

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

POLISSILANOS COMO PRECURSORES PARA CARBETO DE SILÍCIO

Dissertação de Mestrado

Maurício Fernando Gozzi

Orientador: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

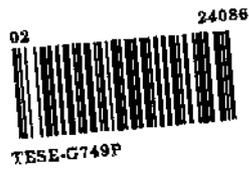
Campinas

1995

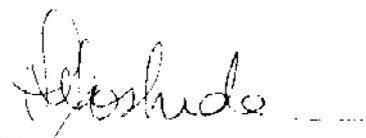


UNO	IQ
NO. 6152	211
VALOR	240.86
FE	433/95
IMPORTE	X
VALOR	R\$ 11,00
DATA	05/04/95
IMPORTE	CPD

CM-011067397-6



Este exemplar corresponde a versão final da dissertação de mestrado defendida e aprovada pela banca examinadora em 08 de Março de 1995.



Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

POLISSILANOS COMO PRECURSORES PARA CARBETO DE SILÍCIO

Banca Examinadora:

Presidente: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Membros: Prof. Dr. Yoshio Kawano

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

*Aos meus pais, Zezinho e Cristina,
pela oportunidade.*

À Denise.

ÍNDICE GERAL

	página
AGRADECIMENTOS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE TABELAS	v
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACTS	ix
I. PRELIMINARES	1
II. INTRODUÇÃO	4
II.1. Carbetto de silício (SiC)	6
II.1.1. Produção de SiC via reação no estado sólido	8
II.1.2. Produção de SiC via pirólise de polímeros baseados em silício	10
III. OBJETIVOS	15
IV. PARTE EXPERIMENTAL	16
IV.1. Preparação dos precursores	16
IV.1.1. Polimetilsilano	16
IV.1.2. Poli(metilsilano-co-metilsilino)	18
IV.1.3. Reticulação do PMS por radiação ultravioleta	19
IV.1.4. Mistura reativa de PMS e tetra-alilsilano (TAS)	20
IV.2. Conversão do polímero à cerâmica	21
IV.3. Medidas físicas utilizadas na caracterização	22
IV.3.1. Ressonância magnética nuclear	22
IV.3.2. Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier	23
IV.3.3. Análise elementar	23

IV.3.4. Osmometria de pressão de vapor	24
IV.3.5. Análise termogravimétrica	24
IV.3.6. Calorimetria diferencial de varredura	24
IV.3.7. Difratometria de raios-X	25
IV.3.8. Densidade	25
IV.3.9. Microscopia eletrônica de transmissão	26
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
V.1. Copolímeros poli(metilsilano-co-metilsilino)	35
V.2. Reticulação do PMS por radiação ultravioleta	38
V.3. Mistura reativa de Polimetilsilano e Tetra-alilsilano	50
V.3.1. Estratégia envolvida	50
V.3.2. Caracterização do material cerâmico preparado	53
V.3.3. Efeito da temperatura e oxigênio sobre o material cerâmico preparado	53
V.3.4. Otimização do processo de conversão cerâmica	68
V.3.5. Mecanismo da conversão cerâmica do sistema PMS/TAS	75
VI. CONCLUSÕES	83
VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação, dedicação, compreensão e liberdade oferecidas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves pelas sugestões e facilidades oferecidas.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pela colaboração na obtenção das micrografias no microscópio eletrônico de transmissão.

Ao Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi pelo empréstimo do forno tubular para a realização das pirólises.

À Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore pelo empréstimo do forno tubular para os testes iniciais e a constante disposição em ajudar.

À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti pelas sugestões e apoio nas análises térmicas.

Aos Profs. Drs. Maria D. Vargas, Gilson H. M. Dias, e Edison Stein pelo empréstimo do microcomputador do grupo para a digitação desta dissertação.

À todo o pessoal técnico-científico do IQ, especialmente à Cássia, Helena, Renata, Paula e Sônia pela obtenção das medidas instrumentais, e às técnicas Maria Deuma e Diva pelo cuidado no tratamento dos solventes e amizade.

Ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Aos amigos do Laboratório de Organometálicos, Silvio, Cleber, Luís, Mari, Fátima, Regina, Alba pelo companheirismo.

Aos colegas de bancada, Patrícia, Nádia, Moisés, Adriana, Alberto, Daniel, Simone, Cristina, Cristiane, e Marcelo, pela convivência agradável.

Aos grandes amigos Cesar e Silvana, por esses anos de sincera amizade.

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
1. Etapas gerais para o desenvolvimento de materiais	2
2. Relação de gastos em pesquisas de materiais cerâmicos em alguns países	5
3. Estrutura cristalina do β -SiC	7
4. Espectro de RMN ^1H do PMS, em solução; (b) espectro IV-TF do PMS, filme entre janelas de KBr e respectiva atribuição	30
5. Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INVERSE GATED (relação entre área dos picos quantitativa); (b) Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INEPT ($^1J_{\text{SiH}} = 200\text{Hz}$), não-quantitativo; (c) Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INEPT ($^2J_{\text{SiH}} = 6,7\text{ Hz}$), não-quantitativo	31
6. Espectros IV-TF do (a) PMS; (b) PMS 1h30m AIBN UV; (c) PMS 3h AIBN UV; (d) PMS 1h30m AIBN UV; (e) PMS 3h AIBN UV	42
7. Espectros de RMN ^1H do (a) PMS; (b) PMS 3h UV; (c) PMS 3h AIBN UV	43
8. Espectros de RMN ^{13}C do (a) PMS; (b) PMS 1h30m AIBN UV; (c) PMS 3h AIBN UV; (d) PMS 1h30m AIBN UV; (e) PMS 3h AIBN UV	43
9. Espectro de RMN $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ HETCOR do PMS 3h UV	44
10. Espectros IV-TF do (a) PMS; (b) PMS 3h tol; (c) PMS 3h hex	48
11. Espectros RMN ^{13}C do (a) PMS; (b) PMS 3h tol; (c) PMS 3h hex	48
12. Representação aproximada da reação de hidrossililação entre PMS e TAS	52
13. Difratoogramas de raios-X dos materiais cerâmicos preparados a partir de (a) PMS; (b) P ₁ ; (c) P ₂ ; (d) P ₃ ; (e) P ₄ ; (f) P ₅	55
14. Espectros de RMN-MAS ^{13}C das cerâmicas derivadas dos sistemas (a)	57

PMS; (b) P ₁ ; (c) P ₂ ; (d) P ₃ ; (e) P ₄ ; (f) P ₅	
15. Espectros de RMN-MAS ²⁹ Si das cerâmicas derivadas dos sistemas (a) PMS; (b) P ₁ ; (c) P ₂ ; (d) P ₃ ; (e) P ₄ ; (f) P ₅	58
16. Micrografia por MET do material cerâmico 80,0%SiC; 20,0%C (derivado do P ₄). Em aumento de 140.000x	59
17. Imagens feitas pela sonda para análise de contraste elementar focalizando o silício de (a) 62,4% SiC, 37,6%Si (derivada do PMS); (b) 82,7%SiC, 17,3%C (derivada do P ₅)	61
18. Difratogramas de raios-X de (a) P ₁ tratado a 1100°C sob argônio; (b) a amostra do item (a) a 1500°C, sob atmosfera ambiente	62
19. Micrografias do (a) P ₁ tratado a 1100°C sob argônio, aumento de 140.000x; (b) a amostra do item (a) tratada a 1500°C, sob atmosfera ambiente, aumento de 85.000x	63
20. Padrão de difração de elétrons focalizando um cristal de β-SiC <111> da cerâmica derivada do P ₁ , tratada a 1500°C, sob atmosfera ambiente	63
21. Espectros de RMN-MAS ²⁹ Si do (a) P ₁ tratado a 1100°C sob argônio; (b) a amostra do item (a) tratada a 1500°C, sob atmosfera ambiente	65
22. Espectros IV-TF de (a) P ₁ - 1100°C; (b) P ₁ - 1500°C	67
23. Termogramas de TGA das composições P ₁ , P ₃ e P ₅ (P ₂ e P ₄ omitidos, para maior clareza), 10°C/min, fluxo de argônio	68
24. Curvas de DSC das misturas P ₁ a P ₅	70
25. Evolução térmica da composição P ₃ a SiC acompanhada por IV-TF, em pastilhas de KBr	78
26. Evolução térmica da composição P ₃ a SiC acompanhada por RMN-MAS ¹³ C	79

27. Evolução térmica da composição P ₃ a SiC acompanhada por RMN- MAS ²⁹ Si	79
28. Difractogramas de raios-X de P ₃ tratada a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C	80
29. Gráfico da densidade <i>versus</i> a temperatura para a pirólise do P ₃	82

ÍNDICE DE TABELAS

	página
1. Propriedades físicas do SiC	6
2. Razão molar entre os comonômeros utilizados e a composição dos copolímeros obtidos por esta razão	18
3. Relação molar entre PMS e TAS nas misturas preparadas destes compostos	21
4. Rendimento sintético e da conversão cerâmica do poli(metilsilano-co-metilsilino) em função da composição dos copolímeros	36
5. Massa molar, rendimento cerâmico e composição do resíduo cerâmico dos polímeros	39
6. Rendimento cerâmico, composição, densidade e tamanho médio dos cristais dos materiais cerâmicos preparados da mistura PMS/TAS em diversas composições	53
7. Deslocamentos químicos, RMN ^{13}C e ^{29}Si , das cerâmicas derivadas do PMS e de suas misturas com TAS, e as respectivas larguras de picos	56
8. Efeito do aquecimento ao ar do SiC preparado sobre o tamanho dos cristais e a organização estrutural	66
9. Efeito da isoterma, à temperatura de hidrossililação, sobre o rendimento cerâmico das misturas PMS/TAS	71
10. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de hidrossililação das misturas PMS/TAS	73
11. Evolução da densidade, da largura dos sinais de RMN, e da composição do P_3 ao longo de sua conversão a SiC	81

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIBN - azobis(isobutironitrila)

DSC - calorimetria diferencial de varredura

DRX - difratometria de raios-X

E - energia de ativação

IV-TF - espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

MET - microscopia eletrônica de transmissão

M_n - massa molar numérica média

n - ordem global de reação

PMS - polimetilsilano

PMSi - polimetilsilino

PSE - polissilaetileno

RMN-MAS - ressonância magnética nuclear com técnica de ângulo mágico

SiC - carbetto de silício

TAS - tetra-alilsilano

TGA - análise termogravimétrica

VPO - osmometria de pressão de vapor

UV - ultravioleta

Z - fator pré-exponencial

v - estiramento

γ - tesoura

δ - deformação

ρ - “rocking”

RESUMO

Neste trabalho, procurou-se desenvolver polímeros à base de silício que pudessem agir como bons precursores pirolíticos de carbeto de silício, SiC, cujas excelentes propriedades físicas e químicas, tais como dureza, resistência à oxidação e a altas temperaturas, fazem deste material uma das cerâmicas tecnologicamente mais importantes. O polimetilsilano, PMS, foi escolhido como polímero-base nas investigações por guardar a mesma proporção entre átomos de silício e carbono que o SiC (1:1). O PMS, por pirólise, gerou um material cerâmico em baixo rendimento (~20%) e composição rica em silício (62,4% SiC, 37,6% Si).

Com o objetivo de melhorar o desempenho do PMS, foram realizadas modificações em sua estrutura obtendo-se três classes distintas de precursores:

1. Copolímeros com unidades di- e tri- funcionais do tipo $-[(\text{CH}_3\text{HSi})_a(\text{CH}_3\text{Si})_b]_n-$, para os quais se observou aumento do rendimento cerâmico, em relação ao PMS. Este fato pode ser explicado pelo aumento do número de grupos tri-funcionais, que atuaram como pontos de reticulação do polímero, impondo restrições à evolução de ciclos organossilanos voláteis durante a pirólise. Entretanto, o rendimento sintético da fração solúvel destes polímeros se mostrou muito baixo.

2. O PMS foi submetido à radiação ultra-violeta (em presença ou não de AIBN), obtendo-se uma mistura de polímeros solúveis, que produziu um rendimento cerâmico superior ao do PMS. Entretanto, o material cerâmico resultante ainda apresentou uma composição rica em silício, o que levou à preparação do terceiro conjunto de precursores com o objetivo de aumentar o teor de carbono no produto final.

3. Partindo-se de uma mistura reativa entre PMS e tetra-alilsilano, TAS, preparou-se uma série de precursores, através da reação de hidrossililação, os quais levaram a um aumento do rendimento cerâmico. Para a mistura de composição 1 mol de PMS/0.5 mol de TAS obteve-se um rendimento cerâmico de 64,0% e um material final com composição de 99,2% de SiC e 0,8% de C, ou seja, quase estequiométrica. O mecanismo da conversão

cerâmica desta classe de precursores foi estudado através das técnicas de IV-TF, RMN-MAS ^{13}C e ^{29}Si , e medidas de densidade.

Os produtos poliméricos e cerâmicos foram caracterizados por IV-TF, RMN multinuclear, e análise elementar. Alguns deles foram também estudados por análise térmica (DSC e TGA), DRX, MET e VPO .

Finalmente, foi possível estabelecer relações entre a estrutura do sistema precursor e o material cerâmico produzido.

ABSTRACT

In this present work, efforts in order to develop silicon-based polymers as good pyrolytic precursors to silicon carbide were made. This ceramic material is known for its excellent physical and chemical properties, such as: hardness, high temperatures and oxidation resistance, which lead to several technological applications. Polymethylsilane, PMS, was chosen as the polymer-basis of these investigations, because it has a silicon:carbon ratio equal to 1, the same proportion found in SiC. By pyrolysis, PMS led to a silicon-rich ceramic material (62.4%SiC, 37.6%Si) in a low ceramic yield (~ 20%). In order to improve the PMS ceramic performance, modifications were carried out in its structure obtaining three distinct classes of precursors:

1. Copolymers with di- and tri- functional units $-(\text{CH}_3\text{HSi})_a(\text{CH}_3\text{Si})_b)_n-$, to which it was observed an increase in the ceramic yield, in relation to PMS. This fact can be explained by the increase in the tri-functional units of the polymers, that acted as points of cross-linking, limiting the evolution of cyclic organosilanes during the pyrolysis. However, the synthetic yield of the soluble fraction of these copolymers was low.

2. PMS was submitted to UV radiation (in presence or not of AIBN), obtaining a mixture of soluble polymers, which gave a ceramic yield superior to that of PMS. However, the resultant ceramic material still showed a silicon-rich composition. Because of this, a third class of precursors was developed to increase the carbon content in the ceramic material.

3. A series of precursors was prepared from a reactive mixture between PMS and tetra-allylsilane, TAS, by hydrosilation reaction, which promoted an increase in the ceramic conversion yield. A ceramic yield of 64% and a quasi-stoichiometric material, 99.2% SiC, 0.8% C from the 1 mol of PMS/ 0.5 mol of TAS mixture composition was obtained. The ceramic conversion mechanism of this class of precursors was studied by means of FT-IR, MAS-NMR and density measurements.

All the polymers were characterized by means of FT-IR, multinuclear NMR and VPO measurements. However, some of them were also studied by thermal analyses (DSC and

TGA). The ceramic materials were characterized by FT-IR, ^{13}C and ^{29}Si NMR, elemental analysis. Some of them being also studied by XRD and TEM techniques.

Finally, it was possible to establish relations between the structure of the precursor system and the produced ceramic material.

I - PRELIMINARES

A área de desenvolvimento de materiais pode ser considerada relativamente recente e pode ser entendida como *“a melhor aplicação da informação disponível no sentido de prever e sintetizar materiais com as propriedades desejadas”*¹.

Historicamente, a ciência aprendeu primeiro a preparar (ou descobrir) um determinado material, para em seguida, estudar suas potencialidades práticas. Com a modernidade, a sociedade começou a criar necessidades, para as quais, ainda não haviam sido desenvolvidos materiais capazes de supri-las. Neste ponto, houve uma inversão: primeiro, selecionava-se as propriedades almejadas, para em seguida, tentar sintetizar o material que as apresentasse. Para isso, no entanto, foi necessário a implantação de uma filosofia de desenvolvimento de materiais, que era inexistente¹.

O desenvolvimento desta nova “filosofia” ocorreu de forma lenta. Inicialmente, os trabalhos que tentavam conceber uma estratégia de desenvolvimento de materiais confinavam-se em disciplinas individuais. Evans², por exemplo, propôs em 1952 que o estudo de materiais cristalinos poderia levar à previsão e obtenção de materiais com quaisquer propriedades desejadas. Entretanto, pouco avanço foi obtido em direção a esta aspiração. Cerca de vinte anos se passaram até que se percebesse que para a criação de novos materiais seria necessário um profundo conhecimento sobre a relação que havia entre a estrutura destes e suas respectivas propriedades. Nesta concepção, vários trabalhos rapidamente começaram a surgir³. O passo seguinte foi o entendimento de que esta área da ciência não era mono-, mas pluridisciplinar e que só poderia se desenvolver se houvesse um agrupamento de profissionais de várias áreas (cientistas de materiais, químicos, físicos, matemáticos, estatísticos e peritos em computação)¹. Assim, esta “filosofia de desenvolvimento de materiais” foi implantada

sobre uma pirâmide onde se inter-relacionam estes profissionais e as várias etapas deste processo. A figura 1 ilustra esta interação.

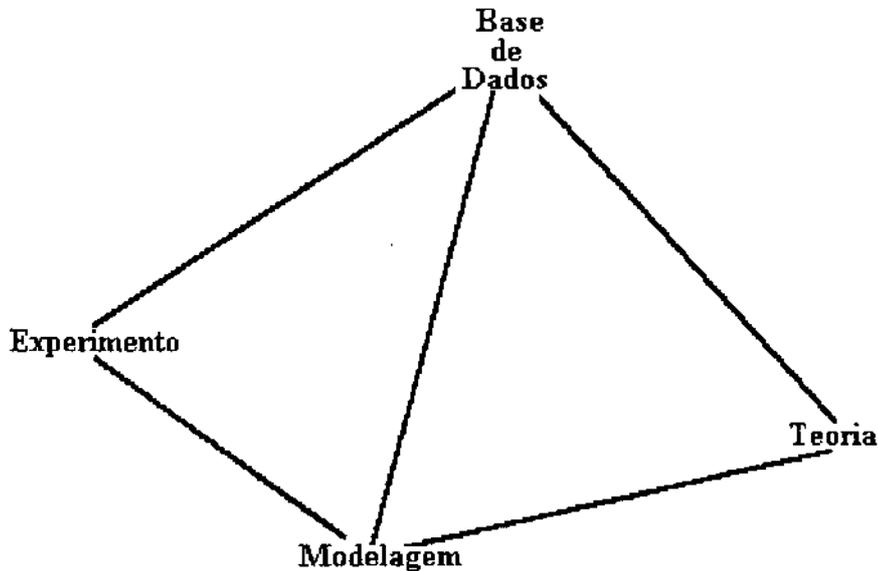


Figura 1. Etapas gerais para o desenvolvimento de materiais¹.

O alicerce que sustenta todo o processo de desenvolvimento de materiais é a base de dados. Nela, encontram-se todas as informações disponíveis para o reconhecimento do sistema que se estuda, ou seja, suas propriedades físicas e químicas, o conjunto de análises necessárias para a sua completa caracterização e padrões de comparação que se aproximem do sistema em questão. Desta forma, a base de dados oferece subsídios para se prosseguir nas próximas etapas de desenvolvimento de materiais¹.

Na etapa seguinte, concebe-se a estratégia de preparação do material desejado. Para isso, utiliza-se a conceituação teórica envolvida no sistema, como por exemplo, o conhecimento de reações químicas, relações estrutura-propriedade, conceitos termodinâmicos e cinéticos. Na verdade, todas estas informações provenientes da base

de dados são cruzadas e trabalhadas a nível teórico. Algumas vezes este cruzamento de dados pode ser realizado computacionalmente.

No terceiro estágio, inicia-se a efetiva modelagem do material, criando-se assim, uma estratégia de síntese. No passo final, entra-se no laboratório para a preparação do referido material, que será caracterizado, e suas propriedades testadas. Caso estas propriedades não contemplem satisfatoriamente o que se desejava, retrocede-se algumas etapas para o aprimoramento do modelo desenvolvido¹.

É importante destacar o grande avanço nas técnicas instrumentais de caracterização de materiais, que hoje, por exemplo, conta com métodos poderosos, como a microscopia de tunelamento de elétrons, que permite “enxergar”, até mesmo, arranjos de átomos, e a ressonância magnética multinuclear de sólidos que fornece informações estruturais de amostras anteriormente consideradas intratáveis^{4,5}.

Pode-se dizer que nos últimos quinze anos houve um grande progresso na área de novos materiais e até de materiais antigos apresentando novas propriedades a partir do desenvolvimento de tecnologias revolucionárias. Pode-se citar como exemplo, o processo sol-gel, a química de precursores poliméricos e as técnicas de crescimento de cristais, que estão permitindo controlar desde a topologia de esferas densas até fractais randômicos⁶. Novas rotas para a síntese de cerâmicas avançadas tais como, a pirólise de polímeros já estão gerando dividendos⁷. Avanços na modificação de materiais e sua preparação via ambientes químicos de não-equilíbrio, tais como plasmas, estão produzindo, também, resultados impressionantes⁸.

Finalmente, avanços no estudo das relações estrutura-propriedade estão constantemente alimentando a base de dados fornecendo novas oportunidades para se obter, com sucesso, o material almejado⁹.

II. INTRODUÇÃO

Há alguns anos tem-se observado um interesse crescente em materiais cerâmicos. Para se ter uma idéia do que isso representa, a Figura 2 ilustra com dados de 1986, o montante que os países têm gasto neste setor¹⁰.

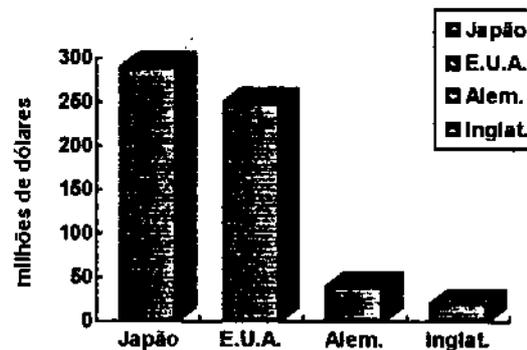


Figura 2. Relação de gastos em pesquisa de materiais cerâmicos em alguns países¹⁰.

A projeção de gastos feita nesta época, sugeria que para o ano 2010, cerca de 30 bilhões de dólares seriam consumidos em pesquisas na área, envolvendo cerâmicas eletrônicas, de engenharia, utilitárias e covalentes¹⁰. O motivo para todo este interesse em materiais cerâmicos é facilmente compreendida, sendo possível enumerar dois fatores fundamentais.

Em primeiro lugar, o fato das cerâmicas apresentarem propriedades físicas variadas em uma faixa extremamente larga. Dentre estas, pode-se ressaltar as condutividades elétrica e térmica, dureza, estabilidade química e rigidez, produzindo não só diversidade, mas também, valores mais extremos que os obtidos para os demais

materiais. Obviamente, esta diversidade de propriedades gera também uma multiplicidade de materiais cerâmicos¹.

O segundo fator básico é que os elementos que normalmente constituem as cerâmicas, ou seja, Al, Ca, Mg, Si, B, C, O e N, são leves em peso e estão entre os mais abundantes na natureza, e assim, minimizam riscos de escassez de matéria-prima, além de limitar os custos¹.

Os métodos convencionais de preparo de materiais cerâmicos geram produtos na forma de pó, e por isso, grande parte do termo “processamento de cerâmicas” está baseado na densificação de pós compactados. Porém, o ponto de amolecimento dos materiais cerâmicos é bastante alto e sua sinterização não é tarefa fácil. Além disso, grande parte do potencial de aplicação das cerâmicas é limitada por sua característica quebradiça. Este problema, entretanto, pode ser contornado, através da preparação de um material compósito formado por fibras cerâmicas em uma matriz cerâmica. Novamente, o problema de moldagem torna-se dramático, pois a temperatura exigida para a produção de fibras é também, alta.

Com o advento da preparação de cerâmicas via pirólise de polímeros¹¹, este problema começou a ser resolvido. Segundo esta nova estratégia de síntese, um polímero orgânico é fundido e moldado na forma apropriada, e em seguida, é pirolisado, obtendo-se a cerâmica desejada. Por pirólise, entende-se um aquecimento vagaroso em uma atmosfera não-oxidante para remover principalmente os átomos de hidrogênio dos polímeros, o que resulta em um corpo de carbono. Atualmente, o polímero mais utilizado para a fabricação destas fibras de carbono é a poliacrilonitrila¹¹.

Esta estratégia foi estendida a outros sistemas produzindo SiC, Si₃N₄, B₄C, BN, entre outros¹. Os mais difundidos, entretanto, são os que produzem cerâmicas

baseadas em silício, que são gerados por polímeros organossilanos ou organossilazanos^{1,12}.

II.1. Carbetto de silício (SiC)

Também conhecido por *carborundum*, o carbetto de silício foi preparado pela primeira vez por Depretz¹³, em 1849, e foi encontrado pela primeira vez na natureza dentro do meteorito Cañon Diablo, no Arizona¹⁴. É um material extremamente duro (9,5 na escala Mohs), e freqüentemente substitui o diamante em diversas aplicações¹⁴. Quando perfeitamente puro, é incolor e cristaliza em cerca de 170 politipos diferentes. Um deles é a forma cúbica, 3C, denominada β -SiC (Figura 3) e as demais, coletivamente denominadas α -SiC, cristalizam em sistemas hexagonais ou romboédricos¹⁴. Na Tabela 1, encontram-se algumas das propriedades físicas deste material¹⁵.

Tabela 1. Propriedades físicas do SiC^{15,#}

dureza	9,5 (escala Mohs)
densidade	entre 3,09 a 3,29 g/cm³
resistência à compressão	5800 kg/cm²
ponto de fusão	2227°C
coeficiente de dilatação cúbica (25°C)	8,8. 10⁻⁶ °C⁻¹
resistividade	10⁻³ Ω.cm
condutividade térmica	5.10⁻⁴ cal/cm.°C

faixa de valores para as várias formas cristalinas.

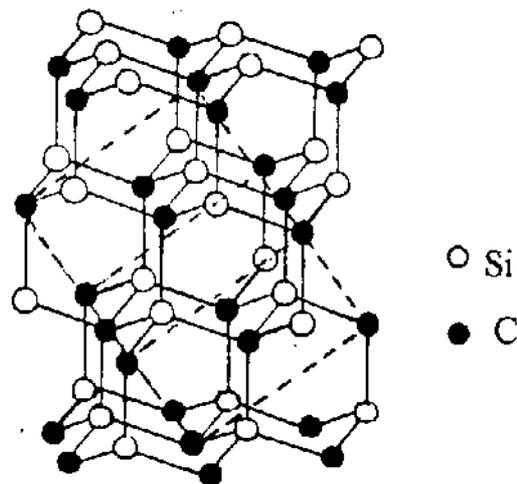


Figura 3. Estrutura cristalina do β -SiC (cúbica).

Como consequência das propriedades físicas e da inércia química característica do SiC, além de sua utilização tradicional, como abrasivos, várias outras aplicações tem sido descobertas, como:

- Diodos emissores de luz azul (LED's azuis)^{16,17}. Atualmente, tem sido estudada a fabricação de LED's azuis a partir de SiC, por serem mais interessantes que os tradicionais LED's vermelhos, pois carregam mais informação devido à maior energia da radiação azul. Em um sistema formado por uma matriz de SiC dopada por um par doador-receptor de nitrogênio e alumínio, respectivamente, emite-se luz no comprimento de onda de ~ 470 nm com uma largura de linha espectral de ~ 70

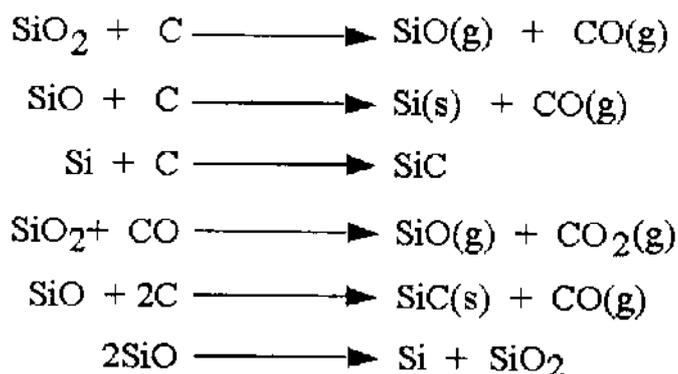
nm. Este sistema possui um arranjo ótico de 12 a 18 μW , que representa uma potência de eficiência quântica externa de $\sim 0,02-0,03\%$, a mais alta dentre os LED's azuis disponíveis comercialmente.

- Transistores¹⁸. Os transistores de SiC podem operar a níveis de potência 400% a 500% mais altos que o de Si ou GaAs, numa faixa de 0,2 a 10 GHz. Isto permite que o material seja útil em aplicações de alta potência ou frequência. Estes circuitos podem funcionar a temperaturas de até 650°C, enquanto que os de silício falham a 180°C.
- Materiais compósitos⁷. Fibras de SiC têm sido utilizadas em sistemas compósitos com polímeros ou massas vítreas, inclusive formando varistores, os quais possuem comportamento elétrico não-linear. Fibras de SiC em matrizes baseadas em vidros silicatos podem levar a materiais tão rígidos quanto os metais.
- Reforços cerâmicos (whiskers)^{19,20}. Os “whiskers” são reforços constituídos de fibras curtas e monocristalinas com poucos defeitos físicos. Quanto menor o “whisker”, maior a perfeição. “Whiskers” de SiC são as mais resistentes da atualidade alcançando valores para a tensão de ruptura de $4 \cdot 10^6$ psi.
- “Wafers”²¹. Monocristais de SiC têm sido crescidos sobre “wafers” de silício para a fabricação de dispositivos semi-condutores, devido a sua grande banda gap, ~ 3 eV, boa mobilidade como carregador e excelente estabilidade física.

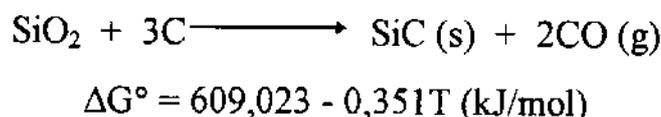
II.1.1. Produção de SiC via reação no estado sólido.

A maior parte do carbetto de silício produzido atualmente é manufaturado por um processo chamado ACHESON[®]. Este processo envolve a mistura de areia (sílica) e carbono de várias fontes, que reagem a temperaturas extremamente altas, maiores que

2400°C, produzindo um material altamente cristalino, em sua maior parte constituído de α -SiC. A produção de pós finos sinterizáveis exigem uma série de moagens, cada uma delas seguida por limpeza por ácidos para remover contaminantes metálicos. A reação entre areia e o carbono segue um mecanismo complexo, conforme ilustrado abaixo²²:



A reação global seria:



Este processo é altamente endotérmico, e exige temperaturas muito altas para ser factível, e resulta em cristais excessivamente crescidos ou em conversão incompleta da sílica²².

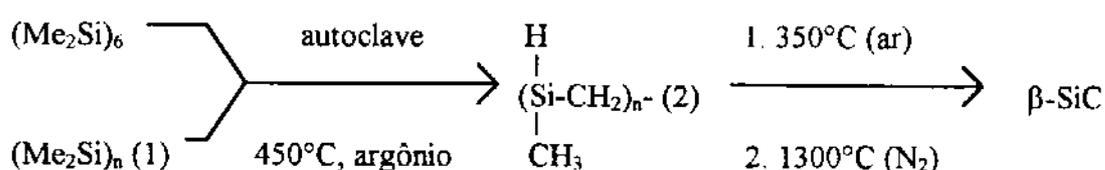
A preparação de filmes ou fibras a partir de β -SiC preparado por este método é complicado, devido à dificuldade em se sinterizar um material de ponto de fusão tão alto²².

II.1.2. Produção de SiC via pirólise de polímeros baseados em silício.

Em 1975, Seishi Yajima e seus colaboradores, trabalhando na Universidade Tohoku, relataram um método inédito de se preparar fibras de β -SiC a partir de uma mistura formada predominantemente por dodecametilciclohexossilano, $(\text{Si}_6\text{Me}_{12})^{23}$.

Neste método, o organossilano cíclico é submetido a um tratamento térmico a 450°C , por 48 horas, em uma autoclave sob atmosfera de argônio. O polímero resultante é então fracionado em solventes apropriados, e a fração com massa molar de aproximadamente 1500 g/mol é dissolvida em quantidade adequada de benzeno, levando a uma solução altamente viscosa, que após ser puxada em fibras, é pirolisada, obtendo-se assim o β -SiC²³.

Em seus trabalhos posteriores²⁴⁻²⁶, Yajima decidiu substituir o ciclo $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ pelo polidimetilsilano, $(\text{Me}_2\text{Si})_n$, que se mostrou tecnicamente mais simples de se preparar, e acrescentou à fibra uma etapa de cura ao ar antes de ser pirolisada, a fim de formar uma camada de sílica que lhe garantisse estabilidade dimensional durante o tratamento térmico, conforme ilustrado no esquema a seguir:



Os mecanismos destas transformações não eram bem entendidos, mas, os dados espectroscópicos sugeriam que o polissilano insolúvel (1) era convertido ao policarbonossilano solúvel (2) através do rearranjo de Kumada²⁷⁻²⁹.

A partir deste trabalho pioneiro, iniciou-se uma intensa pesquisa nesta área. O trabalho de Yajima foi patenteado e as fibras de β -SiC preparadas por este método foram comercializadas sob o nome de Nicalon[®] e Tyranno^{®30}.

Em seguida, West e colaboradores³¹ desenvolveram um novo precursor para este material, o polisilastireno (poli (metilfenil-co-metilsilano)), que inicialmente solúvel, dispensava a primeira etapa térmica de conversão do polidimetilsilano insolúvel a polycarbossilano solúvel, para poder ser moldado em fibras. Conseqüentemente, a etapa de fracionamento foi também dispensada e com isso o processo global da conversão cerâmica ficou mais simples. Entretanto, o rendimento cerâmico continuava baixo, ~10% (em relação aos monômeros iniciais), e o material cerâmico apresentava-se rico em carbono, uma vez que a estrutura do polímero precursor possuía 4,5 carbonos para cada átomo de silício.

Os trabalhos que se seguiram a estes iniciais se dirigiram de maneira geral, a dois desafios principais: (1) a elucidação dos mecanismos da transição organometálico-inorgânico e (2) a procura por precursores com melhor desempenho³⁰.

Os relatos dos trabalhos relacionados ao primeiro grupo³²⁻³⁷ se mostraram consensuais em relação a algumas etapas principais do processo de conversão cerâmica: (a) de 300 a 500°C ocorre a conversão da estrutura “polissilano” para uma estrutura “polycarbossilano”, reticulada e pouco definida, através do rearranjo de Kumada²⁷⁻²⁹; (b) de 500 a 800°C a estrutura “polycarbossilano”, evolui a uma estrutura de carbeto de silício amorfo; (c) de 800°C até temperaturas altas como 1500°C ocorre a cristalização do carbeto de silício na forma beta (cúbica). Temperaturas ainda superiores levam à transição $\beta \rightarrow \alpha$ (hexagonal)¹⁴.

Durante o processo de cristalização há aumento do tamanho médio dos grãos com o aumento da temperatura. Além desses resultados, sabe-se que os principais

voláteis do processo são H_2 , CH_4 e compostos organossilanos cíclicos ou lineares, de baixa massa molar³²⁻³⁷. Existem, porém, algumas lacunas no entendimento destes processos, como por exemplo, a densificação do “bulk” do material durante a conversão cerâmica, o efeito da não-estequiometria sobre o crescimento dos cristais de β -SiC, entre outros.

Os trabalhos objetivando o desenvolvimento de novos precursores são um pouco mais abundantes. Interrante et al³⁸, por exemplo, mostraram que a reticulação do polycarbossilano é uma etapa extremamente importante na conversão cerâmica, pois dificulta a formação dos ciclos voláteis, impedindo perdas de massa e conseqüentemente, aumentando o rendimento cerâmico. Simultaneamente, Seyferth e Lang⁴⁰ obtiveram bons resultados de conversão utilizando radicais, como agentes promotores de reticulação. Em uma outra concepção, Schilling⁴¹, Ijadi-Marghsoodi⁴² e Corriu⁴³, introduziram funcionalidades (insaturações) na estrutura do precursor de forma a intensificar a sua reticulação no próprio decorrer da pirólise.

Entretanto, em todos estes casos, a estrutura do precursor guardava uma proporção maior de átomos de carbono que de silício, e evidentemente, o material cerâmico derivado deste, mostrava-se não-estequiométrico e rico em carbono.

Diante disso, surgiram alguns trabalhos preocupados em estabelecer uma determinada composição do precursor que garantisse um carbeto de silício estequiométrico. Seyferth⁴⁴ e Laine⁴⁵, independentemente, têm estudado o polimetilsilano, PMS, $-[(CH_3HSi)_n]-$ como precursor para β -SiC devido a razão 1:1 entre átomos de carbono e silício em sua estrutura polimérica. Entretanto, a pirólise do PMS, apresentou um baixo rendimento cerâmico e um produto rico em silício.

Interrante e Wu⁴⁶, desenvolveram o polissilaetileno $(-SiH_2CH_2-)_n$, cuja estrutura, teoricamente, deveria apresentar um rendimento cerâmico de 90,9%, e

observaram um resultado bastante próximo, 87%. Porém, a síntese deste precursor é cara e complicada, inviabilizando sua implantação numa possível linha de produção.

Dignos de nota, são os trabalhos em polycarbossilanos-modelo, desenvolvidos por um grupo francês liderado por Dunoguès⁴⁷⁻⁵⁰, que fizeram um estudo bastante completo na caracterização destes polímeros, oferecendo um bom subsídio para o entendimento dos mecanismos da conversão cerâmica.

Independente da natureza do precursor, o desenvolvimento de um polímero utilizável como material de partida à obtenção de SiC, deve apresentar uma série de requisitos fundamentais, para que seja realmente aproveitado em uma futura aplicação tecnológica. É possível reunir estas características, de uma maneira geral, em cinco itens³⁰: (1) reologia controlável, o que permitiria a preparação de filmes e fibras estáveis nas espessuras e diâmetros desejados; (2) reatividade latente, que leve a uma considerável reticulação antes ou durante o processo de pirólise, evitando perdas de massa, pela formação de voláteis; (3) degradação pirolítica controlável de forma a se obter um processo reprodutível; (4) densidade e rendimento cerâmico altos, que levariam à produção de SiC com suas propriedades físicas garantidas e tornariam o processo econômico; e (5) alta seletividade ao produto cerâmico desejado e a sua microestrutura, que afetam diretamente as propriedades do material preparado.

Do ponto de vista sintético, os polissilanos são polímeros muito versáteis, pois podem sofrer uma série de reações para alterar sua estrutura polimérica. Por exemplo, sua sensibilidade frente à luz UV⁵¹ gera reticulação e/ou degradação da cadeia polimérica causando uma modificação estrutural. As ligações Si-H, quando presentes, podem reagir frente a compostos insaturados através de reações de inserção, denominadas hidrossililação⁵², provocando também mudanças estruturais.

Estas características associadas à imensa aplicação tecnológica do SiC abrem uma excelente perspectiva na área de desenvolvimento de precursores organossilanos para SiC.

III. OBJETIVOS

Este trabalho foi realizado diante das seguintes perspectivas:

1. Desenvolver precursores cerâmicos, solúveis em solventes orgânicos, baseados no polimetilsilano, que levem a β -SiC com bom rendimento cerâmico e pureza composicional e de fase cristalina .
2. Explorar o potencial de modificação estrutural do PMS, com o objetivo de melhorar suas características como precursor.
3. Estudar o mecanismo de conversão cerâmica do sistema escolhido e inferir modificações no processo a fim de otimizá-lo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações e procedimentos realizados neste trabalho foram efetuados sob atmosfera inerte de argônio, em sistemas tipo Schlenk ou em câmaras de plástico com luvas (“glove-bag”). Exceções a estes procedimentos foram aqueles envolvendo os materiais cerâmicos já preparados.

IV.1. Preparação dos precursores

Todos os solventes utilizados neste trabalho (tolueno, metanol, éter etílico e n-hexano) foram purificados e secos de acordo com os procedimentos usuais^{53,54}.

Metiltriclorossilano (Aldrich), metildiclorossilano (Aldrich), trimetilclorossilano (Aldrich) foram destilados sob CaH_2 antes do uso. Brometo de alila (Aldrich) e SiCl_4 (Aldrich) foram destilados previamente ao uso. Azobis(isobutironitrila), AIBN (Fluka), foi utilizado após a sua recristalização em metanol e secagem. Magnésio em raspas (Anidrol) foi lavado com benzeno, seguido de acetona, e foi seco em estufa por 3 horas antes de ser usado.

Foram desenvolvidos três conjuntos de precursores poliméricos para SiC baseados no polimetilsilano, que serão descritos a seguir.

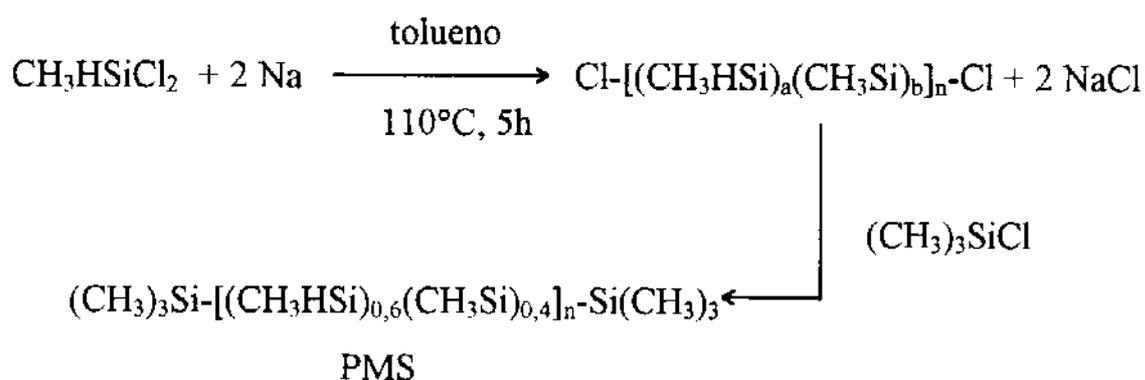
IV.1.1. Polimetilsilano

O polimetilsilano, PMS, foi obtido através de uma modificação do procedimento descrito por Qiu e Du⁵⁵.

O sistema de reação foi constituído de um balão tritubular de 1000 mL, ao qual foi acoplado um condensador de refluxo, um funil de adição e conexões para a entrada

e saída de gás. Este conjunto foi exaustivamente seco em estufa, montado uma hora antes do início da reação, tempo em que foi submetido a um fluxo de argônio e aquecido com uma pistola de ar quente para se retirar resíduos de umidade do sistema.

Ao balão foram adicionados cerca de 350 mL de tolueno seco e 23 g (1 mol) de sódio metálico cortado em pedaços de aproximadamente 125 mm³. Este sistema foi imerso em um banho de óleo a 110°C, e submetido a uma intensa agitação magnética. Criou-se, então, uma fina dispersão de sódio e o sistema foi resfriado abruptamente a ~60°C. Em seguida, iniciou-se a adição de 52,5 mL (0,5 mol) de CH₃HSiCl₂ a uma velocidade apropriada que permitisse um refluxo brando do solvente durante este processo. Em seguida manteve-se o refluxo a 110°C por 5 horas, e adicionou-se 3 mL (0,024 mol) de (CH₃)₃SiCl como agente bloqueador de cadeia. Duas horas depois, filtrou-se a solução sob argônio, para a separação do NaCl (s) formado e o pequeno excesso de sódio metálico não-reagido, e reduziu-se a solução filtrada, sob vácuo, à aproximadamente 10 mL. Precipitou-se o PMS como um óleo viscoso, de cor amarelo-pálida, pela adição de ~100 mL de metanol. Separado por decantação, este óleo foi seco sob vácuo, a 50°C, por 4 horas. O esquema abaixo ilustra as reações envolvidas na obtenção do polímero:



Devido à reatividade das ligações Si-H frente ao sódio metálico, o polímero preparado apresentou 40% de unidades tri-funcionais.

IV.1.2. Poli(metilsilano-co-metilsilino)

Obteve-se copolímeros em diversas composições, de forma análoga à descrita no item IV.1.1. para o PMS, variando-se, entretanto, a razão entre os monômeros di- ($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$) e tri- (CH_3SiCl_3) funcionais. Na Tabela 2, encontra-se a razão molar entre os monômeros, utilizados em cada síntese, bem como, a composição dos copolímeros obtidos.

As massa molares numérica média (\overline{M}_n) encontraram-se na faixa de 1000 a 1200 g/mol.

Tabela 2. Razão molar entre os comonômeros utilizados e a composição dos copolímeros obtidos por esta razão.

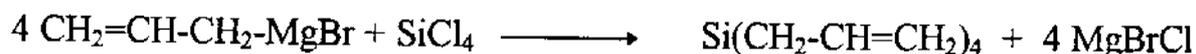
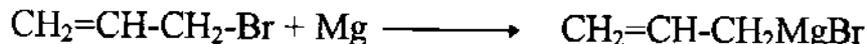
Razão molar $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	Composição dos copolímeros
1:0	$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,6}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,4}]_n-$
7:1	$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,5}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,5}]_n-$
3:1	$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,4}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,6}]_n-$
1:1	$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,3}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,7}]_n-$
1:3	$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,2}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,8}]_n-$

70°C, por 3 h. Entretanto, este procedimento foi realizado em n-hexano (PMS 3h AQ HEX) ou em tolueno (PMS 3h AQ TOL), com o objetivo de se estudar o efeito do solvente nestas reticulações.

Todos os polímeros derivados do PMS pela radiação ultravioleta, apresentaram valores de \overline{M}_n menores que o polímero original, PMS, indicando que além da reticulação, houve também degradação da cadeia polimérica.

IV.1.4. Mistura reativa de PMS e tetra-alilsilano (TAS)

O tetra-alilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ foi preparado de acordo com o procedimento descrito por O'Brien e colaboradores⁵⁶, através de uma reação de Grignard, utilizando-se brometo de alila, magnésio e SiCl_4 :



O PMS é solúvel em TAS, e desta forma, a mistura destes materiais foi feita sem auxílio de solvente, sob atmosfera inerte de argônio, nas composições descritas na Tabela 3:

Tabela 3. Relação molar entre PMS e TAS nas misturas preparadas destes compostos.

Denominação da mistura	PMS	TAS
P₁	1	0,5
P₂	1	1,3
P₃	1	2,2
P₄	1	2,8
P₅	1	3,6

IV.2. Conversão dos polímeros à cerâmica

Todos os polímeros preparados foram convertidos diretamente a carvão de silício, através do aquecimento da amostra em um recipiente de platina, no forno do analisador térmico, conforme será descrito no item IV.3.5.

No caso da série de misturas preparadas de PMS/TAS, também foi possível estudar sua conversão a carvão de silício, utilizando-se um forno tubular da marca QUIMIS, sob fluxo de argônio. As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e o interior do forno foi protegido por um tubo de quartzo. A temperatura de trabalho foi de $1100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, e cada amostra permaneceu nesta temperatura por 3 horas.

A cerâmica derivada da composição P₁ foi aquecida em atmosfera ambiente a 1500°C por duas horas em um forno FDG Equipamentos F-1700.

No estudo mecanístico da conversão, realizado com a amostra P₃, efetuou-se um aquecimento na faixa de 200°C a 1100°C (em intervalos de 100°C), sendo que a amostra foi mantida no valor pré-estabelecido por 2 horas. A cada pirólise, utilizou-se cerca de 1g da mistura PMS/TAS.

IV.3. Medidas físicas utilizadas na caracterização

Todos os precursores poliméricos e os materiais cerâmicos derivados destes, foram caracterizados por meio de uma série de medidas físicas descritas a seguir.

IV.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) e ¹³C (75,4 MHz) foram obtidos em solução, em tubo de quartzo de 5mm de diâmetro, em um espectrômetro Varian Gemini 300, utilizando CCl₄ ou CDCl₃ como solventes e D₂O (δ= 4,62 ppm) como padrão interno, quando necessário. Espectros bidimensionais (¹³C-¹H) foram obtidos com uma seqüência HETCOR. Todos os sinais de RMN ¹H foram integrados.

Os espectros de RMN ²⁹Si (59,6 MHz) em solução, foram obtidos em um tubo de quartzo de 10mm, em um espectrômetro Bruker AC300, utilizando-se as seqüências INVERSE GATED e INEPT, esta última com os intervalos entre pulsos estimados a partir de ¹J_{SiH} (200 Hz) e ²J_{SiH} (6,7 Hz). Neste mesmo equipamento foram realizadas as análises dos materiais cerâmicos na fase sólida, através da técnica de rotação no ângulo mágico, 54°44', (RMN-MAS) para ¹³C (75,4 MHz) e ²⁹Si (59,6 MHz) utilizando-se rotores de Kel-F (policlorotrifluoroetileno). Para ambos os núcleos,

os espectros foram registrados com largura de pulso igual a $3,5\mu\text{s}$ e intervalo entre pulsos igual a 1s. Tetrametilsilano, TMS, foi utilizado como referência externa.

IV.3.2. Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de IV-TF foram obtidos com amostras em forma de filmes entre janelas de KBr, no caso dos polímeros, e em forma de pastilhas de KBr para as amostras cerâmicas, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1600 operando com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações.

IV.3.3. Análise elementar

Determinou-se o teor de carbono para os materiais cerâmicos em um analisador elementar CHN Perkin Elmer 2400, em amostras envolvidas por uma mistura oxidante composta por Pb_3O_4 e NaF, na proporção 7:1 conforme descrito na referência 57.

A proporção de silício na amostra foi determinada por diferença e comparada aos valores obtidos pelas medidas de fluorescência de raios-X, realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X Spectrace 5000 Tracor X-Ray utilizando-se filtro de celulose. As análises efetuadas por fluorescência de raios-X forneceram resultados concordantes com os obtidos na análise elementar, com um desvio de 10%, e foram realizadas sem o auxílio de padrões. Nestas condições, se considera a técnica de análise elementar CHN mais acurada, e portanto, os resultados apresentados neste trabalho referem-se a ela.

No estudo mecanístico da conversão cerâmica, determinou-se também o teor de hidrogênio dos produtos intermediários desta conversão.

IV.3.4. Osmometria de pressão de vapor (VPO)

Determinou-se a massa molar numérica média (\overline{M}_n) das amostras poliméricas em um osmômetro Knauer, usando-se soluções do polímero em tolueno termostaticamente controladas a 45°C. Para a calibração do equipamento utilizou-se o benzilo como padrão.

IV.3.5. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um sistema de análise térmica Du Pont, modelo 1090B acoplado a um analisador termogravimétrico modelo 951. Os termogramas foram registrados num intervalo de temperatura de 20 a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo constante de argônio (50 mL/min). Alguns experimentos foram realizados com isotermas de trinta minutos nas temperaturas de hidrossililação, determinadas por DSC. Os dados de rendimento cerâmico foram obtidos pela porcentagem do resíduo final desta análise.

IV.3.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um calorímetro TA Instruments DSC 2910 acoplado a um analisador térmico TA Instruments 2100. As curvas foram obtidas sem aquecimento prévio das amostras, em um intervalo de temperatura de 20 a 300°C em fluxo constante de argônio (50 mL/min). As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio fechados. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Para o estudo cinético da reação de hidrossililação entre o PMS e o TAS, utilizou-se o método desenvolvido por Borchardt e Daniels⁵⁸ e dividiu-se a área do pico em áreas parciais através de recurso computacional do próprio equipamento.

IV.3.7. Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, filtrada pelo níquel ($\lambda = 1,5481\text{\AA}$), com uma tensão de 30KV e uma corrente de 20mA. As amostras foram suportadas em vidro neutro ou pulverizadas sobre graxa de silicone. Os valores de tamanho médio de cristais foram calculados pela medida da largura, à meia altura, da reflexão a $35,6^\circ$ (111), referente ao $\beta\text{-SiC}$ (cúbico)³⁰, usando-se a equação de Scherrer⁵⁹:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\varepsilon_{1/2} \cdot \cos\theta}$$

, onde D= diâmetro dos cristais,
 $\varepsilon_{1/2}$ = largura à meia-altura da reflexão, graus;
 θ = ângulo da reflexão utilizada;
 λ = comprimento de onda da radiação, \AA .

IV.3.8. Densidade

As medidas de densidade foram realizadas em um picnômetro de deslocamento de gases 1305 Micromeritics, utilizando-se argônio como gás de arraste. As amostras foram secas a 120°C por uma hora e purgadas com hélio pelo menos dez vezes antes da medida.

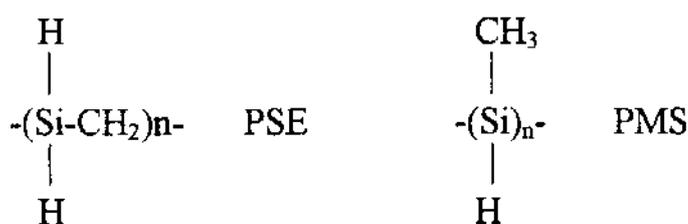
IV.3.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para as observações no microscópio ZEISS CEM 902, as amostras foram trituradas até a obtenção de um pó muito fino, o qual foi disperso em metanol e recolhido sobre uma rede de cobre coberta por parlódio, com o auxílio de um conta-gotas. As amostras foram observadas em aumentos de 85.000 e 140.000 vezes. Foram realizadas também, difração de elétrons focalizando o carbeto de silício cristalino e análise por EELS para aumentar o contraste elementar.

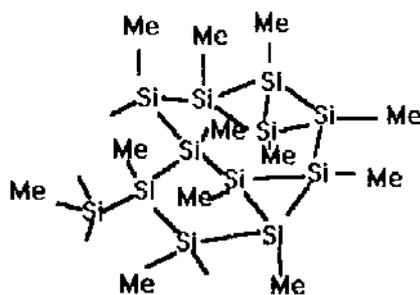
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um polímero precursor cerâmico ideal seria aquele cujas cadeias tivessem microdomínios com a estrutura molecular básica idêntica à do material cerâmico desejado. Além disso, seria interessante que durante o processo pirolítico, o seu esqueleto não sofresse alterações significativas, e que perdesse apenas voláteis constituídos pelos átomos que não seriam incorporados à cerâmica. No caso de polímeros precursores de SiC, seria conveniente que contivessem em sua estrutura, uma proporção de átomos similares a esta cerâmica, ou seja, 1:1. Com isso, sua pirólise poderia levar a um material estequiométrico, condição importante para se obter um produto de alta performance, uma vez que o excesso de silício ou de carbono enfraquece as propriedades físicas e mecânicas do carbetto de silício^{30,60}.

Pode-se apontar dois polímeros lineares que se apresentam potencialmente como bons precursores: o polissilaetileno (PSE) e o polimetilsilano (PMS), cujas estruturas estão representadas na figura abaixo:

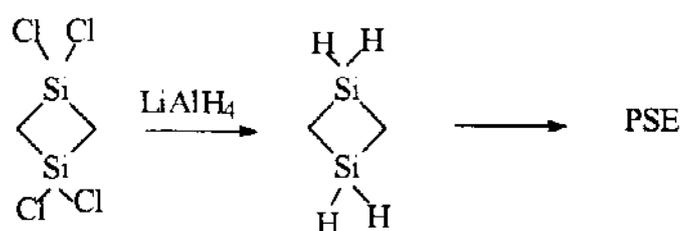


Em ambos os casos, eles guardam entre si a relação 1:1 entre Si e C. Além destes, o polímero polimetilsilino, PMSi, também pode ser relacionado.



PMSi

Conforme apresentado na introdução, a utilização de polímeros solúveis como precursores de SiC, aumenta as possibilidades de utilização deste material e reduz o número de etapas no processo pirolítico desenvolvido por Yajima. Isto, obviamente é desejável, pois representa facilidades e economia ao processo global. Assim, o polimetilsilino por se tratar de um polímero insolúvel nos solventes comuns^{61,62}, não é um precursor conveniente, enquanto que o PMS e PSE, que são solúveis, tornam-se potencialmente precursores bastante versáteis. No caso do PSE, que já possui os átomos de carbono e silício alternados na cadeia principal, o número de rearranjos térmicos necessários para que seu esqueleto se configure como o do SiC é menor que para um polissilano comum. Este fator torna o processo de ceramização mais simples. Além disso, possui alta taxa de ligações Si-H, que são termicamente muito reativas e poderiam servir como pontos de reticulação do polímero, impedindo os rearranjos térmicos que levariam à formação de ciclos voláteis, promovendo assim, um alto rendimento cerâmico. Interrante e colaboradores⁴⁶ estudaram o desempenho deste precursor e obtiveram resultados importantes: 87% de rendimento cerâmico (teórico: 90,0%), e um produto quase estequiométrico. Entretanto, este precursor possui sérios inconvenientes: sua síntese é complexa e os reagentes de partida, caros. Interrante sintetizou o 1,1,3,3-tetracloro 1,3-disilabutano e o reduziu com LiAlH_4 . O ciclo reduzido obtido foi, então, polimerizado através de uma reação de abertura de anel, gerando o PSE.



Além disso, o PSE é um polímero extremamente sensível ao ambiente podendo, inclusive, incendiar-se espontaneamente em contato com o ar. Do ponto de vista tecnológico, estas características praticamente inviabilizam sua aplicação em uma possível linha de produção.

O outro precursor estequiométrico em relação ao SiC, o polimetilsilano, PMS, é por sua vez, sintetizado através de uma rota mais simples: o acoplamento redutivo, do tipo Wurtz, de $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ em presença de sódio metálico em tolueno, que é o método mais usual de síntese de polissilanos⁵¹.

Deste modo, escolheu-se neste trabalho o polimetilsilano como o polímero de partida nas investigações propostas, o qual foi obtido pelo método citado acima, sob a forma de um material com aspecto de óleo viscoso. O PMS apresentou-se como um polímero parcialmente reticulado, devido à reatividade das ligações Si-H do monômero frente ao sódio metálico, e pode ser representado por $-(\text{CH}_3\text{HSi})_{0,6}(\text{CH}_3\text{Si})_{0,4})_n-$, ou seja, com 40% das ligações Si-H consumidas durante a polimerização. A formulação desta composição foi possível a partir da integração dos picos relativos a Si-H e a Si- CH_3 do espectro de RMN ^1H , representado na Figura 4a. O PMS também foi caracterizado pelas absorções características, no espectro infravermelho, dos meros constituintes deste polímero, conforme apresentado na Figura 4b. Ao lado desta, encontra-se uma tabela com as atribuições das principais absorções do polímero.

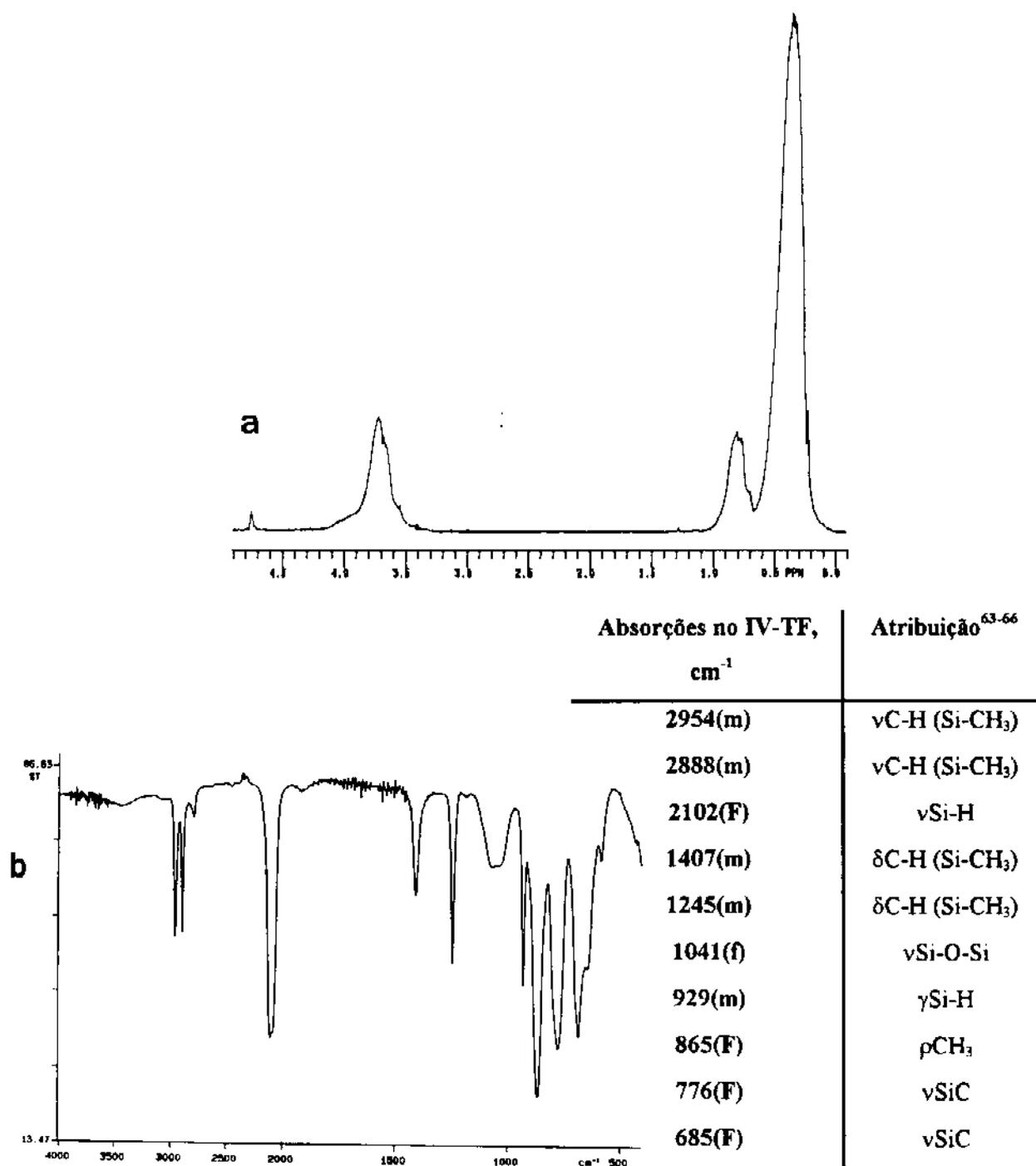


Figura 4. (a) Espectro de RMN ¹H do PMS, em solução; (b) espectro de IV-TF do PMS, filme entre janelas de KBr e respectiva atribuição.

O espectro de RMN ^{29}Si do PMS, apresentado na Figura 5a, mostrou os sinais referentes ao silício das unidades di- e tri- funcionais parcialmente sobrepostos em um pico largo centrado a ~ -65 ppm.

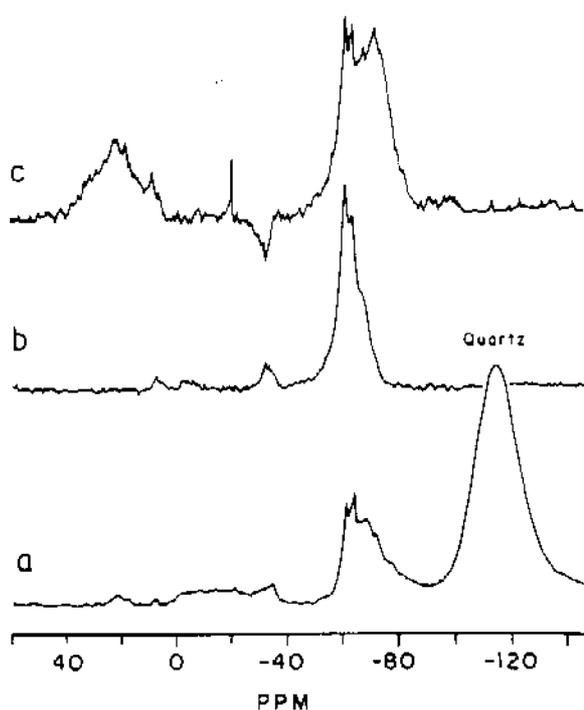


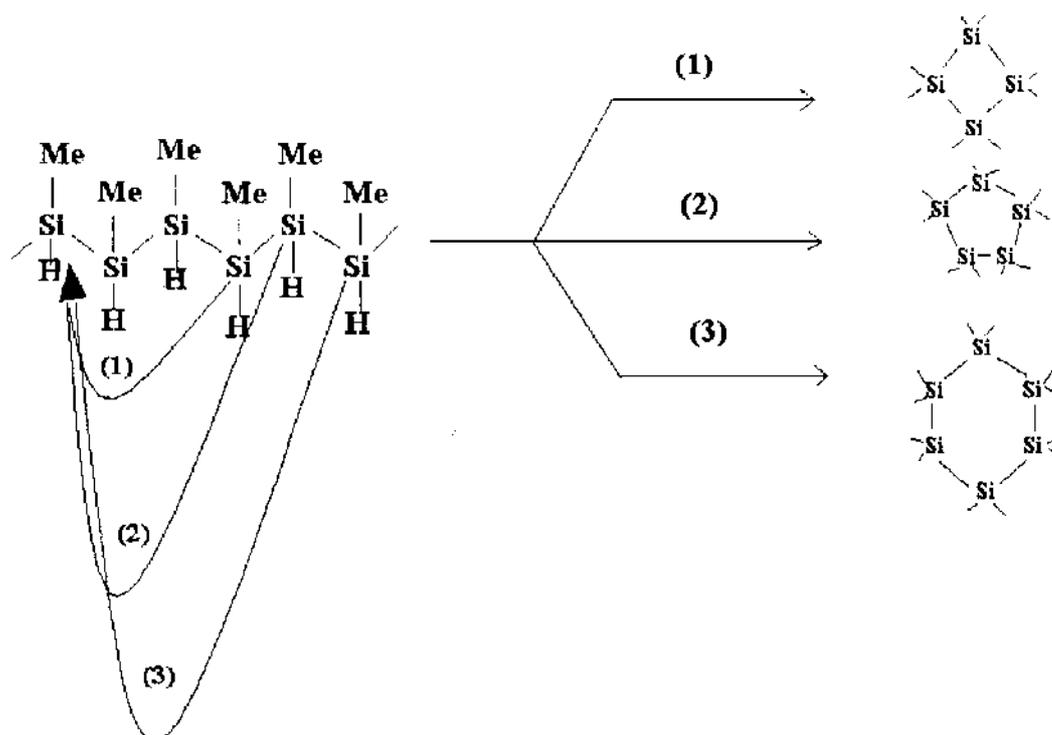
Figura 5. (a) Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INVERSE GATED (relação entre área dos picos quantitativa); (b) Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INEPT ($^1J_{\text{SiH}}=200\text{Hz}$), não-quantitativo; (c) Espectro de RMN ^{29}Si do PMS, seqüência INEPT ($^2J_{\text{SiH}}=6,7\text{Hz}$), não-quantitativo.

Pode-se, no entanto, utilizar a técnica INEPT para separar estes sinais. Nesta, alterando-se o tempo entre os pulsos, pode-se detectar um sinal preferencialmente a outro. Utilizando-se o $^1J_{\text{SiH}}$ (constante de acoplamento de uma ligação), 200 Hz, é possível detectar apenas o sinal do silício difuncional, que contém o próton

diretamente ligado a ele (Figura 5b). Usando-se o $^2J_{\text{SiH}}$ (constante de acoplamento de duas ligações), 6,7 Hz, ambos os sinais serão detectados, pois ambas as unidades di- e tri- funcionais possuem grupos Si-C-H. Este procedimento permitiu atribuir, com segurança, o sinal observado a ~ -63 ppm ao silício das unidades di-funcionais e aquele observado a -68 ppm ao silício das unidades tri-funcionais. Além destes, observou-se sinais de baixa intensidade a $-34,0$, $7,5$ e $20,4$ ppm atribuídos a $-\text{Si}(\text{MeH})\text{SiMe}_3$, $-\text{SiMe}_3$ (grupos terminais) e $\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ respectivamente^{68,69}.

O rendimento cerâmico do PMS, a despeito de sua estrutura promissora, não correspondeu ao esperado (rendimento cerâmico máximo teórico: 90,9%), conservando apenas 20% de sua massa original após a pirólise, e produzindo um material com composição 62,4% SiC; 37,6% Si, ou seja, rico em silício.

Baixos rendimentos cerâmicos são usualmente explicados pela formação de ciclos organossilanos voláteis durante o tratamento térmico³⁰. No caso do PMS, a presença de grupos pouco volumosos pode ter facilitado esta ciclização, provocando grande perda de massa pela volatilização dos ciclos, conforme sugerido no esquema abaixo:



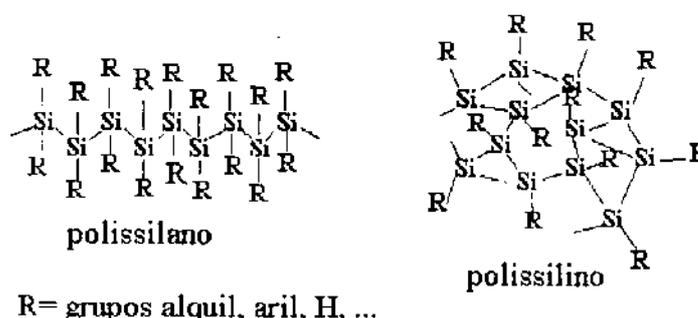
O excesso de silício encontrado no produto final, sugeriu ainda, que outros produtos voláteis mais ricos em carbono que em silício estejam se formando, além, é claro, de gás metano, que se forma pela união de um radical metila ($\bullet\text{CH}_3$) e um hidrogênio ($\bullet\text{H}$). Alguns trabalhos focalizando os mecanismos de pirólise de polissilanos, observaram liberação de espécies como: SiH_4 , MeSiH_3 , Me_2SiH_2 , Me_3SiH , CH_4 , C_2H_4 , H_2 entre outros^{37,50,70}, sugerindo um mecanismo complexo de decomposição pirolítica.

Especificamente para o PMS, não se encontrou nenhum estudo sobre a caracterização dos voláteis eliminados em sua pirólise. Entretanto, o PMS continua a ser um sistema interessante, pois pode-se inferir modificações em sua estrutura de forma a incrementar seu rendimento cerâmico e melhorar seu fraco desempenho como precursor.

Considerando que parte da massa volatilizada do PMS em sua conversão cerâmica se deva à ciclização ou à formação de compostos moleculares, orgânicos ou organossilanos, seria possível evitar este efeito pelo aumento na reticulação de sua cadeia polimérica, pois uma estrutura reticulada requer mais seqüências de cisões de ligações para a formação de um ciclo, que o exigido em uma estrutura linear.

V.1. Poli(metilsilano-co-metilsilino)

Um polissilano é um polímero linear contendo somente átomos de silício na cadeia principal⁷¹. Em uma estrutura polissilino, cada silício está ligado a um grupo orgânico e a outros três silícios. Este arranjo leva a uma estrutura tipo-rede, com tendência à formação de poliedros⁷², ou ainda, a uma estrutura totalmente reticulada.



Considerando a idéia de que à medida que se reticula o polissilano, impõe-se restrições a sua estrutura, dificultando a formação de ciclos voláteis, poder-se-ia deste modo, provocar incrementos em seu rendimento cerâmico.

Diante disso, preparou-se uma série de copolímeros, com diferentes graus de reticulação, a partir de diversas composições de monômeros. Dos copolímeros preparados, reservou-se apenas a fração solúvel, uma vez que, pelos motivos já discutidos, a fração insolúvel não seria interessante para os objetivos propostos. Na Tabela 4 são apresentados os rendimentos sintéticos dos copolímeros solúveis e os correspondentes rendimentos cerâmicos.

Tabela 4. Rendimento sintético e da conversão cerâmica do poli(metilsilano-co-metilsilino) em função da composição dos copolímeros.

Composição do copolímero (solúvel)	Rendimento sintético, %	Rendimento Cerâmico (TGA, 10°C/min), %
$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,6}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,4}\text{]}_n-$	50,0	20,0
$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,5}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,5}\text{]}_n-$	28,4	37,0
$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,4}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,6}\text{]}_n-$	25,4	50,5
$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,3}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,7}\text{]}_n-$	3,1	67,0
$-\text{[(CH}_3\text{HSi)}_{0,2}\text{(CH}_3\text{Si)}_{0,8}\text{]}_n-$	2,3	66,7

Como esperado, obteve-se um aumento no rendimento cerâmico com o aumento do grau de reticulação. Por outro lado, com o aumento da quantidade de monômero trifuncional na composição dos comonômeros, aumentou-se também a porcentagem da fração insolúvel do produto. Assim, apesar da reticulação do PMS ter produzido um incremento no rendimento cerâmico deste precursor, o baixo rendimento sintético da fração solúvel se contrapôs a este resultado positivo, inviabilizando a escolha deste sistema como um precursor com potencialidade de aplicação industrial, por ser economicamente insatisfatório. Entretanto, seria bastante conveniente encontrar um processo de conversão cerâmica que atingisse os rendimentos obtidos para os copolímeros com maior grau de reticulação, contornando-se a etapa sintética.

Uma das formas de resolver este problema seria promover a reticulação do PMS após, e não durante, a sua síntese. Desta forma, não se alteraria seu rendimento sintético, pois já estaria preparado, e interferir-se-ia apenas, em seu rendimento

cerâmico. Com esta estratégia em mente, preparou-se a segunda classe de precursores cerâmicos deste trabalho.

V.2. Reticulação do PMS por radiação ultravioleta

Os polissilanos, polímeros constituídos essencialmente por ligações σ Si-Si na cadeia principal, apresentam como característica marcante a deslocalização dos elétrons σ ao longo da cadeia principal. Existem modelos e cálculos teóricos que dão suporte ao entendimento deste fenômeno⁵¹. Outra característica tão importante quanto a primeira, é sua alta sensibilidade à radiação ultravioleta. Ambas são responsáveis por uma série de aplicações desta classe de polímeros, tais como: fotoiniciadores em polimerizações vinílicas, como materiais para microlitografia e para óptica não-linear (geração de terceiro harmônico)^{51,71}.

Frente à radiação UV, ocorre cisão homolítica das ligações Si-Si do polissilano e, em processos secundários, cisão das ligações Si-H (quando presentes), gerando em ambos os casos, radicais, que podem se recombinar, levando a estruturas reticuladas⁷³. West e colaboradores³¹, utilizaram esta propriedade para garantir estabilidade dimensional às fibras de polisilastireno, previamente a sua conversão a carbetto de silício.

Diante disso, pode-se imaginar que a irradiação do PMS seria um caminho interessante para reticulá-lo, após sua preparação, não alterando portanto, seu rendimento sintético.

Preparou-se, com esta estratégia, uma série de quatro polímeros fotorreticulados a partir do PMS, ou seja: PMS1h30m UV; PMS 3h UV; PMS 1h30m AIBN UV; PMS 3h AIBN UV correspondentes respectivamente a 1,5 e 3h de exposição à luz UV sem presença de AIBN e 1,5 e 3h de exposição, em presença de AIBN. Nestes últimos casos, a irradiação do polímero foi também efetuada em presença de AIBN, com o objetivo de se estudar o efeito deste conhecido iniciador radicalar sobre a extensão da

reticulação do PMS. Na Tabela 5, encontram-se os resultados da exposição do polímero à luz UV.

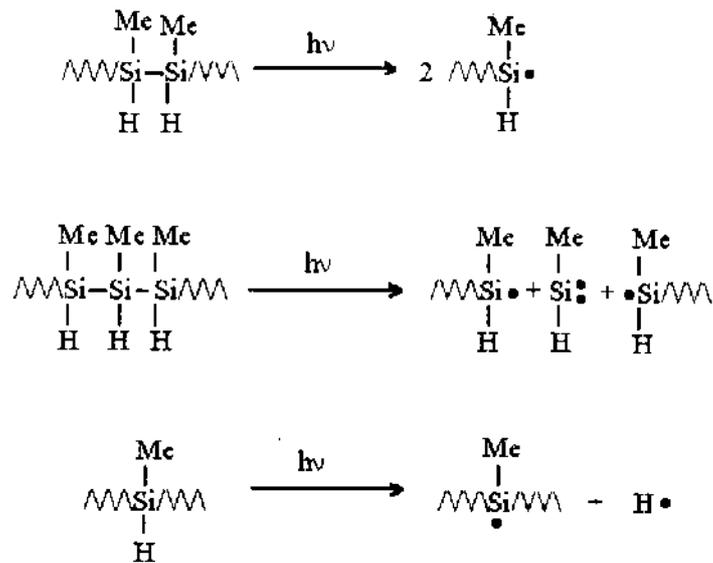
Tabela 5. Massa molar, rendimento cerâmico e composição do resíduo cerâmico dos polímeros.

Polímero	Mn (g/mol)	Rendimento Cerâmico (TGA, 10°C/min), %	Composição do resíduo, %
PMS	1000	20	62,4 SiC + 37,6 Si
PMS 1h30m UV	300	32	58,8 SiC + 41,2 Si
PMS 3h UV	400	33	56,5 SiC + 43,5 Si
PMS 1h30m AIBN UV	1400	49	71,8 SiC + 28,2 Si
PMS 3h AIBN UV	900	57	70,8 SiC + 29,2 Si

Como esperado, os polímeros irradiados apresentaram rendimentos cerâmicos melhores que o do PMS original. Este resultado confirmou a ação reticulante deste tratamento.

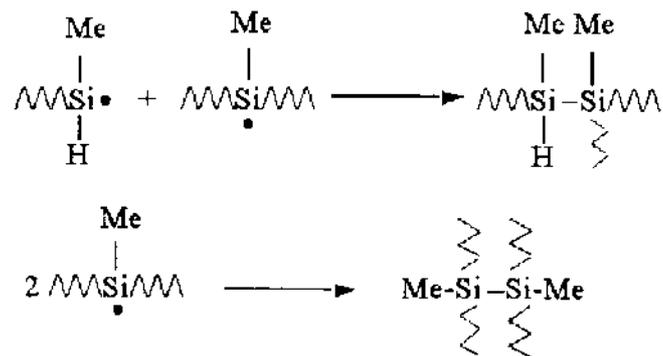
Apesar de se ter alterado estruturalmente o PMS por reticulação, não se observou um aumento sistemático no valor de Mn. Dos conhecimentos básicos da química de polímeros⁷⁴, a reticulação sugere aumento da massa molar, associado a um decréscimo na solubilidade do produto em qualquer solvente. Os polímeros fotorreticulados, entretanto, apresentaram-se solúveis. Este comportamento mostrou que além da reticulação, o processo de fotodegradação foi significativo.

As etapas de iniciação da fotocisão em polissilanos, adaptadas para o PMS, estão ilustradas abaixo^{51,75}.

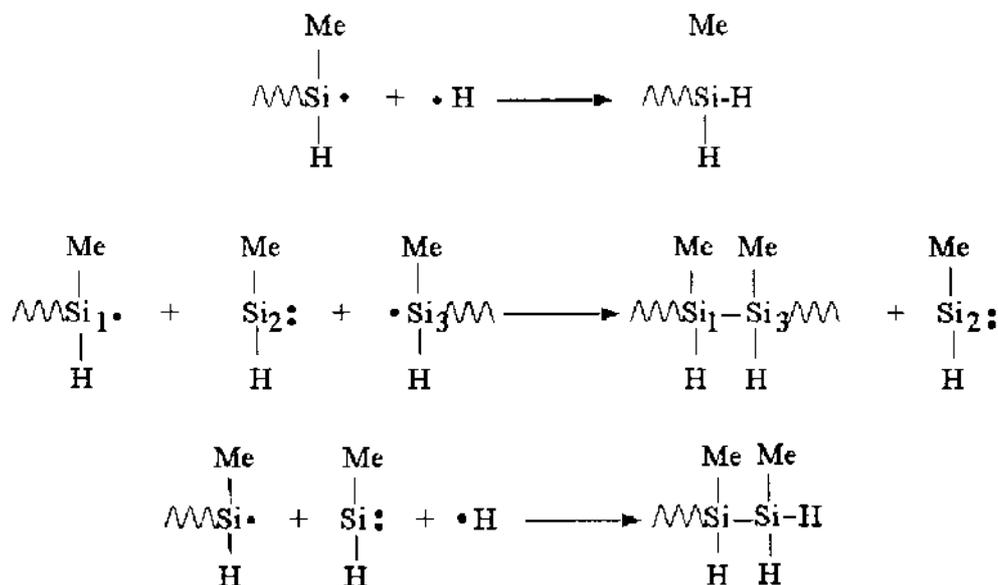


Recombinando estes radicais, pode-se obter tanto reticulação quanto degradação da cadeia polimérica⁵⁴, e esta possível degradação explicaria a diminuição da massa molar do PMS irradiado e a manutenção de sua solubilidade. Os esquemas a seguir ilustram algumas possíveis combinações entre os radicais formados, divididos em etapas de fotorreticulação e fotodegradação.

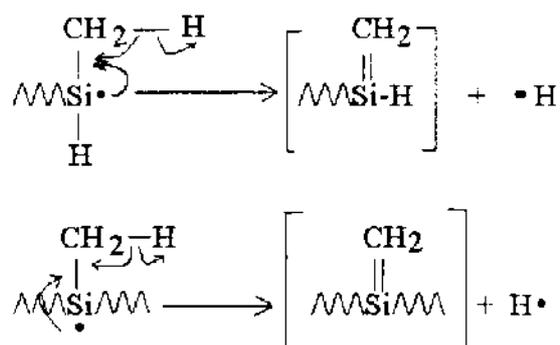
Recombinações de radicais gerando fotorreticulação:



Recombinação de radicais gerando fotodegradação:



Além destas possibilidades, sabe-se que o radical silil pode sofrer um autorearranjo com abstração do hidrogênio α , convertendo-se em uma espécie instável sileno, conforme ilustrado abaixo:



Estas espécies sileno são instáveis e rapidamente se recombinaem, inserindo grupos $-\text{CH}_2-$ na cadeia principal, formando assim, segmentos policarbossilano^{76.77}, $[-(\text{Si}-\text{CH}_2)_n-]$. Este rearranjo é conhecido como rearranjo de Kumada²⁷⁻²⁹.

Observando-se os espectros infravermelho e de RMN ^1H e ^{13}C dos polimeros irradiados, (Figuras 6, 7, 8 respectivamente), pode-se comprovar os rearranjos anteriormente propostos.

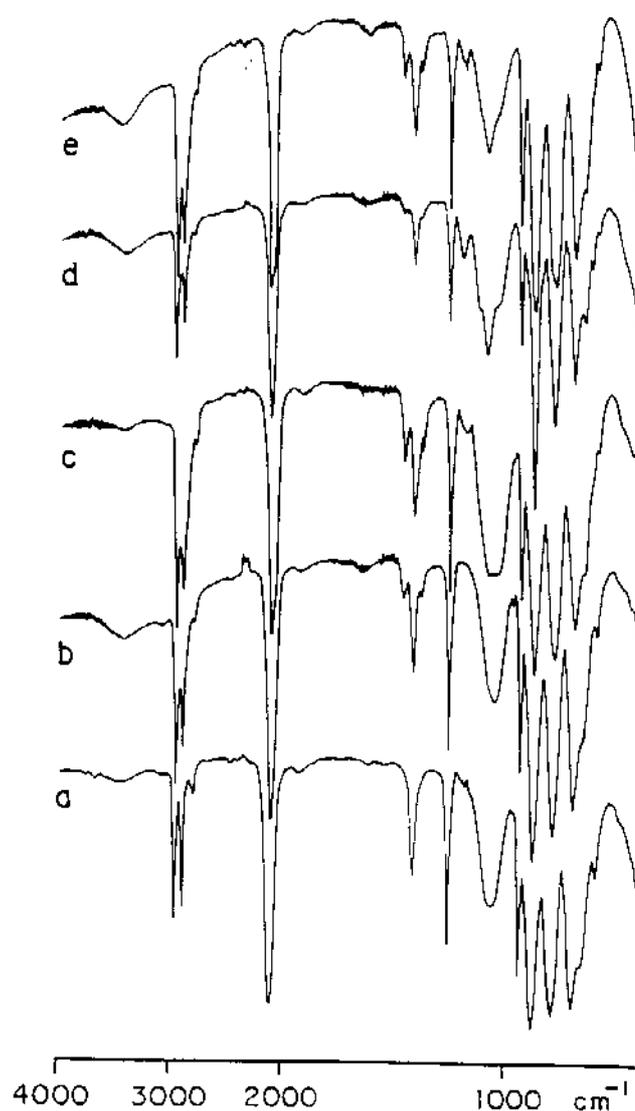


Figura 6. Espectros IV-TF do (a) PMS; (b) PMS 1h30m UV; (c) PMS 3h UV; (d) PMS 1h30m AIBN UV; (e) PMS 3h AIBN UV. Filmes entre janelas de KBr.

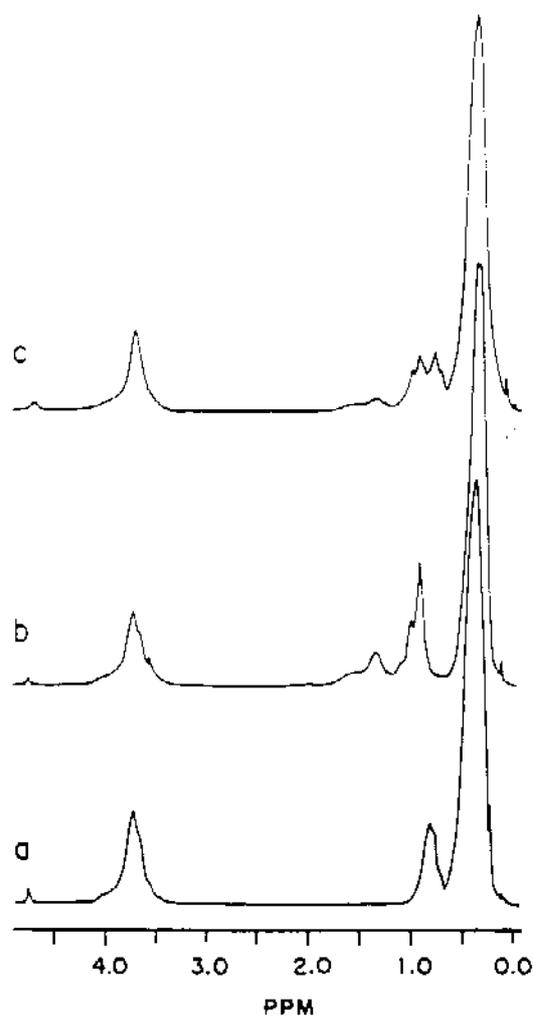


Figura 7. Espectros de RMN ^1H do (a) PMS; (b) PMS 3h UV; (c)PMS 3h AIBN UV.

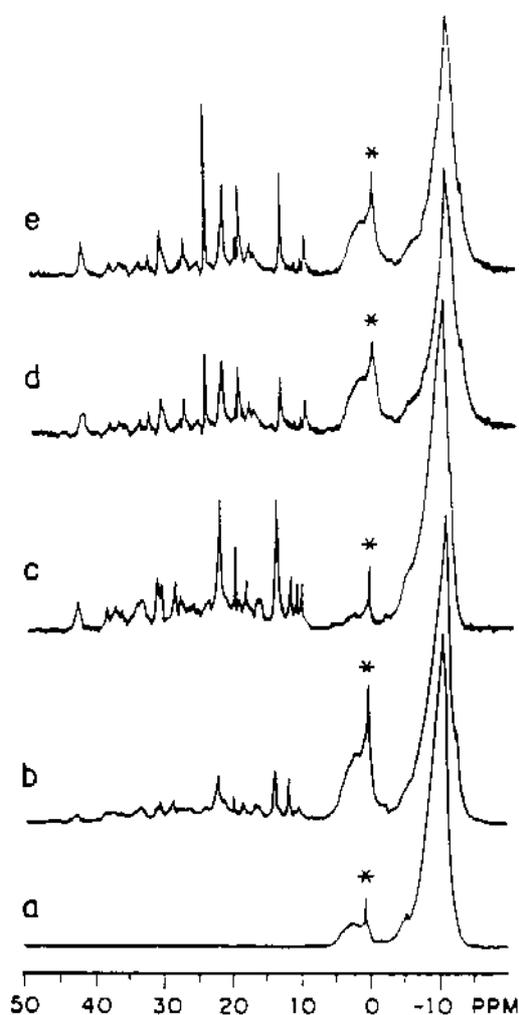


Figura 8. Espectros de RMN ^{13}C do (a) PMS; (b) PMS 1h30m UV; (c) PMS 3h UV; (d) PMS 1h30m AIBN UV; (e) PMS 3h AIBN UV.
* graxa de silicone

Nos espectros IV-TF, verifica-se que a irradiação de luz ultravioleta no PMS provocou o surgimento de novas bandas, anteriormente ausentes, a 1460, 1377 e 1082 cm^{-1} , atribuídas a grupos $-\text{CH}_2-$ ⁶³⁻⁶⁶, formados provavelmente através do rearranjo de

Kumada. Outra evidência da presença destes grupos é a mudança na forma das bandas na região de 2960 a 2870 cm^{-1} , atribuída ao $\nu\text{C-H}$ de carbono saturado⁶³, que se tornaram relativamente mais intensas e largas, devido ao aparecimento dos modos de vibração dos grupos $-\text{CH}_2-$.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C confirmam esta proposição apresentando picos na região característica de grupos $-\text{CH}_2-$ ⁶⁷⁻⁶⁹. Mais especificamente, nos espectros de RMN ^1H , nota-se o aparecimento de sinais a 0,89, 0,97 e 1,33 ppm e nos espectros de RMN ^{13}C , surge um perfil complexo de sinais cobrindo a faixa de 10 a 45 ppm. Correlacionando-se os sinais dos espectros de RMN ^1H e de ^{13}C através de uma seqüência HETCOR (Figura 11), observa-se que os sinais na faixa de 10-25 ppm (^{13}C) correspondem ao sinal largo a 0,9-1,0 ppm (^1H), enquanto que os sinais da faixa de 20-45 ppm, relacionam-se ao sinal a 1,3 ppm.

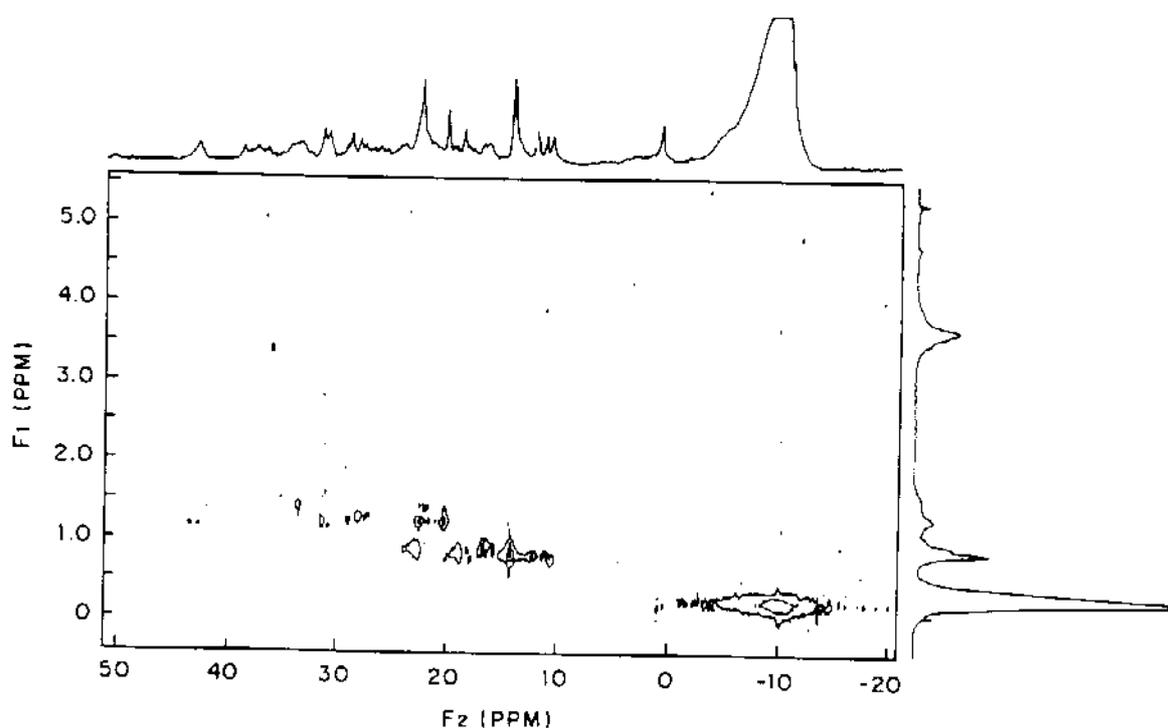
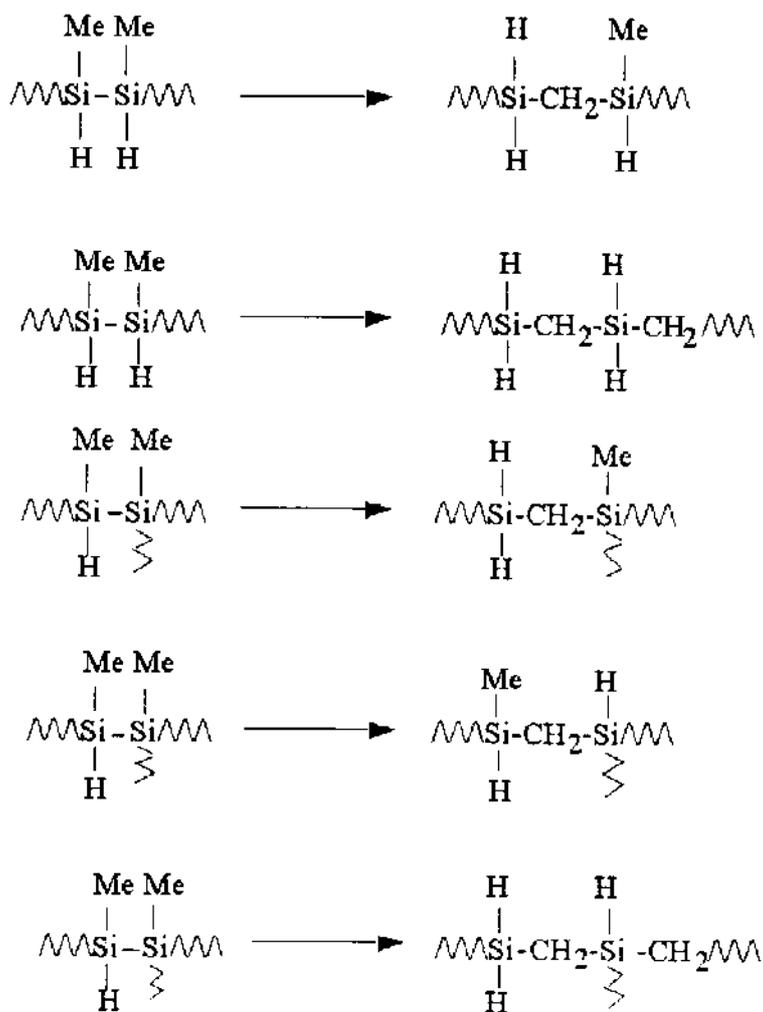
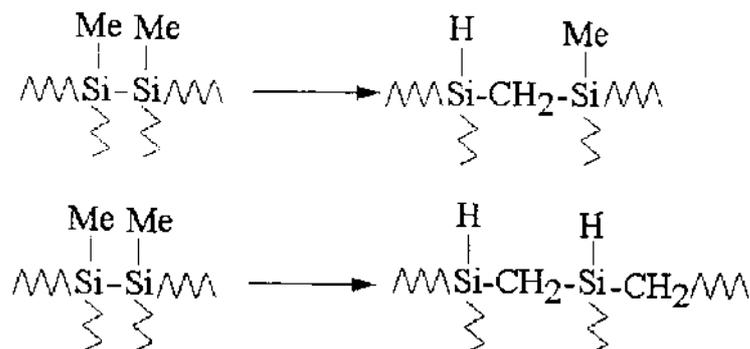


Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C , ^1H HETCOR do PMS 3h UV.

Diante desta multiplicidade de sinais, pode-se sugerir a presença de grupos $-CH_2-$ em ambientes químicos variados, provavelmente gerados pelas diversas possibilidades de combinação de radicais.

Além das alterações estruturais ilustradas anteriormente, para a cadeia do PMS, como a fotorreticulação e a fotodegradação, é possível propor ainda, outras baseadas apenas no rearranjo de Kumada, gerando uma série de diferentes ambientes químicos possíveis para os grupos $-CH_2-$. No esquema abaixo, focalizando os possíveis rearranjos de Kumada entre segmentos polissilano e polissilino do PMS, encontram-se algumas estruturas provavelmente presentes nos polímeros irradiados.





Diante de tantas possibilidades, ficou evidente que é difícil enquadrar a estrutura dos polímeros irradiados em qualquer estrutura usual. Eles são, na verdade, uma combinação aleatória de segmentos lineares e reticulados.

Finalmente, observou-se que a presença de AIBN não gera outros grupos funcionais além dos produzidos pela radiação UV. Entretanto, os polímeros irradiados nestas condições apresentam um rendimento cerâmico maior, além de um material cerâmico menos rico em silício. Isto sugere, que mesmo não criando outros grupos, a ação do AIBN provoca modificações na estrutura do PMS. A fim de se estudar o efeito do AIBN neste processo, separadamente daquele produzido pela luz UV, ativou-se o AIBN termicamente na presença do PMS.

Efeito do solvente sobre a reticulação térmica do PMS promovida por AIBN. O AIBN pode sofrer cisão radicalar de seu grupo azo (-N=N-), fotoliticamente ou termicamente a aproximadamente 70°C, apresentando um comportamento cinético semelhante^{78,79}. Desta forma, é razoável supor, que o efeito de iniciador radicalar do AIBN ativado pela luz UV, seja o mesmo que o ativado via térmica.

Deste modo, promoveu-se a reticulação do PMS, em presença de AIBN, utilizando-se tolueno ou n-hexano como solventes, e surpreendentemente, obteve-se dois produtos diferentes. Na reticulação efetuada em tolueno, obteve-se como produto

final, um polímero com características estruturais muito semelhantes ao PMS, ou seja, basicamente os mesmos grupos funcionais que o PMS original, mas com parte das ligações Si-H consumidas (Figuras 10a-b, 11a-b). Na reticulação realizada em n-hexano, o polímero obtido apresentou características semelhantes daquele irradiado pela luz UV (Figuras 10c e 11c), ficando evidente o aparecimento de unidades contendo o grupo $-CH_2-$ na cadeia do polímero.

Sabe-se que o tolueno pode solvatar o radical silil ou reagir com ele a uma velocidade bastante alta ($k=1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁸⁰, produzindo um efeito estabilizador neste radical, interferindo portanto, na etapa de conversão deste em espécies sileno $[Si=CH_2]$. A constante de velocidade desta conversão ($k'=7,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁸¹ é bastante próxima a da reação entre o tolueno e o radical silil. Além disso, na presença de tolueno, espera-se um k' bem menor, e assim, a formação da espécie sileno torna-se um processo mais lento que a solvatação do radical silil pelo tolueno. Conseqüentemente, o rearranjo de Kumada não ocorre, levando a um polímero sem a presença de grupos $-CH_2-$. Quando o n-hexano é o solvente, o efeito de solvatação do radical silil não está presente, e assim, ocorre a esperada formação da espécie sileno levando ao aparecimento de segmentos $SiCH_2Si$.

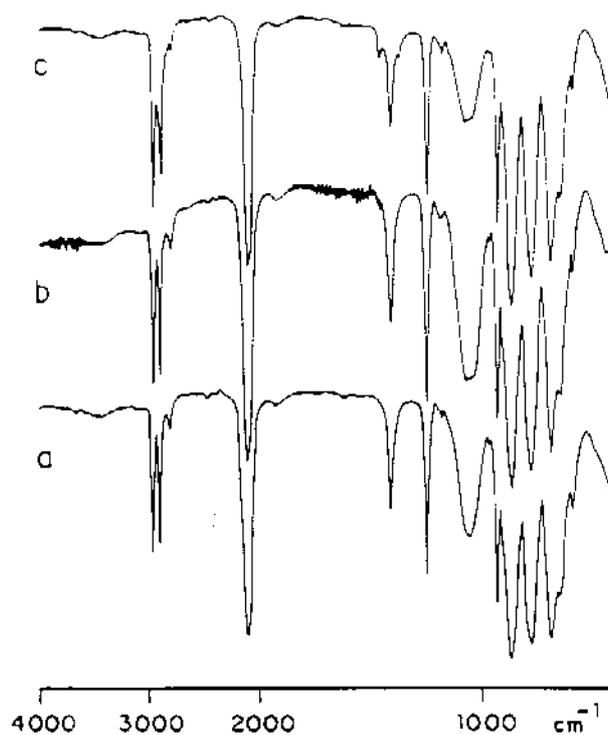


Figura 10. Espectros IV-TF do (a) PMS; (b) PMS 3h tol; (c) PMS 3h hex.

Filmes entre janelas de KBr.

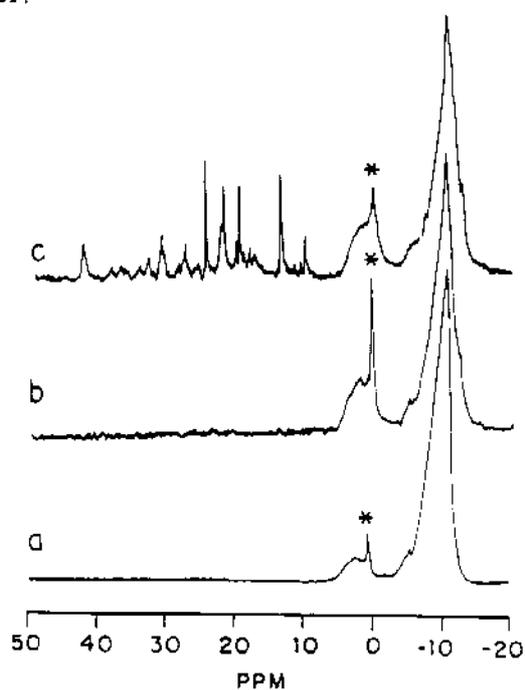


Figura 11. Espectros RMN ^{13}C do (a) PMS; (b) PMS 3h tol; (c) PMS 3h hex.

* graxa de silicone.

Uma importante observação que se pôde obter deste estudo foi a possibilidade de se converter polissilanos em polycarbossilanos a uma temperatura relativamente

baixa (70°C). É importante notar, que Yajima, em seu trabalho²³⁻²⁶, fez esta conversão a 450°C. Deste modo, a rota de conversão do PMS a polycarbossilano, em presença de AIBN e n-hexano, pode ser muito útil no desenvolvimento de precursores cerâmicos.

Assim, o objetivo inicialmente proposto de reticular o PMS sem alteração de seu rendimento sintético foi contemplado. Entretanto, mesmo se obtendo um rendimento cerâmico maior, o material produzido continua ainda rico em silício (Tabela 5). Este tipo de cerâmica não-estequiométrica pode ainda ser interessante, entretanto, as propriedades mecânicas e físicas das fibras de materiais baseados nesta seriam inferiores às esperadas para o SiC^{39,40}.

Houve necessidade, portanto, de se desenvolver um sistema, que viesse a corrigir esta não-estequiometria, sem no entanto, diminuir o rendimento cerâmico já alcançado.

V.3. Mistura reativa de Polimetilsilano e Tetra-aliilsilano

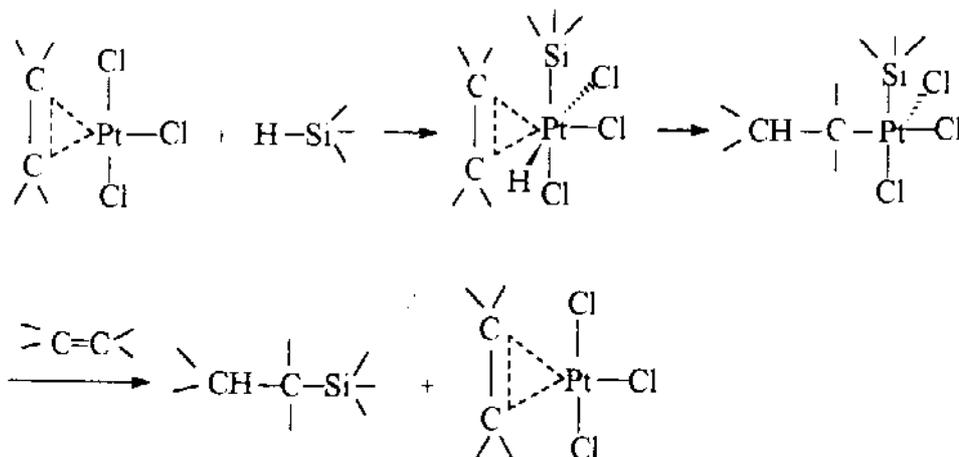
V.3.1. Estratégia envolvida

Como descrito anteriormente, pode-se concluir que a estrutura do PMS favorece, na pirólise, a formação de voláteis mais ricos em carbono que em silício, visto que, o resíduo cerâmico obtido se apresentou com alto conteúdo de Si. Uma forma de se incorporar mais carbono à cerâmica, sob a forma de SiC, seria adicionar ao polímero substâncias com maior teor de carbono que de silício, e que fossem capazes de interagir com o polímero durante sua pirólise, integrando-se à rede deste, previamente a sua conversão em SiC. Seria também conveniente, que este composto já apresentasse uma ação reticulante, com o objetivo de se assegurar um bom rendimento cerâmico ao processo. A presença de ligações Si-H no PMS, permite inserir compostos à rede polimérica deste, através de reação de hidrossililação.

A reação de hidrossililação corresponde à adição de hidretos de silício à olefinas. Foi descoberto por Sommer e seus colaboradores em 1947⁸² e ocorre a temperaturas próximas de 200°C, na ausência de catalisador⁸³. Entretanto, usualmente se processa em presença de complexos de platina, ródio e outros metais de transição como catalisadores, à temperatura ambiente. A hidrossililação ainda pode ser promovida por radiação γ , irradiação UV, descargas elétricas e catalisadas por vários iniciadores de radicais livres⁸³.

Dentre os catalisadores de metal de transição, o mais utilizado para este tipo de síntese é o ácido hexacloroplátinico hexahidratado, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, que induz a uma adição exclusivamente *cis* da ligação Si-H às ligações C=C e C \equiv C, segundo o mecanismo proposto pelo esquema a seguir. A platina age coordenando-se à ligação

insaturada, enfraquecendo-a e conseqüentemente facilitando a inserção desta na ligação Si-H^{84,85}.



Um reagente conveniente para ser adicionado ao PMS seria o tetravinilsilano, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$. Este composto possui quatro ligações duplas, tomando-se, portanto, tetrafuncional em relação à reação de hidrossililação, além de possuir uma relação Si:C igual a 1:8. Diante desta característica, o tetravinilsilano teria uma ação reticulante sobre o PMS prendendo-se a uma ou mais cadeias poliméricas em quatro pontos, enriquecendo em carbono o sistema.

Todavia, a utilização de complexos de platina como catalisadores destas reações seriam inconvenientes, pois o material precursor contaminar-se-ia com este metal, e por conseqüência, a cerâmica final.

Uma alternativa seria realizar esta reação sem o catalisador, promovendo-a apenas por aquecimento. Neste caso, o inconveniente seria o baixo ponto de ebulição do tetravinilsilano, 130°C^{86} . Entretanto, seu homólogo superior, o tetra-aliilsilano, TAS, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ possui ponto de ebulição mais alto, 213°C^{86} , podendo participar do processo de hidrossililação antes de se evaporar.

Decidiu-se então, utilizar o tetra-aliilsilano como o agente reticulante do PMS durante a sua pirólise, que além de atuar como reticulante, também poderia enriquecer, mais ainda de carbono o material cerâmico final.

A mistura reativa homogênea de PMS/TAS pode ser convertida a SiC em uma única etapa. Assim, foi pirolisada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte, e com a progressão da temperatura os fenômenos de reticulação e mineralização ocorreram seqüencialmente. Ao final, obteve-se um material constituído apenas por átomos de Si e C, em composição variando de acordo com a composição inicial de PMS e TAS. Garantiu-se assim, uma vantagem adicional de se ter controle da composição da cerâmica preparada. Pode-se visualizar, de uma maneira aproximada, o efeito reticulante do TAS sobre a estrutura do PMS conforme representado na Figura 12.

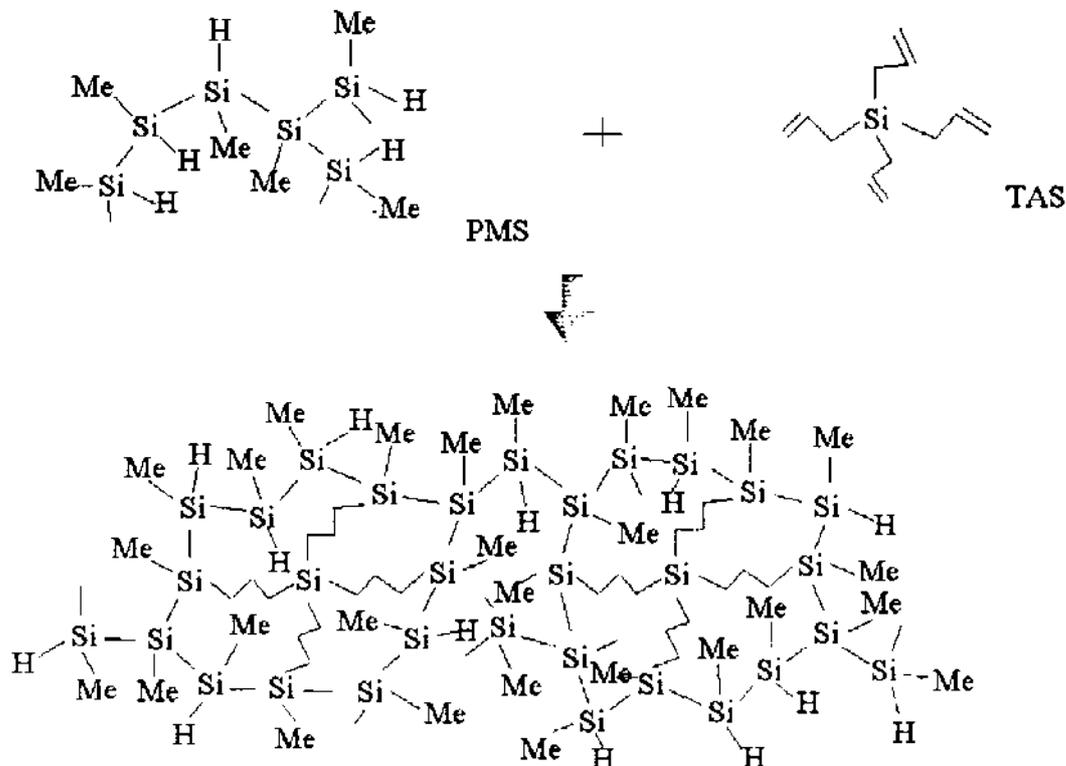


Figura 12. Representação aproximada da reação de hidrossilação entre PMS e TAS.

V.3.2. Caracterização do material cerâmico preparado.

Preparou-se misturas entre PMS e TAS em cinco composições diferentes. Com o auxílio da integração dos sinais de RMN ^1H e do valor de Mn, obtido por VPO, calculou-se o número de ligações Si-H em 1 mol de PMS e adicionou-se uma quantidade estequiométrica de duplas ligações provindas do TAS. A esta composição deu-se o código de P₃. As denominações P₁ e P₂ representam as composições com alto conteúdo de Si-H (portanto, PMS) e P₄ e P₅ alto conteúdo de ligações C=C (TAS). Na Tabela 6 estão apresentados os rendimentos cerâmicos, composição final do material obtido da pirólise das misturas, e outras características destes que serão discutidas mais adiante.

Tabela 6. Rendimento cerâmico, composição, densidade e tamanho médio dos cristais dos materiais cerâmicos preparados da mistura PMS/TAS em diversas composições.

Denominação	Razão molar PMS/TAS	Rend. Cerâmico (TGA, 10°C/min), %	Composição dos produtos, %	Densidade, g/cm ³	Tamanho médio estimado dos cristais, Å.
PMS(puro)	1,0/0,0	20,0	62,4SiC; 37,6Si	2,82	40
P₁	1,0/0,5	57,0	99,2SiC; 0,8C	3,21	40
P₂	1,0/1,3	57,9	86,8SiC; 13,2C	3,16	34
P₃	1,0/2,2	46,5	86,0SiC, 14,0C	2,61	32
P₄	1,0/2,8	52,8	80,0SiC, 20,0C	2,53	29
P₅	1,0/3,6	50,4	82,7SiC, 17,3C	2,30	27

Os rendimentos cerâmicos obtidos para as cinco composições se mostraram superiores que o do PMS puro. Este comportamento comprova o efeito reticulador do TAS que age reticulando as cadeias poliméricas do PMS, dificultando assim a formação de ciclos, que com o decorrer da pirólise, poderiam se volatilizar, causando decréscimo na massa do resíduo final.

As pirólises foram realizadas por dois processos distintos: no forno do analisador térmico, utilizando-se miligramas da amostra, e em um forno tubular utilizando-se cerca de 1g de amostra. Em ambos os casos, os valores dos rendimentos cerâmicos concordaram dentro de uma faixa de 5%. Os valores representados na Tabela 6 são os obtidos por TGA por ser o método mais reprodutível.

É interessante notar que os rendimentos cerâmicos obtidos a partir das misturas reativas, independentemente da composição das mesmas, variaram pouco, mostrando, porém, uma variação significativa na composição da cerâmica preparada.

Para a composição P₁ obteve-se um resultado importante: o carbetto de silício preparado apresentou apenas 0,8% de carbono em excesso, ou seja, uma cerâmica quase estequiométrica.

Pode-se observar ainda uma relação entre a composição da cerâmica e a sua densidade. Sabe-se que tanto o silício quanto o carbono, em fase amorfa, são menos densos que o β -SiC¹⁴. Assim, como esperado, as amostras mais distantes da condição estequiométrica mostraram-se menos densas. Observou-se também, uma certa relação entre a composição do produto e o tamanho médio dos cristais de β -SiC, apesar de neste caso, ter havido outro fator dominante.

É sabido que o carbono possui um efeito inibidor do crescimento de cristais de β -SiC⁸⁷. Assim, com o aumento do teor de carbono na composição da cerâmica final houve uma diminuição do tamanho destes. No caso da cerâmica derivada do PMS

puro, este efeito esteve ausente, pois o elemento em excesso é o silício, e conseqüentemente, os cristais de β -SiC cresceram como se estivessem em um ambiente estequiométrico.

Na Figura 13, estão os difratogramas de raios-X das cerâmicas preparadas, nos quais se observam as reflexões características de β -SiC centradas a $35,6^\circ(111)$, $60,2^\circ(220)$ e $71,8^\circ(311)$ (2θ)⁸⁸. Estas reflexões se apresentam bem alargadas devido ao caráter nano-cristalino do material como comprovado pelo tamanho médio dos grãos.

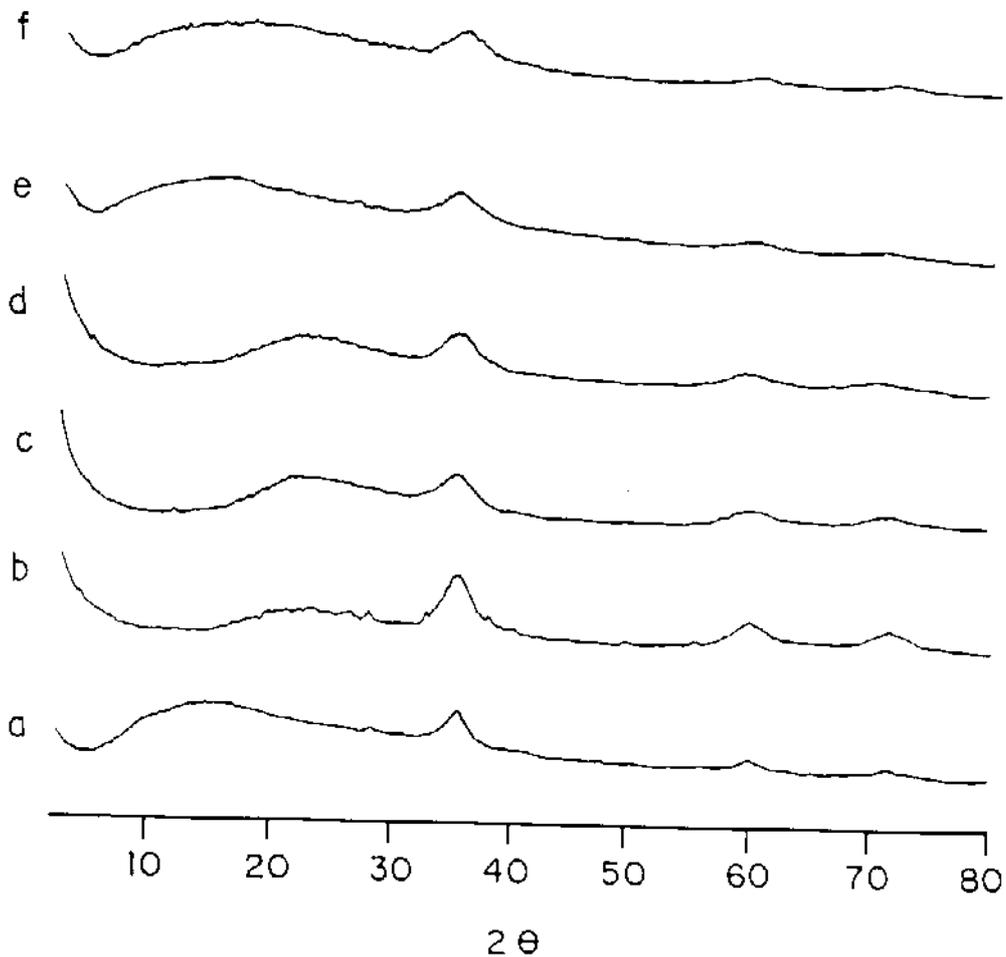


Figura 13. Difratogramas de raios-X dos materiais cerâmicos preparados a partir de (a) PMS; (b) P₁; (c) P₂; (d) P₃; (e) P₄ e (f) P₅.

Os espectros de RMN-MAS ^{13}C e ^{29}Si dos produtos cerâmicos preparados estão apresentados nas Figuras 14 e 15. A largura, à meia altura, dos sinais destes espectros reflete o nível de organização das vizinhanças do núcleo focalizado, e pode dar esta informação de uma forma mais direta⁸⁹.

Na Tabela 7 estão apresentados os deslocamentos químicos dos máximos dos sinais observados nos espectros de RMN, com a correspondente largura de cada pico.

Tabela 7. Deslocamentos químicos, RMN ^{13}C e ^{29}Si , das cerâmicas derivadas do PMS e de suas misturas com TAS, e as respectivas larguras dos picos.

Sistema precursor	RMN ^{13}C δ (ppm)	RMN ^{13}C Largura do sinal, ppm	RMN ^{29}Si δ (ppm)	RMN ^{29}Si Largura do sinal, ppm
PMS	23,6	8,8	-14,8	10,0
P₁	22,7	15,0	-14,7	13,3
P₂	21,5	15,8	-14,8	14,7
P₃	20,1	17,3	-15,1	16,0
P₄	22,7	16,3	-16,3	15,3
P₅	22,0	13,8	-15,6	16,0

Os valores encontrados para o deslocamento químico dos sinais de RMN ^{13}C e ^{29}Si nas cerâmicas obtidas, estão bastante próximos dos descritos para cristalitos de 2 a 4nm, ou seja, 23,7 ppm e -17,2 ppm, respectivamente⁹⁰. Observou-se ainda, que a cerâmica derivada do PMS puro apresentou um sinal mais estreito nestes espectros, o que sugeriu uma estrutura aparentemente mais organizada que as derivadas da mistura PMS/TAS. Intuitivamente, quando se observa a Figura 12, nota-se que o TAS é um elemento de desordem no sistema e que portanto, durante o processo de cristalização

do β -SiC, pode conferir uma certa resistência à reorganização estrutural, pois mais ligações terão que ser cindidas e formadas neste processo de ceramização.

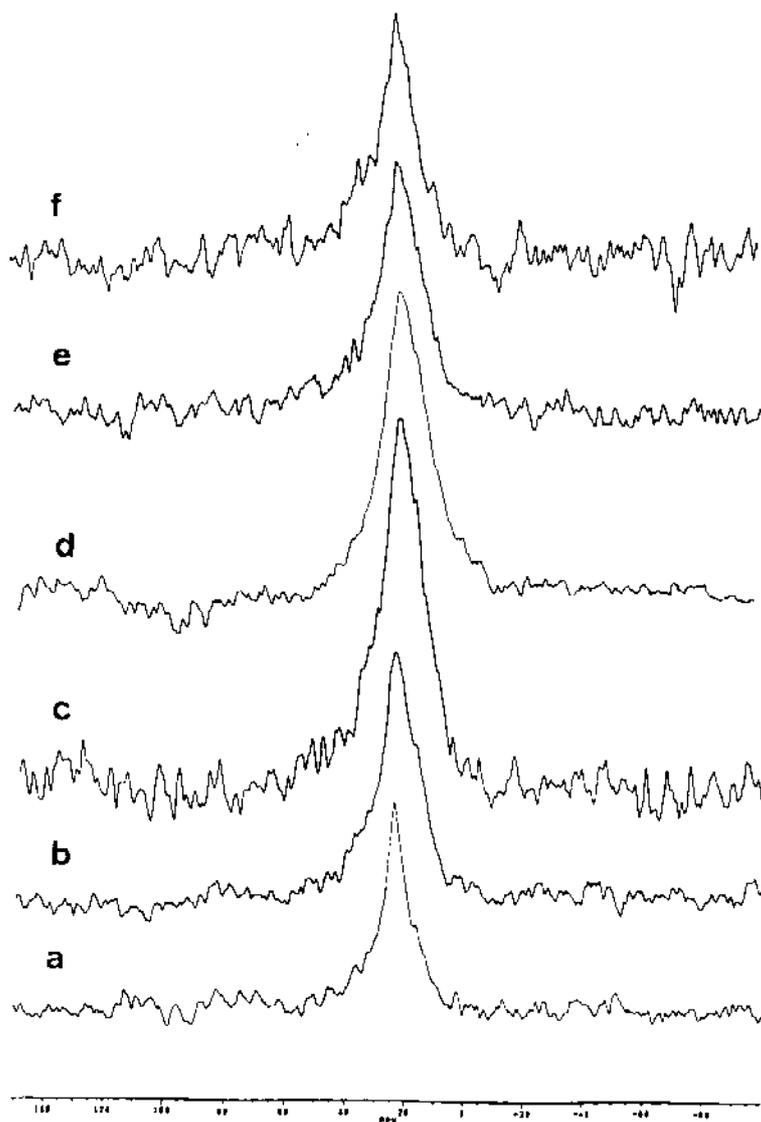


Figura 14. Espectros de RMN-MAS ^{13}C das cerâmicas derivadas dos sistemas (a) PMS; (b) P₁; (c) P₂; (d) P₃; (e) P₄; (f) P₅.

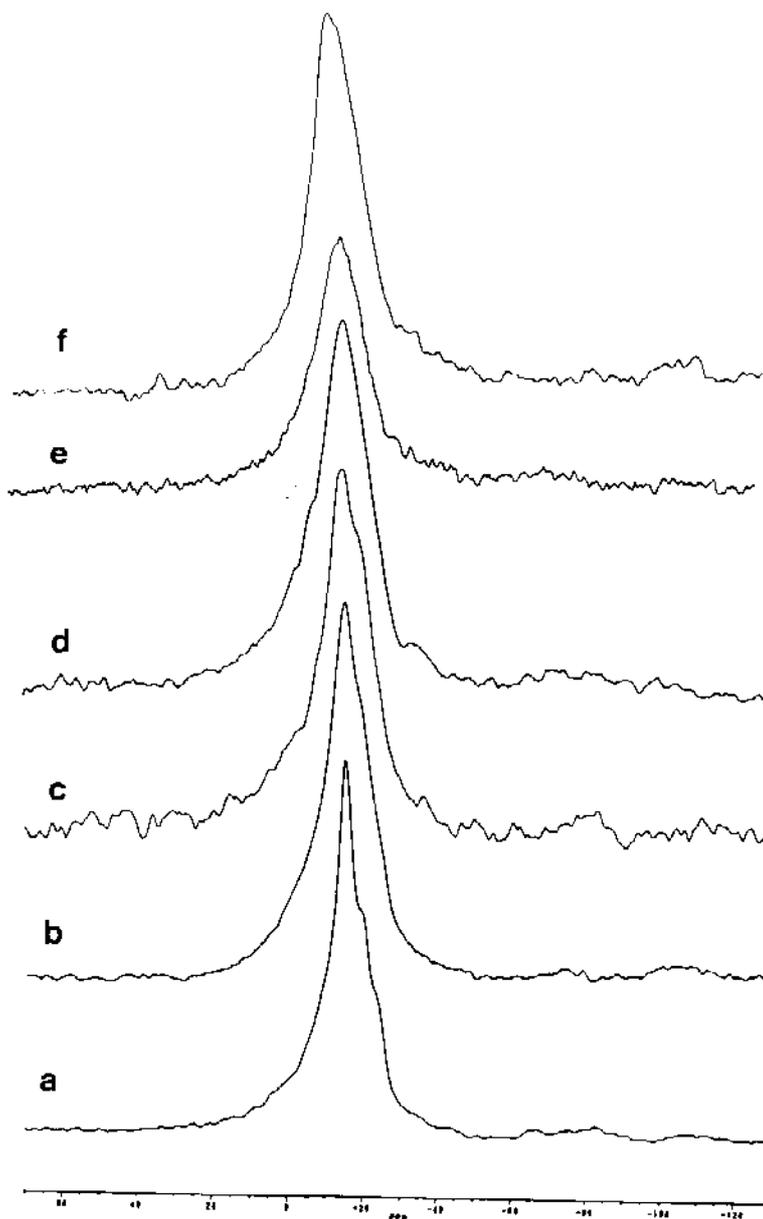


Figura 15. Espectros de RMN-MAS ^{29}Si das cerâmicas derivadas dos sistemas (a) PMS; (b) P₁; (c) P₂; (d) P₃; (e) P₄; (f) P₅.

Observou-se também, nos espectros de RMN ^{29}Si das cerâmicas, a presença de ombros a -19,7 e -23,4 ppm atribuídos a SiC na forma α^{91} .

Grande parte da atração que as fibras de β -SiC exercem sobre os ceramistas, deve-se ao alto valor para a tensão de ruptura que apresenta quando em forma de *whiskers*: $4 \cdot 10^6$ psi, o maior valor conhecido para um material cerâmico. Em uma

escala crescente de valores, quanto menores os cristalitos, maior será o valor da tensão de ruptura, alcançando-se o valor limite para o monocristal (*whisker*)²⁰.

O material preparado neste trabalho apresentou cristalitos extremamente pequenos, da ordem de 2-4 nm (Tabela 6), assim, potencialmente, as fibras derivadas deste provavelmente apresentariam excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, é muito importante que a distribuição destes microcristalitos seja homogênea (em relação à estrutura química e ao tamanho) e que haja ausência de poros. As investigações efetuadas por MET destes materiais mostraram que a distribuição dos cristalitos de β -SiC é bastante uniforme, bem como não houve evidência de poros, o que pode ser comprovado na Figura 16.



Figura 16. Micrografias por MET do material cerâmico 80,0%SiC; 20,0%C (derivado do P₄). Em aumento de 140.000x.

No caso da cerâmica derivada do PMS puro, tem-se excesso de Si e na derivada do P₅, excesso de carbono. Para verificar se existem domínios destes elementos nas respectivas cerâmicas, realizou-se no microscópio eletrônico de transmissão, análise por contraste elementar, diferenciando-se o silício do carbono. Nas fotos apresentadas na Figura 17, observa-se que a distribuição destes elementos é homogênea, não

apresentando qualquer evidência de domínios mais ricos em um dos componentes. A imagem apresentou-se um pouco difusa devido ao grande aumento necessário para obtê-la.

As características das cerâmicas preparadas, ou seja, nanocristalinidade, uniformidade cristalina e elemental, estequiometria (P_1), ausência de poros, e alta densidade, sugerem que o sistema PMS/TAS é extremamente interessante, possuindo grande potencialidade para ser aplicado como precursor de β -SiC.

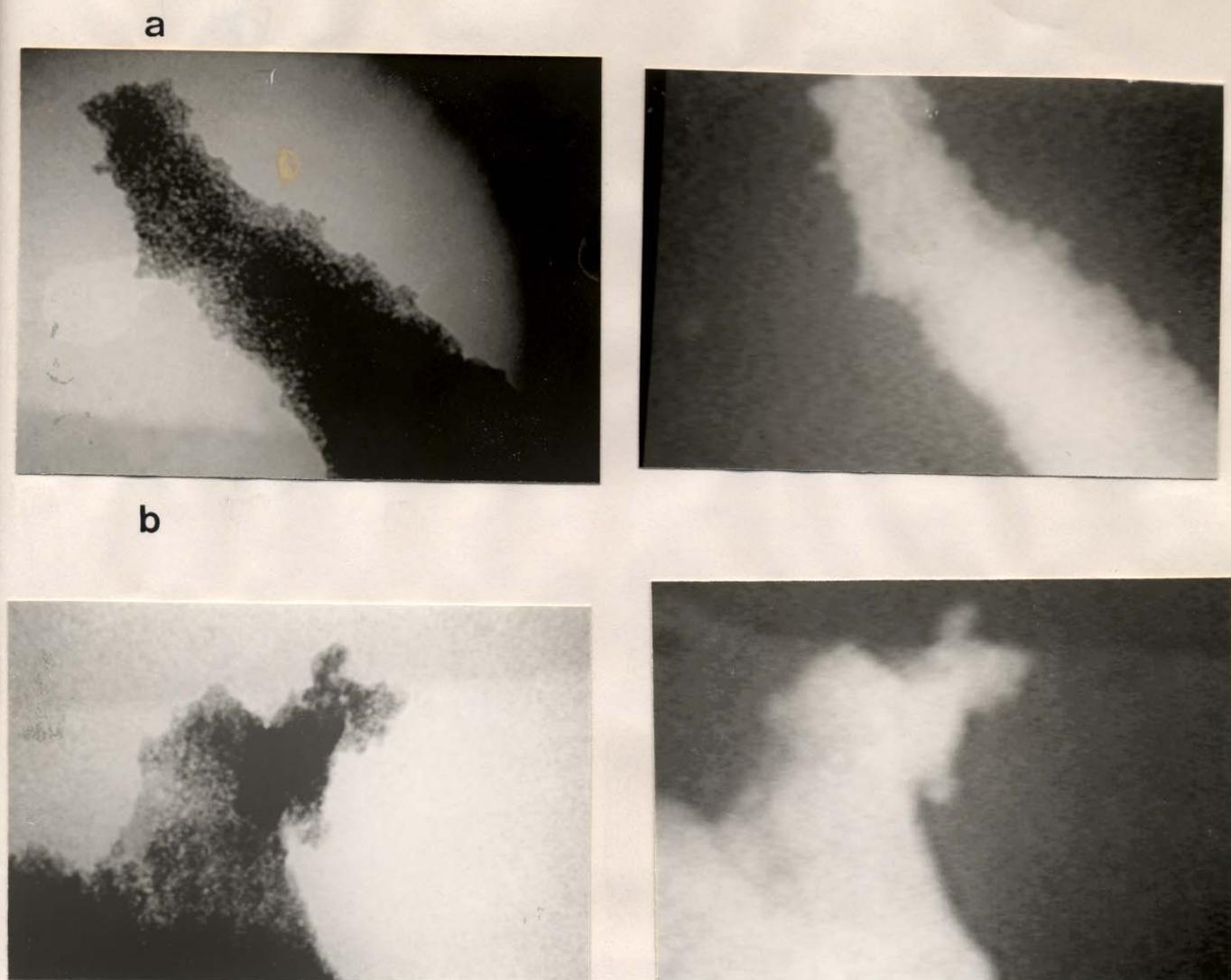


Figura 17. Imagens feitas pela sonda de análise por contraste elementar focalizando o silício na região clara de (a) 62,4%SiC, 37,6%Si (derivada do PMS); (b) 82,7%SiC, 17,3%C (derivada do P₅).

V.3.3. Efeito da temperatura e do oxigênio sobre o material cerâmico preparado

Muitos dos usos potenciais de cerâmicas baseadas em silício e compósitos envolvem sua exposição a gases combustíveis ou situações fortemente oxidantes. Estas aplicações vão desde a componentes quentes de turbinas e motores até tubos para fornos industriais⁹². Diante disso, o estudo da resistência destes materiais frente a estes ambientes é fundamental.

A cerâmica derivada da composição P_1 (99,2%SiC; 0,8%C) foi aquecida a 1500°C por duas horas, sob atmosfera ambiente. A esta condição relativamente agressiva, uma cerâmica não-óxida usual poderia apresentar um elevado grau de oxidação. No caso do SiC, entretanto, este comportamento não se verificou. Como primeiro efeito, observou-se um crescimento dos cristais pelo tratamento térmico. Na Figura 18, estão os difratogramas de raios-X do material antes e depois do referido tratamento. Notou-se um afinamento das reflexões, como consequência do aumento do tamanho dos cristalitos.

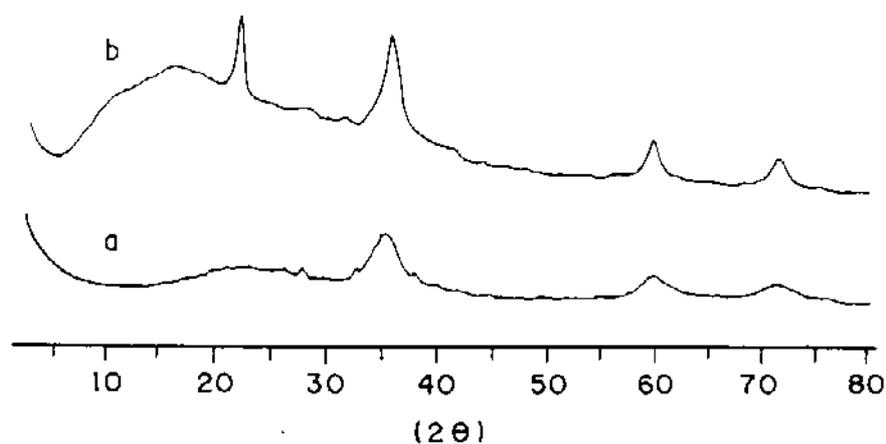


Figura 18. Difratogramas de raios-X de (a) P_1 tratado a 1100°C sob argônio; (b) amostra do item (a) tratada a 1500°C, sob atmosfera ambiente.

A proposição do crescimento dos cristais foi comprovada de forma bastante visível por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 19. Ainda foi possível se obter um padrão de difração de elétrons, para um dos cristais de SiC observados, o qual se mostrou característico da fase β desta cerâmica⁹³, Figura 20.

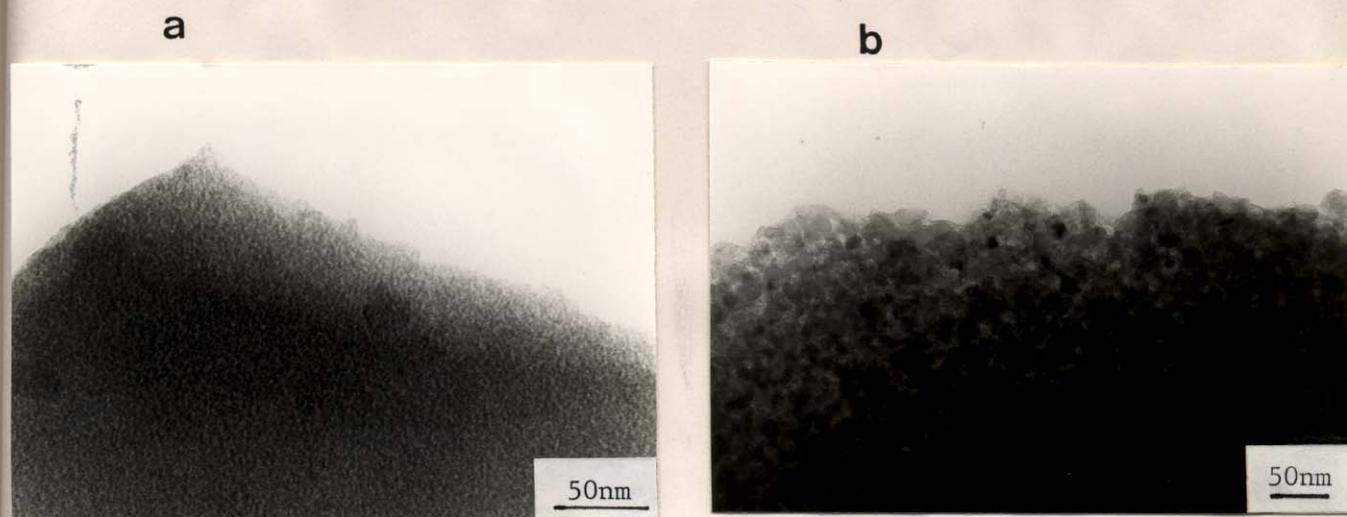


Figura 19. Micrografias do (a) P_1 tratado a 1100°C sob argônio; aumento de $140.000\times$; (b) a amostra do item (a) tratada a 1500°C , sob atmosfera ambiente, aumento de $85.000\times$.

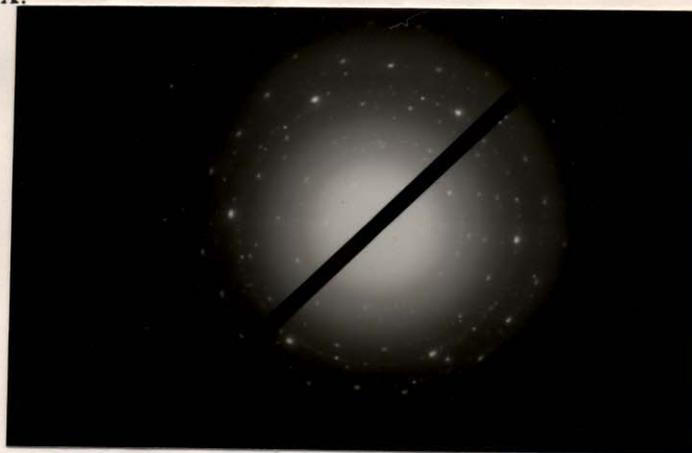


Figura 20. Padrão de difração de elétrons focalizando um cristal de β -SiC $\langle 111 \rangle$ da cerâmica derivada do P_1 tratada a 1500°C sob atmosfera ambiente.

Voltando ao difratograma da Figura 18b, observou-se que além das reflexões características do β -SiC, surgiu uma nova reflexão a $21,9^\circ$ (2θ), característica de SiO_2 ⁹³, evidenciando que parte da cerâmica foi oxidada durante o tratamento imposto. Entretanto, a extensão desta oxidação foi pequena, conforme comprovada por RMN-MAS ^{29}Si (Figura 21), onde se verificou um sinal intenso a $-12,9$ ppm referente a β -SiC e outro, de intensidade bem menor, a $-104,5$ ppm atribuído a sítios SiO_4 ⁹⁴. A integração destes sinais mostrou um valor relativo de $13,1\text{SiC}:1,0\text{SiO}_2$, o que corresponde a cerca de 7% de oxidação. Considerando que o material se apresentava sob a forma de pó durante o aquecimento a 1500°C , ou seja, com uma área superficial relativamente alta, pode-se considerar que houve baixa taxa de oxidação. Observou-se ainda, um sinal de pouca intensidade a $-58,7$ ppm que pode ser atribuído à fase oxicarbeto, (CSiO_3) ^{94,95}, e ombros sobre o sinal principal a $-16,0$ e $-21,0$ ppm referentes ao carbeto de silício na forma α ¹⁴.

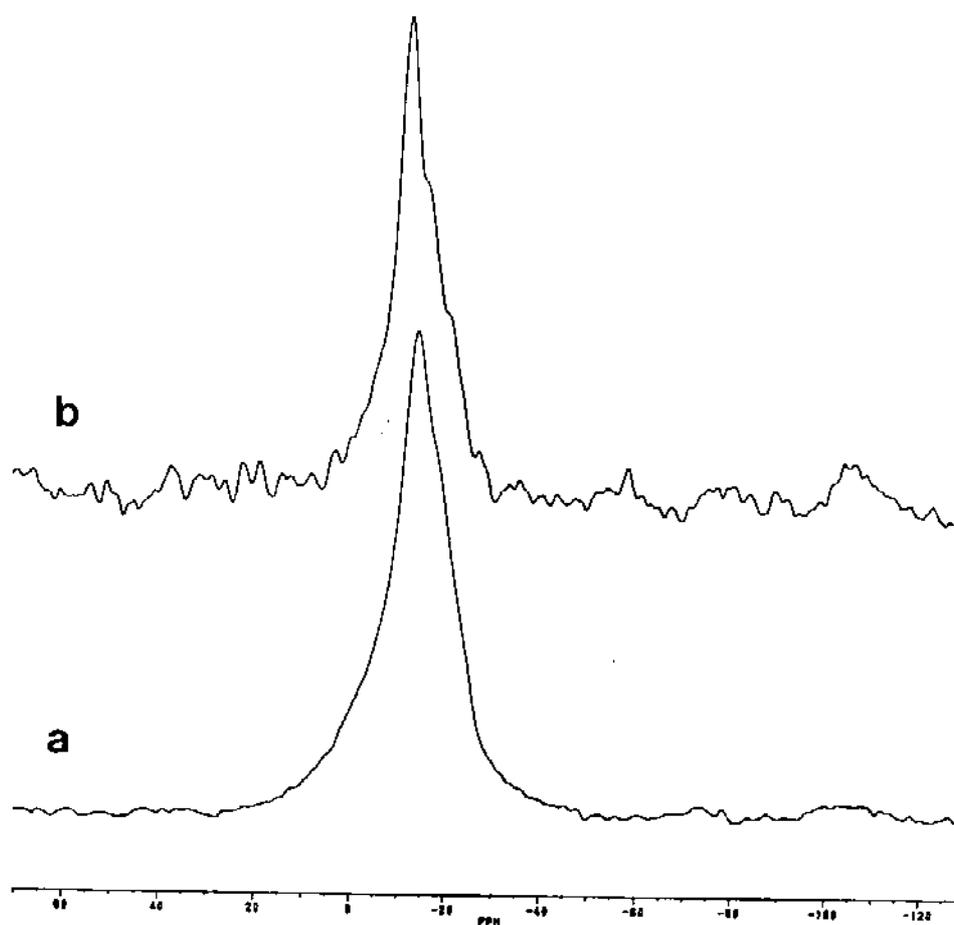
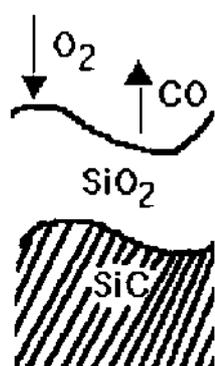


Figura 21. Espectros de RMN-MAS ^{29}Si do (a) P_1 tratado a 1100°C sob argônio; (b) a amostra do item (a) tratada a 1500°C , sob atmosfera ambiente.

Conforme apresentado na Tabela 8, as medidas de largura, à meia-altura, dos sinais obtidos nos espectros de RMN ^{29}Si , para a cerâmica submetida aos diferentes tratamentos térmicos, sugerem um maior grau de organização estrutural na cerâmica aquecida a 1500°C .

Tabela 8. Efeito do aquecimento ao ar do SiC preparado sobre o tamanho dos cristais e a organização estrutural.

Amostra	RMN ^{29}Si δ (ppm); β -SiC	RMN ^{29}Si Largura do sinal, ppm	Tamanho médio estimado dos cristais, Å
P ₁ -1100°C	-14,7	16,0	40
P ₁ -1500°C	-12,9	9,3	60



A boa resistência à oxidação apresentada pelo SiC, quando submetido ao aquecimento a 1500°C ao ar, é devida principalmente, à formação de SiO₂ em sua superfície. Considerando que a sílica é o óxido com a mais baixa permeabilidade conhecida ao oxigênio, ela age como uma verdadeira barreira protegendo o corpo cerâmico de maior oxidação⁹², conforme esquematizado ao lado. O espectro infravermelho deste produto cerâmico mostrou evidências da presença de sílica sob a forma de α -cristobalita (Figura 22), pelo aparecimento da banda em 621 cm⁻¹, característica desta fase cristalina^{96,97}.

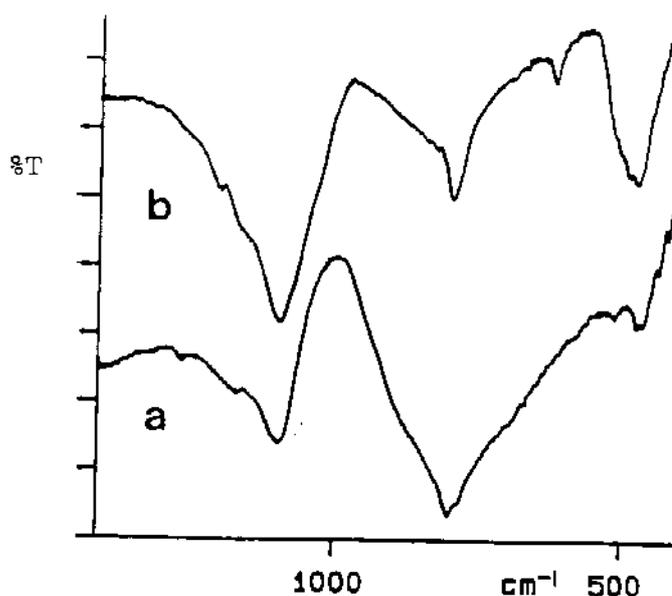


Figura 22. Espectros IV-TF de (a) P₁-1100°C; (b) P₁-1500°C.

As bandas largas centradas em aproximadamente 1094 e 800 cm^{-1} , foram atribuídas ao $\nu(\text{Si-C-Si})^{63-66}$. Uma outra banda larga é esperada na região de 1040-1100 cm^{-1} devido ao $\nu(\text{Si-O-Si})$ proveniente da sílica⁶³, que deve ter sido encoberta no primeiro envelope de bandas.

Dos resultados apresentados, ficou evidente a potencialidade de se utilizar este material cerâmico em ambientes submetidos a altas temperaturas. Considerando que na forma de pó, a área superficial do SiC é relativamente grande, pode-se esperar que, em um corpo consolidado de SiC, a extensão da oxidação seja ainda menor que os 7% aqui obtidos.

V.3.4. Otimização do processo de conversão cerâmica

As curvas das análises termogravimétricas obtidas para as misturas P₁ a P₅ revelaram um dado interessante: no início do aquecimento ocorreu sistematicamente uma grande perda de massa devido à evaporação do tetra-alilsilano (TAS), conforme observado na Figura 23.

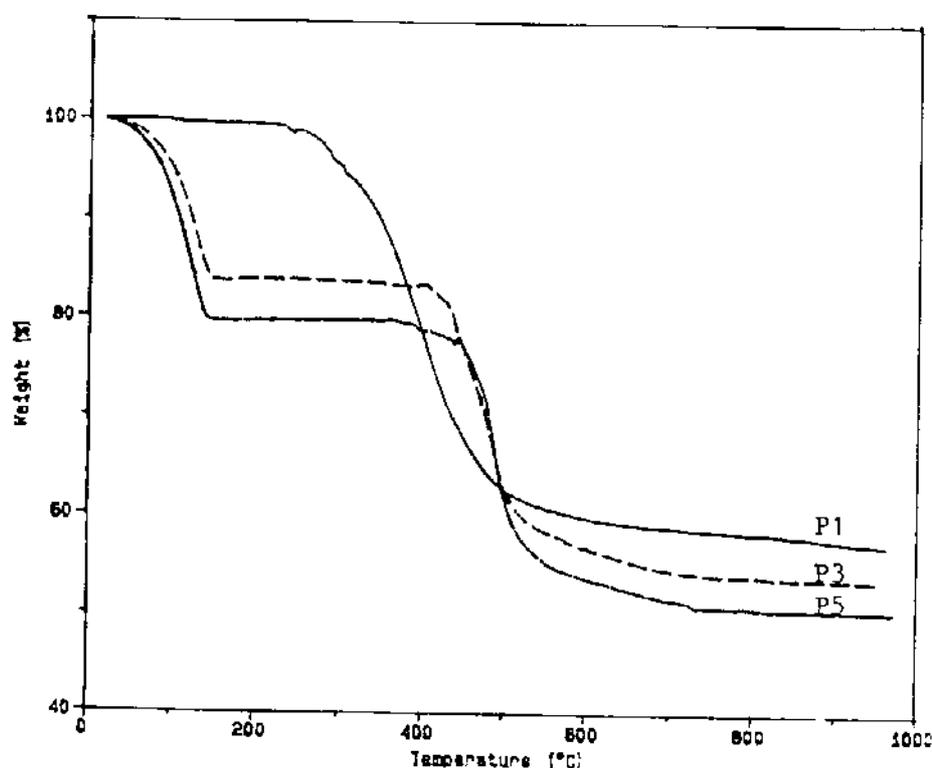


Figura 23. Termogramas de TGA das composições P₁, P₃ e P₅ (P₂ e P₄ omitidos para maior clareza), 10°C/min, fluxo de argônio.

Este resultado sugeriu que a conversão da mistura PMS/TAS a carbetos de silício poderia ser mais eficiente se fosse realizada em um sistema fechado, que minimizasse a perda de voláteis, como por exemplo, em uma autoclave. Este procedimento, porém, poderia ser aplicado à produção de corpos sólidos, mas não o seria para a produção de fibras e filmes, e portanto, nem sempre seria conveniente.

A incorporação do tetra-alilsilano à rede do PMS deve ocorrer durante o processo de hidrossililação. Ao se realizar uma pirólise com velocidade de aquecimento constante, é razoável admitir que parte do TAS seja perdido por volatilização, por não se ter tempo hábil para a sua incorporação no polímero. Deste modo, realizou-se a pirólise com uma rampa de aquecimento até um patamar estabelecido, na temperatura de hidrossililação da mistura, determinado previamente por DSC. Neste patamar se efetuou um tratamento isotérmico por 30 minutos, para então se prosseguir o aquecimento da amostra até a obtenção da cerâmica. As curvas de DSC para cada uma das misturas estudadas encontram-se na Figura 24, onde os picos exotérmicos estão associados ao processo de hidrossililação. Como a temperatura deste evento é relativamente alta, ainda se espera uma perda de TAS antes da hidrossililação ocorrer, porém a taxa de perda deve ser minimizada nestas condições.

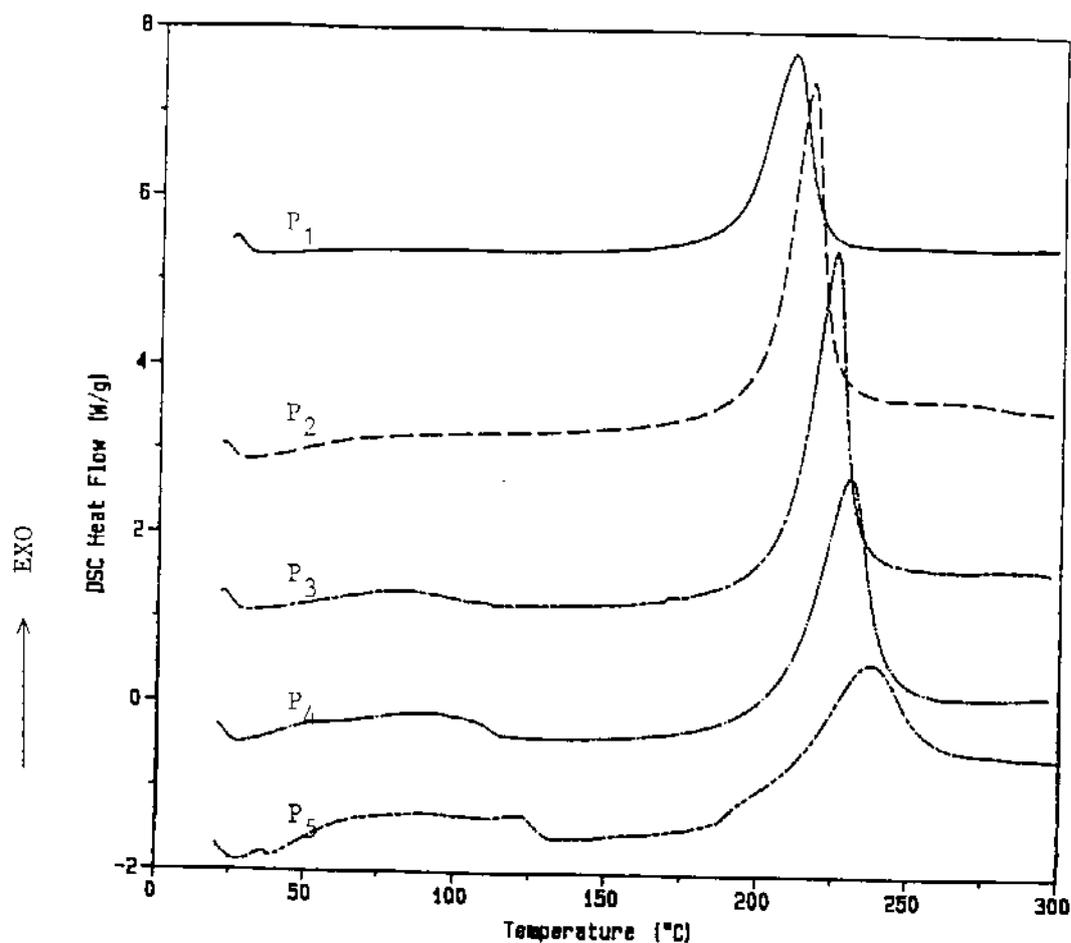


Figura 24. Curvas de DSC das misturas P₁ a P₅.

Observou-se que houve um acréscimo em todos os rendimentos cerâmicos, particularmente na composição P₃, que é a estequiométrica entre ligações duplas e Si-H, conforme apresentado na Tabela 9. Este comportamento pode ser entendido pelo fato de se encontrar uma maior disponibilidade relativa de reagentes.

Tabela 9. Efeito da isoterma à temperatura de hidrossililação sobre o rendimento cerâmico das misturas PMS/TAS.

Composição	Rend. Cerâmico (corrida-padrão),%	Rend. Cerâmico (com isoterma), %	$\Delta\%$
P ₁	58,3	64,0	5,7
P ₂	57,9	63,4	5,5
P ₃	46,5	56,7	10,2
P ₄	52,8	59,2	6,4
P ₅	50,4	56,9	6,5

Observou-se ainda, um aumento na temperatura de hidrossililação à medida que se diminuiu a quantidade de PMS nas misturas, devido ao efeito de concentração.

Os resultados obtidos das curvas de DSC também forneceram uma série de parâmetros termodinâmicos e cinéticos relacionados com a reação de hidrossililação entre as espécies TAS e PMS. Além de se obter os valores de ΔH de reação, foi possível a realização de uma série de cálculos cinéticos, utilizando-se o método desenvolvido por Borchardt e Daniels⁵⁸. Neste, assume-se que a reação segue uma cinética de n^{ésima} ordem, ou seja, que obedece a seguinte equação geral:

$$d\alpha/dt = k(T) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

onde $d\alpha/dt$ = velocidade da reação (s^{-1});

α = fração de conversão (adimensional);

$k(T)$ = constante de velocidade à temperatura T (s^{-1});

n = ordem de reação.

Este método também assume que a expressão de Arrhenius é obedecida:

$$k(T) = Ze^{-E/RT} \quad (2)$$

onde Z = fator pré-exponencial ou fator de frequência de Arrhenius (s^{-1});

E = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

T = temperatura absoluta (K).

Rearranjando-se as equações (1) e (2), encontra-se⁹⁸:

$$\ln (d\alpha/dt) = \ln Z - E/RT + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (3)$$

A equação (3) pode ser resolvida por uma regressão múltipla linear de forma geral:

$$z = a + bx + cy$$

Com base nestes cálculos determinou-se a energia de ativação (E), o fator pré-exponencial (Z) e a ordem de reação (n) para as cinco misturas estudadas, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de hidrossililação das misturas PMS/TAS.

Amostra	Temperatura de Hidrossililação, °C	$\Delta H_{\text{hidros.}}$, J/g	E, kJ/mol	Z, s ⁻¹	n
P ₁	209,4	275,8	191,1	6,21.10 ¹⁸	0,29
P ₂	215,6	471,3	116,8	1,19.10 ¹⁰	-2,03
P ₃	224,4	447,6	122,3	3,21.10 ¹⁰	-1,50
P ₄	229,6	406,1	115,8	5,72.10 ⁹	-0,73
P ₅	236,8	381,0	101,3	1,89.10 ⁸	0,70

Como esperado, o ΔH de reação foi maior para as composições intermediárias, onde havia uma maior abundância de grupos reativos, dada a disponibilidade de reagentes.

Encontrou-se como tendência geral, uma diminuição no valor da energia de ativação envolvida no processo de hidrossililação, com o aumento de TAS no meio, mostrando que este reagente é importante na etapa de iniciação do processo. Outro fator que deve ser atribuído a este resultado é a difusibilidade das moléculas de TAS na mistura contendo o polímero. O fator pré-exponencial, Z, acompanhou esta mesma tendência descrita, uma vez que é função praticamente dos mesmos fatores que afetam E⁹⁹.

A ordem global de reação, n, é um dado mais complexo para se analisar. Observou-se uma flutuação grande de valores positivos e negativos, o que pode ser explicado pelo fato desta reação ocorrer via um mecanismo radicalar, envolvendo a formação simultânea de um número relativamente grande de espécies diferentes, as

quais, podem ser influenciadas pela composição da mistura reativa. Deste modo, os experimentos realizados com estas misturas foram insuficientes para uma boa análise deste parâmetro.

V.3.5. Mecanismo da conversão cerâmica do sistema PMS/TAS

As técnicas utilizadas para o estudo do mecanismo que rege a conversão do sistema precursor PMS/TAS a SiC foram IV-TF (Figura 25), RMN-MAS ^{13}C (Figura 26) e ^{29}Si (Figura 27) e medidas de densidade. Para este estudo, monitorou-se a composição P_3 , por conter relação estequiométrica entre grupos Si-H e C=C. Na pirólise, efetuou-se aquecimentos em patamares de temperaturas pré-estabelecidos, por um período de duas horas. Estes patamares variaram da temperatura ambiente até 1100°C , em intervalos de 100°C .

- Temperatura ambiente: Nestas condições, não se observou qualquer reação entre o PMS e o TAS, e o espectro IV-TF apresentou simplesmente a soma das absorções características de ambos os componentes da mistura.
- 200°C : O desaparecimento da absorção a 1630 cm^{-1} atribuída a $\nu\text{C}=\text{C}^{100}$ no espectro IV-TF, mostrou que no período de duas horas neste patamar de temperatura, a reação de hidrossililação ocorreu e que o TAS não reagido, evaporou-se quase por completo. Entretanto, a absorção característica das ligações Si-H a $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ ⁶³ ainda pôde ser observada. Considerando-se que parte do TAS se evaporou, deve haver sobra de ligações Si-H. Na região de aproximadamente 3085 a 2886 cm^{-1} , observou-se praticamente o desaparecimento dos $\nu\text{C-H}$ característicos do TAS⁶³, restando os correspondentes a grupos contendo carbono saturado ($2950\text{-}2890\text{ cm}^{-1}$)⁶³. Neste patamar de temperatura ainda foi possível detectar-se uma absorção característica do grupo SiCH_2Si em 1330 cm^{-1} ⁶⁴. Durante o processo de conversão cerâmica da grande maioria dos polissilanos, este grupo começa a surgir em aproximadamente $400^\circ\text{C}^{32-37}$. Entretanto, neste sistema, ele é formado a temperaturas significativamente inferiores. O espectro de RMN-MAS ^{29}Si

confirmou esta atribuição, podendo se distinguir três picos principais a -61 ppm, atribuído a grupos Si-Si (da estrutura básica de polissilanos), a -33,9 ppm, atribuído ao grupo SiCH₂Si, e um terceiro sinal a -2,0 ppm, característico de espécies SiC₄ (proveniente do TAS)⁶⁷⁻⁶⁹. O espectro de RMN ¹³C não se apresentou bem resolvido, e portanto, não forneceu qualquer informação extra à respeito do sistema.

- 300-400°C: Nesta faixa de temperatura ocorreu um rearranjo estrutural mais efetivo de polissilano a polycarbossilano e os sinais a -2,0 e -33,0 ppm no espectro de RMN ²⁹Si evoluíram a um único pico largo, centralizado a 3,0 ppm, que é uma representação média da estrutura ramificada do polímero. Neste estágio, entretanto, detectou-se um sinal fraco a -61 ppm, atribuído a segmentos contendo a ligação Si-Si⁶⁷⁻⁶⁹. Estas modificações na estrutura polimérica devem diminuir o nível de organização intermolecular, alargando os sinais de RMN. As absorções do espectro IV-TF mostraram efeitos similares.
- 400-500°C: Nesta faixa ocorreu uma drástica diminuição na intensidade das absorções dos grupos C-H e Si-H observados nos espectros IV-TF em 2944-2889 e 2078 cm⁻¹, respectivamente^{63,64}. Estes resultados estão coerentes com o termograma obtido por TGA (Figura 23), que mostrou uma perda de massa de cerca de 30% neste estágio. Em RMN ²⁹Si, somente traços dos grupos Si-Si puderam ser observados, e o pico principal apresentou um pequeno deslocamento para a direção das espécies SiC₄ (campo mais baixo). Isto se mostrou como uma evidência do início do rearranjo do polímero para uma fase amorfa de SiC.
- 500-700°C: Neste intervalo de temperatura, a transição polímero-cerâmica tornou-se completa. No espectro IV-TF houve o desaparecimento total dos grupos C-H e Si-H e o alargamento das absorções a 1080 e 800 cm⁻¹, atribuídas ao ν_{sim} (-Si-C-Si-) e ν_{ass} (Si-C-Si), respectivamente^{63,101} até se sobreporem. A evidência do

desordenamento estrutural foi complementada por RMN ^{29}Si , cujo espectro mostrou um acréscimo na largura do sinal, e um deslocamento do mesmo para campo mais baixo, aproximando-se da posição característica de $\beta\text{-SiC}$, $-18,3\text{ ppm}^{90}$.

- 700-900°C: Neste intervalo de temperatura, o material obtido apresentou no espectro de RMN ^{29}Si uma diminuição na largura do sinal, sugerindo que houve um aumento na organização do sistema. Os espectros infravermelho mostraram bandas em ~ 1000 e 800 cm^{-1} novamente desdobradas. Nos espectros de RMN ^{13}C , houve o aparecimento de um novo sinal a $\sim 140\text{ ppm}$ que é normalmente atribuído a carbono insaturado, e que pode estar relacionado a espécies precursoras de carbono grafitico. Esta ocorrência já foi anteriormente mencionada na literatura³⁵.
- 900-1100°C: Neste intervalo observou-se também, nos espectros de IV-TF e de RMN ^{13}C e ^{29}Si , uma diminuição da largura das bandas e dos sinais de deslocamentos químicos, sugerindo um aumento na organização do sistema. Até 900°C , ainda não havia sido detectada qualquer evidência da cristalização de SiC na fase β , entretanto, a 1000°C , o difratograma de raios-X mostrou indícios de difrações características desta fase⁸⁸ conforme pode ser visto na Figura 28.

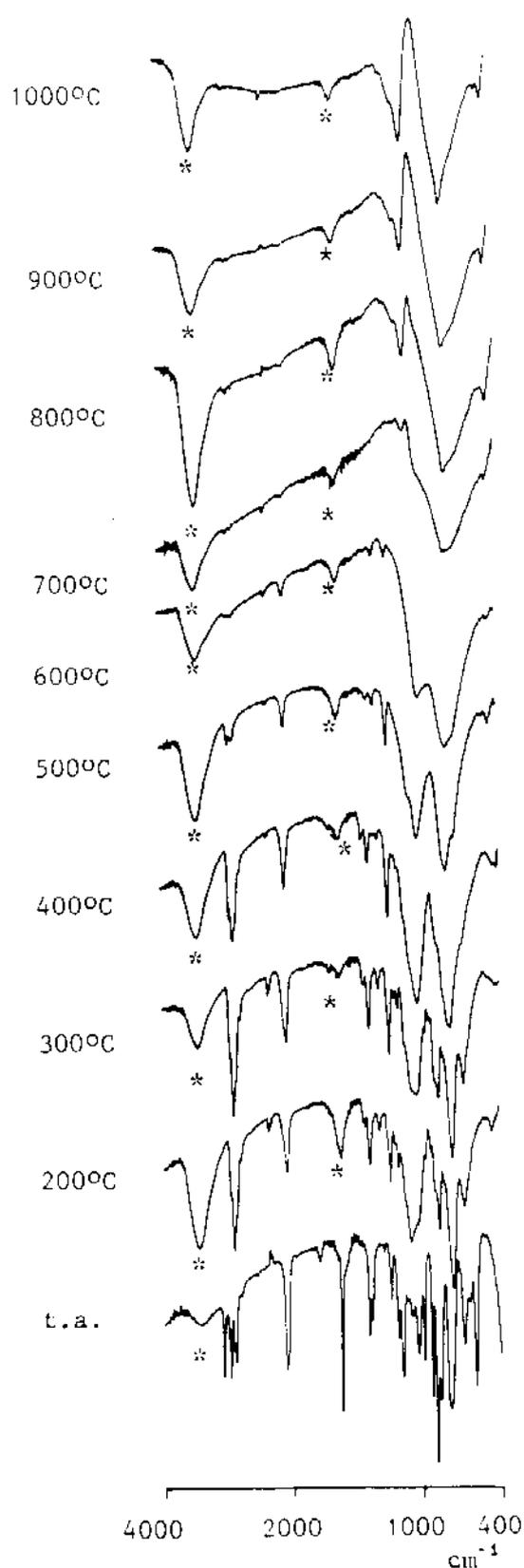


Figura 25. Evolução térmica da composição P₃ a SiC acompanhada por IV-TI em pastilhas de KBr. * Unidade proveniente do KBr.

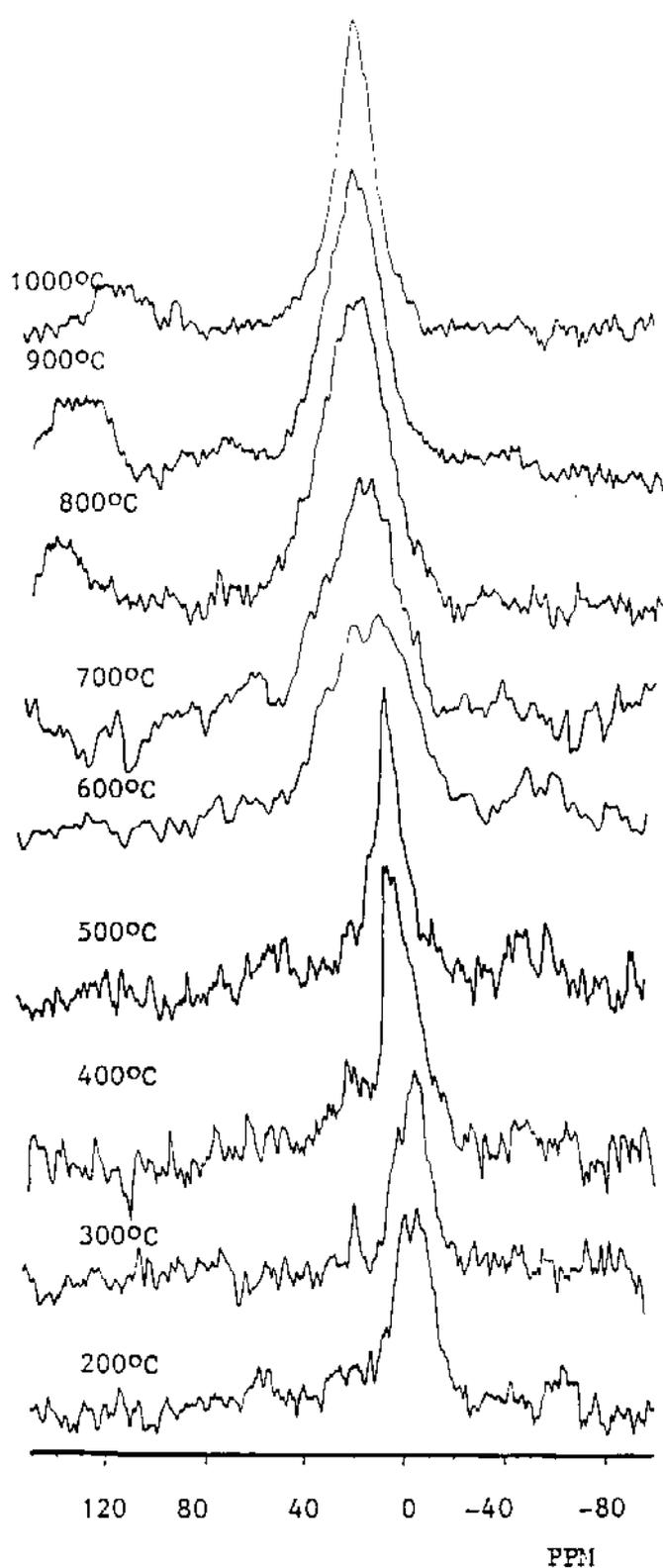


Figura 26. Evolução térmica da composição P_3 a SiC acompanhada por RMN-MAS ^{13}C .

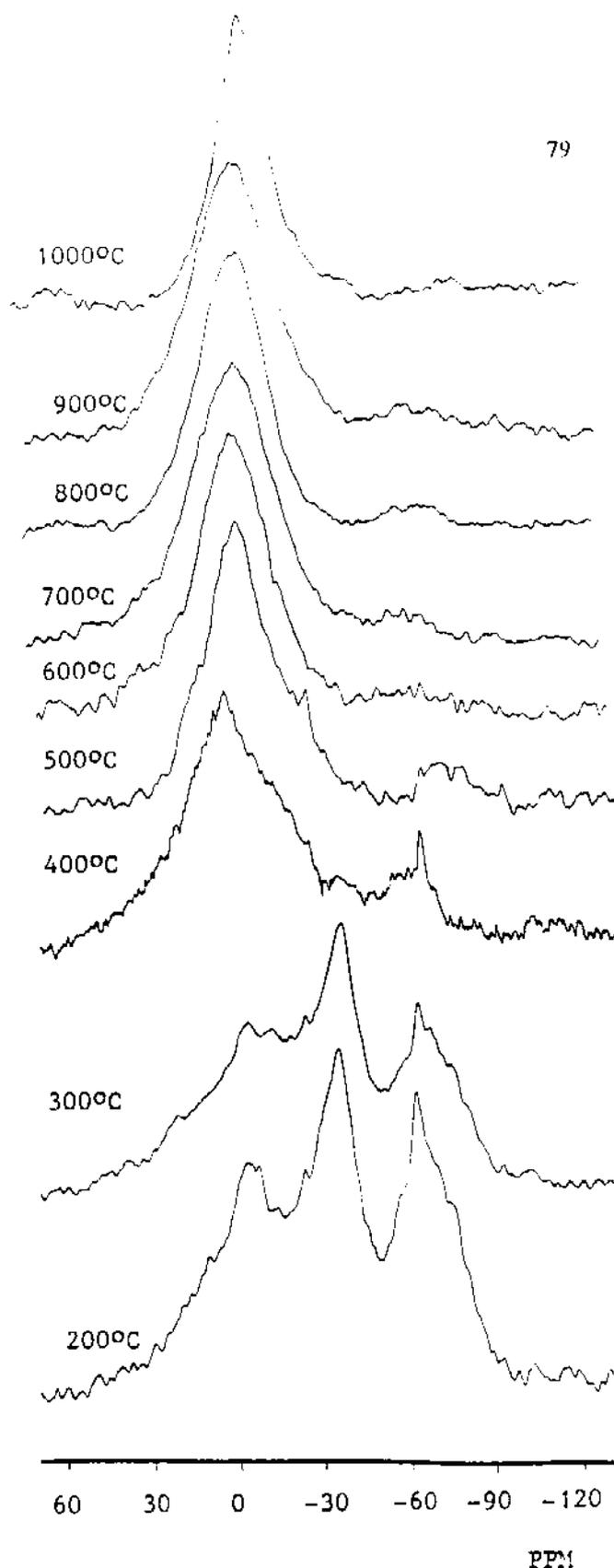


Figura 27. Evolução térmica da composição P_3 a SiC acompanhada por RMN-MAS ^{29}Si .

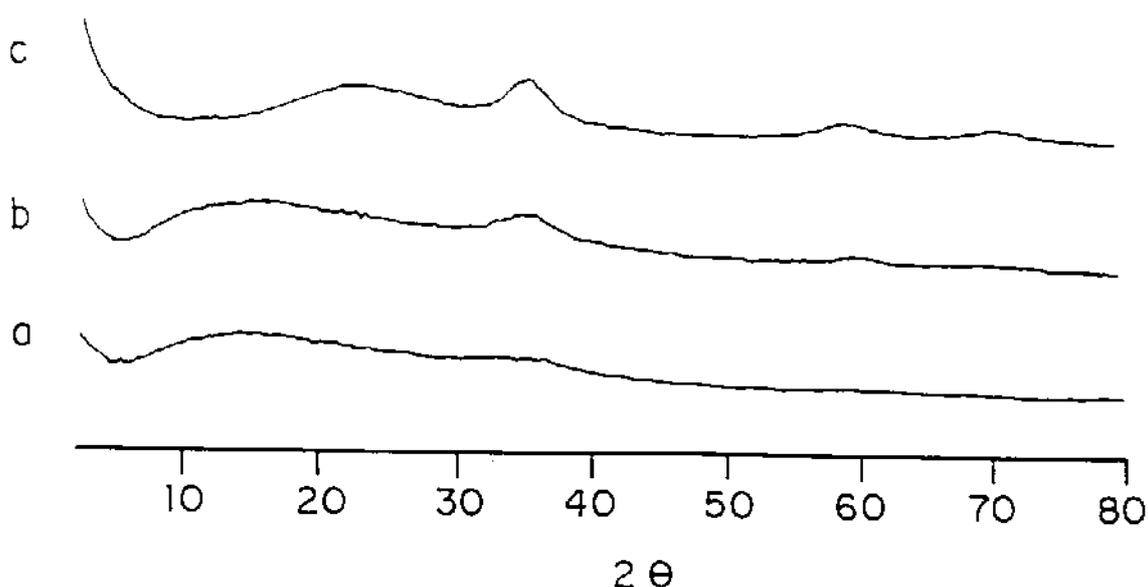


Figura 28. Difratogramas de raios-X de P_3 tratado a (a) 900°C ; (b) 1000°C e (c) 1100°C .

Na Tabela 11, pode-se visualizar o aumento gradativo da densidade com o aumento da temperatura, durante o tratamento térmico efetuado. Para fins de comparação, estão apresentados também, os valores da largura dos sinais de RMN ^{29}Si e ^{13}C , e a composição dos produtos a cada estágio da pirólise. Observou-se que a relação entre o aumento da densidade com a temperatura é quase linear, conforme apresentado na Figura 29, revelando um processo razoavelmente bem comportado. Este perfil do processo de densificação tem como principal consequência, a obtenção de um material cerâmico sem poros. Tecnologicamente, este resultado é muito importante, pois a presença de poros em fibras ou filmes prejudicaria seu desempenho.

Tabela 11. Evolução da densidade, da largura dos sinais de RMN, e da composição do P₃ ao longo da sua conversão a SiC.

Temperatura, °C	Densidade, g/cm ³	Largura do sinal, RMN ²⁹ Si, ppm	Largura do sinal, RMN ¹³ C, ppm	Composição, %
200	1,28	-	-	-
300	1,11	-	-	-
400	1,33	-	-	-
500	1,54	25,3	10,8	79,0SiC, 17,0C, 4,0H
600	1,89	27,0	42,9	86,4SiC, 10,7C, 2,9H
700	1,93	33,0	31,7	88,4SiC, 10,0C, 1,6H
800	2,20	30,7	30,4	80,5SiC, 18,7C, 0,8H
900	2,33	27,3	25,8	85,5SiC, 14,5C
1000	2,58	20,0	16,7	84,0SiC, 16,0C
1100	2,61	16,0	17,3	86,0SiC, 14,0C

Deste modo, pode-se dizer que a característica tetra-funcional do TAS e a reatividade latente das ligações Si-H restantes no PMS, atuam reticulando as cadeias poliméricas durante a pirólise, de forma a aumentar gradativamente sua densidade. Não havendo mudanças bruscas, não ocorre conseqüentemente, a formação de poros.

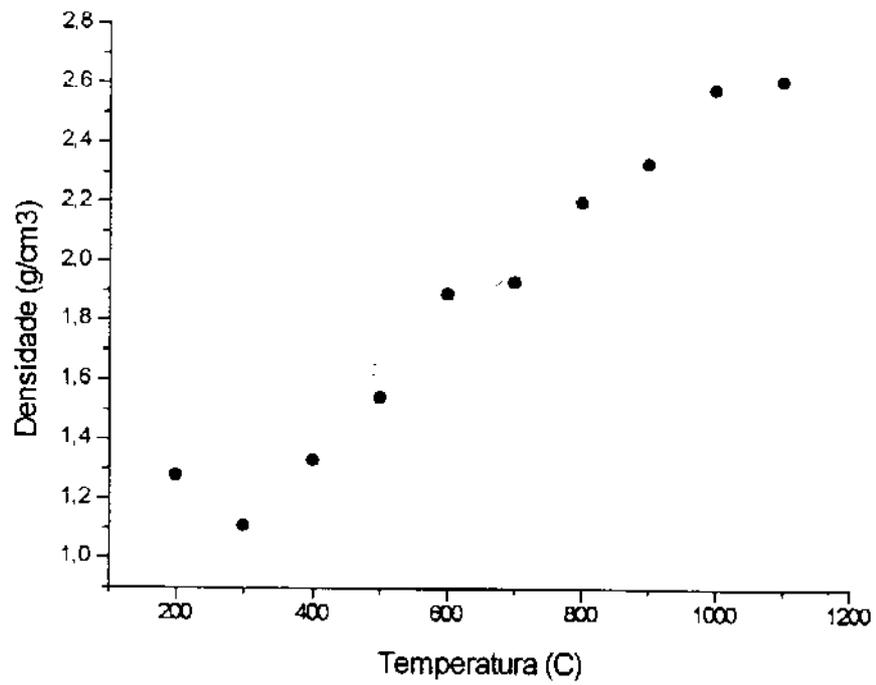


Figura 29. Gráfico da densidade versus a temperatura para a pirólise do P₃.

VI. CONCLUSÕES

No estudo de precursores cerâmicos solúveis em solventes orgânicos, baseados no polimetilssilano, poderiam ser destacados os seguintes pontos:

1. A reticulação da cadeia do PMS foi uma etapa fundamental no processo de conversão cerâmica, levando a um aumento no rendimento do processo, devido às restrições estruturais impostas na formação de voláteis cíclicos.

2. A transformação do PMS a polycarbossilano, por irradiação com luz UV, à temperatura ambiente, mostrou-se como um método interessante de se preparar um polímero precursor de SiC a baixas temperaturas. O rendimento cerâmico obtido na conversão deste polycarbossilano foi razoável, porém o produto final apresentou alto teor de silício.

3. O conjunto de precursores preparados a partir da mistura reativa de PMS/TAS apresentou vantagens sobre os demais, principalmente pela possibilidade de se controlar a composição do material cerâmico produzido. Com esta estratégia, obteve-se carbetos de silício quase estequiométrico a partir da composição 1 mol PMS/0,5 mol TAS. Os materiais cerâmicos preparados apresentaram-se nano-cristalinos (cristais de 2-4 nm), sem poros, e com os cristais de β -SiC homoganeamente distribuídos.

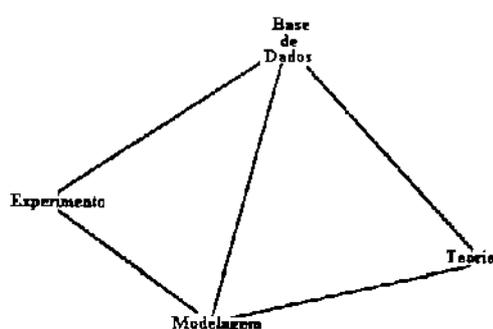
4. O tratamento térmico do pó de SiC a 1500°C, sob atmosfera ambiente, levou à oxidação de cerca de 7% (em peso) do material, formando α -cristobalita, que pode atuar como uma camada protetora de posterior oxidação. Este tratamento térmico levou, também, ao crescimento dos cristais de β -SiC.

5. O estudo da evolução da mistura PMS/TAS a SiC, permitiu a descrição de quatro etapas de transformação: (a) 25°-200°C → ocorreu a hidrossililação entre PMS

e TAS, e a evaporação do TAS não reagido; (b) 200°-500°C → conversão da estrutura polissilano para a de polycarbossilano; (c) 500°-900°C → ocorreu a dehidrogenação do polycarbossilano levando a um carbetto de silício amorfo. Nesta etapa, observou-se a “grafitização” do carbono presente em excesso; (d) 900°-1500°C → nucleação e crescimento de cristais de β -SiC na matriz de SiC amorfo.

VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao se fazer uma análise crítica a respeito das etapas que foram percorridas neste trabalho durante a tentativa de se preparar um precursor polissilano a SiC, verificou-se que as mesmas foram realizadas em concordância com a filosofia de desenvolvimento de materiais apresentadas nos preliminares desta dissertação e reproduzida abaixo. É possível, inclusive, fazer um paralelo entre as etapas do diagrama e as desenvolvidas neste trabalho.



Base de Dados. Neste caso específico, pode-se considerar como base de dados as propriedades físicas e químicas dos polissilanos em geral e do carbeto de silício, nas fases α e β ; seus respectivos dados espectroscópicos e cristalinos que exerceram o papel de padrões

durante toda a caracterização dos sistemas em estudo.

Teoria. O conhecimento das reações químicas de polissilanos, especialmente sua sensibilidade à luz UV e a possibilidade de reação de hidrossililação como ponte para transformações estruturais, permitiram o cruzamento de dados no sentido de se criar a estrutura do polímero precursor ideal, que segundo o nosso ponto de vista, seria o polimetilsilano, já atuando como o polímero de estrutura-modelo na etapa de **modelagem** do diagrama. Uma vez que ao ser preparado, caracterizado e testado durante a etapa **experimental** o PMS não correspondeu às expectativas, apresentando um baixo rendimento cerâmico e um material não estequiométrico, retrocedeu-se algumas etapas, remodelando o sistema precursor. Durante a realização deste trabalho, foram necessárias três remodelagens até que se alcançasse o resultado esperado. Na

primeira tentativa, o PMS foi reticulado através de copolimerização com monômero tri-funcional, em seguida ele foi reticulado sob luz UV, e na terceira utilizou-se o TAS como agente reticulante e enriquecedor de carbono, sistema que se mostrou mais eficiente. Fez-se, então, um estudo mais cuidadoso a fim de se conhecer melhor, e conseqüentemente controlar as variáveis envolvidas no sistema escolhido.

A partir destas considerações, pode-se dizer que neste trabalho se aplicou a filosofia que vem, a cada dia, dominando a química moderna de materiais e que será, sem dúvida, a responsável pelo desenvolvimento de materiais com propriedades, até o momento, impensáveis.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cocke, D.L.; Clearfield, A. Eds em *Design of New Materials*, Plenum Press: New York e London, **1987**.
2. Evans, R.C. *An introduction to crystal chemistry*, Cambridge University Press, **1952**.
3. Newnham, R.E. *Structure-Property Relationship*, Springer-Verlag: Berlin, **1975** e referências citadas.
4. Parish, R.V. *NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood: New York, **1990**.
5. Tsong, I.S.T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76(2), 269.
6. Rezgui, S.; Gates, B.C.; Burkett, S.L.; Davis, M.E. *Chem. Mater.* **1994**, 6(12), 2390.
7. Rice, R.W. *Chem. Tech.* **1983**, 4, 230.
8. Welling, F. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 4441.
9. Kurz, W.; Mercier, J.P.; Zambelli, G. Eds, *Introduction à la Science des Matériaux*, Presses Polytechniques Romandes, Montreaux, **1989**.
10. Global Report, *Advanced Materials and Processes*, **1986**, 2, 7.
11. Jenkins, G.M.; Kawamura, K. *Polymer Carbon-Carbon Fiber, Glass and Char*, Cambridge University Press: London, **1976**.
12. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons: New York, **1988**, volume 13.

13. Depretz, A. *Compte Rendus des Séances de L'Académie des Sciences*. **1849**, 29, 720.
14. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Suppl vol B2 (1984), e B3 (1986), Springer-Verlag.
15. Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Maisson et C^{ie} Ed: Paris, **1975**, vol. VIII, 570.
16. Edmond, J.A.; Kong, H.S.; Carter, Jr.C.H. *Phys B* **1993**, 185, 453.
17. Matsumoto, T.; Takahashi, J.; Tamaki, T.; Futagi, T.; Mimura, H.; Kanemitsu, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64(2), 226.
18. Singer, P.H. *Semicond. Intern.* **1992**, 4, 48.
19. West, R. em *Ultrastructure Processing Ceramics, Glasses and Composites*, Hench, L.L.; Ulrich, D.R. Eds; John Wiley & Sons, **1984**, cap. 21.
20. Milewski, J.V. *Polymer Composites* **1992**, 13(3), 223.
21. Nishino, S.; Powell, J.A.; Will, H.A. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42(A), 460.
22. Krstic, V.D. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75(1), 170.
23. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chem. Lett.* **1975**, 931.
24. Yajima, S.; Omori, M.; Hayashi, J.; Okamura, K.; Matsuzawa, T.; Liaw, C-F. *Chem. Lett.* **1976**, 551.
25. Yajima, S.; Shishido, T.; Kayano, H. *Nature* **1976**, 264, 237.
26. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *US Patent* **1978**, 4.052.430.
27. Shiina, K.; Kumada, M. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 139.
28. Sakurai, H.; Kohi, R.; Hosomi, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1966**, 39, 2000.
29. Sakurai, H.; Hosomi, A.; Kumada, M. *Chem Commun.* **1968**, 930.
30. Laine, R.M.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 260.

31. West, R.; David, L.D.; Djurovich, P.I.; Yu, H.; Sinclair, R. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, 62, 825.
32. Hasegawa, Y.; Iimura, M.; Yajima, S. *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 720.
33. Bouillon, E.; Mocaer, D.; Villeneuve, J.F.; Pailler, R.; Waslain, R.; Monthieux, M.; Oberlin, A.; Guimon, C.; Pfister, G. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 1517.
34. Swardie, H.; Kalyon, D.M.; Kovenklioglu, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 1087.
35. Soraru, G.D.; Babonneau, F.; Mackenzie, J.D. *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3886.
36. Taki, T.; Inui, M.; Okamura, K.; Sato, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8, 918.
37. Bouillon, E.; Langlais, F.; Pailler, R.; Naslain, R.; Cruege, F.; Huong, P.V.; Sarthou, J.C.; Delpreech, A.; Laffon, C.; Lagarde, P.; Monthieux, M.; Oberlin, A. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 1333.
38. Whitmarsh, C.K.; Interrante, L.V. *Organometallics* **1991**, 10, 1336.
39. Seyferth, D.; Lang, H. *Organometallics* **1991**, 10, 551.
40. Seyferth, D. in *Inorganic and Organometallic Polymers*; Zeldin, M.; Wynne, K.J.; Allcock, H.R.; Eds; ACS Symposium Series 360; American Chemical Society: Washington D.C., **1988**, p.21.
41. Schilling, C.L.; Williams, J.J. *Polym. Prepr.* **1984**, 25, 1.
42. Ijadi-Maghsoodi, S.; Barton, T.J. *Macromolecules* **1990**, 23, 4485.
43. Boury, B.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Planeix, J.M.; Vioux, A. *Organometallics* **1991**, 10, 1457.
44. Seyferth, D.; Wood, T.G.; Tracy, H.J.; Robins, J.L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75(5), 1300.
45. Zhang, Z.; Babonneau, F.; Laine, R.M.; Mu, Y.; Harrod, J.F.; Rahn, J.A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74(3), 670.

46. Wu, H.J.; Interrante, L.V. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1840.
47. Bacqué, E.; Pillot, J-P.; Birot, M.; Dunogués, J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 30.
48. Bacqué, E.; Pillot, J-P.; Birot, M.; Dunogués, J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 34.
49. Bacqué, E.; Pillot, J-P.; Birot, M.; Dunogués, J.; Lapouyade, P.; Bouillon, E.; Pailler, R. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 348.
50. Bouillon, E.; Pailler, R.; Naslain, R.; Bacqué, E.; Pillot, J-P.; Birot, M.; Dunogués, J.; Huong, P.V. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 356.
51. Miller, R.D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
52. Speier, J.L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.
53. Shriver, D.F. em *The manipulation of air-sensitive compounds*, McGraw-Hill Book Company, **1969**.
54. Morita, T.; Assumpção, R.M.Y. *Manual de soluções, reagentes e solventes*, Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo, **1968**, 417-56.
55. Qiu, H.; Du, Z. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1989**, *27*, 2849.
56. O'Brien, S.; Fishwick, M.; McDermott, B.; Wallbridge, M.G.H.; Wright, G.A. *Inorganic Synthesis* **1971**, *13*, 73.
57. Borda, P.P.; Legzdins, P. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1777.
58. Borchardt, H.J.; Daniels, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 41.
59. Azároff, L.V. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company: New York, **1968**, 552.
60. Wynne, K.J.; Rice, R.W. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 297.
61. West, R.; Indriksons, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6110.
62. West, R. *Ann. W.Y. Acad. Sci.* **1973**, *31*, 262.
63. Bellamy, L.J. *The infrared of the complex molecules*, John Wiley & Sons: New York, **1966**, cap 20.

64. Ishikawa, H.; Machino, F.; Teranishi, H.; Ishikawa, T. em *Silicon-based Polymer Science*, Zeigler, J.M.; Fearon, F.W.G. Eds, ACS 224, American Chemical Society: Washington DC, 1990, 619.
65. Scarlete, M.; Brienne, S.; Butler, I.S.; Harrod, J.F. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 977.
66. Bullot, J.; Schimidt, M.P. *Phys. Stat. Solidi (B)* **1987**, 143, 345.
67. Marsmann, H. em *NMR Basic Principles and Progress*, Verlag Springer: Berlin, Heidelberg and New York, **1981**.
68. Schraml, J.; Bellama, J.M. *Determination of organic structures by physical methods*, vol 6, cap 4.
69. Harris, R.K.; Kimber, B.J. *J. Magn. Res.* **1975**, 17, 174.
70. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Planeix, J-M.; Vioux, A. *Organometallics* **1993**, 12, 454.
71. West, R. *J. Organometal. Chem.* **1986**, 300, 327.
72. Wilson, W.L.; Weidman, T.W. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4568.
73. Karatsu, T.; Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1140.
74. Stevens, M.P. em *Polymer Chemistry*, Addison-Wesley Reading Mass, **1975**.
75. Trefonas III, P.; West, R.; Miller, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2737.
76. Raabe, G.; Michl, J. em *The Chemistry of organic silicon compounds*, Patai, S. and Rappoport, Z. Eds, Part 2, Wiley & Sons: New York, **1986**, cap 17.
77. Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, 85(5), 419.
78. Smith, P.; Rosenberg, A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2037.
79. Takenura, T.; Ohara, K.; Murai, H.; Kumata, K. *Chem. Lett.* **1960**, 1635.
80. Matyjaszewski, K. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* **1990**, 31(2), 224.

81. Chatgililoglu, C.; Ingold, K.U.; Scaiano, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3292.
82. Sommer, L.H.; Pitruska, e.W.; Whitmore, F.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.
83. Negishi, E. *Organometallics in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons: New York, **1980**, vol 1, cap 2.
84. Martell, A.E.; Taqui Khan, M.M. *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press: New York, **1974**, vol 2, cap 4.
85. Matteson, D.S. *Organometallic Reaction Mechanisms*, Academic Press, New York and London, **1974**.
86. Rosenberg, S.D. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1200.
87. Hamminger, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72(9), 1741.
88. Carduner, K.R.; Shinozaki, S.S.; Rokosz, M.J.; Peters, C.R.; Whalen, T.J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 2281.
89. Sanders, J.K.M.; Hunter, B.K. *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, **1989**, 261.
90. Wagner, G.W.; Na, B-K.; Vannice, M.A. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5061.
91. Hartman, J.S.; Richardson, M.F.; Sheriff, B.L.; Winsborrow, B.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6059.
92. Jacobson, N.S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76(1), 3.
93. Powder Diffraction File Search Manual, Joint Comittee on Powder Diffraction Standards: Swarthmore, **1973**.
94. Zhang, H.; Pantano, C.G. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73(4), 958.
95. Babonneau, F.; Bois, L.; Yang, C-Y; Interrante, I.V. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 51.
96. Etchepare, J., Merian, M., Kaplan, M. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 1531.
97. Taffolo, D., Leckinton, J.N. *Am. Ind. Hyg. Anoc. J.* **1981**, 42, 579.

98. Jang, W. *A review of DSC Kinetic Methods*, Catálogo Du Pont.
99. Levine, I.R. *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, 2nd Edition, 1983, cap 17.
100. Davidson, G.; Harrison, P.G.; Riley, E.M. *Spectrochim. Acta* **1973**, 29A, 1265.
101. Carlsson, D.J.; Cooney, J.D.; Gauthier, S.; Worsfold, D.J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73(2), 237.