

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química - Departamento de Inorgânica

TESE DE DOUTORADO

Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono

Mariana Gava Segatelli

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Campinas, 7 de outubro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Se37e	Segatelli, Mariana Gava. Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiCxOy e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono / Mariana Gava Segatelli. — Campinas, SP: [s.n], 2008.
	Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida.
Tese - Universidade Estadual de Campinas, l de Química.	
	 Polímeros híbridos. 2. Acetato de níquel. Oxicarbeto de silício. 4. Pirólise de polímeros. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Studies in vitreous and/or ceramic materials based on SiCxOy and/or SiC enriched with dispersed carbon phase

Palavras-chaves em inglês: Hybrid polymer, Nickel acetate, Silicon oxycarbide, Polymeric pyrolysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Inez Valeria Pagotto Yoshida (orientadora), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP), Eduardo Radovanovic (DQI-UEM), Marco Antônio Schiavon (DCNAT-UFSJ)

Data de defesa: 07/10/2008

Dedico este trabalho com muito carinho aos meus queridos pais, Malcir e Marlene, pelo amor incondicional e apoio constante em todas as minhas decisões, e ao Marcelo e Luciana, pelas palavras de afeto.

۷

Este trabalho é especialmente dedicado ao meu namorado, César Ricardo, por todo amor demonstrado durante estes anos e também pelo incentivo e paciência em todas as etapas.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a Deus, por ser a razão de tudo na vida e por estar sempre presente em meus pensamentos.
- À Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação valiosa, dedicação incansável e preciosa durante todas as etapas. Obrigada pela compreensão, principalmente na última etapa deste projeto.
- À Prof^a Dr^a Maria do Carmo Gonçalves pelas contribuições em microscopia eletrônica.
- ✓ À Prof^a Dr^a Maria Isabel Felisberti pela contribuição e convívio agradável.
- Ao Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires pelas análises de espectroscopia Raman e ao Prof. Dr. Roberto Bertholdo pelas análises de espectroscopia de reflectância especular.
- Às minhas amigas, Daniela e Julliana, pelas palavras acolhedoras e que apesar da distância sempre estarão no meu coração.
- Aos amigos do laboratório, Emerson, Eduardo, Jonathan, Caio, Valdir, Viviane, Juliana, Manuela, Fabiana, Geovanna, Sabrina, Rafaelle, por todos os momentos divertidos e agradáveis.
- À todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente à Vanessa, Fabiana, Márcia, Diva, Raquel, Priscila, Daniel, pelo ótimo atendimento e serviços prestados.
- ✓ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido.
- ✓ À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

Nome: Mariana Gava Segatelli Filiação: Malcir Segatelli e Marlene Gava Segatelli Nascimento: 07/04/1981 – Tupã/SP – Brasil e-mail: msegatelli@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

Mestrado em Química (2003-2005)

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil Título: Avaliação das propriedades mecânicas e da morfologia de compósitos ternários de poliamida 6, borracha de etileno-propileno-dieno e fibras curtas de sílica. Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves Agência financiadora: CNPq

Bacharelado em Química (1999-2002)

Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, Brasil

3. Atividade Didática Desenvolvida

- Participação no *Programa de Estágio Docente* da UNICAMP como monitora da disciplina de Química Inorgânica Experimental (QI-542) oferecida aos alunos de graduação do Instituto de Química da Unicamp no 1º semestre de 2007.

4. Trabalhos apresentados em eventos científicos

- Segatelli, M. G.; Pires, A. T. N.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. "Si C_xO_y ceramics derived from MWCNT-containing hybrid polymeric precursor". In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, VII SBPMat, Guarujá, 2008.

- Segatelli, M. G.; Pires, A. T. N.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. *"Ceramics derived from hybrid polymer and multiwall carbon nanotubes"*. In: 2nd International Congress on Ceramics, Verona, 2008.

- Segatelli, M. G.; Leite, C. A. P.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. "Effect of Ni transition metal on the morphology of polymer-derived ceramic materials". In: XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, XXI CSBMM, Búzios, 2007.

- Segatelli, M. G.; Pires, A. T. N.; Yoshida, I. V. P. *"Use of nickel acetate catalyst as a phase inductor in ceramic glasses"*. In: XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, Porto, 2007.

- Segatelli, M. G.; Kaneko, M. L. Q. A.; Silva, V. P.; Yoshida, I. V. P. *"Mesoporous ceramic materials from polysiloxane-clay composites"*. In: XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, Porto, 2007.

- Segatelli, M. G.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. "Vidros cerâmicos de SiC_xO_y obtidos por pirólise de polímeros híbridos organo/inorgânicos ricos em carbonos aromáticos". In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17° CBECimat, Foz do Iguaçu, 2006.

- Segatelli, M. G.; Yoshida, I. V. P. *"Effect of nickel acetate catalyst on the nucleation of nanostructures in silicon oxycarbide glasses"*. V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, V SBPMat, Florianópolis, 2006.

- Segatelli, M. G.; Yoshida, I. V. P. *"Nanocompósitos cerâmicos beta-SiC/SiC_xO_y derivados de PMS/DVB"*. In: 29^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29^ª SBQ, Águas de Lindóia, 2006.

- Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M.C. *"Local stiffness in Nylon 6/rubber blends determined by digital pulsed force mode-SPM"*. In: III Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, Ouro Preto, 2005.

- Silva, C. A.; Segatelli, M. G.; Machado, H. D.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. *"Compósitos de polipropileno e fibras curtas de sílica"*. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, XVI CBECimat, Porto Alegre, 2004.

- Segatelli, M. G.; Gonçalves, M. C. *"Nylon 6/short silica fiber composites"*. In: The Polymer Processing Society – Americas Regional Meeting, PPS, Florianópolis, 2004.

- Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Gonçalves, M.C. *"Nylon 6/EPDM-g-MA/short silica fiber composites"*. In III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, III SBPMat, Foz do Iguaçu, 2004.

5. Artigos completes publicados em periódicos

- Segatelli, M. G.; Pires, A. T. N.; Yoshida, I. V. P. "Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer". Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2247-2257.

- Amais, R. S.; Ribeiro, J. S.; Segatelli, M. G.; Yoshida, I. V. P.; Luccas, P. O.; Tarley, C. R. T. "Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes

xii

as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples". Separation and Purification Technology 58 (2007) 122-128.

- Goraieb, K.; Sato, C. A.; Segatelli, M. G.; Silva, V. P.; Lopes, A. S.; Verzoto, J. C.; Bueno, M. I. M. S. *"Characterization of portland cements by X-ray spectrometry allied to chemometrics"*. Journal of Chemometrics 20 (2006) 455-463.

- Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. "Stiffness in Nylon 6/rubber blends determined by digital pulsed force mode-SPM". Microscopy and Microanalysis 11 (2005) 134-137.

6. Participação em cursos

- *"Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density",* ministrado por Matthias Thommes, Quantachrome Instruments, realizado no período de 9 a 13 de julho de 2007, no Instituto de Química da Unicamp, totalizando 30 h.

- *"Ressonância Magnética Nuclear de amostras sólidas"*, ministrado por Sonia Maria Cabral de Menezes, CENPES, realizado na 29^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29^ª SBQ, Águas de Lindóia, 2006.

RESUMO

Este projeto envolveu a obtenção de materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_v e/ou SiC enriquecidos com carbono pela pirólise de precursores poliméricos híbridos, na presença e na ausência de acetato de níquel (NiAc). Os precursores poliméricos com e sem NiAc foram preparados por reação de hidrossililação entre poli(metilsiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), em diferentes composições. Além destes precursores, nanotubos de carbono (NTC) foram incorporados ao precursor polimérico PMS/DVB e submetidos a um tratamento térmico a 1500°C em diferentes tempos. A estabilidade térmica e o rendimento cerâmico dos precursores foram analisados por TGA e a conversão polímero-cerâmica foi monitorada por XRD e espectros IR, ¹³C e ²⁹Si NMR e Raman, além de análise elementar e medidas de densidade. A porosidade e a morfologia destes materiais também foram avaliadas. A composição do precursor polimérico influenciou a quantidade de carbono total nas cerâmicas resultantes, aumentando com a quantidade de DVB incorporada no precursor. O efeito da composição foi mais acentuado nas cerâmicas contendo Ni. Além disso, a incorporação de Ni aos precursores poliméricos promoveu alterações marcantes na estrutura e morfologia das cerâmicas, particularmente com relação à cristalização e à intensa carborredução, o que refletiu no aumento da densidade destes materiais devido à maior contribuição da fase cristalina β-SiC. A presença de Ni também contribuiu para a formação de nanofios retos e curvos contendo Si, O e C, principalmente na superfície dos corpos cerâmicos, apresentando diferentes composições em função de seus formatos. O aumento da temperatura de 950 a 1500°C favoreceu uma série de transformações estruturais nestes materiais, em especial, à organização da fase de Clivre dispersa na matriz cerâmica. A presença de NTC, como fonte extra de carbono, no precursor polimérico favoreceu a formação das fases de cristobalita e de β-SiC nas cerâmicas e o aumento da quantidade de defeitos na fase dispersa de Clivre. Para estas amostras, observou-se um processo de organização dos nanodomínios de carbono com o aumento do tempo de aquecimento a 1500°C, além de uma morfologia distinta das correspondentes cerâmicas obtidas na ausência dos NTC.

ABSTRACT

In this study, vitreous and/or ceramic materials based on SiC_xO_y and/or SiC enriched with carbon were obtained by pyrolysis of hybrid polymeric precursors, in the presence or not of nickel acetate (NiAc). The polymeric precursors with and without NiAc were prepared by hydrosilylation reaction between poly(methylsiloxane) (PMS) and divinylbenzene (DVB), in different compositions. Apart from these precursors, carbon nanotubes (CNT) were added to the PMS/DVB precursor and submitted to thermal treatment at 1500°C in different times. The thermal stability and the ceramic yield of the precursors were analyzed by TGA and the polymer to ceramic conversion was monitored by XRD and IR, ¹³C and ²⁹Si NMR and Raman spectra, elemental analysis and density measurements. The porosity and morphology of these materials were also evaluated. The polymeric precursor composition influenced the total carbon amount in the resulting ceramics, increasing with the DVB amount added to precursor. The effect of composition was more pronounced in the Ni-containing ceramics. In addition, the presence of Ni in the polymeric precursors promoted remarkable changes in the structure and morphology of the ceramics, particularly in relation to the crystallization and carboreduction, resulting in denser materials due to contribution of β -SiC crystalline phase. The introduction of Ni also contributed to the formation of straight and curved nanowires, mainly on the surface of the ceramic bodies, which presented different compositions according to their shapes. The increase of temperature from 950 to 1500°C promoted continuous structural transformations, leading to ordering process of C_{free} phase dispersed in the ceramic matrix. The presence of CNT, used as an extra carbon source, in the polymeric precursor promoted the formation of cristobalite and β-SiC phases and the increase of defects in the C_{free} phase presents in the ceramics. In the CNT-containing ceramics, the increase of the annealing time at 1500°C resulted in an ordering process of carbon nanodomains and a different morphology of the corresponding ceramics obtained without CNT.

SUMÁRIO

-ISTA DE ABREVIATURAS	xxi
ISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv

I. INTRODUÇÃO	01
I.1. Polissiloxanos ou siliconas na obtenção de oxicarbeto de silício	04
I.2. Estrutura e evolução estrutural do oxicarbeto de silício	06
I.3. Presença da fase dispersa de carbono, C _{livre}	09
I.3.1. Técnicas usuais de caracterização da fase de C _{livre}	11
I.4. Obtenção de nanoestruturas em materiais cerâmicos	14

II. OBJETIVOS......17

III. EXPERIMENTAL	.18
III.1. Materiais de partida	18
III.2. Metodologia	18
III.2.1. Preparação dos precursores poliméricos	18
III.2.2. Preparação dos materiais vítreos e cerâmicos	.20
III.2.3. Técnicas de caracterização	21
III.2.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	21
III.2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de ²⁹ Si e ¹³ C	21
III.2.3.3. Espectroscopia Infravermelho (IR)	21
III.2.3.4. Difratometria de Raios X (XRD)	.22
III.2.3.5. Densidade	.22
III.2.3.6. Análise Elementar	.22
III.2.3.7. Espectroscopia Raman	.22
III.2.3.8. Espectroscopia de Reflectância Especular	22
III.2.3.9. Análise de Porosidade e Área Superficial por Adsorção de Gás	23
III.2.3.10. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	23

III.2.3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	24
III.2.3.12. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	24
III.2.3.13. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	24
III.2.3.14. Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS)	24
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
IV.1. Síntese e cura dos precursores poliméricos	26
IV.2. Estabilidade térmica dos precursores poliméricos contendo ou	não
NiAc	30
IV.3. Caracterização estrutural e elementar dos materiais vítreos e/ou cerâmicos c	om e
sem Ni	33
IV.4. Avaliação da porosidade dos materiais vítreos e/ou cerâmicos com e sem Ni	49
IV.5. Avaliação da morfologia dos materiais vítreos e/ou cerâmicos com e sem Ni	57
IV.5.1. Caracterização da superfície de fratura dos materiais	57
IV.5.2. Caracterização da superfície das cerâmicas com e sem Ni obtida	as a
1500 <i>°</i> C	61
IV.5.3. Análise química dos nanofios formados na superfície das cerâmicas	66
IV.6. Efeito da presença de NTC no precursor polimérico e do tempo de tratan	nento
térmico nas características das cerâmicas	78
IV.6.1. Estabilidade térmica dos precursores poliméricos com e sem NTC	78
IV.6.2. Caracterização estrutural das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1	, 2 e
3 h	79
IV.6.3. Avaliação da porosidade das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2	e 3 h
pela técnica de adsorção de nitrogênio	85
IV.6.4. Avaliação da morfologia das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por	
1, 2 e 3 h	86
V. CONCLUSÕES	90
VI. ETAPAS FUTURAS	92
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE ABREVIATURAS

- PMS Poli(metilsiloxano)
- DVB Divinilbenzeno
- NiAc Acetato de níquel
- NTC Nanotubos de carbono
- H1, H2 e H3 PMS/DVB nas razões molares 70/30, 50/50 e 30/70, respectivamente
- HNi1, HNi2 e HNi3 PMS/DVB com NiAc nas razões molares 70/30, 50/50 e 30/70,

respectivamente

NT1 - PMS/DVB 70/30 com NTC

- CS1h, CS2h e CS3h Cerâmicas derivadas de H1 e obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h
- NT1h, NT2h e NT3h Cerâmicas derivadas de NT1 e obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h
- SiC_xO_{4-X}, SiCO ou SiC_xO_y ($0 \le x \le 4$) Oxicarbeto de silício
- SiC Carbeto de silício
- β -SiC Carbeto de silício, fase β
- SiO₂ Sílica
- c-SiO₂ Cristobalita
- TGA Análise termogravimétrica
- IR Espectroscopia infravermelho
- XRD Difratometria de raios X
- MAS NMR Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico
- FESEM Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
- TEM Microscopia eletrônica de transmissão
- EDS Espectroscopia de energia dispersiva
- EELS Espectroscopia de perda de energia de elétrons

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos polímeros híbridos puros e contendo NiAc, em relação à razão molar Si-H : C=C......19

Tabela 4. Dados extraídos dos espectros Raman das posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G ($\Delta v_D e \Delta v_G$) e razão I(D)/I(G) para os materiais com e sem Ni obtidos a 950, 1300 e 1500°C......47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de transformações moleculares e transição estrutural obtidas durante a manufatura de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos02
Figura 2. Mecanismo de termo-despolimerização proposto para polissiloxanos lineares06
Figura 3. Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod27
Figura 4. Reação proposta entre PMS e DVB gerando o polímero híbrido PMS/DVB28
Figura 5. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB 70/30 (H1), PMS/DVB 50/50 (H2) e PMS/DVB 30/70 (H3)
Figura 6. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB 70/30 + Ni (HNi1), PMS/DVB 50/50 + Ni (HNi2) e PMS/DVB 30/70 + Ni (HNi3)
Figura 7. Espectros IR do DVB, PMS e dos materiais H2 (a) e HNi2 (b) obtidos em diferentes temperaturas
Figura 8. Espectros IR dos materiais H1 e H3 (a) e HNi1 e HNi3 (b) obtidos a 950, 1300 e 1500°C
Figura 9. Difratogramas de raios X dos materiais H2 (a) e HNi2 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C, onde c = cristobalita, β = β-SiC, ■ = Ni, * = NiO, + = Ni₂Si e # = C grafite
Figura 10. Difratogramas de raios X dos materiais H1 e H3 (a) e HNi1 e HNi3 (b) obtidos a 950, 1300 e 1500°C37
Figura 11. Reação proposta para a formação de Ni e Ni ₂ Si na matriz cerâmica derivada de polissilsesquioxano por pirólise em atmosfera inerte de Ar
Figura 12. Espectros de ²⁹ Si MAS NMR dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C40
Figura 13. Espectro original, ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano, para o material vítreo obtido a 950°C41
Figura 14. Espectros de ¹³ C MAS NMR dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C44

Figura 15. Espectros Raman dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C......46

Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais HNi1 (a), HNi2 (b) e HNi3 (c) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C......51

Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos materiais H2 obtidos a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c)......58

Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos materiais HNi2 obtidos a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c). a' e b' ilustram cada região específica com maior ampliação e c' mostra um detalhe da superfície......60

Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanoestruturas isoladas provenientes das cerâmicas sem Ni (a) e com Ni (b) obtidas a 1500°C......65

Figura 27. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro dos nanofios retos (a) e curvados (b), juntamente com os correspondentes mapas de silício, oxigênio e carbono
Figura 29. Espectros EELS dos elementos silício, oxigênio e carbono presentes nos nanofios retos e curvados
Figura 30. Difratogramas de raios X dos nanofios e das cerâmicas HNi1, HNi2 e HNi3 obtidas a 1500°C
Figura 31. Fotos das amostras H1 obtidas a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c)75
Figura 32. Espectros de reflectância especular obtidos em diferentes ângulos, na parte superior e inferior do corpo cerâmico H1, obtido a 1300°C76
Figura 33. Fotos das cerâmicas sem Ni (a) e com Ni (b) obtidas a 1300°C77
Figura 34. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB (H1) e PMS/DVB/NTC (NT1)
Figura 35. Espectros IR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h. (*) H_2O proveniente do KBr
Figura 36. Difratogramas de raios X das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h81
Figura 37. Espectros de ²⁹ Si MAS NMR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h82
Figura 38. Espectros de ¹³ C MAS NMR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h
Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos NTC puros e da superfície de fratura dos materiais NT obtidos a 950°C e 1300°C
Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h
Figura 41. Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da matriz cerâmica contendo NTC

xxvii

I. INTRODUÇÃO

A pirólise de polímeros vem sendo amplamente utilizada na preparação de materiais cerâmicos, devido a sua versatilidade em relação ao método convencional de obtenção destes materiais.¹ Neste último são envolvidas reações no estado sólido em altas temperaturas, resultando em produtos na forma de pó. Em conseqüência do baixo coeficiente de difusão dos reagentes em reações no estado sólido, o produto final pode conter partículas de tamanhos polidispersos, pouca homogeneidade química, além de fases indesejáveis.² Por outro lado, a possibilidade de obter materiais com alta homogeneidade estrutural a temperaturas relativamente mais baixas, podendo ainda ser associada às técnicas tradicionais de processamento de polímeros, faz com que a rota de preparação de cerâmicas a partir de polímeros seja cada vez mais atrativa. Estas condições possibilitam a manufatura de cerâmicas em formas variadas, como por exemplo: filmes, fibras, monolitos e revestimentos em superfície.³

O desenvolvimento de materiais cerâmicos não óxidos a partir de precursores poliméricos foi inicialmente proposto na década de 60 por Ainger e Herbert⁴ e Chantrell e Popper.⁵ Os primeiros trabalhos utilizando polímeros de silício, tais como polissilanos, polissilazanos e policarbossilanos, na fabricação de fibras cerâmicas de Si₃N₄/SiC para aplicações em altas temperaturas, foram realizados na Alemanha por Verbeek, Winter e Mausmann.⁶⁻⁸ No entanto, somente no final dos anos 70 é que o potencial desta técnica foi estabelecido por Yajima e colaboradores,9,10 com a preparação de fibras de carbeto de silício derivadas de polissilanos. Desde então, novas rotas sintéticas foram aprimoradas com a finalidade de obter precursores poliméricos com diferentes arquiteturas moleculares, resultando assim em cerâmicas com diferentes composições.11-19

De maneira geral, a manufatura de cerâmicas a partir de precursores poliméricos envolve etapas típicas como síntese do polímero, a partir de monômeros ou oligômeros, moldagem e cura (usualmente entre 150-250°C), permitindo a obtenção de redes poliméricas com densidade de reticulação controlada e, finalmente, a pirólise do material reticulado sob atmosfera inerte ou reativa (em torno de 500 a 1500°C).^{3,20} A

transição orgânica-inorgânica durante o processo de pirólise geralmente ocorre entre 400 a 800°C e a etapa de cristalização em temperaturas na faixa de 1000-1600°C, dependendo do precursor selecionado. As transformações estruturais e moleculares referentes às etapas mencionadas podem ser visualizadas no esquema da Figura 1.



Figura 1. Etapas de transformações moleculares e transição estrutural obtidas durante a manufatura de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos. (adaptada da ref. 3).

A grande dificuldade na preparação de cerâmicas derivadas de polímeros resulta da elevada contração volumétrica, que pode exceder 50%. Esta contração é devido à pronunciada diferença de densidade entre o precursor polimérico (usualmente próxima de 1 g/cm³) e as possíveis fases cerâmicas formadas (SiO₂ 2,2 a 2,6 g/cm³; Si₃N₄ e SiC 3,0 a 3,2 g/cm³) durante o processo de pirólise. Quando as transformações moleculares e estruturais do material não podem ser relaxadas por processos de difusão, a contração volumétrica pode ser ainda maior, dando origem à formação de poros e trincas nos materiais cerâmicos, destruindo assim sua integridade.³ Desta forma, tornase um grande desafio obter monólitos cerâmicos densos por pirólise de polímeros. A

incorporação de cargas inertes ou reativas como Al₂O₃, SiC, B₄C, Si₃N₄, Ti, Cr, CrSi₂ e MoSi₂, entretanto, foi demonstrada ser um método bastante eficiente para reduzir a contração e a formação de poros no material após a conversão de polímero à cerâmica.²¹ Quando cargas inertes são utilizadas, a porosidade e a contração podem ser reduzidas pelo efeito de volume da carga. Entretanto, empregando-se partículas de cargas reativas, podem ocorrer reações entre estas e os produtos de decomposição da fase polimérica, tendo como resultado uma expansão de volume no produto final.³ A expansão gerada compensa o encolhimento que ocorre na transformação de polímero à cerâmica e, desta forma, podem ser obtidos materiais cerâmicos com baixa contração e praticamente livres de trincas.²²

As propriedades finais dos materiais cerâmicos dependem de vários fatores, entre eles, da natureza química dos precursores poliméricos, sua composição elementar, presença de possíveis aditivos empregados no processamento e das condições utilizadas no processo de pirólise, tais como temperatura, tempo e natureza da atmosfera.^{16,23}

Os materiais cerâmicos de alto desempenho, conhecidos também como cerâmicas avançadas ou cerâmicas estruturais como, por exemplo, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e ZrO₂ apresentam grande importância tecnológica. Tais materiais são amplamente empregados numa grande variedade de componentes e em revestimentos, principalmente naqueles em que requisitos como resistência à corrosão, ao desgaste e ao calor são fundamentais. Exemplos destas aplicações são encontrados em fornos refratários metalúrgicos, componentes de motores automotivos e de foguetes, implantes ósseos e dentários e ferramentas para corte de alta velocidade.^{24,25}

Entre os polímeros de silício disponíveis, os polissiloxanos têm sido o foco principal de muitos estudos quando utilizados como precursores para a obtenção de oxicarbeto de silício (SiC_xO_y), pelo processo de pirólise.²⁶⁻²⁸

I. 1. Polissiloxanos ou siliconas na obtenção de oxicarbeto de silício

Polissiloxanos ou siliconas são polímeros sintéticos de cadeia principal inorgânica, constituída por ligações Si-O-Si e grupos laterais orgânicos ou H, conforme ilustrado abaixo:



onde R = metil, vinil, H, fenil, etc.

Industrialmente, as siliconas são obtidas por dois métodos principais: a hidrólise seguida da policondensação de organoclorossilanos ou polimerização por abertura de ciclos,²⁹ conforme esquematizado em 1 e 2, respectivamente:



As siliconas são conhecidas por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea, excelentes propriedades dielétricas e baixa tensão superficial. Além disso, a estabilidade térmica é outra característica marcante desta classe de polímeros quando comparada a polímeros orgânicos. Enquanto que em vários polímeros orgânicos a

degradação inicial ocorre a temperaturas de 150 a 200°C, as siliconas são estáveis termicamente até 350 a 400°C, em atmosfera inerte. Esta diferença é atribuída à maior estabilidade da ligação Si-O com relação à C-C, usualmente presente na cadeia principal de polímeros orgânicos.³⁰ No setor industrial, as siliconas são utilizadas em aplicações como borrachas de alto desempenho, agentes anti-espumantes, adesivos, isolantes elétricos, membranas de permeação, entre outras.³¹

O início do processo de decomposição térmica de polissiloxanos lineares, em atmosfera inerte, ocorre principalmente pelo mecanismo de termo-despolimerização, iniciado ao redor de 350-400°C.³⁰ Este mecanismo envolve basicamente reações inter e intra-cadeias gerando estruturas voláteis de baixa massa molar como, por exemplo, oligômeros lineares е cíclicos. tais como ciclotrissiloxanos (D_3) е ciclotetraciclossiloxanos (D₄).^{17,32} A caracterização destes produtos evidenciou uma composição química idêntica ao polímero inicial, o que associado à ausência de resíduo após a decomposição térmica, sugere que a degradação ocorre com a ruptura de ligações Si-O, e não de ligações Si-C ou C-H. Em polissiloxanos contendo grupos terminais reativos como silanóis (SiOH), ainda pode ocorrer ataques nucleofílicos de grupos OH aos átomos de silício da cadeia principal, acelerando assim o processo de despolimerização.33-35

A Figura 2 ilustra os rearranjos inter e intra-cadeias responsáveis pelo mecanismo de despolimerização para polissiloxanos lineares.



Figura 2. Mecanismo de termo-despolimerização proposto para polissiloxanos lineares.³⁵

No entanto, para que os polissiloxanos sejam úteis como precursores de oxicarbeto de silício, é necessária a reticulação (vulcanização ou cura) de suas cadeias. A cura de polissiloxanos pode ser feita por vários processos, incluindo a condensação, a cura induzida por peróxidos, a hidrossililação, a cura por radiação ultra-violeta (UV), raios gama e feixe de elétrons.³¹ Desta forma, o interesse na utilização de polímeros contendo estruturas reticuladas em relação aos polissiloxanos lineares, que são fluidos em sua maioria numa ampla faixa de temperaturas, é a obtenção de altos rendimentos cerâmicos, o que possibilita reduzir a evolução de sub-produtos, a perda de massa e a contração do material final.^{32,35} Neste tipo de estrutura, a ocorrência de rearranjos inter e intra-cadeias é mais dificultada devido à maior restrição de mobilidade das cadeias. Sendo assim, as estruturas voláteis, que são responsáveis pela perda de massa em temperaturas relativamente baixas, são mais difíceis de serem eliminadas, o que reflete diretamente no aumento do rendimento cerâmico.

I. 2. Estrutura e evolução estrutural do oxicarbeto de silício

O oxicarbeto de silício é caracterizado como uma fase metaestável constituída por uma distribuição aleatória de diferentes sítios de silício coordenados tetraedricamente, além da presença de uma fase de carbono dispersa, denominada de carbono livre, C_{livre}. Este tipo de cerâmica é conhecida como *"black glass"* devido à coloração preta do produto pirolisado, atribuída à fase residual de carbono.³⁶ Sua fórmula geral é descrita como SiC_xO_{4-x}, onde $0 \le x \le 4$, ou simplesmente SiC_xO_y ou SiCO, compreendendo os possíveis sítios SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄, denominados na literatura como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente.³⁷ A estrutura química destes materiais baseia-se apenas em ligações Si-O e Si-C, enquanto que ligações Si-Si e C-O usualmente não estão presentes.^{38,39}

Durante o processo de pirólise, a estrutura do SiC_xO_y apresenta mobilidade em temperaturas próximas a sua temperatura de transição vítrea, que ocorre em torno de 1300-1350°C^{40,41} e, desta forma, são favorecidas reações de redistribuição entre as ligações Si-C e Si-O.³⁹ Como conseqüência destas reações, os sítios de silício se reorganizam continuamente até que em temperaturas mais elevadas inicia-se o processo de cristalização de fases termodinamicamente estáveis, tais como carbeto de silício (β -SiC), sílica cristobalita (c-SiO₂) e também carbono grafite.^{42,43} Saha e Raj⁴⁴ demonstraram que a cristalização em sistemas SiC_xO_y pode envolver reações de carborredução assim como separação de fases. No primeiro caso, a cristalização de β -SiC é governada pela reação global a seguir, resultando em perda de massa do material:

$$SiO_{2(s)} + 3C_{(s)} \longrightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{(g)}$$
⁽¹⁾

No segundo caso, entretanto, ocorre inicialmente a separação das fases de SiO₂, SiC e C na estrutura do SiC_xO_y e subseqüente cristalização de uma ou mais destas fases, não envolvendo perda de massa significativa. Além disso, uma cristalização posterior ainda pode ser favorecida com a reação de carborredução ilustrada em (1). Sendo assim, estes processos não são necessariamente independentes, sendo razoável esperar que ocorra uma combinação de ambos. Segundo estes autores,⁴⁴ a resistência à cristalização dos materiais à base de SiCO está relacionada à quantidade

8 Mariana G. Segatelli

relativa de carbono dispersa na matriz não cristalina. Enquanto que em materiais com alto teor de carbono o fenômeno da cristalização usualmente ocorre pela reação de carborredução, devido à maior disponibilidade de carbono, os processos de separação de fases podem levar à cristalização sem perda de massa significativa em materiais contendo menor quantidade de carbono. Schiavon e colaboradores⁴⁵ observaram que fenômenos de nucleação e cristalização foram responsáveis pela formação do β -SiC previamente à carborredução em sistemas de SiOC e SiBOC.

O comportamento de cristalização da matriz cerâmica também pode ser influenciado por parâmetros de seleção dos precursores poliméricos como, por exemplo, composição química e arquitetura da rede.⁴⁶ Além disso, o aumento do número de constituintes elementares na matriz cerâmica normalmente promove um aumento da estabilidade térmica do material e da temperatura de cristalização das fases.⁴³ A maior resistência à cristalização de cerâmicas de SiBCN em relação às cerâmicas ternárias SiCN foi descrita por Schiavon e colaboradores.¹⁸ O estudo revelou que a quantidade de boro no precursor interferiu diretamente no processo de cristalização nestes materiais amorfos até 1600°C. O aumento da temperatura de cristalização nestes materiais pode ser explicado devido à formação de domínios de BN turbostrático dispersos na matriz, que atuam como barreira para a difusão dos átomos, dificultando a reorganização estrutural no sentido da cristalização das fases.

Kleebe e colaboradores³⁹ estudaram a evolução estrutural de uma cerâmica estequiométrica de SiCO utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). A separação de fases no sistema iniciou-se ao redor de 1200°C, resultando na formação de cristais nanométricos de SiC embebidos em uma matriz de SiO₂ não cristalina, a qual está dispersa em ambiente de SiCO. O processo de cristalização do material foi finalizado a 1400°C. Com o auxílio das mesmas técnicas microscópicas foi avaliado o comportamento de densificação e cristalização de duas cerâmicas de SiC_xO_y obtidas a partir de diferentes precursores poliméricos.⁴² No sistema estudado foi constatada a dependência da composição química dos precursores nos comportamentos de densificação e cristalização do material final.

I. 3. Presença da fase dispersa de carbono, Clivre

Conforme mencionado anteriormente, o oxicarbeto de silício usualmente possui um excesso de carbono, conhecido como carbono livre, C_{livre}, tipicamente presente como uma fase secundária nestes materiais.^{47,48} Assim, parte do carbono encontra-se ligada à estrutura da rede, na forma de ligações SiC₃O, SiC₂O₂, SiCO₃ e SiC₄, e a outra parte remanescente pertence à fase de carbono livre. Esta última está associada à decomposição térmica incompleta, sob atmosfera inerte, de grupos orgânicos da cadeia lateral do polímero precursor, constituídos basicamente por hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos.⁴⁹ Desta forma, o teor de C_{livre} está relacionado diretamente com a natureza dos substituintes orgânicos e pode ser controlado a partir da seleção adequada dos precursores, inclusive com a possibilidade de obtenção de SiC_xO_v ou SiC praticamente livre de carbono residual.^{50,51} A utilização de precursores contendo grupos orgânicos saturados (metil, etil e propil) geralmente resulta em cerâmicas com menor quantidade de C_{livre} quando comparados com grupos insaturados (vinil e fenil).³⁵ Precursores poliméricos híbridos orgânico-inorgânicos podem, em princípio, promover a incorporação de uma maior guantidade de carbono na cerâmica, guando comparados com precursores derivados de alcoxissilanos di e/ou tri-funcionais. Além disso, os precursores híbridos podem induzir a formação de C grafite no material, desde que seja rico em grupos orgânicos aromáticos, os quais disponibilizam por degradação, grupos orgânicos que podem constituir segmentos da camada de grafeno.

Apesar da fase de carbono dispersa estar usualmente presente nos SiC_xO_y, seu mecanismo de evolução ainda não é completamente estabelecido. Relatos da literatura apontam que durante a pirólise de polímeros, pequenos *"clusters"* de carbono são inicialmente dispersos na matriz, não sendo identificados como uma fase individual. Estes *"clusters"* são formados na etapa de mineralização, entre 450°C e 800°C, pela difusão de compostos orgânicos voláteis como metano, benzeno, etc, no material não cristalino. Subseqüentemente, com o aumento da temperatura, estes *"clusters"* crescem até atingir um tamanho detectável microscopicamente.⁴⁸ Simultaneamente a este crescimento gradativo ocorrem também outras reações envolvendo diretamente o

carbono como, por exemplo, a reação de carborredução, promovida em temperaturas superiores a 1200°C, conforme apresentado em (1).

Na década de 80, quando cerâmicas obtidas pela pirólise de polímeros começaram a ser estudadas, pouca atenção se deu à fase de C_{livre}. Além disso, o objetivo principal de muitos trabalhos era minimizar a quantidade formada desta fase, uma vez que a presença desta normalmente interfere nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e na resistência à oxidação dos produtos finais.^{48,52-54} Brewer e colaboradores⁵² verificaram que materiais baseados em SiCO oxidaram completamente em SiO₂, quando foram obtidos a partir de precursores que resultaram em maior teor de C_{livre}. Em todas as composições de precursores analisadas não foram obtidos materiais completamente estáveis à oxidação, entretanto, aqueles contendo menor teor de C_{livre} revelaram maior resistência à oxidação.

O comportamento desta fase tem sido o foco principal de alguns trabalhos recentes, inclusive na obtenção de cerâmicas enriquecidas com carbono.^{43,48,55-59} Blum e colaboradores⁵⁸ identificaram um comportamento não usual em SiC_xO_y enriquecidos com carbono e obtidos a partir da reação de hidrossililação entre poli(metilsiloxano), PMS, e divinilbenzeno, DVB. Na composição de 60% em massa de DVB foi obtido um material mais estável termicamente e com maior resistência à oxidação do que sistemas SiCO derivados do processo sol-gel contendo teores similares de carbono.⁶⁰ Os autores, entretanto, não apresentaram justificativas para o comportamento observado.

Recentemente, um estudo com o material descrito anteriormente foi realizado por Kleebe e Blum,⁵⁷ com ênfase na evolução nanoestrutural, particularmente da fase de C_{livre} após pirólise a 1000°C e subseqüente aquecimento a 1450°C. A 1000°C, o material obtido foi SiCO com alto teor de carbono, apresentando a morfologia esperada de materiais não cristalinos. A fase de C_{livre} não pôde ser identificada por HRTEM, apesar desta fase ter sido evidenciada por ¹³C NMR.⁴⁸ No entanto, o tratamento térmico a 1450°C promoveu um rearranjo pronunciado na fase de C_{livre}, levando à formação de uma rede de percolação de domínios de carbono turbostrático, pelo crescimento e empilhamento das camadas de grafeno. Neste sistema, a carborredução ocorreu

apenas nas camadas de grafeno mais externas, formando nanocristais de SiC nas proximidades da estrutura turbostrática. O material obtido a 1450°C foi constituído de regiões ricas em SiO₂, as quais estão encapsuladas por uma rede de carbono turbostrático contendo a fase de SiC nas bordas. Este arranjo particular foi concordante com o modelo descrito por Scarmi e colaboradores⁶¹ para a explicação do comportamento viscoelástico de SiCO enriquecido com carbono em temperaturas superiores a 1000°C. Quando este material é submetido a uma compressão, os *"clusters"* de grafeno se deformam, mantendo os domínios de SiO₂ encapsulados nesta fase. Após a remoção da compressão, estes *"clusters"* retornam à forma original, sem promover deformação permanente no material.

I. 3.1. Técnicas usuais de caracterização da fase de C_{livre}

A fase de C_{livre}, presente em cerâmicas derivadas de polímeros, normalmente é analisada por técnicas de caracterização estrutural como a espectroscopia Raman⁶² e a ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C NMR),⁴⁸ além da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).⁴³

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização de materiais contendo carbono com diferentes estruturas.⁶³

O espectro Raman de grafite desordenado mostra dois modos principais: a banda G, na região de 1580 a 1600 cm⁻¹ e a banda D, em ~ 1350 cm⁻¹.⁶³ O modo G de grafite tem simetria E_{2g} e envolve o estiramento de pares de Csp² no plano. Este modo é independente da presença de eixo C₆ em anéis aromáticos, e ocorre em todos os sítios sp². O modo D apresenta simetria A_{1g} e corresponde ao modo de respiração dos anéis.^{48,64} Este modo é proibido em grafite perfeito e somente torna-se ativo na presença de desordem, por quebra de simetria. Desta forma, partindo-se de grafite perfeito, a razão das intensidades I(D)/I(G) cresce com o aumento da desordem, como proposto pelo modelo introduzido por Tuinstra e Koenig em 1970,⁶⁵ modelo TK. Estes pesquisadores demonstraram haver uma relação linear direta entre I(D)/I(G) com a

quantidade de carbono desorganizado, porém inversa com o tamanho médio (L_a) do domínio de grafite, conforme equação abaixo:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$
(2)

onde C é uma constante que depende do comprimento de onda da radiação utilizada.

Sistemas contendo domínios de carbono mais desordenados podem ser entendidos como "clusters" de grafite que decrescem em número e tornam-se menores e mais distorcidos, até haver abertura destes, pelo aumento da desordem.⁶³ Como a banda G está relacionada apenas ao estiramento de Csp² vizinhos, a I(D) agora decresce em relação a I(G) e a relação proposta no modelo TK passa a não ser válida. Assim, para pequenos valores de L_a (menores que ~ 20 Å), a intensidade do modo D é proporcional à probabilidade de encontrar um anel com eixo C₆ no "cluster", ou seja, à área do "cluster". Deste modo, Ferrari e Robertson⁶³ propuseram que em materiais onde ocorre um aumento na organização dos domínios de carbono, o aumento de I(D) indica que houve aumento na organização, exatamente o oposto ao proposto por TK para o grafite, passando a valer a seguinte equação:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_a^2$$
(3)

Com base nestas considerações, a partir da análise das intensidades das bandas D e G dos espectros Raman é possível prever o aumento ou a diminuição de defeitos assim como avaliar o grau de ordenamento da fase de carbono. Além disso, o tamanho dos domínios de carbono é normalmente estimado a partir de uma relação envolvendo diretamente a razão entre estas intensidades.^{13,48,49,53,63,66}

A técnica de NMR ¹³C avalia os ambientes químicos locais de carbono presentes nos materiais cerâmicos. Quando o material possui a fase de C_{livre} dispersa, o espectro usualmente revela um sinal em torno de 127 ppm, característico de carbono em ambiente sp², outro em 133 ppm, típico da fase de carbono grafite, se esta estlver presente, e outro sinal ao redor de 22 ppm, atribuído a sítios de Csp³.^{48,49,67}

A técnica de HRTEM também é amplamente utilizada na identificação da fase de C_{livre} e da cristalização de fases subseqüentes em cerâmicas derivadas de polímeros.^{39,42,43,49,57,58} Conforme descrito por Monthioux e Delverdier,⁶⁸ o primeiro evento de nucleação nestes materiais ocorre com a formação da fase de Clivre, geralmente na forma de unidades estruturais básicas (BSUs). As BSUs são constituídas por empilhamento de 2 a 3 camadas de grafeno com 1 nm de extensão lateral, gerando, conseqüentemente, estruturas de carbono turbostrático. O aumento do tratamento térmico possibilita o crescimento destas estruturas, sendo que no mínimo três ou quatro camadas já são provavelmente suficientes para identificação da fase de carbono turbostrático por esta técnica. Além disso, é necessário que as camadas que compõem a estrutura turbostrática estejam orientadas perpendicularmente ao plano da imagem, ou seja, paralelamente ao feixe eletrônico incidente.⁵⁷ Subseqüentemente, o aumento gradativo da temperatura usualmente resulta no segundo evento de cristalização, caracterizado pela formação de cristais nanométricos de SiC dispersos na matriz cerâmica.⁶⁸ Esta técnica permite monitorar a evolução de materiais não cristalinos a materiais contendo fases cristalinas assim como avaliar a distribuição destas fases na matriz cerâmica, possibilitando correlacionar o comportamento das fases formadas com as propriedades finais.⁵⁷

I. 4. Obtenção de nanoestruturas em materiais cerâmicos

É bem conhecido que a utilização de alguns metais de transição pode induzir à formação de estruturas organizadas⁶⁹ e também com diferentes morfologias, em escala micrométrica e nanométrica, em materiais não-óxidos e à base de carbono.⁷⁰⁻⁷⁴ Leu e pesquisadores⁷⁰ verificaram que a deposição de níquel em substratos de grafite foi essencial para a obtenção efetiva de "whiskers" de SiC a partir do processo de decomposição térmica do metiltriclorossilano a 1300°C. Jou e colaboradores⁷² sintetizaram nanotubos de carbono (NTC) retos ou curvos, entre 800 e 1100°C, por pirólise de policarbossilano de diferentes massas molares e nanopartículas de ferro. Os NTC produzidos por este método apresentaram características típicas de NTC sintetizados por reações convencionais gás-sólido utilizando-se vapor de carbono ou gases de hidrocarbonetos. Estas nanoestruturas também podem ser formadas nos poros⁶⁹ e na superfície^{75,76} de materiais cerâmicos, assim como na superfície de substratos tais como carvão ativado mesoporoso,⁷⁷ de silício⁷⁸ e de fibras de SiC e de alumina.⁷⁹ Entre os metais selecionados na tentativa de induzir a formação de tais nanoestruturas, o níquel tem recebido uma atenção especial, devido a sua atividade catalítica em promover a nucleação de nanotubos de carbono e formação de ilhas de carbono turbostrático em cerâmicas derivadas de polímeros,69 nanofios de GaN,80 nanofios cristalinos de SiC revestidos por camada de SiO₂,⁸¹ entre outros.

Scheffler e colaboradores⁶⁹ investigaram a influência de acetato de níquel, NiAc, na evolução estrutural da fase de carbono resultante da pirólise, em atmosfera inerte, de poli(metil-co-fenilsilsesquioxano). A pirólise a 700°C do polímero modificado com o NiAc promoveu a formação de fases de carbono turbostrático dispersas e nanotubos de carbono, NTC, no interior dos poros do material. A presença de estruturas grafíticas resultou na obtenção de materiais com maior condutividade elétrica do que aqueles similares obtidos na ausência desta fase, enquanto que a presença de NTC pode não ter influência nesta propriedade. No entanto, o produto de pirólise obtido na ausência de NiAc não apresentou o mesmo nível de organização da fase de carbono.

A obtenção de estruturas em escala nanométrica tem despertado o interesse dos pesquisadores pelo fato de suas propriedades físicas aliadas às pequenas dimensões proporcionarem aplicações potenciais em nanocompósitos, suporte de catalisadores assim como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.⁸² Desde sua descoberta por lijima em 1991,⁸³ nanotubos de carbono (NTC) são materiais promissores para estes tipos de aplicações por apresentarem propriedades físicas e químicas superiores, além de elevada estabilidade e resistência mecânica.75,84 Nanoestruturas de SiC compreendem uma classe de materiais que vem sendo explorada por alguns grupos, por apresentarem propriedades superiores a estruturas similares de sílica, alumina ou carbono. Tais propriedades incluem inércia química, elevada condutividade térmica, dureza e resistência mecânica, excelentes resistência à oxidação e à corrosão. Estas características permitem que estes nanomateriais sejam apropriados em aplicações como suporte de catalisadores e também em aplicações que necessitem de altas temperaturas.⁸⁵ Desde sua primeira detecção realizada por Dai e colaboradores em 1995,⁸⁶ estas nanoestruturas são normalmente produzidas empregando-se NTC como materiais "templates", 85,87,88 além de outros métodos como a decomposição química de vapor,⁸⁹ descarga por arco,⁹⁰ redução carbotérmica da sílica⁹¹ e reação química direta em baixa temperatura e alta pressão entre haletos de silício e CCl₄.92

Uma das rotas sintéticas mais empregadas para obtenção de nanoestruturas é a decomposição química de vapor (CVD), provavelmente devido ao baixo custo e à possibilidade de produção em grande escala para aplicações comerciais.⁹³ A síntese por CVD, que consiste em processos envolvendo essencialmente a fase vapor, é promovida por decomposição e difusão de gases contendo carbono, hidrogênio, etc, com subseqüente precipitação do elemento, que constituirá a nanoestrutura, em catalisadores metálicos. Este processo, no qual a temperatura pode variar entre 600 e 1000°C, é sensível à estrutura do catalisador assim como às condições de reação.^{94,95} O crescimento das nanoestruturas assim como de *"whiskers"* por CVD, tem sido usualmente explicado pelo mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS), proposto primeiramente por Wagner e Ellis⁹⁶ após a obtenção de *"whiskers"* de silício. A principal característica que diferencia este mecanismo dos demais é a presença de uma gota,

contendo o catalisador, entre a fase vapor e a superfície do substrato, sendo considerada como um sítio ativo para a condensação dos constituintes da nanoestrutura, os quais são provenientes da fase vapor. Além disso, a presença desta gota favorece a precipitação do material através da interface sólido-líquido, uma vez que a fase líquida, no decorrer do processo, torna-se saturada com os constituintes. Sendo assim, a estrutura dos nanotubos, nanofios e *"whiskers"* obtidos por este mecanismo apresenta uma morfologia típica similar a de uma partícula esférica nas suas terminações.^{66,73,97}

Com base nas considerações abordadas anteriormente, a motivação deste projeto foi a obtenção de materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com carbono, pela pirólise de precursores poliméricos híbridos derivados de poli(metilsiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), na presença e na ausência de acetato de níquel, NiAc. Parâmetros como temperatura e presença de NiAc foram investigados nas características dos materiais durante a evolução de polímero à cerâmica, com ênfase na análise da fase dispersa de C_{livre}. Além disso, a incorporação de nanotubos de carbono ao precursor polimérico PMS/DVB, resultando em precursor com uma carga nanométrica adicional de carbono, assim como o tempo de tratamento térmico foram avaliados em relação à reação de carborredução no material cerâmico.

A motivação acima descrita foi baseada na possibilidade de obter materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC contendo fases de carbono grafítico dispersas e percoladas na estrutura da matriz cerâmica. Desta forma, seria esperado que os materiais obtidos apresentassem propriedades de condutividade elétrica típicas da fase de grafite, além da estabilidade térmica e oxidativa promovida pelo encapsulamento desta fase na matriz cerâmica.

II. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste projeto foram a obtenção de materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com carbono, pela pirólise de precursores poliméricos híbridos derivados de poli(metilsiloxano) e divinilbenzeno, na presença e na ausência de acetato de níquel, NiAc. Parâmetros como temperatura e presença de NiAc foram investigados nas características dos materiais durante a evolução de polímero à cerâmica, com ênfase na análise da fase dispersa de C_{livre}. Além disso, a incorporação de nanotubos de carbono ao precursor polimérico PMS/DVB, resultando em precursor com uma carga nanométrica adicional de carbono, assim como o tempo de tratamento térmico foram avaliados em relação à reação de carborredução no material cerâmico.

A motivação acima descrita foi baseada na possibilidade de obter materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC contendo fases de carbono grafítico dispersas e percoladas na estrutura da matriz cerâmica. Desta forma, seria esperado que os materiais obtidos apresentassem propriedades de condutividade elétrica típicas da fase de grafite, além da estabilidade térmica e oxidativa promovida pelo encapsulamento desta fase na matriz cerâmica.

Objetivos específicos:

• Obter materiais vítreos e/ou cerâmicos a partir de polímeros híbridos obtidos de poli(metilsiloxano) e divinilbenzeno, em diferentes composições, contendo ou não acetato de níquel;

 Avaliar o efeito do acetato de níquel e da composição dos precursores poliméricos nas características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais obtidos;

 Avaliar a influência da adição de uma fonte extra de carbono no precursor polimérico híbrido, introduzindo nanotubos de carbono, e do tempo de tratamento térmico, na composição das fases e na morfologia das cerâmicas obtidas a temperaturas superiores a 1200°C.

III. EXPERIMENTAL

III.1. Materiais de partida

A silicona utilizada neste trabalho foi o poli(metilsiloxano), (HSi(CH₃)O)_n, PMS, com massa molar de ~ 2000 g/mol, de procedência Dow Corning (Hortolândia, Brasil). O componente orgânico empregado como reticulante das cadeias de PMS foi o divinilbenzeno, DVB, de procedência Aldrich (Milwaukee, Estados Unidos). Dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(II), fornecido pela Gelest (ABCR GmbH, Karlsruhe, Alemanha), foi utilizado como catalisador da reação de hidrossililação entre PMS e DVB. Acetato de níquel tetrahidratado P.A., previamente seco (NiAc), foi de procedência Vetec Química Fina Ltda (Rio de Janeiro, Brasil) e o solvente tolueno P.A., de procedência Synth (Diadema, Brasil). Nanotubos de carbono de parede múltipla, NTC, introduzidos no precursor polimérico híbrido como uma fonte extra de carbono, foi de procedência CNT Co., Ltd (Incheon, Coréia). Segundo as especificações técnicas, estes nanotubos apresentam diâmetros entre 10 a 40 nm, comprimentos de 5 a 20 μ m e 95% de pureza.

III.2. Metodologia

III.2.1. Preparação dos precursores poliméricos

Os precursores poliméricos híbridos PMS/DVB foram obtidos por reação de hidrossililação entre PMS e DVB nas razões 70/30, 50/50 e 30/70, considerando-se a relação molar das ligações Si-H (do PMS) e C=C (do DVB) com o objetivo de gerar, por pirólise controlada, quantidades diferentes da fase de carbono nos materiais cerâmicos finais.

Inicialmente, DVB e o catalisador de Pt(II) foram submetidos à um agitador magnético por 15 min e, em seguida, PMS foi adicionado lentamente a esta solução, que estava sob a condição de 0°C e fluxo constante de Ar, pelo fato desta reação ser

altamente exotérmica. A solução resultante ficou sob agitação por ~ 20 min, até que o ponto de gel fosse atingido, sendo este detectado pelo aumento de viscosidade da solução. Após atingir este ponto, a solução viscosa foi imediatamente vertida em moldes de Teflon com barras de 13,5 x 1,3 x 0,3 cm. A cura final das redes poliméricas híbridas foi realizada à temperatura ambiente, por um período de 48 h, seguido de um tratamento isotérmico a 100°C em estufa a vácuo (10⁻¹ mmHg), durante 8 h, para que a reação de hidrossililação fosse finalizada.

Os precursores poliméricos híbridos contendo NiAc também foram preparados por reação de hidrossililação, nas mesmas composições dos polímeros descritos acima, conforme ilustrado na Tabela 1. Após a etapa de adição do PMS, foi adicionada uma solução de NiAc/tolueno contendo 3% em massa de NiAc, previamente seco, em ~ 12 mL de tolueno, em relação ao PMS+DVB. Vale ressaltar que o tolueno não solubilizou totalmente o NiAc, sendo então utilizada a dispersão do sal. Durante a preparação destes híbridos foi necessário adicionar mais uma gota do catalisador de Pt(II) e aumentar a temperatura do sistema para ~ 60°C devido ao processo mais lento observado para atingir o ponto de gel. O processo de cura dos polímeros híbridos foi feito à temperatura ambiente por 120 h para a eliminação do solvente e, posteriormente, foram submetidos a um tratamento isotérmico a 100°C em uma estufa a vácuo (10⁻¹ mmHg) durante 8 h. É válido comentar que a quantidade do sal e o volume do solvente utilizado durante a síntese foram baseados no trabalho de Scheffler e colaboradores.⁶⁸

Polímeros híbridos	70/30	50/50	30/70
PMS/DVB	H1	H2	H3
PMS/DVB + NiAc	HNi1	HNi2	HNi3

Tabela 1. Composição dos polímeros híbridos puros e contendo NiAc, em relação à razão molar Si-H : C=C.
O precursor polimérico híbrido contendo NTC também foi preparado por reação de hidrossililação, na razão PMS/DVB 70/30. Similarmente às preparações anteriores foi adicionado 1% em massa de NTC, em relação à quantidade de PMS+DVB, após a adição de PMS. Após 10 min de agitação, foi adicionada mais uma gota do catalisador de Pt(II) e a mistura resultante foi submetida à agitação mecânica. No ponto de gel, a mistura foi compactada em uma prensa hidráulica (Marconi Equipamentos) a 80°C e ~ 80 MPa por 1 h, utilizando-se moldes de aço contendo cavidades retangulares, obtendo-se assim o compósito polimérico PMS/DVB/NTC (NT1).

A composição PMS/DVB 70/30 foi escolhida para a preparação do precursor polimérico contendo NTC, uma vez que esta proporção fornece uma maior quantidade de inorgânico no material, quando comparada com as outras duas composições (50/50 e 30/70). Espera-se que nesta composição a reação de carborredução entre os sítios de SiO₄ da matriz e os NTC seja mais efetiva.

III.2.2. Preparação dos materiais vítreos e cerâmicos

Os materiais vítreos foram obtidos por pirólise controlada dos precursores poliméricos híbridos a 950°C, utilizando-se taxa de aquecimento de 5°C/min e isoterma de 60 min na temperatura final. As pirólises destes materiais foram conduzidas em um forno tubular EDG 5P, com tubo de alumina, sob fluxo de Ar (~100 mL/min). Os materiais cerâmicos foram obtidos a 1300°C e 1500°C, em um forno tubular Thermolyne, F59340-CM. Nestes casos, o tratamento térmico foi conduzido em amostras previamente pirolisadas a 950°C, utilizando-se uma rampa de aquecimento inicial a 800°C, com taxa de aquecimento de 300°C/min, seguida por aquecimento a 1300°C e 1500°C a 5°C/min e com isoterma de 60 min à temperatura final.

O compósito polimérico PMS/DVB/NTC (NT1) e o precursor PMS/DVB 70/30 foram aquecidos a 1500°C, nas mesmas condições anteriores, utilizando-se tempos de 1, 2 e 3 h nesta temperatura, resultando nos materiais cerâmicos NT1h, NT2h e NT3h e CS1h, CS2h e CS3h com e sem NTC, respectivamente.

III.2.3. Técnicas de caracterização

III.2.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA): a estabilidade térmica e o rendimento cerâmico dos precursores poliméricos foram analisados em uma termobalança da TA Instruments, modelo 2950, numa faixa de temperatura de 25°C a 980°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de Ar. O rendimento cerâmico foi obtido do valor da porcentagem em massa do material residual a 980°C.

III.2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de²⁹**Si e**¹³**C**: os espectros de NMR foram registrados em um espectrômetro Bruker Avance II – 400, operando a 79,46 e 100,58 MHz para os núcleos de ²⁹Si e ¹³C, respectivamente, utilizando-se a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), 54,74°. As análises foram realizadas empregando-se o método de Desacoplamento de Alta Potência (HPDEC). Os espectros de ²⁹Si foram adquiridos com pulso de 90°, tempo de espera de 300 s e tempo de aquisição de 25 ms. Já os espectros de ¹³C foram registrados com tempo de espera de 60 s, tempo de aquisição de 34 ms e pulso de 90°. Nos experimentos para o núcleo de ²⁹Si, o componente utilizado como referência de deslocamento químico foi caulin (-91,2 ppm em relação ao tetrametilsilano), e para os espectros de ¹³C foi utilizado adamantano (38,3 ppm em relação ao tetrametilsilano) como referência. Os espectros de ²⁹Si foram submetidos a um tratamento matemático utilizando-se o programa de ajuste de curvas gaussianas disponível no software Microcal OriginTM 5.0, com a finalidade de obter as porcentagens dos diferentes sítios de Si.

III.2.3.3. Espectroscopia Infravermelho (IR): os espectros infravermelho foram registrados em um equipamento Bomen B100, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras líquidas foram analisadas na forma de filme entre janelas de KBr e, as amostras sólidas, pela técnica convencional de pastilhas de KBr. Em todas as análises de amostras sólidas utilizou-se 1% da amostra em relação ao KBr.

III.2.3.4. Difratometria de Raios X (XRD): as análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD6000, operando com radiação CuK α (λ = 1,54060 Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O tamanho médio dos cristais foi estimado segundo a equação de Scherrer.^{98,99}

III.2.3.5. Densidade: medidas de densidade foram obtidas em um picnômetro de deslocamento de gases da Micromeritics, modelo 1305, utilizando-se He como gás de arraste. As medidas foram realizadas após purga do compartimento de análise de pelo menos 10 vezes. Trata-se então de densidade absoluta, que neste trabalho será referida simplesmente como densidade.

III.2.3.6. Análise Elementar: os teores de carbono nas cerâmicas foram analisados em um analisador Perkin Elmer, modelo 2400 Série II, utilizando-se o procedimento descrito na literatura.¹⁰⁰ Os teores de silício foram avaliados por micro-fluorescência de raios X (μ EDX) em um espectrômetro Shimadzu, modelo 1300, e o teor de oxigênio foi estimado por diferença.

III.2.3.7. Espectroscopia Raman: as análises de espectroscopia Raman foram conduzidas em um microscópio Renishaw Raman, utilizando-se um laser de Ar com excitação de 514,5 nm. A intensidade do laser utilizada foi 1,1 mW cm⁻² e a calibração foi realizada com o pico de Si em 520,7 cm⁻¹. O erro na posição dos picos foi menor que $\pm 2,0$ cm⁻¹. As amostras foram medidas na forma de pó.

III.2.3.8. Espectroscopia de Reflectância Especular: as análises de espectroscopia na região do visível foram realizadas em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 Scan. Os espectros de reflectância especular com variação do ângulo de incidência do feixe de luz na amostra foram coletados entre 20 e 40 graus, utilizando-se um acessório de reflectância especular de ângulos variáveis. As amostras foram analisadas na forma de barras.

III.2.3.9. Análise de Porosidade e Área Superficial por Adsorção de Gás: as isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas pela técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando-se o equipamento ASAP 2010 - Micromeritics e procedimentos padrões descritos na literatura.¹⁰¹ Previamente às análises, todas as amostras foram submetidas a um tratamento sob vácuo a 350°C e, após este tratamento, os tubos contendo as amostras foram preenchidos com nitrogênio. As isotermas obtidas forneceram os valores de área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. A área superficial específica foi determinada pelas isotermas de adsorção utilizando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).¹⁰² Já a distribuição de tamanho de poros foi obtida empregando-se a isoterma de dessorção, segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH),¹⁰³ assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados em uma extremidade.

III.2.3.10. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio: a porosidade aberta das amostras pirolisadas foi determinada pela técnica de intrusão de mercúrio, utilizando-se um porosímetro de mercúrio PoreMaster - Quantachrome com variação de pressão de intrusão de 20 a 33000 psi. O diâmetro do poro e a pressão estão relacionados entre si através da equação de Washburn:¹⁰⁴

$$P = \frac{-2\gamma\cos\theta}{r_p} \tag{4}$$

onde: P é a pressão, γ é a tensão superficial do mercúrio, θ é o ângulo de contato da superfície do sólido com o mercúrio e r_p é o raio do poro.

O ângulo de contato entre a superfície do sólido e o mercúrio foi fixado em 140° e o valor empregado para a tensão superficial do mercúrio foi de 480 erg/cm². Previamente às análises, as amostras foram mantidas sob vácuo à temperatura ambiente em pressões da ordem de 50 mTorr. Para a realização das análises utilizouse penetrômetros previamente calibrados. **III.2.3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**: a morfologia da superfície de fratura assim como da superfície dos vidros e das cerâmicas foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 - LV ou no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo JEOL JSM 6340F, com voltagem de aceleração de 20 e 5 kV, respectivamente. Previamente às análises, a superfície de fratura exposta foi recoberta com carbono, seguida por uma camada fina da liga ouro/paládio, utilizando-se um metalizador Bal-Tec MED 020.

III.2.3.12. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS): a análise de composição elementar das nanoestruturas obtidas como feltro foi conduzida no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 – LV, onde o detector é posicionado para capturar os sinais de raios X emitidos da amostra após interação com o feixe eletrônico. A preparação da amostra consistiu em dispersar os aglomerados das nanoestruturas em álcool isopropílico P.A. num tubo contendo tampa, sendo então submetido ao ultrasom por 30 min. Posteriormente, a dispersão foi deixada em repouso e, em seguida, coletada uma alíquota da parte superior do solvente e adicionada uma gota no portaamostra padrão. Após a evaporação do solvente, as estruturas sobre o porta-amostra foram metalizadas com Au/Pd antes da análise.

III.2.3.13. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): a análise morfológica das nanoestruturas também foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 utilizando-se uma voltagem de aceleração de 80 kV. A preparação das amostras foi idêntica ao procedimento descrito anteriormente. Neste caso, uma gota da solução contendo a amostra dispersa foi suportada em porta-amostra padrão para TEM, constituído de grades de cobre, e em seguida submetido à análise.

III.2.3.14. Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS): a análise mais detalhada da distribuição elementar das nanoestruturas foi conduzida em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 equipado com um espectrômetro de filtro de energia Castaing-Henry e software de aquisição de imagens

iTEM (Universal Imaging Platform). Imagens elementares e dados espectrais foram adquiridos para os elementos Si (132 eV), O (542 eV) e C (303 eV), com fenda de energia de 15 eV.¹⁰⁵ O registro das imagens foi feito em um detector bidimensional através de uma câmera CCD (Proscan) e a resolução da energia durante a aquisição dos espectros foi de 2,0 eV. Além da preparação descrita anteriormente, esta análise necessitou do auxílio de outros métodos de preparação. Dentre eles, o método que obteve êxito consistiu no contato direto da grade de cobre sobre a superfície do corpo cerâmico contendo as nanoestruturas. Esta análise foi realizada com o intuito de verificar se as nanoestruturas com diferentes morfologias apresentavam composições elementares distintas.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Síntese e cura dos precursores poliméricos

A reação de hidrossililação utilizada na etapa de obtenção do precursor polimérico envolve a adição de uma ligação Si-H, do PMS, a uma ligação C=C, do DVB, na qual não são gerados subprodutos. A cura por hidrossililação é usualmente favorecida com o auxílio de luz ultravioleta, irradiação por raios γ , descarga elétrica e catalisadores como peróxidos, metais e complexos metálicos, sendo os complexos derivados de platina(II), Pt(II), normalmente os mais utilizados.¹⁰⁶ Entretanto, esta reação também pode ocorrer na ausência de catalisadores em temperaturas acima de 300°C. Em presença de catalisador de Pt(II) esta reação, apesar de ser bastante seletiva, leva à adição da ligação Si-H em duas posições distintas, α e β à vinila,¹⁰⁷ com predominância da formação do aduto β , conforme esquematizado abaixo:



A hidrossililação tem sido uma das reações mais importantes na obtenção de produtos contendo ligações Si-C em escala laboratorial e industrial, desde sua descoberta na década de 40.¹⁰⁶ É amplamente empregada na manufatura de vários materiais à base de silicona, como por exemplo, na obtenção de borracha líquida de silicona, LSR (*"Liquid Silicone Rubbers"*),³¹ na cura de selantes e também de elastômeros de alto desempenho.¹⁰⁸ Além disso, esta reação também pode ser

conduzida na ausência de solventes, facilitando assim a obtenção de materiais sem trincas ou defeitos, que são características úteis na produção de filmes e membranas.

O mecanismo da reação de hidrossililação foi proposto em 1965 por Chalk e Harrod,¹⁰⁹ e envolve basicamente etapas como adição oxidativa do hidrogêniossilano (Si-H) ao centro metálico e eliminação redutiva do produto, conforme Figura 3.



Figura 3. Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.¹⁰⁹

Assim, o precursor polimérico pode ser entendido como uma rede polimérica, na qual os segmentos lineares (cadeias) são provenientes do PMS, e as pontes de reticulação destas cadeias são constituídas de 1,4-dietilfenileno, conforme esquematizado na Figura 4. Com isso, diferentes quantidades de DVB adicionadas ao PMS deram origem a polímeros híbridos contendo diferentes composições de anéis aromáticos em sua estrutura. Os precursores preparados apresentaram-se como resinas rígidas após finalizar a etapa de cura ou reticulação. Após este processo, os polímeros precursores apresentaram densidade de 1,1 g/cm³, característico de material polimérico.³ A transparência desses polímeros foi reduzida com o aumento da quantidade inicial de DVB, enquanto que a fragilidade dos mesmos aumentou. Este

comportamento está provavelmente associado às reações de polimerização radicalar entre os grupos vinilas residuais do DVB, que contribuíram para a contração e formação de micro-trincas observadas nos polímeros H3 (PMS/DVB 30/70). Os precursores contendo NiAc mostraram uma coloração esverdeada, característica do Ni²⁺, conforme esperado.



Figura 4. Reação proposta entre PMS e DVB gerando o polímero híbrido PMS/DVB.

O polímero híbrido H1 (PMS/DVB 70/30) apresenta um excesso de ligações Si-H em relação às duplas ligações vinílicas do divinilbenzeno. Como a cura dos polímeros foi realizada em atmosfera ambiente, podem ocorrer reações paralelas, como a de acoplamento com eliminação de H₂ (*"de-hydrogen coupling parallel reactions"*), conforme esquematizado a seguir:

Ainda como reações paralelas podem ocorrer reticulações adicionais no material devido às reações descritas abaixo:

$$\rightarrow$$
Si-OH + \rightarrow Si-OH $\xrightarrow{\text{calor}}$ \rightarrow Si-O-Si + H₂O (7)

Levando em consideração a razão molar Si-H : C=C e admitindo que ambos os componentes PMS e DVB foram totalmente incorporados na rede polimérica híbrida, as composições molares iniciais de C/Si nos polímeros PMS/DVB 70/30 (H1), 50/50 (H2) e 30/70 (H3) foram 5,3; 12,3 e 28,7, respectivamente.

IV.2. Estabilidade térmica dos precursores poliméricos contendo ou não NiAc

Os polímeros híbridos PMS/DVB, após o processo de pós-cura, foram submetidos à análise termogravimétrica e as curvas resultantes estão expostas nas Figuras 5a e 5b.



Figura 5. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB 70/30 (H1), PMS/DVB 50/50 (H2) e PMS/DVB 30/70 (H3).

Os polímeros híbridos H1, H2 e H3 apresentaram início de perda de massa entre 430 e 450°C. O processo de degradação foi muito similar para estes polímeros, envolvendo duas etapas principais: a primeira com temperatura na taxa máxima de degradação, $T_{máx}$, de 560, 516 e 513°C, respectivamente, e a segunda com $T_{máx}$ em torno de 710°C para todos os polímeros. A porcentagem de perda de massa envolvida na primeira etapa foi 12, 23 e 25% para H1, H2 e H3, respectivamente, enquanto que na segunda etapa foi 4, 3 e 4%, respectivamente. Estas etapas podem ser melhor visualizadas na Figura 5b.

Conforme descrito na Introdução, o início do processo de decomposição térmica de polissiloxanos lineares envolve a evolução de siloxanos cíclicos ou lineares voláteis formados nos rearranjos inter ou intra-cadeias, a temperaturas de 200 a 300°C.^{17,34,35} Estas estruturas voláteis são formadas mais facilmente quando o polímero é constituído de cadeias longas que apresentam grupos terminais reativos, como Si-OH. Entretanto, os polímeros precursores foram utilizados na forma de uma rede polimérica, e a baixa probabilidade de encontrar o nucleófilo (Si-OH) em suas estruturas minimiza a ocorrência de rearranjos inter ou intra-cadeias, o que justifica a boa estabilidade térmica observada para H1, H2 e H3, em relação aos polissiloxanos lineares.

A degradação térmica destes polímeros que se iniciou a temperaturas próximas de 450°C está associada à cisão das ligações Si-C, C-H e C-C dos grupos Si-CH₃ e Si-CH₂-CH₂-, além da provável evolução de siloxanos cíclicos e lineares que podem ainda ter sido formados.^{33,34} É importante observar que nesta etapa, a T_{max} diminuiu com o aumento do componente orgânico (DVB) no sistema. Além disso, com o aumento da quantidade de DVB, tornou-se mais evidente um ombro em ~ 580°C nas curvas da Figura 5b que pode ser atribuído à degradação de parte dos anéis fenilenos presentes na estrutura das redes poliméricas, os quais apresentam uma estabilidade térmica maior do que os grupos -CH₃ e -CH₂-CH₂-. De ~ 630 a 800°C ocorre a etapa de mineralização, a qual envolve baixas perdas de massa, de ~ 4%, dando origem ao oxicarbeto de silício, SiC_xO_y, com rendimento cerâmico de 83, 72 e 69% para H1, H2 e H3, respectivamente. Conforme esperado, quanto maior a quantidade do componente inorgânico (PMS) no polímero, maior o rendimento cerâmico a 980°C, devido às reações paralelas que podem ter ocorrido no material.

Os polímeros híbridos contendo NiAc (HNi1, HNi2 e HNi3) revelaram comportamento térmico similar aos correspondentes polímeros sem NiAc, exceto em relação à decomposição térmica, correspondente ao acetato proveniente do sal, em ~ 342° C, conforme ilustrado nas Figuras 6a e 6b. As etapas de degradação associadas aos polímeros ocorreram com T_{máx} em 553 e 715°C para HNi1, 525 e 704°C para HNi2 e 519 e 709°C para HNi3, de forma similar ao observado para a série de polímeros precursores sem NiAc. Estes polímeros apresentaram rendimentos cerâmicos de 82, 73

e 69% para HNi1, HNi2 e HNi3, respectivamente, valores próximos dos observados nas correspondentes amostras sem NiAc. Estes resultados indicaram que a adição de NiAc ao precursor polimérico não alterou o mecanismo de degradação térmica das redes poliméricas híbridas. A porcentagem esperada de NiO no material é de 1,9 % em massa a 980°C.



Figura 6. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB 70/30 + Ni (HNi1), PMS/DVB 50/50 + Ni (HNi2) e PMS/DVB 30/70 + Ni (HNi3).

IV.3. Caracterização estrutural e elementar dos materiais vítreos e/ou cerâmicos com e sem Ni

A pirólise de polissiloxanos em atmosfera inerte a ~ 1000°C usualmente resulta em vidros de oxicarbeto de silício (SiC_xO_{4-x}) onde $0 \le x \le 4$, os quais são caracterizados como uma fase inorgânica metaestável. Esta fase é constituída por uma distribuição aleatória de diferentes sítios de silício coordenados tetraedricamente, tais como SiO₄, SiCO₃, SiC₂O₂, SiC₃O e SiC₄, designados como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente,¹⁵ e ainda por uma fase dispersa de carbono. É bem estabelecido que a temperaturas superiores a 1000°C, ocorre uma reorganização contínua destes sítios até a formação das fases termodinamicamente estáveis de carbeto de silício e sílica cristobalita, além de carbono grafítico, em proporções que dependem da estrutura química do precursor utilizado. A reorganização dos sítios de silício assim como a segregação de fases estáveis nos materiais à base de SiC_xO_{4-x}, obtidos em temperaturas usualmente acima de 1300°C, já foram verificadas em vários trabalhos.^{13,48,67,110}

A conversão dos polímeros híbridos a materiais vítreos e/ou cerâmicos foi monitorada por espectroscopia infravermelho. Na Figura 7 estão ilustrados os espectros das amostras H2 e HNi2 obtidas em diversas temperaturas, os quais revelam a evolução estrutural do material.

Os espectros do DVB e PMS também são mostrados para comparação. Em ambas as amostras, H2 e HNi2, observou-se uma redução drástica da intensidade relativa da absorção dos grupos vinila (3055 cm⁻¹) e da ligação Si-H (2160 cm⁻¹)¹¹¹ em relação aos espectros do DVB e PMS, respectivamente. Este resultado indica que a reação de hidrossililação entre PMS e DVB foi efetiva, gerando as redes poliméricas híbridas H2 e HNi2. Até 450°C foi ainda possível observar as absorções características de grupos orgânicos constituintes das redes poliméricas, além das absorções características da cadeia de siloxano. Entretanto, a 700°C, o processo de mineralização das amostras a oxicarbeto de silício metaestável encontra-se avançado, o que foi

evidenciado pela ausência de absorções relativas a C-H, excetuando-se uma fraca absorção em ~ 1267 cm⁻¹, associada ao Si-CH₃. A amostra H2 obtida a 950°C mostrou absorções largas centralizadas em ~ 1100 cm⁻¹, correspondente ao v_{ass} Si-O-Si, e em 800 cm⁻¹, associada ao v_s Si-O-Si e vSi-C, conforme esperado para este material. Nas temperaturas finais de 1300°C e 1500°C verificou-se uma diminuição acentuada na largura da banda a ~ 1100 cm⁻¹ nestas cerâmicas e a definição de picos em 780, 620 e 480 cm⁻¹. A absorção larga centralizada em 780 cm⁻¹ tem contribuição do v_s Si-O-Si e do vSi-C, enquanto que a absorção em 620 cm⁻¹ é típica da fase de opalina, provavelmente da opalina-C, que contém cristobalita, e em 480 cm⁻¹ tem-se a vibração de siloxanos cíclicos presentes na estrutura da cerâmica.^{111,112} É bem estabelecido na literatura que a formação de SiC ocorre em temperaturas superiores a 1300°C, podendo estar envolvida a reação de carborredução de sítios ricos em Si-O presentes na fase não cristalina de SiC_xO_y ou por reação de redistribuição de sítios de Si, levando à segregação de fases.^{19,23}



Figura 7. Espectros IR do DVB, PMS e dos materiais H2 (a) e HNi2 (b) obtidos em diferentes temperaturas.

As amostras contendo Ni (Figura 7b) obtidas até 700°C revelaram perfis espectrais similares em relação às correspondentes amostras derivadas de H2. De

 950° C a 1500° C, foi verificada uma redução considerável na intensidade relativa da absorção correspondente ao v_{ass} Si-O-Si e também um aumento pronunciado da intensidade relativa da banda em 800 cm⁻¹, atribuída ao vSi-C. Este resultado sugere que a presença do Ni induziu à formação da fase cristalina SiC, com o consumo dos sítios ricos em Si-O, ou seja, favoreceu a reação de carborredução. A evolução estrutural apresentada para os polímeros H1 e H3, em função da temperatura, foi similar à ilustrada para H2, enquanto que os espectros de HNi1 e HNi3 mostraram perfis similares ao ilustrado para HNi2, conforme pode ser observado nas Figuras 8a e 8b.



Figura 8. Espectros IR dos materiais H1 e H3 (a) e HNi1 e HNi3 (b) obtidos a 950, 1300 e 1500°C.

Os difratogramas de raios X das cerâmicas H2 e HNi2 pirolisadas em diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 9a e 9b, respectivamente. Estas amostras foram selecionadas para ilustrar a evolução estrutural observada de 950 a 1500°C nos materiais estudados.



Figura 9. Difratogramas de raios X dos materiais H2 (a) e HNi2 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C, onde c = cristobalita, $\beta = \beta$ -SiC, \blacksquare = Ni, * = NiO, + = Ni₂Si e # = C grafite.

A amostra H2 obtida a 950°C apresentou um halo centralizado em ~ 24° (2 θ), típico de vidros de SiC_xO_y.^{26,45} O aumento da temperatura para 1300°C e 1500°C promoveu a cristalização da fase β -SiC nas cerâmicas, caracterizada por picos de difração em 35,5°, 43°, 60° e 72° (2 θ), correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311),¹¹³ com intensidades relativas de 100, 10, 60 e 60, respectivamente. Além destes picos também foi verificado um halo em 22° (2 θ), atribuído à sílica opalina-C presente nos domínios da matriz de SiC_xO_y e um ombro em 26° (2 θ), correspondente ao carbono grafite, nas amostras obtidas a 1300°C e a 1500°C.^{111,114,115} Os difratogramas de raios X das composições H1 e H3 revelaram comportamentos similares à H2, como pode ser visto na Figura 10a.

A presença do metal Ni permitiu uma cristalização mais efetiva na cerâmica correspondente, HNi2, principalmente a 1500°C, como pode ser visto na Figura 9b. Nesta amostra foi verificada a presença de picos estreitos e bem definidos da fase β -SiC, difrações características da sílica cristobalita em 22°, 28,5° e 31,5° (2 θ),¹¹⁶ com intensidades relativas de 100, 11 e 13, respectivamente, e também dois picos menos intensos em 26,1° e 44,3° (2 θ), correspondentes aos planos (002) e (100) do carbono

grafite,¹¹⁷ revelando intensidades relativas de 100 e 6, respectivamente. Os picos de menor intensidade em 43,3° e 62,9° (20) são atribuídos aos planos (200) e (220) do NiO,¹¹⁸ com intensidades relativas de 100 e 35, respectivamente, enquanto que aqueles em 44,5° e 52° (20), com intensidades relativas de 100 e 42, respectivamente, são característicos do Ni metálico, correspondentes aos planos (111) e (200),¹¹⁹ respectivamente. Além disso, nas cerâmicas obtidas a 1300°C e 1500°C ainda apareceram picos de difração de menor intensidade em ~ 39°, 45,4° e 49° (20), todos com intensidades relativas de 100, os quais são característicos da fase Ni₂Si.¹²⁰ As análises de XRD dos vidros e das cerâmicas obtidas da formulação HNi1 e HNi3 estão ilustradas na Figura 10b. As difrações correspondentes ao carbono grafite e às fases contendo Ni são mais intensas para a amostra HNi3. Entretanto, o aumento da temperatura promoveu a redução destas intensidades. Este comportamento indica que o aumento da quantidade de DVB nos precursores poliméricos contendo Ni contribuiu para uma carborredução mais intensa do material com o aumento da temperatura de 950 para 1500°C.



Figura 10. Difratogramas de raios X dos materiais H1 e H3 (a) e HNi1 e HNi3 (b) obtidos a 950, 1300 e 1500°C.

Com base nestes resultados, assume-se que o Ni atuou como agente indutor de cristalização, diminuindo assim a energia de ativação para a cristalização das fases de cristobalita (c-SiO₂), β -SiC e grafite na matriz cerâmica. Neste caso, o Ni fragmenta a rede de SiC_xO_y, atuando como agente de cristalização, ao contrário de SiBCO¹²¹ e SiBCN,¹⁸ onde o átomo de boro aumenta a temperatura de devitrificação. Além disso, as análises obtidas não permitiram identificar se foi uma, ou mais, entre as fases Ni, NiO e Ni₂Si ativas no processo de cristalização.

A formação de Ni e Ni₂Si, observada nos materiais cerâmicos a 1300°C e 1500°C, pode ser explicada pelas reações de oxi-redução que ocorrem concomitantemente com a degradação da rede polimérica híbrida. Estas reações foram sugeridas por Scheffler e colaboradores,⁶⁹ para o processo de pirólise de polissilsesquioxanos, e estão esquematizadas na Figura 11. Inicialmente, o aumento gradativo da temperatura leva à formação das espécies Ni⁽⁰⁾ e Ni⁽²⁺⁾, conforme etapa I. Em seguida, as espécies remanescentes de Ni⁽²⁺⁾ podem ser reduzidas por hidrogênio e hidrocarbonetos, produzidos pela decomposição térmica do precursor polimérico (etapas II e III). Finalmente, Ni₂Si é formado entre 1300°C e 1500°C, de acordo com a etapa IV.



Figura 11. Reação proposta para a formação de Ni e Ni₂Si na matriz cerâmica derivada de polissilsesquioxano por pirólise em atmosfera inerte de Ar. (adaptada da ref. 69).

O aumento da temperatura de pirólise e a presença de Ni nos materiais promoveram efeito marcante na cristalização das cerâmicas, levando-se à formação de cristais maiores de β -SiC, alterando também a densidade dos materiais. A literatura relata que vidros de SiC_xO_y derivados de precursores poliméricos apresentam temperatura de transição vítrea na faixa de 1200-1350°C.^{40,41} Desta forma, o processo de sinterização viscosa que ocorre acima da temperatura de transição vítrea da fase de SiC_xO_y além de auxiliar a densificação das amostras pirolisadas a 1300 e 1500°C, favoreceu a formação das fases de c-SiO₂ (ρ = 2,2 - 2,6 g/cm³) e de β -SiC (ρ = 3,0 - 3,2 g/cm³),^{3,21} por facilitar reações de redistribuição de sítios de Si na fase não cristalina dos materiais. Na Tabela 2 estão ilustrados os valores de tamanho médio estimado para os cristais de β -SiC no plano (111) e de densidade dos vidros e das cerâmicas com e sem Ni obtidas em diferentes temperaturas.

		Tamanho cristal (plano (1	médio do 3-SiC no 11) (nm)*	Densidade (g/cm³)			
	Amostras	1300°C	1500°C	700°C	950°C	1300°C	1500°C
Sam	H1	5,9	5,9	1,425 ± 0,002	1,703 ± 0,001	1,953 ± 0,003	1,902 ± 0,002
Sem Ni	H2	4,7	5,1	1,327 ± 0,001	1,609 ± 0,003	1,781 ± 0,002	1,756 ± 0,003
	H3	4,8	5,0	1,329 ± 0,002	1,606 ± 0,001	1,734 ± 0,002	1,752 ± 0,002
Com	HNi1	6,2	19,8	1,495 ± 0,003	1,760 ± 0,003	1,975 ± 0,002	2,151 ± 0,002
Com Ni	HNi2	6,9	24,2	1,400 ± 0,002	1,562 ± 0,001	1,513 ± 0,002	1,916 ± 0,003
	HNi3	17,4	42,8	1,511 ± 0,003	1,711 ± 0,002	1,948 ± 0,001	2,479 ± 0,003

Tabela 2. Tamanho médio estimado para os cristais de β -SiC e valores de densidade para os materiais vítreos e cerâmicos com e sem Ni obtidos em diferentes temperaturas.

*Valores estimados pela equação de Scherrer^{98,99} utilizando-se o pico de difração em 35,5° (20).

Todas as formulações contendo ou não Ni obtidas abaixo de 700°C mostraram valores de densidade de 1,1 g/cm³, típicos de materiais poliméricos.³ Entretanto, de 700°C a 1500°C, a densidade dos materiais aumentou com o aumento da temperatura,

sendo este efeito atribuído aos processos de mineralização seguido pela cristalização. Os materiais com Ni revelaram maiores valores de densidade do que os respectivos materiais sem Ni. Este comportamento está relacionado com o perfil mais cristalino dos primeiros, com intensa cristalização das fases de c-SiO₂ e β -SiC, juntamente com a presença de outras fases cristalinas contendo Ni. A amostra HNi3 obtida a 1500°C, que revelou o maior valor de densidade, foi a que apresentou uma maior contribuição da fase cristalina mais densa (fase β -SiC).

A estrutura molecular dos precursores poliméricos durante o processo de pirólise apresentou evolução similar, independente da composição destes. Os ambientes químicos de silício nos materiais podem ser visualizados nos espectros de ²⁹Si MAS NMR das amostras H1 e HNi1 da Figura 12, que apresentaram perfis semelhantes aos de outras composições, em cada um dos conjuntos de vidros e cerâmicas.



Figura 12. Espectros de ²⁹Si MAS NMR dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C.

Os materiais vítreos obtidos a 950° C mostraram comportamentos típicos de redes de SiC_xO_y, com picos largos associados a diferentes unidades de silício.¹⁷ Nesta temperatura, a amostra H1 revelou quatro sinais centralizados em ~ -106, -71, -33 e –

14 ppm, além de um quinto sinal em -6 ppm, atribuídos às unidades SiO₄ (Q), SiO₃C (T), SiO₂C₂ (D), SiC₄ (C) e SiOC₃ (M),¹⁷ respectivamente. Para HNi1 os primeiros quatro sinais foram observados praticamente nos mesmos valores e os sítios M foram deslocados para ~ 10 ppm. A quantidade relativa destas espécies tem uma dependência maior da temperatura de pirólise e da presença, ou não de Ni, apresentando uma menor influência da composição do precursor. As cerâmicas obtidas a 1500°C apresentaram uma estrutura com predominância de sítios SiO₄ e SiC₄, típicos de SiO₂ e SiC, respectivamente. Este comportamento está relacionado às reações de redistribuição e/ou carborredução que ocorrem ao redor dos átomos de silício, dando origem a um processo contínuo de separação de fases, que a 1500°C, prevaleceram as fases termodinamicamente estáveis de SiO₂ e SiC.

Com a finalidade de obter uma análise quantitativa da proporção de sítios de silício em cada um dos picos dos espectros de ²⁹Si MAS NMR, efetuou-se um tratamento matemático de ajuste de curvas utilizando-se o software Origin 5.0TM, empregando-se o modelo Gaussiano para obter a integração da área de cada sítio. Para ilustrar a integração, os espectros de ²⁹Si MAS NMR original e ajustado por curvas gaussianas, para o material vítreo H1 obtido a 950°C, são mostrados na Figura 13.



Figura 13. Espectro original, ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano, para o material vítreo H1 obtido a 950°C.

A composição elementar dos vidros e das cerâmicas com e sem Ni obtidas a 950°C e 1500°C, juntamente com a porcentagem molar de cada sítio de silício, extraída do tratamento matemático do espectro de ²⁹Si MAS NMR, estão ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição elementar dos vidros e das cerâmicas com e sem Ni obtidos a 950°C e 1500°C e porcentagem dos sítios de Si obtida pela integração das curvas sob os picos no espectro de ²⁹Si MAS NMR.

Amostras/ Temperatura (°C)	Análise elementar	²⁹ Si MAS NMR Sitios de Si (% molar)					
	Fórmula empíricaª	Q	т	D	Μ	С	C _{livre} (%)
H1/100	SiC _{3,24} O _{0,95} H _{3,62}						
H1/950	SiC _{2,02} O 0,66H0,32	24	30	27	15	4	52
H1/1500	$SiC_{2,13}O_{0,81}H_{0,04}$	39	11	8	-	42	51
H2/100	SiC _{6,37} O _{0,95} H _{6,74}						
H2/950	SiC _{2,59} O _{0,66} H _{0,93}	27	20	5	-	48	45
H2/1500	$SiC_{2,64}O_{0,73}H_{0,02}$	52	4	-	-	44	55
H3/100	SiC _{13,3} O _{0,95} H _{13,6}						
H3/950	SiC _{3,06} O _{0,86} H _{0,96}	29	20	7	-	44	48
H3/1500	SiC _{3,33} O _{0,73} H _{0,05}	40	13	-	-	47	49
HNi1/100	SiC _{3,24} O _{0,95} H _{3,62}						
HNi1/950	SiC _{2,30} O _{1,13} H _{0,30}	22	21	8	29	20	28
HNi1/1500	SiC _{1,98} O _{1,25} H _{0,14}	41	-	-	-	59	41
HNi2/100	SiC _{6,37} O _{0,95} H _{6,74}						
HNi2/950	SiC _{2,62} O _{0,79} H _{0,52}	22	20	5	-	53	39
HNi2/1500	SiC _{2,57} O _{0,89} H _{0,09}	53	3	-	-	44	55
HNi3/100	SiC _{13,3} O _{0,95} H _{13,6}						
HNi3/950	$SiC_{3,37}O_{1,24}H_{0,62}$	31	18	6	-	45	47
HNi3/1500	$SiC_{2,28}O_{0,63}H_{0,06}$	38	-	-	-	62	38

^a Fórmula empírica normalizada para um átomo de Si.

As intensidades relativas das razões SiO₄/SiC₄ são 0,83 e 0,44 para as cerâmicas H1 e HNi1 obtidas a 1500°C, indicando que a amostra contendo Ni possui uma quantidade relativamente maior da fase de SiC inserida na matriz cerâmica. Este resultado concordou com XRD, espectros IR e medidas de densidade. As outras formulações (H2, H3, HNi2 e HNi3) mostraram comportamentos similares, enfatizando assim o efeito do Ni no comportamento da cristalização e da separação de fases nestes sistemas.

O teor de carbono total em todas as amostras obtidas neste trabalho está expresso na fórmula empírica e aumentou com a guantidade de DVB incorporada à rede polimérica híbrida, como esperado. Comparando os dois conjuntos de materiais verifica-se que as cerâmicas da série HNi obtidas a 1500°C revelaram menor quantidade de carbono na estrutura com relação às correspondentes cerâmicas da série H, indicando que a presença de Ni induziu o processo de carborredução nestes materiais. De modo geral, independente da temperatura de pirólise o teor de oxigênio nas composições investigadas foi maior para as cerâmicas contendo Ni. Isto sugere que as amostras com Ni provavelmente apresentaram uma estrutura com maior mobilidade de cadeias, o que possibilitou a difusão dos átomos nestes materiais com conseqüente diminuição da temperatura de cristalização. A menor quantidade da fase de Clivre nas cerâmicas HNi também deve ter contribuído para a diminuição da barreira de difusão.⁴⁵ O aumento da temperatura de 950°C a 1500°C aumentou a quantidade relativa dos sítios Q e C, correspondentes às fases estáveis de SiO₂ e SiC, em todas as composições estudadas com e sem Ni. Este resultado justificou o aumento do valor de densidade dos materiais com o aumento da temperatura (Tabela 2), uma vez que fases mais densas foram formadas na matriz cerâmica. Por outro lado, os maiores valores de densidade das amostras com Ni em relação às respectivas sem Ni podem ser associados à maior contribuição da fase SiC (sítios C), tendo em vista que a quantidade da fase SiO₂ (sítios Q) não apresentou grande variação comparando-se com as correspondentes amostras com e sem Ni no material.

A fase de carbono dispersa na matriz cerâmica, também conhecida como carbono livre, foi avaliada por espectro de ¹³C MAS NMR, que fornece informações a

respeito dos ambientes locais dos sítios de carbono presentes nas cerâmicas. Os espectros obtidos para as composições estudadas apresentaram perfis similares aos espectros ilustrados para as amostras H1 e HNi1 na Figura 14, sugerindo que aparentemente, não houve alteração significativa em termos de ambientes químicos de carbono, com a variação da composição do polímero precursor e em relação à presença, ou não de Ni, dentro do limite de detecção do equipamento.



Figura 14. Espectros de ¹³C MAS NMR dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C.

Conforme já descrito anteriormente, a presença de carbono livre está associada à decomposição incompleta dos grupos orgânicos presentes na rede polimérica como, por exemplo, grupos metila e fenila.⁴⁹ Nos vidros obtidos a 950°C foram observados três sinais: a ressonância ao redor de 25 ppm é atribuída ao carbono alifático (sítios de Csp³); o sinal de ressonância mais intenso e alargado em 124 ppm confirmou a presença de carbono aromático (sítios de Csp²) e, finalmente, o sinal em 136 ppm está associado à fase de carbono com a ordenação do grafite.^{48,49} O sinal do carbono grafite tornou-se menos acentuado com o aumento da temperatura, apesar dos difratogramas de raios X revelarem comportamento oposto. Esta discrepância pode ser explicada pelo sinal pouco intenso de ressonância referente ao carbono grafite nas amostras

cerâmicas, assim como à dificuldade na obtenção de análises de ¹³C MAS NMR em decorrência do elevado tempo de relaxação para a identificação dos sítios de carbono nestas amostras. Os parâmetros experimentais necessários para a obtenção destes espectros são essenciais para definir apropriadamente os sinais. Neste sentido, as amostras deveriam ser submetidas a diferentes condições experimentais. Entretanto, não foi possível fazer esta avaliação devido à limitação de tempo do equipamento. Tendo em mente estas considerações, os dados apresentados indicam que a interpretação destas análises deve ser realizada cuidadosamente.

Conforme descrito anteriormente, a espectroscopia Raman é uma das técnicas mais eficientes para a avaliação de materiais com alto teor de carbono, especialmente carbonos insaturados. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para obter informação sobre a evolução estrutural da fase de C_{livre} dispersa na matriz de SiC_xO_y obtida em diferentes temperaturas.

O espectro Raman do cristal de grafite hexagonal é caracterizado por um pico intenso e bem definido em 1575 cm⁻¹, conhecido como banda G (banda do grafite) e neste material, a banda D é proibida.⁶⁵ Em sistemas cerâmicos contendo domínios de carbono dispersos, incluindo carbono turbostrático, as bandas D e G são observadas e pode-se utilizar a razão I(D)/I(G) para avaliar o tamanho do domínio de carbono grafítico pela equação 3, descrita na Introdução (I(D)/I(G) = $C(\lambda)L_a^2$).⁴⁸ O valor do coeficiente C para a radiação de 514,5 nm do laser de Ar utilizado neste estudo é de 0,0055 Å⁻².⁶³ Os dados estão sendo analisados pelo modelo de Ferrari e Robertson,⁶³ pelo fato do sistema apresentar domínios de carbono desordenados.

Todas as amostras vítreas e cerâmicas apresentaram os dois modos D e G, como ilustrado na Figura 15 para as amostras H1 e HNi1 obtidas a 950°C, 1300°C e 1500°C. Os perfis espectrais para as outras amostras de cada conjunto foram similares, independente da composição dos precursores.

Os vidros obtidos a 950°C exibiram sinal de fluorescência, principalmente acima de 2000 cm⁻¹, além da presença dos picos D e G alargados, indicando a presença de sítios de carbono em sistema desordenado.⁴⁸ O fenômeno acentuado de fluorescência

foi verificado no trabalho de Bréquel e colaboradores,²⁸ o qual não permitiu a identificação da fase de C_{livre} em cerâmicas de SiCO enriquecidas com carbono até 1400°C. Segundo os autores, este fenômeno pode estar relacionado com defeitos presentes nos materiais e com o aprisionamento de radicais formados durante a transformação de polímero à cerâmica.

O aumento da temperatura promoveu um decréscimo no sinal de fluorescência nestes materiais. Além disso, a 1500°C, as bandas D e G tornaram-se mais definidas, o que caracteriza o processo de grafitização, apresentando também uma diminuição aparente das respectivas larguras à meia altura (Δv), sugerindo a organização da fase de C_{livre} durante o processo de aquecimento destas amostras.

Em materiais contendo a fase de carbono grafite, a posição da banda G é influenciada pela quantidade de sítios de Csp³.^{63,66} O aumento da quantidade destes sítios no material induz o deslocamento da banda G para posições de menor número de onda. Além disso, a largura da banda está associada à microestrutura da fase de C_{livre}. Quanto maior a largura, maior a quantidade de defeitos e de desordem no sistema.⁶³



Figura 15. Espectros Raman dos materiais H1 (a) e HNi1 (b) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C.

Com a finalidade de obter parâmetros específicos para o melhor entendimento da evolução da fase de C_{livre} em função da temperatura de pirólise, as bandas D e G foram submetidas a um tratamento matemático utilizando-se o modelo Lorentziano.^{48,62} Em geral, o tratamento térmico promoveu a tendência de deslocar a banda G para maiores valores de números de ondas e de reduzir a largura à meia altura das bandas D e G, para todas as composições contendo ou não Ni, conforme ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4. Dados extraídos dos espectros Raman das posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G ($\Delta v_D e \Delta v_G$) e razão I(D)/I(G) para os materiais com e sem Ni obtidos a 950, 1300 e 1500°C.

Amostras	Temperatura (°C)	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	Δν _D (cm ⁻¹)	Δν _G (cm ⁻¹)	I(D)/I(G) ^{48,63}
H1	950	1338	1574	209	169	1,13
	1300	1341	1591	143	84	1,12
	1500	1350	1596	59	69	1,89
H2	950	1337	1575	235	130	1,05
	1300	1349	1596	63	65	1,80
	1500	1347	1588	88	74	1,42
Н3	950	1328	1596	159	60	1,01
	1300	1351	1598	63	66	1,77
	1500	1346	1594	65	68	1,51
HNi1	950	1333	1590	230	71	1,43
	1300	1342	1595	131	69	1,21
	1500	1352	1596	56	66	1,82
HNi2	950	1339	1562	231	198	1,01
	1300	1347	1589	65	69	1,41
	1500	1340	1595	54	60	1,38
HNi3	950	1338	1571	214	170	0,99
	1300	1335	1596	176	75	1,13
	1500	1346	1587	58	64	1,38

Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura promoveu uma diminuição de defeitos dentro dos domínios de carbono, em decorrência do decréscimo da quantidade de sítios de Csp³, acompanhado de um aumento da organização destes nanodomínios. Segundo a equação 3, o tamanho dos nanodomínios de carbono variou

entre 1,3 e 1,8 nm para ambos os sistemas, com o aumento da temperatura de pirólise. Gregori e colaboradores⁶² também observaram o processo de grafitização, identificado pela separação entre as bandas D e G, assim como a redução de defeitos na fase de carbono em cerâmicas de SiCN, com o aumento da temperatura de 1000 para 1400°C. Espectros Raman com perfis típicos de organização da fase de Clivre também foram verificados em oxicarbeto de silício obtido a partir de um gel derivado de metiltrietoxissilano.⁶⁶ No entanto, Kleebe e colaboradores⁴⁸ não verificaram alterações no tamanho e no processo de organização dos domínios de carbono em cerâmicas de SiCO derivadas de precursor polimérico contendo alto teor de carbono. Segundo estes autores, o crescimento dos domínios de carbono depende da difusão de voláteis seguida de nucleação, além de rearranjos de ligações C-C, o que nem sempre é favorecido com o aumento da quantidade do componente orgânico no precursor. Isto leva a sugerir que a distribuição das fases, especialmente das cristalinas, nas cerâmicas pode dificultar mais, ou menos, a difusão de átomos na cerâmica, permitindo maior ou menor crescimento de domínios de carbono no material. Este sistema é bastante complexo.

Em todos os espectros Raman não foi possível a identificação da fase β -SiC, caracterizada pela presença das bandas em ~ 920, 830 e 431 cm^{-1,55} apesar desta ter sido identificada por XRD e espectros IR. Este fato pode ser explicado pela menor eficiência do espalhamento Raman para o SiC em relação ao carbono grafite.^{14,49} No entanto, um sinal pouco intenso em ~ 450 cm⁻¹ foi verificado em algumas amostras.

IV.4. Avaliação da porosidade dos materiais vítreos e/ou cerâmicos com e sem Ni

As amostras cerâmicas foram submetidas à técnica de adsorção de nitrogênio, com a finalidade de investigar os micro e mesoporos presentes nestes materiais, assim como determinar a área superficial específica, volume e tamanho de poros. Dados extraídos das isotermas, tais como área superficial específica (AS), volumes de microporos e mesoporos e tamanho médio dos poros estão compilados na Tabela 5.

Amostras	Temperatura (°C)	AS (m²/g)	Volume de mesoporos (10 ⁻³ cm³/g)ª	Volume de microporos (10 ⁻³ cm³/g) ^b	Tamanho médio dos poros (nm)
H1	950 1300 1500	- - 3,1	- 2,8	- - 0,8	- - 3,9
H2	950 1300 1500	1,0 1,5 1,5	0,3 0,7	- 0,01 0,5	- 1,2 3,1
H3	950 1300 1500	1,2 2,7 0,8	- 0,9	- 0,07	4,2 1,9 4,7
HNi1	950 1300 1500	1,1 0,1 0,5	2,0 - 0,7	0,1 - 0,01	7,4 6,9 6,8
HNi2	950 1300 1500	0,7 3,6 188,4	- 3,2 305,8	0,07 6,8	8,3 4,5 6,2
HNi3	950 1300 1500	1,4 5,9 62,6	2,5 8,0 95,4	0,08 0,7 2,2	7,2 5,6 6,2

Tabela 5. Valores de área superficial específica (AS), volumes de mesoporos e microporos e tamanho médio dos poros para os materiais com e sem Ni obtidos a 950, 1300 e 1500°C

^a Distribuição de mesoporos obtida a partir do método de BJH utilizando-se dados da isoterma de dessorção.

^b Dados obtidos a partir do método t-plot. Intervalo de mesoporos = 2-50 nm e de microporos (< 2nm).¹²²

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, as amostras obtidas sem Ni não apresentaram alterações significativas em suas texturas com a variação da temperatura de pirólise e da composição dos precursores poliméricos. As curvas de adsorção de nitrogênio, ilustradas na Figura 16, indicaram que estas cerâmicas não revelaram um comportamento típico de material microporoso, uma vez que não foi observado um aumento significativo do volume de gás adsorvido em pressões relativas baixas.¹²³ O volume de gás adsorvido nestas amostras permaneceu praticamente inalterado durante todo intervalo de pressão relativa, independente da temperatura de pirólise, indicando que estas amostras não apresentaram microporosidade mensurável. Este comportamento reforçou o fato de que cerâmicas derivadas de polímeros são classificadas como materiais densos, revelando valores extremamente baixos de área superficial, na faixa de 1 a 2 m²/g.⁴⁸ Além disso, não foi possível registrar as isotermas de adsorção e dessorção nas cerâmicas da série H devido à insuficiente quantidade de gás adsorvida no material, impossibilitando a determinação dos parâmetros relacionados à estrutura porosa.



Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do material H2 obtido a 950°C, 1300°C e 1500°C.

As amostras HNi1 em todas a temperaturas de pirólise e HNi2 e HNi3 obtidas a 950 e 1300°C apresentaram baixos valores de AS e de volumes de meso e microporos, similares aos observados para as correspondentes amostras obtidas na ausência de Ni, conforme ilustrado nas curvas da Figura 17a-c e Tabela 5.



Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais HNi1 (a), HNi2 (b) e HNi3 (c) obtidos a 950°C, 1300°C e 1500°C.

O aumento da temperatura foi um fator determinante para gerar porosidade nestes materiais, particularmente quando as amostras HNi1, HNi2 e HNi3 foram

aquecidas a 1500°C. Nesta temperatura, estas cerâmicas revelaram valores de área superficial de 0,5, 188,4 e 62,6 m²/g, respectivamente, além de isotermas típicas de materiais mesoporosos, indicando que o processo de evaporação na dessorção é diferente do processo de condensação na adsorção.^{123,124} A amostra HNi1 obtida a 950°C também apresentou o mesmo comportamento. A hipótese de que estas cerâmicas são mesoporosas também pode ser comprovada pelos valores de tamanho médio dos poros (Tabela 5), que se encontram no intervalo considerado para esta classificação (2 < d < 50 nm).¹²⁴ As curvas de adsorção e dessorção das amostras obtidas a 1500°C são típicas de isotermas do tipo V, de acordo com a classificação da IUPAC,^{101,124} onde a histerese verificada na curva de dessorção usualmente é mais pronunciada quanto maior a dispersão de tamanho de poros. Entretanto, nestas amostras não foram verificadas a presença de um platô característico na região de altas pressões relativas, o qual é atribuído à condensação completa nos poros. A região inicial destas isotermas está relacionada às isotermas de adsorção do tipo III, indicando que as interações atrativas entre as moléculas do gás e o sólido adsorvente são relativamente fracas.¹⁰¹ Vale ressaltar que a ausência da histerese na isoterma não significa que o material não apresenta porosidade, já que determinados formatos de poros podem resultar em processos iguais de adsorção e dessorção.

É bem estabelecido que a posição e a forma dos *"loops"* de histerese estão intimamente relacionadas à geometria dos poros.¹²⁴ Segundo a classificação da IUPAC, o formato dos *"loops"* de histerese destas cerâmicas pode ser designado como o tipo H3. Isotermas com este tipo de histerese não exibem um valor limite de volume de gás adsorvido em pressões relativas altas, ou seja, a adsorção aumenta gradativamente sem que um intervalo constante de adsorção seja atingido. Este comportamento é observado em materiais que apresentam poros com formato do tipo fenda, o que é razoável de ser encontrado em amostras cerâmicas obtidas por pirólise de polímeros.

De maneira geral, o volume de poros aumentou com o aumento da temperatura de pirólise para os dois tipos de cerâmicas, apesar destes valores serem extremamente baixos, enquanto que o tamanho médio dos poros não apresentou uma tendência linear. Comparando os dados relacionados à estrutura porosa das cerâmicas com e sem Ni pode-se afirmar que as primeiras desenvolveram maior porosidade e poros com tamanhos maiores do que as correspondentes cerâmicas sem Ni.

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais empregadas para a determinação da porosidade aberta e da distribuição de tamanho de poros em materiais cerâmicos. Conforme demonstrado na equação de Washburn, a técnica é baseada na relação inversa entre a pressão necessária para forçar a intrusão de mercúrio metálico dentro de um poro cilíndrico e o tamanho deste.¹⁰⁴ Vale ressaltar que os métodos utilizados para a determinação da distribuição de tamanho de poros consideram que os mesmos apresentam geometria regular, sendo a cilíndrica a mais comum. Portanto, para a determinação deste parâmetro será feita uma aproximação, uma vez que os poros presentes nestes sistemas não apresentam tal estrutura regular. Além disso, a técnica de intrusão de mercúrio avalia os poros abertos no material e compreende a região de macroporos (d > 50 nm) e mesoporos (2 < d < 50 nm), restringindo-se apenas para a região de microporos (d < 2 nm).¹²⁴

O equipamento possui duas estações de análise: a estação de baixa pressão (0 a 50 psi), que analisa os poros maiores e a estação de alta pressão (0 a 33000 psi), que compreende a região de poros menores presentes no material. Após a análise é obtida uma curva padrão de volume de Hg intrudado versus a pressão para a penetração do mercúrio dentro do poro e a partir desta curva é possível extrair diversas informações. Na Figura 18 estão ilustrados os histogramas de volume normalizado (razão entre o volume de Hg intrudado e a massa da amostra) em função do diâmetro de poros, obtidos nas duas estações, para a amostra H2 obtida a 950, 1300 e 1500°C.



Figura 18. Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros das amostras H2 pirolisadas a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c) obtidas na baixa pressão. Os histogramas (a'), (b') e (c') são das correspondentes amostras analisadas sob alta pressão.

A análise em baixa pressão permitiu detectar a presença de poros com tamanhos na faixa de 100 a 230 μm em todas as temperaturas de pirólise estudadas, sendo que o aumento da temperatura resultou em maior quantidade de poros neste intervalo. Por outro lado, na análise realizada em alta pressão a polidispersão de tamanho de poros

foi mais acentuada, principalmente na cerâmica obtida a 1500°C (Figura 18c'), mostrando uma ampla distribuição de tamanhos caracterizada por mesoporos e macroporos. De acordo com a tendência ilustrada nos histogramas, a presença de macroporos é predominante na cerâmica H2. Desta forma, pode-se assumir que a quantidade de mesoporos nesta cerâmica provavelmente não foi suficiente para a obtenção da isoterma de adsorção (Figura 16).

Na Figura 19 estão ilustrados os histogramas para a amostra HNi2 obtida a 950, 1300 e 1500°C. O maior diferencial do comportamento da porosidade destas cerâmicas com relação às cerâmicas H2 foi na análise em alta pressão, apresentando maior quantidade de poros de tamanhos polidispersos com o aumento da temperatura de 950°C a 1500°C. A distribuição de tamanho de poros foi mais alargada, indicando que este material apresentou poros com ampla faixa de tamanhos, variando de 6 nm a 10 μm, para a cerâmica obtida a 1500°C. A técnica de adsorção de nitrogênio revelou que a cerâmica HNi2 obtida a 1500°C apresentou comportamento típico de material mesoporoso e este fato pode ser reforçado no histograma da Figura 19c', onde foi verificada uma quantidade significativa de mesoporos. Além disso, a técnica de intrusão de mercúrio complementou a caracterização da porosidade nesta cerâmica, mostrando também a presença relevante de macroporos, os quais não são detectáveis pela técnica de adsorção de gás. O perfil dos histogramas das demais cerâmicas com Ni que também apresentaram comportamento de material mesoporoso, já ilustrado na Figura 17, foi similar ao comportamento da cerâmica HNi2 analisada em alta pressão. A maior porosidade encontrada nas cerâmicas da série HNi provavelmente está relacionada à maior quantidade de vazios decorrente da evolução de voláteis formados da decomposição do sal NiAc e à indução na cristalização de fases no material, pelo Ni, durante o processo de pirólise. A presença de ilhas ricas em Ni na matriz, mostradas a seguir na caracterização morfológica destes materiais, juntamente com as reações que ocorrem na fase vapor, as quais revelaram um efeito pronunciado ao redor destas ilhas, contribuíram para a maior porosidade destas cerâmicas.


Figura 19. Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros das amostras HNi2 pirolisadas a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c) obtidas na baixa pressão. Os histogramas (a'), (b') e (c') são das correspondentes amostras analisadas sob alta pressão.

IV.5. Avaliação da morfologia dos materiais vítreos e/ou cerâmicos com e sem Ni

IV.5.1. Caracterização da superfície de fratura dos materiais

As alterações estruturais e texturais observadas na transição polímero-cerâmica resultaram em diferentes morfologias nas amostras vítreas e cerâmicas, que foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, FESEM. A Figura 20a-c ilustra as imagens da superfície de fratura das amostras H2 obtidas a 950°C, 1300°C e 1500°C, respectivamente. A morfologia do vidro obtido a 950°C apresentou estruturas ligeiramente alongadas com tamanhos relativamente uniformes por toda extensão da superfície de fratura, que pode estar relacionada ao filme de Au/Pd depositado na superfície de fratura. A cerâmica obtida a 1300°C apresentou uma fratura lisa, onde a presença das estruturas e dos canais foi menos evidente em relação ao material vítreo, típico de materiais densos.

Estudos relacionados à evolução estrutural de cerâmicas derivadas de polímeros demonstraram que o tratamento térmico em temperaturas superiores a 1200°C pode iniciar a cristalização local de fases termodinamicamente estáveis.⁴³ A partir desta temperatura, o primeiro evento de cristalização que ocorre é a nucleação da fase de C_{livre}, conhecida como unidades estruturais básicas (BSUs). Em seguida formam-se cristalitos de SiC, como conseqüência das reações de redistribuição entre os diferentes sítios de Si, assim como da redução carbotérmica entre os nanodomínios de SiO₂ e C.⁶⁸ Conforme descrito na seção IV.3., o processo de cristalização usualmente contribui para a densificação do material. A densidade do vidro obtido a 950°C foi 1,609 cm³/g, enquanto que a 1300°C foi 1,781 cm³/g (Tabela 2). Por outro lado, a cerâmica obtida a 1500°C (Figura 20c) apresentou uma morfologia constituída de partículas globulares com diâmetro médio de ~ 100 nm e densidade de 1,756 cm³/g (Tabela 2). O menor valor de densidade para esta cerâmica em comparação ao valor da amostra obtida a

1300°C pode ser explicado pela sua maior porosidade, confirmada pelos maiores valores de volume e tamanho médio de poros (Tabela 5).

As demais composições, H1 e H3, revelaram o mesmo tipo de morfologia da amostra H2, indicando que a composição do precursor polimérico não alterou de forma significativa a morfologia da cerâmica final. Sendo assim, as imagens destas amostras não serão apresentadas.



Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos materiais H2 obtidos a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c).

As amostras com Ni, entretanto, revelaram uma morfologia diferente na superfície de fratura, como pode ser visualizado na Figura 21a-c para a amostra HNi2 obtida a 950°C, 1300°C e 1500°C, respectivamente. A 950°C, a amostra é caracterizada por uma matriz densa e plana, contendo ilhas dispersas ricas em Ni, as quais foram confirmadas por medidas pontuais de EDS. Estas ilhas são constituídas por agregados globulares, como pode ser visto na área ampliada, contendo regiões mais claras que são atribuídas à presença do Ni. Além disso, foi observada a formação inicial de nanoestruturas do tipo fios nestas ilhas, sugerindo que o Ni atuou como um agente de nucleação para a formação destas nanoestruturas. A amostra obtida a 1300°C (Figura 21b) revelou morfologia similar com relação à matriz, além da presença de poucos poros não observados na amostra anterior. Nesta cerâmica também foi observada pequena quantidade de nanofios retos e microcristais regulares, conforme ilustrado na respectiva área ampliada. A região em que estas estruturas foram formadas provavelmente está associada à evolução de voláteis das ilhas observadas no material vítreo obtido a 950°C, sendo favorecida com o aumento da temperatura. Li e colaboradores¹²⁵ reportaram a síntese de nanofios de SiC, com formatos hexagonais ao longo de sua direção de crescimento, pelo método sol-gel seguido por aquecimento. A avaliação morfológica permitiu verificar que estes nanofios cresceram a partir de nanopartículas de SiC contendo faces hexagonais durante o processo de crescimento vapor-sólido (VS). Os nanofios obtidos neste projeto, entretanto, não cresceram a partir dos microcristais regulares, uma vez que nenhuma análise microscópica revelou este fenômeno. De acordo com o perfil morfológico observado e as análises de XRD (Figura 9b), estes microcristais provavelmente estão associados à fase β -SiC.

Por outro lado, a cerâmica obtida a 1500°C exibiu duas regiões distintas. A primeira revelou a presença de grande quantidade de nanofios dispersos na superfície de fratura. A outra região mostrou um amolecimento parcial da matriz, já que nesta faixa de temperatura as reações de redistribuição entre as ligações Si-O e Si-C são favoráveis, resultando assim em transformações contínuas principalmente na fase de SiC_xO_y que amolece.



Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos materiais HNi2 obtidos a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c). a' e b' ilustram cada região específica com maior ampliação e c' mostra um detalhe da superfície.

IV.5.2. Caracterização da superfície das cerâmicas com e sem Ni obtidas a 1500°C

Além do efeito observado na superfície de fratura em diferentes temperaturas de pirólise, particularmente a 1500°C, a presença do NiAc no precursor polimérico híbrido resultou em uma morfologia mais complexa nos produtos cerâmicos finais, principalmente em suas superfícies, como pode ser visto na Figura 22.



Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das cerâmicas H2 (a) e HNi2 (b) obtidas a 1500°C. a' e b' são as respectivas imagens adquiridas com maior ampliação.

A Figura 22a ilustra a morfologia da superfície da cerâmica sem Ni (H2) caracterizada por estruturas com diferentes características e formatos, juntamente com a presença de poucos nanofios com morfologia curvada, inseridos nos espaços vazios entre as estruturas, conforme apresentado na imagem ampliada (Figura 22a'). Entretanto, a pirólise a 1500°C possibilitou a formação de uma camada de feltro esbranguiçada na superfície das cerâmicas contendo Ni, cuja morfologia está representada na Figura 22b. Uma grande quantidade de nanofios ultra-longos foi formada na superfície desta cerâmica, apresentando comprimentos da ordem de micrômetros e nanômetros de diâmetro, implicando em elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro da estrutura). Estes nanofios apresentaram morfologia reta ao longo de seu eixo de crescimento, além de estruturas ramificadas possuindo conectividade entre si, conforme verificado na Figura 22b'. Estruturas conectadas entre si resultando em uma nanorede também foram observadas em nanofios de SiC sintetizados pela mistura de Si-SiO₂ e C₃H₆, em temperaturas relativamente baixas.¹²⁶ Uma explicação para a ocorrência deste tipo de estrutura, segundo os autores, é que em determinado momento durante o processo de crescimento do nanofio de SiC ao longo de sua direção axial, as pontas de dois nanofios se aproximam, até se encontrarem, gerando assim defeitos estruturais em ambas terminações. Consegüentemente, um novo nanofio pode começar a crescer a partir do ponto de junção, levando à formação de uma nanorede.

Imagens adquiridas com maior ampliação confirmaram que as estruturas formadas na superfície das cerâmicas são realmente nanofios (Figura 23). Estas imagens também são adequadas para investigar o mecanismo de crescimento dos nanofios produzidos na superfície das cerâmicas, uma vez que suas terminações estão nitidamente evidentes nas imagens de FESEM e TEM. A presença de partícula esférica proveniente do metal presente nas pontas dos nanofios é uma característica típica da formação de nanoestruturas pelo mecanismo de crescimento vapor-líquido-sólido (VLS), o que não foi observado neste estudo.^{70,73,76} De maneira simplificada, um processo típico deste mecanismo inicia-se com a dissolução de substâncias gasosas no interior das gotas de um catalisador metálico, seguido por nucleação e crescimento de

estruturas do tipo fios, tubos, fitas, entre outras.¹²⁷ Desta forma, de acordo com as observações feitas pelas técnicas FESEM e TEM, pode-se assumir que os nanofios formados na superfície das cerâmicas contendo Ni, estudadas neste trabalho, não cresceram através do mecanismo VLS. O mecanismo VS provavelmente é o mais adequado para explicar o processo de formação destes nanofios.

Segundo as observações morfológicas realizadas, a presença do metal Ni foi determinante para induzir a formação de grande quantidade de nanofios na superfície das amostras cerâmicas derivadas de precursores poliméricos híbridos.



Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) e de transmissão (b) mostrando que as nanoestruturas formadas na superfície da cerâmica HNi1 obtida a 1500°C são nanofios.

Além da morfologia típica de nanofios, também foi verificada a presença de outras nanoestruturas com diferentes características e formatos, em algumas regiões na superfície da cerâmica com Ni obtida a 1500°C, como pode ser visto na Figura 24ac. Enquanto nas imagens da Figura 24a e 24b as nanoestruturas exibiram basicamente morfologia do tipo cacto, a Figura 24c revelou morfologia constituída por um feixe de estruturas do tipo bastão, envolvido por um emaranhado de grande quantidade de nanofios longos e finos.



Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da cerâmica HNi2 obtida a 1500°C, mostrando os diferentes tipos de morfologia.

Os nanofios também foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, TEM. Na Figura 25 estão ilustradas as imagens de TEM dos nanofios isolados das cerâmicas com e sem Ni. Conforme descrito na seção III.2.3.12., as nanoestruturas foram dispersas em isopropanol e submetidas a um processo de ultrasom por aproximadamente 30 min para que fossem efetivamente desagregadas e com isso, analisadas isoladamente.

Os nanofios ilustrados nas imagens revelaram morfologias curvadas e retas com diâmetros de 50 nm ou menos, assim como estruturas retas e conectadas entre si similares a galhos, as quais foram predominantes. Os nanofios com diâmetros em torno de 50 nm exibiram maior uniformidade ao longo de sua estrutura em comparação aos nanofios com diâmetros ao redor de 30 nm. Conforme descrito por Zhang e colaboradores,¹²⁸ o grau de uniformidade da superfície dos nanofios depende do seu diâmetro. Os autores verificaram que os nanofios de carbeto de boro com diâmetros maiores apresentaram mais irregularidades em suas superfícies do que os nanofios com diâmetros menores, sendo este comportamento oposto ao observado para os nanofios da Figura 25b.



Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanoestruturas isoladas provenientes das cerâmicas H2 (a) e HNi1 (b) obtidas a 1500°C.

A formação de nanofios curvos e retos, segundo Yang e colaboradores,¹²⁹ pode ser explicada a partir da oscilação da cinética de crescimento, causada pela flutuação da condição de saturação no ambiente próximo aos nanofios. Em outras palavras, são formadas nanopartículas aleatoriamente na superfície de um substrato a partir do processo de deposição inicial, seguida pelo crescimento dos nanofios ao longo de sua direção preferencial. Em determinado tempo, o crescimento contínuo dos nanofios na direção termodinamicamente favorável pode ser interrompido em conseqüência de uma saturação local. Esta saturação induz o crescimento dos nanofios em uma direção diferente da original, originando assim as estruturas curvadas. Nanofios apresentando morfologia reta, entretanto, podem ser explicados considerando o caso específico do crescimento de nanofios de SiC.

IV.5.3. Análise química dos nanofios formados na superfície das cerâmicas

Primeiramente a análise de composição química dos nanofios foi realizada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esta técnica de microanálise faz uso da emissão de raios X característicos de átomos presentes na amostra após a interação com o feixe eletrônico incidente, causada pelo fenômeno de espalhamento inelástico. Selecionando-se o detector em uma energia particular de raios X, a imagem obtida mostra a concentração relativa do elemento na região da amostra que está sendo analisada. Como conseqüência, uma característica importante desta técnica é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação. A detecção dos raios X emitidos pela amostra, neste caso, é realizada pela medida de sua energia.^{130,131}

As imagens dos nanofios isolados, juntamente com as imagens de mapeamento elementar estão ilustradas na Figura 26. De acordo com as imagens dos mapas elementares foi estimada a composição química dos nanofios como sendo constituída por silício, oxigênio e carbono, sendo que este último elemento está presente em menor concentração. Nesta imagem não foi detectado o Ni, sugerindo que se estiver presente, está abaixo do limite de detecção do equipamento. Como pode ser observado na imagem de mapeamento elementar, esta técnica não permitiu uma identificação muito nítida da distribuição do carbono, ao contrário dos demais elementos. Desta forma, foi empregada a técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons na tentativa de obter uma melhor distribuição elementar, assim como verificar se os nanofios com morfologias distintas apresentavam composições químicas diferentes.



Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura das estruturas isoladas e imagens de mapeamento dos elementos silício, oxigênio e carbono.

A técnica de perda de energia de elétrons (EELS) está diretamente associada ao fenômeno de espalhamento inelástico. Quando o feixe de elétrons provenientes do canhão eletrônico atravessa a amostra podem ocorrer diferentes tipos de interações com a amostra, entre elas o espalhamento elástico e o inelástico. No primeiro caso, a trajetória do elétron incidente é alterada, porém sua energia cinética permanece inalterada após a colisão com elétrons da amostra. O segundo fenômeno, entretanto, é resultante da transferência de energia dos elétrons incidentes para os elétrons da amostra, com pouca mudança na sua trajetória (0-1 mrad).¹³² A quantidade de energia perdida neste processo pode ser determinada por espectroscopia de perda de energia de elétrons e interpretada em termos de qual fenômeno inelástico esta perda foi causada. Entre os fenômenos inelásticos conhecidos, a ionização da camada interna de um átomo é normalmente utilizada para detectar os componentes elementares de uma amostra. Diferentemente dos elétrons espalhados elasticamente, que em conseqüência

dos elevados ângulos de espalhamento são barrados pela lente objetiva e por isso não contribuem para a formação da imagem, os elétrons espalhados inelasticamente atravessam um filtro de energia capaz de selecionar elétrons que perderam energias características dos elementos.¹³³ Este filtro é constituído de uma combinação de prisma magnético / espelho eletrostático / prisma magnético, em que o primeiro prisma deflete os elétrons de 90°, em seguida estes são refletidos pelo espelho eletrostático e novamente defletidos de 90° pelo segundo prisma. Como resultado, as trajetórias dos elétrons se mantêm paralelas ao eixo principal e a imagem obtida contém apenas as informações referentes à faixa de energia característica de cada elemento selecionada previamente. O esquema da Figura 27 demonstra o funcionamento do filtro de energia inserido no microscópio eletrônico de transmissão e também as possíveis interações do feixe eletrônico com os elétrons da amostra.



Figura 27. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia.¹³⁴

A análise de composição química dos nanofios com formatos retos e curvos foi examinada através dos mapas elementares adquiridos por EELS. As Figuras 28a e

28b ilustram as imagens de TEM de campo claro dos nanofios retos e curvos, respectivamente, juntamente com os correspondentes mapas de silício, oxigênio e carbono.



Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro dos nanofios retos (a) e curvos (b), juntamente com os correspondentes mapas de silício, oxigênio e carbono.

As imagens de espectroscopia eletrônica utilizando a borda L_{2,3} do silício e a borda K do oxigênio revelaram que os átomos de silício e oxigênio estão distribuídos uniformemente em ambas estruturas dos nanofios. Por outro lado, o mapa de carbono obtido da borda K indicou que este elemento está mais concentrado na camada externa, sendo esta observação mais visível para os nanofios retos. Em geral, os nanofios curvos também apresentaram este comportamento ao longo de sua estrutura, entretanto, um fato a ser considerado é que em algumas regiões os átomos de carbono não envolveram completamente a estrutura do nanofio. É importante enfatizar também que há carbono distribuído ao longo da estrutura interna dos nanofios e que esta distribuição é mais uniforme nos nanofios retos do que nos nanofios curvos.

Na Figura 29 estão ilustrados os espectros EELS típicos destes nanofios para os elementos silício, oxigênio e carbono. Vale ressaltar que a energia no espectro corresponde à diferença de energia entre o feixe de elétrons incidente e a energia necessária para ionizar a camada interna do átomo de interesse.



Figura 29. Espectros EELS dos elementos silício, oxigênio e carbono presentes nos nanofios retos e curvos.

O perfil dos espectros EELS de cada elemento foi similar para ambas estruturas dos nanofios. O espectro do silício para os nanofios retos revelou a presença da borda de ionização L, mostrando um deslocamento de 2 eV para menores energias, em relação aos nanofios curvos, e este valor está dentro do erro da técnica. A borda Si-L_{2,3} para os nanofios retos possui dois picos distintos com máximos em ~ 105 eV e 112 eV, além de um pico alargado em ~ 131 eV. Este sinal alargado é descrito nos espectros de

 SiO_2 e SiC, além de dois picos posicionados a 108 e 115 eV, no caso de vidro de SiO_2 e um pico centrado em 102 eV para o SiC.¹³⁵ Deste modo, o primeiro e o segundo pico encontrados nos espectros de silício foram atribuídos às ligações Si-C e Si-O, respectivamente, presentes na estrutura dos nanofios.⁴³

O espectro do oxigênio para os nanofios retos revelou um deslocamento de 5 eV para maiores energias em relação aos nanofios curvos, e este valor indica que provavelmente ocorreram alterações nos ambientes químicos do oxigênio. A borda K do oxigênio para os nanofios retos apresentou dois picos distintos em 543 e 570 eV, sendo que para SiO₂ os valores descritos são 532 e 550 eV,¹³⁶ respectivamente. Deste modo, os dois tipos de nanofios mostraram a presença de silício, oxigênio e carbono em suas estruturas. Como o silício está tetraedricamente coordenado, unidades como SiC_xO_{4-x} podem estar presentes, resultando assim em sítios SiC₄, SiC₃O, SiC₂O₂, SiCO₃ e SiO₄. Desta forma, o deslocamento observado nestes espectros pode estar associado a estes diferentes sítios. Entretanto, não foi possível identificar o sítio principal em que o oxigênio está presente nas nanoestruturas. É importante ressaltar que os valores dos picos para os nanofios curvos são mais próximos dos correspondentes valores de SiO₂ em ambos os espectros de silício e oxigênio, quando comparados aos nanofios retos.

O espectro de carbono para os nanofios retos também apresentou um deslocamento significativo em comparação aos nanofios curvos (7 eV), que provavelmente está associado a diferentes energias de ionização, em conseqüência dos diferentes ambientes químicos do carbono. O espectro para os nanofios retos mostrou um pico distinto referente ao orbital π^* em 287 eV, associado com carbono em ambiente sp², e um pico mais alargado σ^* em 300 eV, correspondente à presença de sítios de Csp³ na estrutura.⁴³ A literatura descreve que a borda C-K do SiC possui dois picos de menor intensidade em 286 e 296,5 eV, outro de maior intensidade em 291 eV, e ainda dois picos de intensidades similares posicionados em 305 e 315 eV.¹³⁵ Para o grafite, esta borda de ionização apresenta um pico π^* centrado em 285 eV, outro em 292 eV e um pico alargado em 311 eV.¹³⁵ Efetuando-se tratamento matemático das curvas utilizando-se o modelo Gaussiano, foram extraídas as razões entre as áreas correspondentes aos sinais π^* e σ^* , que fornecem uma avaliação indireta da razão das

ligações sp²/sp³ para ambos nanofios.⁴³ Os nanofios retos revelaram uma razão π^*/σ^* de 2,34, enquanto que para os nanofios curvos foi de 3,26. Comparando a morfologia dos nanofios juntamente com este resultado, pode-se assumir que os nanofios retos apresentaram uma contribuição relativamente maior de sítios de Csp³ em sua estrutura, principalmente no interior, que pode estar associado a uma estrutura mais rica em ligações Si-C, típicas de SiC. Por outro lado, os nanofios curvos revelaram uma quantidade relativamente maior de sítios de Csp² que, associada à morfologia, sugere uma estrutura constituída basicamente por SiCO revestida por camada de Csp².

Baseado na análise elementar adquirida dos mapas de silício, oxigênio e carbono, dos correspondentes espectros EELS e da morfologia observada, sugere-se que os nanofios retos apresentam estrutura química com maior contribuição de ligações do tipo Si-C, enquanto que os nanofios curvos provavelmente são constituídos por um núcleo rico em Si-O encapsulado por camada de carbono. A composição química dos nanofios curvos pode então ser indiretamente correlacionada ao modelo descrito por Saha e pesquisadores,¹³⁷ no estudo composicional de nanodomínios em cerâmicas derivadas de polímeros. Este modelo sugere que nestas cerâmicas os nanodomínios consistem de *"clusters"* de tetraedros de SiO₄, envolvidos por SiC_xO_y, que forma uma interface entre o núcleo de sílica e camadas de grafeno sp².

Os nanofios também foram submetidos à análise de XRD. Para isto, os nanofios obtidos como um feltro esbranquiçado na superfície das cerâmicas foram retirados da superfíce e analisados. Desta forma, devido ao processo de raspagem na superfície da amostra apareceram picos adicionais que provavelmente são referentes aos constituintes da matriz cerâmica, os quais já foram analisados nas Figuras 9b e 10b. A Figura 30 ilustra os XRD dos nanofios e das cerâmicas em que estes foram retirados.



Figura 30. Difratogramas de raios X dos nanofios e das cerâmicas HNi1, HNi2 e HNi3 obtidas a 1500°C.

Os picos de difração em 22°, 28,5° e 31,5° (2 θ),¹¹⁶ correspondentes à sílica cristobalita, são bem mais intensos e definidos nos nanofios do que nas cerâmicas obtidas a 1500°C. Este resultado indica que os nanofios apresentaram uma quantidade considerável deste componente em sua constituição. O sinal associado ao carbono grafite no nanofio, 26,1° (2 θ),¹¹⁷ foi mais discreto, sugerindo uma menor concentração desta fase na estrutura do nanofio, em relação à matriz cerâmica. Este comportamento está coerente com as análises de EELS que revelaram que o carbono é o elemento de menor concentração, estando presente também na camada externa dos nanofios. Além destes, foram observadas as difrações do β -SiC, sendo a mais intensa em 35,5° (2 θ). Os sinais em 44,6 e 76,7° (2 θ) correspondem à fase de Ni, enquanto que em 52,2° (2 θ) refere-se ao Ni₂Si, identificados anteriormente na matriz, podendo ou não ter sido arrastados no processo de recolhimento do nanofio.

Conforme descrito anteriormente, as análises morfológicas realizadas por FESEM e TEM indicaram que os nanofios produzidos neste estudo não cresceram através do mecanismo VLS, devido à ausência de características típicas deste mecanismo. É bem estabelecido que a decomposição de cerâmicas de SiC_xO_y ocorre em temperaturas superiores a 1200°C, com a liberação dos gases SiO e CO.⁴³ A liberação destes gases pode promover as seguintes reações:

$$SiO_{(v)} + 3CO_{(v)} \longrightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{2(v)}$$
(7)

 $2 \operatorname{SiO}_{(v)} + \operatorname{CO}_{(v)} \longrightarrow \operatorname{SiO}_{2(s)} + \operatorname{SiCO}_{(s)}$ (8)

Sendo assim, o mecanismo de crescimento dos nanofios provavelmente está correlacionado à composição da fase gasosa, seguido por um processo de nucleação similar ao mecanismo VS. Além disso, as diferentes composições químicas dos nanofios, de acordo com a morfologia observada, sugerem que a natureza dos nanofios é provavelmente dependente da quantidade relativa destes gases durante o processo de pirólise e também da saturação destes na superfície do corpo cerâmico.

É importante ressaltar que as cerâmicas derivadas de precursores poliméricos híbridos com e sem NiAc também revelaram alterações em suas colorações em determinada temperatura. Conforme comentado anteriormente, estas cerâmicas apresentaram coloração preta devido à presença da fase dispersa de carbono no produto pirolisado.^{27,53} Entretanto, além desta coloração, todas as cerâmicas obtidas a 1300°C mostraram características típicas de materiais iridescentes.

A iridescência é um fenômeno óptico caracterizado como uma propriedade de superfície, onde a cor varia de acordo com o ângulo da qual a superfície é observada. O fenômeno de iridescência está relacionado à organização de domínios presentes nas camadas mais próximas da superfície do material cerâmico, causada por reflexões múltiplas, de multicamadas nas quais o deslocamento da fase e a interferência das

reflexões resultam em diferentes cores.¹³⁸ Em outras palavras, a cor observada, cor refletida, está associada ao ângulo de observação.

Como pode ser observado na Figura 31, os materiais obtidos a 950 e a 1500°C mostraram coloração preta, enquanto que apenas a cerâmica H1 obtida a 1300°C apresentou diferentes cores, sendo o azul predominante.



Figura 31. Fotos das amostras H1 obtidas a 950°C (a), 1300°C (b) e 1500°C (c).

Com a finalidade de caracterizar o efeito iridescente na cerâmica a 1300°C, foram realizadas medidas de reflectância especular na região do visível, em diferentes ângulos de incidência do feixe de luz na amostra. Os resultados destes experimentos estão ilustrados na Figura 32 e foram realizados na parte superior do corpo cerâmico (aquela que durante a pirólise estava em contato com o fluxo de argônio) e na parte inferior, a qual ficou em contato com a naveta de alumina utilizada como porta-amostra na pirólise.



Figura 32. Espectros de reflectância especular obtidos em diferentes ângulos, parte superior e inferior do corpo cerâmico H1, obtido a 1300°C.

A análise em ambas as superfícies do corpo cerâmico revelou a presença de duas bandas de reflexão, uma na região do azul (440-490 nm) e outra no vermelho (620-780 nm). Na parte superior foram verificados deslocamentos das bandas de reflexão para menores valores de comprimento de ondas com o aumento do ângulo de incidência, apresentando máximos em 453, 449, 446, 441 e 434 nm e 691, 688, 685, 685 e 684 nm, para observação a 20, 25, 30, 35 e 40°, respectivamente. Por outro lado, a parte inferior não apresentou alterações no deslocamento das curvas com a variação do ângulo, indicando que este fenômeno não ocorreu nesta região do material. Este comportamento pode estar relacionado com a evolução de voláteis para a superfície superior da amostra durante a pirólise, promovendo a organização de domínios próximos a esta, mantendo uma distribuição aleatória na parte inferior do corpo cerâmico.

As cerâmicas contendo Ni também apresentaram comportamento similar em relação à cerâmica sem Ni obtida a 1300°C. Entretanto, a cor verde foi a predominante, conforme ilustrado na Figura 33. A diferença na coloração das cerâmicas provavelmente está associada à mudança das estruturas organizadas pelo Ni. No entanto, ainda não foi realizado em estudo que comprovasse esta hipótese.



Figura 33. Fotos das cerâmicas sem Ni (a) e com Ni (b) obtidas a 1300° C.

IV.6. Efeito da presença de NTC no precursor polimérico e do tempo de tratamento térmico nas características das cerâmicas

O objetivo desta parte do projeto foi investigar o efeito da adição prévia de uma fonte adicional de NTC ao precursor polimérico PMS/DVB 70/30 (H1), assim como avaliar o efeito do tempo de tratamento térmico nas temperaturas finais de pirólise, nas características estruturais e morfológicas das cerâmicas obtidas. Os precursores poliméricos foram aquecidos a 1500°C por 1, 2 e 3 h, resultando nas cerâmicas NT1h, NT2h e NT3h e CS1h, CS2h e CS3h com e sem NTC, respectivamente.

IV.6.1. Estabilidade térmica dos precursores poliméricos com e sem NTC

As curvas termogravimétricas e de derivada em função da temperatura dos precursores PMS/DVB (H1) e PMS/DVB/NTC (NT1) estão ilustradas na Figura 34.



Figura 34. Curvas termogravimétricas (a) e de derivada da massa em função da temperatura (b) para os polímeros híbridos PMS/DVB (H1) e PMS/DVB/NTC (NT1).

Ambos precursores poliméricos apresentaram as etapas de degradação térmica já discutidas na seção IV.2. O precursor contendo NTC mostrou menor estabilidade térmica que PMS/DVB. A temperatura inicial de degradação térmica, T_i, da rede polimérica de PMS/DVB foi em 440°C, enquanto que para o compósito PMS/DVB/NTC foi de 398°C. O menor valor de T_i neste compósito pode, provavelmente, ser atribuído à presença de grupos nucleofílicos ou eletrofílicos na superfície dos NTC, que podem atacar a cadeia de PMS, liberando fragmentos voláteis. Além disso, como os NTC possuem alta AS (148 m²/g) e se constituíram num grande volume frente ao volume do polímero precursor, podem promover impedimento físico à reticulação idealizada da rede polimérica. Apesar da presença de NTC ter promovido uma redução da estabilidade térmica do polímero PMS/DVB, o rendimento cerâmico destes precursores apresentou praticamente o mesmo valor (83 e 82% para PMS/DVB e PMS/DVB/NTC, respectivamente).

IV.6.2. Caracterização estrutural das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h

Os espectros IR para as cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h estão ilustrados na Figura 35. O perfil dos espectros para ambas cerâmicas foi típico de materiais mineralizados, devido à ausência das absorções dos grupos orgânicos da rede polimérica PMS/DVB, conforme esperado. De forma análoga à descrita para a série de precursores híbridos H, o processo de mineralização de ambos foi finalizado em 700°C.

As cerâmicas CS apresentaram bandas definidas em ~ 1080, 800 e 460 cm⁻¹, associadas às ligações Si-O, sendo que a segunda absorção também corresponde às ligações Si-C. Apenas em CS2h ficou evidente uma absorção pouco intensa em 625 cm⁻¹, típica de sílica cristobalita (c-SiO₂),¹³⁹ presente nos espectros das cerâmicas NT, além das bandas anteriormente mencionadas. Para estas cerâmicas NT, o aumento do tempo de tratamento térmico promoveu o aumento na intensidade relativa da banda da cristobalita, sugerindo que houve intensificação de sua cristalização com o cozimento. As bandas para as cerâmicas NT apresentaram-se mais simétricas e estreitas do que para as CS, principalmente em 800 cm⁻¹, que está associada à fase cristalina de SiC. Assim, a adição de NTC ao polímero híbrido favoreceu a formação da fase cristalina de cristobalita e de SiC na matriz cerâmica.



Figura 35. Espectros IR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h. (*) H₂O proveniente do KBr.

Os difratogramas de raios X para as cerâmicas CS e NT encontram-se na Figura 36. Para as primeiras, picos relativamente largos de difração foram observados em ~ 35° , 43° , 60° e 72° (2 θ), correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) do SiC,¹¹³ além de um halo posicionado em 22° (2 θ) e um ombro discreto em 26° (2 θ), associados respectivamente à sílica opalina^{114,115} e ao plano (002) do grafite.¹¹⁷ Além das difrações referentes à fase β -SiC e grafite, as cerâmicas NT mostraram um pico intenso e estreito em 22° (2 θ), característico da c-SiO₂,¹³⁹ tornando-se mais intenso com o aumento do tempo de cozimento.



Figura 36. Difratogramas de raios X das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h.

A evolução estrutural dos sítios de silício para as cerâmicas CS e NT em função do tempo de cozimento está representada nos espectros de ²⁹Si MAS NMR da Figura 37. Apenas os sinais referentes aos sítios Q (~ -106 ppm) e C (~ -14 ppm) foram observados, conforme já discutido na série das cerâmicas obtidas pela pirólise dos polímeros híbridos da série H. Estes sinais são associados às fases estáveis de SiO₂ e SiC, respectivamente.^{28,45,48} Apenas em CS1h foram observados os sítios T e D, em baixa porcentagem.



Figura 37. Espectros de ²⁹Si MAS NMR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h.

As porcentagens molares dos sítios de silício, extraídas por tratamento matemático dos espectros de ²⁹Si MAS NMR, estão ilustradas na Tabela 6. O aumento do tempo de tratamento térmico não promoveu alteração no perfil dos espectros das cerâmicas estudadas. As amostras revelaram maior quantidade de sítios C em comparação aos sítios Q, com exceção da cerâmica NT1h, indicando a predominância da fase de SiC nestes materiais, independente do tempo de cozimento. Por outro lado, a presença de NTC no precursor polimérico resultou na obtenção de cerâmicas contendo maior teor de SiO₂ na matriz, comprovada pelos maiores valores de porcentagens dos sítios Q em relação às cerâmicas CS, em concordância com XRD e espectros IR.

		Sítios de Si (% molar)				
Amostras	Tempo a 1500°C (h)	Q	т	D	М	С
CS	1	39	11	8	-	42
	2	28	-	-	-	72
	3	43	-	-	-	57
	1	52	-	-	-	48
NT	2	41	-	-	-	59
	3	47	-	-	-	53

Tabela 6. Porcentagens dos sítios de Si obtidas a partir da integração das curvas sob os picos nos espectros de ²⁹Si MAS NMR para as cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h.

A técnica de ¹³C MAS NMR não permitiu identificar alterações significativas da evolução da fase de C_{livre} presente nestas cerâmicas, em função do tempo de tratamento térmico a 1500°C, conforme ilustrado nos espectros da Figura 38.



Figura 38. Espectros de ¹³C MAS NMR das cerâmicas CS (a) e NT (b) obtidas a 1500 °C por 1, 2 e 3 h.

A fase de C_{livre} dispersa nas cerâmicas também foi avaliada por espectroscopia Raman e os dados extraídos dos espectros, após tratamento matemático de ajuste de curvas utilizando-se o modelo Lorentziano, estão compilados na Tabela 7. Pelos mesmos motivos adotou-se o modelo de Ferrari e Robertson⁶² na interpretação dos resultados.

Tabela 7. Dados extraídos dos espectros Raman das posições das bandas D e G, largura à meia altura da banda D (Δv_D) e razão I(D)/I(G) para as cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h.

Amostras	Tempo a 1500°C (h)	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	∆ν _D (cm ⁻¹)	I(D)/I(G) ^{48,63}
	1	1350	1596	59	1,89
CS	2	1352	1595	52	2,09
	3	1352	1596	53	2,06
	1	1347	1592	68	1,71
NT	2	1350	1598	62	1,72
	3	1348	1592	60	1,84

O aumento do tempo de tratamento térmico a 1500°C não promoveu alterações marcantes nas posições das bandas D e G presentes em ambas cerâmicas. A banda D para as cerâmicas CS e NT foi observada entre 1350-1352 cm⁻¹ e 1347-1350 cm⁻¹, respectivamente, enquanto que a banda G encontra-se entre 1595-1596 cm⁻¹ e 1592-1598 cm⁻¹, respectivamente. A posição da banda G pode ser usada para sugerir o tipo de carbono presente na cerâmica (amorfo x nanocristalino).¹⁹ Quanto mais próximo de 1600 cm⁻¹ for o valor da banda G, maior predominância de grafite na forma nanocristalina, em relação ao carbono amorfo.

De acordo com estas considerações, a presença de NTC promoveu um pequeno deslocamento da banda G para menores valores de número de ondas, exceto no tratamento térmico por 2 h. Este resultado indica que as cerâmicas NT devem possuir

uma maior quantidade de defeitos na estrutura do grafeno e/ou maior desordem no empilhamento das camadas de grafeno, o que também foi comprovado pelos maiores valores de Δv_D , quando comparadas às cerâmicas CS.

Por outro lado, as bandas D tornaram-se mais estreitas com o tempo de tratamento a 1500°C, resultando na redução das larguras à meia altura de 59 para 53 cm⁻¹, para as cerâmicas CS e de 68 para 60 cm⁻¹, para as cerâmicas NT. Esta tendência indica que ocorreu um ordenamento dos nanodomínios de carbono com o aumento do tempo de tratamento térmico nas cerâmicas estudadas. Comportamento similar foi verificado no trabalho realizado por Trassl e colaboradores,⁵⁶ envolvendo a caracterização da fase de C_{livre} em cerâmicas de SiCN.

A razão I(D)/I(G) para as cerâmicas CS e NT aumentou com o tempo de cozimento, com exceção de CS2h, sugerindo um aumento discreto do tamanho dos nanodomínios de carbono, de 1,85 para 1,94 nm e de 1,76 para 1,83 nm para as séries CS e NT, respectivamente. A adição de NTC ao precursor polimérico, entretanto, reduziu a razão I(D)/I(G) e conseqüentemente o tamanho dos nanodomínios. Os resultados de espectroscopia Raman sugerem que a fonte extra de carbono contribuiu para o aumento de defeitos nas folhas do grafeno hexagonal presentes na fase dispersa de C_{livre} das cerâmicas NT, resultando conseqüentemente em maior desordem dos nanodomínios de carbono nestas cerâmicas.

IV.6.3. Avaliação da porosidade das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h pela técnica de adsorção de nitrogênio

O aumento do tempo de tratamento térmico não promoveu alterações significativas na porosidade das cerâmicas CS e NT, revelando valores muito baixos de área superficial e volume de poros, conforme dados apresentados na Tabela 8. A incorporação de NTC ao precursor polimérico, entretanto, resultou em poros com tamanhos maiores e reduziu a área superficial e o volume de poros nestas cerâmicas. Estas cerâmicas podem também ser caracterizadas como mesoporosas.

Amostras	Tempo a 1500°C (h)	AS (m²/g)	Volume de mesoporos (10 ⁻³ cm³/g)	Volume de microporos (10 ⁻³ cm ³ /g)	Tamanho médio dos poros (nm)
	1	3,1	2,8	0,8	3,9
CS	2	18,3	21,8	21,8	4,7
	3	1,6	1,3	1,3	3,3
	1	1,7	2,3	2,3	5,2
NT	2	0,8	1,2	1,2	6,4
	3	0,7	1,2	1,2	6,6

Tabela 8. Valores de área superficial específica (AS), volumes de mesoporos e microporos e tamanho médio dos poros para as cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h.

IV.6.4. Avaliação da morfologia das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500°C por 1, 2 e 3 h

Conforme descrito anteriormente, a morfologia da superfície de fratura das cerâmicas derivadas de PMS/DVB apresentou pequenas alterações com o aumento da temperatura de 950 para 1300°C, conforme imagens ilustradas anteriormente nas Figuras 20a e 20b. Entretanto, nos materiais contendo NTC as mudanças morfológicas foram mais evidentes. Provavelmente estes NTC atuaram de forma significativa na difusão de gases provenientes da degradação da matriz cerâmica. A 950°C, os vidros contendo NTC revelaram a presença de ilhas de nanotubos de carbono dispersas na matriz, enquanto que na cerâmica obtida a 1300°C estas ilhas foram consumidas e um processo inicial de formação de cristais foi observado, como pode ser visualizado na Figura 39, juntamente com a imagem do NTC utilizado na preparação.



Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos NTC puros e da superfície de fratura dos materiais NT obtidos a 950°C e 1300°C.

A formação dos cristais foi mais evidente após o tratamento térmico a 1500°C, conforme ilustrado na Figura 40. O aumento do tempo de tratamento térmico não modificou de maneira significativa a morfologia das cerâmicas CS, que permaneceu como sendo constituída de estruturas globulares.



Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das cerâmicas CS e NT obtidas a 1500 $^{\circ}$ C por 1, 2 e 3 h.

As cerâmicas NT não apresentaram indícios da presença de NTC dispersos na matriz, o que sugere a ocorrência de intensa reação de carborredução envolvendo os nanotubos como fonte de carbono nesta reação. A morfologia da matriz cerâmica contendo NTC mostrou características distintas das cerâmicas sem NTC, como pode ser visualizado na Figura 41. A matriz é caracterizada pela presença de grãos globulares constituídos de multicamadas. Além disso, foi verificada a formação de grande quantidade de cristais de cristobalita no contorno destes grãos (Figura 40), os quais tornaram-se mais definidos com o aumento do tempo de cozimento a 1500°C, devido à segregação contínua da fase cristalina de sílica. O perfil dos difratogramas de raios X (Figura 36) reforçou a hipótese de que os cristais formados nestas cerâmicas são de cristobalita, uma vez que foi verificada a antecipação da cristalização desta fase com a incorporação de NTC ao precursor polimérico. Outro fator relevante que pode justificar a antecipação da segregação de SiO₂, seguida de cristalização da fase cristobalita, é a imiscibilidade entre as fases carbono e sílica.^{140,141} O aumento da fase de carbono dispersa, pela introdução de NTC, contribuiu para a segregação da fase de sílica.



Figura 41. Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da matriz cerâmica contendo NTC.

V. CONCLUSÕES

O estudo da obtenção de materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiC_xO_y e/ou SiC enriquecidos com carbono, obtidos pelo processo de pirólise controlada de polímeros híbridos permitiu as seguintes conclusões:

- Foi demonstrada a simples e rápida preparação de redes poliméricas híbridas constituídas de PMS e DVB com diferentes teores de carbono, por reação de hidrossililação, na presença e na ausência de NiAc. A formação da rede polimérica híbrida foi fundamental no processo de conversão de polímero a material cerâmico, resultando em altos rendimentos cerâmicos, o que é de fundamental importância na redução de espécies voláteis, perda de massa e obtenção de materiais com menor contração volumétrica.

- A presença de Ni, que até então não havia sido utilizado em precursores poliméricos constituídos de PMS/DVB, se mostrou eficiente para promover carborredução e induzir a cristalização das fases de c-SiO₂, β-SiC e grafite na matriz de SiCO, levando à obtenção de materiais mais densos. Além das alterações estruturais, a presença de Ni resultou na formação de nanofios retos e curvos, principalmente na superfície dos corpos cerâmicos, os quais revelaram composições diferentes em função de seus formatos. A composição do precursor polimérico influenciou a quantidade de carbono total nas cerâmicas resultantes, aumentando com a quantidade de DVB incorporada no precursor. O efeito da composição foi mais acentuado nas cerâmicas contendo Ni. Nestas cerâmicas, o maior teor de DVB no precursor resultou em maior quantidade de C grafite, que, juntamente com a presença de fases de Ni contribuíram para uma reação de carborredução mais efetiva, resultando em uma maior quantidade de β-SiC. Apesar de ainda não ter sido avaliado neste estudo, nanodomínios de C grafite nestas amostras podem ou não estar percolados na matriz cerâmica, o que refletirá em valores de condutividade elétrica diferentes das demais amostras que apresentaram esta fase em menor quantidade.

- A presença de uma fonte adicional de carbono no precursor polimérico híbrido PMS/DVB antecipou a cristalização da c-SiO₂ e promoveu o aumento da quantidade de defeitos na fase de C_{livre} dispersa na matriz cerâmica, enquanto que o aumento do tempo de cozimento da cerâmica a 1500°C levou à maior organização dos nanodomínios de carbono. A fase de NTC dispersa foi consumida com o aumento da temperatura, não restando NTC residual, influenciando fortemente a morfologia da cerâmica, a qual apresentou características distintas daquelas obtidas na ausência do NTC.
VI. ETAPAS FUTURAS

O projeto descrito nesta tese deve ser continuado com as etapas descritas a seguir:

- Estudo morfológico das cerâmicas e dos nanofios por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).

- Estudo da iridescência das cerâmicas.

- Estudo da estabilidade termo-oxidativa dos materiais obtidos, correlacionando-a com a morfologia dos mesmos.

- Ataques químicos com HF no sistema.

Os resultados obtidos nestas etapas nortearão futuros projetos, focando nas propriedades ópticas dos materiais e na possibilidade de usá-los na obtenção de compósitos de matriz cerâmica, para os quais são desejáveis altas estabilidades termo-oxidativas e condutividades térmicas.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Riedel, R. Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment. Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E. J. (Eds). Vol. 17, VCH, Weinheim, 1996.

[2] Riedel, R.; Paasing, G.; Schönfelder, H.; Brook, R. J. Synthesis of dense siliconbased ceramics at low temperatures. Nature, 355 (1992) 714-717.

[3] Greil, P. Polymer derived engineering ceramics. Advanced Engineering Materials, 2 (2000) 339-348.

[4] Ainger, F. W.; Herbert, J. M. "The preparation of phosphorous-nitrogen compounds as non-porous solids", in Special Ceramics. Popper, P. (Ed.), Academic Press, New York, 1960.

[5] Chantrell, P. G.; Popper, P. "Inorganic polymers for ceramics", in Special Ceramics. Popper, P. (Ed.), Academic Press, New York, 1965.

[6] Verbeek, W. "Materials derived from homogeneous mixtures of silicon carbide and silicon nitride and methods of their production," Ger. Pat. N° 2 218 960 (Bayer AG), Nov. 8, 1973 (U.S. Pat. N° 3 853 567).

[7] Verbeek, W.; Winter, G. "Silicon carbide-shaped article and process for the manufacture thereof," Ger. Pat. N° 2 236 078 (Bayer AG), Mar. 21, 1974.

[8] Winter, G.; Verbeek, W.; Mausmann, M. "Production of shaped articles of silicon carbide and silicon nitride," Ger. Pat. N° 2 243 527, May 16, 1974 (U.S. Pat. N° 3 892 583).

[9] Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. Continuous silicon carbide fiber of high-temperature strength. Chemistry Letters, 9 (1975) 931-934.

[10] Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, T. Development of hightensile-strength silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor. Nature, 273 (1978) 525-527.

[11] Seyferth, D.; Wisemann, G. H.; Prud'homme, C. A liquid silazane precursor to silicon nitride. Journal of the American Ceramic Society, 66 (1983) C-13-C14.

[12] Wynne, K. J.; Rice, R. W. Ceramics via polymer pyrolysis. Annual Review of Materials Science, 14 (1984) 297-334.

[13] Bois, L.; Maquet, J.; Babonneau, F. Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 2. Study of the thermal stability of the silicon oxycarbide phase. Chemistry of Materials, 7 (1995) 975-981.

[14] Gozzi, M. F.; Yoshida, I. V. P. Structural evolution of a poly(methylsilane)/tetraallylsilane mixture into silicon carbide. European Polymer Journal, 33 (1997) 1301-1306.

[15] Radovanovic, E.; Gozzi, M. F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks. Journal of Non-Crystalline Solids, 248 (1999) 37-48.

[16] Schiavon, M. A.; Sorarù, G. D.; Yoshida, I. V. P. Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 304 (2002) 76-83.

[17] Schiavon, M. A.; Redondo, S. U. A.; Pina, S. R. O.; Yoshida, I. V. P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 304 (2002) 92-100.

[18] Schiavon, M. A.; Sorarù, G. D.; Yoshida, I. V. P. Poly(borosilazanes) as precursors of Si-B-C-N glasses: synthesis and high temperature properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 348 (2004) 156-161.

[19] Alonso, R. P.; Mariotto, G.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Sorarù, G. D. New insights on the high-temperature nanostructure evolution of SiOC and B-doped SiBOC polymerderived glasses. Chemistry of Materials, 19 (2007) 5694-5702.

[20] Ma, Q. S.; Chen, Z. H.; Zheng, W. W.; Hu, H. F. Curing and pyrolysis of polysiloxane/divinylbenzene and its derived carbon fiber reinforced Si-O-C composites. Journal of Materials Science, 40 (2005) 361-365.

[21] Greil, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995) 835-849.

[22] Schiavon, M. A.; Yoshida, I. V. P. Ceramic matrix composites derived from CrSi2filled silicone polycyclic network. Journal of Materials Science, 39 (2004) 4507-4514.

[23] Belyaeva, E. I.; Baklanova, N. I.; Suchkova, G. A.; Belyaev, E. Y. The peculiarities of transformation of organosilicon polymer into ceramic products under

mechanochemical treatment. Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 521-528.

[24] Phelps, G. W.; Wachtman, J. B. Jr. "Traditional and Advanced Ceramics", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York, 5^a. Ed., Vol. A6, 1986.

[25] "Cerâmicas Avançadas", em TechMat-Tecnologia de Materiais Ltda. Disponível em http://www.techmat.com.br/materiais.htm> Acesso em 04 out, 2005.

[26] Schiavon, M. A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. Microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. Powder Technology, 123 (2002) 232-241.

[27] Wei, Q.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Scheffler, M.; Greil, P. Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics. Materials Chemistry and Physics, 73 (2002) 281-289.

[28] Bréquel, H.; Parmentier, J.; Walter, S.; Badheka, R.; Trimmel, G.; Masse, S.; Latournerie, J.; Dempsey, P.; Turquat, C.; Desmartin-Chomel, A.; Le Neindre-Prum, L.; Jayasooriya, U. A.; Houlier, D.; Kleebe, H. -J., Sorarù, G. D.; Enzo, S.; Babonneau, F. Systematic structural characterization of the high-temperature behavior of nearly stoichiometric silicon oxycarbide glasses. Chemistry of Materials, 16 (2004) 2585-2598.

[29] Mark, J. E. in "Silicon based polymer science, A comprehensive resource". Ziegler, J. M.; Fordon, F. W. (Eds.), cap. 2, Washington, DC, 1990.

[30] Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. in "High Temperature Siloxane Elastomers", Huthig & Wepf Basel, New York, cap. 2, 1990.

[31] Moretto, H. H.; Schulze, M.; Wagner, G. "Silicones", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W. and Schulz, G. (Eds). VCH, New York, vol. A24, 1993.

[32] Michalczyk, M. J.; Farneth, W. E.; Vega, A. J. High-temperature stabilization of cross-linked siloxanes glasses. Chemistry of Materials, 5 (1993) 1687-1689.

[33] Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part I. Kinetic aspects. Polymer, 42 (2001) 2395-2402. [34] Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lageard, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. Polymer, 43 (2002) 2011-2015.

[35] Mutin, P. H. Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 27-38.

[36] Breval, E.; Hammond, M.; Pantano, C. G. Nanostructural characterization of silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics. Journal of the America Ceramic Society, 77 (1994) 3012-3018.

[37] Belot, V.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 30 (1992), 613-623.

[38] Hourlier, D. B.; Latournerie, J.; Dempsey, P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxane precursors into oxycarbide ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 979-985.

[39] Kleebe, H. -J.; Turquat, C.; Sorarù, G. D. Phase separation in an SiCO glass studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy. Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 1073-1080.

[40] Kim, Y. -W.; Kim, S. -H.; Kim, H. -D.; Park, C. B. Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer. Journal of Materials Science, 39 (2004) 5647-5652.

[41] Rouxel, T.; Massouras, G.; Sorarù, G. D. High temperature behavior of a gelderived SiOC glass: Elasticity and viscosity. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 87-94.

[42] Turquat, C.; Kleebe, H. -J.; Gregori, G.; Walter, S.; Sorarù, G. D. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy study of nonstoichiometric silicon-carbon-oxygen glasses. Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 2189-2196.

[43] Gregori, G.; Kleebe, H. -J.; Blum, Y. D.; Babonneau, F. Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part II. Characterization by high lateral resolution techniques: electron energy-

loss spectroscopy, high-resolution TEM and energy-filtered TEM. International Journal of Materials Research, 97 (2006) 710-720.

[44] Saha, A.; Raj, R. Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) 578-583.

[45] Schiavon, M. A.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Sorarù, G. D. Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses. Journal of the American Ceramic Society, 87 (2004) 203-208.

[46] Kalfat, R.; Babonneau, F.; GhaRBI, n.; Zarrouk, H. Si-29 MAS NMR investigation of the pyrolysis process of cross-linked polysiloxanes prepared from polymethylhydrosiloxane. Journal of Materials Chemistry, 6 (1996) 1673-1678.

[47] Das, G.; Bettotti, P.; Ferraioli, L.; Raj, R.; Mariotto, G.; Pavesi, L.; Sorarù, G. D. Study of the pyrolysis processo f na hybrid CH₃SiO_{1,5} gel into a SiCO glass. Vibrational Spectroscopy, 45 (2007) 61-68.

[48] Kleebe, H. -J.; Gregori, G.; Babonneau, F.; Blum, Y. D.; MacQueen, D. B.; Masse, S. Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy. International Journal of Materials Research, 97 (2006) 699-709.

[49] Li, X.; Edirisinghe, M. J. Structural evaluation of polysilane-derived products: from amorphous to thermodynamically stable phases. Philosophical Magazine, 84 (2004) 647-671.

[50] Sorarù, G. D.; D'Andrea G.; Campostrini, R.; Babonneau, F.; Mariotto, G. Structural characterization and high-temperature behavior of silicon oxycarbide glasses prepared from sol-gel precursors containing Si-H bonds. Journal of the American Ceramic Society, 78 (1995) 379-387.

[51] Gozzi, M. F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I. V. P. Near-stoichiometric silicon carbide from a poly(methylsilylene)/tetra-allylsilane mixture. Journal of Materials Science, 34 (1999) 155-159.

[52] Brewer, C. M.; Bujalski, D. R.; Parent, V. E.; Su, K.; Zank, G. A. Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 49-68.

[53] Kolár, F.; Machovic, V.; Svítilová, J.; Borecká, L. Structural characterization and thermal oxidation resistance of silicon oxycarbides produced by polysiloxane pyrolysis. Materials Chemistry and Physics, 86 (2004) 88-98.

[54] Cordelair, J.; Greil, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 1947-1957.

[55] Trassl, S.; Motz, G.; Rössler, E.; Ziegler, G. Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived SiCN ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295 (2001) 261-267.

[56] Trassl, S.; Motz, G.; Rössler, E.; Ziegler, G. Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived Si-C-N ceramics: I, Spectroscopic methods. Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 239-244.

[57] Kleebe, H. -J.; Blum, Y. D. SiOC ceramic with high excess free carbon. Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1037-1042.

[58] Blum, Y. D.; MacQueen, D. B.; Kleebe, H. -J. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 143-149.

[59] Kolár, F.; Machovic, V.; Svítilová, J. Cobalt-containing silicon oxycarbide glasses derived from poly[(methyl(phenyl)]siloxane and cobalt phthalate. Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 2892-2896.

[60] Hurwitz, F. I.; Heimann, P.; Farmer, S. C.; Hembree Jr., D. M. J. Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides. Journal of Materials Science, 28 (1993) 6622-6630.

[61] Scarmi, A.; Sorarù, G. D.; Raj, R. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K. Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 2238-2243.

[62] Gregori, G.; Kleebe, H. -J.; Brequel, H.; Enzo, S.; Ziegler, G. Microstructure evolution of precursors-derived SiCN ceramics upon thermal treatment between 1000 and 1400°C. Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 1393-1402.

[63] Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B, 61 (2000) 14095-14107.

[64] Fukushima, M.; Yasuda, E.; Teranishi, Y.; Nakamura, K.; Tanabe, Y. Raman characterization of oxidation behavior of free carbon in silicon oxycarbide ceramics. Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 (2004) 612-614.

[65] Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman spectrum of graphite. Journal of Chemical Physics, 53 (1970) 1126-1130.

[66] Chomel, A. D.; Dempsey, P.; Latournerie, J.; Bahloul, D. H.; Jayasooriya, U. A. Gel to glass transformation of methyltriethoxysilane: a silicon oxycarbide glass precursor investigated using vibrational spectroscopy. Chemistry of Materials, 17 (2005) 4468-4473.

[67] Pantano, C. G.; Singh, A. K.; Zhang, H. Silicon oxycarbide glasses. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 7-25.

[68] Monthioux, M.; Delverdier, O. Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. V: Main facts and trends. Journal of the European Ceramic Society, 16 (1996) 721-737.

[69] Scheffler, M.; Greil, P.; Berger, A.; Pippel, E.; Woltersdorf, J. Nickel-catalysed in situ formation of carbon nanotubes and turbostratic carbon in polymer-derived ceramics. Materials Chemistry and Physics, 84 (2004) 131-139.

[70] Leu, I. -C.; Hon, M. -H.; Lu, Y. -M. Chemical vapor deposition of silicon carbide whiskers activated by elemental nickel. Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) 184-188.

[71] Nahm, K. S.; Mo, Y. H.; Shajahan, Md.; Lee, S. H. Catalytic growth of semiconductor micro- and nano-crystals using transition metal catalysts. Korean Journal of Chemical Engineering, 19 (2002) 510-518.

[72] Jou, S.; Hsu, C. K. Preparation of carbon nanotubes from vacuum pyrolysis of polycarbosilane. Materials Science and Engineering B, 106 (2004) 275-281.

[73] Yang, W.; Miao, H.; Xie, Z.; Zhang, L.; An, L. Synthesis of silicon carbide nanorods by catalyst-assisted pyrolysis of polymeric precursor. Chemical Physics Letters, 383 (2004) 441-444.

[74] Yang, W.; Xie, Z.; Miao, H.; Zhang, L.; An, L. Simultaneous growth of Si_3N_4 nanobelts and nanodendrites by catalyst-assisted crystallization of amorphous SiCN. Journal of Crystal Growth, 276 (2005) 1-6.

[75] Haberecht, J.; Krumeich, F.; Stalder, M.; Nesper, R. Carbon nanostructures on hightemperature ceramics – a novel composite material and its functionalization. Catalysis Today, 102-103 (2005) 40-44.

[76] Deng, S. Z.; Li, Z. B.; Wang, W. L.; Xu, N. S.; Zhou, J.; Zheng, X. G.; Xu, H. T. Field emission study of SiC nanowires/nanorods directly grown on SiC ceramic substrate. Applied Physics Letters, 89 (2006) 023118-1-023118-3.

[77] Liang, C. H.; Meng, G. W.; Chen, W.; Wang, Y. W.; Zhang, L. D. Growth and characterization of TiC nanorods actived by nickel nanoparticles. Journal of Crystal Growth, 220 (2000) 296-300.

[78] Lu, H. -Y.; Chu, S. -Y.; Chang, C. -C. Synthesis and optical properties of wellaligned ZnS nanowires on Si substrate. Journal of Crystal Growth, 280 (2005) 173-178.

[79] Ci, L. J.; Zhao, Z. G.; Bai, J. B. Direct growth of carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers. Carbon, 43 (2005) 883-886.

[80] Djurisic, A. B.; Tam, K. H.; Hsu, Y. F.; Zhang, S. L.; Xie, M. H.; Chan, W. K. GaN nanowires – influence of the starting material on nanowire growth. Thin Solid Films, 516 (2007) 238-242.

[81] Berger, A.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Scheffler, M.; Cromme, P.; Greil, P. Nanoprocesses in polymer-derived Si-O-C ceramics: Electronmicroscopic observations and reaction kinetics. Physica Status Solidi (a) 202 (2005) 2277-2286.

[82] Liang, C. H.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Wu, Y. C.; Cui, Z. Large-scale synthesis of β-SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles. Chemical Physics Letters, 329 (2000) 323-328.

[83] lijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354 (1991) 56-58.

[84] Du, J. -M.; Kang, D. -J. Synthesis of carbon nanostructures with unique morphologies via a reduction-catalysis reaction route. Materials Research Bulletin, 41 (2006) 1785-1790.

[85] Keller, N.; Huu, C. P.; Ehret, G.; Keller, V.; Ledoux, M. J. Synthesis and characterization of medium surface area silicon carbide nanotubes. Carbon, 41 (2003) 2131-2139.

[86] Dai, H.; Wong, E. W.; Lu, Y. Z.; Fan, S.; Lieber, C. M. Synthesis and characterization of carbide nanorods. Nature, 375 (1995) 769-772.

[87] Shajahan, Md.; Mo, Y. H.; Nahm, K. S. Effect of chemical vapor deposition energy sources on the structure of SiC prepared by carbon nanotubes-confined reaction. Journal of Vacuum Science and Technology B, 21 (2003) 1149-1156.

[88] Sun, X. H.; Li, C. P.; Wong, W. K.; Wong, N. B.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Teo, B. K. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. Journal of American Chemical Society, 124 (2002) 14464-14471.

[89] Honda, S.; Baek, Y. -G.; Ikuno, T.; Kohara, H.; Katayama, M.; Oura, K.; Hirao, T. SiC nanofibers grown by high power microwave plasma chemical vapor deposition. Applied Surface Science, 212-213 (2003) 378-382.

[90] Zhu, Y. -Q.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Lange, H.; Huczko, A. A systematic study of ceramic nanostructures generated by arc discharge. Chemical Physics Letters, 365 (2002) 457-463.

[91] Yao, J.; Wang, H.; Zhang, X.; Zhu, W.; Wei, J.; Cheng, Y. -B. Role of pores in the carbothermal reduction of carbon-silica nanocomposites into silicon carbide nanostructures. Journal of Physical Chemistry, 111 (2007) 636-641.

[92] Lu, Q.; Hu, J.; Tang, K.; Qian, Y.; Zhou, G.; Liu, X.; Zhu, J. Growth of SiC nanorods at low temperature. Applied Physics Letters, 75 (1999) 507-509.

[93] Ci, L.; Wei, B.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D.; Xie, S.; Zhou, W.; Li, Y.; Liu, Z.; Tang, D. Crystallization behavior of the amorphous carbon nanotubes prepared by the CVD method. Journal of Crystal Growth, 233 (2001) 823-828.

[94] Brukh, R.; Mitra, S. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. Chemical Physics Letters, 424 (2006) 126-132.

[95] Tanemura, M.; Iwata, K.; Wakasugi, K.; Yamamoto, Y.; Fujimoto, Y.; Miao, L.; Tanemura, S.; Morishima, R. Synthesis of Ni nanowire-encapsulated carbon nanotubes. Japanese Journal of Applied Physics, 44 (2005) 1577-1580.

[96] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. Applied Physics Letters, 4 (1964) 89-90.

[97] Yan, H. F.; Xing, Y. J.; Hang, Q. L.; Yu, D. P.; Wang, Y. P.; Xu, J.; Xi, Z. H.; Feng, S. Q. Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism. Chemical Physics Letters, 323 (2000) 224-228.

[98] Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading, MA, cap. 9, 1978.

[99] Azàroff, L. V. Elements of X-ray crystallography. McGraw-Hill, New York, cap. 20, 1968.

[100] Borda, P. P.; Legzdins, P. Determination of carbon content in carbides by an elemental analyzer. Analytical Chemistry, 52 (1980) 1777-1778.

[101] Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, cap. 3, 1997.

[102] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

[103] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 373-380.

[104] Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, cap. 4, 1997.

[105] Reimer, L.; Zepke, U.; Moesch, J.; Schulze-Hillert, St.; Ross-Messemer, M.; Probst, W.; Weimer, E. Eds.; EELS Spectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectrocopic Images; Carl Zeiss: Oberkochen, 1992.

[106] Ojima, I. "The hydrosilylation reaction", in The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Patai, S. and Rappoport, Z. (Eds). John Wiley & Sons, New York, Part 2, cap. 25 1989.

[107] Chang, P. -S.; Hughes, T. S.; Zhang, YC.; Webster, G. R. Jr; Poczynok, D.; Buese, M. A. Synthesis and characterization of oligocyclosiloxanes via the hydrosilation of vinylsilanes and vinylsiloxanes with heptamethylcyclotetrasiloxane. Journal of Polymer Science: Part A, 31 (1993) 891-900.

[108] Hardman, B.; Torkelson, A., in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. (Eds.), John Wiley & Sons, Inc, New York, vol. 15, 1989.

[109] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VII metal complexes. Journal of the American Chemical Society, 87 (1965) 16-21.

[110] Segatelli, M. G.; Pires, A. T. N.; Yoshida, I. V. P. Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer. Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 2247-2257.

[111] Bellamy, L. J. The infra-red spectra of complex molecules. John Wiley & Sons, London, 2^ª edição, cap. 20, 1958.

[112] Wilding, L. P.; Drees, L. R. Contributions of forest opal and associated crystalline phases to fine silt and clay fractions of soils. Clays and Clays Minerals, 22 (1974) 295-306.

[113] JCPDS File 29 1129.

[114] Graetsch, H.; Gies, H.; Topalovié, I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. Physics and Chemistry of Minerals, 21 (1994) 166-175.

[115] Graetsch, H.; Mosset, A.; Gies, H. XRD and ²⁹Si MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals. Journal of Non-Crystalline Solids, 119 (1990) 173-180.

[116] JCPDS File 11 0695.

[117] JCPDS File 41 1487.

[118] JCPDS File 47 1049.

[119] JCPDS File 04 0850.

[120] JCPDS File 03 0943.

[121] Liebau, V.; Hauser, R.; Riedel, R. Amorphous SiBCO ceramics derived from novel polymeric precursors. Comptes Rendus Chimie, 7 (2004) 463-469.

[122] Gregg, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London, 2^ª edição, cap. 3, 1982.

[123] Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova, 24 (2001) 808-818.

[124] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer, Netherlands, 2^ª edição, cap. 4, 2006.

[125] Li, K. -Z.; Wei, J.; Li, H. -J.; Li, Z. -J.; Hou, D. -S., Zhang, Y. -L. Photoluminescence of hexagonal-shaped SiC nanowires prepared by sol-gel process. Materials Science and Engineering A, 460-461 (2007) 233-237.

[126] Li, H. J.; Li, Z. J.; Meng, A. L.; Li, K. Z.; Zhang, X. N.; Xu, Y. P. SiC nanowire networks. Journal of Alloys and Compounds, 352 (2003) 279-282.

[127] Yao, X.; Tan, S.; Huang, Z.; Dong, S.; Jiang, D. Growth mechanism of β -SiC nanowires in SiC reticulated porous ceramics. Ceramics International, 33 (2007) 901-904.

[128] Zhang, H. Z.; Wang, R. M.; You, L. P.; Yu, J.; Chen, H.; Yu, D. P.; Chen, Y. Boron carbide nanowires with uniform CN_x coatings. New Journal of Physics, 9 (2007) 13-21.

[129] Yang, W.; Araki, H.; Hu, Q.; Ishikawa, N.; Suzuki, H.; Noda, T. In situ growth of SiC nanowires on RS-SiC substrate(s). Journal of Crystal Growth, 264 (2004) 278-283.

[130] Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J. Electron microscopy and analysis. Taylor & Francis, London, 2^a. edição, cap. 6, 1988.

[131] Canevarolo, S. V. Jr. "Microscopia eletrônica de varredura" em Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, 2004.

[132] Canevarolo, S. V. Jr. "Microscopia eletrônica de transmissão" em Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, 2004.

[133] Egerton, R. F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy. Plenum, New York, cap. 2, 1986. [134] Rippel, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e partículas de latex e borracha natural. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

[135] Kaneko, K.; Kakimoto, K. -I. HRTEM and ELNES analysis of polycarbosilanederived Si-C-O bulk ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, 270 (2000) 181-190.

[136] Lichtenberger, O.; Neumann, D. A study of Si-L and O-K ELNES in plant material: SiO₂, Ca- and Zn-silicate in *Minuartia*. Journal of Microscopy, 183 (1996) 45-52.

[137] Saha, A.; Raj, R.; Williamson, D. L. A model for the nanodomains in polymerderived SiCO. Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 2188-2195.

[138] Borgia, I.; Brunetti, B.; Mariani, I.; Sgamellotti, A.; Cariati, F.; Fermo, P.; Mellini, M.; Viti, C.; Padeletti, G. Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of

historical pottery. Applied Surface Science, 185 (2002) 206-216.

[139] Guinel, M. J. -F.; Norton, M. G. Oxidation of silicon carbide and the formation of silica polymorphs. Journal of Materials Research, 21 (2006) 2550-2563.

[140] Elmer, T. H.; Meissner, H. E. Increase of annealing point of 96 percent SiO₂ glass on incorporation of carbon. Journal of the American Ceramic Society, 59 (1976) 206-209.

[141] Varga, T.; Navrotsky, A.; Moats, J. L.; Morcos, M.; Poli, F.; Müller, K.; Saha, A.; Raj, R. Thermodynamically stable $Si_xO_yC_z$ polymer-like amorphous ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) 3213-3219.