagentes e Materiais de Partida	43
3.2	Síntese dos Polímeros Precursores	43
3.3	Obtenção dos materiais cerâmicos de SiOC	45
3.4	Tratamento químico com ácido fluorídrico	46
3.5	Código das Amostras	46
3.6	Técnicas de Caracterização	47
3.6.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	48
3.6.2	<i>Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)</i>	49
3.6.3	<i>Difratometria de Raios X (XRD)</i>	49
3.6.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	50
3.6.5	<i>Análise Elementar</i>	51
3.6.6	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Silício (²⁹Si NMR)</i>	53
3.6.7	<i>Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</i>	53
3.6.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	54
3.7	Ensaio Eletroquímicos	55

3.7.1	<i>Preparo dos Eletrodos de Trabalho</i>	55
3.7.2	<i>Procedimento eletroanalítico</i>	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Estrutura e Estabilidade Térmica dos Polímeros Precursores.....	58
4.1.1	<i>Análise Termogravimetria (TGA)</i>	60
4.1.2	<i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) dos Precursores</i>	62
4.2	Conversão Térmica dos Precursores a Cerâmicas de SiOC.....	65
4.2.1	<i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) dos Materiais Cerâmicos</i>	67
4.3	Caracterização das Fases Formadas Durante a Pirólise.....	69
4.3.1	<i>Difratometria de Raios X (XRD)</i>	69
4.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	73
4.3.3	<i>Análise Elementar</i>	78
4.3.4	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Silício (²⁹Si NMR)</i>	80
4.4	Porosidade e Morfologia dos Materiais Cerâmicos.....	83
4.4.1	<i>Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</i>	83
4.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	88
4.5	Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos de Pasta Cerâmica.....	98
4.5.1	<i>Ensaio de Voltametria Cíclica (CV)</i>	98
4.5.2	<i>Área Eletroativa dos Eletrodos de Pasta Cerâmica</i>	105
4.5.3	<i>Molhabilidade da Superfície dos Eletrodos de Pasta Cerâmica</i>	107
4.5.4	<i>Correlação entre Estrutura Química e Desempenho Voltamétrico das Cerâmicas</i> ...	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
6	Perspectivas futuras	115
7	Referências	116
8	Anexos	125

1 INTRODUÇÃO

Materiais carbonáceos são classificados como materiais com alto teor de carbono, abrangendo desde hidrocarbonetos e outras classes de compostos orgânicos como álcoois, cetonas ou ácidos carboxílicos, até materiais mais sofisticados como nanotubos de carbono e diamante. Além destes, um tipo que tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores é a classe de cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs, do inglês “*Polymer Derived Ceramics*”), normalmente à base de silício, devido à facilidade e versatilidade de obtenção destes materiais. Além dessas vantagens, sua estrutura química lhes confere extraordinária estabilidade térmica, resistência à oxidação, alta resistência mecânica e baixa densidade [1,2] possibilitando uma ampla variedade de aplicações.

Algumas notáveis aplicações industriais e tecnológicas incluem isolamento térmico em altas temperaturas [3], fibras cerâmicas resistentes a altas temperaturas, absorção de impacto, sistemas avançados de adesão, revestimentos resistentes ao desgaste [1], filtros de biodiesel, membranas para separação de hidrogênio, filtração de metais fundidos, sensores de gás, mandris de vácuo [2], separação e armazenamento de gases [4] (incluindo gases quentes [2]), separação de gases corrosivos [4], materiais estruturais leves [1,2], suportes para catalisadores [3,4], bioimplantes porosos [2,4] e desenvolvimento de vidros bioativos [5].

Além das aplicações citadas, que baseiam-se majoritariamente nas propriedades físicas de estabilidade térmica, química, resistência mecânica e baixa densidade, as PDCs têm ainda um vasto campo de aplicação com base nas propriedades elétricas. A condução elétrica é possível nesses materiais, principalmente, pela quantidade e distribuição de uma fase dispersa de carbono (denominada fase de “*carbono livre*”, C_{livre}) produzida *in situ* no interior da matriz cerâmica. Algumas aplicações baseadas nas propriedades elétricas das PDCs consistem em anodos para baterias de íons lítio [6,7,8], piezoresistores [9,10], sensores de pressão [10,11,12],

dispositivos termo-elétricos (transformam energia térmica em elétrica e vice-versa) [13], LED branco (“*LED phosphors*”) [14,15], supercapacitores [16,17,18] e microssistemas eletro-mecânicos (“*Microelectromechanical systems*”, MEMS) [19,20,21]. Apesar da importância comercial e tecnológica das aplicações destacadas, as quais são otimizadas pelo controle das propriedades elétricas, dados de resistência elétrica desses materiais são relativamente escassos na literatura [14]. Desta forma, matrizes de SiOC também exibem potencialidades estruturais para investigação como sensores eletroquímicos, sendo esta uma área ainda pouco explorada para esta classe de materiais cerâmicos.

1.1 APLICAÇÕES DE CERÂMICAS DERIVADAS DE SILÍCIO COM BASE EM PROPRIEDADES ELÉTRICAS

1.1.1 Anodos para baterias de lítio

Células de íons-lítio são baterias recarregáveis, com utilização não apenas para eletrônicos portáteis, mas também para aplicações em veículos elétricos [7]. Baterias desse tipo são baseadas em dispositivos com compostos apropriados de intercalação de lítio como eletrodos. Geralmente os eletrodos consistem em um óxido de metal de transição de lítio como catodo e um material carbonáceo como anodo [22,23]. Alguns materiais carbonáceos primeiramente investigados para essa finalidade foram carbono grafítico (capacidade específica de 372 mAh/g [22]) e carbono não-cristalino, chamado *hard carbon*, o qual não cristaliza com tratamentos térmicos a altas temperaturas [24] (capacidade específica de 675,0 mAh/g [25]). Conforme estudos em materiais com capacidade específica mais elevada, foi descoberto que ligas de silício poderiam armazenar até 4,4 átomos de lítio por átomo de silício, resultando em até 4000 mAh/g de Si, porém com baixa reversibilidade à temperatura ambiente [22].

Cerâmicas de SiOC estão sendo estudadas atualmente como material alternativo para anodos de baterias de lítio, apresentando vantagens de ser mais leve e exibir maior capacidade de carga teórica do que os materiais previamente empregados [26]. Esses materiais englobariam os dois aspectos que auxiliam na intercalação de lítio, mencionados anteriormente: sítios tetraédricos de silício e uma rede de carbono livre distribuída no interior da matriz cerâmica, a qual acredita-se que seja o fator principal no processo [27,28]. Estudos recentes investigaram a influência do teor de carbono na capacidade de armazenamento de lítio [7]. Wilamowska-Zawlocka et al. [7] reportaram que os dois aspectos são altamente dependentes, sendo que quanto maior o teor de carbono, maior a capacidade de armazenamento de lítio, apresentando também menor capacidade irreversível nos primeiros ciclos [7].

Os estudos da utilização das cerâmicas de SiOC para este fim são direcionados para obtenção de materiais com maior densidade de energia, maior eficiência e melhor estabilidade em eletrodos de alta capacidade de carga [26,27]. Wilson et al. [29] obtiveram vidros de SiOC com capacidade específica de até 920 mAh/g, porém, ainda com resultados de irreversibilidade elevados [29,30]. Nesse trabalho foram estudados mais de 50 materiais derivados de pirólise de polímeros de silício, no qual foi concluído também que o comportamento eletroquímico desses materiais variou de acordo com a estequiometria e estrutura [30].

1.1.2 Piezoresistores

Efeito piezoresistivo é descrito como a variação na resistividade elétrica de um material quando uma pressão externa é aplicada sobre este [31]. Essa propriedade possibilita a aplicação desses materiais em sensores de pressão [10,11], acelerômetros [32], sensores de fluxo [33], entre outros. O efeito piezoresistivo é conhecido desde 1954, pelo trabalho de Smith [34] estudando cristais semicondutores de silício e germânio *n* e *p* dopados (com portadores de carga

do tipo p , lacunas, ou do tipo n , elétrons) [32]. Estudos sobre piezoresistividade em cerâmicas de silício são bastante recentes. Um dos primeiros trabalhos publicados, de Zhang et al. (2008) [31], relata o descobrimento de alta piezoresistividade em cerâmicas de carbonitreto de silício (SiCN) obtidas a 1400°C [31]. Esse trabalho descreve coeficientes de piezoresistividade (“*gauge factor*”) entre 1000 e 4000 (adimensional), descrevendo-os como muito maiores do que os valores de qualquer outro material cerâmico conhecido [31]. Essa propriedade é muito interessante industrial e comercialmente, sendo que, ineditamente nesses materiais, a piezoresistividade encontra-se aliada a alta resistência térmica, baixa deformação térmica e resistência à corrosão [10,33]. Isso torna possível o monitoramento integrado de níveis de fluídos ou pressão, por exemplo, em ambientes severos, comuns em processos industriais, aeronáuticos e automobilísticos [10,33].

Riedel et al. [10] estudaram o efeito da temperatura de pirólise nas propriedades piezoresistivas, em cerâmicas de SiOC. O efeito piezoresistivo foi observado apenas em cerâmicas obtidas em temperaturas acima de 1400°C, sendo que mesmo cerâmicas obtidas a 1000-1300°C não apresentaram piezoresistividade [10,35]. Esse fato corrobora a teoria de que a piezoresistividade ocorre devido à presença da rede de carbono livre no interior da matriz cerâmica, pois em temperaturas mais elevadas a separação de fases é mais distinta [10,36].

Terauds et al. [33], assim como Roth et al [11], investigaram a dependência do efeito piezoresistivo em cerâmicas de SiOC pirolisadas a 1400°C em função da pressão aplicada e temperatura de análise. Nesses trabalhos foi relatado que as cerâmicas de SiOC sintetizadas exibiram piezoresistividade até condicionamento de 1000°C [33] e também em temperaturas superiores como 1200°C [11]. Isso indica que é viável a utilização desses materiais como piezoresistores em ambientes com temperaturas elevadas. Sensores piezoresistivos estão entre os primeiros microssistemas eletromecânicos (MEMS) criados [32].

1.1.3 Microssistemas Eletromecânicos (MEMS)

Sistemas eletromecânicos são dispositivos que convertem energia mecânica em elétrica e vice-versa. Alguns exemplos são motores, autofalantes, ventiladores, turbinas de hidroelétricas e detectores do tipo fotomultiplicadores [37,38]. A miniaturização dos sistemas eletromecânicos, além de reduzir o custo também expande as possibilidades de utilização desses dispositivos. Neste sentido, novas aplicações surgiram, sendo utilizadas principalmente para detecção de sinais de difícil distinção, como alterações sutis em corrente elétrica, campo magnético ou movimentos mecânicos (vibrações) [37].

A utilização de MEMS em ambientes extremos (alta temperatura ou ambiente corrosivo) tem atraído a atenção de pesquisadores devido à ampla possibilidade de aplicações. Alguns exemplos de aplicações de materiais de oxicarbeto de silício em ambientes desta natureza incluem dispositivos ópticos para lasers de alta potência [39], microcombustores para micro fontes de energia [40,41], sensores químicos [37] e sensores em motores de turbinas a gás [41]. Porém, a utilização de MEMS nesses ambientes ainda é vista como um desafio para a tecnologia envolvendo estes materiais [39]. Adicionalmente, existem estudos sobre o uso de revestimentos cerâmicos (“*ceramic packages*”) para a proteção de MEMS em ambientes severos [37]. Assim, a descoberta de condução elétrica e piezoresistividade em materiais cerâmicos foi importante científica e industrialmente [39].

Um outro problema enfrentado nessa área é a moldagem dos materiais cerâmicos na forma da peça ou dispositivo desejado, uma vez que materiais cerâmicos não são moldados por técnicas convencionais, como moldagem do pó cerâmico por sinterização [21,41]. Algumas novas técnicas de moldagem de materiais cerâmicos desenvolvidas são: métodos litográficos [21,41], fotopolimerização [42], cura dentro de formas com geometrias definidas [20]. Ainda assim, a produção ou moldagem de monólitos de cerâmicas de silício continua sendo um desafio

para as pesquisas, devido à eventualidade de formação de bolhas e trincas nas cerâmicas [21], devido à mudança na densidade do material durante a reticulação e processo de pirólise.

1.2 SÍNTESE DE CERÂMICAS DE OXICARBETO DE SILÍCIO POR PIRÓLISE DE POLÍMEROS PRECURSORES

Como foi exposto, o ajuste das propriedades elétricas é essencial para a produção de materiais cerâmicos de SiOC de interesse comercial. Nesse contexto, a técnica de síntese por pirólise de polímeros precursores se destaca por gerar cerâmicas de alta pureza e homogeneidade, além da possibilidade de moldagem, dispersão de aditivos, aliados à temperaturas de pirólise relativamente mais baixas, em comparação com o método convencional de sinterização [2,43,44,45]. A utilização de reagentes de partida de pureza analítica, muitas vezes sem necessidade de solventes, garante a alta pureza da cerâmica obtida. O fato destes reagentes se apresentarem na forma líquida propicia melhor homogeneidade da mistura, mesmo com a incorporação de aditivos como, por exemplo, fonte adicional de carbono, compostos condutivos metálicos, substâncias fotoativas, entre outros [43]. Além disso, o estado líquido e a ausência de solventes também são condições adequadas para o processo de moldagem, um vez que os precursores podem ser curados dentro de moldes com geometrias definidas, dando origem a cerâmicas em formas inatingíveis pela técnica convencional de sinterização. Ainda, essa técnica possibilita também a manipulação da composição química e propriedades da cerâmica final em função do precursor utilizado [44,46,47].

A obtenção de materiais cerâmicos a partir da pirólise de precursores poliméricos foi pioneiramente proposta por Chantrell e Popper, na década de 60 [48]. Na época, a pirólise já era usada com materiais à base de carbono para o preparo de fibras, grafite, vidros de carbono

e compósitos carbono-carbono [49]. Porém, apenas no final da década de 70 é que o potencial da técnica foi reconhecido por Yajima e colaboradores [50,51], como rota de preparação de fibras de carbeto de silício derivadas de polissilanos. Desde então, a técnica de obtenção de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos vem sendo desenvolvida e aprimorada a partir da obtenção de cerâmicas com diferentes composições e microestruturas em função da ampla variedade de polímeros precursores disponíveis.

1.2.1 Polissiloxanos como Polímeros Precursores para Cerâmicas de SiOC

Uma classe de polímeros de silício bastante utilizada para a obtenção de cerâmicas de SiOC por pirólise de polímeros precursores são os polissiloxanos [44,52], cuja estrutura é mostrada na Figura 1. Polissiloxanos, ou siliconas, como são também denominados, são polímeros com cadeia principal constituída de ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos laterais orgânicos, tais como metil, etil, fenil, vinil, bem como hidrogênio, ligados diretamente aos átomos de silício.

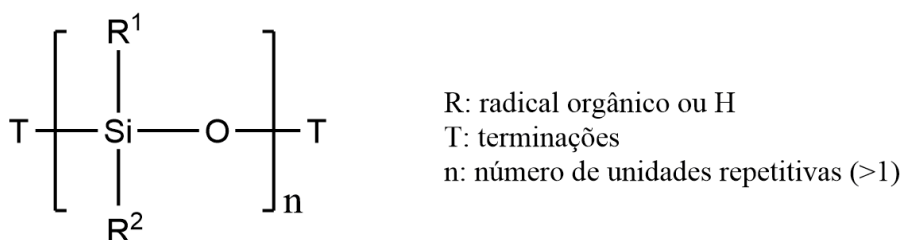


Figura 1: Estrutura geral dos polissiloxanos: cadeia principal constituída de ligações Si-O-Si, na qual n se refere ao número de unidades repetitivas e R¹ e R² a radicais orgânicos ou hidrogênio ligados ao átomo de silício.

Esses polímeros apresentam propriedades dielétricas, hidrofóbicas, baixa tensão superficial e baixa temperatura de transição vítrea, se mantendo líquidos em uma ampla faixa de temperatura [53]. Outra propriedade interessante desses materiais é sua alta estabilidade

térmica, superior àquela de polímeros orgânicos. A degradação térmica da cadeia principal de polímeros orgânicos inicia-se em cerca de 150-200°C, enquanto que polissiloxanos são termicamente estáveis até 350-400°C, em atmosfera inerte [54]. Essa diferença se deve à maior energia de ligação Si-O (799,6 kJ mol⁻¹ [55]) em relação à ligação C-C (618,3 kJ mol⁻¹ [55]) [2,53]. A degradação térmica dos polissiloxanos envolve reações de termo-despolimerização, as quais podem ocorrer em pontos da mesma cadeia siloxana ou entre cadeias distintas (reações intra- e inter-cadeias, respectivamente) [54], ilustradas na Figura 2.

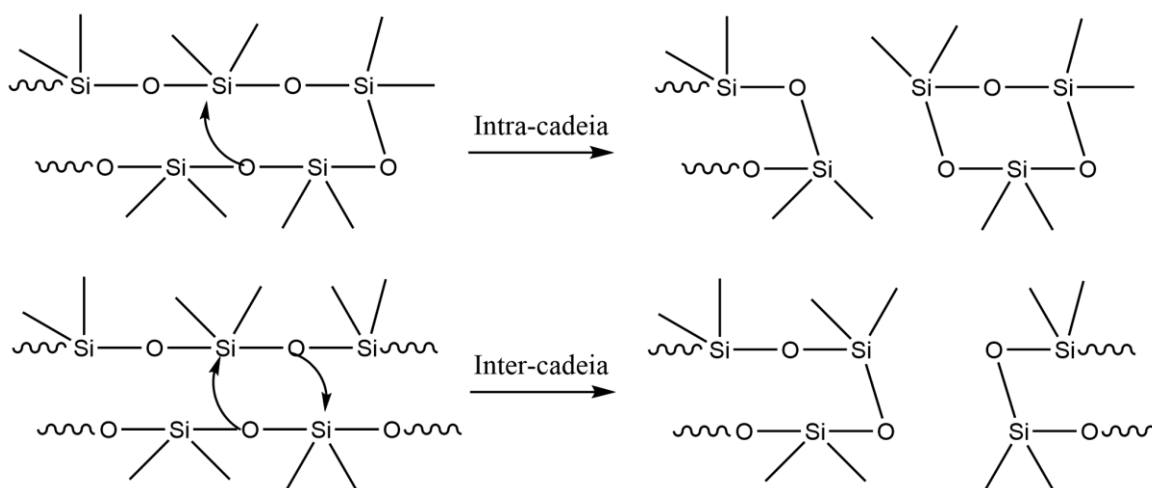


Figura 2: Reações de termo-despolimerização intra- e inter-cadeias, conforme mecanismo proposto para polissiloxanos de cadeias lineares. (Adaptado da fonte: Segatelli, 2008 [54])

1.2.2 Conversão Térmica de Polímeros de Silício a Cerâmicas

A conversão térmica de polímeros de silício a cerâmicas envolve três passos principais [56,57] e é geralmente feita em atmosfera inerte (argônio, hélio) ou vácuo [44]. A primeira etapa consiste na obtenção de um polímero precursor por reações de polimerização ou reticulação, geralmente em temperaturas abaixo de 400°C [2,54]. O termo *pirólise* se refere às

duas etapas seguintes que compreendem transição orgânica-inorgânica (entre 400 e 800°C) e cristalização (1200 a 1600°C) [56]. A Figura 3 ilustra as etapas descritas, considerando a obtenção de cerâmicas de SiOC a partir de polissiloxanos.

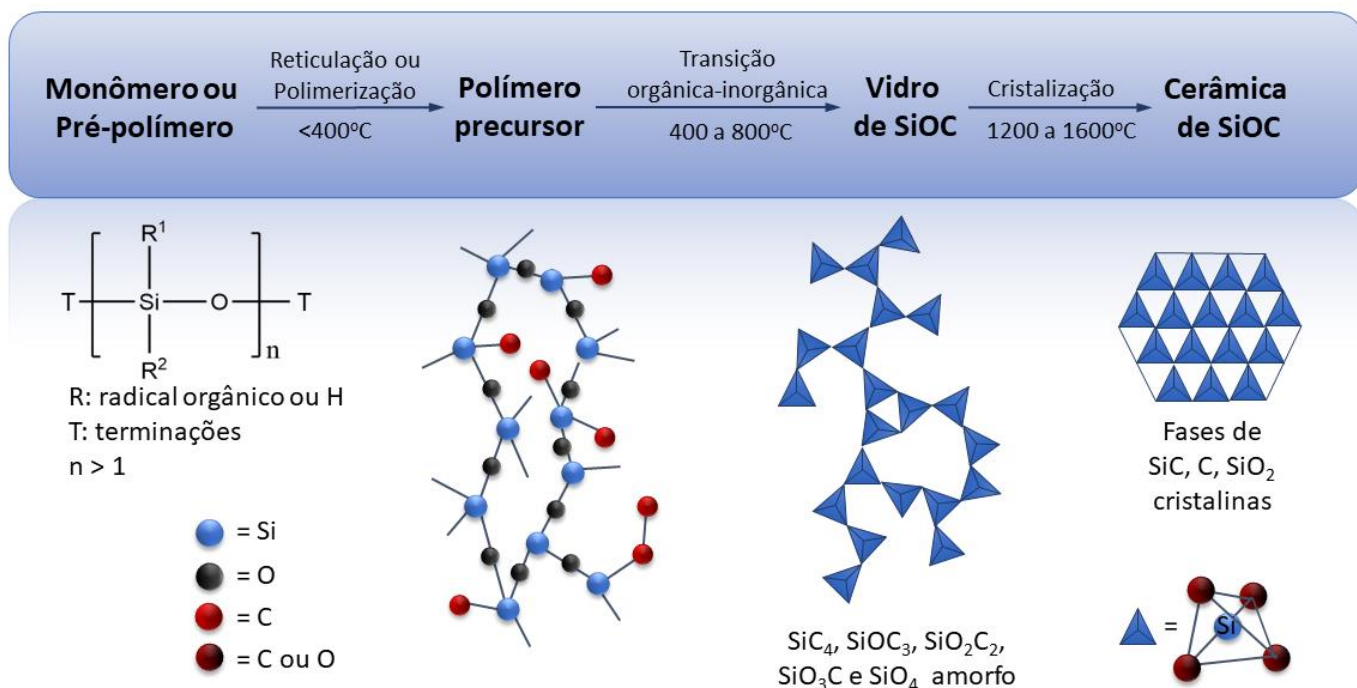


Figura 3: Esquema das transformações microestruturais que ocorrem durante a conversão térmica de polissiloxanos a cerâmicas de SiOC. (Adaptado da fonte: Greil, 2000 [58])

Ao redor de 400°C podem ocorrer reações de termo-despolimerização, promovendo reações intra- ou intercadeias de siloxano adjacentes e consequente evolução de compostos voláteis [2,54]. Devido à menor mobilidade molecular apresentada por precursores poliméricos densamente reticulados, estas reações ocorrem em menor extensão em relação às estruturas com menor grau de reticulação, gerando materiais com maior rendimento cerâmico.

A transição orgânica-inorgânica normalmente inicia-se acima de 400°C. Durante esta transformação ocorre a degradação contínua da rede polimérica, juntamente com uma série de

reações que levam ao desprendimento de compostos orgânicos, como metano, etano assim como hidrogênio, provenientes dos grupos laterais ligados à cadeia principal inorgânica [2,54,57]. A transformação da natureza do material de polimérica a cerâmica não-cristalina usualmente se completa em torno de 800°C [44]. Em temperaturas superiores a 1200°C começam a ocorrer rearranjos de ligações Si-O e Si-C presentes na matriz metaestável não-cristalina de SiOC. Com a elevação gradativa da temperatura, fases termodinamicamente estáveis começam a ser cristalizadas, tais como carbetos de silício (β -SiC), sílica cristobalita (c -SiO₂) e carbono grafite (C_{grafite}) [47,54,53,56,59]. Nessas temperaturas, além das reações de redistribuição dos sítios tetraédricos de silício, ocorre uma reação conhecida como *Redução Carbotérmica*, ou *Carborredução*, que será representada posteriormente, resultando na formação de carbetos de silício no material [54].

Durante a etapa de mineralização, o desprendimento de hidrocarbonetos voláteis e da fração orgânica do precursor polimérico resulta na formação de carbono residual disperso na matriz [54]. O mecanismo pelo qual isso ocorre ainda não foi totalmente elucidado, porém, estudos apontam, de modo simplificado, que a origem esteja relacionada com a difusão desses compostos orgânicos pelo material e consequente formação de “clusters” de carbono dispersos na matriz. Com o aumento da temperatura, essas estruturas se tornam maiores gradativamente, até que sejam detectáveis microscopicamente [54].

Assim, em temperaturas inferiores a 1200°C, o SiOC usualmente exibe uma estrutura não-cristalina, sendo classificado como material vítreo [56,59]. O vidro de oxicarbeto de silício é constituído de uma distribuição aleatória de sítios de silício tetraédricos, além de uma fase dispersa de carbono livre, C_{livre}, a qual confere coloração preta ao material (sendo também conhecido em inglês como “black glass” – “vidro preto” [56]). Nesse arranjo, os átomos de silício se encontram ligados a átomos de carbono e/ou oxigênio, não havendo ligações Si-Si ou C-O na estrutura. Assim, os átomos de silício estão organizados na estrutura na forma de

sítios tetraédricos, de fórmula $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$ (com $0 \leq n \leq 4$) que compreende os possíveis sítios SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 , denominados como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente [4,44,46,60,61,62]. É importante ressaltar que a fórmula apresentada é associada apenas aos sítios tetraédricos de silício e não à composição do material cerâmico, a qual é representada da forma $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)} + y \text{C}_{\text{livre}}$ ou $x\text{SiC} (1-x)\text{SiO}_2 + y \text{C}_{\text{livre}}$ [27,44] e é discutida com mais detalhes na sessão 3.6.5 do procedimento experimental.

1.2.3 Cristalização de Fases no Interior da Matriz Cerâmica de SiOC

A partir da temperatura de 1200°C , a estrutura do material começa a se transformar de vítrea a cerâmica pela organização de fases no seu interior. Como descrito anteriormente, essa transição é caracterizada pelo rearranjo das ligações Si-O e Si-C no material. As Equações 1 a 6 mostram algumas dessas reações de reorganização dos sítios de silício [44,53]. Esse rearranjo é possível uma vez que o oxicarbeto de silício possui temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ [54]. Nesse estado, a estrutura do material apresenta mobilidade a nível atômico. Tal comportamento estrutural possibilita uma contínua reorganização dos sítios de silício até que, em temperaturas mais elevadas, fases termodinamicamente estáveis citadas anteriormente, começam a ser cristalizadas.



O processo de cristalização das fases em sistemas ternários de SiOC pode ser promovido seguindo dois caminhos: *Separação de fases* e *Carborredução*. No primeiro, a estrutura não-cristalina de SiOC desenvolvida é decomposta em composições estequiométricas de SiO₂, SiC e C e, então, sofre cristalização (Equação 7). No segundo, a formação de SiC ocorre por reação de carborredução da sílica (Equação 8). A cristalização dos materiais envolve uma combinação desses dois processos em diferentes extensões, geralmente com predominância de um em relação ao outro [47].

A separação de fases (Equação 7) consiste na decomposição da matriz de oxicarbeto de silício em porções estequiométricas de carbeto de silício, sílica e carbono turbostrático [56,63]. Esta fase de carbono é obtida quando as folhas de grafeno que formam o grafite estão desalinhas, ou ainda, quando os orbitais π de folhas de grafeno adjacentes não estão perfeitamente sobrepostos. Essas fases formadas são então suscetíveis à reorganização e, conseqüentemente, cristalização durante o tratamento térmico (recozimento ou *annealing*). É importante ressaltar que a separação de fases ocorre sem perda de massa durante o processo.



Quanto à cristalização por reações de oxirredução, a reação envolvida é a carborredução, sendo a principal responsável pela formação da fase semicondutora de SiC nesses materiais. O carbono livre presente na estrutura do material (como *clusters*, carbono turbostrático ou segmentos de grafeno, derivados da degradação incompleta dos grupos orgânicos laterais ou do processo de separação de fases) também participa da formação de SiC. Nessa reação, sílica e carbono livre reagem, formando carbeto de silício e monóxido de carbono, acarretando em perda de massa do material. A Equação 8 apresenta a reação global da carborredução, que consiste de duas etapas, representadas pelas Equações 9 e 10 [44,47,64].



Saha e Raj [47] verificaram que a resistência do material à cristalização varia de acordo com a quantidade de carbono presente na estrutura do mesmo. As transformações que ocorrem no interior da matriz cerâmica envolvem uma combinação entre os processos de separação de fases e carborredução em diferentes extensões [47]. Os autores verificaram que quanto maior a quantidade inicial de carbono no material, maior a preferência pela reação de carborredução durante a cristalização, acompanhada por maior perda de massa. Por outro lado, quanto menor a quantidade inicial de carbono, a cristalização acontece em maior extensão por separação de fases, acompanhado por menor perda de massa do material [47]. Esses estudos também verificaram que a cristalização pode ser iniciada por separação de fases e depois se tornar majoritária por carborredução, acompanhada de perda de massa [44,47].

Deste modo, polímeros precursores com estruturas e composições químicas diferentes podem apresentar comportamentos distintos de degradação e reorganização. Consequentemente, os materiais vítreos e cerâmicos finais podem apresentar quantidades diferentes das fases cristalinas de SiC e C_{livre} , assim como dos sítios de silício na matriz não-cristalina (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4). Desta forma, a microestrutura do material pode ser amplamente complexa afetando diretamente as propriedades químicas, físicas, mecânicas e elétricas do produto final. A escolha do polímero precursor pode ser feita de modo a controlar tais características, visando o desempenho otimizado do material resultante, diante da aplicação almejada.

1.2.4 Fase de Carbono Livre

Como foi mencionado anteriormente, a estrutura molecular dos materiais de oxycarbeto de silício envolve a presença de domínios cristalinos de SiC, C_{livre} e possivelmente SiO₂ dispersos em uma matriz metaestável não-cristalina de SiOC [54]. Nessas condições, parte do carbono presente na estrutura encontra-se ligada a átomos de silício (nos sítios SiC₄, SiC₃O, SiC₂O₂ e SiCO₃) e a porção remanescente compreende a fase de C_{livre} [65]. A presença dessa fase confere coloração preta ao material, sendo também conhecido em inglês como “black glass” (“vidro preto”) [44].

Apesar de ser um aspecto característico de cerâmicas de SiOC, o mecanismo de evolução dos domínios de carbono livre no interior desses materiais ainda não é completamente estabelecido. Estudos apontam, de modo simplificado, que a origem esteja relacionada com a difusão de compostos orgânicos pelo material durante a etapa de mineralização e consequente formação de “clusters” de carbono dispersos na matriz [54]. De fato, nessa etapa ocorre o despreendimento de hidrocarbonetos voláteis originados a partir da fração orgânica do precursor polimérico, os quais são passíveis de nucleação e posterior cristalização [66]. Com o aumento da temperatura, essas estruturas se tornam maiores gradativamente, até que sejam detectáveis microscopicamente, constituindo a fase de carbono residual ou livre, C_{livre} [67].

Como o carbono livre é formado no interior do material pela degradação incompleta, sob atmosfera inerte, dos grupos orgânicos ligados à cadeia principal inorgânica do precursor polimérico [54,53], a quantidade final de carbono do material pirolisado pode ser alterada pela escolha desses grupos laterais. De modo geral, grupos orgânicos insaturados como fenil, vinil e aromáticos propiciam alta quantidade de C_{livre}, enquanto grupos orgânicos saturados produzem C_{livre} em menor quantidade [54,53]. De fato, segundo Kalfat et al. [46], a composição do material derivado de SiOC, bem como a quantidade de carbono livre são dependentes

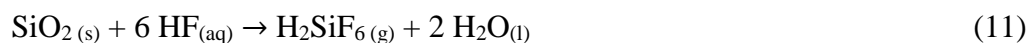
da natureza química dos grupos laterais ligados à cadeia de polissiloxano. Os grupos laterais determinam as razões molares O/Si e C/Si do polímero precursor e estas, por sua vez, definem respectivamente a composição da fase de oxycarbeto de silício e a quantidade de carbono livre [46]. O controle desses parâmetros é relevante, uma vez que a presença e distribuição da fase de carbono livre determinam propriedades interessantes como condutividade elétrica e térmica, além de resistência à cristalização, tenacidade e armazenamento de íons lítio em baterias [1,54,53,59].

1.2.5 Ataque químico por ácido fluorídrico em cerâmicas de SiOC

O tratamento químico em cerâmicas de SiOC com ácido fluorídrico é utilizado para a obtenção de materiais mais porosos. Como já foi explicado anteriormente, durante a pirólise pode ocorrer reorganização das ligações presentes no material (acima de 1200°C), gerando domínios ricos em ligações Si-O, tais como *clusters* ricos em SiO₂ e nanocristais de SiO₂. É bem relatado na literatura que esses domínios podem ser extraídos quimicamente, por meio de tratamento químico da cerâmica com solução aquosa de HF [53,57,59,68]. Desta forma, quanto maior o grau de segregação de fases, mais eficiente é o tratamento químico para a sua remoção e formação de um material com maior porosidade [29,45,63,69,70].

Outra característica relatada em estudos é que o HF reage em ligações Si-O, não permitindo quebra de ligações Si-C e, conseqüentemente, não promovendo diminuição na quantidade de carbono livre [45,59,69]. O ataque à ligação Si-O ocorre por ataque nucleofílico pelo ânion fluoreto (F⁻), sendo que o caráter menos iônico da ligação Si-C faz com que esta não seja alterada no processo [63], permanecendo intactas na matriz. Assim, os poros são formados exclusivamente pela dissolução de áreas ricas em sílica [45]. A Equação 11 apresenta a reação química envolvida no processo [59,68]. Deste modo, outros domínios dispersos na matriz do

material, como SiC, carbono livre e domínios de SiOC desorganizado praticamente não são alterados durante o processo de ataque químico. A criação dos poros se dá nas regiões em que inicialmente existiam nanodomínios de sílica ou de espécies químicas contendo ligações Si-O. É importante salientar que materiais de SiOC pirolisados em temperaturas inferiores a 1200°C normalmente possuem estrutura não-cristalina, não apresentando perda de massa significativa após tratamento químico com HF [59]. De fato, estudos afirmam que ligações Si-C arranjadas aleatoriamente atuam como impedimento químico e físico ao ataque das ligações Si-O [63].



Assim, após o tratamento químico com HF espera-se que materiais carbonáceos porosos de SiOC sejam obtidos. O aumento de porosidade proporciona aumento da superfície de contato do material. Tendo em vista a aplicação dos materiais de SiOC em sensores eletroquímicos como alternativa aos eletrodos comerciais de carbono, espera-se que uma maior superfície de contato propicie aumento de sensibilidade do sensor, pelo aumento também da área eletroativa deste. Além disso, como a fase lixiviada durante tratamento químico é composta essencialmente de SiO₂, isolante elétrico, espera-se que as fases semicondutoras de SiC e condutoras de C_{livre} se tornem mais expostas na matriz cerâmica. Diante disso, a combinação de área específica e natureza das fases presentes na matriz cerâmica após o tratamento químico com solução de HF são parâmetros relevantes para a obtenção de materiais com maior condução elétrica.

1.3 MATERIAIS CARBONÁCEOS UTILIZADOS EM ELETRODOS

Na literatura encontram-se diversas moléculas que podem ser detectadas e/ou quantificadas por eletrodos à base de carbono. Alguns exemplos são apresentados a seguir: determinação de ácido úrico e acetaminofeno (analgésico) em urina com eletrodo de pasta de nanotubos de carbono [71]; dopamina (neurotransmissor) na presença de ácido ascórbico e ácido úrico com eletrodo de carbono vítreo revestido com carbeto de silício [72]; paraquat (herbicida e poluente tóxico), rutina e quercetina (flavonoides) e clorfenvinfos (carrapaticida) por eletrodo de pasta com nanotubos de carbono [73]; antioxidantes TBHQ e BHT em biodiesel por eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono [74]; registro de respostas nervosas por neuroimplante de dispositivo eletródico de carbeto de silício [75]; ácido ascórbico, epinefrina e ácido úrico em carbono vítreo modificado com ácido cafeico [76]; ácido ascórbico (fármaco e antioxidante em alimentos) com eletrodo de grafite pirolítico [77]; hidroquinona e catecol (efluentes industriais tóxicos) com eletrodo de carbono vítreo modificado [78]. Esses trabalhos com aplicações específicas ilustram o interesse farmacológico, ambiental e industrial no desenvolvimento e otimização de sensores eletroquímicos.

Essa sessão aborda materiais comumente utilizados na fabricação de eletrodos à base de carbono. A estrutura química idealizada dessas matrizes é descrita com maior detalhe, sendo correlacionada com a condutividade elétrica apresentada em cada caso.

1.3.1 Grafite

Carbono grafite possui uma estrutura constituída de camadas paralelas de carbono, denominadas *folhas de grafeno*, conforme esquema apresentado na Figura 4. As camadas interagem entre si por forças de Van der Waals, permitindo o deslizamento das folhas umas

sobre as outras. Nesse arranjo, os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 e estão dispostos em hexágonos devido à disposição das ligações covalentes C-C em 120° , plano basal [79]. Ainda, há um orbital p puro do tipo π em cada átomo de carbono, disposto perpendicularmente às camadas, o qual possibilita a deslocalização eletrônica, conforme representado na Figura 4b. A presença desses orbitais e de elétrons π deslocalizados confere ao grafite propriedade de condutividade elétrica [79].

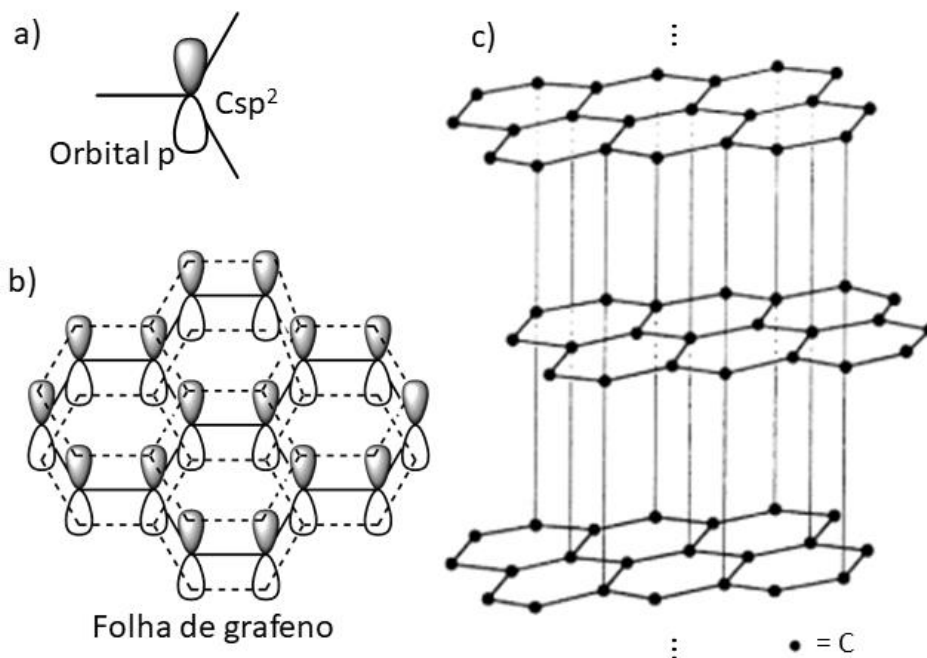


Figura 4: Representação de átomo de carbono em hibridização sp^2 (a), arranjo espacial dos átomos de carbono e orbitais p puros nas folhas de grafeno (b) e empilhamento das folhas de grafeno formando estrutura de carbono grafite. (Adaptado da fonte: Pierson, 1993 [80])

1.3.2 Grafeno

Como foi mencionado anteriormente, cada camada bidimensional do carbono grafite constitui o que é denominado de folha de grafeno [81,82] (representado na Figura 4b). Apesar

de a nomenclatura já ser utilizada anteriormente para a estrutura do grafite, a obtenção de filmes de grafeno de espessura monoatômica foi alcançada apenas em 2004 por Geim e Novoselov [83], através de exfoliação mecânica de grafite pirolítico altamente orientado, o que rendeu aos pesquisadores um Prêmio Nobel de física em 2010. Folhas de grafeno apresentam propriedades de semicondução de *band gap* quase nulo [83], excelente condução elétrica [84], térmica [85] e elevada área específica [86]. Analogamente ao grafite, a condução elétrica é possível nesse material devido à presença de orbitais p perpendiculares ao plano basal permitindo assim a deslocalização eletrônica.

1.3.3 Carbono vítreo

A estrutura do carbono vítreo consiste em uma rede de fitas grafíticas emaranhadas contendo considerável quantidade de microporos, como representado na Figura 5. As fitas são compostas de folhas de Csp^2 (grafeno) empilhadas aleatoriamente formando fibras ou feixes de até 3 nm de largura e 10 nm de comprimento [79,87,88]. O carbono vítreo exibe baixa densidade, a qual é explicada pela presença dos microporos. O padrão de difração de raios X de amostras de carbono vítreo apresenta como característica principal o sinal de reflexão em 26° (2θ), relativo ao plano basal (002) do grafite. Outra característica marcante é a ausência de um pico intenso relativo à reflexão do plano (101) em 43° (2θ), indicando que as camadas grafíticas não se encontram perfeitamente empilhadas em padrão ABA [87]. No carbono vítreo a condutividade também se deve à presença de orbitais p semipreenchidos, conferindo deslocalização eletrônica.

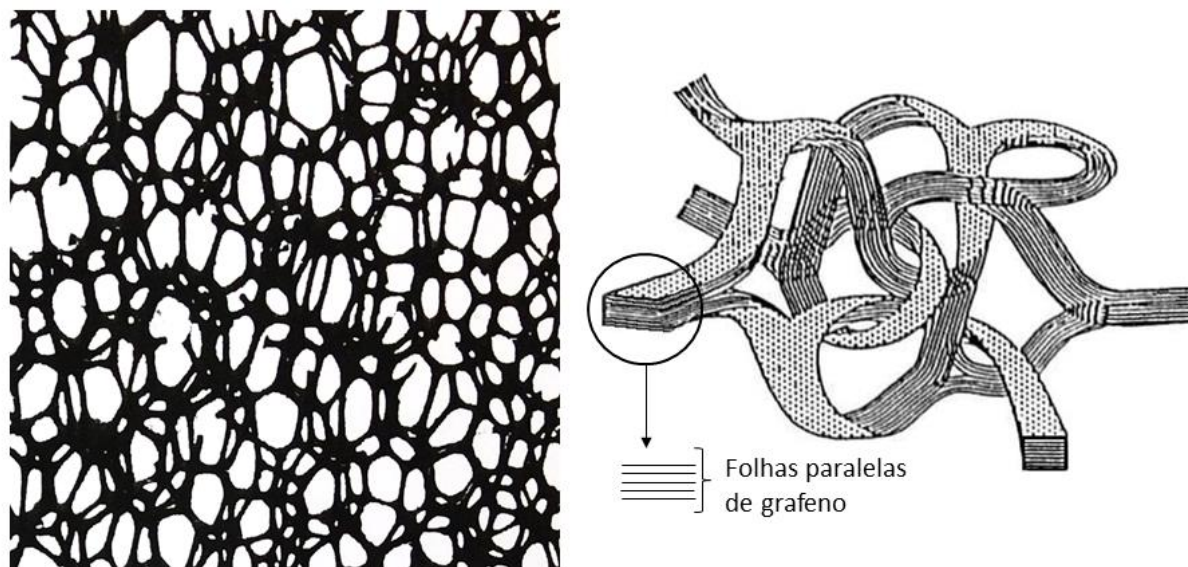


Figura 5: Esquemas ilustrativos da estrutura porosa do carbono vítreo, formado por feixes de folhas de grafeno paralelas. (Adaptado das fontes: Wang, 2000 [88] e Nossol, 2009 [79])

1.3.4 Carbono amorfo

Esse tipo de material carbonáceo é formado por átomos de carbono em diferentes hibridizações, sendo que a disposição dos átomos ocorre de maneira aleatória. A maior parte dos átomos de carbono estão hibridizados como sp^2 , podendo haver até 10% em hibridização sp^3 e uma pequena quantidade em sp [79]. A condutividade desse tipo de material é originada pela presença de átomos de Csp^2 , que permitem a passagem de portadores de carga pela deslocalização eletrônica nos orbitais π . Deste modo, a eficiência de eletrodos baseados em carbono amorfo depende da relação entre os átomos de carbono sp^2/sp^3 , sendo que quanto maior a quantidade de Csp^2 , maior a condutividade do material [79].

1.3.5 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* – CNT) possuem estrutura de folhas de grafeno enroladas, cuja força de interação é do tipo Van der Waals. Essa característica resulta em arranjo cilindro de diâmetro nanométrico e cavidade interna vazia. Nanotubos de carbono de parede simples (*Single Walled Carbon Nanotubes* – SWCNT) são caracterizados pela presença de apenas uma folha de grafeno enrolada por nanotubo, conforme ilustrado na Figura 6a. Por outro lado, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi Walled Carbon Nanotubes* – MWCNT) apresentam mais de uma folha de grafeno enroladas concêntricamente [79,88,89], como mostrado na Figura 6b. Nesse arranjo, as folhas são espaçadas uma das outras por uma distância de cerca de 0,34 nm, semelhantemente ao espaçamento entre as folhas no grafite [79].

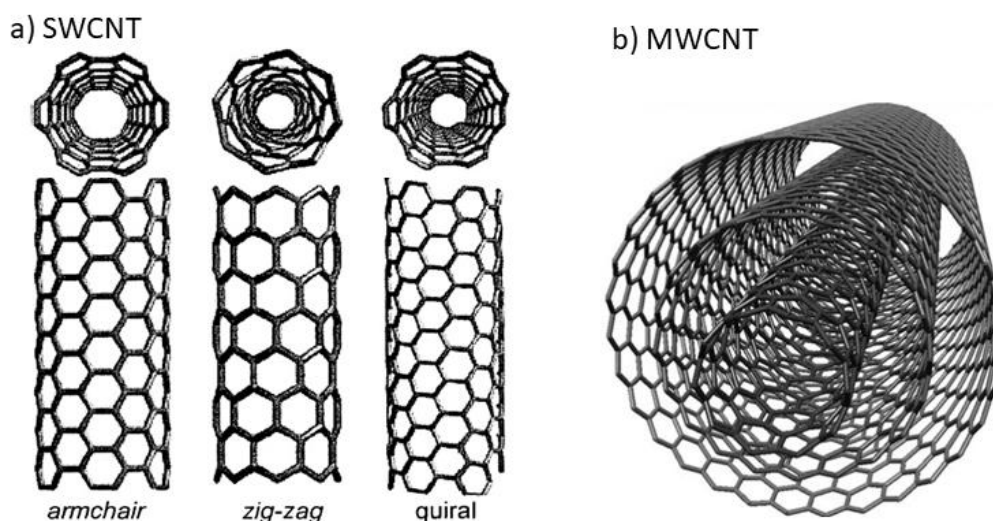


Figura 6: Esquema de nanotubos de carbono de camada única (SWCNT) de diferentes conformações: armchair, zig-zag e quirais (a); e esquema de nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT)(b).
(Adaptado das fontes: Schnitzler, 2007 [90] e Wernik e Meguid, 2011 [89])

As propriedades de condutividade elétrica dos nanotubos de carbono variam de semicondutor a condutor, dependendo da configuração estrutural de como a folha de grafeno é enrolada [79]. Deste modo, as possíveis configurações dos nanotubos de carbono são *armchair*, *zig-zag* ou *quiral* (ilustrados na Figura 6), de acordo com o arranjo dos hexágonos de carbono sp^3 com relação ao comprimento do nanotubo [79]. O caráter de condutividade dos CNTs pode variar de semicondução e semicondução com band-gap quase nulo até a condução metálica (configuração *armchair*) [79].

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas podem apresentar camadas de configurações e diâmetros distintos. Esse tipo de nanotubos apresentam uma maior complexidade estrutural do que os de parede simples, entretanto, estima-se que a maior parte das camadas seja semicondutora e uma proporção menor seja condutora. Adicionalmente, acredita-se que apenas a camada mais externa seja determinante para a propriedade condutora ou semicondutora do nanotubo de carbono [79].

1.3.6 Carbetos de silício

Carbetos de silício é um material sólido, possuindo pelo menos 70 formas cristalinas, chamadas formas polimórficas [91]. A unidade estrutural do carbeto de silício é constituída de centros tetracoordenados SiC_4 e CSi_4 , tetraedros com um átomo de Si no centro e quatro átomos de C nos vértices, ou vice-versa (representados na Figura 7a), sendo conectados pelos vértices. A diferença entre as formas polimórficas é a maneira como as camadas de tetraedros são empilhadas, mesmo não havendo alteração na estequiometria [91,92], conforme ilustrado na Figura 7b. Por convenção, o polimorfo de arranjo cúbico é denominado β -SiC, enquanto as outras formas polimórficas não-cúbicas (hexagonal e romboédrica) são referidas como α -SiC [92].

As ligações químicas no composto são predominantemente covalentes. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si e C origina uma carga ligeiramente positiva no átomo de silício e, conseqüentemente, uma contribuição iônica à ligação de aproximadamente 12% [91,92]. A densidade de materiais de SiC varia de 3,17 a 3,25 g cm⁻³, dependendo das condições de síntese e polimorfo formado [91]. O carbeto de silício é um semicondutor de band-gap relativamente alto (maior que 2,4 eV) [91].

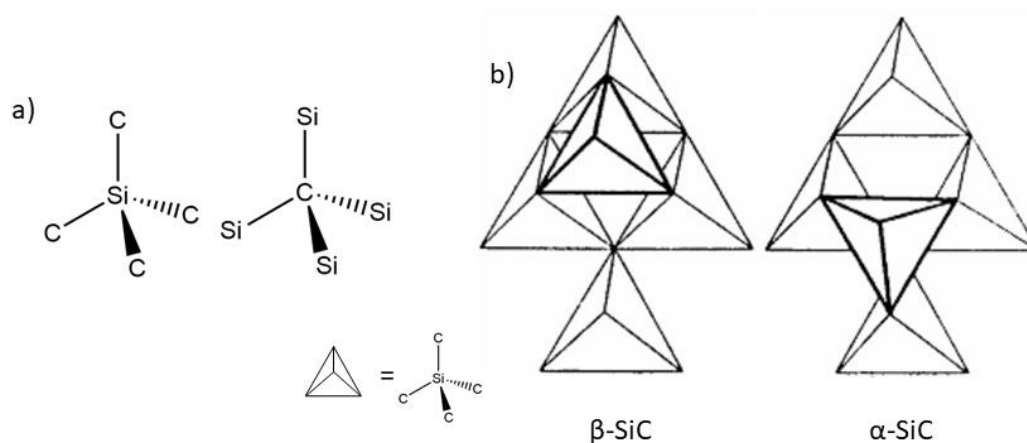


Figura 7: Representação dos centros tetracoordenados SiC_4 e CSi_4 (a) e arranjo espacial dos cristais de β -SiC e α -SiC; tetraedros: SiC_4 (b). (Adaptado da fonte: Silva, 2009 [93])

1.4 OXICARBETO DE SILÍCIO COMO MATERIAL ELETRÓDICO PARA SENSORES ELETROQUÍMICOS

As cerâmicas de oxicarbeto de silício exibem grande potencial para serem usadas como materiais alternativos a eletrodos de carbono convencionais. Acredita-se que isto seja possível devido à presença da fase de C_{livre} dispersa na matriz de oxicarbeto de silício [65,94]. Dentre as fases que compõem a estrutura das cerâmicas de oxicarbeto de silício, há domínios isolantes, semicondutores e condutores [1]. Mais especificamente, as fases de SiO_2 são isolantes (condutividade elétrica de 10^{-14} a $10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$), enquanto fases de SiC são semicondutoras

(10^{-4} a $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) e fases de carbono turbostrático e grafítico apresentam maior condutividade (1 a $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [1]. Em materiais semicondutores amorfos, a condutividade é influenciada por ligações insaturadas. Nesse caso, as ligações insaturadas criam bandas intermediárias no *band gap* (entre as bandas de valência e de condução do material semicondutor), possibilitando a condução elétrica [1].

Como mencionado anteriormente, a cristalização das fases e, conseqüentemente, a condutividade, é rigorosamente dependente da temperatura de pirólise. De fato, cerâmicas derivadas de polímeros obtidas em temperaturas de pirólise abaixo de 600°C possuem características isolantes (condutividade elétrica menor que $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), enquanto aquelas obtidas acima de 800°C exibem comportamento tipicamente semicondutor, no qual a condutividade elétrica aumenta à medida que a temperatura aumenta durante a análise [65]. Ainda, algumas cerâmicas derivadas de SiOC obtidas em temperatura de pirólise acima de 1400°C exibem condutividade metálica (com valores de condutividade elétrica da ordem de $0,1$ a $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), devido à rede de carbono amorfo formada na estrutura [65]. A temperatura a partir da qual o material exibe determinado comportamento elétrico é influenciada pela composição do material, mais precisamente, pelo teor de carbono e relação C_{sp^2}/C_{sp^3} [65].

Como materiais de SiOC apresentam aplicações comerciais e tecnológicas, o controle das propriedades elétricas é essencial para otimização de tais aplicações. Apesar disso, dados de resistência ou condutividade elétrica desses materiais são relativamente escassos na literatura [14]. A seguir são reportados alguns trabalhos que trazem esses valores, com seus respectivos precursores.

O primeiro e único trabalho na literatura até o momento a estudar cerâmicas de SiOC como material eletródico foi publicado em 2016 por Godoy et al [94]. Esse trabalho lida com cerâmicas derivadas de um polímero híbrido orgânico-inorgânico de poli(metilsiloxano) (PHMS) e divinilbenzeno (DVB), na presença e ausência de carvão ativado como fonte

adicional de carbono, pirolisado a 1000 e 1500°C [94]. Os eletrodos de trabalho foram preparados pela mistura de material cerâmico com óleo mineral (Nujol) na proporção em massa de 90:10. O material que apresentou melhor desempenho voltamétrico frente à detecção de acetoaminofeno foi aquele sintetizado pela mistura de 80% de PMS, 20% de DVB com adição de 3% em massa de carvão ativado, pirolisado a 1500°C, o qual revelou quantidade pronunciada de nanotubos de carbono de paredes múltiplas no seu interior [94]. O eletrodo preparado com esse material exibiu correntes de pico anódico e catódico mais elevadas e menor separação entre os picos em comparação com as demais cerâmicas sintetizadas no trabalho e eletrodo de carbono vítreo [94].

Renlund et al. [95] reportaram, em 1991, resultados sobre condutividade elétrica em cerâmicas de SiOC derivadas de polímero disponível comercialmente: SR350, General Electric Silicon Products Division, Waterford, NY, USA, de acordo com a temperatura de pirólise. Foram obtidos valores de $4,3 \times 10^{-13}$; $4,5 \times 10^{-12}$; $3,2 \times 10^{-11}$ e $4,6 \times 10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para amostras produzidas em 1100, 1200, 1500 e 1650°C, respectivamente [95], apresentando assim características isolantes.

Cordelair e Greil [1] verificaram que a condutividade elétrica de materiais de SiOC pode variar em uma ampla faixa: de $10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (isolante) a $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (com maior característica condutora). Nesse trabalho foram usados os precursores PMS (polimetilsiloxano, com baixo teor de carbono, 17% massa; NH2100, Huels AG, Marl, Germany) e PPS (polifenilsiloxano, contendo alto teor de carbono, 45,5% massa; H62C, Wacker Chemie, Burghausen, Germany). Ambos se apresentaram isolantes previamente à pirólise ($\leq 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), havendo aumento não-linear da condutividade até o final da pirólise a 1400°C, até valores de $\geq 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (PMS) e $\geq 10^0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (PPS) [1].

Martinez-Crespiera et al. [96] mediram a condutividade elétrica de cerâmicas monolíticas de SiOC com altos teores de carbono (78-86 mol%). O precursor polimérico utilizado foi um polissiloxano comercialmente disponível (RD-684 Polyamic; Starfire System Inc.), sendo reticulado por fotoreticulação direta e posterior pirólise. Nessas condições, foram relatadas cerâmicas com condutividade elétrica de $2,86 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (pirólise a 1100°C) até $7,14 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (a 1400°C), características de condução metálica. O artigo descreve esses valores como muito superiores aos de outros materiais cerâmicos de SiOC conhecidos, até a publicação do artigo em 2011 [96].

Lu et al. [97] estudaram o comportamento da condutividade elétrica em materiais de SiOC enriquecidos em carbono. Os precursores sintetizados são constituídos de misturas de PHMS (poli[metilhidroxissilano]; Gelest Inc., Morrisville, PA) e DVB (divinilbenzeno; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) a 0, 20, 40, 60 e 80% em massa de DVB, as quais foram pirolisadas de 1200 a 1400°C . A condutividade elétrica dos materiais aumentou conforme aumento da temperatura ambiente a 400°C), aumento da proporção de DVB (maior teor de carbono) e temperatura de pirólise [97]. Para as amostras pirolisadas a 1400°C , os valores de condutividade à temperatura ambiente obtidos de acordo com a porcentagem em massa de DVB foram $5,08 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (0%), $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (20%), $2,58 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (40%), $1,34 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (60%) e $1,97 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (80%). Os valores de condutividade à temperatura ambiente obtidos em função da temperatura de pirólise para amostras contendo 80% DVB foram 0,14; 0,47 e $1,97 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para materiais produzidos em 1200 , 1300 e 1400°C , respectivamente [97]. O maior valor de condutividade elétrica obtido foi de $4,28 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 400°C durante a análise.

Kim et al [43] também analisaram o efeito da temperatura de pirólise na condutividade elétrica de cerâmicas monolíticas de SiOC. O precursor utilizado foi um polissiloxano sólido disponível comercialmente (YR3370, Momentive Performance Materials Japan Inc., Tokyo, Japan), o qual foi triturado antes da pirólise a 1100°C e posteriormente prensado a quente, nas

temperaturas de 1450 a 1650°C. No estudo foram obtidos valores de condutividade elétrica à temperatura ambiente de 0,43; 1,96 e 7,1 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para os materiais cerâmicos produzidos a 1450, 1550 e 1650°C, respectivamente [43].

Além das propriedades elétricas propiciadas pelas fases condutora de C_{livre} e semicondutora de SiC, a fase de sílica e também a matriz amorfa metaestável de SiOC podem conferir aspectos vantajosos ao material. Essas fases podem atuar como proteção química e mecânica às fases eletricamente ativas. De fato, a estrutura do oxicarbeto de silício, essencialmente constituída por fases cristalinas dispersas em uma matriz amorfa formada por ligações Si-C e Si-O aleatoriamente distribuídas, proporciona maior resistência mecânica, menor dilatação térmica e maior estabilidade térmica ao material, em relação às matrizes de sílica [63,95].

Com base nos aspectos apresentados, as cerâmicas de oxicarbeto de silício exibem características estruturais e composicionais promissoras para serem empregadas como sensores eletroquímicos. Eletrodos a base de carbono vítreo ou carbeto de silício são bastante utilizados por sua estabilidade térmica e química [79]. Com o desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em cerâmicas de SiOC, espera-se obter eletrodos que mantenham as propriedades de estabilidade térmica e química dos eletrodos de carbono vítreo ou carbeto de silício, porém com maior tempo de vida útil e melhor desempenho eletroquímico. Além disso, as propriedades físicas, químicas e elétricas desses materiais podem ser ajustadas pela escolha da estrutura e composição dos polímeros precursores, temperatura e atmosfera de pirólise, assim como adição de fonte adicional de carbono.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção e caracterização de cerâmicas de oxycarbeto de silício com propriedades condutivas, visando a avaliação das potencialidades como materiais eletródicos em medidas voltamétricas.

Para alcançar este objetivo, as principais etapas desenvolvidas foram:

- Síntese de dois precursores poliméricos estruturalmente distintos: uma rede tridimensional de polissiloxano contendo monômeros cíclicos com grupos laterais metil (DVDH), e um polissiloxano de caráter linear contendo grupos metil e fenil (PMFV);
- Caracterização dos polímeros por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA);
- Obtenção dos materiais cerâmicos a partir dos precursores poliméricos, pela pirólise em atmosfera inerte em duas temperaturas máximas: 1000 e 1500°C;
- Tratamento químico dos materiais obtidos após a pirólise, por imersão em solução aquosa de HF 20% (v/v) a fim de remover domínios isolantes e expor mais eficientemente as fases de caráter condutor e/ou semicondutor na matriz cerâmica;
- Caracterização dos materiais cerâmicos antes e depois do tratamento químico por espectroscopias FTIR e Raman, difratometria de raios X (XRD; método Rietveld), análise elementar, ressonância magnética nuclear de silício (^{29}Si NMR), isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Avaliação do comportamento eletroquímico por meio de voltametria cíclica para detecção de sonda ferrocianeto de potássio e substância teste catecol, molhabilidade da superfície do eletrodo e cálculo de área eletroativa;
- Correlação dos resultados voltamétricos com a estrutura química das cerâmicas e parâmetros de síntese, incluindo estrutura e composição dos precursores poliméricos, temperaturas de pirólise e tratamento químico;
- Comparação dos resultados voltamétricos das cerâmicas de SiOC com eletrodo convencional de carbono vítreo e pasta de carbono grafite.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E MATERIAIS DE PARTIDA

As siliconas utilizadas como precursores neste trabalho para obtenção de redes poliméricas estruturalmente diferentes foram 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D_4H), 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrassiloxano (D_4Vi) e poli(dimetilsiloxano-*co*-difenilsiloxano), com terminações vinílicas (PMFV). O catalisador utilizado na reação de hidrossililação foi constituído de uma solução de complexo de platina, denominado 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) e o iniciador de reação radicalar de polimerização empregado foi o peróxido de dicumila [peróxido de bis(1-metil-1-feniletil)]. Todos os reagentes utilizados são de procedência Sigma-Aldrich Co Ltda.

3.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PRECURSORES

A síntese da rede polimérica DVDH consistiu na reação de hidrossililação entre os monômeros cíclicos D_4H e D_4Vi em quantidades estequiométrica (proporção em mol 1:1), catalisada por complexo de platina, para produção final de um polímero tridimensional reticulado contendo apenas siloxanos cíclicos [56,98]. Inicialmente D_4Vi (5,75 mL; 16,6 mmol) e complexo de platina (114 μ L; 0,25 mmol) foram transferidos para um béquer e agitados por 20 min. Em seguida, o sistema foi resfriado em banho de gelo e condicionado com gás nitrogênio, utilizando um funil invertido, como esquematizado na Figura 8. Posteriormente, D_4H (4,00 mL, 16,4 mmol) foi adicionado gota-a-gota, sob agitação magnética [56]. Após 20 min o banho de gelo e o gás nitrogênio foram removidos e a mistura foi levemente aquecida, alternando entre agitação magnética e mecânica (com bastão de vidro). Quando pequenas

bolhas começaram a se formar na mistura, a barra magnética foi removida e a reticulação ocorreu logo em seguida, de forma rápida, dentro do béquer. Instantaneamente foram observadas trincas na estrutura do polímero, as quais foram propagadas devido à elevada rapidez e exotermicidade da reação. O produto obtido foi um sólido incolor transparente, o qual apresentou aumento de volume e formação de bolhas. O polímero foi curado em temperatura ambiente (cerca de 30°C) por 24h e pós-curado em estufa convencional a 100°C por 7h, resultando no precursor polimérico DVDH [56].

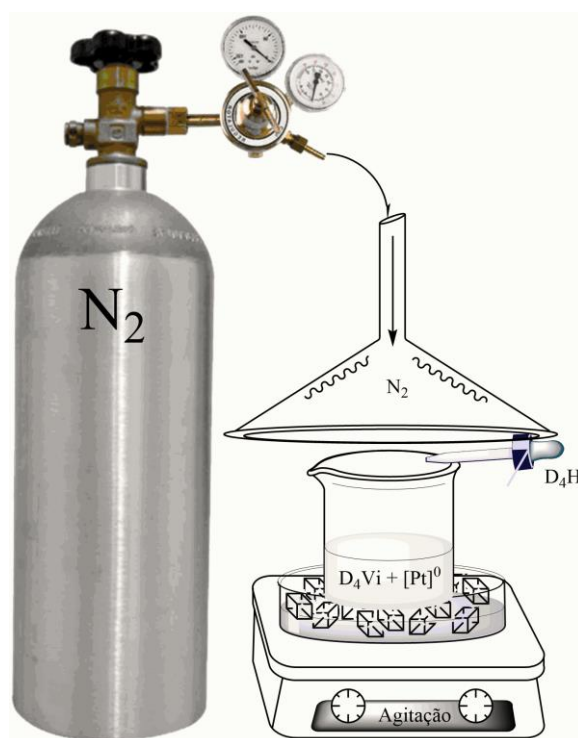


Figura 8: Esquema do aparato utilizado para ambientação com gás nitrogênio (atmosfera inerte) durante a reação de hidrossililação entre D₄H e D₄Vi.

O segundo precursor polimérico compreende essencialmente uma rede com caráter bidimensional, constituída de polissiloxano linear, contendo grupos fenil e metil como grupos orgânicos laterais. A rede polimérica foi obtida a partir de polimerização radicalar de um co-polímero linear, a silicona viscosa poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com

terminações vinílicas. Nesta reação, peróxido de dicumila foi empregado como iniciador da reação radicalar. Para esta síntese, a silicona linear poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano) com terminações vinílicas (2 mL; 0,29 mmol de polímero) e o peróxido de dicumila (0,02 g; 0,074 mmol) foram transferidos a um béquer e agitados até completa dissolução do sólido. Após esta etapa, a solução foi transferida para uma navícula de alumina e submetida a aquecimento a 380°C por 5h [99] sob atmosfera de argônio, com velocidade de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. O sólido gelatinoso obtido foi o precursor polimérico denominado PMFV.

3.3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS DE SIOC

Os polímeros precursores foram transferidos em pedaços para uma navícula de alumina e submetidos ao processo de pirólise. As pirólises foram realizadas em atmosfera inerte com fluxo de gás argônio, utilizando velocidade de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. As duas programações empregadas para a obtenção dos materiais estão descritas a seguir:

Pirólises com temperatura máxima de 1000°C: aquecimento da temperatura ambiente a 700°C (isoterma por 30 min), aquecimento a 1000°C (isoterma por 120 min) e resfriamento à temperatura ambiente. As amostras obtidas por essa programação foram nomeadas D10 e P10, de acordo com o precursor polimérico.

Pirólises com temperatura máxima de 1500°C: aquecimento da temperatura ambiente a 700°C (isoterma por 30 min), aquecimento a 1000°C (isoterma por 60 min), aquecimento novamente a 1500°C (isoterma por 120 min) e resfriamento à temperatura ambiente. Analogamente, as amostras obtidas por essa programação foram nomeadas D15 e P15. O produto de todas as pirólises foram materiais sólidos pretos e brilhantes.

3.4 TRATAMENTO QUÍMICO COM ÁCIDO FLUORÍDRICO

Para o tratamento com ácido fluorídrico, 25 mL de solução aquosa de HF 20% (v/v) foram transferidos para um frasco de polipropileno com tampa. Em seguida, pedaços dos materiais cerâmicos foram mantidos submersos na solução com o frasco tampado por 48h, à temperatura ambiente. Após esse período, os materiais foram lavados com água ultrapura e submetidos a secagem a 100°C por 8h [69]. As amostras obtidas após o tratamento químico foram nomeadas D10H, D15H, P10H e P15H, de acordo com o polímero precursor e temperatura máxima de pirólise empregados.

3.5 CÓDIGO DAS AMOSTRAS

O código dos precursores poliméricos são derivados de suas siliconas iniciais, sendo DVDH aquele obtido a partir de D₄Vi e D₄H, e PMFV aquele obtido a partir da silicona poli(dimetilsiloxano-*co*-difenilsiloxano) com terminações vinílicas.

A partir dos dois polímeros precursores foram obtidos oito materiais cerâmicos, após pirólise e tratamento químico. A nomenclatura utilizada para diferenciar esses materiais é derivada do polímero precursor (D para DVDH e P para PMFV), da temperatura de pirólise (10 para 1000°C e 15 para 1500°C) e do tratamento químico (H para amostras tratadas com HF, e a ausência da letra H para amostras que não foram submetidas ao tratamento).

A Tabela 1 apresenta um resumo dos polissiloxanos utilizados como polímeros precursores, bem como dos materiais cerâmicos de SiOC sintetizados no trabalho.

Tabela 1 : Códigos e respectiva descrição dos polímeros precursores e materiais cerâmicos de SiOC sintetizados no trabalho, conforme descrição detalhada nos itens 3.2, 3.3 e 3.4.

Código	Descrição
DVDH	Hidrossililação entre siliconas cíclicas com grupos laterais metil
PMFV	Polimerização radicalar de silicona linear com grupos laterais metil e fenil
D10	Precursor DVDH pirolisado a 1000°C
D10H	Precursor DVDH pirolisado a 1500°C
D15	Precursor DVDH pirolisado a 1000°C após tratamento com HF
D15H	Precursor DVDH pirolisado a 1500°C após tratamento com HF
P10	Precursor PMFV pirolisado a 1000°C
P10H	Precursor PMFV pirolisado a 1500°C
P15	Precursor PMFV pirolisado a 1000°C após tratamento com HF
P15H	Precursor PMFV pirolisado a 1500°C após tratamento com HF

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização descritas a seguir foram empregadas a fim de se obter conhecimento detalhado da estrutura, composição e morfologia dos materiais. Especificamente, foram avaliadas as seguintes características: proporção de carbono ligado e livre, assim como dos principais elementos presentes, porosidade, área específica, tamanho de poros, proporção entre os sítios de silício (SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4), quantidade e organização das fases formadas nos materiais cerâmicos, visualização da morfologia. Além da caracterização estrutural, textural e morfológica, foram estudados aspectos relacionados ao desempenho eletroquímico, tais como comportamento voltamétrico frente à sonda ferrocianeto de potássio e a um analito de importância farmacêutica e ambiental (catecol).

A Figura 9 apresenta um esquema com as técnicas de caracterização empregadas para análise dos polímeros precursores e cerâmicas de SiOC, com o parâmetro principal avaliado por cada técnica.

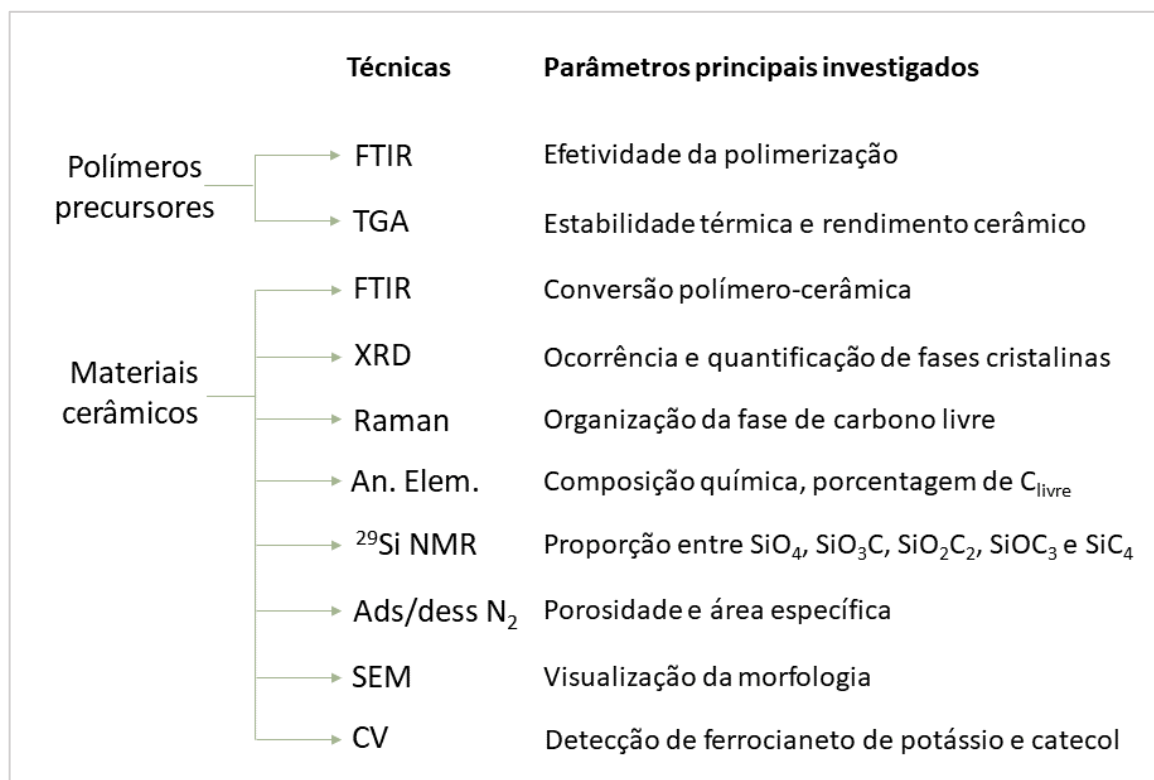


Figura 9: Esquema das técnicas de caracterização empregadas na investigação dos polímeros precursores e cerâmicas de SiOC sintetizadas e principais parâmetros investigados por cada técnica.

3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O rendimento cerâmico e a estabilidade térmica dos precursores poliméricos foram analisados em um analisador termogravimétrico (TGA, 4000, Perkin Elmer), localizado em Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Londrina (UEL). O polímero DVDH foi macerado, peneirado em malha de 106 µm de abertura e utilizados em torno de 15 mg na análise. Devido à sua consistência, o polímero PMFV não pôde ser pulverizado, sendo então macerado, apenas, utilizando aproximadamente a mesma massa na análise. A faixa de

temperatura investigada foi de 30 a 900°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. O rendimento cerâmico foi obtido pela porcentagem de massa residual na temperatura final, 900°C.

3.6.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina (ESPEC-UEL). Os espectros foram registrados em um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, operando no modo de transmissão entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras sólidas foram pulverizadas, peneiradas em malha de 106 μm de abertura e analisadas pela técnica convencional de pastilhas de KBr e as amostras líquidas, na forma de filme depositado na superfície de uma pastilha de KBr.

3.6.3 Difratomia de Raios X (XRD)

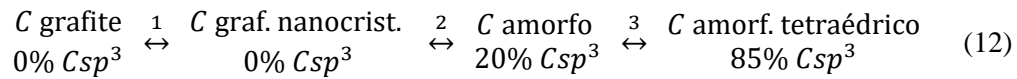
As medidas de difração de raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX-UEL), em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), na técnica conhecida como θ - 2θ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de 0,04°. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras em pó, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 s.

O Método Rietveld foi realizado fazendo-se a comparação dos picos de difração obtidos com a posição e intensidade relativa dos picos de difração característicos de materiais cristalinos padrão, seguido de ajuste das proporções entre as fases visando obter o melhor ajuste possível dos dados. As fases cristalinas encontradas em diferentes extensões no interior dos materiais cerâmicos de SiOC foram compatíveis com os padrões difratométricos: SiC hexagonal (α -SiC; ICSD 31069; PDF 01-075-1541), SiC cúbico (β -SiC; ICSD 28895; PDF 01-075-0254) e carbono grafite (C_{grafite} ; ICSD 31829; PDF 01-075-2078). O tamanho de cristalito da fase de carbeto de silício (para α -SiC e β -SiC, quando a segunda fase estava presente na amostra) foi calculado pelo método *Size-Strain Plot*. Esse método é mais adequado para materiais com tamanhos de cristalito de ~ 3 nm e assume contribuições não-aditivas dos parâmetros tamanho de cristalito e microtensão para o alargamento dos sinais difratométricos [100].

3.6.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina (ESPEC- UEL), utilizando um espectrômetro confocal WI Tec (Alpha300+), com laser de excitação de 532 nm e resolução de 5 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pó. Foram adquiridos espectros em dois pontos distintos da amostra, sendo registrada a média dos dois espectros. Os espectros foram ajustados matematicamente utilizando apenas duas curvas (funções lorentzianas), referentes às bandas principais D (carbono “desordenado”) e G (carbono “grafítico”), em aproximadamente 1350 e 1600 cm^{-1} , respectivamente, conforme modelo proposto por Ferrari e Robertson [101].

Nesse modelo, a trajetória de amorfização ou cristalização é dividida em três etapas, considerando a organização da fase de carbono e porcentagem de C_{sp^3} presente no material. A Equação 12 apresenta as etapas envolvidas no processo.



A etapa na qual os materiais cerâmicos de SiOC produzidos melhor se enquadram (conforme será explicado na sessão 4.3.2) é aquela designada por 2 na Equação 12, para sistemas com organização entre grafite nanocristalino com 0% C_{sp^3} e C amorfo com 20% C_{sp^3} . Assim, o tamanho dos cristalitos de carbono na direção dos planos de grafite (L_a) foi estimado por meio da Equação 13 [101], na qual $C'(\lambda)$ é uma constante dependente do comprimento de onda do laser de excitação, e para o laser de 532 nm tem valor $0,62 \text{ nm}^{-2}$ [102,103] e a razão I_D/I_G é calculada pela razão entre as alturas das bandas D e G [101].

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) L_a^2 \quad (13)$$

3.6.5 Análise Elementar

A análise elementar de carbono e hidrogênio das cerâmicas pulverizadas foi realizada na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (CA-IQ-USP), utilizando um analisador elementar Perkin-Elmer Modelo 2400CHNS. Na análise, o material pulverizado foi levado à combustão completa em presença de O_2 a 1050°C . Os gases resultantes foram separados em coluna e o teor de CO_2 foi detectado e quantificado por detector de condutividade térmica Perkin Elmer USA 2011.

A análise do teor de silício foi realizada por fluorescência de raios X (XRF) no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX-UEL), utilizando método de curva analítica, com mistura sólida de carvão de silício (fonte de silício) em carbono grafite (matriz). Os sólidos foram misturados com o auxílio de agitador vortex. As amostras cerâmicas pulverizadas foram medidas em espectrômetro EDX 720 (Shimadzu Corp.), o qual é equipado com tubo de raios X contendo anodo de ródio e detector Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido. O equipamento operou nas condições de 15 kV de tensão e 1000 mA de corrente, ajustadas automaticamente pelo software de aquisição. Foi utilizado um colimador de 3 mm e tempo de aquisição (*life time*) de 100 s. A determinação das intensidades de fótons de raios X característicos (cps/mA), a partir dos espectros de energia, foi realizada automaticamente pelo software de aquisição. A curva analítica foi feita com nove pontos, abrangendo de 30 a 70% em massa de silício. A curva analítica obtida foi $SF = 0,0134 \%Si - 0,0718$; sendo SF sinal de fluorescência e %Si a porcentagem de silício em massa, com fator de correlação (r^2) de 0,979.

O teor de oxigênio das amostras foi calculado pela diferença a 100%, descontando as porcentagens em massa de carbono, silício e hidrogênio.

A partir desses resultados é possível calcular a fórmula empírica das cerâmicas de SiOC sintetizadas, bem como as proporções em mol de oxigênio, carbono ligado e livre presente na estrutura [27]. A fórmula empírica é calculada pela conversão dos teores de porcentagem em massa para proporção em mol, seguido de padronização para um átomo de silício. A discriminação entre as quantidades de carbono ligado e livre é feita por meio da fórmula geral apresentada na Equação 14, podendo também representada como $SiC_xO_{2(1-x)} + y C_{livre}$.



Nessa fórmula x e $(1 - x)$ são considerados como a proporção entre as ligações Si-C e Si-O, que originam domínios com estequiometrias distintas (SiC e SiO₂) por conta do balanço de carga entre as espécies Si⁴⁺, C⁴⁻ e O²⁻ na estrutura; e y representa a estequiometria pela qual a fase de C_{livre} está presente na matriz cerâmica. A partir dos valores calculados de x e y , é possível calcular a porcentagem de carbono livre, em relação ao teor total desse elemento na estrutura.

3.6.6 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (²⁹Si NMR)

Os espectros de ²⁹Si NMR foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ-UNICAMP). As análises das amostras sólidas pulverizadas foram registradas em espectrômetro Bruker Avance III – 400 MHz, operando a 79,49 MHz para o núcleo de ²⁹Si, utilizando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS) 54,74° e método de desacoplamento de alta potência (HPDEC). Os espectros foram adquiridos com tempo de espera de 30 s, tempo de aquisição de 36,8640 ms e pulso de 90°. Sílica pura foi empregada como referência de deslocamento químico (aproximadamente -100 ppm em relação ao tetrametilsilano). Os espectros foram tratados matematicamente utilizando a ferramenta *multiple peak fit* do software OriginPro 9.0 (função Gaussiana), para detecção e quantificação da proporção entre os sítios de silício presentes em cada amostra.

3.6.7 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de área específica Quantachrome, modelo Nova 1200e, localizado em Laboratório Multiusuários

da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros das cerâmicas na forma de pó foram obtidos por medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77K. As amostras pulverizadas foram submetidas a um tratamento prévio sob vácuo a 350°C por 4h. A área específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) [104] na faixa de pressão relativa P/P_0 de 0,05 a 0,30, usando uma molécula de secção transversal de 0,162 nm². O volume e diâmetro médio de poros foram determinados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) [105] usando a isoterma de dessorção.

3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia da superfície de fratura e presença de nanoestruturas nas amostras cerâmicas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI-Phillips, modelo Quanta 2000, com tensão de aceleração de 30 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina (LMEM-UEL). As cerâmicas foram fraturadas em temperatura ambiente e colocadas em porta-amostra metálico padrão contendo fita adesiva condutora de carbono, de modo que a superfície de fratura permaneceu exposta. Previamente às análises, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (~20 nm de espessura) utilizando-se um metalizador (Bal-Tec SCD 050). O diâmetro médio de estruturas visualizadas no interior da matriz cerâmica foi medido por meio do software Image J, utilizando a barra de escala obtida nas imagens de SEM. Foram realizados um mínimo de 50 medidas por imagem, em pontos aleatórios e bem distribuídos pela área da imagem.

3.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.7.1 Preparo dos Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados com cada um dos materiais de SiOC sintetizados. Os eletrodos de pasta cerâmica foram preparados pela mistura de 24 mg de amostra cerâmica pulverizada com 6 mg de óleo mineral Nujol, resultando em um total de 30 mg de pasta com composição 80:20% (m/m) de cerâmica:Nujol. O eletrodo de pasta de grafite foi preparado na porcentagem 70:30% (m/m) grafite/nujol, sendo essa a composição mais similar possível de se obter uma pasta adequada para a análise. Os componentes foram misturados em uma placa de petri, com o auxílio de uma espátula metálica para homogeneização. A pasta foi inserida dentro da cavidade (3 mm de diâmetro por 1 mm de profundidade) de um tubo de Teflon (7 mm de diâmetro por 7 cm de comprimento), contendo contato elétrico com a cavidade por meio de disco de grafite. A superfície da pasta foi compactada, a fim de se obter uma superfície lisa, e lavada com água ultrapura.

Nas análises de voltametria cíclica com a sonda ferrocianeto de potássio, a pasta cerâmica foi compactada na superfície de um eletrodo de carbono vítreo, cuidadosamente, para que a superfície da pasta cerâmica cobrisse toda a área de carbono vítreo, sem excedê-la.

3.7.2 Procedimento eletroanalítico

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da EchoChemie, modelo PGSTAT101, localizado no Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos da Universidade Estadual de Londrina (LADEMA-UEL). Nos experimentos foi empregada uma célula eletroquímica convencional de 10 mL contendo três

eletrodos, sendo um eletrodo de referência (Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$), um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de trabalho. O eletrólito suporte utilizado foi tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 7,0. Os analitos investigados foram ferrocianeto de potássio e catecol (pirocatecol ou 1,2-benzodienol) nas concentrações de $2,0$ e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, na cela eletroquímica. Para a caracterização do comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta cerâmica frente à sonda ferrocianeto de potássio, a velocidade de varredura foi de 20 mV/s , enquanto para a determinação de catecol, a velocidade de varredura foi de 50 mV/s .

Posteriormente, foram conduzidos experimentos de molhabilidade na superfície do eletrodo de pasta cerâmica por meio de medidas de ângulo de contato. A solução aquosa empregada no experimento foi tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0, a mesma utilizada como eletrólito nas análises de voltametria cíclica. Além disso, a gota de solução foi depositada na superfície da pasta de cerâmica com Nujol. Essas condições foram adotadas para simular mais identicamente possível o ambiente da cela eletroquímica, no qual a reação de troca de elétrons ocorreu. A pasta cerâmica foi inserida e compactada na cavidade de Teflon, conforme descrito anteriormente, obtendo-se uma superfície plana. Uma gota de $10 \mu\text{L}$ da solução tampão fosfato foi cuidadosamente depositada na superfície do eletrodo por meio de seringa graduada. A deposição foi feita com a gota em equilíbrio na ponta da seringa, sendo que o material foi levado em direção à gota pela elevação da superfície em que este se encontrava. O experimento foi conduzido em ambiente climatizado a 25°C . Foram registradas fotos das gotas na superfície dos eletrodos, utilizando aparelho celular iPhone modelo 5S. O ângulo de contato foi determinado manualmente e calculado usando o software Image J.

A área eletroativa foi calculada por meio da equação de Randles-Sevcik (Equação 15) [106], na qual I_p é a corrente de pico anódico ou catódico, A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2), n é o número de elétrons envolvidos na reação redox, c é a concentração da

molécula sonda $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (mol cm^{-3}), D é o coeficiente difusional da molécula sonda ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura utilizada no experimento (V s^{-1}).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (15)$$

A solução da cela eletroquímica consistiu em 10 mL de solução 5 mmol L^{-1} de ferrocianeto de potássio e 1,0 mol L^{-1} de cloreto de potássio. O potencial foi variado entre -0,2 a 0,7 V, sendo registrado o segundo ciclo da análise. A velocidade de varredura foi variada de 10 a 150 mV s^{-1} . Sabendo que a molécula sonda $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ apresenta $n = 1$ e $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, é possível calcular a área eletroativa pelo coeficiente angular do gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ [106,107].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTRUTURA E ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS PRECURSORES

Dois polímeros estruturalmente distintos foram sintetizados como precursores para os materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício, conforme descrito no Procedimento Experimental. Os sistemas selecionados foram as redes DVDH (Figura 10) e PMFV (Figura 11), por apresentarem diferenças estruturais, tais como: teor de carbono, densidade de reticulação (ligações covalentes entre as cadeias) e empacotamento de rede (aproximação das cadeias, forças de Wan der Waals).

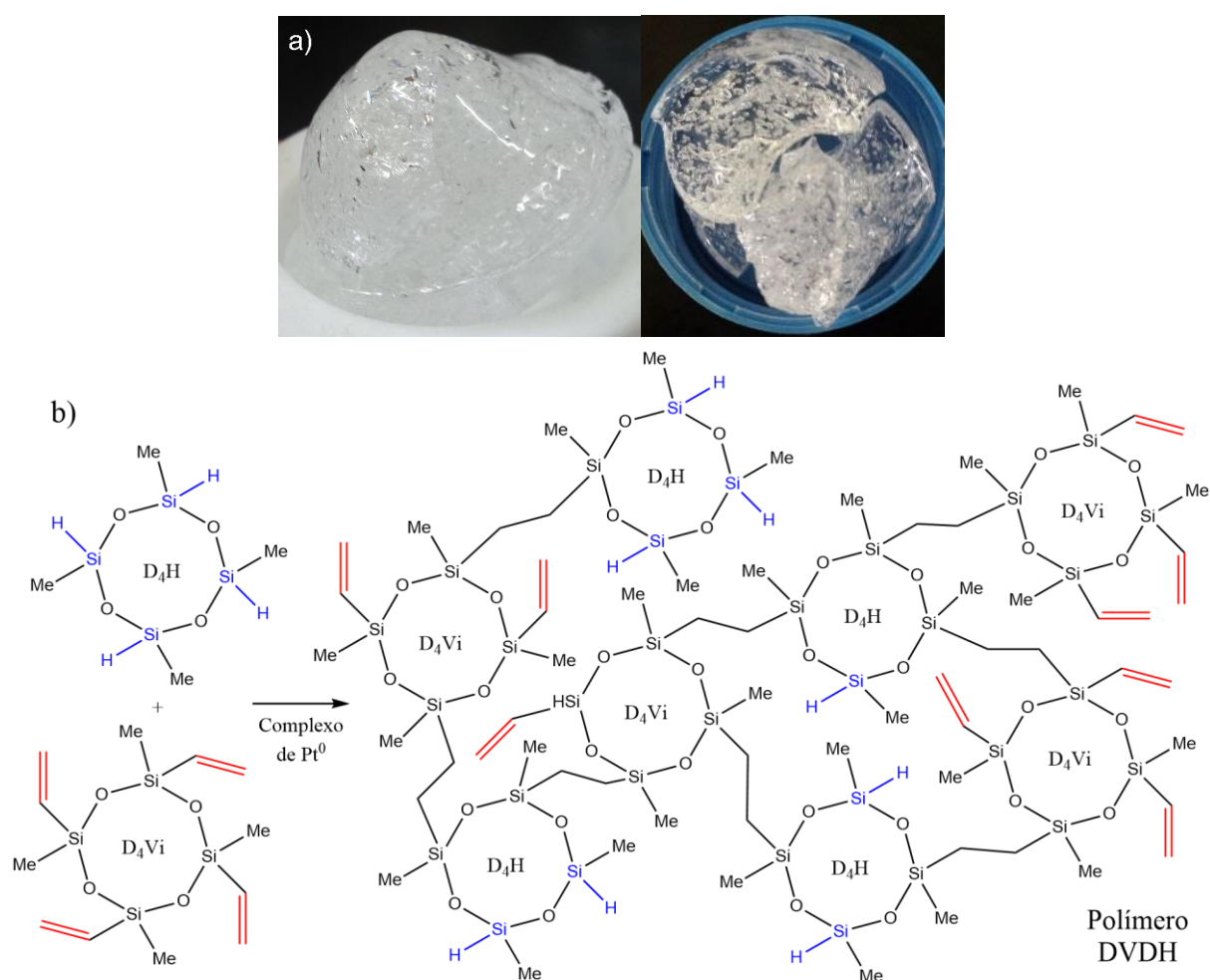


Figura 10: Fotos (a) e estrutura idealizada (b) do polímero DVDH, obtido por reação de hidrossililação entre as siliconas cíclicas D₄H e D₄Vi (Adaptado da fonte: Iastrenski, 2016 [108]).

A rede DVDH (Figura 10b) tem arranjo tridimensional, contendo monômeros cíclicos de siloxano, unidos por pontes etilênicas formadas durante a hidrossililação, e grupos laterais metil (em menor proporção, grupos vinil e hidrossilano residuais, que não reagiram) [108]. Como é formada por monômeros cíclicos discretos, cada um com quatro potenciais pontos de ligação ($-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou Si-H), a rede DVDH possui arranjo tridimensional, exibindo baixa mobilidade, maior grau de reticulação e menor empacotamento.

Em contraste, o polímero PMFV (Figura 11c) compreende uma rede constituída de polissiloxano linear, contendo grupos fenil e metil como grupos laterais das unidades repetitivas. Sendo obtida por reação de polimerização radicalar de uma silicona fluida de cadeia longa, com apenas dois pontos de ligação nas extremidades (grupos vinil terminais), essa rede possui caráter bidimensional e maior mobilidade, apresentando menor grau de reticulação e maior empacotamento quando comparada à rede polimérica DVDH [108].

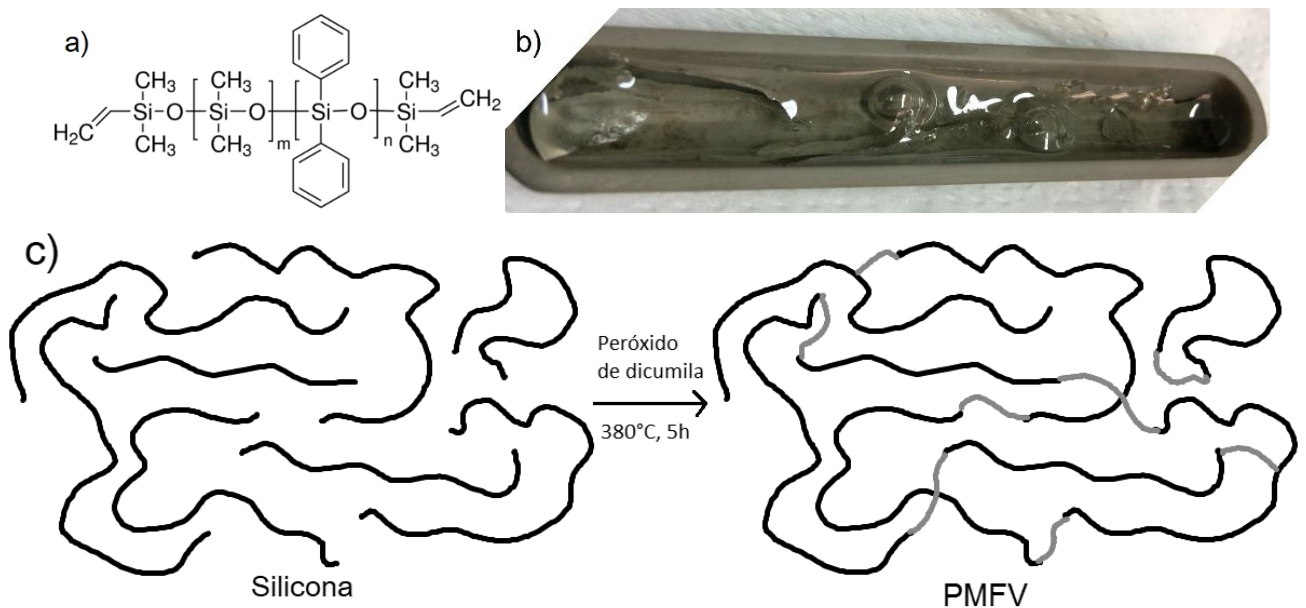


Figura 11: Estrutura molecular da silicona viscosa (a), foto (b) e representação esquemática (c) do polímero obtido por reação radicalar, PMFV. (Adaptado da fonte: Iastrenski, 2016 [108])

4.1.1 Análise Termogravimetria (TGA)

As diferentes densidades de reticulação dos polímeros precursores DVDH e PMFV foram confirmadas por análise termogravimétrica, sendo o perfil de degradação térmica de cada polímero apresentado na Figura 12. O rendimento cerâmico a 900°C do polímero DVDH foi de 87%, enquanto do polímero PMFV, 24%. A rede DVDH mostrou maior estabilidade térmica em relação à rede PMFV. Esse aspecto pode ser observado pelo deslocamento dos eventos de degradação do polímero DVDH para temperaturas maiores em comparação ao perfil do polímero PMFV. Além disso, a menor perda de massa do precursor DVDH nos eventos de degradação térmica indica que o polímero exibe maior grau de reticulação (menor mobilidade) em relação ao precursor PMFV.

Cada precursor exibiu três eventos de degradação térmica, característicos de polímeros polissiloxanos sendo transformados em material inorgânico de oxicarbeto de silício [57]. O evento que ocorre com temperatura de velocidade de degradação máxima (T_{max}) em 220 e 390°C para PMFV e DVDH, respectivamente, está relacionado com a evolução de compostos orgânicos ou siloxanos voláteis gerados por rearranjos inter ou intracadeias durante as reações de termo-despolimerização [54,56,57]. Esses rearranjos ocorrem via ataque nucleofílico de oxigênios da cadeia de Si-O-Si a centros eletrofílicos de silício pertencente a outra porção de cadeia polissiloxana [54,56], como ilustrado anteriormente na Figura 2. O evento relativo a essas reações foi o que apresentou maior diferença entre os precursores DVDH e PMFV em termos de proporção das espécies voláteis e valores de T_{max} . Essa diferença se deve à diferença de mobilidade entre as redes, como já foi explicado anteriormente. Deste modo, o polímero PMFV é mais passível à ocorrência de rearranjos inter e intracadeias, em temperaturas mais baixas em comparação com a rede polimérica DVDH.

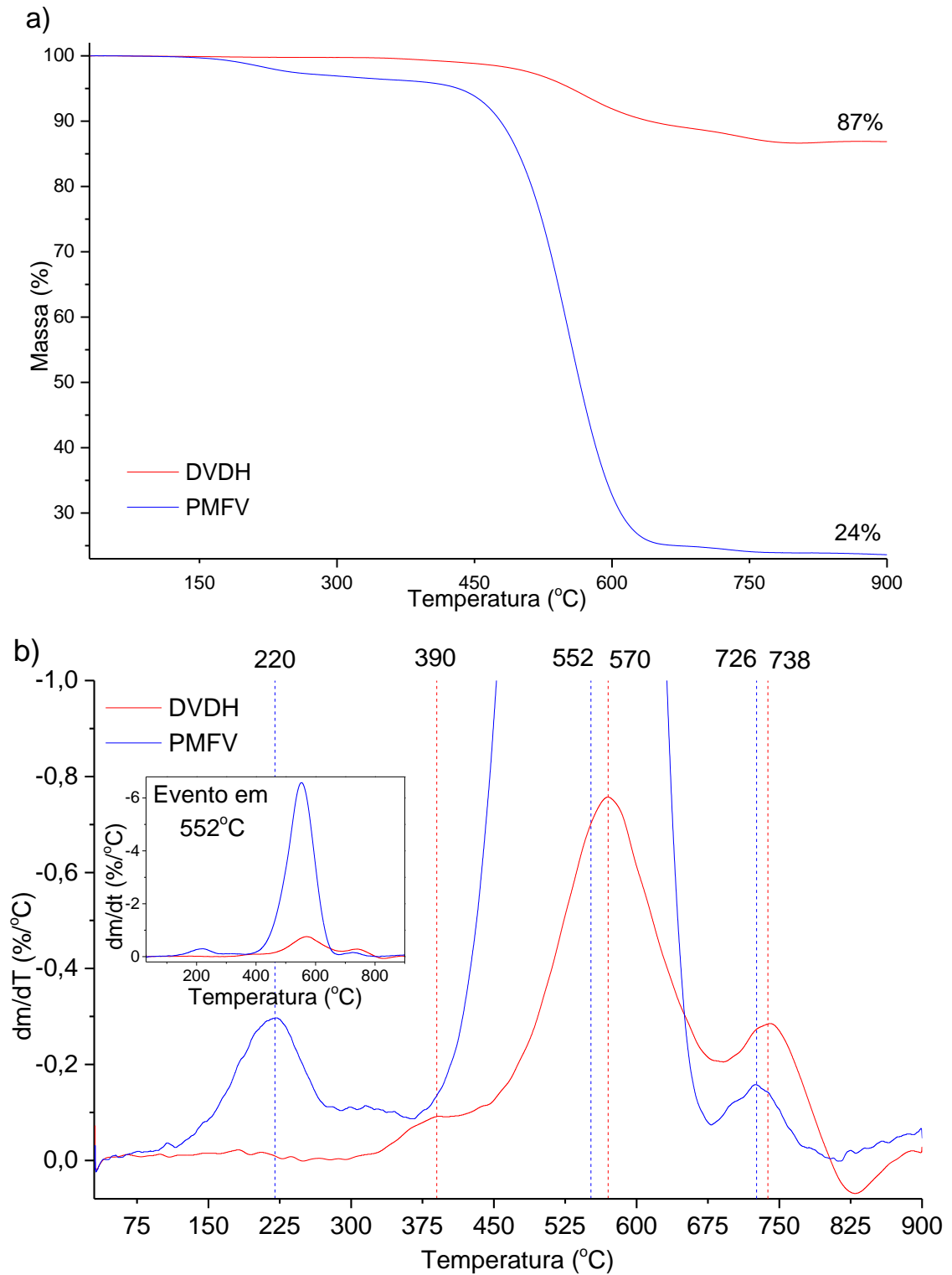


Figura 12: Perfis de degradação térmica dos precursores poliméricos. Curvas TG (a) e DTG (b) para os polímeros DVDH e PMFV. (Velocidade de aquecimento 10 °C/min, N₂ 20 mL/min, ~15mg)

A perda de massa mais significativa para ambos os polímeros foi em $T_{max} \sim 560^{\circ}\text{C}$, associado ao início da transformação do polímero em cerâmica: transição orgânica-inorgânica

[53]. Normalmente, nesta faixa de temperatura ocorre quebra de ligações Si-C, C-H, com formação e desprendimento de voláteis como metano, etano ou hidrogênio. As reações de evolução de compostos orgânicos leves e organossilanos voláteis são facilitadas com o aumento da porção orgânica e da mobilidade da cadeia. Esse fato justificou a perda de massa total de 76% do polímero PMFV e apenas 13% do polímero DVDH.

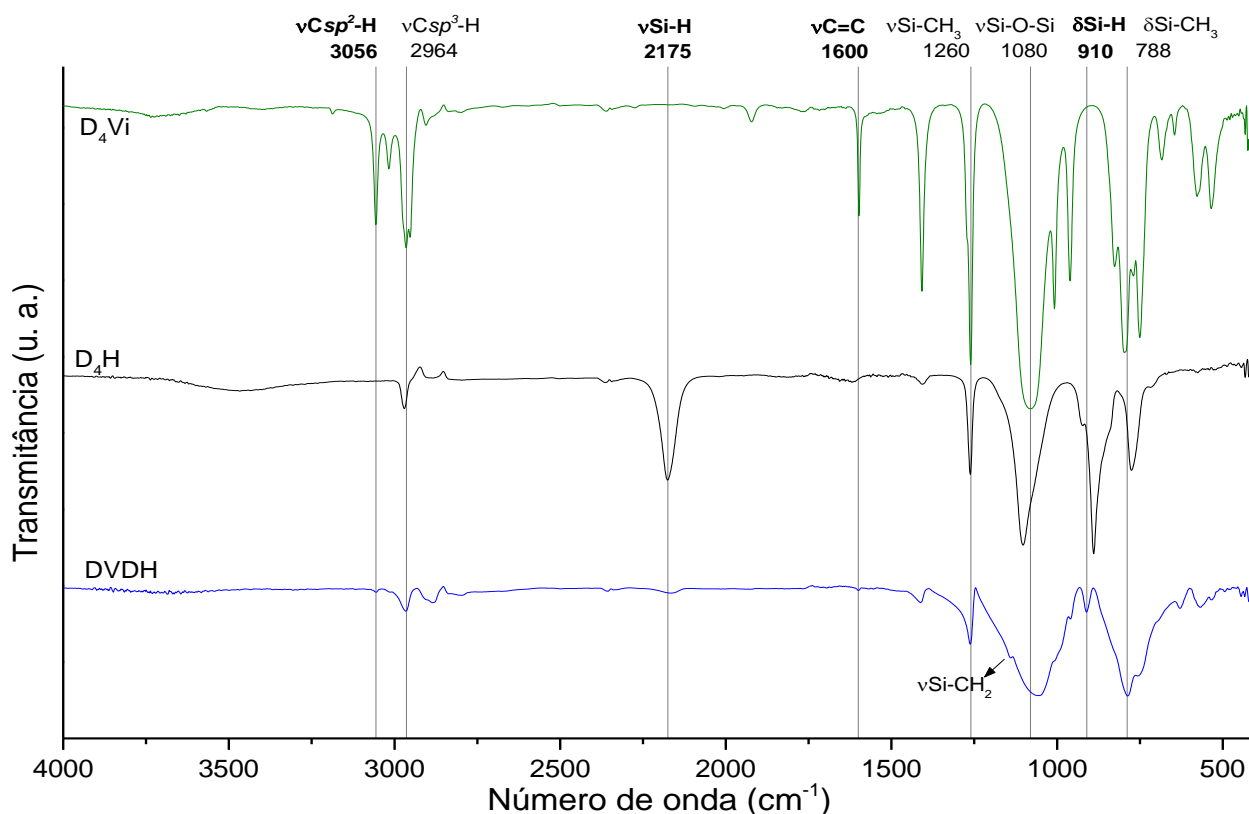
Ambos os polímeros apresentaram um terceiro evento com T_{\max} em $\sim 730^{\circ}\text{C}$, relacionado com a mineralização do material [52]. É nessa etapa que a natureza química do material é transformada de polimérica a inorgânica, sendo que a estrutura resultante no final do processo é denominada matriz de oxicarbeto de silício, SiC_xO_y [54].

4.1.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) dos Precursores

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi empregada para verificar a efetividade da reação de hidrossililação na formação do polímero precursor DVDH. Os espectros de FTIR dos monômeros cíclicos de partida e do polímero após processo de pós-cura (100°C , 8h) estão apresentados na Figura 13.

As bandas em 3056 e 1600 cm^{-1} , bastante evidentes no espectro do reagente D_4Vi , são relacionadas a $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ do grupo vinílico e continua presente após a cura, porém com intensidade muito mais baixa. O mesmo acontece com as bandas em 2175 e 910 cm^{-1} presentes no espectro do D_4H , atribuídas a $\nu(\text{Si-H})$ e $\delta(\text{Si-H})$, respectivamente. Os grupos Si-H e $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ são consumidos durante a reação de hidrossililação, o que justifica a diminuição de intensidade observada e evidencia que a reticulação realmente ocorreu entre D_4H e D_4Vi . Ainda, a presença dessas bandas mesmo com menor intensidade, indica que a reação ocorreu

de modo incompleto, restando ligações Si-H e C=C residuais na estrutura do polímero DVDH, conforme mostrado na Figura 10.



* Nota: ν modo vibracional de estiramento e δ modo vibracional de dobramento.

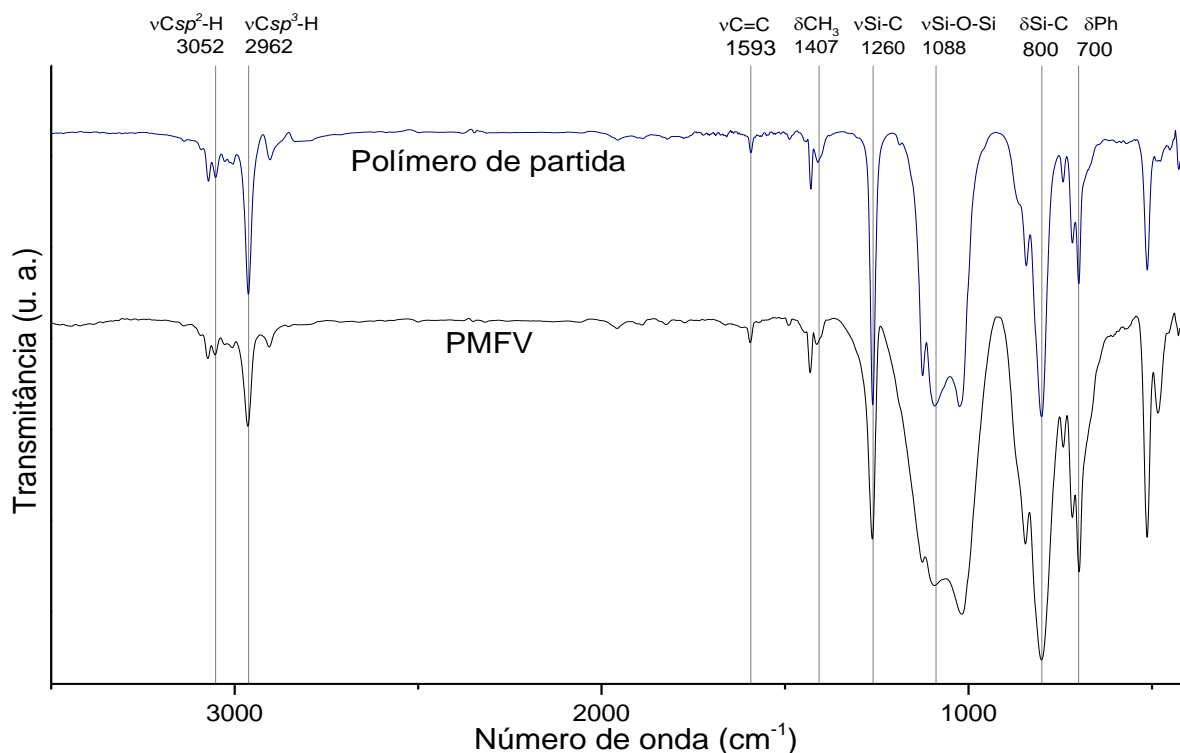
Figura 13: Espectros FTIR dos polímeros DVDH curado (temp. amb., 24h) e pós-curado (100°C, 8h) e dos reagentes de partida D₄H e D₄Vi. (D₄H e D₄Vi: janela de KBr; DVDH curado e pós-curado: pastilha de KBr).

Outro aspecto que comprova a formação do polímero reticulado é o alargamento da banda atribuída ao $\nu(\text{Si-O-Si})$ em $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$. O alargamento é provocado pelo aparecimento de um ombro em 1140 cm^{-1} , que é atribuído a $\nu(\text{Si-CH}_2)$ [4], indicado na Figura 13 pela seta. O surgimento dessa banda de absorção evidencia a formação das pontes etilênicas ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$) e, conseqüentemente, comprova a ocorrência da reação de hidrossilação.

As demais bandas que aparecem nos espectros são atribuídas aos grupos presentes em todas as siliconas. As bandas próximas a 2964 cm^{-1} são relativas ao $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$ dos grupos metil

ligados à cadeia de siloxano (Si-O-Si), os quais dão origem a duas outras bandas em 1260 e $\sim 788\text{ cm}^{-1}$, devido a $\nu(\text{Si-CH}_3)$ e $\delta(\text{Si-CH}_3)$, respectivamente. Também há uma banda larga que ocorre em todos os espectros ao redor de 1080 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O-Si})$ [98,109,110].

Com relação ao espectro FTIR do polímero PMFV (Figura 14), não foi possível confirmar a ocorrência da polimerização por essa técnica. Uma justificativa para este fato é que a quantidade das ligações referentes aos grupos reativos consumidos e formados é muito baixa com relação à massa molar média do polímero de partida. Desta forma, a diminuição ou aumento na intensidade dessas bandas é praticamente imperceptível. Contudo, o material teve sua aparência e estado físico alterados ao final do processo de aquecimento na presença de iniciador de reação radicalar, passando de líquido viscoso a sólido gelatinoso. O polímero resultante foi utilizado desta forma como polímero precursor, sendo denominado PMFV.



* Nota: ν modo vibracional de estiramento e δ modo vibracional de dobramento.

Figura 14: Espectros FTIR do polímero de partida e do polímero obtido após a reação de polimerização radicalar, PMFV. (Silicona: janela de KBr; PMFV: pastilha de KBr).

4.2 CONVERSÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES A CERÂMICAS DE SiOC

A Figura 15 mostra um esquema da obtenção das cerâmicas de SiOC com seus respectivos códigos e fotos dos materiais resultantes. Todas as cerâmicas apresentaram coloração preta, evidenciando a presença de carbono livre no interior das matrizes [56]. Os materiais também apresentaram maior dureza com relação aos polímeros precursores. Ainda, as cerâmicas derivadas de PMFV apresentaram maior resistência à fratura e à pulverização, provavelmente devido à presença em maior quantidade de átomos tetravalentes de carbono na matriz de SiOC [56]. Essas características provavelmente estão correlacionadas com a maior flexibilidade estrutural apresentada pelo polímero PMFV, a qual permite a aproximação de átomos adjacentes. Conseqüentemente, pode haver a criação de ligações covalentes e/ou forças de interação entre átomos próximos, levando a maior conectividade entre os domínios formados e densificação mais pronunciada da matriz cerâmica.

As cerâmicas derivadas de DVDH exibiram aparência mais compacta, com a presença de algumas rachaduras resultando em pedaços maiores de cerâmica. Diferentemente, as cerâmicas derivadas de PMFV mostraram aparência mais irregular, devido à formação de bolhas na estrutura. Não é possível correlacionar essas observações com os processos químicos que ocorrem durante a pirólise, uma vez que as diferenças mencionadas podem ter sido originadas anteriormente à pirólise, durante a polimerização dos precursores.

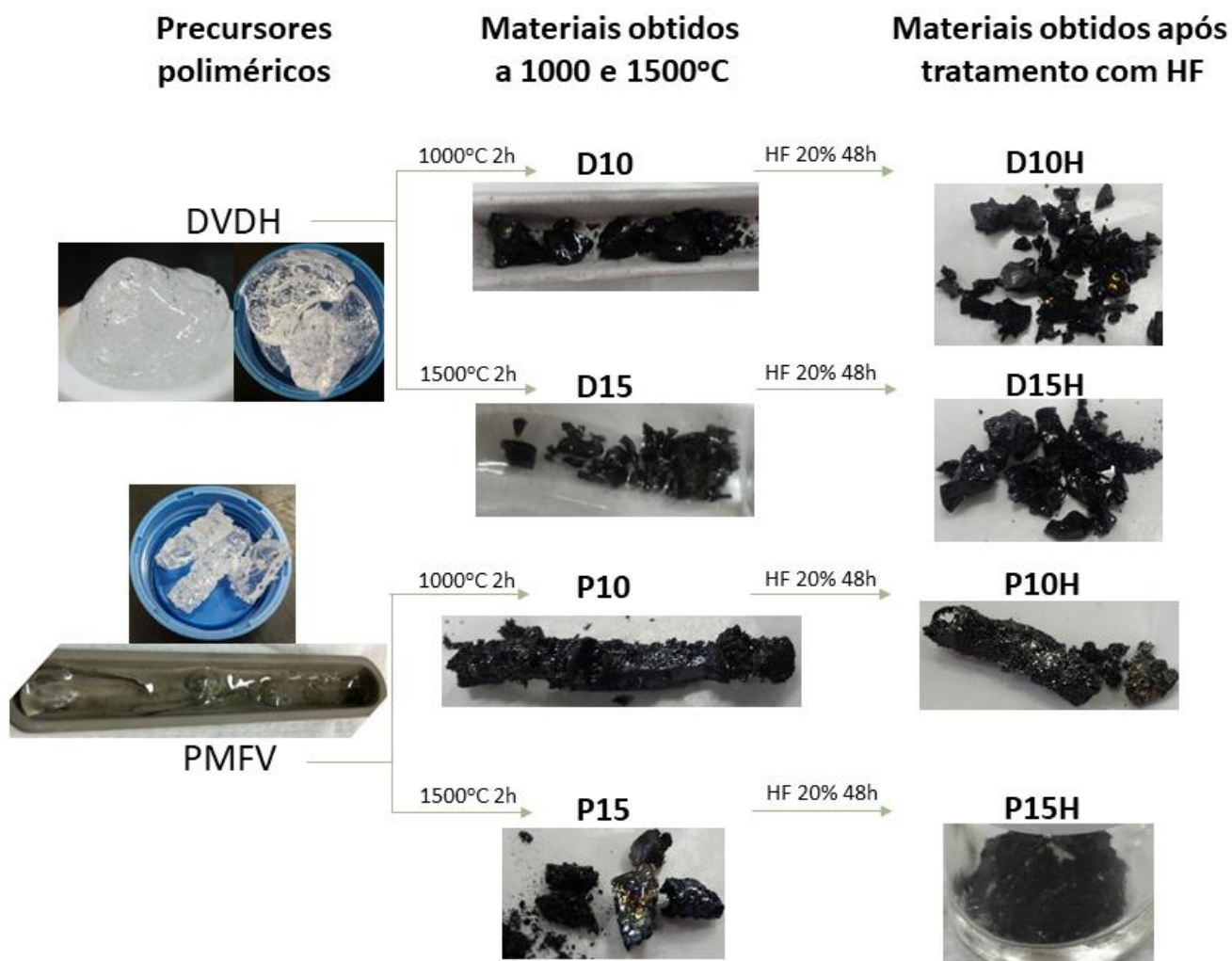
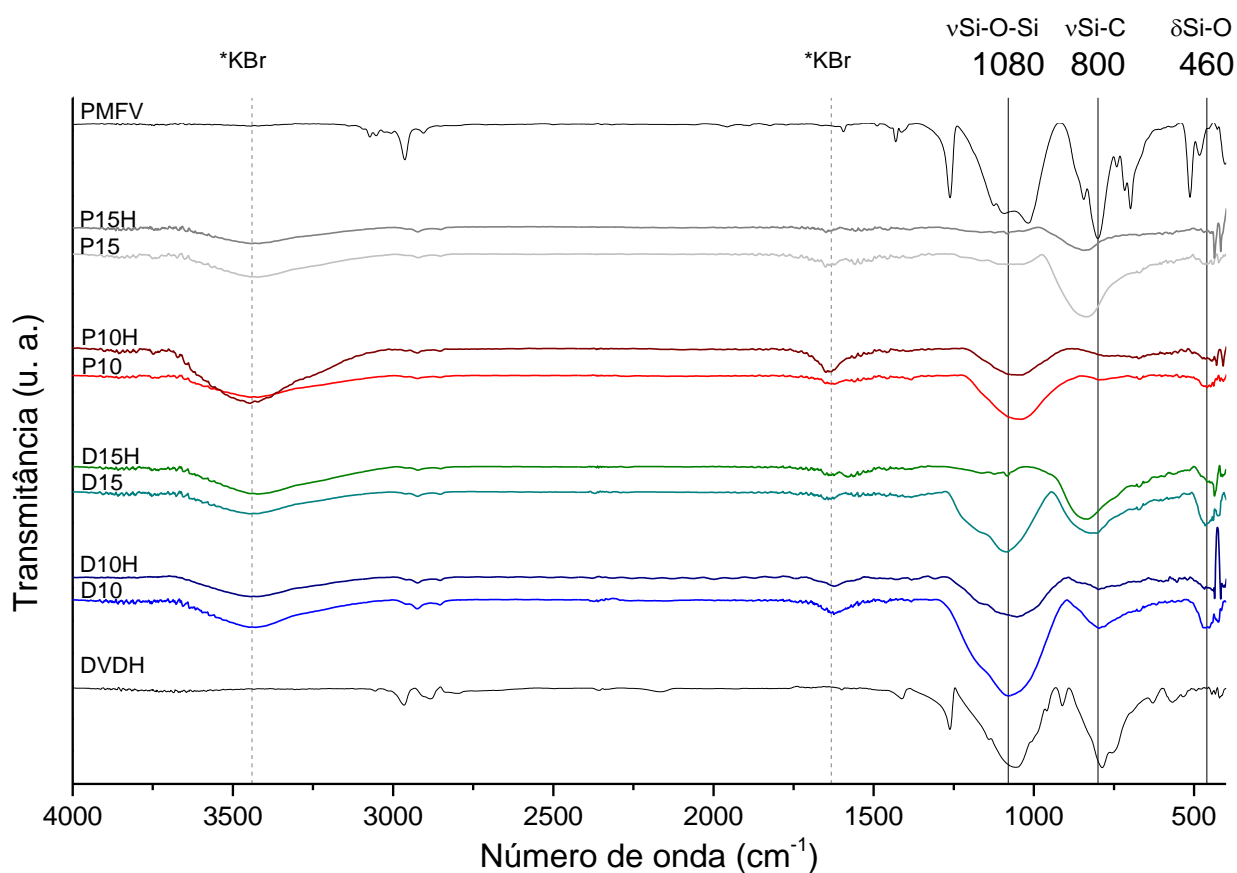


Figura 15: Esquema da obtenção dos materiais cerâmicos de SiOC obtidos a 1000 e 1500°C com e sem tratamento químico com HF e respectivas fotos.

A quantidade de material resultante após a pirólise dos polímeros derivados de PMFV era visualmente menor do que a quantidade resultante das cerâmicas derivadas de DVDH. Apesar de os precursores possuírem formatos e consistências diferentes, foi verificado uma diminuição marcante de volume dos materiais derivados de PMFV restante na navícula após a pirólise. Isso está relacionado ao resultado obtido pela análise termogravimétrica, que o polímero PMFV apresenta rendimento cerâmico bastante reduzido com relação ao DVDH.

4.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) dos Materiais Cerâmicos

A transformação orgânica-inorgânica foi finalizada após a pirólise, tanto a 1000°C quanto a 1500°C [108]. Esse aspecto foi comprovado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais cerâmicos (Figura 16). Comparando os espectros dos polímeros precursores com os espectros dos materiais cerâmicos de SiOC, observa-se que as bandas de absorção referentes aos modos vibracionais dos grupos orgânicos estão presentes nos polímeros, apenas. A ausência dessas bandas nos espectros das cerâmicas indica que estes grupos foram incorporados à estrutura da rede, se tornando parte da matriz de SiOC e/ou das fases cristalizadas, ou foram eliminados do material.



* Nota: v modo vibracional de estiramento e δ modo vibracional de dobramento.

Figura 16: Espectros FTIR dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF e de seus respectivos precursores, DVDH e PMFV. (Pastilha de KBr)

Os materiais cerâmicos exibiram apenas três bandas alargadas principais, perfil típico dessa classe de materiais. Essas bandas ocorrem em 1080, 800 e 460 cm^{-1} e são atribuídas a $\nu(\text{Si-O-Si})$, $\nu(\text{Si-C})$ e $\delta(\text{Si-O})$, respectivamente [54,53,56]. O alargamento das bandas ocorre devido às colisões entre os átomos na matriz cerâmica, que causa transferência de energia entre eles, fazendo com que hajam estados vibracionais ligeiramente distintos dos estados de energia previstos por mecânica quântica [111].

Nos espectros das cerâmicas obtidas a 1500°C as bandas em 1080 cm^{-1} diminui e em 800 cm^{-1} aumenta de intensidade em comparação às cerâmicas obtidas a 1000°C, sendo atribuídas a $\nu(\text{Si-O-Si})$ e $\nu(\text{Si-C})$, respectivamente. Isso se deve à ocorrência da reação de carborredução, normalmente predominante em temperaturas superiores a 1200°C [44], na qual ligações Si-O são consumidas enquanto ligações Si-C são formadas (Equação 8). A substituição de átomos bivalentes por átomos tetravalentes durante essa reação provoca restrição de mobilidade do material, levando à densificação da matriz cerâmica. Esse efeito pode ser observado nos espectros pelo deslocamento da banda atribuída a $\nu(\text{Si-C})$ para maiores frequências quando o material é pirolisado a 1500°C [54].

Em todas as cerâmicas tratadas com HF as bandas atribuídas a $\nu(\text{Si-O-Si})$ e $\delta(\text{Si-O})$ apresentaram diminuição de intensidade, sendo que o efeito foi mais pronunciado na banda de $\nu(\text{Si-O-Si})$. A diminuição ocorre devido à remoção de áreas ricas em ligações Si-O presentes na matriz cerâmica durante o tratamento, conforme apresentado na Equação 11. Com relação à banda em 800 cm^{-1} observa-se também uma diminuição mais moderada de intensidade. Essa banda tem contribuição de dois modos vibracionais: $\nu(\text{Si-C})$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{Si-O-Si})$ [54,56], sendo que o último tem intensidade diminuída pelo ataque químico e consumo de ligações Si-O, justificando a ligeira diminuição de intensidade observada.

A banda em 460 cm^{-1} apresentou maior intensidade nas cerâmicas obtidas a partir do precursor DVDH em relação às derivadas de PVMF. Esta banda é associada a $\delta(\text{Si-O})$, sobretudo de siloxanos cíclicos [54,98], sendo estes os constituintes principais da estrutura da rede de DVDH (Figura 10).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES FORMADAS DURANTE A PIRÓLISE

4.3.1 Difractometria de Raios X (XRD)

As cerâmicas de oxycarbeto de silício também foram analisadas por difratometria de raios X para investigar aspectos relacionados à cristalinidade dos materiais cerâmicos de SiOC sintetizados. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 17, enquanto os dados extraídos pelos métodos Rietveld e *Size-Strain Plot* (SSP), que definem quais as fases cristalinas presentes, a proporção entre elas e tamanho de cristalitos, estão apresentados na Tabela 2.

Os materiais de SiOC apresentaram sinais das fases cristalinas $\text{C}_{\text{grafite}}$ e SiC (α e β) em diferentes proporções [108]. Os difratogramas também indicaram a presença de porção amorfa na estrutura de todas as amostras, pela presença de distribuições radiais centradas em 23 , 43 e 66° (2θ). Esses sinais são provavelmente originados pela matriz cerâmica, constituída de sítios de silício SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 em distribuição quantitativa e espacial aleatórias. Essas informações estão de acordo com a descrição simplificada da estrutura desses materiais, a qual consiste basicamente na presença de fases cristalinas de C, SiC e SiO_2 dispersas em uma matriz metaestável não-cristalina de SiOC [27,29,112,113].

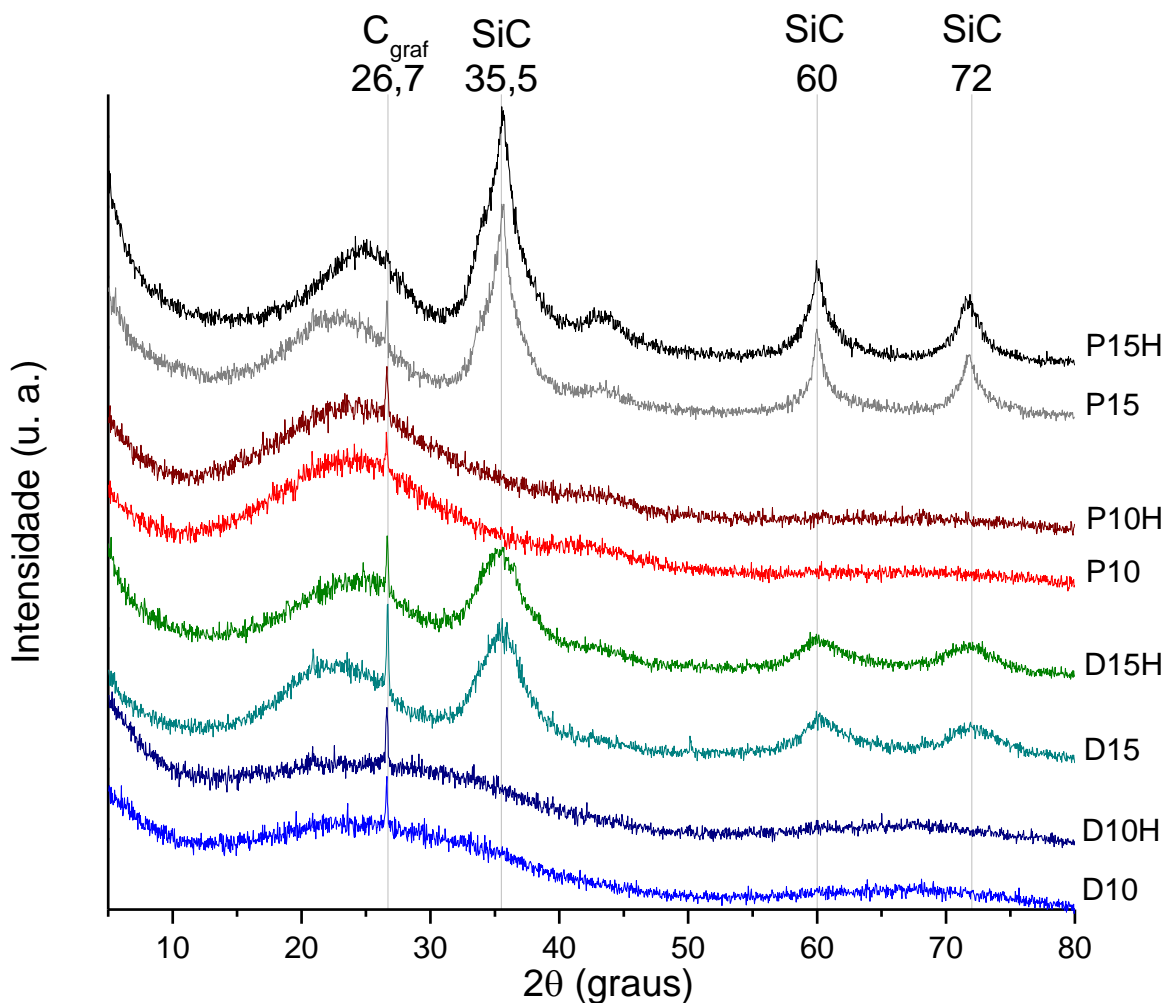


Figura 17: Difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e de PMFV obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF. (Radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060$ Å, passo angular $0,04^\circ$, passo de tempo 6s)

Os materiais obtidos a 1500°C exibiram maior cristalinidade, com formação de fases cristalinas de C_{grafite} e SiC no interior da matriz cerâmica, em relação aos materiais obtidos a 1000°C, os quais apresentaram difratograma compatível com estrutura majoritariamente não-cristalina. Essa característica é indicada pelo perfil com menor quantidade de picos de difração e também presença de halos nos difratogramas (distribuições radiais).

Nas cerâmicas obtidas a 1500°C ocorre predominância da fase de SiC em relação à fase de C_{grafite} , principalmente nas amostras derivadas de PMFV (Figura 17 e Tabela 2). A principal diferença da pirólise a 1500°C em relação à pirólise a 1000°C é a ocorrência da reação de redução carbotérmica (Equação 8), a qual começa a ocorrer a partir de 1200°C. Nessa reação,

carbono reage com óxido de silício para formar carbetos de silício, explicando assim a observação de maior quantidade da fase cristalina de SiC em detrimento a C_{grafite} nas amostras obtidas a 1500°C. Ainda, os materiais cerâmicos derivados de PMFV apresentaram produção de maior quantidade de C_{livre} (como será discutido na sessão 4.3.3), devido à presença de anéis aromáticos na estrutura do polímero precursor. A maior quantidade de carbono residual nesses materiais os torna mais suscetíveis à redução carbotérmica (Equação 8), formando maior quantidade de carbetos de silício na pirólise a 1500°C.

Tabela 2: Dados obtidos por Refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras cerâmicas de SiOC. Padrões cristalinos encontrados (C_{grafite} e SiC, hexagonal e cúbico somados), e análise por método Size-Strain Plot (SSP) para a fase cristalina de SiC

Amostra	% em massa		SSP SiC _{hexa} Cristalito (Å)	SSP SiC _{cub} Cristalito (Å)	SSP C _{grafite} Cristalito (Å)
	C graf	SiC			
D10	100	-	-	-	439,25
D10H	100	-	-	-	510,87
D15	5	95	28,32	-	676,26
D15H	3	97	26,62	-	967,98
P10	100	-	-	-	460,78
P10H	100	-	-	-	321,92
P15	2,7	97,3	26,57	98,94	752,00
P15H	-	100	35,06	57,00	-

As cerâmicas derivadas de DVDH obtidas a 1500°C apresentaram apenas carbetos de silício cristalino na forma hexagonal (α -SiC), enquanto as cerâmicas derivadas de PMFV obtidas nessa temperatura exibiram formação de carbetos de silício nas formas hexagonal e cúbica (α - e β -SiC). Nesses materiais, a forma cúbica apresentou cristaltos maiores (98,8 e 57,0 Å) em comparação com a forma hexagonal (26,6 e 35,1 Å).

De modo geral, as cerâmicas obtidas a 1500°C apresentaram cristálitos de C_{grafite} melhores do que aquelas obtidas a 1000°C. Isso acontece por que a maior temperatura de pirólise induz maior segregação e cristalização de fases [54,94], propiciando crescimento e organização mais pronunciados da fase de C_{livre} , especialmente da porção organizada na forma de C_{grafite} .

A amostra P15H não apresentou pico de C_{grafite} , assim não foi possível quantificar e determinar o tamanho dos cristálitos dessa fase para essa cerâmica. Ainda a cerâmica D15H também apresentou diminuição da porcentagem em massa dessa fase após tratamento. Esse resultado não era esperado, uma vez que trabalhos relatam que o tratamento químico com HF não altera domínios de carbono livre presentes na estrutura de cerâmicas de SiOC [45,59,69]. Uma possível explicação para esse resultado é que o tratamento não altere a quantidade de C_{livre} presente na matriz cerâmica, mas possa causar algum grau de desordem da fase organizada como C_{grafite} . Assim, como o refinamento quantifica apenas a porção de carbono em organização gráfica, o desordenamento causaria diminuição do sinal de difração.

Por outro lado, os resultados mostraram também aumento do tamanho do cristálito de carbono grafite após o tratamento químico com HF nas amostras D10H e D15H. O aumento pode ser justificado por um efeito de alívio de tensão entre as folhas de grafeno após a extração dos domínios ricos em ligações Si-O, o que possibilita melhor acomodação dessas estruturas e organização espacial da fase de carbono grafite [27,112]. Esse resultado parece antagônico com relação à diminuição na porcentagem em massa dessa fase, porém o aumento do tamanho de cristálito de carbono pode ser atribuído apenas à reorganização espacial da fase, mesmo com diminuição de massa.

4.3.2 Espetroscopia Raman

A Figura 18 mostra os espectros Raman obtidos para as cerâmicas de SiOC, evidenciando as bandas D e G, referentes a carbono desordenado e grafítico, respectivamente. A banda D aparece em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ e é atribuída ao modo vibracional de respiração de anéis aromáticos, com simetria A_{1g} (“*breathing mode*”), sendo proibida em arranjos grafíticos perfeitos (cristais infinitos) e ativa na presença de desordem (cristais finitos) [53,101,114,115]. A banda G ocorre em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e é atribuída ao estiramento no plano de pares de Csp^2 , possuindo simetria E_{2g} e aparece para todo Csp^2 , presente em estruturas cíclicas e lineares [11,53,65,101,116]. As bandas menos intensas que aparecem em 2683 e 2944 cm^{-1} são derivadas das bandas de primeira ordem D e G, sendo atribuídas ao sobretom 2D e à banda de combinação D+G, respectivamente [64,65,114]. Essas bandas menos intensas não são visíveis para as amostras D10 e D10H, as quais apresentaram espectros com ruído muito intenso e tiveram linha de base subtraída, impossibilitando a visualização de bandas de baixa intensidade.

Em sistemas de carbono amorfo, o surgimento e evolução da banda D indica ordenamento da fase de carbono; o oposto do que ocorre em sistemas altamente ordenados, nos quais o aparecimento da banda D indica desordenamento [101]. Durante o processo de cristalização de fases de carbono, partindo de Csp^3 amorfo a Csp^2 grafítico, dois processos fundamentais estão envolvidos: sítios de Csp^3 são convertidos a Csp^2 ; e domínios de Csp^2 aumentam de tamanho, eventualmente se ordenando em anéis aromáticos [101]. Deste modo, no início do processo a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) aumenta pela criação de anéis de seis membros, uma vez que a intensidade da banda D é associada estritamente à presença de anéis aromáticos, enquanto a banda G é ativa para todo Csp^2 presente no material [101]. Entretanto, conforme os anéis aromáticos se unem formando fases cada vez maiores, os domínios de carbono se assemelham ao arranjo cristalino infinito, no qual a

banda D se torna proibida. Assim, a partir de cristalitos de carbono maiores que 2 nm [101] durante o processo de cristalização o aumento na intensidade relativa da banda D e, consequentemente, aumento da razão I_D/I_G , indica aumento na organização da fase de carbono.

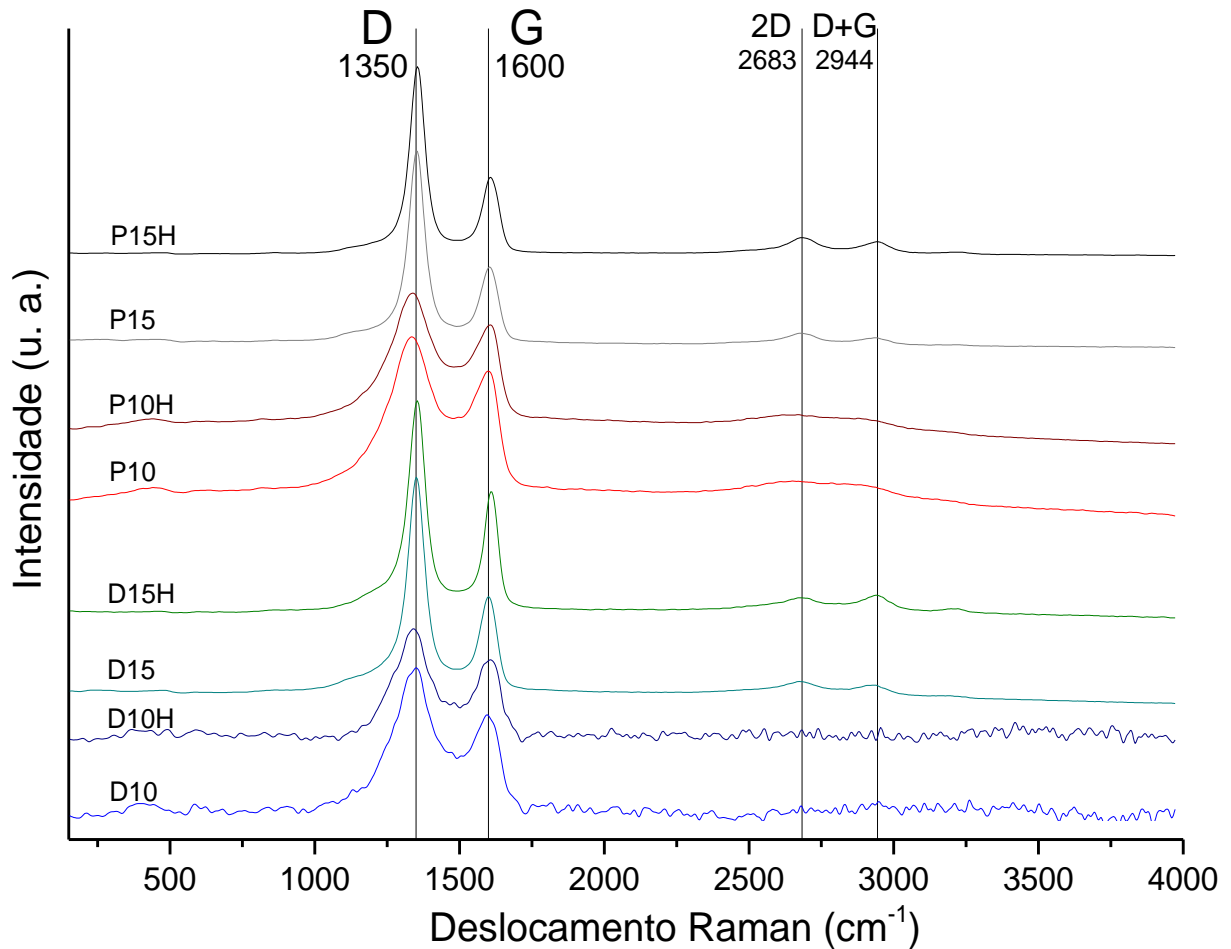


Figura 18: Espectros Raman dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF (laser de excitação 532 nm; amostras em pó).

No caso da formação da fase de carbono por pirólise de siliconas, parte-se de um material considerado amorfo, o qual aumenta progressivamente sua organização, tendendo à conversão em poli- e monocristal. Durante o tratamento térmico, domínios ricos em carbono (denominado carbono residual ou C_{livre}) são produzidos na matriz cerâmica devido à degradação

incompleta dos grupos laterais orgânicos do poli(organossiloxano) precursor [54,56]. A clivagem dos grupos laterais orgânicos leva à precipitação de *clusters* de carbono aromático em sistemas ricos em carbono, ou à precipitação de carbono homogeneamente distribuído em sistemas com menor teor de carbono [1]. Com o aumento da temperatura, os *clusters* de carbono crescem e podem coalescer pela união das bordas entre domínios próximos, formando uma rede interconectada de carbono no interior da matriz cerâmica [1]. Assim, espera-se que cerâmicas pirolisadas em temperaturas mais altas apresentem maior organização e tamanho da fase de carbono.

As cerâmicas de SiOC obtidas neste trabalho se enquadram na etapa 2, segundo o modelo proposto por Ferrari e Robertson, esquematizado na Equação 12 [101]. Isso significa que a fase de carbono residual (C_{livre}) no interior da matriz cerâmica desses materiais está organizada entre as formas de carbono amorfo com alguma proporção entre $C_{\text{sp}^3}/C_{\text{sp}^2}$ e nanocristalino com 100% C_{sp^2} .

O aumento de intensidade da banda D, e o deslocamento da banda G para valores mais próximos a 1600 cm^{-1} indicam ordenamento da fase de carbono [101]. Essa condição é válida para a segunda etapa, definida previamente na Equação 12, na qual o material se enquadra. Os domínios de carbono são ainda nanocristalinos e pouco organizados, sendo que o aumento na intensidade da banda D reflete principalmente no surgimento de anéis ordenados de seis membros na fase de carbono [101]. O deslocamento da banda G para maiores valores de número de onda, por sua vez, indica a diminuição da quantidade de sítios de C_{sp^3} [101] presentes na fase de C_{livre} . De fato, o surgimento de anéis aromáticos na estrutura ocorre tanto por rearranjo dos átomos de carbono C_{sp^2} já presentes na estrutura, quanto por conversão de sítios de C_{sp^3} em C_{sp^2} e posterior organização em anéis [101].

A Tabela 3 apresenta dados de posições das bandas D e G, respectivas larguras à meia altura (w_D e w_G), razão entre as intensidades (alturas) das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho do

crystalito de carbono na direção dos planos de grafite (L_a). Os dados foram extraídos após ajuste matemático para as bandas D e G de cada amostra utilizando modelo Lorentziana [53,101].

Os espectros ajustados estão apresentados no Anexo I.

Tabela 3: Posição das bandas D e G, respectivas largura à meia altura (w_D e w_G), razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e tamanho dos cristalitos de carbono (L_a) para os materiais cerâmicos de SiOC, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

Amostra	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	w_D (cm^{-1})	w_G (cm^{-1})	I_D/I_G	L_a (nm)
D10	1341	1591	166	94	1,57	1,59
D10H	1337	1599	131	79	1,40	1,50
D15	1349	1598	77	64	2,21	1,89
D15H	1352	1608	71	51	1,73	1,67
P10	1335	1589	215	98	1,40	1,50
P10H	1336	1595	210	98	1,42	1,52
P15	1351	1602	69	63	2,50	2,01
P15H	1354	1607	60	56	2,44	1,99

Para as amostras análogas obtidas a 1000 e 1500°C (D10/D15 e P10/P15), observa-se que a banda G é deslocada para maiores valores de número de onda e a razão I_D/I_G aumenta com o aumento da temperatura. A ocorrência simultânea dessas tendências durante o processo de cristalização confirma que o material encontra-se na etapa 2 (Equação 12), segundo o modelo utilizado proposto por Ferrari e Robertson [101].

Observa-se que o aumento da temperatura de pirólise resultou em bandas D mais intensas, aspecto verificado pelos menores valores de w_D e no deslocamento da banda G para maiores valores de número de onda. Este comportamento sugere maior ordenamento da fase de carbono [69] e está de acordo com o que foi mencionado anteriormente, que temperaturas de pirólise mais elevadas proporcionam cristalização mais efetiva e maior organização das

fases [1,10,36,54,65]. Assim, a fase de carbono livre se encontra mais definida e organizada no interior da matriz cerâmica dos materiais obtidos a 1500°C.

Independente do precursor polimérico e da temperatura de pirólise, os resultados revelaram que o tratamento químico com HF propiciou maior organização da fase de carbono livre no interior da matriz cerâmica. Isso pode ser observado novamente pelos menores valores de w_D , deslocamento da banda G para valores mais altos [101]. O tratamento químico modificou a microestrutura das cerâmicas de oxycarbeto de silício lixiviando domínios ricos em ligações Si-O [57,59,68]. A extração dos domínios ricos em SiO₂ alivia a tensão entre folhas de grafeno formadas na matriz de SiOC, permitindo, conseqüentemente, melhor organização espacial da fase de carbono [27,112]. Esse resultado concorda com os dados obtidos por pelo refinamento Rietveld, os quais mostram aumento dos cristalitos de C_{grafite} após o tratamento químico para as amostras D10H e D15H (Tabela 2).

Com relação à influência dos precursores poliméricos, nota-se que na temperatura de pirólise de 1000°C a cerâmica derivada de DVDH apresentou maior ordenamento da fase de C_{livre} (comparação entre D10 e P10), enquanto que a 1500°C esta fase se mostrou mais ordenada para a cerâmica derivada de PMFV (comparação entre D15 e P15). Esse comportamento pode ser justificado pela reação de redução carbotérmica (Equação 8) que ocorre com maior eficiência na amostra derivada de PMFV, pirolisada a 1500°C. A 1000°C, o material P10 apresentou fase de carbono livre mais desorganizada em relação a D10. Isso significa que o carbono presente nessa condição é menos estável que nos materiais derivados de DVDH e, portanto, mais suscetível à reação com SiO₂ (e com SiO, na segunda etapa da reação, Equações 9 e 10) para formação de SiC. Deste modo, os domínios de carbono mais desordenados da amostra P10 são consumidos mais efetivamente, sendo convertidos a SiC, restando a porção mais ordenada da fase de carbono livre no interior da amostra P15 após pirólise a 1500°C. Comportamento semelhante foi observado para as respectivas amostras

submetidas ao tratamento químico com HF. A 1000°C a fase de C_{livre} da cerâmica derivada de DVDH se apresentou mais ordenada (comparação entre D10H e P10H), enquanto a 1500°C a fase de C_{livre} da cerâmica derivada de PMFV passa a indicar maior organização (comparação entre D15H e P15H).

4.3.3 Análise Elementar

Os materiais cerâmicos foram investigados quanto à composição elementar de silício, oxigênio, carbono e hidrogênio. As porcentagens em massa de cada elemento são mostradas na Tabela 4, bem como suas respectivas fórmulas mínimas, estequiometria dos átomos ligados a silício e teor de C_{livre} . A diferença entre as fórmulas empírica e estequiométrica é que a primeira apresenta a quantidade de carbono total no material, enquanto a segunda faz distinção entre carbono ligado a átomos de silício e carbono livre (ligado apenas a outros átomos de carbono).

De modo geral as amostras derivadas de DVDH apresentaram maior teor de silício e oxigênio e menor teor de carbono e hidrogênio em massa em comparação com as cerâmicas análogas derivadas de PMFV. Esse resultado está de acordo com o esperado, considerando que o polímero DVDH é composto por cadeias cíclicas de siloxano, contendo majoritariamente grupos laterais orgânicos metila (Figura 10), enquanto o polímero PMFV tem cadeia linear, possuindo grupos laterais metil e fenil (Figura 11). Assim, a quantidade de carbono por unidade repetitiva da cadeia de siloxano (Si-O) é maior para o polímero PMFV, sendo que essa característica se mantém após a pirólise. Similarmente, as cerâmicas derivadas de PMFV exibiram maior quantidade de carbono ligado e livre do que as derivadas de DVDH, concordando com a descrição da literatura de que grupos orgânicos insaturados propiciam maior quantidade de C_{livre} , enquanto grupos orgânicos saturados originam C_{livre} em menor quantidade [1,46,47,54,53,117].

Tabela 4: Porcentagem em massa de silício, oxigênio, carbono e hidrogênio nos precursores poliméricos e nos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF, respectiva fórmula mínima e teor de C_{livre}.

Amostra	Porcentagem em massa (teor)				Fórmula empírica	Formula Estequiométrica
	% Si ^b	% O ^c	% C ^a	% H ^a	SiO _{2(1-x)} C _(x+y) H _w	SiO _{2(1-x)} C _x + y C _{livre} [27]
DVDH	46,07	20,84	26,52	6,57	SiO _{0,79} C _{1,35} H _{3,97}	-
PMFV	42,53	4,48	45,81	7,18	SiO _{0,19} C _{2,52} H _{4,70}	-
D10	46,29	37,31	15,88	0,53	SiO _{1,41} C _{0,80} H _{0,32}	SiO _{1,41} C _{0,29} + 0,51 C _{livre}
D10H	43,64	34,81	21,07	0,49	SiO _{0,40} C _{1,13} H _{0,31}	SiO _{0,40} C _{0,30} + 0,83 C _{livre}
D15	47,19	30,82	21,95	0,05	SiO _{1,15} C _{1,09} H _{0,03}	SiO _{1,15} C _{0,43} + 0,66 C _{livre}
D15H	42,69	28,44	28,49	0,38	SiO _{1,17} C _{1,56} H _{0,25}	SiO _{1,17} C _{0,42} + 1,15 C _{livre}
P10	34,66	26,89	37,35	1,11	SiO _{1,36} C _{2,52} H _{0,89}	SiO _{1,36} C _{0,32} + 2,20 C _{livre}
P10H	37,93	25,37	35,51	1,20	SiO _{1,17} C _{2,19} H _{0,88}	SiO _{1,17} C _{0,41} + 1,78 C _{livre}
P15	43,86	22,06	34,06	0,02	SiO _{0,88} C _{1,82} H _{0,01}	SiO _{0,88} C _{0,56} + 1,26 C _{livre}
P15H	33,33	19,24	46,16	1,27	SiO _{1,01} C _{3,24} H _{1,06}	SiO _{1,01} C _{0,49} + 2,75 C _{livre}

^a Porcentagem em massa de Carbono e Hidrogênio foi medida por análise elementar CHN;

^b Teor de Silício foi calculado por medidas de FRX, por meio de curva analítica (SiC em C grafite);

^c Teor de Oxigênio foi calculado pela diferença a 100%, entre Si, C e H;

^d Porcentagem em massa de carbono livre, calculado pela quantidade de carbono livre em relação à quantidade de carbono total.

Observa-se que de 1000 para 1500°C o teor de carbono total em massa (%C) aumentou para o par D10/D15 e diminuiu para P10/P15. A mesma tendência foi observada para a quantidade estequiométrica de C_{livre}. O decréscimo no teor de carbono livre para a cerâmica P15 em relação à D15 está relacionado com a ocorrência da reação de carborredução (Equação 8), a qual ocorre mais pronunciadamente na cerâmica derivada de PMFV. O comportamento antagônico entre as cerâmicas derivadas de PMFV e DVDH quando pirolisadas a 1000 e 1500°C concorda com os resultados obtidos por espectroscopia Raman (sessão 4.3.2). Nessa análise verificou-se que a fase de C_{livre} tem maior suscetibilidade à reação de redução carbotérmica na amostra P10 em comparação com D10, acarretando em maior consumo de fase de carbono durante a pirólise para obtenção da cerâmica P15. É importante ressaltar que, mesmo com diminuição no teor de C_{livre} da cerâmica P10 para P15, a quantidade dessa fase é mais elevada nas cerâmicas derivadas de PMFV, do que nas derivadas de DVDH.

De modo geral observa-se diminuição nas porcentagens em massa de Si e O e aumento do teor de C e H após o tratamento químico com HF. A diminuição de Si e O é justificada pela Equação 11, a qual demonstra que ocorre o ataque químico a áreas ricas em ligações Si-O pelos íons fluoreto. De fato, vários estudos afirmam que ligações Si-C não são rompidas durante o processo, fazendo com que outros domínios dispersos na matriz cerâmica, como SiC, carbono livre e SiOC desorganizado praticamente não sejam alterados durante o tratamento com HF [45,59,63,69].

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si NMR)

A Figura 19 apresenta os espectros de ^{29}Si NMR de todas as cerâmicas de SiOC obtidas. Essa técnica permite detectar e quantificar as proporções entre os possíveis sítios de silício na amostra: SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 , conhecidos como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente [44,46,54]. Os espectros foram ajustados matematicamente pelo Software OriginPro 9.0, utilizando função gaussiana, testando o ajuste com diferentes números de bandas conforme a presença ou ausência de sinais no espectro. Os espectros ajustados estão apresentados no Anexo II.

A posição dos picos observados para cada uma das unidades foi aproximadamente: unidade M -5 ppm; C -15 ppm; D -32 ppm; T -68 ppm; e a unidade Q é composta de três componentes estruturais básicos: -92 ppm Q^2 (pode não estar presente); -103 ppm Q^3 e -112 ppm Q^4 [60]. A cerâmica P10 não revelou sinal após o tempo de análise e, desta forma, o correspondente espectro não foi apresentado.

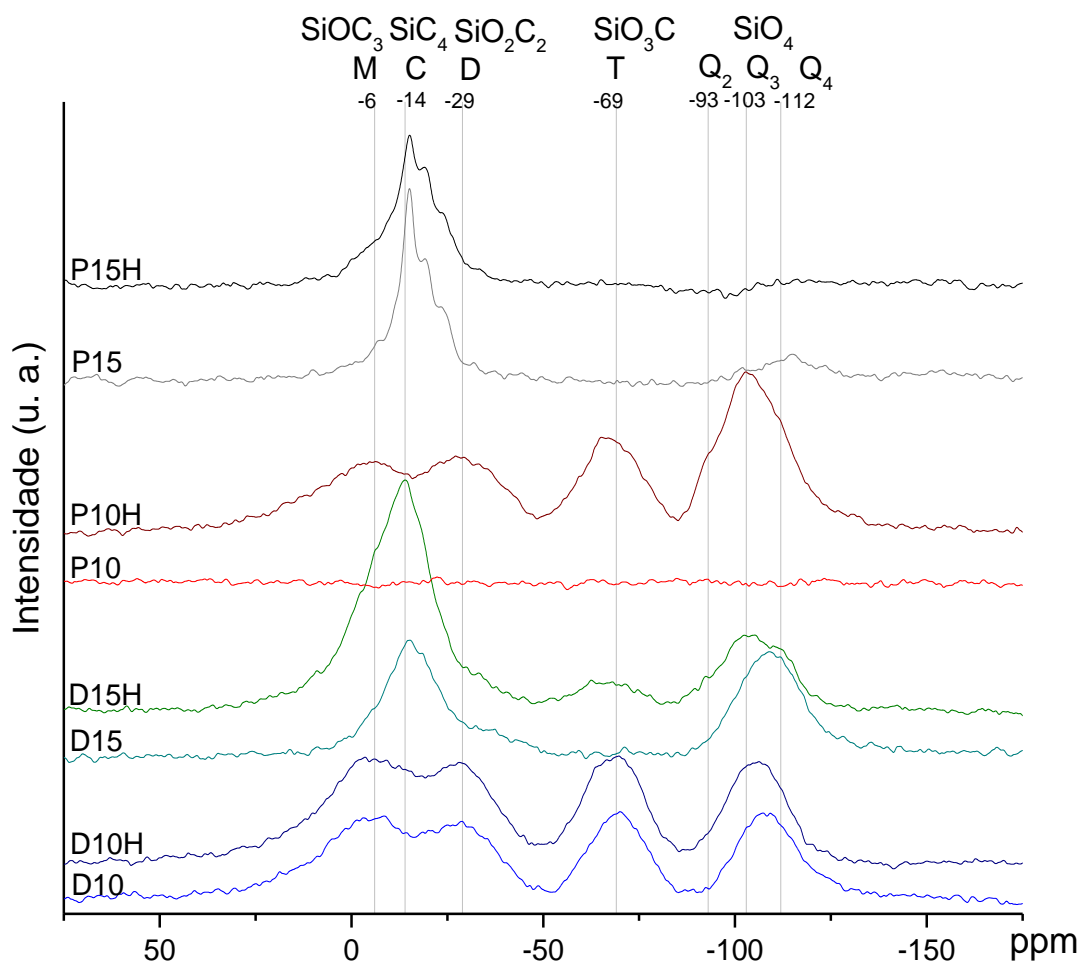


Figura 19: Espectros de ^{29}Si NMR dos materiais cerâmicos de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. (laser de excitação 532 nm, amostras em pó)

As amostras obtidas a 1000°C apresentaram maior quantidade de picos, sendo relacionados principalmente com os sítios SiOC_3 , SiO_2C_2 , SiO_3C e SiO_4 , enquanto as amostras obtidas a 1500°C revelaram notavelmente os picos relacionados com os sítios SiO_4 e SiC_4 . Os perfis diferentes evidenciaram a ocorrência da cristalização acentuada em temperaturas acima de 1200°C e, conseqüentemente, a segregação de fases nas matrizes cerâmicas. Até essa temperatura os sítios de silício estão distribuídos e se rearranjando aleatoriamente entre as unidades Q, T, D, M e C. Acima de 1200°C, quando a temperatura ultrapassa a temperatura de transição vítrea do material, a distribuição dos sítios de silício ocorre no sentido da formação dos sítios SiO_4 e SiC_4 [44].

As proporções entre os sítios de silício das amostras derivadas de DVDH e PMFV análogas foram diferentes, como mostra a Tabela 5. A 1000°C as amostras derivadas de DVDH apresentaram distribuição mais uniforme entre os diferentes sítios, enquanto a amostra derivada de PMFV obtida nessa temperatura (P10H) apresentou proporção predominante do sítio SiO₄ (82%). Para as amostras P10 e P10H era esperado obter uma proporção maior dos sítios de silício mais ricos em carbono (SiC₄, SiOC₃ e SiO₂C₂), uma vez que o precursor PMFV possui maior quantidade de carbono em relação ao DVDH. Uma possível explicação para esse comportamento é que o carbono contido no polímero tenha se transformado mais eficientemente em fase de carbono livre, que não está ligada a átomos de silício e, portanto, não é detectada pela análise de ²⁹Si NMR. Observando os espectros das amostras obtidas a 1500°C, é possível comprovar a hipótese anterior, uma vez que as amostras D15 e D15H (mais ricas em silício) apresentaram proporções mais equilibradas de sítios SiC₄ e SiO₄, em relação às amostras P15 e P15H (mais ricas em carbono), as quais exibiram quase majoritariamente sítios SiC₄.

Tabela 5: Proporção em mol e posição das bandas referentes aos sítios de silício dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

Unidade	C	M	D	T	Q
% Sítio (ppm)	SiC ₄	SiOC ₃	SiO ₂ C ₂	SiO ₃ C	SiO ₄
D10	-	39 (-5,6)	15 (-31,3)	22 (-69,3)	24 (-106,9)
D10H	-	39 (-6,2)	16 (-30,9)	24 (-68,2)	21 (-108,6)
D15	45 (-15,5)	-	7 (-36,3)	-	48 (-109,1)
D15H	72 (-12,2)	-	2 (-35,7)	5 (-66,3)	21 (-103,6)
P10	*	*	*	*	*
P10H	-	7 (-4,6)	5 (-31,0)	6 (-67,7)	82 (-108,2)
P15	71 (-15,7)	-	14 (-24,6)	-	15 (-114,7)
P15H	99 (-16,7)	1 (-2,0)	-	-	-

*A amostra P10 não revelou sinais detectáveis após a análise.

O efeito do tratamento com ácido fluorídrico sobre a extração de fases ricas em ligações Si-O também foi confirmado por esta técnica. Analisando os valores de porcentagem de cada sítio na Tabela 5, pode-se observar uma diminuição da proporção dos sítios SiO_4 para os pares D10/D10H, D15/D15H e P15/P15H. Além disso, a diminuição em amostras obtidas a 1500°C foi mais marcante, confirmando que as amostras sintetizadas em temperaturas mais altas são lixiviadas com maior eficiência devido à maior separação de fases durante o tratamento térmico [45,63].

4.4 POROSIDADE E MORFOLOGIA DOS MATERIAIS CERÂMICOS

4.4.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Na Figura 20 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para todas as amostras cerâmicas de SiOC sintetizadas. O formato das isotermas indica a presença de micro e mesoporos nos materiais. A presença de histerese (condensação capilar) em todos os materiais, exceto D15H, sugere a presença de mesoporos. As cerâmicas D15H e P15H apresentaram indicativo de microporosidade, pelo formato da isoterma de adsorção em baixas pressões relativas (aproximadamente entre P/P_0 entre 0 e 0,2). Nesta faixa de pressão relativa, a adsorção do gás aumenta mais pronunciadamente (inclinação da tangente), sugerindo que microporos estão sendo preenchidos [118,119].

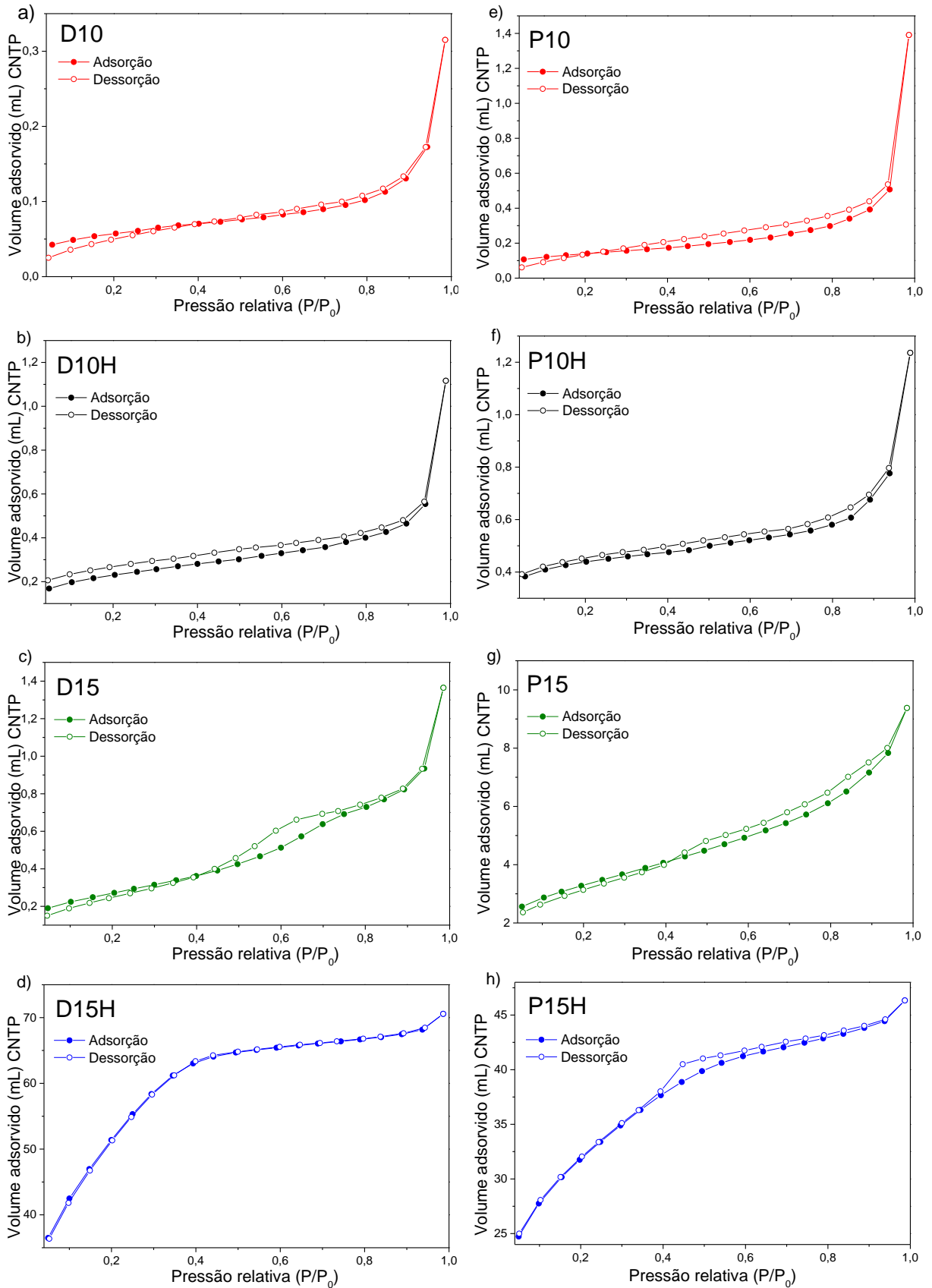


Figura 20: Isotermas de adsorção (símbolos sólidos) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 obtidas para os materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF. (degaseificação: 350°C, 4h; 77K, área transversal molecular 0,162 nm²).

As amostras cerâmicas obtidas a 1000°C (D10, D10H, P10 e P10H) apresentaram o que é chamado de histerese de baixa pressão (“*low pressure hysteresis*”), dada quando a divergência entre as isotermas de adsorção e dessorção se estende até baixas pressões, segundo definição da IUPAC [118,119]. Esse comportamento acontece especialmente em sistemas com microporos, pois a remoção de adsorvato residual só é possível quando a pressão já está bastante baixa [119]. Há três hipóteses para esse comportamento: inchaço de estrutura não-rígida, adsorção irreversível de moléculas do gás em poros (ou aberturas) com diâmetro similares ou interação química adsorvente-adsorvato irreversível [118,119].

As cerâmicas D15, P15 e P15H também exibiram histerese, sendo que esse aspecto não se estende a baixos valores de pressão relativa. Cada um desses materiais apresentou um tipo diferente de histerese, segundo a classificação da IUPAC [118,119]. Os diversos tipos de histerese acontecem devido aos diferentes tamanhos e, principalmente, formato de poros. A cerâmica D15 revelou histerese do tipo H2, que ocorre quando o tamanho e formato dos poros não são bem definidos, sendo provavelmente constituída de poros com abertura estreita e corpo largo (“*ink bottle shape*”). A amostra P15 exibiu histerese do tipo H3, originada por agregados e poros achatados. Finalmente, a amostra P15H apresentou histerese do tipo H4, que é similar ao tipo H3, associada a poros achatados mais estreitos, tendendo à microporosidade [118,119].

O material cerâmico D15H foi o único que não apresentou histerese no processo de adsorção e dessorção. Como foi mencionado, as características de alta adsorção de gás em baixas pressões relativas e alto volume de gás adsorvido indicam que o material exibe alta porosidade. O fato de não apresentar histerese não exclui a possibilidade de mesoporosidade na estrutura, apenas indica que a adsorção e dessorção de gás ocorrem por mecanismos semelhantes, não havendo condensação capilar durante o processo [119].

Para demonstrar quantitativamente estes comportamentos, na Tabela 6 são apresentados os valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos a partir das isotermas

de adsorção e dessorção de N_2 . De acordo com os dados da Tabela 6, as amostras derivadas de DVDH apresentaram menores valores de área específica do que as derivadas de PMFV. Conforme caracterizado previamente (Figura 10 e 11), o precursor PMFV apresentou menor densidade de reticulação e maior grau de empacotamento, o que permite maior mobilidade estrutural da rede polimérica. Assim, durante o tratamento térmico, as reações de rearranjo estrutural e liberação de orgânicos e organossilanos voláteis ocorrem em maior proporção, acarretando em considerável perda de massa e criação de porosidade ou rugosidade na cerâmica resultante. Desta forma, os diferentes valores de área específica obtidos para os dois conjuntos de cerâmicas (derivadas de DVDH e PMFV) estão em concordância com as estruturas moleculares dos respectivos polímeros precursores.

Tabela 6: Dados texturais de área específica (S_{BET}), volume (VMP) e diâmetro médio de poros (DMP) dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH e PMFV, a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento com HF, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Amostra	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	VMP ^b ($\times 10^{-3} cm^3 g^{-1}$)	DMP ^b (nm)
D10	1,1	2,4	3,3
D10H	2,9	5,0	3,3
D15	3,7	7,7	4,2
D15H	355,0	29,9	3,4
P10	4,8	20,1	3,3
P10H	10,1	9,4	3,3
P15	111,9	109,7	3,4
P15H	664,8	125,2	3,4

^a Área específica calculada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller) [104] na faixa P/P_0 de 0,05-0,30;

^b Volume e diâmetro médio de poros calculados pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) [105] usando a isoterma de dessorção.

Um aspecto interessante é que o diâmetro médio de poros quase não variou entre as amostras (~3,4 nm), independentemente do precursor, tratamento térmico ou tratamento químico. Porém, o volume médio de poros aumentou com o aumento da temperatura de pirólise,

passagem por tratamento químico e precursor com maior mobilidade estrutural e grupos orgânicos. Essas diferenças indicam que a porosidade e área específica aumentaram pela quantidade de poros, e não pelo tamanho médio destes.

O tratamento químico com HF proporcionou aumento de área específica em todos os casos, sendo de 3× para as amostras D10, 95× para D15, 2× para P10 e 6× para P15. Esse resultado concorda com os dados de ^{29}Si NMR (Seção 4.3.4), os quais mostraram diminuição mais pronunciada na porcentagem do sítio SiO_4 para as amostras pirolisadas a 1500°C após o tratamento com HF (Tabela 5). As amostras que apresentaram maior aumento foram as pirolisadas a 1500°C. Isso acontece devido à maior separação de fases durante o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas. Assim, domínios ricos em sílica ou ligações Si-O são maiores e mais bem definidos nessas amostras. Deste modo, os materiais cerâmicos que apresentaram maior porosidade foram as cerâmicas D15H e P15H. Além de apresentar microporosidade, essas amostras tiveram maior quantidade de gás nitrogênio adsorvida, sendo ~70 mL para a amostra D15H e ~45 mL para P15H, enquanto a cerâmica P15 apresentou <10 mL e as demais amostras <1,5 mL.

Outro comportamento que deve ser ressaltado é que, apesar de as cerâmicas obtidas a partir de PMFV apresentarem maiores valores de área específica, as cerâmicas derivadas de DVDH exibiram aumentos relativos mais pronunciados após tratamento com HF (3 e 95× para o sistema DVDH, em comparação com 2 e 6× para o sistema PMFV). Esse fato pode ser explicado devido à maior quantidade relativa de silício e oxigênio no precursor DVDH, comparado ao precursor PMFV (Tabela 4). Assim, durante o processo de separação de fases, as cerâmicas derivadas de DVDH apresentaram maior quantidade de domínios ricos em sílica ou em ligações Si-O e, conseqüentemente, mais suscetíveis ao ataque químico por HF (Tabela 5).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As Figura 21 e 22 apresentam as imagens de SEM da superfície de fratura das amostras cerâmicas derivadas de DVDH e PMFV, respectivamente. Todas as imagens foram adquiridas com a mesma ampliação (30 000 vezes), assim, todas estão na mesma escala para comparação. Durante a pirólise, fases cristalinas são formadas por separação de fases e/ou redução carbotérmica (Equações 7 e 8), as quais normalmente têm densidade 2-3 vezes maior que a densidade do respectivo polímero precursor, o que justifica as rachaduras observadas [54].

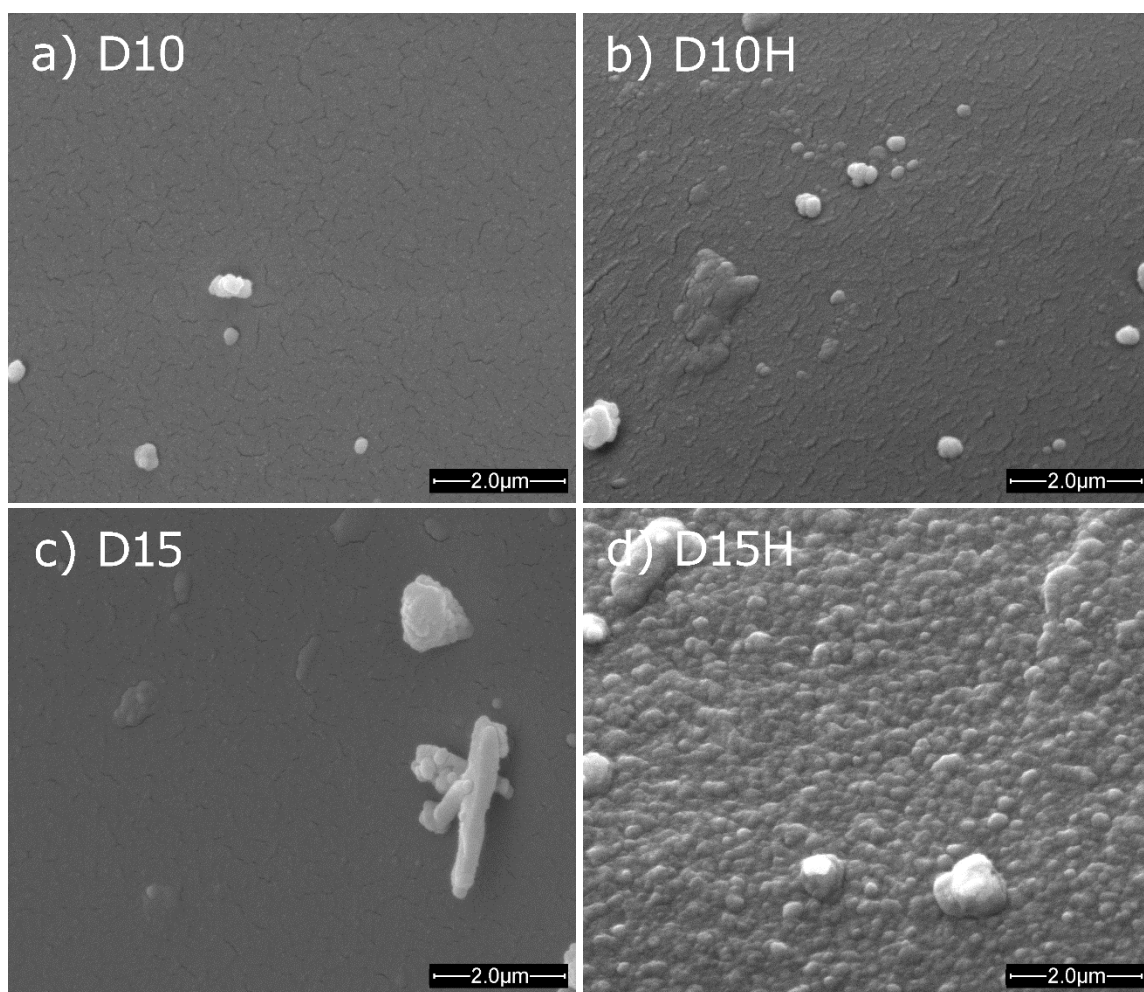


Figura 21: Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

As imagens das Figura 21b e 21d e Figura 22b e 22d mostraram que o tratamento químico foi mais eficiente para as amostras obtidas a 1500°C, devido à maior rugosidade da superfície de fratura em relação às obtidas a 1000°C. Esse comportamento ocorreu porque a 1500°C a separação de fases é mais pronunciada em relação a 1000°C, tornando os domínios de sílica mais suscetíveis ao ataque por HF, como explicado anteriormente. Nos materiais pirolisados a 1000°C, as ligações Si-C e Si-O são distribuídas aleatoriamente na matriz (como mostrado nos espectros de ^{29}Si NMR, Figura 19) e, deste modo, atuam como impedimento químico e físico para o ataque às áreas ricas em sílica [53,63].

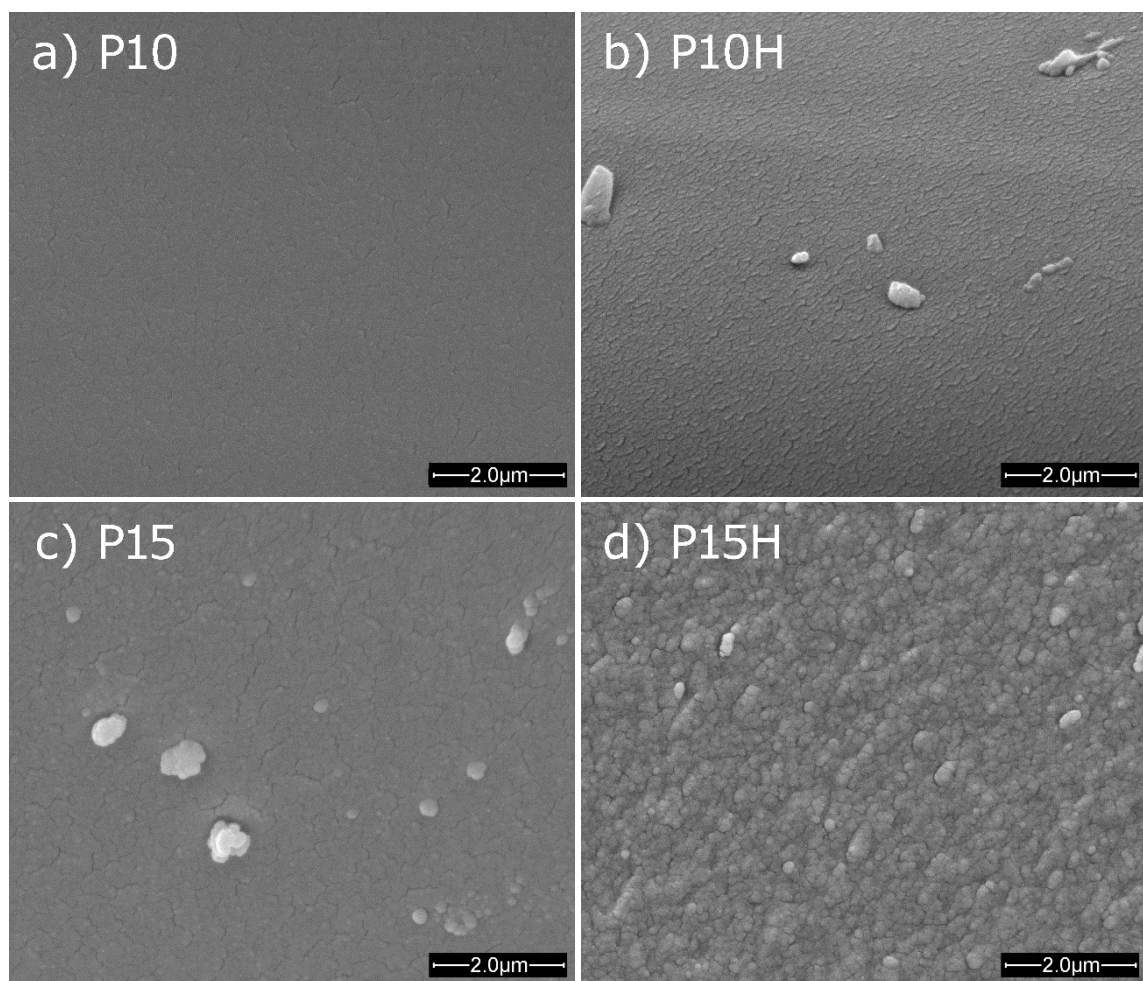


Figura 22: Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de PMFV, obtidos a 1000 e 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

Na escala de ampliação analisada, o tipo de precursor não promoveu alterações marcantes na morfologia das cerâmicas resultantes. Era esperado algum aspecto morfológico diferente entre as cerâmicas análogas, uma vez que os dois polímeros têm estruturas químicas distintas, que alteram a composição final e a cristalização de fases durante a pirólise. Por exemplo, uma composição com maior teor de silício e oxigênio aumenta a formação de domínios de SiO_2 , cuja cristalização promove criação de trincas na estrutura, uma vez que essa fase tem densidade cerca de duas vezes maior que a densidade do polímero precursor [120]. Por outro lado, a composição do precursor mais rica em carbono pode tanto favorecer a ocorrência da reação de redução carbotérmica, quanto aumentar a homogeneidade e tenacidade do material. Esses aspectos promovem efeitos antagônicos na morfologia dos materiais cerâmicos obtidos por pirólise. A redução carbotérmica provoca evolução de CO_2 e formação de fase de carvão de silício, que tem densidade 3 vezes maior que o precursor [120], ambos favorecendo formação de lacunas. Por outro lado, a presença de átomos tetravalentes na matriz cerâmica, como o carbono, minimiza a formação de trincas e rachaduras visíveis na estrutura externa do material [54,56].

As imagens de SEM também revelaram a formação de várias microestruturas de formato definido no interior dos materiais. As cerâmicas derivadas de DVDH apresentaram estruturas em microescala apenas após pirólise a 1000°C e tratamento com HF, ilustradas na Figura 23. Estas compreendem agregados esféricos em forma de camada (Figura 23a) ou dispersos na superfície (Figura 23b). As amostras derivadas de PMFV pirolisadas a 1000°C também revelaram agregados esféricos, mas em maior quantidade e diferentemente dispersos (Figura 24), em relação às amostras anteriores. De modo geral, as cerâmicas obtidas a 1000°C revelaram menor variedade de microestruturas, provavelmente pelo fato de a temperatura de pirólise não ser suficientemente alta para induzir efetivamente a cristalização de estruturas.

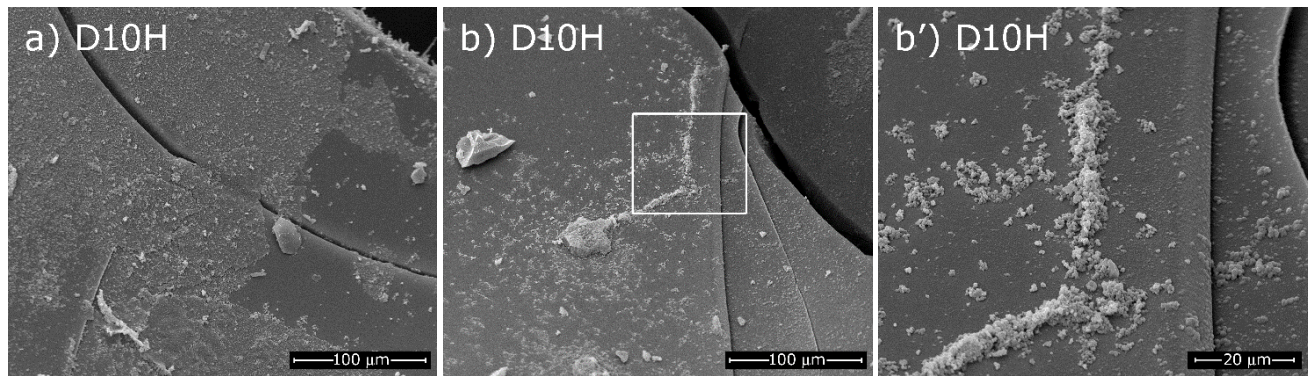


Figura 23: Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de DVDH, a 1000°C, após o tratamento com ácido fluorídrico. A imagem em (b') é uma ampliação da área delineada em (b).

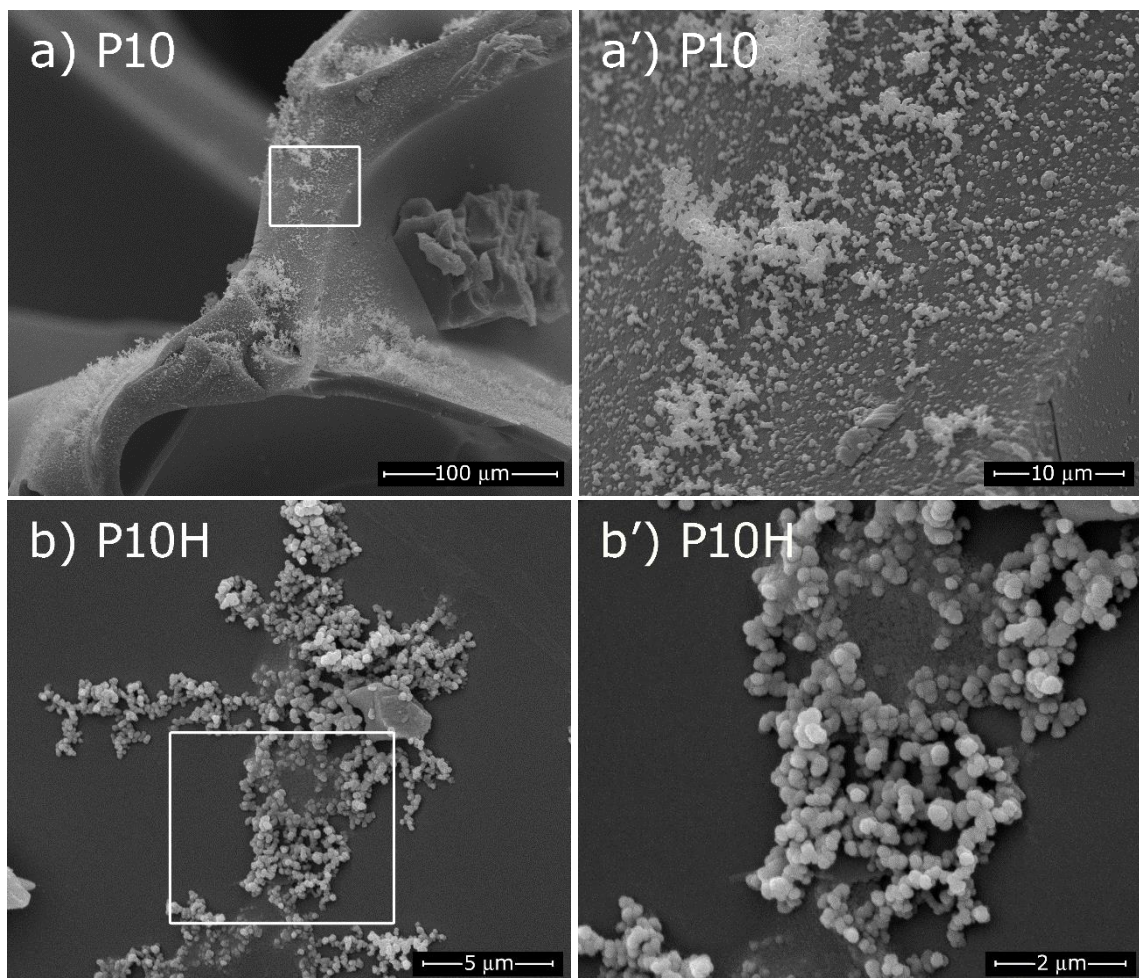


Figura 24: Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais de SiOC derivados de PMFV pirrolisados a 1000°C, com ausência (a) e presença (b) de tratamento químico com HF. As imagens em (a') e (b') são ampliações das áreas delineadas em (a) e (b).

As cerâmicas derivadas de PMFV obtidas em 1500°C exibiram diversos tipos de estruturas micrométricas, incluindo fios retos (tipo agulhas), fios curvos e enrolados, como mostra a Figura 25. Diversos trabalhos na literatura relatam a formação de estruturas com estes formatos em materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício ou similares, sendo geralmente constituídos de arranjos cristalinos de carbeto de silício ou nanotubos de carbono [1,56,70,121,122]. Deste modo, as cerâmicas derivadas de PMFV são mais propensas a formar tais estruturas durante a pirólise uma vez que o polímero PMFV apresenta grupos orgânicos laterais insaturados e volumosos (grupos fenil), cuja degradação incompleta resulta em maior quantidade de carbono residual. A presença de carbono na matriz cerâmica é fundamental tanto para organização em nanotubos de carbono, quanto como reagente na reação de carborredução (Equação 8) e formação de carbeto de silício. Ainda, durante a pirólise a atmosfera adquire característica redutora devido aos gases hidrocarbonetos gerados, contribuindo para a formação e crescimento dessas estruturas.

Os agregados observados na Figura 24b parecem estar fundidos com a matriz ou emergir dela. Essas estruturas podem ser constituídas de pontos (“*dots*”) de SiC, que podem ser criados no interior da matriz cerâmica durante a pirólise [123]. Os *dots* são o estágio inicial para a formação de fios de SiC [123], também denominados “*whiskers de SiC*” [121,123]. Estes são formados no interior da matriz cerâmica, os quais crescem em direção à superfície, justificando o aparecimento nas imagens de SEM.

Nas amostras P15 e P15H foram observados três tipos de morfologias para os fios produzidos, incluindo fios retos (Figura 25a), curvos (Figura 25d a 25f) e enrolados (Figura 25b e 25c). Os diferentes tipos de estruturas ocorrem separadamente ou juntos, como ilustrado na Figura 25c. As diferentes morfologias sugerem composições químicas distintas para as microestruturas. De fato, diversos arranjos e composições foram produzidos em matrizes cerâmicas derivadas de polímeros de silício, envolvendo nanotubos de

carbono (“*Multi Walled e Single Walled Carbon Nanotubes*” – MWCNT e SWCNT) [121], nanofios de SiC [56,123], nanofios do tipo núcleo-casca de SiC/SiO_x (“*core-shell nanowires*”) [70,124,125] e também nanotubos de carbono do tipo núcleo-casca MWCNT/nanodomínios de SiOC [126].

A princípio, qualquer uma dessas estruturas pode estar presente nas cerâmicas de oxicarbeto de silício sintetizadas neste trabalho. Para identificar os elementos presentes nas microestruturas, poderia ser utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) acoplada com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) [127,128], ou espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) [129,130]. Entretanto, a indisponibilidade destas técnicas, assim como, limitações quanto ao acesso aos métodos adequados de preparação destas amostras inviabilizou tal confirmação.

As agulhas observadas no interior da cerâmica P15 (Figura 25a e 25c) provavelmente são fios de carbeto de silício. Kahar, et al [127] obtiveram estruturas bastante similares aos fios retos mostrados na Figura 25a. Nesse trabalho os autores comprovaram a composição química das agulhas por EDX como sendo carbeto de silício, sendo que os nanofios apresentaram diâmetros entre 70 e 100 nm [127]. Adicionalmente, os nanofios de SiC que apresentaram terminações esféricas (como as ilustradas para P15 na Figura 25a) ainda não foram completamente formados [127].

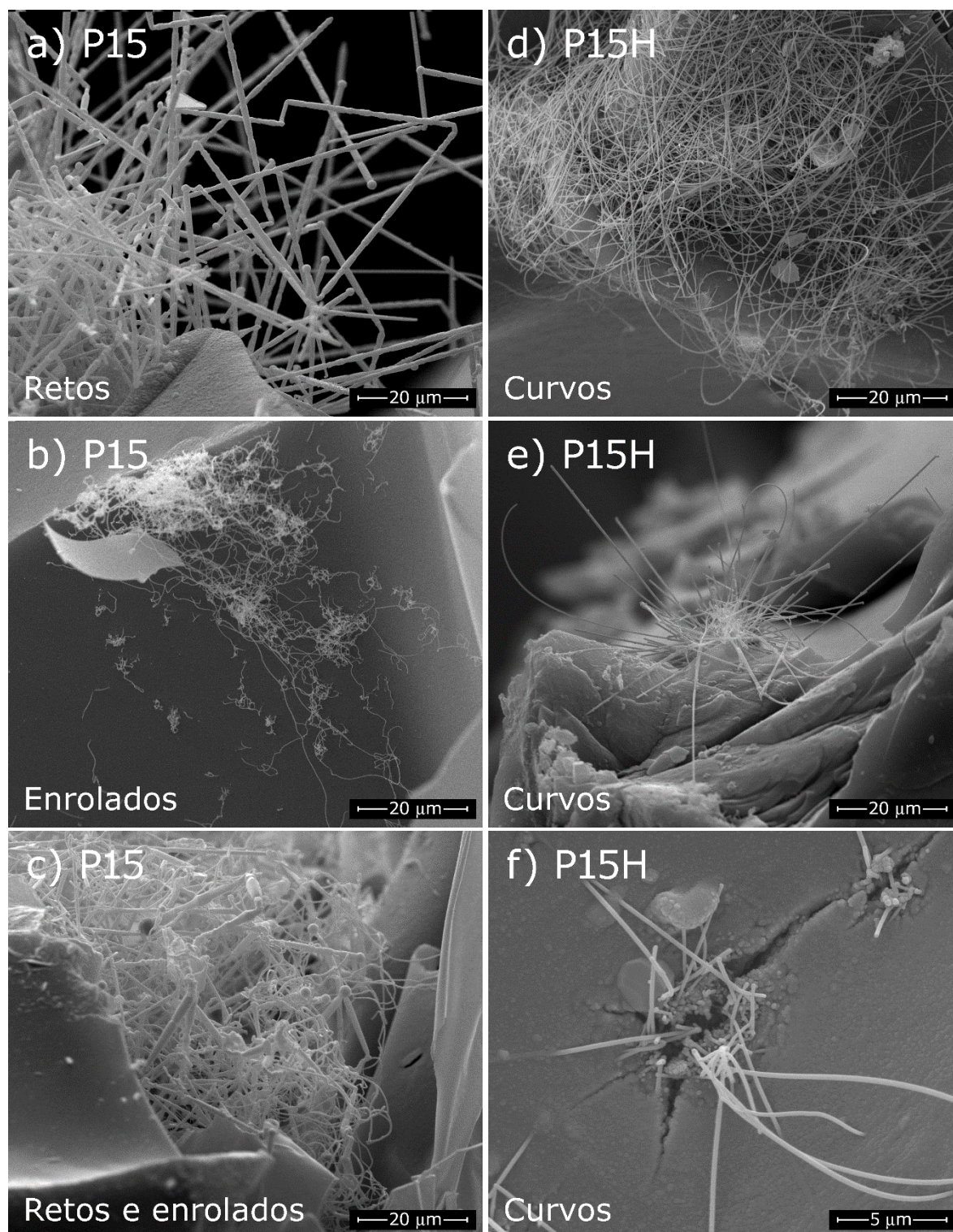


Figura 25: Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos de SiOC derivados de PMFV pirolisados a 1500°C, antes e após tratamento químico com HF. As imagens mostram diferentes tipos de estruturas formadas nos materiais: fios retos ou agulhas (a) e (c), fios enrolados (b) e (c) e fios curvos (d), (e) e (f).

Os fios enrolados e curvos observados nas amostras P15 e P15H (Figura 25b a 25f) podem tanto apresentar a mesma composição, quanto composições distintas. Embora apresentem morfologias visualmente distintas, o diâmetro médio determinado para cada morfologia exibiu valores próximos: 270 ± 76 nm para os fios curvos e 226 ± 76 nm para os fios enrolados. As faixas de diâmetros considerando o desvio das medidas se sobrepõem, sendo possível considerar que podem ter diâmetros idênticos. De fato, trabalhos na literatura relatam diâmetros médios entre 40 e 500 nm para fios de carbetto de silício [70,123,124,127,131]; e de nanotubos de carbono de múltiplas camadas com diâmetros atingindo até 200 nm [132].

4.4.2.1 Mecanismo de Crescimento de Fios de Carbetto de Silício

Existem diferentes mecanismos para a formação de nanotubos de carbono (CNT) e fios de SiC. Acredita-se que a formação de *whiskers* de SiC ocorra por meio de mecanismo vapor-sólido (VS) [123,124,125] e não requer a presença de gotícula de metal na terminação do fio para o crescimento [124,125]. Os fios de SiC cristalinos normalmente crescem ao longo da direção [111] (sinal de difração em $35,5^\circ$ (2θ)), a qual tem a menor energia de superfície.

O mecanismo exato que leva à formação de fios de SiC ainda não está completamente esclarecido. Há relatos na literatura apontando para as equações químicas parciais da reação de redução carbotérmica (Equações 9 e 10) como participantes do processo, juntamente com as reações expressas nas Equações 16 e 17 [56,124].



As espécies químicas responsáveis para a formação de *whiskers* de SiC consistem em SiO e CO, as quais são formadas primeiramente na redução carbotérmica (Equações 8, 9 e 10). A reação mostrada na Equação 16 ocorre apenas quando a pressão de CO₂ é muito baixa, o que é atingido pela reação exibida na Equação 17 [56,70,124]. Esse processo também consome carbono livre do material.

As reações envolvidas na formação de partículas, fios e *dots* de SiC são as mesmas. Entretanto, dependendo do estado físico dos reagentes, temperatura, sítios de nucleação e presença de cristais, os produtos assumem diferentes morfologias [123]. Deste modo, quando os reagentes SiO e CO estão em fase vapor, *whiskers* de SiC são formados, caso contrário, SiC particulado é obtido [56]. Condições de supersaturação desses gases afetam o mecanismo VS e favorecem a formação de *whiskers* de SiC, enquanto condições de baixa saturação resultam em menor proporção de *whiskers* e maior de partículas e grãos [56,125]. Essas condições podem também ocorrer no interior de poros da estrutura ou evoluindo da superfície, o que justifica a formação observada na Figura 25f. Outro aspecto essencial para o crescimento de *whiskers* de SiC é a presença de carbono no estado sólido, como a fase de carbono livre, por exemplo. Estudos demonstraram que fios de SiC não crescem na ausência desse componente, mesmo em condições favoráveis de evolução dos gases SiO e CO [56].

Adicionalmente, durante a etapa de resfriamento, após o processo de pirólise, outra reação pode ocorrer:



O ponto de fusão do carbetto de silício (SiC hexagonal 2830°C), é maior do que o da sílica (SiO₂ vítrea ou amorfa 1713°C). Deste modo, o carbetto de silício continua a solidificar

na forma cristalina do *whisker*, enquanto a sílica amorfa viscosa envolve o fio cristalino de SiC, formando a estrutura do tipo núcleo-casca $\text{SiC}_{(w)}\text{-SiO}_{2(\text{amorfo})}$ [70,124,125].

4.4.2.2 *Mecanismo de Crescimento de Nanotubos de Carbono*

Inicialmente, acreditava-se que a formação de nanotubos de carbono ocorria apenas com o auxílio de catalisadores metálicos, procedendo por mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) [121]. Esse mecanismo tem como característica a presença de uma gotícula metálica na terminação do CNT. Entretanto, a presença do metal afeta as propriedades e toxicidade dos nanotubos de carbono, limitando suas aplicações. Além disso, a remoção da gotícula de metal introduz defeitos e/ou contaminantes na estrutura do CNT [121]. Por outro lado, o crescimento de nanotubos de carbono na ausência de catalisador metálico foi reportado utilizando-se diversos outros tipos de catalisadores, tais como cerâmicas (Al_2O_3 , ZrO_2) [128], semicondutores (Si, SiC, Ge) [133,134], partículas de diamante nanométricas [135], substrato de carbono poroso puro ou nanopartículas de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) [121,136]. Takagi et al [137] propuseram que o papel do catalisador (de qualquer espécie) consiste em fornecer um molde para a formação da tampa carbônica hemisférica, onde acontece o crescimento do CNT efetivamente. Os moldes, neste caso, são constituídos de nanopartículas ou estruturas porosas com diâmetros e curvaturas apropriados.

Dentre os catalisadores não-metálicos mencionados, os que são razoáveis para a formação de CNT em cerâmicas de oxycarbeto de silício incluem partículas de SiC, SiO_2 nanoparticulado e substrato carbônico (proveniente da fase de C_{livre}). O mecanismo mais aceito de crescimento de CNT sem o auxílio de catalisador metálico é via vapor-líquido-sólido (VLS). Entretanto, dependendo do tipo do catalisador, esse mecanismo apresenta algumas inconsistências. Para o crescimento de CNT em nanopartículas de SiO_2 , não é conhecido se o

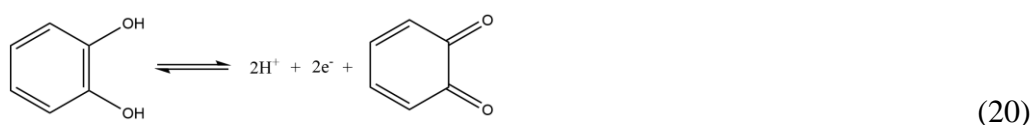
óxido é reduzido a carvão ou se o mesmo permanece estável durante o processo, mas para ambas as situações, o mecanismo VLS é aplicável [121]. Outra proposta para catálise por SiO_2 é via vapor-sólido-sólido (VSS), estudado por cálculos computacionais utilizando dinâmica molecular química-quântica [121]. Para outros catalisadores, tais como Si, SiC e C, várias proposições foram feitas, incluindo condensação de radicais livres (FRC – do inglês *Free Radical Condensate*) e mecanismo vapor-sólido superfície-sólido (VSSS) [121], ambos tentando explicar a formação da tampa hemisférica e nucleação.

4.5 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE PASTA CERÂMICA

4.5.1 Ensaios de Voltametria Cíclica (CV)

Para a investigação do desempenho voltamétrico dos eletrodos de pasta cerâmica foram selecionados dois analitos: ferrocianeto de potássio, como sonda eletroquímica, e catecol, como molécula teste. O íon ferrocianeto consiste em um centro metálico coordenado com seis ligantes monovalentes cianeto (CN^-), sendo que o ferro pode estar nos estados de oxidação 3+ ou 2+, como mostra a Equação 19. Ambas as espécies oxidada e reduzida podem efetuar reações de troca eletrônica rapidamente com um eletrodo de trabalho, de forma que o perfil voltamétrico é governado por difusão e pela equação de Nernst, caracterizando o sistema como *eletroquimicamente reversível* ou *nernstiniano* [138,139]. Assim, para esse composto, a corrente de pico pode ser descrita pela equação de Randles-Sevcik (Equação 15), ΔE_p tem valor de 0,059 V e i_{pa} e i_{pc} apresentam valores similares [107,140], sendo que esse sistema é utilizado como modelo em experimentos de voltametria cíclica, por apresentar comportamento ideal. Já o catecol pertence à classe dos fenóis e apresenta atividade eletroquímica pela possibilidade de ser oxidado, como representado na Equação 20, sendo selecionado como um sistema

eletroquímico não-ideal. A atividade eletroquímica apresentada por esse composto permite sua aplicação como antioxidante, antifúngico, antisséptico, revelador fotográfico, em formulação de corantes têxteis entre outros [141,142], sendo que sua detecção e quantificação é importante também nos efluentes desses produtos e processos.



O desempenho eletroquímico dos eletrodos preparados com os materiais cerâmicos de SiOC sintetizados foram comparados entre si, com eletrodo de pasta de grafite (eletrodo similar aos cerâmicos, preparado também com Nujol e contendo apenas carbono como material eletródico) e com eletrodo convencional de carbono vítreo. Para a interpretação dos resultados, foram considerados os valores de potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), diferença de potencial entre esses picos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e correntes de pico catódico e anódico (i_{pc} e i_{pa}), obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.

A diferença de potencial entre os picos anódico e catódico diz respeito sobre a reversibilidade redox da reação que ocorre no sistema. Quando o voltamograma cíclico para um analito específico apresenta ambos os picos de redução (catódico) e de oxidação (anódico) e estes exibem valor de ΔE_p igual a $0,059/n$ em Volts (n é o número de elétrons envolvidos na reação redox), o sistema em questão caracteriza-se como sendo reversível [107,88,140,143]. Quando um sistema apresenta ambos os picos, porém a diferença de potencial é maior do que $0,059/n$ V, pode-se dizer que o sistema é quasi-reversível [140,143]. A separação entre os

picos anódico e catódico está relacionada à cinética de transferência eletrônica, sendo que uma troca mais lenta de elétrons entre as espécies redox e o eletrodo de trabalho é caracterizada por maior separação entre os potenciais de pico, e vice-versa [140].

As correntes de pico catódico e anódico são relacionadas com a detectabilidade de um analito específico pelo eletrodo de trabalho empregado. É importante ressaltar que o parâmetro aqui discutido não é *sensibilidade*, mas *detectabilidade*. Não é possível inferir sobre a sensibilidade dos eletrodos a partir de experimentos de voltametria cíclica em uma única concentração da espécie eletroativa. Isso porque a sensibilidade está relacionada com a variação do sinal analítico em função da variação de concentração do analito sendo, portanto, a inclinação da curva analítica [106]. Deste modo, os resultados foram analisados e discutidos em termos de detectabilidade: se o analito, em determinada concentração, é detectado mais eficientemente pelos vários eletrodos de trabalho, sendo que quanto maior a intensidade de corrente de pico, maior a detectabilidade do analito.

A Figura 26 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos à base de cerâmica de oxycarbeto de silício frente à detecção de ferrocianeto de potássio e catecol, juntamente com a comparação destes com eletrodos de pasta de grafite e de carbono vítreo convencional. As reações de oxidação e redução do ferrocianeto de potássio e catecol estão representadas nas Equações 19 e 20, respectivamente. Os valores de potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), diferença de potencial entre esses picos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e intensidades de corrente de pico catódico e anódico (i_{pc} e i_{pa}) estão apresentados na Tabela 7.

Semelhantemente ao perfil voltamétrico dos eletrodos de carbono vítreo e pasta de grafite, os eletrodos de pasta cerâmica apresentaram comportamento quasi-reversível [140,143] para os dois analitos. Os voltamogramas obtidos com os materiais cerâmicos apresentaram ambos os picos de redução e de oxidação, com ΔE_p variando entre 0,10 e 0,13 V para detecção de catecol e entre 0,11 e 0,24 V para detecção de ferrocianeto de potássio (Tabela 7).

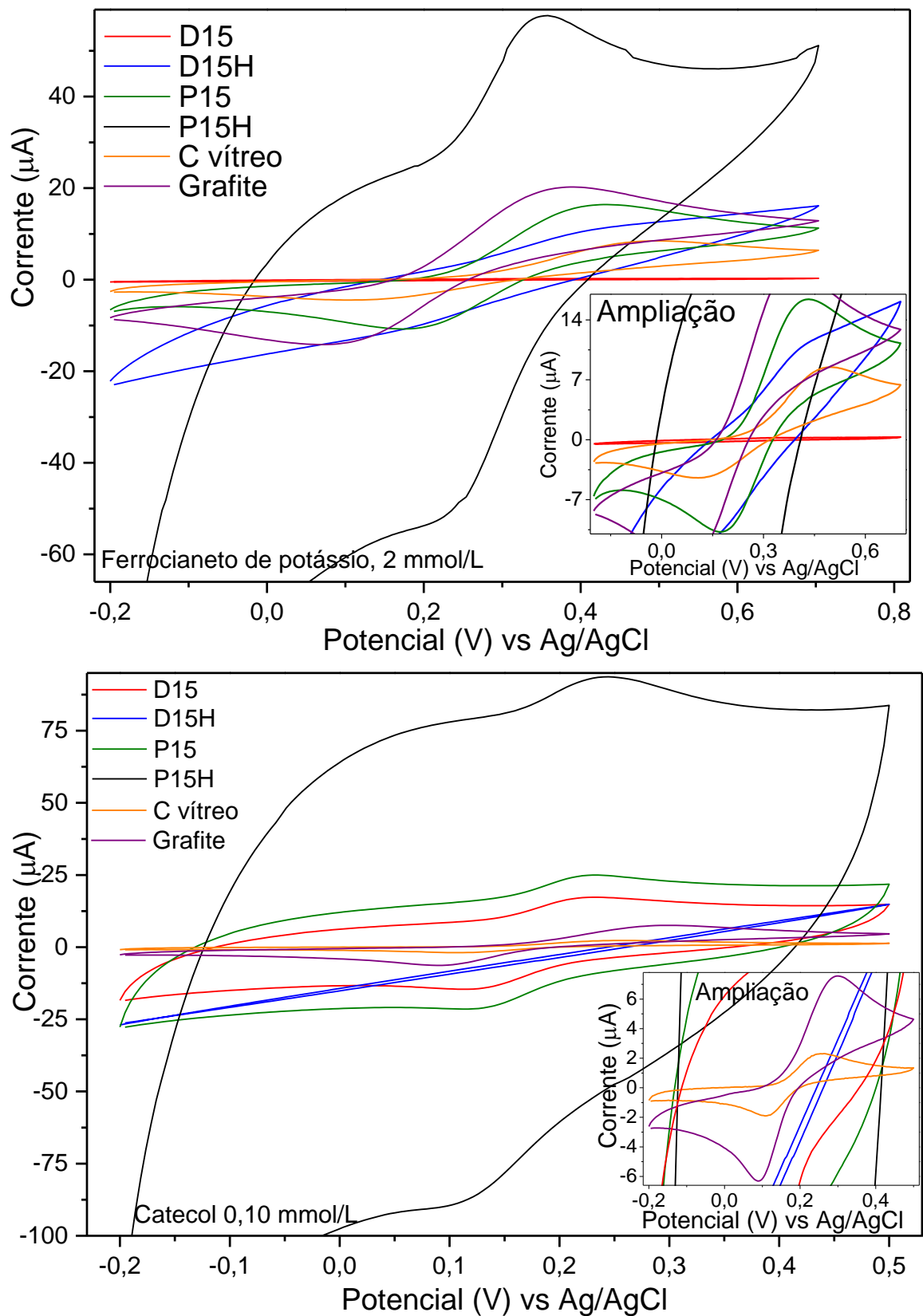


Figura 26: Voltamogramas cíclicos para detecção de ferrocianeto de potássio e catecol com eletrodos de pasta cerâmica preparados com as cerâmicas derivadas de DVDH e PMFV, a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF. (Pasta cerâmica/nujol 80:20; referência Ag/AgCl, auxiliar fio de platina; velocidade de varredura 50 mV/s; catecol 0,1 mM, tampão fosfato 0,1M pH 7,0; 2º ciclo).

Tanto na análise voltamétrica para catecol quanto para ferrocianeto de potássio os valores de ΔE_p foram inferiores em comparação aos eletrodos de carbono vítreo e pasta de grafite (Tabela 7). Este resultado sugere que a cinética de transferência eletrônica durante a reação de oxirredução para ambos os analitos foi mais rápida na superfície dos eletrodos de pasta cerâmica em relação aos eletrodos de carbono. Entre os eletrodos preparados com os materiais cerâmicos de SiOC, os que apresentaram menor ΔE_p em geral foram as amostras D15 e P15H (Tabela 7).

Tabela 7: Potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), diferença de potencial entre os picos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e intensidade de corrente de pico catódico e anódico (i_{pc} e i_{pa}) para os eletrodos de pasta preparados com cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF e comparação com eletrodos de pasta de grafite e carbono vítreo.

Eletrodo	Catecol					Ferrocianeto de Potássio				
	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (V)	i_{pc} (μ A)	i_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (V)	i_{pc} (μ A)	i_{pa} (μ A)
C vítreo	0,11	0,25	0,14	1,85	1,71	0,12	0,49	0,37	3,73	4,81
Grafite	0,09	0,30	0,21	6,01	5,28	*	*	*	*	*
D15	0,12	0,23	0,11	6,82	6,39	0,26	0,37	0,11	0,01	0,00
D15H	-	-	-	-	-	0,18	0,40	0,23	2,15	2,61
P15	0,12	0,23	0,10	7,91	7,27	0,18	0,42	0,24	10,39	11,04
P15H	0,12	0,24	0,13	13,56	12,59	0,24	0,35	0,11	19,70	24,54

O eletrodo com D15H não originou picos de oxidação e redução, não sendo possível extrair os dados voltamétricos para essa amostra.

* O eletrodo de pasta de grafite não foi refeito com ferrocianeto de potássio pela indisponibilidade de configuração da cela eletroquímica idêntica às demais amostras desse conjunto, impossibilitando comparação entre os valores.

Com relação às intensidades de corrente de pico, os eletrodos apresentaram resultados ligeiramente diferentes considerando os dois analitos investigados. Para o catecol, todos os eletrodos de pasta cerâmica preparados apresentaram maiores valores de i_{pc} e i_{pa} em comparação com os eletrodos de carbono vítreo e pasta de grafite. Entretanto, para detecção de ferrocianeto

de potássio, os eletrodos confeccionados com as amostras D15 e D15H revelaram menores valores para i_{pa} e i_{pc} , enquanto aqueles constituídos de P15 e P15H apresentaram valores maiores em comparação ao eletrodo de carbono vítreo. Maiores valores de corrente de pico, como os obtidos pelos materiais cerâmicos P15 e P15H, indicam maior detectabilidade desses eletrodos para as espécies eletroativas avaliadas.

De acordo com a Figura 26, dois eletrodos preparados com D15 e D15H apresentaram sinal contínuo linear, com ausência dos picos anódico e catódico, para detecção de ferrocianeto de potássio e catecol, respectivamente. As pastas foram reproduzidas, obtendo sempre o mesmo resultado, com ausência de sinal analítico. Essa tendência pode estar relacionada com a molhabilidade da pasta pela solução da cela eletroquímica, devido à hidrofobicidade do material cerâmico, como mencionado no procedimento experimental. Desta forma, o analito presente na solução não alcança a superfície do eletrodo para efetuar as reações de troca eletrônica, as quais dão origem aos picos de oxidação e redução. Medidas de ângulo de contato da superfície do eletrodo com solução aquosa foram conduzidas e são apresentadas mais a frente para comprovar essa hipótese.

As cerâmicas obtidas a 1000°C também foram investigadas quanto à utilização como materiais eletródicos para detecção de catecol. Os resultados obtidos após a varredura de potencial para estas amostras estão ilustrados na Figura 27.

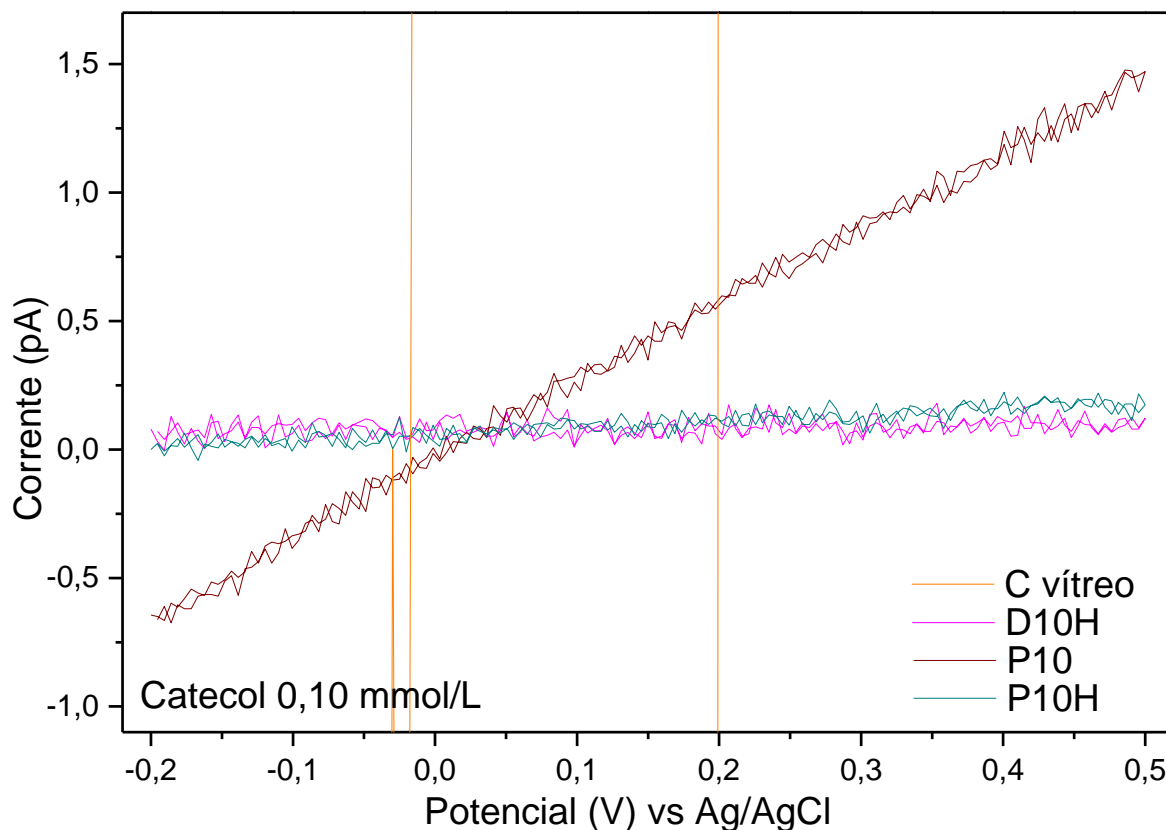


Figura 27: Resultados obtidos após varredura de potencial para detecção de catecol, para cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV obtidas a 1000°C, com e sem tratamento químico com HF. (Pasta cerâmica:nujol 80:20; referência Ag/AgCl, auxiliar fio de platina; velocidade de varredura 50 mV/s; catecol 0,1 mM, tampão fosfato 0,1 M, pH 7,0).

Todas as amostras obtidas a 1000°C apresentaram perfil idêntico, com amplitude demasiadamente baixa, bastante ruído e ausência de picos. A princípio essas características podem indicar falta de conexão entre alguma parte do sistema, porém as conexões foram verificadas durante a realização dos experimentos e a resposta da análise foi semelhante em todas as repetições. Ainda, fazendo a análise consecutivamente com eletrodo de carbono vítreo, trocando-se apenas a conexão com garra do eletrodo de trabalho, a resposta para ambos os eletrodos foi semelhante em todas as repetições.

4.5.2 Área Eletroativa dos Eletrodos de Pasta Cerâmica

A área eletroativa dos eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pastas cerâmicas foi calculada para auxiliar na interpretação do aumento de corrente observado com relação ao eletrodo de carbono vítreo e após o tratamento químico com HF (Tabela 7). Esse parâmetro também seria utilizado para avaliar o desempenho voltamétrico das cerâmicas derivadas de PMFV em comparação com as derivadas de DVDH. Entretanto, os ensaios realizados com os eletrodos preparados com as cerâmicas D15 e D15H não apresentaram picos de oxidação e de redução bem definidos, impossibilitando a medida das respectivas correntes de pico, necessárias para o cálculo da área eletroativa.

A Figura 28 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos variando a velocidade de varredura para os eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pasta cerâmica com os materiais P15 e P15H, juntamente com os respectivos gráficos de i_{pa} vs $v^{1/2}$. A Tabela 8 apresenta os valores de área eletroativa calculados por meio da equação de Randles-Sevcik (Equação 15), utilizando o coeficiente angular dos gráficos de i_{pa} vs $v^{1/2}$ de cada um dos eletrodos.

Para interpretar esses resultados, foram comparados os resultados de corrente de pico anódico (i_{pa}) para detecção de ferrocianeto de potássio (Tabela 7) com os dados de área eletroativa dos eletrodos (Tabela 8), uma vez que ambos os experimentos são relacionados ao mesmo analito.

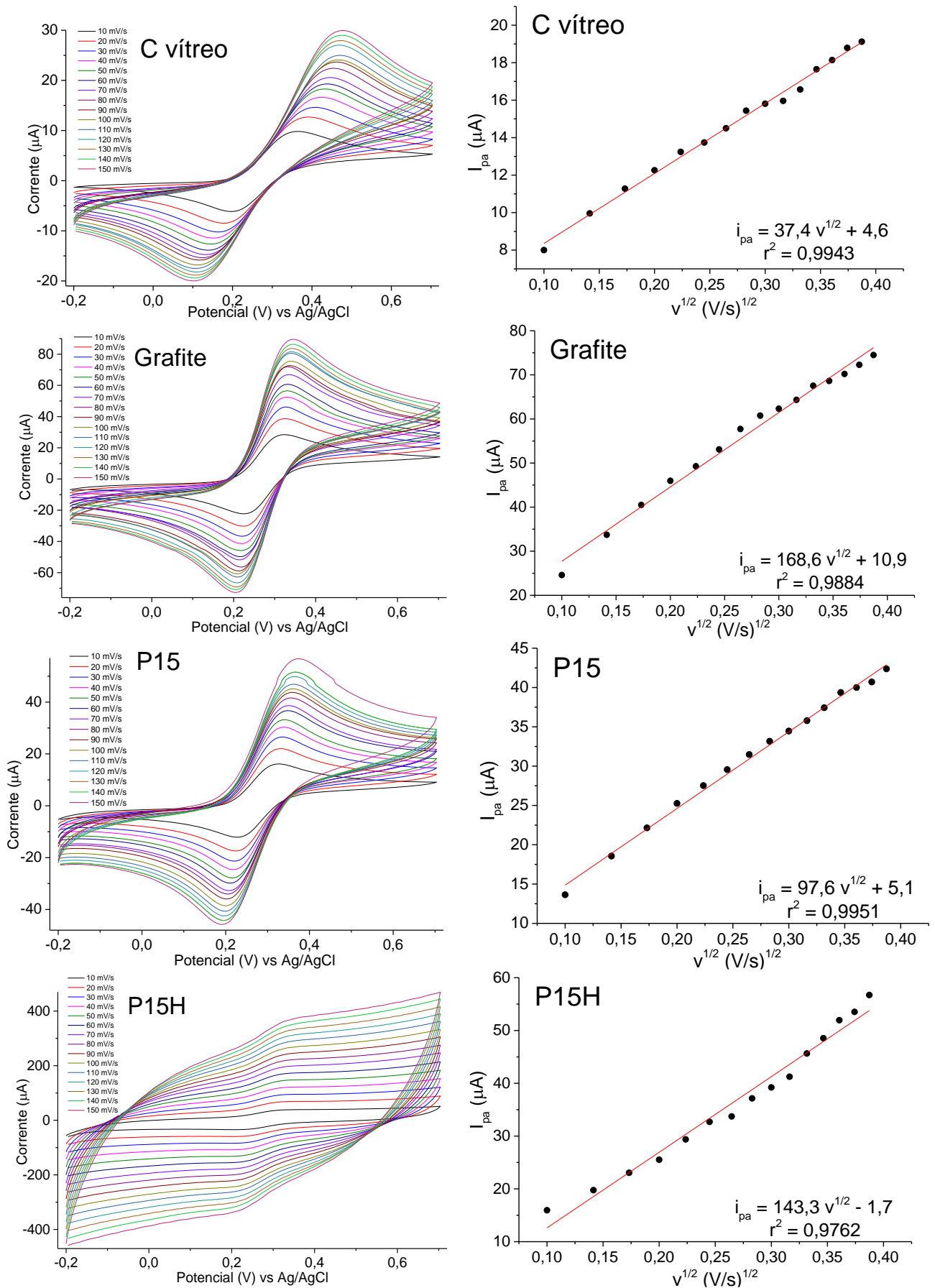


Figura 28: Relação i_{pa} vs $v^{1/2}$ para os eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pasta cerâmica preparados com cerâmicas de SiOC derivadas de PMFV, obtidas a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

Com relação à comparação com o eletrodo de carbono vítreo, o aumento de corrente de pico pode ser devido a efeito de aumento de área eletroativa, uma vez que ambos os parâmetros aumentam para os eletrodos de pasta cerâmica em relação ao carbono vítreo.

Tabela 8: Valores de área eletroativa dos eletrodos de carbono vítreo, pasta de grafite e pasta cerâmica com os materiais derivados de PMFV a 1500°C, com e sem tratamento químico com HF.

Eletrodo	Área eletroativa (cm²)
C vítreo	0,010
Grafite	0,045
P15	0,026
P15H	0,039

O eletrodo de pasta cerâmica P15H revelou aumento de área eletroativa após tratamento com ácido fluorídrico. Esse resultado justifica o aumento de corrente de pico observado para o eletrodo P15H em relação ao P15. Aumento de área eletroativa se deve à criação de sítios eletroativos, que são áreas ou pontos na superfície do material eletródico nos quais é possível efetuar troca eletrônica do analito. Na obtenção da cerâmica P15H a partir da P15, o aumento de área eletroativa pode ter ocorrido tanto pelo aumento de área específica, quanto pela exposição de domínios condutores na superfície do material cerâmico após o tratamento químico com HF.

4.5.3 Molhabilidade da Superfície dos Eletrodos de Pasta Cerâmica

Buscando elucidar o desempenho insatisfatório dos eletrodos preparados com as cerâmicas D15 e D15H, foram realizadas medidas de ângulo de contato da solução aquosa na

superfície dos eletrodos de trabalho. A Figura 29 mostra as fotos obtidas nos ensaios de molhabilidade considerando os eletrodos de pastas cerâmicas, carbono vítreo e pasta com grafite, incluindo o delineamento da gota aquosa e medida do ângulo de contato. Quanto mais agudo o ângulo formado entre as interfaces líquido/eletrodo e líquido/ar, maior a afinidade do eletrodo com a solução, enquanto que para ângulos mais obtusos a afinidade do eletrodo com a solução diminui. A primeira situação é obtida normalmente para materiais que exibem características hidrofílicas, enquanto a segunda para materiais mais hidrofóbicos.

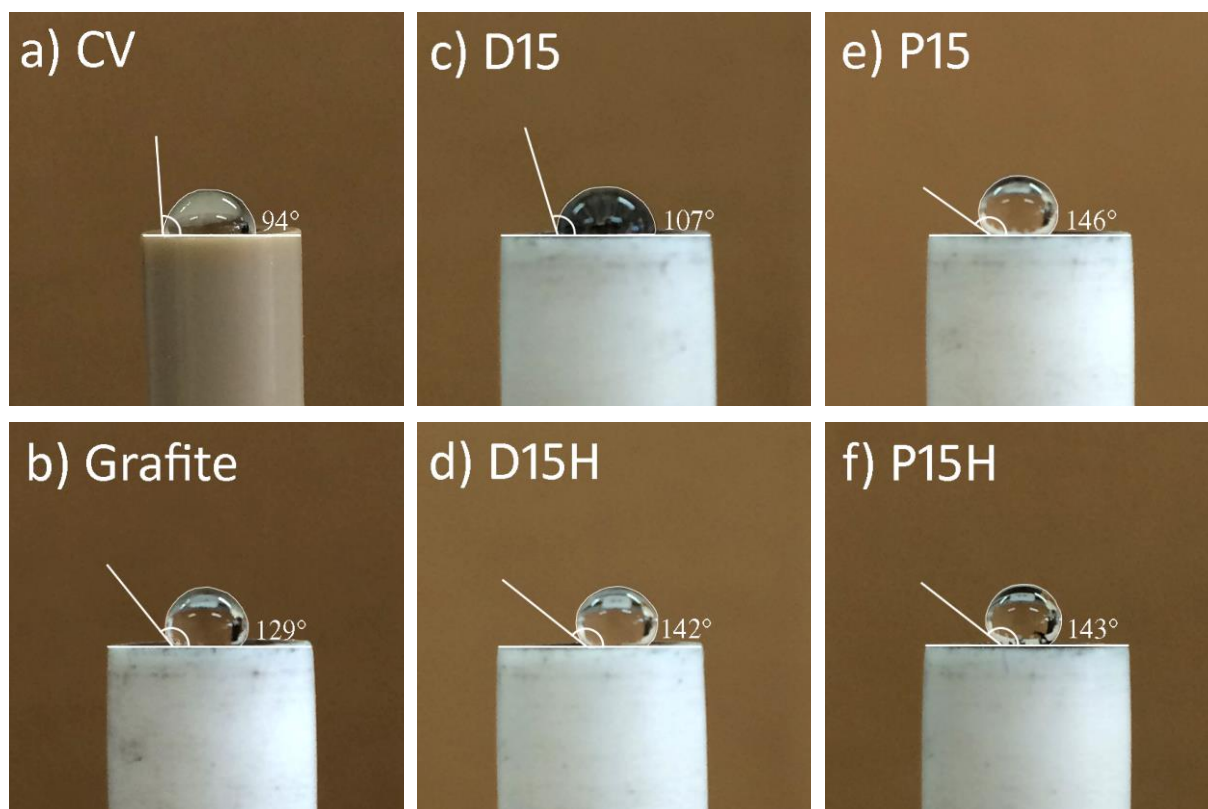


Figura 29: Fotos da gota de solução aquosa de tampão fosfato na superfície dos eletrodos de carbono vítreo (a), pasta de grafite (b) e cerâmicas de SiOC derivadas de DVDH e PMFV, obtidas a 1500°C (c), (d), (e) e (f).

As fotos mostraram que os eletrodos preparados com as cerâmicas D15 e D15H apresentaram afinidade com a solução aquosa maior ou muito próxima aos eletrodos com as cerâmicas P15 e P15H. Esse resultado se opõe ao desempenho voltamétrico inferior das

cerâmicas derivadas de DVDH (Figura 26 e Tabela 7), uma vez que a maior hidrofiliabilidade possibilitaria maior contato da superfície do eletrodo com a solução, o que permitiria troca de elétrons mais eficiente na interface, resultando em melhor desempenho eletroquímico.

Uma possível explicação para o resultado obtido é a presença de maior quantidade de ligações Si-O nas cerâmicas D15 e D15H, em comparação com P15 e P15H (^{29}Si NMR, Tabela 5; e análise elementar, Tabela 4). A ligação Si-O tem caráter mais iônico em comparação com as ligações Si-C e C-C, possibilitando maior interação com as moléculas iônicas do solvente. Ainda, os átomos de oxigênio permanecem com dois pares de elétrons não-ligados, proporcionando caráter iônico ainda mais pronunciado e, conseqüentemente, maior solvatação e molhabilidade do material. Além disso, a presença de maior proporção de ligações Si-O nessas cerâmicas desfavorece a condução elétrica.

Deste modo, a propriedade física de molhabilidade não é o parâmetro determinante para justificar as diferenças observadas nos estudos voltamétricos. Portanto, pode-se concluir que as diferentes respostas eletroquímicas se devem essencialmente à estrutura química e composição dos materiais cerâmicos.

4.5.4 Correlação entre Estrutura Química e Desempenho Voltamétrico das Cerâmicas

As cerâmicas derivadas dos polímeros DVDH e PMFV revelaram comportamentos voltamétricos distintos devido às diferentes microestruturas desenvolvidas de acordo com a composição e estrutura química dos precursores poliméricos. O precursor DVDH tem menor razão (em mol) C/Si e maior razão O/Si na sua composição ($\text{SiO}_{0,79}\text{C}_{1,35}\text{H}_{3,79}$) em comparação com o polímero PMFV ($\text{SiO}_{0,19}\text{C}_{2,52}\text{H}_{4,70}$; Tabela 4). Estas diferenças fazem com que as reações de separação de fases e carborredução (Equações 7 e 8) ocorram em diferentes extensões

durante a pirólise de cada um dos polímeros [47], originando alterações na composição e estrutura das cerâmicas resultantes.

O perfil obtido para os eletrodos confeccionados com as cerâmicas de SiOC obtidas a 1000°C (Figura 27) indica que, independente do precursor ou tratamento químico com HF, os eletrodos são muito resistivos, impedindo a passagem de corrente pelo sistema ou troca eletrônica na superfície, o que impossibilita o uso destas cerâmicas como materiais eletródicos.

O comportamento resistivo apresentado pelos os materiais obtidos a 1000°C concordou com os respectivos resultados de caracterização estrutural. Os difratogramas de raios X dessas amostras (Figura 17) apresentaram perfil compatível com materiais mais amorfos, com sinais pouco intensos de carbono grafite e ausência de sinais referentes a SiC. A fase condutora de carbono livre, embora presente, foi caracterizada como mais desorganizada e com cristalitos menores (espectroscopia Raman, Tabela 3), em comparação com as cerâmicas obtidas a 1500°C. Ainda, os sítios de silício nas cerâmicas a 1000°C estão distribuídos mais uniformemente na matriz, sendo que apresentaram maior quantidade daqueles contendo ligações mistas SiOC₃, SiO₂C₂ e SiOC₃ (amostras D10 e D10H) e do sítio SiO₄ (amostra P10H). As ligações químicas mistas presentes na parte amorfa da matriz cerâmica compreendem domínios com baixa condução elétrica, os quais influenciam negativamente a passagem de elétrons [1]. Além disso, essas cerâmicas apresentaram menores valores de área específica (Tabela 6) o que, aliado com as demais informações estruturais, provavelmente sugerem que também apresentam menores valores de áreas eletroativas quando comparadas às cerâmicas obtidas a 1500°C, mesmo após o tratamento químico com HF.

Por outro lado, os materiais cerâmicos de SiOC obtidos a 1500°C revelaram características de estrutura química mais adequadas considerando futura aplicação como materiais eletródicos em relação àqueles obtidos a 1000°C. De modo geral, a 1500°C os materiais exibiram maior cristalinidade (Sessão 4.3.1), domínios de carbono maiores e mais

ordenados (Sessão 4.3.2), assim como quantidade mais elevada de carbono livre (Sessão 4.3.3), sítios de silício mais ricos em ligações Si-C (Sessão 4.3.4), maior porosidade especialmente quando aliado ao tratamento químico com HF (Sessão 4.4.1) e especificamente no interior da cerâmica derivada de PMFV, formações estruturais provavelmente condutoras e/ou semicondutoras (Sessão 4.4.2).

Os materiais cerâmicos derivados de DVDH obtidos a 1500°C apresentaram maior quantidade dos sítios de silício ricos em oxigênio, SiO_2C_2 , SiO_3C e SiO_4 (^{29}Si NMR, Tabela 5) e domínios de carbono livre menores e menos ordenados no interior da matriz cerâmica (Espectroscopia Raman, Tabela 3), em comparação com os derivados de PMFV. Esses dois aspectos interferiram negativamente na condução elétrica do material cerâmico de SiOC (Tabela 7) proporcionando quantidade insuficiente ou não-interligada de fases condutoras na amostra (por exemplo fases de C_{livre} e/ou SiC), ou devido a isolamento das fases condutoras por domínios isolantes no interior da matriz. Os sítios de silício ricos em oxigênio não exibem boa condutividade elétrica, enquanto a presença de fase de carbono livre menos ordenada resulta em condução eletrônica menos efetiva através do material cerâmico.

Em contraste, as cerâmicas derivadas de PMFV obtidas a 1500°C exibiram maior quantidade do sítio SiC_4 (^{29}Si NMR, Tabela 5), domínios de SiC mais definidos e cristalinos (XRD, Figura 17) e domínios de carbono livre maiores e mais ordenados (espectroscopia Raman, Tabela 3) e presença de microestruturas de morfologias distintas (SEM, Figura 25). Tais características estruturais contribuíram positivamente para o processo de condução elétrica, justificando as melhores respostas voltamétricas para as cerâmicas derivadas de PMFV pirolisadas a 1500°C. A quantidade menor dos sítios de silício ricos em oxigênio, que dificultam a passagem de elétrons, juntamente com carbeto de silício, que tem caráter semi-condutor, presente em maior proporção nestes materiais pode auxiliar na condução elétrica. Os domínios de carbono maiores e mais organizados promoveram a

passagem eletrônica com maior efetividade no interior da matriz cerâmica. Ainda, ambas as amostras P15 e P15H, as quais apresentaram microestruturas no interior da matriz cerâmica, revelaram melhor desempenho voltamétrico frente à detecção dos analitos. Esse resultado sugere também que as microestruturas observadas nas cerâmicas P15 e P15H provavelmente são constituídas de SiC, CNT organizados ou nos primeiros estágios de formação mas contendo domínios ricos em ligações Si-C e/ou Csp², conferindo à estrutura caráter semicondutor e condutor, respectivamente.

Finalmente, com relação ao tratamento químico com ácido fluorídrico, foi verificado aumento de área específica em todos os materiais cerâmicos de oxicarbeto de silício. Elevada área específica não necessariamente implica em valor elevado de área eletroativa. Entretanto, neste caso, a porosidade é obtida pela remoção de domínios de características isolantes, que influenciam negativamente o processo de condução eletrônica, como sílica e outros domínios ricos em ligações Si-O. De fato, o eletrodo preparado com a cerâmica P15H apresentou aumento de área eletroativa de 1,5× após o tratamento com ácido fluorídrico (Tabela 8) e também aumento de correntes de pico anódico e catódico de 2,2 e 1,9× respectivamente para detecção de ferrocianeto de potássio (Tabela 7).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram produzidos materiais eletródicos a partir de cerâmicas de oxycarbeto de silício a partir da pirólise de polímeros de silício capazes de detectar catecol e ferrocianeto de potássio.

De modo geral, a temperatura de pirólise que se mostrou mais adequada para utilização das cerâmicas de SiOC como materiais eletródicos em medidas voltamétricas foi 1500°C, sendo que ambos os polímeros deram origem a cerâmicas capazes de conduzir corrente elétrica. As amostras obtidas a 1000°C apresentaram microestruturas incompatíveis para condução elétrica, embora tenham revelado fase de carbono livre (condutora) dispersa na matriz. O estudo também mostrou que o tratamento químico com HF pode ser usado como estratégia para aumentar tanto a área específica quanto a área eletroativa dos materiais cerâmicos de SiOC.

O melhor desempenho eletroquímico para detecção de ferrocianeto de potássio e catecol foi obtido com a cerâmica P15H. O eletrodo preparado com esse material apresentou maior área eletroativa, cinética de transferência eletrônica mais rápida e maior detectabilidade dos analitos nas condições estudadas em comparação às demais cerâmicas de SiOC sintetizadas, bem como ao eletrodo convencional de carbono vítreo. Esse resultado concordou com o esperado, uma vez que essa amostra é derivada do precursor com maior teor de carbono e grupos laterais insaturados (fenil), pirolisada em temperaturas mais altas e passou por processo de lixiviação no tratamento químico com HF.

De fato, a caracterização estrutural dos materiais cerâmicos baseados em SiOC revelou que a cerâmica P15H apresentou características desejáveis como potencial material eletródico para medidas voltamétricas. Essa cerâmica revelou cristalitos de carbeto de silício (caráter semi-condutor) maiores e mais definidos, praticamente 100% dos sítios de silício na forma SiC₄ e fase dispersa de carbono livre com maior organização estrutural, indicando maior quantidade

de Csp^2 , em comparação com os demais materiais, exibindo, ainda, as maiores áreas específica e eletroativa entre os materiais sintetizados ($664,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,039 \text{ cm}^{-2}$, respectivamente). Além disso, a superfície de fratura revelou a presença de microestruturas provavelmente compostas de SiC ou CNT (de caráter semi-condutor e condutor, respectivamente).

É conveniente lembrar que as medidas voltamétricas foram realizadas com eletrodo de trabalho confeccionado pela mistura do material cerâmico com óleo mineral. O óleo mineral utilizado como aglutinante é um material isolante. Mesmo sendo adicionado na quantidade mínima para formação da pasta, o óleo possivelmente interfere na passagem de corrente elétrica pelo eletrodo confeccionado. A situação ideal seria a confecção de um eletrodo contendo apenas a cerâmica pura em contato com o sistema elétrico da cela eletroquímica. Deste modo, as propriedades de alta resistência química, térmica e mecânica das cerâmicas de oxycarbeto de silício estariam sendo aproveitadas ao máximo. Alguns experimentos estão sendo realizados neste sentido, porém ainda sem resultados satisfatórios.

Ainda assim, os resultados obtidos com os eletrodos de pasta confeccionados com as cerâmicas de SiOC sintetizadas claramente comprovaram a potencialidade de utilizar essa classe de materiais como materiais eletródicos em medidas voltamétricas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho abrange vários aspectos sobre a condução elétrica em cerâmicas de oxycarbeto de silício e investigação das potencialidades como materiais eletródicos, contudo, ainda tem caráter inicial nessa área de aplicação. Por este aspecto, o trabalho exhibe várias vertentes possíveis de desenvolvimento visando a otimização e fabricação de eletrodos comerciais produzidos com cerâmicas de SiOC. Alguns possíveis pontos são apresentados a seguir:

- Otimização dos parâmetros envolvidos na síntese de cerâmicas de SiOC por pirólise de polímeros voltado para melhoria do desempenho eletroanalítico. Alguns exemplos de fatores otimizáveis são composição e estrutura química do precursor, programação do processo de pirólise, tratamento químico e incorporação de aditivos (natureza química e teor).
- Obtenção de material cerâmico íntegro (monólito, filme cerâmico, deposição, molde) para confecção e estudo de eletrodos puramente cerâmicos.
- Determinação do custo médio de produção dos eletrodos com melhor desempenho eletroquímico e comparação com outros eletrodos convencionais disponíveis comercialmente, tanto em termos de custo quanto de eficiência.

Diante do conhecimento das características micro e macroscópicas adequadas para os materiais de SiOC voltado para utilização como materiais eletródicos, aliado a um processo de produção determinado, pode-se realizar o desenvolvimento de metodologias analíticas para aplicação na determinação de substâncias de interesse comercial, farmacêutico e ambiental.

7 REFERÊNCIAS

1. CORDELAIR, J.; GREIL, P.; **Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure Transitions in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics**; J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 1947-1957.
2. KUMAR, B. V. M.; KIM, Y. W.; **Processing of Polysiloxane-Derived Porous Ceramics: a Review**; Sci. Technol. Adv. Mater., 11 (2010) 044303.
3. WU, J.; et al.; **Simple Fabrication of Micro/Nano-Porous SiOC Foam from Polysiloxane**; J. Mater. Chem., 22 (2012) 6542.
4. YAN, X.; SU, D.; HAN, S.; **Phase Separation Induced Macroporous SiOC Ceramics Derived from Polysiloxane**; J. Eur. Ceram. Soc., 35 (2015) 443-450.
5. IONESCU, E.; et al.; **Structure, energetics and bioactivity of silicon oxycarbide-based amorphous ceramics with highly connected networks**; J. Eur. Ceram. Soc. (2017). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.002>>.
6. KASPAR, J.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R.; **Lithium insertion onto carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties**; J. Power Sources, 244 (2013) 450-455.
7. WILAMOWSKA-ZAWLOCKA, M.; et al.; **Silicon oxycarbide ceramics as anodes for lithium ion batteries: influence of carbon content on lithium storage capacity**; RSC Adv., 6 (2016) 104597-104607.
8. VRANKOVIC, D.; et al.; **Highly Porous Silicon Embedded in a Ceramic Matrix, A Stable High-Capacity Electrode for Lilon Batteries**; ACS Nano, 11 (2017) 11409-11416.
9. KARAKUSCU, A.; et al.; **Gas Sensing Behavior of Mesoporous SiOC Glasses**; J. Am. Ceram. Soc., 96[8] (2013) 2366-2369.
10. RIEDEL, R.; et al.; **Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors**; J. Am. Ceram. Soc., 93[4] (2010) 920-924.
11. ROTH, F.; et al.; **High-temperature piezoresistive C/SiOC sensors**; J. Sens. Sens. Syst., 4 (2015) 133-136.
12. ROTH, F.; et al.; **Piezoresistive Ceramics for High-Temperature Force and Pressure Sensing**; Sensoren und Messsysteme - 03; VDE Verlag GMBH. Berlin, 2014.
13. KOUSSAALYA, A. B.; et al.; **Polymer Derived Silicon Oxycarbide Ceramics as Promising Next Generation Sustainable Thermoelectrics**; ACS Appl. Mater. Interfaces, Just Accepted Manuscript (2018) DOI: 10.1021/acsami.7b17394.
14. KIM, K. J.; et al.; **Effects of Carbon Addition on the Electrical Properties of Bulk Silicon-Oxycarbide Ceramics**; J. Eur. Ceram. Soc., 35 (2016) 2705-2711.
15. KARAKUSCU, A.; et al.; **White Luminescence from Sol-Gel-Derived SiOC Thin Films**; J. Am. Ceram. Soc., 92[12] (2009) 2969-2974.
16. MEIER, A.; et al.; **Silicon oxycarbide-derived carbons from a polyphenylsilsequioxane precursor for supercapacitor applications**; Microporous and Mesoporous Mat., 188 (2014) 140-148.

17. TOLOSA, A.; et al.; ***Electrospinning and electrospraying of silicon oxycarbide-derived nanoporous carbon for supercapacitor electrodes***; J. Power Sources, 313 (2016) 178-188.
18. KIM, B. K.; et al.; ***Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion***; Handbook of Clean Energy Systems; John Willey & Sons, Ltd. (2015).
19. RIEDEL, R.; et al.; ***Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications - a review***; J. Ceram. Soc. Japan, 114[6] (2006) 425-444.
20. LIU, X.; LI, Y. L. . H. F.; ***Fabrication of SiOC Ceramic Microparts and Patterned Structures from Polysiloxanes via Liquid Cast and Pyrolysis***; J. Am. Ceram. Soc., 92[1] (2009) 49-53.
21. MARTÍNEZ-CRESPIERA, S.; et al.; ***Fabrication of Silicon Carbide-Based Microcomponents via Photolithographic and Soft Lithography Approaches***; Sensors and Actuators A, 169 (2011) 242-249.
22. XING, W.; et al.; ***Pyrolyzed Polysiloxanes for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries***; J. Electrochem. Soc., 144[7] (1997) 2410-2416.
23. KASPAR, J. H.; ***Carbon-Rich Silicon Oxycarbide (SiOC) and Silicon Oxycarbide/Element (SiOC/X, X= Si, Sn) Nano-Composites as New Anode Materials for Li-Ion Battery Application***; 117f. Tese Cumulativa (Doutorado em Engenharia) - Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2014.
24. QUISPE, J. C. R.; ***Filmes finos de MoOx e NixMoOy : aplicação em microbaterias***; 91f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
25. ZHENG, H.; et al.; ***Hard Carbon: a Promising Lithium-Ion Battery Anode for High Temperature Applications with Ionic Electrolyte***; RSC Advances, 2 (2012) 4904-4912.
26. DAVID, L.; et al.; ***Silicon Oxycarbide Glass-Graphene Composite Paper Electrode for Long-Cycle Lithium-ion Batteries***; Nature Comm., 7 (2016) 10998.
27. DIBANDJO, P.; et al.; ***Lithium Insertion into Dense and Porous Carbon-Rich Polymer-Derived SiOC Ceramics***; J. Eur. Ceram. Soc., 32 (2012) 2495-2503.
28. TOLOSA, A.; et al.; ***Continuous silicon oxycarbide fiber mats with tin nanoparticles as high capacity anode for lithium-ion batteries***; Sustainable Energy Fuels, DOI: 10.1039/C7SE00431A. (2017).
29. WILSON, A. M.; et al.; ***Pore Creation in Silicon Oxycarbide by Rinsing in Dilute Hydrofluoric Acid***; Chem. Mater., 9 (1997) 2139-2144.
30. WILSON, A. M.; et al.; ***Pyrolysed Silicon-Containing Polymers as High Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries***; J. Power Sources, 68 (1997) 195-200.
31. ZHANG, L.; et al.; ***A Silicon Carbonitride Ceramic with Anomalously High Piezoresistivity***; J. Am. Ceram. Soc., 91[4] (2008) 1346-1349.
32. BARLIAN, A. A.; et al.; ***Review - Semiconductor Piezoresistance for Microsystems***; Proc IEEE Inst Electr Electron Eng., 97[3] (2009) 513-552.
33. TERAUDS, K.; et al.; ***Giant Piezoresistivity of Polymer-Derived Ceramics at High Temperatures***; J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010) 2203-2207.
34. SMITH, C. S.; ***Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon***; Phys. Rev., 94[1] (1954) 42-49.

35. MERA, G.; et al.; **Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Pre-ceramic Polymers**; *Nanomaterials*, 5 (2015) 468-540.
36. TOMA, L.; et al.; **Correlation Between Intrinsic Microstructure and Piezoresistivity in a SiOC Polymer-Derived Ceramic**; *J. Am. Ceram. Soc.*, 95[3] (2012) 1056-1061.
37. SCHUBRING, A.; FUJITA, Y.; **Ceramic Package Solutions for MEMS Sensors**; *IEEE Int. Electronics Manufacturing Tech. Symp. (IEMT)*, 2007. p. 268.
38. LIEW, L.; et al.; **Processing and Characterization of Silicon Carbon-Nitride Ceramics: Application of Electrical Properties Towards MEMS Thermal Actuators**; *Sensors and Actuators A*, 103 (2003) 171-181.
39. LIEW, L.; et al.; **Fabrication of SiCN ceramic MEMS using Injectable Polymer-Precursor Technique**; *Sensors and Actuators A*, 89 (2001) 64-70.
40. LIEW, L.; BRIGHT, V. M.; RAJ, R.; **A novel micro glow plug fabricated from polymer-derived ceramics - in situ measurement of high-temperature properties and application to ultrahigh-temperature ignition**; *Sensors and Actuators A*, 104 (2003) 246-262.
41. IONESCU, E.; et al.; **Fabrication of Silicon Oxycarbide-Based Microcomponents via Photolithographic and Soft Lithographic Approaches**; *AMA Conf. 2013, Sensor 2013, IRS, 2013*.
42. LIEW, L.; et al.; **Fabrication of SiCN MEMS by Photopolymerization of Pre-Ceramic Polymer**; *Sensors and Actuators A*, 95 (2002) 120-134.
43. KIM, K. J.; et al.; **Electrical Conductivity of Dense, Bulk Silicon-Oxycarbide Ceramics**; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (2015) 1355-1360.
44. SCHIAVON, M. A.; et al.; **Vidros de Oxicarbeto de Silício Obtidos a Partir de Polissiloxanos**; *Quim. Nova*, 38[7] (2015) 972-979.
45. BIASETTO, L.; et al.; **Etching of SiOC Ceramic Foams**; *Adv. Appl. Ceram.*, 107[2] (2008) 106-110.
46. KALFAT, R.; et al.; **29-Si MAS NMR Investigation of the Pyrolysis Process of Cross-Linked Polysiloxanes Prepared from Polymethylhydrosiloxane**; *J. Mater. Chem.*, 6[10] (1996) 1673-1678.
47. SAHA, A.; RAJ, R.; **Crystalization Maps for SiCO Amorphous Ceramics**; *J. Am. Ceram. Soc.*, 90[2] (2007) 578-583.
48. CHANTRELL, P. G.; POPPER, P.; **Inorganic Polymers for Ceramics**; Vol. Special Ceramics, Academic Press, New York, 1965.
49. JAMET, J.; et al.; **Ceramic-Fiber Composite Processing via Polymer-Filler Matrices**; Cap. 22, p. 677-694. In: SOCIETY, T. A. C. **Proceedings of the 8th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials; : Ceramic Engineering and Science Proceedings**; Vol. 5, 7/8; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* ed.; 1984.
50. YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M.; **Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength**; *Chem. Lett.*, 5 (1975) 931-934.
51. YAJIMA, S.; et al.; **Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor**; *Nature*, 273 (1978) 525-527.

52. PEREIRA, J. L.; et al.; **Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiCxOy in the presence and absence of cobalt acetate**; J. An. Appl. Pyrolysis, 114 (2015) 11-21.
53. GODOY, N. V.; **Preparação e Caracterização de Compósitos Vítreos e Cerâmicos de SiOxCy Derivados de Polissiloxano/Divinilbenzeno Contendo Carvão Ativado**; 79f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
54. SEGATELLI, M. G.; **Estudos em Materiais Vítreos e/ou Cerâmicos de SiCxOy e/ou SiC Enriquecidos com Fase Dispersa de Carbono**; 122f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
55. MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N.; **The 2002 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, Web Version 4.0, NIST Physical Data web site**; Rev. Mod. Phys., 76[4] (2004). Disponível em: <<http://physics.nist.gov/cuu/constants>>.
56. SCHIAVON, M. A.; **Polissiloxanos e Polissilazanos como Precursores de Materiais Cerâmicos e suas Aplicações na Obtenção de Compósitos de Matriz Cerâmica**; 150f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
57. PRADEEP, V. S.; **Study of Silicon Oxycarbide (SiOC) as Anode Materials for Li-ion Batteries**; 178f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - University of Trento, Trento, 2013.
58. GREIL, P.; **Polymer Derived Engineering Ceramics**; Adv. Eng. Mat., 2[6] (2000) 339-348.
59. LI, J.; LU, K.; **Highly Porous SiOC Bulk Ceramics with Water Vapour Assisted Pyrolysis**; J. Am. Ceram. Soc., 85[6] (2015) 2357-2365.
60. LIQUN, D.; QINGSONG, M.; ZHAOHUI, C.; **Etching process of silicon carbide from polysiloxane by chlorine**; Corrosion Science, 94 (2015) 237-244.
61. TAVAKOLI, A. H.; et al.; **White Si-O-C Ceramic: Structure and Thermodynamic Stability**; J. Am. Ceram. Soc., 98[1] (2015) 242-246.
62. BERLOT, V.; et al.; **Silicon oxycarbide glasses with low O/Si ratio from organosilicon precursors**; J. Non-Cryst. Solids, 176 (1994) 33-44.
63. SORARÙ, G. D.; et al.; **Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses**; J. Am. Ceram. Soc., 85[6] (2002) 1529-1536.
64. PAN, J.; et al.; **Synthesis of Hierarchical Porous Silicene Oxycarbide Ceramics from Pre-ceramic Polymer and Wood Biomass Composites**; J. Eur. Ceram. Soc., 34 (2014) 249-256.
65. COLOMBO, P.; et al.; **Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics**; J. Am. Ceram. Soc., 93[7] (2010) 1805-1837.
66. SCHIAVON, M. A.; et al.; **Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses**; J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004) 203-208.
67. KLEEBE, H. J.; et al.; **Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy**; Int. J. Mat. Res., 97 (2006) 699-709.
68. LI, J.; et al.; **Preparation of Micro-/Mesoporous SiOC Bulk Ceramics**; J. Am. Ceram. Soc., 98[6] (2015) 1753-1761.

69. SEGATELLI, G. M.; et al.; ***Influence of Multiwall Carbon Nanotubes on the Structural and Morphological Features of Si-C-O Ceramics Derived from a Hybrid Polymeric Precursor***; Mat. Chem. And Phys., 124 (2010) 1216-1224.
70. PARK, B.; RYU, Y.; YONG, K.; ***Growth and Characterization of Silicon Carbide Nanowires***; Surface Review and Letters, 11[4&5] (2004) 373-378.
71. HUDARI, F. F.; et al.; ***Voltammetric method optimized by multi-response assays for the simultaneous measurements of uric acid and acetaminophen in urine in the presence of surfactant using MWCNT paste electrode***; J. Elec. Chem., 696 (2013) 52-58.
72. WU, W.; CHANG, H.; TSAI, Y.; ***Electrocatalytic detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at silicon carbide coated electrodes***; Chem. Comm., 47 (2011) 6458-6460.
73. OLIVEIRA, A. C.; ***Desenvolvimento e Aplicação de Eletrodos à Base de Nanotubos de Carbono***; 146f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
74. DURIGAN, B.; ***Desenvolvimento de Sensor Baseado em Eletrodo Modificado com Nanotubos de Carbono Contendo Pentacianonitrosilferratos de Metais para Determinação de Antioxidantes em Microemulsão de Biodiesel***; 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
75. DIAZ-BOTIA, C. A.; et al.; ***A silicon carbide array for electrocorticography and peripheral nerve recording***; J. Neural Eng., 14 (2017) 056006.
76. REN, W.; LUO, H. Q.; LI, N. B.; ***Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid, epinephrine and uric acid at a glassy carbon electrode modified with caffeic acid***; Bioss. Bioelec., 21 (2006) 1086-1092.
77. WANTZ, F.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G.; ***Direct Oxidation of Ascorbic Acid at an Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode: A Comparison of the Electroanalytical Response with Other Carbon Electrodes***; Electroanalysis, 17[17] (2005) 1529-1533.
78. SILVA, S. M.; ***Determinação Simultânea de Catecol e Hidroquinona Empregando um Sensor Seletivo à Base de Ftalocianina de Manganês e Nanotubos de Carbono***; 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2013.
79. NOSSOL, E.; ***Novos Eletrodos Construídos a Partir de Diferentes Nanoestruturas de Carbono***; 133f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
80. PIERSON, H. O.; ***Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes - Properties, Processing and Applications***; Noyes Publication, New Jersey, 1993.
81. BOEHM, H.; SETTON, R.; STUMPP, E.; ***Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds***; Pure & Appl. Chem., 65[9] (1994) 1893-1901.
82. COELHO, G. R.; ***Compósitos cerâmicos de oxidocarbeto de silício (SiCO) enriquecidos com óxido de grafeno reduzido (rGO) e potencialidades como sensor voltamétrico***; 124f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.
83. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.; ***The Rise of Graphene***; Nature Materials, 6 (2007) 183-191.
84. PAPGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; ***Mechanical Properties of Graphene***; Progress in Mat. Sci., 90 (2017) 75-127.

85. BALANDIN, A. A.; et al.; **Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene**; Nano Lett., 8[3] (2008) 902-907.
86. ZHU, Y.; et al.; **Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications**; Adv. Mat., 22[35] (2010) 3906-3924.
87. O'MALLEY, B.; SNOOK, I.; MCCULLOCK, D.; **Reverse Monte Carlo Analysis of the Structure of Glassy Carbon Using Electron-Microscopy Data**; Phys. Rev. B, 57[22] (1998) 14148-14157.
88. WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**; 2. ed.; Wiley-VCH, New York, 2000.
89. WERNIK, J. M.; MEGUID, S. A.; **Recent Developments in Multifunctional Nanocomposites Using Carbon Nanotubes**; Am. Soc. Mech. Eng., 63[5] (2011) 050801.
90. SCHNITZLER, M. C.; **Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono Utilizando Precursores Organometálicos**; 246f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
91. MARTINS, E. M.; **Otimização e Caracterização Microestrutural de Cerâmicas de Carbeto de Silício Obtidas como Material Nacional para Uso em Blindagem Balística**; 102f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.
92. IZHEVSKYI, V. A.; et al.; **Review Article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing**; Cerâmica, 46[297] (2000) online version.
93. SILVA, R. P.; **Estudo do processamento e microestrutura do carbeto de silício ligado por reação**; 69f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
94. GODOY, N. V.; et al.; **Influence of activated charcoal on the structural and morphological characteristics of ceramic based on silicon oxycarbide (SiOC): a promising approach to obtain a new electrochemical sensing platform**; Mat. Chem. Phys., 175 (2016) 33-45.
95. RENLUND, G. M.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H.; **Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties**; J. Mater. Res., 6[12] (1991) 2723-2734.
96. MARTÍNEZ-CRESPIERA, S.; et al.; **Pressureless Synthesis of Fully Dense and Crack-Free SiOC Bulk Ceramics via Photo-Crosslinking and Pysolysis of a Polysiloxane**; J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011) 913-919.
97. LU, K.; ERB, D.; LIU, M.; **Thermal Stability and Electrical Conductivity of Carbon-Enriched Silicon Oxycarbide**; J. Mater. Chem. C, 4 (2016) 1829.
98. PINA, S. R. O.; **Obtenção e Caracterização de Compósitos Poliméricos e Cerâmicos Reforçados com Tecido de Fibras de Carbono**; 102f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
99. VANDERBILT CHEMICALS, L.; **Comprehensive VAROX® Peroxide Accelerator, Product Guide**; Vanderbilt Chemicals, LLC, Guia de produtos, 2014. Disponível em: <http://www.vanderbiltchemicals.com/ee_content/Documents/Technical/VAROX_Product_Guide_Rubber_Web.pdf>. Acesso em: 30 janeiro 2016.

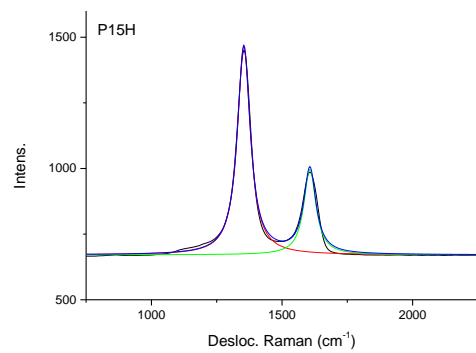
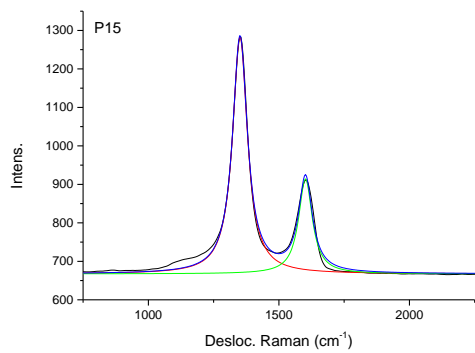
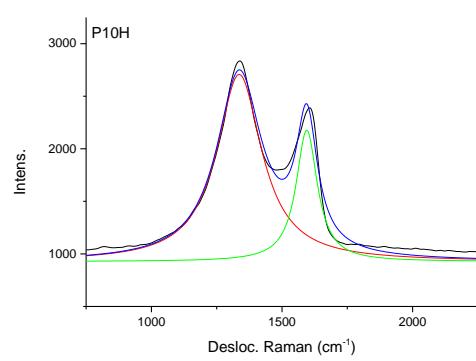
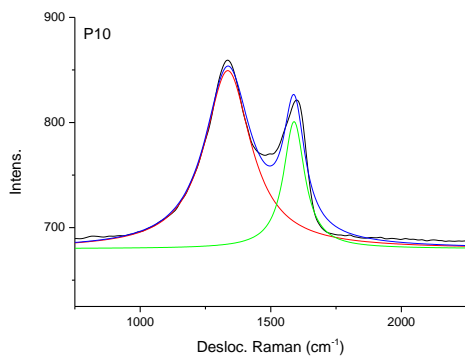
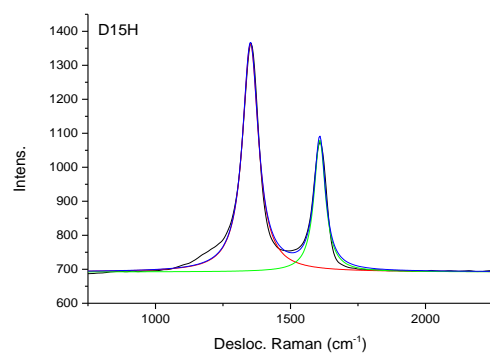
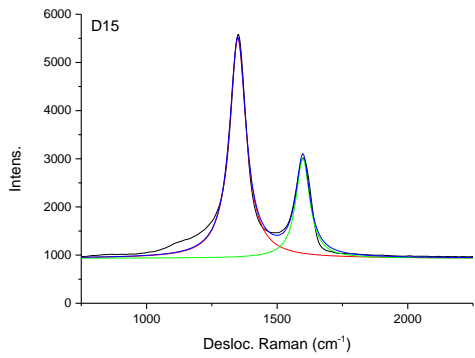
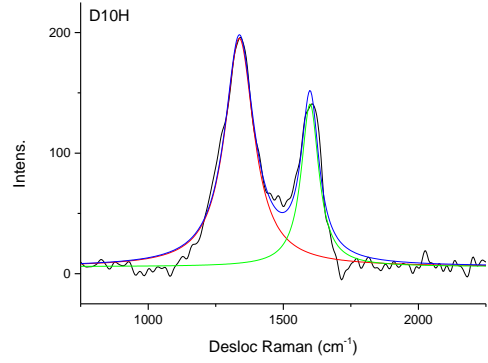
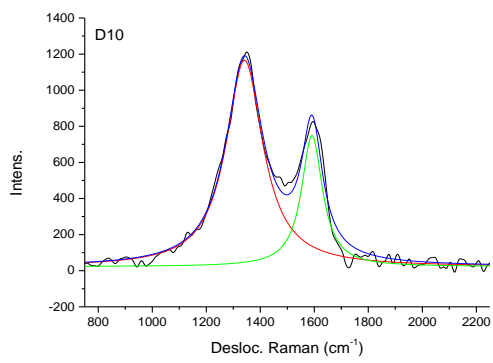
100. MANIAMMAL, K.; MADHU, G.; BIJU, V.; ***X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide - Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions***; *Physica E*, 85 (2017) 214-222.
101. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; ***Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon***; *Physical Review*, 61[20] (2000) 14095-14107.
102. JIANG, T.; et al.; ***Quantitative Raman Analysis of Free Carbon in Polymer-Derived Ceramics***; *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 2455-2458.
103. MATTHEWS, M. J.; et al.; ***Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials***; *Phys. Rev. B*, 59 (1999) R6585-R6588.
104. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; ***Adsorption of gases in multimolecular layers***; *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
105. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; ***The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.*** ; *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
106. SKOOG, D. A.; et al.; ***Fundamentos de Química Analítica***; 8. ed.; Thomson, São Paulo, 2006. Tradução da 8 ed. norte-americana.
107. MORETTI, E. S.; ***Síntese de poli(ácido metacrílico-hemina) molecularmente impresso suportado em nanotubos de carbono para determinação voltamétrica simultânea de antioxidantes em matrizes lipídicas e biodiesel***; 105f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.
108. IASTRENSKI, M. F.; ***Influência da Arquitetura Molecular de Precursores Poliméricos e Tratamento Químico na Estrutura e Morfologia de Materiais Vítreos e Cerâmicos de SiOC***; 62f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.
109. STUART, B.; ***Infrared Spectroscopy - Fundamentals and Applications***; John Willey & Sons, Inc., Sidney, 2004.
110. SILVERSTEIN, R. M. . W. F. X. . K. D. J.; ***Spectrometric Identification of Organic Compounds***; 7. ed.; John Willey & Sons, Inc., Nova York, 2005.
111. ATKINS, P.; PAULA, J.; ***Físico-Química***; Vol. 2, 8. ed.; LTC, Rio de Janeiro, 2006.
112. PENÑ-ALONSO, R.; SORARÙ, G. D.; RAJ, R.; ***Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics***; *J. Am. Ceram. Soc.*, 89[8] (2006) 2473-2480.
113. PAN, J.; et al.; ***Synthesis of hierarchical porous silicon oxycarbide ceramics from preceramic polymer and wood biomass composites***; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 249-256.
114. KOCKRICK, E.; et al.; ***CeO₂/Pt Catalyst Nanoparticle Containing Carbide-Derived Carbon Composites by a New In situ Functionalization Strategy***; *Chem. Mater.*, 23 (2011) 57-66.
115. ABASS, M. A.; et al.; ***Synthesis and electrochemical performance of a polymer-derived silicon oxycarbide/boron nitride nanotube composite***; *RSC Adv.*, 7 (2017) 21576-21584.

116. SADEZKY, A.; et al.; **Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information**; Carbon, 43 (2005) 1731-1742.
117. BABONNEAU, F.; et al.; **Silicon Oxycarbide Glasses from Sol-Gel Precursors**; MRS Online Proceeding Library Archive (271), 1992. p. 789-794.
118. SING, K. S. W.; et al.; **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**; Pure & Appl. Chem., 57[4] (1985) 603-619.
119. THOMMES, M.; et al.; **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**; Pure Appl. Chem., 87[9-10] (2015) 1051-1069.
120. LAGE, R. R.; **Compósitos de Matriz Cerâmica Contendo Cargas com Diferentes Condutividades Elétricas**; 84f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2010.
121. TAN, L.; et al.; **Growth of Carbon Nanotubes over Non-metallic Based Catalysts: a Review on the Recent Developments**; Catalysis Today (2012). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.023>>. Acesso em: 21 agosto 2017.
122. WANG, Z.; et al.; **Controlled growth of metal-free vertically aligned CNT arrays on SiC surfaces**; Chem. Phys. Lett., 503 (2011) 247-251.
123. ZHANG, X.; et al.; **Observation of SiC nanodots and Nanowires in situ growth in SiOC ceramics**; CrystEngComm, 15 (2013) 7803-7807.
124. LUO, W.; et al.; **Synthesis and Photoluminescence Property of Silicon Carbide Nanowires via Carbothermic Reduction of Silica**; Nanoscale Res. Lett., 5 (2010) 252-256.
125. LI, Q.; WANG, C.; TIE, S.; **Synthesis of Bamboo-like SiC Whiskers from Waste Silica Fume**; Cryst. Res. Technol., 49[5] (2014) 290-297.
126. BHANDAVAT, R.; SINGH, G.; **Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer-Derived Silicon Oxycarbide–Carbon Nanotube Shell/Core Composites**; J. Phys. Chem. C, 117[23] (2013) 11899-11905.
127. KAHAR, S. M.; et al.; **Synthesis of Silicon Carbide Nanowhiskers by Microwave Heating: Effect of Heating Duration**; Mater. Res. Express, 4 (2017) 015005.
128. STEINER, S. A.; et al.; **Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes**; J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 12144-12154.
129. SEGATELLI, M. G.; PIRES, A. T. N.; YOSHIDA, I. V. P.; **Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer**; J. Eur. Ceram. Soc., 28[11] (2008) 2247-2257.
130. SEGATELLI, M. G.; 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**; J. Eur. Ceram. Soc, 29[15] (2009) 3279-3287.
131. AL-RUQEISHI, M. S.; et al.; **Synthesis of β-Silicon Carbide Nanowires by a Simple, Catalyst-Free Carbo-Thermal Evaporation Technique**; Adv. Mat. Res., 667 (2013) 231-239.

132. TRUONG, V. T.; et al.; **Multi-walled carbon nanotubes of 200 nm diameter and carbon micro-balloons**; Nanoscience and Nanotechnology (ICONN), 2010 International Conference on; IEEE. Sydney, NSW, Australia, 2011. p. 66-69.
133. KUSUNOKI, M.; et al.; **Close-Packed and Well-Aligned Carbon Nanotube Films on SiC**; J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 62278-6286.
134. ABDI, Y.; et al.; **A plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Process to Achieve Branched Carbon Nanotubes**; Carbon, 46 (2008) 1611-1625.
135. TAKAGI, D.; KOBAYASHI, Y.; HOMMA, Y.; **Carbon Nanotube Growth from Diamond**; J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 6922-6923.
136. BACHMATIUK, A.; et al.; **Investigating the Graphitization Mechanism of SiO₂ Nanoparticles in Chemical Vapor Deposition**; ACS Nano, 3[12] (2009) 4098-4104.
137. TAKAGI, D.; et al.; **Carbon Nanotube Growth from Semiconductor Nanoparticles**; Nano Lett., 7[8] (2007) 2272-2275.
138. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications**; 2. ed.; John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 2001.
139. OZKAN, S. A.; KAUFFMANN, J.; ZUMAN, P.; **Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences - Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications**; Springer, Nova York, 2015.
140. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R.; **Cyclic Voltametry**; J. Chem. Ed., 50 (1983) 702-706.
141. GORLA, F. A.; **Desenvolvimento de Método Voltamétrico para Determinação Simultânea de Compostos Fenólicos Utilizando Sensor de Pasta de Nanotubos de Carbono na Presença de Surfactante Catiônico**; 104f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
142. BUKOWSKA, B.; KOWALSKA, S.; **Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes**; Toxicology Letters, 152[1] (2004) 73-84.
143. BRETT, C. M.; BRETT, A. M. O.; **Electrochemistry - principles, methods and applications**; Oxford University Press, New York, 1993.

8 ANEXOS

ANEXO I: Curvas ajustadas dos espectros Raman



ANEXO II: Curvas ajustadas dos espectros ^{29}Si NMR.

