



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

NAIARA VIEIRA GODOY

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
VÍTREOS E CERÂMICOS DE SiO_xC_y DERIVADOS DE
POLISSILOXANO/DIVINILBENZENO CONTENDO CARVÃO
ATIVADO**

Londrina
2015

NAIARA VIEIRA GODOY

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
VÍTREOS E CERÂMICOS DE SiO_xC_y DERIVADOS DE
POLISSILOXANO/DIVINILBENZENO CONTENDO CARVÃO
ATIVADO**

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

Orientadora: Prof^ª. Dra. Mariana Gava Segatelli

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G589p Godoy, Naiara Vieira.
Preparação e caracterização de compósitos vítreos e cerâmicos de SiO_xC_y derivados de polissiloxano/divinilbenzeno contendo carvão ativado/ Naiara Vieira Godoy.– Londrina, 2015.
79 f. : il.

Orientador: Mariana Gava Segatelli.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Carvão ativado–Teses. 3. Pirólise–Teses. 4. Compósitos poliméricos – Teses. 5. Materiais cerâmicos – Teses. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546

NAIARA VIEIRA GODOY

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS VÍTREOS E
CERÂMICOS DE SiO_xC_y DERIVADOS DE
POLISSILOXANO/DIVINILBENZENO CONTENDO CARVÃO ATIVADO**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof^a. Dra. Mariana Gava Segatelli
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
Universidade Estadual de Campinas –
UNICAMP

Prof^a. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 20 de fevereiro de 2015.

Dedico este trabalho aos meus pais e
minha irmã, minhas fontes de apoio e
inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Professora Dra. Mariana Gava Segatelli não só pela orientação, dedicação e paciência durante este trabalho, mas também pela sua amizade e companheirismo.

Aos meus amigos Jaqueline e Eduardo, pelo auxílio nos momentos necessário, carinho e pela amizade. Ao Jonathan e Alison pela constante presença, amizade e diversão nos momentos de descanso e de trabalho. Aos meus amigos Bruna e Jeferson por permanecerem ao meu lado.

Aos colegas de laboratório e técnicos pela assistência no decorrer deste trabalhado, os quais não hesitaram em me auxiliar nas ocasiões de necessidade.

Aos professores que de alguma forma contribuíram para eu terminar esta etapa, seja com uma ajuda intelectual ou uma palavra amiga. Em especial, à minha querida Misefa, que sempre esteve presente durante todo o meu caminho, oferecendo sábios conselhos e sempre distribuindo carinho e alegria.

Aos meus pais Simão e Ana Maria pela constante inspiração e apoio durante toda minha caminhada, os quais sempre me oferecem conselhos, alegria, algumas broncas e muito amor.

À minha irmã Meiriele que sempre se fez presente, me auxiliando, apoiando e aconselhando durante as decisões mais importantes. Pelos momentos de brigas, discussões, diversão e muito carinho. Agradeço também ao meu cunhado João Roberto, pelas conversas e momentos de diversão.

Aos meus avós pela constante disponibilidade em ajudar e agradar, pelo carinho, dedicação, companheirismo e pelos vários almoços.

Aos meus primos queridos pela constante diversão, palavras de afeto, apoio e carinho, com a grande dedicação de nos manter sempre unidos e presentes uns na vida dos outros. Aos meus tios, que sempre mostraram dedicação, carinho e apoio.

Ao meu namorado Luiz Henrique, pela enorme felicidade que proporciona em minha vida. Pelos momentos de carinho, infinitas brincadeiras e constante apoio e inspiração. Por deixar a minha vida mais leve.

A Deus, por sempre estar me iluminando, abençoando meu caminho e dando forças nos momentos de dificuldade.

**“O espírito sem limites é o maior tesouro do
homem”
J.K. Rowling**

GODOY, Naiara Vieira. **Preparação e caracterização de compósitos vítreos e cerâmicos de SiO_xC_y derivados de polissiloxano/divinilbenzeno contendo carvão ativado**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Este estudo envolveu a preparação de vidros e cerâmicas derivadas de oxycarbeto de silício, SiOC, pela pirólise controlada de precursores poliméricos constituídos de poli(metilsiloxano), PMS, e divinilbenzeno, DVB, na ausência ou presença de carvão ativado (CA), como fonte adicional de carbono. As redes poliméricas foram obtidas por reação de hidrossililação catalisada por complexo de Pt(0) nas composições 80:20 e 20:80 (PMS:DVB), com adição de 1 e 3% em massa de CA. Os materiais vítreos foram obtidos pela pirólise a 1000°C, enquanto as cerâmicas foram obtidas a 1300 e 1500°C, em atmosfera de argônio e com isoterma de 1h para todas as temperaturas finais. Para avaliar o efeito do tempo de tratamento térmico, foram obtidas cerâmicas de todas as composições a 1500°C com isoterma de 3 h. A efetividade da reação de hidrossililação e evolução da conversão polímero-cerâmica foram avaliadas por análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional no infravermelho. Os vidros e cerâmicas de SiOC foram caracterizados por espectroscopias vibracional infravermelho, Raman, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , e de energia dispersiva, difratometria de raios X, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A presença de carvão ativado intensificou a cristalização da fase $\beta\text{-SiC}$, levando ao aumento no tamanho dos cristais e, na matriz rica em PMS, promoveu a formação de longos nanofios de carbono, e possivelmente fios de SiC, nas cerâmicas obtidas a 1500°C. A elevação da temperatura de pirólise induziu segregação de fases nas cerâmicas, com a predominância das fases SiO_2 e/ou SiC, além de apresentar grande influência na cristalização da fase $\beta\text{-SiC}$ e na organização da fase de carbono (C_{livre}).

Palavras-chave: Oxycarbeto de silício. Carvão ativado. Pirólise controlada. Compósito polimérico híbrido

GODOY, Naiara Vieira. **Preparation and characterization of SiOC glass and ceramic composites derived from polysiloxane/divinylbenzene containing activated charcoal**. 2015. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

This study involved the preparation of glass and ceramic derived from silicon oxycarbide, SiOC, by controlled pyrolysis of polymeric precursors consisting of poly(methylsiloxane), PMS, and divinylbenzene, DVB, in the absence or presence of activated charcoal (AC) as additional carbon source. The polymeric networks were obtained by hydrosilylation reaction catalyzed by Pt(0)-complex in the 80:20 and 20:80 (PMS:DVB) compositions, with the addition of 1 and 3 wt% of AC. The vitreous materials were obtained by pyrolysis at 1000°C, while the ceramics were obtained at 1300 and 1500°C, under argon atmosphere and 1 h of isotherm for all temperatures. To verify the effect of the heat treatment time, ceramics of all compositions were obtained at 1500°C with an isotherm of 3 h. The effectiveness of hydrosilylation reaction and the evolution of polymer-to-ceramic conversion were evaluated by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. SiOC glasses and ceramics were characterized by infrared, Raman and ²⁹Si nuclear magnetic resonance and energy dispersive spectroscopies, X-ray diffraction, elemental analysis, scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The presence of activated charcoal intensified the crystallization of β-SiC phase, leading to increase of crystals size and, in PMS-rich matrix, it promoted the formation of carbon long nanowires, and possibly SiC nanowires, in the ceramics obtained at 1500°C. The increase of the pyrolysis temperature induced the phase segregation in the ceramic, with the predominance of SiO₂ and/or SiC phases, besides having great influence in the crystallization of β-SiC phase and in the organization of carbon phase (C_{free}).

Key words: Silicon oxycarbide. Activated charcoal. Controlled pyrolysis. Hybrid polymeric composite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Estrutural geral de um polissiloxano.	17
Figura 2	– Mecanismo de despolimerização para polissiloxanos lineares a partir dos rearranjos intra e intercadeias.	18
Figura 3	– Esquema da reação de hidrossililação, ilustrando a formação possível dos produtos α e β de acordo com a posição de inserção da ligação Si–H em reação ao carbono do grupo vinílico	19
Figura 4	– Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.	19
Figura 5	– Esquema da reação de hidrossililação entre PMS e DVB dando origem a rede polimérica híbrida PMS/DVB.	33
Figura 6	– Espectros FT-IR dos polímeros PH1 e PH2, compósitos híbridos C1, CC1, C2 e CC2 e dos precursores empregados na síntese (PMS e DVB), para comparação.	34
Figura 7	– Espectros FT-IR originais, ajustados e após tratamento matemático empregando-se o ajuste Gaussiano para as amostras PH1, C1 e CC1	35
Figura 8	– Curvas termogravimétricas para as redes poliméricas híbridas PH1, C1, CC1, PH2, C2 e CC2, em atmosfera de nitrogênio	36
Figura 9	– Curvas termogravimétricas para as redes poliméricas híbridas PH1, C1, PH2 e C2 em atmosfera de ar sintético	38
Figura 10	– Derivadas das curvas termogravimétricas para PH1, C1 e CC1 (a) e PH2, C2 e CC2 (b).	39
Figura 11	– Espectro FT-IR (a) e curva termogravimétrica (obtida em atmosfera de nitrogênio) e sua derivada (b) do carvão ativado	40
Figura 12	– Fração de massa residual da primeira degradação para PH2 <i>versus</i> o inverso da temperatura absoluta (a) e gráfico de Ozawa para valores de $(1-\alpha)$ variando de 0,1 a 0,9 com valores de R acima de 0,99 (b)	42
Figura 13	– Relação entre a energia de ativação (kJ mol^{-1}) e a fração de conversão (α) para PH1 e C1 (a) e PH2 e C2 (b)	43
Figura 14	– Espectros FT-IR dos materiais vítreos e cerâmicos derivados de PH1 (a) e CC1 (b)	45

Figura 15 – Difractogramas de raios X de SiOC derivados dos precursores poliméricos PH2 (a) e CC2 (b) obtidos a 1000, 1300 e 1500°C, com 1 e 3 h de tratamento térmico para a última temperatura.....	46
Figura 16 – Espectros de ²⁹ Si MAS NMR das amostras CC2/1000 e CC2/1500. Para a amostra CC2 /1000 também são apresentados o espectro ajustado (linha vermelha) e os sinais (linha azul) obtidos após tratamento matemático, empregando-se as funções mistas Gaussiana-Lorentziana.....	50
Figura 17 – Espectros Raman dos SiOC derivados dos precursores poliméricos PH2 (a) e CC2 (b).....	54
Figura 18 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais vítreos obtidos a 1000°C a partir das amostras PH1, C1, CC1, PH2, C2 e CC2.....	59
Figura 19 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos C1/1300 e PH2/1300.....	60
Figura 20 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos PH1/1500, PH2/1500, C1/1500 e C2/1500 obtidos a 1500 °C com 1 h de isoterma. A imagem PH1/1500' ilustra uma região específica da amostra PH1/1500 com maior ampliação	61
Figura 21 – Imagem de SEM da superfície de fratura do material cerâmico C1/1500 exibindo um aglomerado isolado e imagens de mapeamento dos elementos silício, oxigênio e carbono.....	62
Figura 22 – Imagens de HRTEM dos materiais cerâmicos CC1/1500 e CC2/1500, com a identificação de carbono grafite pelo espaçamento interplanar de 0,36 nm.....	62
Figura 23 – Imagem de HRTEM do material cerâmico CC1/1500, com a identificação de SiC pelo espaçamento interplanar de 0,25 nm	64
Figura 24 – Imagem de SEM dos materiais cerâmicos C1/1500 e CC1/1500.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das redes poliméricas PMS/DVB e PMS/DVB/carvão.	27
Tabela 2 – Intensidade relativa (Abs.) das bandas ν Si–H e δ CH ₃ (Si–CH ₃) e a razão da intensidade Si–H/Si–CH ₃ do PMS e dos precursores poliméricos híbridos e compósitos.....	35
Tabela 3 – Valores médios de E_a para os processos de degradação das amostras PH1, C1, PH2 e C2.....	42
Tabela 4 – Tamanho médio estimado dos cristalitos de β -SiC presentes nos materiais cerâmicos obtidos a 1500°C em diferentes tempos de tratamento térmico, considerando a difração em 35,5° (2 θ) referente ao plano (111).	48
Tabela 5 – Regiões de deslocamento químico (δ em ppm) dos diferentes sítios de Si verificados por ²⁹ Si MAS NMR nas amostras obtidas.....	49
Tabela 6 – Porcentagem das unidades de Si obtida pela integração das curvas sob os sinais nos espectros de ²⁹ Si MAS NMR.....	51
Tabela 7 – Composição elementar e fórmula empírica dos vidros e cerâmicas obtidos a 1000 e 1500°C, respectivamente	53
Tabela 8 – Dados extraídos dos espectros Raman para posições das bandas D e G, largura a meia altura das bandas ($\Delta\nu_D$ e $\Delta\nu_G$), razão I(D)/I(G) e tamanho dos <i>clusters</i> de carbono (L_c) para os vidros e cerâmicas	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carvão ativado
CC1, CC2	PMS/DVB com 3% em massa de carvão ativado nas razões molares 80:20 e 20:80, respectivamente
C1, C2	PMS/DVB com 1% em massa de carvão ativado nas razões molares 80:20 e 20:80, respectivamente
C _{livre}	Carbono residual ou livre
c-SiO ₂	Sílica cristobalita
CVD	Deposição química a vapor
XRD	Difração de raios X
DVB	Divinilbenzeno
D ₄ Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
E _a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
FT-IR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
MDES	Metildietoxissilano
MTES	Metiltrietoxissilano
MWCNT	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
PDC	Cerâmicas derivadas de polímeros
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PH1, PH2	PMS/DVB nas razões molares 80:20 e 20:80, respectivamente
PMS	Poli(metilsiloxano)
MAS NMR	Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico
SiOC, SiO _x C _y	Oxcarbeto de silício
TEOS	Trietoxissilano
TGA	Análise termogravimétrica
T _{máx}	Temperatura na taxa máxima de degradação
VS	Mecanismo vapor-sólido
β-SiC	Carbeto de silício, fase β

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	COMPÓSITOS	16
2.2	POLISSILOXANOS COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO	16
2.3	OXICARBETO DE SILÍCIO RICO EM CARBONO	20
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVO GERAL.....	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1	MATERIAIS DE PARTIDA	27
4.2	SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E PRECURSORES COMPÓSITOS	27
4.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS.....	28
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	28
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.4.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	29
4.4.3	Difração de Raios X (XRD)	29
4.4.4	Espectroscopia Raman	30
4.4.5	Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	30
4.4.6	Análise Elementar	31
4.4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	31
4.4.8	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	32
4.4.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E PRECURSORES COMPÓSITOS	33
5.2	ESTABILIDADE TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E PRECURSORES COMPÓSITOS	36

5.3	INVESTIGAÇÃO CINÉTICA DOS PROCESSOS TÉRMICOS DE FORMAÇÃO DE OXICARBETO DE SILÍCIO	41
5.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM CARVÃO ATIVADO	44
5.5	AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM CARVÃO ATIVADO.....	58
6	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A pirólise controlada de precursores poliméricos é um método que tem sido amplamente aplicado na produção de cerâmicas devido às suas vantagens sobre o método convencional de reações no estado sólido.¹ As principais vantagens incluem as temperaturas de processamento relativamente mais baixas, estrutura final com maior homogeneidade, maior pureza e a possibilidade de obtenção de materiais em diferentes formatos, ampliando assim as aplicações dos materiais obtidos por este método.

A produção de cerâmicas derivadas de polímeros (PDC) consiste em três etapas principais: polimerização, reticulação (*cross-linking*) e tratamento térmico em atmosfera inerte ou reativa.^{2,3} Primeiramente, há a produção do polímero precursor a partir de monômeros ou oligômeros, sendo que essa etapa pode ser eliminada ao empregar um polímero obtido comercialmente como material de partida. Na sequência, os polímeros são submetidos a um processo de moldagem e cura para a formação da rede pré-cerâmica reticulada e, por fim, a estrutura vítrea ou cerâmica é formada após o tratamento térmico.

Durante o tratamento térmico, a transformação orgânica-inorgânica usualmente ocorre entre 400 e 800°C, obtendo-se um material vítreo ao final dessa transição. A partir de 1200°C normalmente ocorre uma etapa de cristalização, sendo que a microestrutura desenvolvida no produto final pode ser diversificada, visto que está associada com a composição e natureza química do precursor polimérico.⁴ Assim, entre as vantagens dessa rota de processamento está a formação de estruturas complexas, como a coexistência de fases não cristalinas, nanocristalinas e também de natureza condutora, como a fase dispersa de carbono.⁵

Os polímeros organossilanos são precursores muito empregados para obter cerâmicas a base de silício, podendo-se obter a partir deles cerâmicas tais como oxicarbeto de silício (SiOC), carbeto de silício (SiC), nitreto de silício (Si₃N₄), carbonitreto de silício (SiCN), oxicarbeto de silício-boro (SiBOC), entre outras.⁶⁻¹² Na obtenção de SiOC geralmente são empregados poli(organossiloxanos), uma classe de polímeros de silício com cadeia principal inorgânica constituída por ligações Si-O-Si e grupos laterais orgânicos ou hidrogênio.¹³

A estrutura do oxicarbeto de silício é caracterizada pela distribuição aleatória de sítios de silício tetraédricos ligados a átomos de carbono e/ou oxigênio e uma

fase de carbono dispersa (C_{livre}), originada da degradação incompleta de grupos orgânicos presentes nos precursores poliméricos.

Quando as PDC começaram a serem investigadas na década de 80,^{14,15} a formação da fase de C_{livre} , incluindo a quantidade, distribuição e mecanismo de crescimento não era o objetivo principal dos pesquisadores. A presença dessa fase de carbono era considerada prejudicial, pois o C_{livre} promovia redução da estabilidade térmica,¹⁶ resistência à oxidação¹⁷ e à fratura do material final.¹⁸

Apesar da presença da fase de C_{livre} ser desvantajosa para algumas características, tem-se interesse nessa fase devido à sua participação na produção de carbetos de silício (SiC) a partir da redução carbotérmica da sílica.^{19,20} O SiC é um dos materiais cerâmicos estruturais mais promissores para aplicações em altas temperaturas, para aquelas que requerem elevado desempenho mecânico, além de apresentar natureza semicondutora.^{21,22} SiC de elevada pureza pode ser produzido diretamente pela pirólise de polissilanos em atmosfera inerte. Entretanto, devido ao elevado custo destes precursores de silício, a indução desta fase em compósitos cerâmicos a partir de diferentes precursores e/ou métodos de síntese é uma alternativa desejável para a produção destes materiais.

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi preparar compósitos vítreos e cerâmicos de SiOC ricos em carbono, pela pirólise de precursores poliméricos híbridos derivados de poli(metilsiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), empregando carvão ativado como fonte adicional de carbono. A evolução polímero-cerâmica foi investigada, assim como o efeito dos parâmetros de temperatura de pirólise, proporção dos precursores PMS e DVB e adição de carvão ativado na obtenção dos materiais resultantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Compósitos são definidos como materiais constituídos por dois ou mais componentes ou fases distintas (não gasosas) separadas por uma interface, onde pelo menos uma fase é contínua,²³ contudo, nem todo material com essa característica pode ser considerado como tal. Para completar o conceito desses materiais, o compósito obtido deve possuir propriedades diferentes ou melhores do que aquelas de seus constituintes originais e o compósito manufacturado deve ser obtido pela mistura dos componentes por diferentes meios.²⁴

Os componentes do material que estão em maior e menor quantidade denominam-se, respectivamente, de fase contínua (matriz) e fase dispersa (carga). Os compósitos podem ser classificados de acordo com a natureza de sua matriz, podendo ela ser polimérica, metálica, de cimento, carbono ou cerâmica.²⁵ Dentre estas classes, compósitos de matriz cerâmica se destacam devido às suas elevadas propriedades mecânica e térmica, além de serem leves e apresentarem resistência química quando comparados a metais e ligas metálicas.²⁶

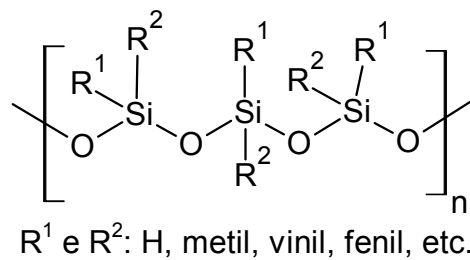
Com relação à carga adicionada, a mesma pode ser inerte ou reativa, sendo que a primeira é empregada para facilitar a moldagem do material assim como reduzir o custo do produto final, não reagindo com a matriz durante a produção do material.²⁷ A segunda é utilizada com intuito de melhorar as propriedades do material, como propriedades térmicas e mecânicas, por exemplo, estando normalmente envolvida em reações durante a produção.²⁷ Além das vantagens mencionadas, o emprego dessas cargas resulta na redução da contração volumétrica, porosidade e surgimento de trincas no material após o processamento.^{28,29}

2.2 POLISSILOXANOS COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO

Os polissiloxanos são polímeros de silício cuja cadeia principal inorgânica é constituída de ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos laterais, R¹ e R² (Figura 1). Os grupos laterais podem ser átomos de H ou grupos orgânicos, sendo que, tanto para os polissiloxanos quanto para outros polímeros de silício, a modificação desses

grupos altera as propriedades dos polímeros, como estabilidade química, térmica, reológica e solubilidade.¹³ A estabilidade térmica, por exemplo, é influenciada pelo tipo de grupo orgânico ligado ao esqueleto do polímero. O aumento da proporção de grupos fenil em relação a grupos metil em polissiloxanos promove a diminuição do rendimento cerâmico e estabilidade térmica do polímero.³¹

Figura 1 – Estrutural geral de um polissiloxano.



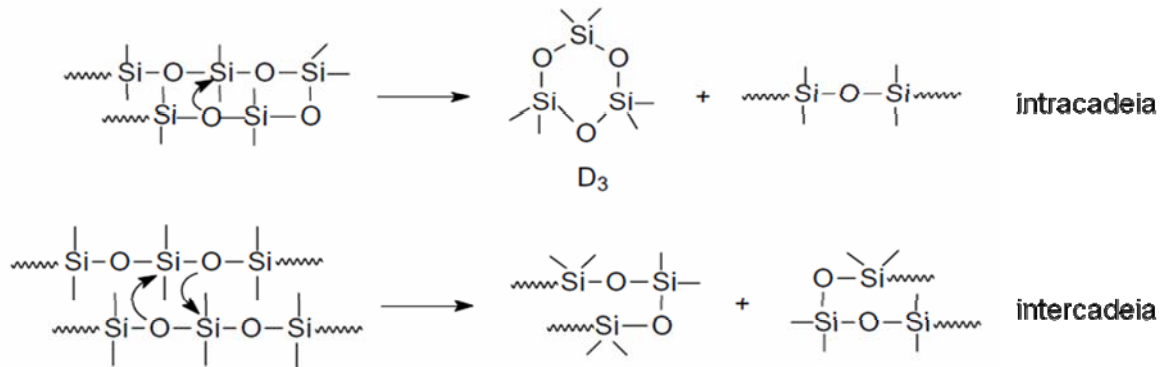
Esses polímeros são obtidos por reações de hidrólise seguida por policondensação dos correspondentes cloro- ou alcoxissilanos e apresentam uma grande variedade de derivados disponíveis comercialmente, além de serem geralmente baratos.^{13,32,33} Esses polímeros são também conhecidos como siliconas e apresentaram excelentes propriedades dielétricas, hidrofóbicas e baixa tensão superficial, além de baixa temperatura de transição vítrea, característica que permite que esses polímeros se mantenham líquidos em uma ampla faixa de temperatura.³⁴⁻

36

Além disso, os polissiloxanos apresentam excelentes propriedades térmicas, geralmente exibindo maior estabilidade térmica do que polímeros orgânicos. Essa característica se deve à maior energia da ligação Si-O (450 kJ mol^{-1})^{37,38} em relação à ligação C-C (348 kJ mol^{-1})³⁹ encontrada nos polímeros orgânicos.^{34,40}

Quando adequadamente reticulados, os polissiloxanos resultam em materiais finais com elevada estabilidade térmica e rendimento cerâmico.^{13,41} A reticulação previne rearranjos inter ou intracadeias das cadeias de polímeros lineares que ocorrem durante a pirólise, minimizando assim a produção e eliminação de moléculas de baixa massa molar, frequentemente detectadas no processo de degradação de polissiloxanos lineares (Figura 2).^{16,42}

Figura 2 – Mecanismo de despolimerização para polissiloxanos lineares a partir dos rearranjos intra e intercadeias.⁴²



Além disso, determinadas rotas de reticulação, consideradas simples e de custo relativamente baixo possibilitam a menor formação de trincas e contração no material, características comumente verificadas na obtenção de polímeros pelo processo sol-gel, pelo fato de serem liberadas estruturas voláteis durante as reações típicas deste processo.^{43,44}

A reticulação de cadeias de polissiloxanos por meio da hidrossililação tem sido amplamente empregada,^{4,45,46} pois além das características mencionadas, exibe como principal vantagem ausência de subprodutos ao final da reação, uma vez que envolve uma simples reação de adição.⁴⁷

A reação de hidrossililação se baseia na adição da ligação Si-H do polissiloxano a um grupo insaturado C=C, este pertencente a uma silicona ou molécula orgânica. Essa adição pode ocorrer em duas posições distintas, promovendo a possível formação dos produtos α e β , de acordo com a posição de inserção da ligação Si-H em relação ao carbono do grupo vinílico,⁴ como visto na Figura 3. A reação de hidrossililação de olefinas com catalisadores de Pt segue geralmente a adição anti-Markovnikov, levando à formação do aduto β como produto majoritário.⁴⁸

O mecanismo mais aceito para descrever a reação de hidrossililação é aquele proposto por Chalk e Harrod,⁴⁹ o qual compreende como etapas básicas uma adição oxidativa e eliminação redutiva, com mudança redox ($0 \leftrightarrow II$ e $II \leftrightarrow IV$) para a Pt.^{48,50} Como observado na Figura 4, primeiramente ocorre a formação de um complexo entre a ligação dupla da olefina e o complexo de Pt e, na sequência, há a adição do hidrossilano (adição oxidativa) ao complexo formado. A seguir, ocorre a migração do

hidreto com a inserção do alceno na ligação Pt–H. Por fim, há a eliminação do produto e regeneração do catalisador.

Figura 3 – Esquema da reação de hidrossililação, ilustrando a formação possível dos produtos α e β de acordo com a posição de inserção da ligação Si–H em relação ao carbono do grupo vinílico.⁴

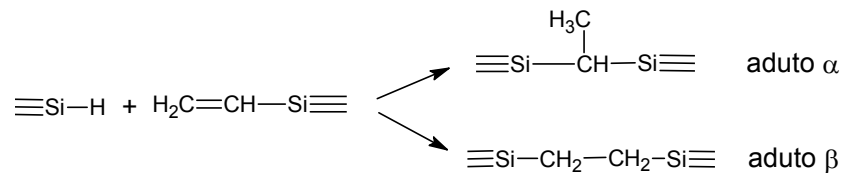
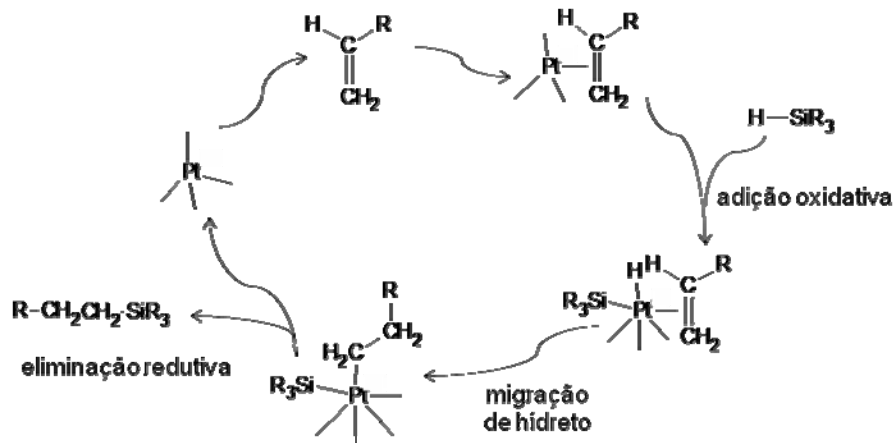


Figura 4 – Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.⁴⁴



Há ainda outro mecanismo conhecido como Chalk-Harrod modificado, no qual a Pt é primeiramente ativada pelo hidrossilano e o alceno é posteriormente inserido na ligação Pt–Si.^{48,51,52} Entretanto, estudos energéticos teóricos mostram que o mecanismo Chalk-Harrod é mais favorável que o mecanismo modificado devido à menor energia de ativação da etapa determinante de velocidade (inserção da ligação C=C na ligação Pt–H e Pt–Si, respectivamente).^{50,53}

A reticulação para produção das redes poliméricas pode ser catalisada por meio da temperatura, entretanto é interessante o emprego de catalisadores, como a platina, em razão da minimização da formação de bolhas com a evolução de oligômeros e, conseqüentemente, maior rendimento cerâmico devido à menor temperatura necessária para a reticulação.^{13,54} Outro fator importante é que o uso de catalisador permite que a reticulação seja finalizada mais efetivamente durante o processo de cura, pós-cura e/ou moldagem do material, antes do tratamento térmico.¹³

2.3 OXICARBETO DE SILÍCIO RICO EM CARBONO

A estrutura do oxicarbeto de silício é caracterizada pela distribuição aleatória de sítios de silício tetraédricos ligados a átomos de carbono e/ou oxigênio, não havendo presença de ligações Si–Si e C–O.^{55,56} Sua fórmula geral é descrita como $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$, onde $0 \leq x \leq 4$, ou simplesmente SiO_xC_y ou SiOC , compreendendo os possíveis sítios SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 , denominados na literatura como unidades Q, T, D, M e C, respectivamente.^{55,57} Além desses sítios, há uma fase de carbono dispersa conhecida como carbono residual ou livre (C_{livre}), a qual promove coloração preta no material final e, desse modo, este é conhecido em inglês como *black glass* (“vidro preto”).

Os vidros de SiOC são caracterizados como uma fase não cristalina resistentes à oxidação e estáveis no estado não cristalino, até aproximadamente 1200°C , sendo então úteis em aplicações até temperaturas próximas a esta.^{43,58} Quando submetido ao tratamento térmico em temperaturas acima de 1200°C , a estrutura dos vidros passa por uma transformação onde ocorre o rearranjo dos sítios de silício – tais como as reações expostas nas Equações (1) a (3).⁵⁹



Com a subsequente liberação de gases SiO e/ou CO , há a separação de fases (representada pela Equação 4¹²) com a cristalização da fase β de carbeto de silício ($\beta\text{-SiC}$), sílica cristobalita (c-SiO_2) e formação de uma fase de carbono (turbostrático).^{5,60}



A cristalização da fase de SiC nesses materiais ocorre por meio da reação de redução carbotérmica – ou reação de carborredução – da sílica pelo carbono contido na fase de C_{livre} , ilustrada na Equação (5).^{19,20}



A fase de C_{livre} é gerada pela degradação incompleta dos grupos orgânicos presentes inicialmente nos precursores poliméricos e sua proporção pode ser controlada através da seleção prévia da estrutura molecular dos precursores, permitindo a produção de SiOC rico ou pobre em carbono residual.^{61,62}

Grupos orgânicos insaturados como fenil, vinil e moléculas orgânicas aromáticas ligadas à cadeia polimérica a base de silício usualmente produz quantidade elevada de C_{livre} , comparada a precursores poliméricos que contém grupos orgânicos saturados.^{16,63} Além disto, polímeros híbridos orgânico-inorgânico com diferentes proporções das fases constituintes também são considerados precursores interessantes para manufatura de SiOC com teores controlados da fase dispersa de C_{livre} .⁶⁴⁻⁶⁶

Neste caso, a escolha de moléculas orgânicas aromáticas como componente orgânico no polímero híbrido pode promover o aumento do teor desta fase dispersa como consequência direta da degradação parcial do anel gerando carbono em diferentes formas estruturais.

Há relatos de que a presença e distribuição da fase de C_{livre} promovem propriedades satisfatórias em materiais não cristalinos derivados de polímeros, tais como resistência à cristalização e oxidação, tenacidade, armazenamento de íons lítio em baterias além de propriedades condutoras elétrica e térmica.^{13,45,66-68}

Sorarù et al.⁵ investigaram a durabilidade química de vidros de SiOC (obtidos a 1000, 1200 e 1400°C) com diferentes teores de carbono em soluções ácidas e básicas, empregando HF e NaOH, respectivamente. Os autores realizaram uma comparação entre os vidros de SiOC obtidos e os vidros de sílica pura e soda-cal, usados como materiais de referência. Os resultados mostraram que os vidros de SiOC são mais resistentes em ambientes fortemente básicos e soluções de HF do que os materiais de referência. Esse comportamento foi justificado pela presença de ligações Si-C na rede, a qual possui menor caráter iônico do que a ligação Si-O e, conseqüentemente, deve ser mais estável quanto a ataques nucleofílicos. Desse modo, o átomo de Si dessa ligação não sofre ataque dos grupos OH^- e F^- em soluções alcalina e de HF, respectivamente.

Os autores observaram que quanto maior a separação de fases (em SiC, SiO_2 e C_{livre}) com a elevação da temperatura, mais facilmente a fase de sílica é lixiviada. Enquanto que, na estrutura de SiOC não cristalina e relativamente homogênea, as ligações de Si-C distribuídas aleatoriamente promovem impedimento químico e

físico ao ataque das ligações Si–O. Da mesma forma que o carbono ligado à estrutura influencia no comportamento dos materiais finais, também exerce influência quando está disponível como fase de C_{livre} . A disposição dessa fase entre os nanocristalitos de SiC inibe o crescimento destes e restringe a decomposição da fase de SiOC. Como o C_{livre} é insolúvel em solução alcalina ou de HF, ele atua como impedimento químico e físico, dificultando a difusão dos íons OH^- e F^- e seus ataques. A acumulação da fase de carbono na superfície devido à dissolução de sítios SiO_4 forma uma barreira entre o material e a solução.

A evolução microestrutural de SiOC têm sido bastante estudada com a finalidade de compreender a organização da fase de carbono livre. Em 2000, Cordelair e Greil⁶⁹ estudaram a evolução estrutural de polissiloxanos a cerâmica. O estudo estrutural de redes poliméricas ricas em carbono revelou que a fase orgânica tende a se organizar de modo que, após a pirólise – mesmo em temperaturas inferiores a 1000 °C – pode favorecer a formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático, a qual depende da concentração dos *clusters* presentes.

Entretanto, redes pobres em carbono, na mesma faixa de temperatura, formaram *clusters* isolados de carbono e, somente após pirólise em temperaturas elevadas (no caso do PMS, a partir de 1400 °C), foi promovida a formação da rede de percolação, porém com menor densidade de rede. A diferença da densidade de rede entre redes poliméricas ricas e pobres em carbono foi observada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e por medidas de condutividade elétrica, sendo constatado que o comportamento semicondutor originou-se da estrutura de *clusters* isolados, enquanto que a rede de percolação de carbono turbostrático promoveu maior condução elétrica. Assim, a cinética de precipitação de carbono e subsequente crescimento dos *clusters* são fatores que governaram o comportamento elétrico de cerâmicas derivadas de precursores poliméricos contendo carbono.

Em 2005, Scarmi et al.⁷⁰ propuseram dois modelos de arranjo estrutural para a distribuição do C_{livre} semelhantes aos verificados por Cordelair e Greil⁶⁹, com a finalidade de explicar o comportamento viscoelástico de SiOC enriquecido com carbono em temperaturas superiores a 1000°C. Um dos modelos se baseia na distribuição de *clusters* isolados de carbono em uma fase contínua de sílica, enquanto o outro modelo consiste numa rede de percolação de camadas de grafite com a fase de sílica encapsulada dentro dessas gaiolas.

O segundo modelo foi o único que explicou o comportamento viscoelástico desses materiais. Ao submeter o material a uma compressão, a rede de grafite se deforma, mantendo os domínios de SiO₂ encapsulados nesta fase. Após a remoção da compressão, a rede retorna à forma original, sem promover deformação permanente no material.

Saha et al.⁷¹ também verificaram a formação de *clusters* de sílica encapsulados em uma rede de percolação de grafite ao produzir SiOC com diferentes teores de carbono. Para fundamentar este modelo, os autores empregaram um modelo de nanodomínios, o qual é constituído de *clusters* de sílica tetraédrica envolvida por uma monocamada de ligações mistas do tipo SiO_{4-x}C_x. Esses domínios ainda são revestidos por uma rede de grafite.

Kleebe e Blum⁶¹ mostraram que após tratamento térmico a 1450°C, SiOC enriquecido com carbono (obtido a partir dos precursores PMS e DVB) obteve comportamento estrutural similar ao verificado no modelo proposto por Scarmi et al.,⁷⁰ neste modelo foi observada a presença de uma rede de percolação de domínios de carbono turbostrático – pelo crescimento e empilhamento das camadas de grafeno – com regiões ricas em SiO₂ encapsuladas nessa rede.

A verificação foi realizada após tratamento da amostra com solução de HF para remoção da fase de SiO₂ e posterior análise microestrutural por meio de HRTEM. Nas imagens de HRTEM foi possível observar pequenos poros originados da lixiviação da sílica e a presença de cristalitos de SiC nas bordas das camadas de grafeno. Essa cristalização é possível pois, na região das bordas, os átomos de carbono estão ligados a átomos de silício formando sítios de SiO_{4-x}C_x, os quais resultam na formação de cristalitos de SiC pela redução carbotérmica da sílica.

Uma aplicação de SiOC rico em carbono de destaque na atualidade é o seu emprego como eletrodos negativos para baterias de íons lítio. Além da condutividade promovida pela rede de Csp² formada, o C_{livre} tem sido considerado como um sítio ativo para o armazenamento dos íons Li nas baterias.⁶³⁻⁶⁵

Dibandjo e colaboradores⁴⁵ estudaram tal comportamento eletroquímico em cerâmicas densas e porosas de SiCO derivadas de polissiloxanos contendo diferentes teores de carbono no precursor cerâmico, com intuito de avaliar o efeito da porosidade na capacidade de armazenamento destes materiais.

Os estudos revelaram que elevada quantidade de íons lítio foi armazenada reversivelmente na fase de carbono presente na estrutura do SiCO quando

comparado ao grafite comercial. Esta capacidade de armazenamento está relacionada às dimensões nanométricas dos *clusters* de carbono, os quais podem armazenar íons lítio nos espaços intersticiais da estrutura do carbono grafite, assim como nas bordas das camadas de grafeno formadas com o tratamento térmico. As cerâmicas porosas revelaram melhor desempenho eletroquímico do que as cerâmicas densas. A remoção parcial da sílica com HF na produção das cerâmicas porosas resultou em uma estrutura final com menor rigidez, diminuindo assim a restrição quanto aos processos de expansão e contração dos nanocristais de carbono (já que há a redução das tensões na fase de carbono) durante o ciclo eletroquímico.

A produção de compósitos com a inserção de fontes de carbono, tais como fibras de C, com a finalidade do aprimoramento de propriedades mecânicas tem sido estudada.⁷² Xu et al.⁷³ estudaram SiOC reforçado com fibras de carbono em diferentes temperaturas. De 1200 a 1400°C, não houve alteração nas propriedades mecânicas (com resistência à flexão e módulo de flexibilidade em torno de 310 MPa e 78 GPa, respectivamente). Com temperatura de pirólise acima de 1500°C, ambos os parâmetros diminuíram devido à degradação da matriz.

Entretanto, Segatelli et al.⁷⁴ empregaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas com intuito de avaliar as diferenças estruturais e morfológicas, promovidas por esta fase de carbono, em cerâmicas de SiOC. A adição dos nanotubos levou à cristalização mais efetiva das fases de sílica cristobalita e β -SiC, além de alterar a morfologia das cerâmicas com a presença de partículas globulares. Adicionalmente, a presença de nanotubos resultou na diminuição da resistência à oxidação do material.

A inserção de outras fontes de carbono como cargas reativas em materiais cerâmicos também é interessante devido à sua contribuição para a produção de SiC, por meio da reação de redução carbotérmica da sílica (Equação 5).^{19,75} O carvão ativado possui elevada capacidade adsortiva devido à sua alta área superficial – que pode chegar a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ⁷⁶ – e, assim, é amplamente empregado na adsorção de íons metálicos e moléculas orgânicas como, por exemplo, íon Pb^{2+} , benzeno e tolueno.^{77,78}

Desse modo, este trabalho teve como intuito o emprego de carvão ativado como fonte adicional de carbono nas cerâmicas SiOC derivadas de polissiloxano e divinilbenzeno. Avaliou-se o efeito desta fase de elevada área superficial na

formação de SiC, assim como na evolução microestrutural da fase de C_{livre} com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar compósitos vítreos e cerâmicos baseados em SiOC contendo diferentes proporções de carvão ativado como fonte adicional de carbono, com relação à evolução estrutural da fase dispersa de carbono e à reação de redução carbotérmica da sílica (carborredução).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter materiais vítreos e cerâmicos derivados de polímeros híbridos orgânico-inorgânico constituídos de poli(metilsiloxano) e divinilbenzeno, PMS/DVB, nas razões molares 80:20 e 20:80, com enfoque na correlação entre a composição dos polímeros precursores e a da cerâmica resultante.

Investigar a influência de carvão ativado, previamente incorporado nos precursores poliméricos descritos acima (formando compósitos poliméricos), na evolução estrutural da fase dispersa de carbono (C_{free}) durante o processo de tratamento térmico nas temperaturas de 1000°C, 1300°C e 1500°C. Adicionalmente, avaliar a possibilidade desta fase de carvão ativado participar da reação de carborredução, em temperaturas superiores a 1200°C.

Caracterizar os precursores poliméricos e os respectivos compósitos cerâmicos utilizando-se as técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopias vibracional no infravermelho e Raman, difratometria de raios X, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão de alta resolução e análise elementar dos teores de C, O e Si.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

A silicona utilizada neste trabalho foi o poli(metilsiloxano) (PMS, $[\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$, $M_n=1700-3200 \text{ g mol}^{-1}$) e divinilbenzeno (DVB), empregado como componente orgânico e agente de reticulação das cadeias de PMS para a formação do precursor polimérico híbrido. Carvão ativado Norit® (CA) e solução do complexo 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0), $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em poli(dimetilsiloxano) com terminações contendo grupos vinil foram respectivamente empregados como fase extra de carbono no precursor e catalisador da reação entre PMS e DVB. Todos os reagentes foram adquiridos pela Sigma-Aldrich.

4.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E PRECURSORES COMPÓSITOS

A rede polimérica híbrida foi obtida por reação de hidrossililação entre PMS e DVB catalisada pelo complexo de Pt(0), com ou sem adição de carvão ativado nas proporções de 1 ou 3% em massa. Os precursores poliméricos foram produzidos em seis composições diferentes como é apresentado na Tabela 1. As proporções dos precursores PMS e DVB foram escolhidas para gerar redes com diferentes quantidades de pontos de reticulação, constituídos de carbono aromático na estrutura, e seguem a relação da razão molar Si-H:C=C.

Tabela 1 – Composição das redes poliméricas PMS/DVB e PMS/DVB/carvão.

Amostras	Proporção molar dos precursores		Carvão ativado (% em massa)
	PMS	DVB	
PH1	80	20	-
C1	80	20	1
CC1	80	20	3
PH2	20	80	-
C2	20	80	1
CC2	20	80	3

A produção dos polímeros ocorreu com a mistura inicial de DVB com o catalisador de platina (cerca de 10 ppm em relação à massa de PMS) sob agitação

magnética por ~10 min. Com a solução mantida a 0°C e sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se lentamente PMS e a solução resultante foi submetida à agitação por 25 min até que o ponto de gel fosse atingido, sendo este detectado pelo aumento visível da viscosidade. A solução viscosa foi vertida em moldes circulares de Teflon (3 x 1 x 0,5) cm e os produtos finais foram curados durante 40 h a temperatura ambiente e, na sequência, submetidos ao processo de pós-cura a 100°C por 8 h. Os compósitos foram preparados pelo mesmo procedimento, com a adição de 1 ou 3% em massa de CA após a adição de PMS, seguida de agitação mecânica até o ponto de gel. A solução viscosa obtida foi vertida em molde de aço inox com barras de (0,6 x 0,8 x 12) cm e, posteriormente, compactada em uma prensa hidráulica (MA098/A, Marconi Equipamentos) a 8 MPa e 100°C por 2 h, condição esta de tempo e temperatura que não se diferencia para da condição aplicada no preparo dos precursores poliméricos híbridos.

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS

Os correspondentes materiais vítreos e cerâmicos foram obtidos a partir da pirólise controlada dos precursores poliméricos em um forno contendo um tubo de alumina adaptado (EDG10P-S) sob fluxo de argônio (aproximadamente 20 mL min⁻¹). Para o processo de pirólise empregou-se taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C min⁻¹ e isoterma de 60 min na temperatura final, sendo esta igual a 1000°C para materiais vítreos e 1300 e 1500°C para as cerâmicas. Para avaliar o efeito do tempo de tratamento térmico nas características finais dos materiais, foram produzidas cerâmicas com 3 h de isoterma na temperatura de 1500°C.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e o rendimento cerâmico dos precursores poliméricos foram avaliados em um analisador termogravimétrico (TGA, 4000, Perkin Elmer), com faixa de temperatura de 25 a 900°C e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, sob fluxo de 20 mL min⁻¹ de gás nitrogênio. As medidas termogravimétricas foram realizadas empregando-se 14 a 15 mg de amostra. Para o estudo cinético ainda

foram realizadas análises com diferentes razões de aquecimento de 2, 5 e 10°C min⁻¹ nas mesmas condições citadas anteriormente. Por fim, para avaliar a estabilidade térmica e rendimento cerâmico em condições oxidantes, foi realizado um experimento com faixa de temperatura de 25 a 900°C e razão de aquecimento de 20 C min⁻¹, sob fluxo de 20 mL min⁻¹ de ar sintético, seguido por uma etapa isotérmica de 120 min na temperatura final.

4.4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros IR foram registrados em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier IR Prestige-21, Shimadzu. Os espectros foram obtidos empregando o método convencional de pastilhas de KBr para amostras sólidas (precursores poliméricos, vidros e cerâmicas) e para os precursores líquidos PMS e DVB utilizou-se o acessório de ATR (ZnSe 45 graus, Shimadzu). O primeiro método foi operado no modo de absorção entre 4000 e 400 cm⁻¹, enquanto que o último operou-se na faixa de 4000 a 700 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ para ambos os métodos.

4.4.3 Difração de Raios X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Rigaku (modelo Ultima IV), operando a 40 kV e 20 mA, com radiação CuK α ($\lambda=0,154$ nm). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5 a 80° (2 θ), com passo angular de 0,02° (2 θ) a cada 10 segundos. Para os materiais cerâmicos, foi estimado o tamanho médio dos cristalitos de β -SiC (t) segundo a equação de Scherrer⁷⁹ (Equação 6), utilizando o pico de difração em 35,5° (2 θ).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação, B a largura a meia altura do pico medida em radianos e θ_B a metade do valor do ângulo 2 θ_B no qual ocorre a intensidade máxima do pico.

4.4.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro (Horiba, modelo LabRAM HR) acoplado a um microscópio óptico OLYMPUS (modelo BX41). Para excitação foi usado um laser de Ar em 514,5 nm e as amostras foram medidas na forma de pó. O tamanho médio dos *clusters* de carbono (L_c) foi determinado segundo a Equação 7, a qual é descrita pelo modelo de Ferrari e Robertson⁸⁰ para sistemas contendo domínios de carbono desordenado.

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_c^2 \quad (7)$$

Sendo L_c o comprimento do domínio de carbono (*clusters* de carbono) ao longo do plano dos anéis aromáticos (tamanho lateral). C um coeficiente que depende do comprimento de onda da radiação monocromática λ (laser). I a intensidade de cada banda. Para determinar os valores de I , os espectros foram ajustados matematicamente empregando-se o modelo Lorentziano.⁸⁰ Para o laser de íons Ar com $\lambda = 514,5$ nm, C é igual a $0,0055 \text{ \AA}^2$.

4.4.5 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de NMR foram registrados utilizando-se a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), $54,74^\circ$. Espectros de ^{29}Si MAS NMR foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III – 400 MHz, operando a 79,49 MHz para o núcleo de ^{29}Si . As análises foram adquiridas empregando-se o método de desacoplamento de alta potência (HPDEC). Os espectros foram adquiridos com tempo de espera de 30 s, tempo de aquisição de 36,8640 ms e pulso de 90° . Como referência de deslocamento químico foi empregada sílica pura (aproximadamente -100 ppm em relação ao tetrametilsilano). A verificação de todos os sítios de Si, assim como a porcentagem dos mesmos, foi realizada após tratamento matemático dos espectros, empregando-se as funções mistas Gaussiana-Lorentziana por meio do *software* ACD/NMR.

4.4.6 Análise Elementar

Os teores de carbono nos vidros e cerâmicas foram analisados em um analisador elementar Perkin-Elmer Series II (Elemental Analyzer 2400 CHN, USA). Na análise, 1,000 mg de amostra foi levada à combustão a 925°C em gás oxigênio puro e a formação de CO₂ foi detectada por um detector de condutividade térmica Perkin Elmer USA 2011.

Para a determinação dos teores de Si, as amostras foram inicialmente digeridas em um forno micro-ondas Milestone (Ethos one), com 28 minutos de rampa de aquecimento até a temperatura de 230°C, na qual houve uma etapa isotérmica de 20 minutos. Foram digeridas 60 mg de amostra, empregando-se a mistura dos ácidos HF, HNO₃ e H₂SO₄ nas quantidades de 6, 4 e 4 mL, respectivamente, de acordo com procedimento já proposto na literatura.⁸¹

As amostras digeridas foram submetidas ao procedimento proposto na literatura por Rodrigues e Santana,⁸² com pequenas modificações. No procedimento, o teor de Si é determinado em um espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer (Lambda 25) a partir de sua complexação com molibdato de amônio. As medidas foram realizadas no comprimento de onda de 790 nm, o qual foi determinado após a varredura de um padrão de silício. A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução padrão de Si a 1000 mg L⁻¹, com faixa de trabalho de 2,0 a 4,0 mg L⁻¹, resultando na seguinte equação da reta: $Abs=0,2823[Si] - 0,4035$ e $R=0,9989$. O teor de oxigênio foi estimado por diferença dos teores de silício e carbono.

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia da superfície de fratura dos materiais vítreos e cerâmicos foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 200) com tensão de aceleração de 30 kV. As amostras foram fraturadas com o auxílio de um pistilo. Previamente às análises, as amostras fraturadas foram recobertas com uma camada fina de ouro, empregando-se um metalizador Bal-Tec Sputter Coater (SCD 050).

4.4.8 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise de composição elementar foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 200) com tensão de aceleração de 20 kV. O detector é posicionado para capturar os sinais de raios X emitidos da amostra após interação com o feixe eletrônico. As amostras foram fraturadas com o auxílio de um pistilo e a superfície exposta foi colocada em porta-amostra padrão. Na sequência, as amostras foram analisadas, sem o emprego de recobrimento de carbono ou de ouro.

4.4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

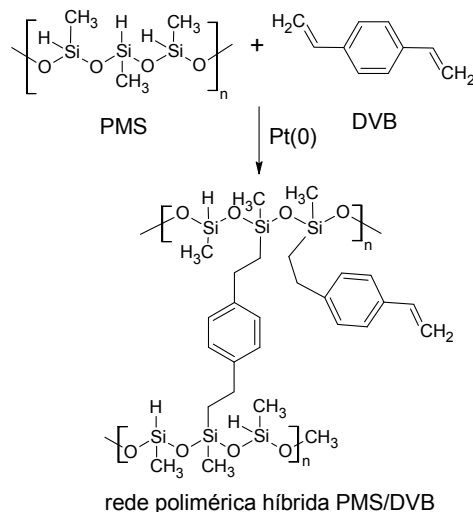
A análise morfológica dos materiais e das nanoestruturas formadas após o processo de pirólise também foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 3010 utilizando-se uma tensão de aceleração de 300 kV, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A preparação das amostras consistiu na dispersão de pequena quantidade de amostra finamente pulverizada em 5-10 mL de etanol e, posteriormente, foram submetidas ao banho de ultrassom por 20 min. Após este procedimento, a solução ficou em repouso para a decantação das partículas maiores. Retirou-se uma alíquota da solução superior mais diluída e pingou-se uma gota dessa solução diretamente em porta-amostra padrão, constituído de uma telinha de cobre recoberta com filme de carbono. Após a evaporação do solvente, realizou-se a análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E PRECURSORES COMPÓSITOS

A reação de hidrossililação catalisada pelo complexo de Pt(0) entre PMS e DVB basicamente envolve a adição da ligação Si-H (PMS) ao grupo insaturado H₂C=CH (DVB), resultando em cadeias de PMS reticuladas pela formação de ligações 1,4-dietilfenileno que atuam como pontes entre as cadeias da silicona, como representado na Figura 5.

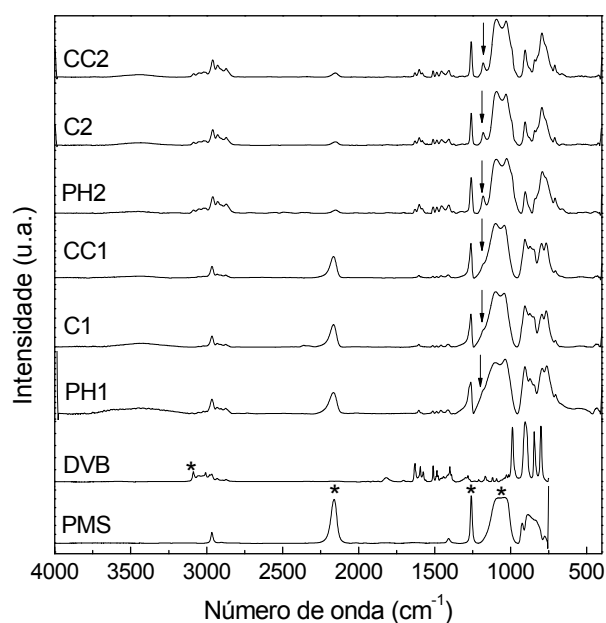
Figura 5 – Esquema da reação de hidrossililação entre PMS e DVB dando origem a rede polimérica híbrida PMS/DVB.



A fim de avaliar a efetividade da reação de hidrossililação, os polímeros e compósitos híbridos – PMS/DVB e PMS/DVB/C, respectivamente – foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR) e comparados aos espectros dos precursores de síntese PMS e DVB, como apresentado na Figura 6. Foi verificado que, após a reação, os polímeros e compósitos conservaram as bandas características dos precursores DVB e PMS, porém com menor intensidade. As principais bandas incluem uma absorção pouco intensa em $\sim 3055 \text{ cm}^{-1}$, referente ao $\nu\text{C-H}$ (C=C) do DVB e, com relação ao PMS, tem-se uma banda larga e intensa em $\sim 1080\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ referente ao $\nu\text{Si-O-Si}$, uma banda definida em $\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao $\nu\text{Si-H}$ e uma banda estreita e

definida em $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ atribuída a δCH_3 do grupo Si-CH_3 , conforme destacado nos espectros.^{83,84}

Figura 6 – Espectros FT-IR dos polímeros PH1 e PH2, compósitos híbridos C1, CC1, C2 e CC2 e dos precursores empregados na síntese (PMS e DVB), para comparação.



Nos polímeros e compósitos, o aparecimento de uma banda em $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$, associada ao $\nu\text{Si-CH}_2$,⁸³ refere-se à ligação $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenil}$ formada durante a reação de hidrossililação. Entretanto, essa banda somente é distinta para as amostras PH2, C2 e CC2, enquanto que para PH1, C1 e CC1, a banda é observada somente após a deconvolução da região $1080\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Si-O-Si}$), uma vez que a banda referida aparece como um ombro no lado esquerdo desta absorção. A deconvolução dessas bandas para as amostras PH1, C1 e CC1 é exibida na Figura 7.

Além dessas observações, a evolução da reação de hidrossililação foi avaliada pela relação comparativa entre as absorções das bandas $\nu\text{Si-H}$ (2160 cm^{-1}) e δCH_3 (Si-CH_3) (1260 cm^{-1}), visto que a ligação Si-CH_3 é completamente inativa durante a reação. Ao comparar a razão de intensidade Si-H/Si-CH_3 do PMS puro, o qual possui 100% de ligações disponíveis, com a das redes poliméricas, a redução dessa razão indica o consumo de ligações Si-H durante a reação. A intensidade relativa das bandas $\nu\text{Si-H}$ e δCH_3 para PMS e amostras estão expostas na Tabela 2.

Figura 7 – Espectros FT-IR originais, ajustados e após tratamento matemático empregando-se o ajuste Gaussiano para as amostras PH1, C1 e CC1.

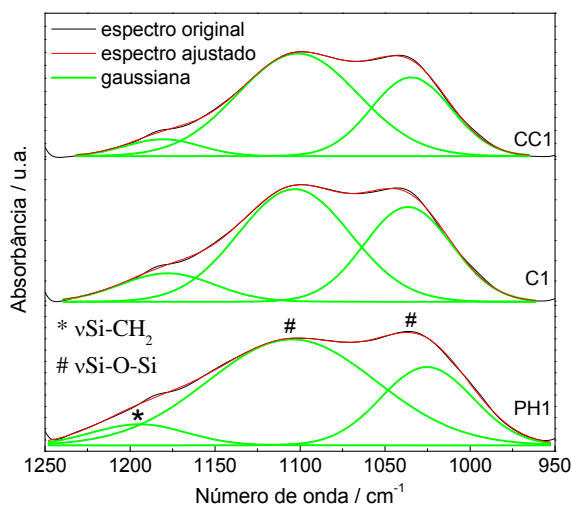


Tabela 2 – Intensidade relativa (Abs.) das bandas ν Si-H e δ CH₃ (Si-CH₃) e a razão da intensidade Si-H/Si-CH₃ do PMS e dos precursores poliméricos híbridos e compósitos.

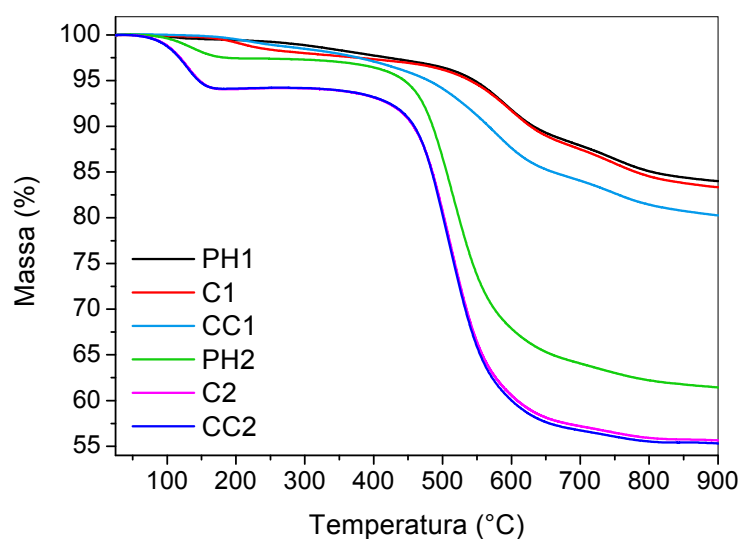
Amostra	Intensidade das bandas (Abs.)		Razão de intensidade Si-H/Si-CH ₃
	Si-H	δ CH ₃ (Si-CH ₃)	
PMS	1,23	1,34	0,92
PH1	0,37	0,56	0,66
C1	0,23	0,34	0,68
CC1	0,32	0,51	0,63
PH2	0,03	0,40	0,08
C2	0,03	0,31	0,10
CC2	0,03	0,29	0,10

Todas as amostras apresentaram razões menores que a razão encontrada para o PMS, confirmando que a reação ocorreu com sucesso. Os valores dessa razão são maiores para a composição 80:20 (PMS:DVB) do que para a composição oposta. Essa diferença ocorre devido à maior proporção de PMS nas amostras PH1, C1 e CC1, em oposição ao baixo teor de PMS nas amostras PH2, C2 e CC2. A presença de carvão no meio reacional não promoveu diferença nos valores da razão quando comparado os compósitos aos seus respectivos materiais poliméricos híbridos (PH1 e PH2), inferindo-se que o mesmo não ocasionou alteração no rendimento da reação.

5.2 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS E PRECURSORES COMPÓSITOS

A estabilidade térmica dos polímeros e compósitos híbridos foi avaliada por análise termogravimétrica e as curvas resultantes dos materiais estão expostas na Figura 8. Os rendimentos cerâmicos das amostras PH1, C1, CC1, PH2, C2 e CC2 a 900°C foram, respectivamente, 84, 83, 80, 61, 56 e 55 %, averiguando-se que as amostras da composição 80:20 (PMS:DVB) possuíram maior rendimento cerâmico que as redes poliméricas da composição oposta. Esse resultado era esperado visto que as amostras PH1, C1 e CC1 possuem maior quantidade do componente inorgânico (PMS) considerando-se que polissiloxanos são estáveis termicamente devido à elevada energia das ligações Si–O (450 kJ mol^{-1}) e Si–C (325 kJ mol^{-1}).^{37,38}

Figura 8 – Curvas termogravimétricas para as redes poliméricas híbridas PH1, C1, CC1, PH2, C2 e CC2, em atmosfera de nitrogênio.



Outra justificativa para o elevado rendimento cerâmico das amostras com alto teor de PMS é a reticulação adicional que pode ocorrer após a reação de hidrossililação. Na composição 80:20 (PMS:DVB), há um excesso de ligações Si–H em relação a C=C do DVB, de modo que o processo de cura a temperatura ambiente por 40 h e 8 h a 100 °C (para PH1) ou a 100 °C por 2 h durante o processo de prensagem (para C1 e CC1) pode promover reações paralelas como a de acoplamento com eliminação de H₂, conhecida como “*de-hydrogen coupling parallel*”

reactions".⁸⁵ Nessas reações, o catalisador de platina induz uma reação entre o excesso de ligações Si-H e umidade do ambiente produzindo ligações Si-OH que, a partir de reações de condensação posteriores, produzirão ligações Si-O-Si entre as cadeias de PMS, como demonstrado nas Equações (8) a (10):^{86,87}



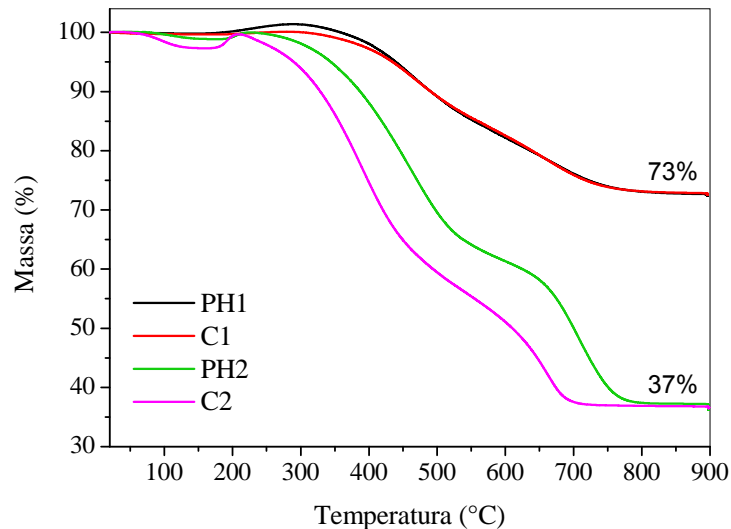
Quanto à presença de carvão ativado na estrutura, verificou-se que a adição de 1% de carvão promoveu diminuição em 1% do rendimento cerâmico comparado a PH1, sem alteração da estabilidade térmica. Este comportamento sugere que o carvão se encontra fisicamente bem aderido à matriz durante a reação de hidrossililação, permanecendo provavelmente encapsulado no interior da mesma. Quando a quantidade é aumentada para 3% de carvão, o rendimento é diminuído em 3% em relação à C1, inferindo-se que, neste ponto, o grau de adesão do carvão em “excesso” à matriz provavelmente foi menor, reduzindo também a estabilidade térmica do material.

Já na matriz rica em DVB, a adição de 1% de carvão (C2) diminuiu o rendimento cerâmico em 5% comparado a PH2, assim como a estabilidade térmica do polímero. Neste caso, o elevado teor do grupo orgânico DVB associado com o menor grau de reticulação do polímero resultou em uma fase dispersa de carvão mais exposta e menos aderida à matriz, justificando a redução de ambos os parâmetros. Como verificado, o aumento da proporção de carvão para 3% provocou diminuição de somente 1% em relação a C2 no rendimento cerâmico e não alterou significativamente a estabilidade térmica, já que o carvão possui inicialmente menor aderência à matriz.

O comportamento do carvão ativado dentro das matrizes foi investigado por experimento termogravimétrico, sob fluxo de ar sintético, como é exposto na Figura 9. As amostras PH1 e C1 não exibiram diferenças na resistência à oxidação, apresentando a mesma estabilidade térmica e massa residual de 73%, entretanto, C2 revelou estabilidade térmica menor do que PH2, apesar de ambas apresentarem massa residual de 37%. Desse modo, esses dois comportamentos distintos do

carvão em matrizes híbridas confirmaram a hipótese de melhor aderência desta fase na matriz 80:20 em relação à composição oposta, na qual ele parece ser mais exposto, como sugerido anteriormente.

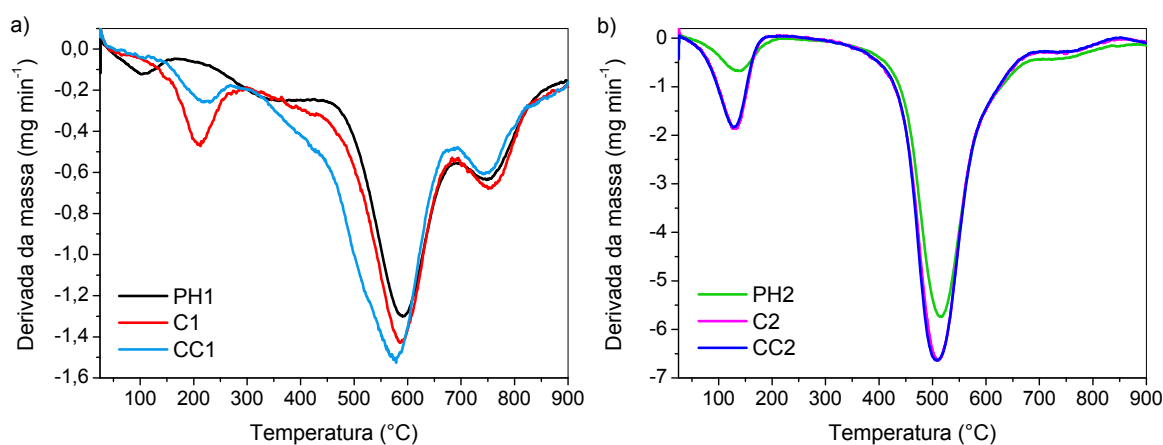
Figura 9 – Curvas termogravimétricas para as redes poliméricas híbridas PH1, C1, PH2 e C2, em atmosfera de ar sintético.



O comportamento isotérmico (não exposto) indicou maior resistência à oxidação para os materiais de SiOC do que esperado, revelando perda de massa abaixo de 3% para todas as amostras durante 120 min em atmosfera de ar sintético. A resistência à oxidação para os SiOC vítreos produzidos nesse estudo foi maior quando comparada a de vidros de SiOC enriquecidos com carbono⁶⁶ e pobre em carbono,⁷⁴ derivados de redes poliméricas PMS/DVB com alto teor de DVB e PMS, respectivamente. Nesses trabalhos, a perda de massa foi respectivamente de aproximadamente 18%, para sistema com 85% m. de DVB e 15% m. PMS com 2h de isoterma, e de 7,5%, para sistema 70:30 (PMS:DVB) com 1h de isoterma.

A Figura 10 ilustra as derivadas das curvas termogravimétricas *versus* temperatura. Como pode ser observado, as matrizes 80:20 e 20:80 (PMS:DVB) apresentaram perfis similares, com basicamente três processos de degradação principais para a primeira composição e dois processos para a segunda.

Figura 10 – Derivadas das curvas termogravimétricas para PH1, C1 e CC1 (a) e PH2, C2 e CC2 (b).

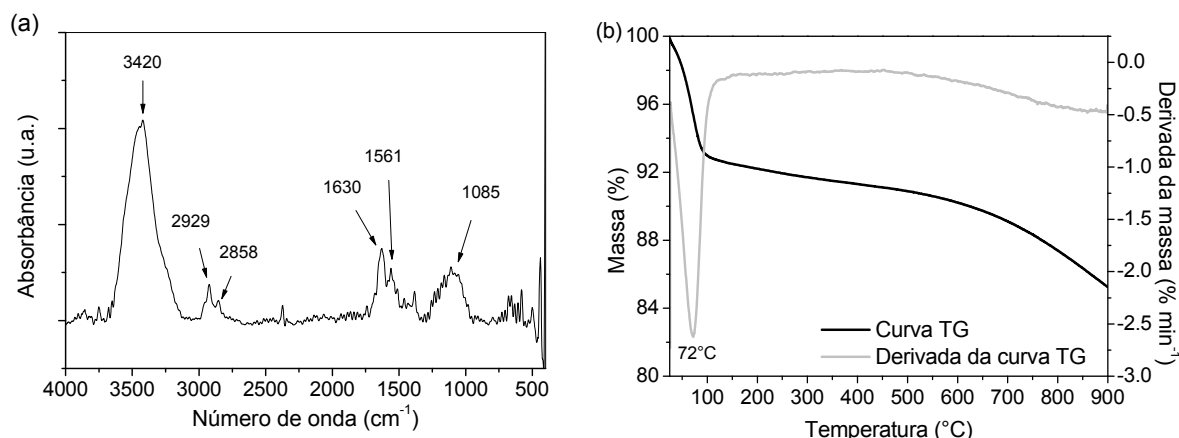


O primeiro processo de degradação de PH1, C1 e CC1 (Figura 10a) ocorreu com temperatura na taxa máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$) em 108, 210 e 223°C, respectivamente. Para PH1, a perda de massa está associada com umidade sorvida no material assim como volatilização de moléculas de DVB oclusas na rede polimérica,^{88,89} enquanto que para C1 e CC1, o deslocamento para temperatura mais alta está relacionado provavelmente com a liberação de compostos orgânicos ancorados na superfície do carvão ativado.

A hipótese da liberação de compostos orgânicos derivados do carvão ativado foi confirmada por análise termogravimétrica (em atmosfera de nitrogênio) e espectroscopia FT-IR, sendo os resultados apresentados na Figura 11. No espectro FT-IR (Figura 11a) foram observadas bandas de absorção referentes aos estiramentos O–H ligado a hidrogênio (3420 cm^{-1}), C–H (2929 e 2858 cm^{-1}) e C=C (1630 e 1561 cm^{-1}).⁹⁰ Além disso, na faixa de $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ são verificadas absorções correspondentes a ligações C–O que podem ser relacionadas com estruturas compostas por grupos álcool ou éter.⁹⁰

A curva termogravimétrica e sua derivada (Figura 11b) exibiram uma etapa de degradação em 72°C, com perda de massa de 7% possivelmente correlacionada com liberação de água. De 100 a 900°C há perda de massa contínua, resultando em perda de 8%. Esta perda de massa lenta e ininterrupta provavelmente está associada com impurezas orgânicas do próprio carvão, como detectado no espectro FT-IR (Figura 11a).

Figura 11 – Espectro FT-IR (a) e curva termogravimétrica (obtida em atmosfera de nitrogênio) e sua derivada (b) do carvão ativado.



A segunda degradação ocorreu com $T_{máx}$ igual a 592, 588 e 577°C (PH1, C1 e CC1, respectivamente) e está associada com a degradação de grupos orgânicos simples como CH₃ e CH₂ derivados da clivagem das ligações Si-C, C-C e C-H dos grupos Si-CH₃ e Si-CH₂-CH₂. Subsequentemente, ocorre a degradação de anéis aromáticos, os quais são mais estáveis termicamente do que esses grupos orgânicos de menores massas molares.^{85,88} Além dos grupos orgânicos, há possível liberação de siloxanos cíclicos.^{38,91}

O processo de degradação final com T_{max} em torno de 750°C corresponde à etapa de mineralização do polímero, na qual normalmente ocorrem reações de redistribuição dos diferentes sítios tetraédricos de silício, resultando consequentemente na formação de oxycarbeto de silício, SiO_xC_y.^{66,89}

Para as amostras com elevada quantidade do componente orgânico (Figura 10b), a primeira degradação foi verificada com $T_{máx}$ em aproximadamente 135°C, a qual se refere à volatilização de moléculas de DVB oclusas na rede polimérica e compostos orgânicos do carvão, como descrito anteriormente.

O segundo processo ocorreu em torno de 512°C ($T_{máx}$), temperatura inferior quando comparada à composição 80:20 (PMS:DVB), pelo fato de possuir moléculas de DVB em excesso que não reticularam junto ao PMS, tornando-se passíveis de degradação em temperaturas mais baixas. O excesso de grupos vinílicos em relação às ligações Si-H também justifica o deslocamento das curvas para temperaturas menores, assim como a maior intensidade dessa degradação. Esses grupos residuais são susceptíveis a participar de reações radicalares termicamente induzidas gerando novos grupos orgânicos com diferentes tamanhos ancorados na

rede polimérica.⁸⁸ Devido ao baixo teor de PMS das amostras PH2, C2 e CC2, a terceira degradação é quase imperceptível, visto que a intensidade da degradação referente à mineralização do polímero é menos intensa.

5.3 INVESTIGAÇÃO CINÉTICA DOS PROCESSOS TÉRMICOS DE FORMAÇÃO DE OXICARBETO DE SILÍCIO

No estudo cinético determinou-se a energia de ativação (E_a) dos processos de degradação térmica para as amostras PH1, C1, PH2 e C2, pelo método de Ozawa,⁹² método isoconversional em condições não isotérmicas. O método relaciona o logaritmo da taxa de aquecimento (β) com o inverso da temperatura absoluta (T) para determinada perda de massa, segundo a Equação (11), sendo R a constante universal dos gases.^{92,93}

$$\frac{d \log \beta}{d (1/T)} = -0,457 \frac{E_a}{R} \quad (11)$$

A perda de massa é representada pela fração de massa residual ($1-\alpha$), sendo

$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f}$ e m_0 é a massa inicial, m_T é a massa na temperatura T e m_f é a massa final do processo. O estudo foi realizado com base na degradação dos materiais em atmosfera de nitrogênio, exposta na Figura 8. Para as amostras PH1 e C1, há duas degradações sobrepostas entre 400 e 800°C, as quais serão consideradas nesse estudo como uma etapa de degradação única.

A primeira degradação da amostra PH2 foi escolhida para ilustrar os cálculos do método de Ozawa. Na Figura 12 é exibido o intervalo de $(1-\alpha)$ em função de $1/T$ (Figura 12a) e o gráfico de Ozawa (Figura 12b), representado pelo ajuste linear do $\log \beta$ versus $1/T$ para cada valor de $(1-\alpha)$, com ótima linearidade.

Os valores médios de E_a para cada processo de degradação térmica das amostras preparadas foram calculados pela média da E_a encontrada para cada valor de $(1-\alpha)$ variando de 0,1 a 0,9 e estão apresentados na Tabela 3. Para o segundo processo de degradação, todas as amostras revelaram valores de E_a próximos ao valor observado para o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), em aproximadamente 209 kJ mol⁻¹,⁹⁴ o qual possui estrutura similar ao PMS.

Figura 12 – Fração de massa residual da primeira degradação para PH2 *versus* o inverso da temperatura absoluta (a) e gráfico de Ozawa para valores de $(1-\alpha)$ variando de 0,1 a 0,9 com valores de R acima de 0,99 (b).

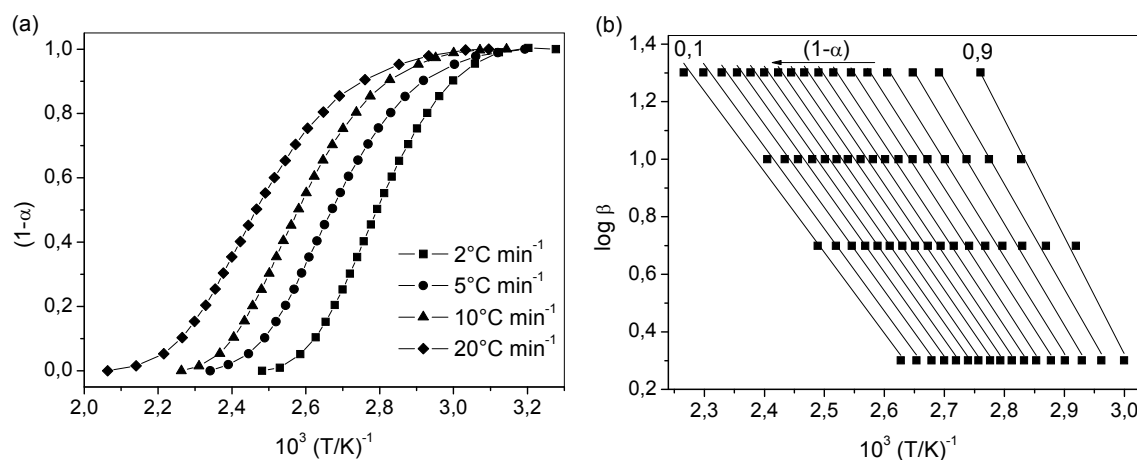


Tabela 3 – Valores médios de E_a para os processos de degradação das amostras PH1, C1, PH2 e C2.

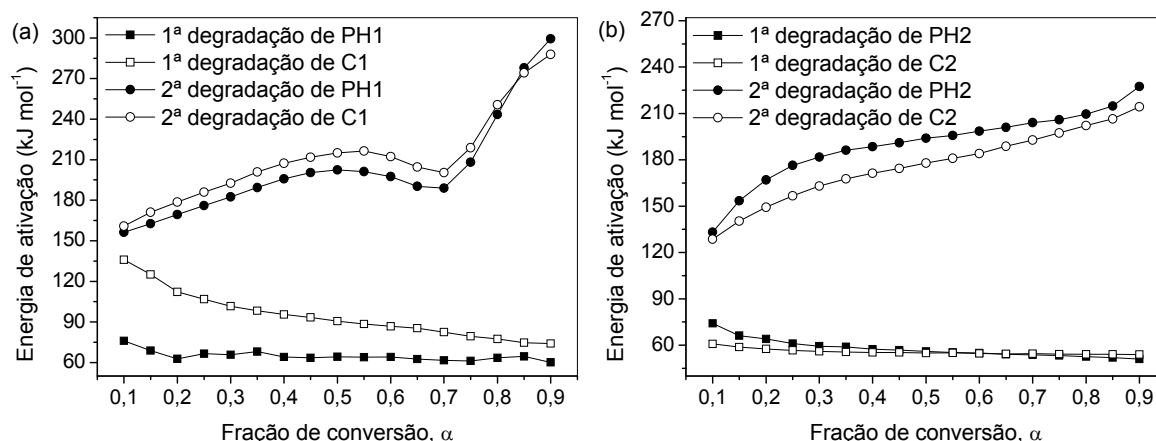
Amostras	E_a (kJ mol ⁻¹)	
	Primeira degradação	Segunda degradação
PH1	64,80	202,46
C1	94,62	211,15
PH2	57,69	189,92
C2	55,64	176,22

Amostras com elevado teor de DVB exibiram E_a inferior às amostras ricas em PMS, perfil similar ao verificado por Deshpande e Rezac⁹⁵ após a incorporação de grupos fenil em esqueletos de polissiloxanos. A diminuição da E_a verificada para 20:80 (PMS:DVB) segue o comportamento da diminuição da estabilidade térmica de polissiloxanos com o aumento do teor do grupo fenil.³¹ Além disso, a menor energia de ativação dessas amostras sugere que a reação de degradação dominante foi alterada,⁹⁵ principalmente para o segundo processo de degradação.

A Figura 13 expõe a relação entre E_a e a fração de conversão (α). O aumento de E_a com a extensão da reação é típica de polímeros,^{96,97} uma vez que a dependência de E_a com a extensão da reação indica um processo de degradação complexo, ocorrendo em várias etapas.⁹⁸ Ao contrário, a independência de E_a com α sugere um processo simples, composto de uma degradação de etapa única,⁹⁸ que foi observado para PH1, PH2 e C2 na primeira degradação, como pode ser notado na Figura 13. Portanto, a partir dos valores médios de E_a (Tabela 3) e os perfis

obtidos da Figura 13, a maior complexidade da degradação do segundo processo foi confirmada em relação ao primeiro, como esperado, devido às reações de degradação típicas previamente discutidas para esses materiais.

Figura 13 – Relação entre a energia de ativação (kJ mol^{-1}) e a fração de conversão (α) para PH1 e C1 (a) e PH2 e C2 (b).



Todas as amostras exibiram valores de energia de ativação inferiores aos das energias das ligações Si–C e Si–O (325 e 450 kJ mol^{-1} , respectivamente), sugerindo que o processo de degradação global foi governado por considerações cinéticas, apesar de que há contribuição da estrutura molecular, pelo aspecto termodinâmico, devido à elevada densidade de reticulação, principalmente para PH1 e C1.⁹⁹

C1 mostrou E_a maior do que PH1 para ambos os processos de degradação, que está provavelmente relacionado à distribuição e interação da fase de carvão ativado na rede polimérica híbrida. Como mencionado previamente, esse comportamento sugere que a fase dispersa de carvão possui maior aderência na matriz mais reticulada, provavelmente encapsulada dentro desta, tornando o processo de degradação mais lento.^{97,99}

O aumento da E_a com a presença de carvão não seguiu o comportamento da estabilidade térmica, o qual foi similar para ambas as amostras PH1 e C1 (Figura 8). Apesar de o carvão ter promovido um atraso ao atingir o ponto gel durante a reação de hidrossililação, por impedimento físico, o grau de reticulação não foi alterado – verificado pela comparação da razão da intensidade das absorções das ligações Si–H/Si–CH₃ (Tabela 2) – assim como o rendimento cerâmico para ambas as amostras, como descrito. Desse modo, como a estrutura da rede não foi modificada pela

adição de carvão, as curvas que representam a estabilidade térmica desses materiais mantiveram-se com perfis similares.

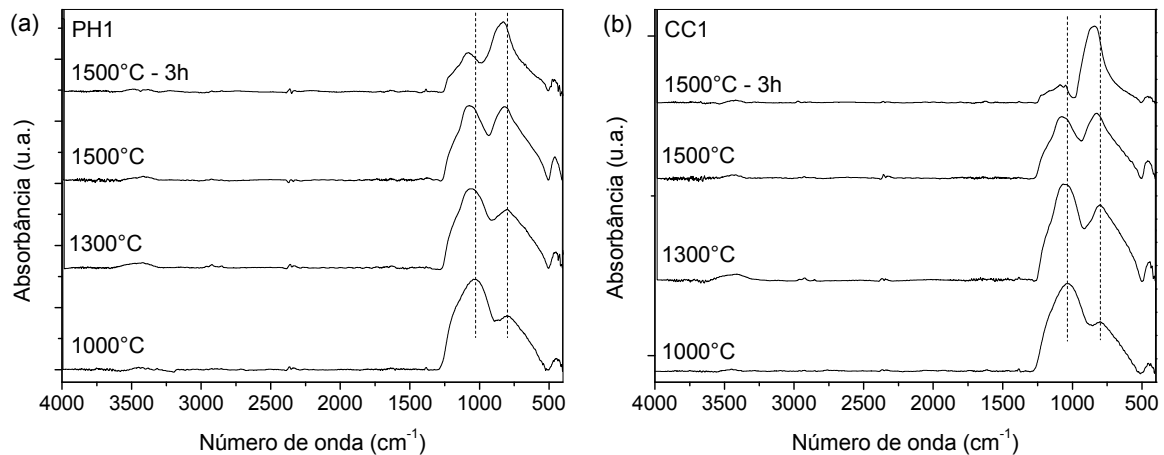
Para as amostras PH2 e C2, o carvão não promoveu alterações significativas da E_a no primeiro processo de degradação. Entretanto, sua incorporação resultou em valores mais baixos de E_a para a segunda degradação. Isso pode ser explicado pela menor aderência da fase de carvão na rede, tornando mais fácil o processo de degradação e atuando na direção oposta do efeito protetor observado pela presença de carvão na matriz com maior densidade de reticulação (C1). Como pode ser observada, a diminuição de E_a com a presença de carvão seguiu a diminuição do rendimento cerâmico e estabilidade térmica desses materiais (Figura 8).

5.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM CARVÃO ATIVADO

A evolução estrutural dos materiais vítreos a cerâmicos foi monitorada por espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR). A Figura 14 exibe os espectros FT-IR dos materiais vítreos e cerâmicos derivados das amostras PH1 (Figura 14a) e CC1 (Figura 14b). Os espectros FT-IR dos materiais derivados de C1, PH2, C2 e CC2 apresentaram perfil similar de evolução em relação às outras amostras e, desse modo, estes espectros não serão ilustrados.

Nos espectros das amostras obtidas a 1000°C, verificou-se a ausência de resquícios de bandas referentes a grupos orgânicos ou à ligação Si-H, evidenciando que o processo de mineralização de polímero híbrido a SiO_xC_y se mostrou finalizado na temperatura de 1000°C, como esperado. Nessa temperatura, os materiais exibiram bandas largas típicas destes materiais, em ~ 1050 e 800 cm^{-1} e uma banda de baixa intensidade em $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$. A primeira banda de absorção corresponde ao $\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$,¹⁰⁰ a segunda banda associa-se ao $\nu_s\text{Si-O-Si}$ ¹⁰⁰ e $\nu\text{Si-C}$,^{20,101} enquanto que a última se refere a $\delta\text{Si-O}$.^{102,103}

Figura 14 – Espectros FT-IR dos materiais vítreos e cerâmicos derivados de PH1 (a) e CC1 (b).



Os espectros dos materiais cerâmicos obtidos a 1300 e 1500°C, este último com 1 e 3 h de isoterma (1500°C - 3h), revelaram as mesmas bandas de absorção que os materiais vítreos, porém com diferentes intensidades. Foi constatado que a elevação da temperatura de pirólise e o tempo de tratamento térmico levou à inversão da intensidade das bandas em ~ 1050 ($\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$) e 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ e $\nu\text{Si-C}$), ou seja, a intensidade da primeira banda diminuiu enquanto que, para a segunda banda, a intensidade aumentou. As diferenças das intensidades relativas foram mais pronunciadas no sistema CC1 em relação ao PH1, principalmente após 3 h de tratamento térmico a 1500°C.

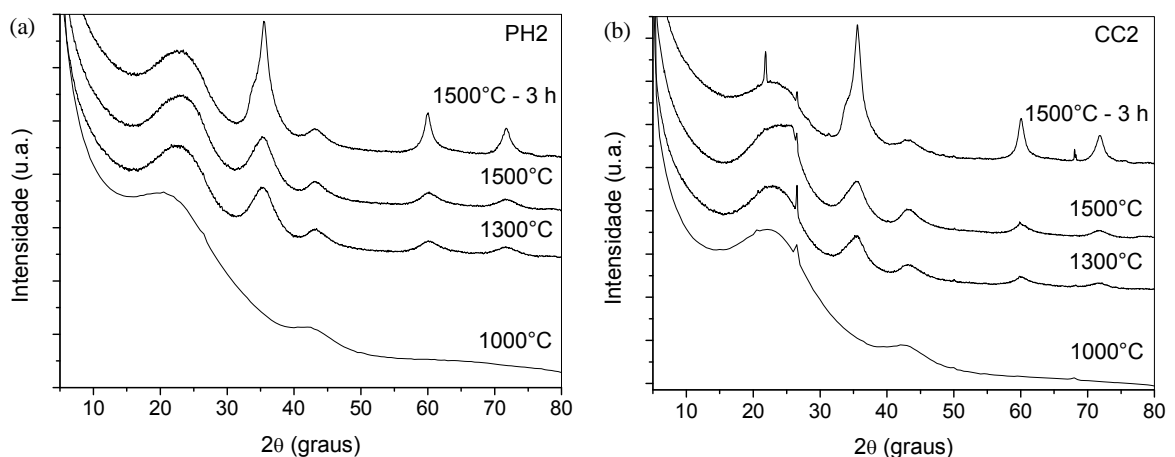
Essa inversão de intensidade ocorreu devido ao consumo de ligações Si-O e formação de ligações Si-C durante o processo de pirólise, como resultado da produção da fase de SiC a partir da reação de carborredução. Verifica-se também que, ao mesmo tempo em que ocorreu a inversão de intensidade, ambas as bandas foram deslocadas para maiores valores de números de onda.

Para obtenção de SiOC a partir do método sol-gel empregando o precursor metiltrietoxissilano (MTES), Chomel et al.¹⁰³ verificaram igualmente o deslocamento das bandas referentes ao $\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$ e $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ para números de onda maiores com o aumento da temperatura de pirólise. O deslocamento foi explicado como decorrente da densificação da matriz que promove compressão da rede, ou ainda, do fortalecimento da estrutura da matriz, o qual é gerado pelo aumento do grau de reticulação. Além dos efeitos abordados pelos autores, o deslocamento verificado no presente trabalho também pode ser justificado pela substituição de átomos de O

(bivalente) por átomos de C (tetravalente), que ocorre gradativamente durante as reações mencionadas anteriormente, restringindo-se assim a mobilidade da rede devido à valência de cada átomo.

Os difratogramas de raios X dos SiOC derivados das redes poliméricas híbridas PH2 e CC2 estão apresentados na Figura 15, amostras escolhidas para a verificação da evolução estrutural. Os materiais vítreos exibiram um halo centrado em 23° (2θ) referente a sílica opalina,^{104,105} típico de SiOC não cristalino. Além deste, também foram observados um sinal pouco intenso e distinto em 26° (2θ), em especial para CC2/1000, e outro alargado de baixa intensidade em torno de 43° (2θ), correspondendo respectivamente aos planos (002) e (100) do carbono grafite.⁷⁴

Figura 15 – Difratogramas de raios X de SiOC derivados dos precursores poliméricos PH2 (a) e CC2 (b) obtidos a 1000, 1300 e 1500°C, com 1 e 3 h de tratamento térmico para a última temperatura.



O sinal alargado em 43° (2θ) está relacionado com camadas de grafite dispostas aleatoriamente, característico de carbono desordenado, sugerindo a existência de camadas de redes hexagonais com baixa regularidade de carbono, ou seja, com a presença de carbono turbostrático.^{64,106-108}

Com o tratamento térmico a 1300°C, há início da cristalização da fase β -SiC, caracterizada pelo aparecimento de sinais de difração alargados em torno de 35,5; 60 e 71,8° (2θ) referentes, respectivamente, aos planos (111), (220) e (311) do SiC.^{109,110} O aumento da temperatura para 1500°C e, principalmente do tempo de tratamento térmico resultou em maior intensificação e definição dos sinais referentes à fase β -SiC, indicando o aumento de cristalização com o tratamento térmico.

Todas as cerâmicas produzidas exibiram sinal de difração em 43° (2θ) de carbono grafite similarmente aos materiais vítreos. Visivelmente, apenas as amostras derivadas da composição 20:80 (PMS:DVB), e as cerâmicas CC2/1300, CC2/1500 e CC2/1500-3h apresentaram o sinal de difração característico da fase de carbono grafite em $26,5^\circ$ (2θ). Além das fases mencionadas, a cristalização de sílica cristobalita, identificada por um pico estreito e definido em $21,9^\circ$ (2θ),¹¹¹ também foi verificada apenas na amostra CC2/1500-3h (Figura 15b).

Apesar da alta temperatura e aumento do tempo de tratamento térmico para obtenção dos materiais, ainda há sílica opalina (23° (2θ)) nos materiais cerâmicos, indicando sua elevada estabilidade térmica frente à cristalização total do material. A alta estabilidade da fase de sílica não cristalina desta classe de materiais cerâmicos também foi verificada por Bréquel et al.⁶² ao produzir SiOC a partir dos precursores metildietoxissilano (MDES) e trietoxissilano (TEOS) obtidos pelo método sol-gel.

Nesse estudo, a temperatura de pirólise na faixa de 1200 a 1400°C promoveu a separação de fases esperada no material, caracterizando-o como nanocompósito de sílica não cristalina e β -SiC. Após o processo de organização e separação das fases, mesmo com o aumento da temperatura até 1500°C, a fase de sílica não foi cristalizada. Os autores justificaram que esse comportamento pode estar correlacionado à presença de ligações residuais Si-C na sílica que dificultam a reorganização para a cristalização da fase. Além deste fator, há a possibilidade da sílica não estar presente no material como matriz contínua, mas como *clusters*, os quais devido aos tamanhos pequenos também podem dificultar a nucleação para cristobalita.

A intensificação e definição dos picos referentes à fase β -SiC, devido ao aumento da temperatura de pirólise e maior tempo de tratamento térmico a 1500°C, concordaram com a diminuição da intensidade relativa da banda referente ao ν Si-O e simultâneo aumento da absorção atribuída ao ν Si-C, observados anteriormente nos espectros FT-IR (Figura 14). Assim, confirma-se a cristalização mais pronunciada de β -SiC com o aumento do tempo de tratamento térmico, a qual pode ocorrer tanto pela intensificação da reação de carborredução (verificada pelos espectros FT-IR na Figura 14), quanto pela reorganização dos sítios de Si.

O tamanho médio dos cristalitos de β -SiC, para as cerâmicas obtidas após tratamento térmico a 1500°C com 1 e 3 h, foi estimado a partir da equação de Scherrer⁷⁹ (Equação (6)), utilizando-se o pico de difração em $35,5^\circ$ (2θ). Os valores

obtidos são apresentados na Tabela 4. Quando o tratamento térmico a 1500°C foi empregado durante 1 h, o tamanho médio dos cristalitos não apresentou diferença significativa entre as amostras, revelando valores em torno de 3,0 nm.

Tabela 4 – Tamanho médio estimado dos cristalitos de β -SiC presentes nos materiais cerâmicos obtidos a 1500°C em diferentes tempos de tratamento térmico, considerando a difração em 35,5° (2 θ) referente ao plano (111).

Amostras	Tamanho médio dos cristalitos de β -SiC (nm)	
	1500 °C – 1 h	1500 °C – 3 h
PH1	2,9	3,5
C1	3,0	3,3
CC1	3,1	5,6
PH2	2,8	4,9
C2	3,2	5,6
CC2	3,2	6,0

O aumento do tempo de tratamento térmico a 1500°C promoveu maior crescimento dos cristalitos para todas as composições. Nas cerâmicas obtidas a 1500°C com 3h de isoterma, tanto o aumento do teor de carvão quanto a maior quantidade de DVB presente nas redes poliméricas levaram ao aumento no tamanho médio dos cristalitos β -SiC. Os resultados indicam que, nessas condições de tratamento térmico, o maior teor de DVB e a presença de carvão ativado atuaram como fonte ativa de carbono para a cristalização de β -SiC por meio da reação de carborredução, conforme representada na Equação (5).

Entretanto, o parâmetro que exibiu maior influência no crescimento dos cristalitos foi o tempo de tratamento térmico. A prolongação do tempo da etapa isotérmica a 1500°C proporcionou elevado aumento percentual do tamanho médio dos cristalitos para as amostras CC1/1500-3h, PH2/1500-3h, C2/1500-3h e CC2/1500-3h, com valores iguais a 81, 75, 75 e 88 %, respectivamente. As amostras CC1/1500-3h e CC2/1500-3h se destacaram quanto ao crescimento dos cristalitos, verificando que CC2/1500-3h, a qual possui maior teor de DVB e carvão, exibiu a maior porcentagem de crescimento, comprovando assim a cristalização por meio da reação de carborredução.

A evolução estrutural dos vidros e cerâmicas obtidos respectivamente a 1000 e 1500°C com 1 hora de isoterma foi avaliada por ^{29}Si MAS NMR, com intuito principal de investigar a distribuição de sítios de silício nas amostras. Os sítios de Si

presentes em estruturas do tipo $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ deste trabalho estão apresentados na Tabela 5, juntamente com as faixas de deslocamento químico encontradas na literatura.¹¹²

Tabela 5 – Regiões de deslocamento químico (δ em ppm) dos diferentes sítios de Si verificados por ^{29}Si MAS NMR nas amostras obtidas.

Sítios / unidades de Si	δ (ppm) em polissiloxanos*	δ (ppm) deste trabalho
SiO_4 / Q	-105 a -112	-97 a -109
$\text{SiO}_3\text{C} / \text{T}$	-64 a -71	-64 a -71
$\text{SiO}_2\text{C}_2 / \text{D}$	-19 a -24	-26 a -33
SiOC_3 / M	+6 a +10	-2 a -7
SiC_4 / C	-14 a -16	-9 a -19

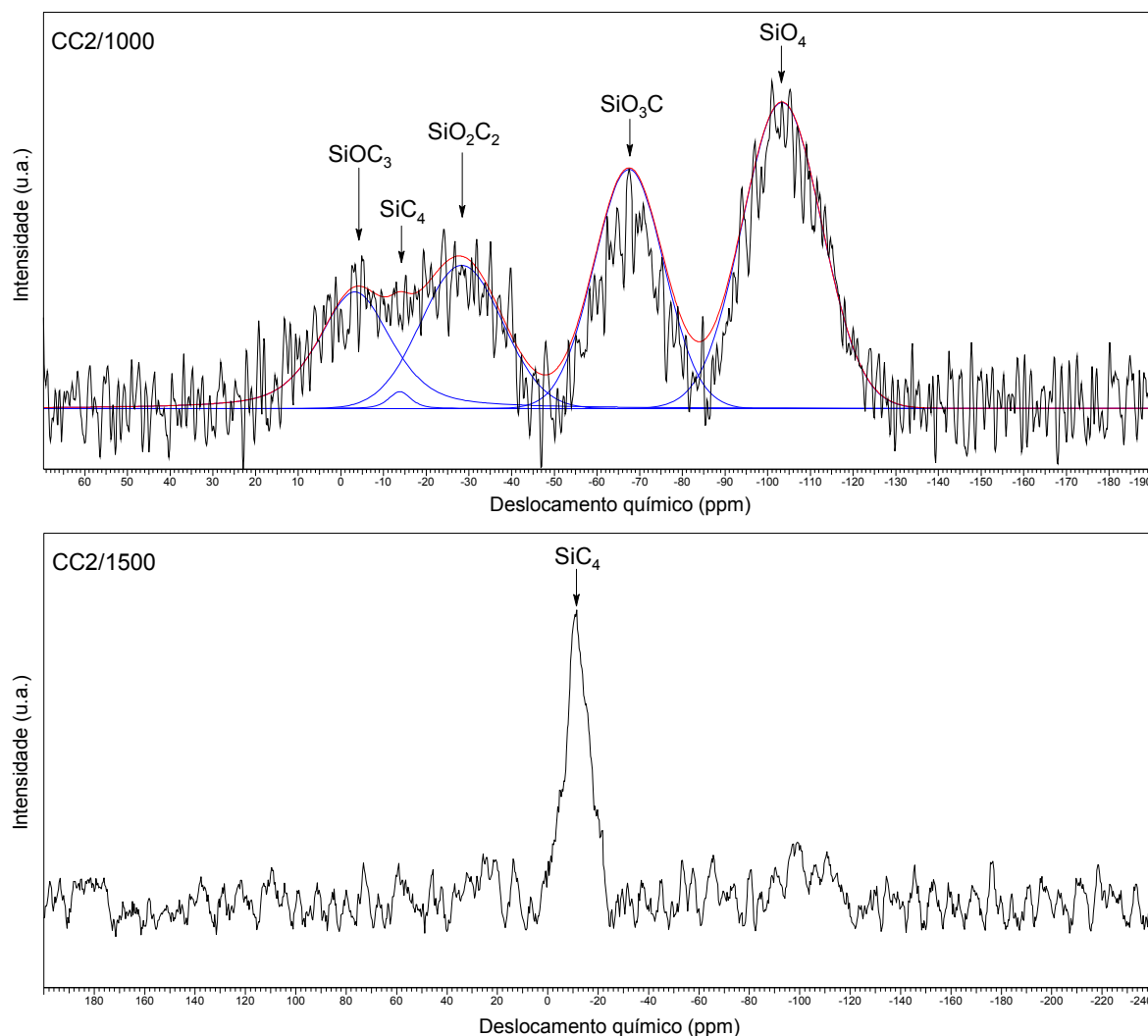
*Deslocamento químico em polissiloxanos verificado na literatura.¹¹²

Cada grupo de amostra, vidros e cerâmicas, apresentou espectros com perfis similares, sendo na Figura 16 expostos os espectros de CC2/1000 e CC2/1500 para ilustrar os resultados obtidos. Os sítios de Si nas amostras deste trabalho se encontraram próximos às faixas de deslocamentos químicos verificadas na literatura,¹¹² com pouca discrepância, com exceção do sítio M que permaneceu na faixa de -2 a -7 ppm, como exposto na Tabela 5.

Conforme observado no espectro para CC2/1000 (Figura 16), os materiais vítreos exibiram sinais largos associados à presença de diferentes sítios de silício, perfil característico de $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$.¹¹³ As amostras CC2/1000, PH2/1000 e C2/1000 exibiram os cinco sítios de silício típicos desses materiais vítreos, correspondentes às unidades Q, T, D, M e C, enquanto que as amostras PH1/1000, C1/1000 e CC1/1000 apresentaram as unidades Q, T, D e M, sem a presença da unidade C.

Por meio do ajuste matemático realizado nos espectros (como citado anteriormente na seção 4.4.5), foi realizada a integração da área dos picos e consequente quantificação de cada sítio. A porcentagem molar de cada unidade de Si dos vidros e cerâmicas está exposta na Tabela 6.

Figura 16 – Espectros de ^{29}Si MAS NMR das amostras CC2/1000 e CC2/1500. Para a amostra CC2 /1000 também estão apresentados o espectro ajustado (linha vermelha) e os sinais (linha azul) obtidos após tratamento matemático, empregando-se as funções mistas Gaussiana-Lorentziana.



A ausência do sítio SiC_4 (unidade C) nas amostras PH1/1000, C1/1000 e CC1/1000 provavelmente está relacionada com a composição da matriz, 80:20 (PMS:DVB). Nestes casos, com a baixa quantidade de DVB empregada, há pequena quantidade de átomos de Si nos precursores ligados a dois átomos de carbono, sendo um átomo de C derivado do grupo metila do próprio PMS e outro proveniente da ligação Si-CH_2 formada durante a reticulação (Figura 5). Essa situação, juntamente com a temperatura de pirólise a 1000°C , promoveram maior restrição de reorganização de sítios para a formação subsequente do SiC_4 , gerando provavelmente quantidades insuficientes deste sítio para a sua detecção no equipamento.

Tabela 6 – Porcentagem das unidades de Si obtida pela integração das curvas sob os sinais nos espectros de ^{29}Si MAS NMR.

Amostras/ Temperatura (°C)	^{29}Si MAS NMR Unidades de Si (% molar)				
	Q	T	D	M	C
PH1/1000	32,0	28,4	22,6	16,9	-
PH1/1500	34,5	-	-	-	65,5
C1/1000	31,5	25,1	18,2	25,1	-
C1/1500	40,5	-	-	-	59,5
CC1/1000	32,2	26,4	17,1	24,3	-
CC1/1500	38,8	-	-	-	61,2
PH2/1000	25,9	17,8	12,6	43,1	0,5
PH2/1500	56,6	-	-	-	43,4
C2/1000	30,8	20,3	14,2	33,2	1,5
C2/1500	-	-	-	-	100
CC2/1000	36,4	26,2	19,2	17,4	0,8
CC2/1500	-	-	-	-	100

Por outro lado, o sítio SiC_4 foi observado para as outras amostras, PH2/1000, C2/1000 e CC2/1000, mesmo na temperatura de 1000°C , porém em baixas concentrações. O aparecimento e a magnitude deste sítio podem ser justificados respectivamente pelo fato destes precursores já possuírem inicialmente maior densidade de ligações Si-C em suas estruturas e a temperatura de pirólise (1000°C) ser inferior em relação à temperatura na qual a carborredução é favorecida ($>1200^\circ\text{C}$).

A elevação da temperatura de pirólise para 1500°C promoveu a segregação de fases (Equação (4)), resultando na predominância dos sítios SiO_4 e SiC_4 , os quais são típicos de SiO_2 e SiC , respectivamente. A separação de fases está correlacionada com as reações de redistribuição dos sítios de Si, assim como com a reação de carborredução da sílica – observada por FT-IR (Figura 14) e XRD (Figura 15) –, originando as fases termodinamicamente estáveis SiC , C_{livre} e SiO_2 .^{5,60}

Na Figura 16 pode ser observado que CC2/1500 exibiu somente o pico referente ao sítio SiC_4 , assim como C2/1500 (espectro não exposto). Entretanto, as amostras PH2/1500, PH1/1500, C1/1500 e CC1/1500 exibiram adicionalmente o sinal relacionado ao sítio SiO_4 . A presença do sítio SiO_4 nas amostras de composição 80:20 (PMS:DVB) está associada com a elevada concentração de ligações Si-O promovida pela alta quantidade de PMS empregada na produção do precursor polimérico, as quais são rearranjadas posteriormente com o aumento da temperatura de pirólise.

Na Tabela 6 pode ainda ser verificado que as amostras PH1/1500, C1/1500 e CC1/1500 possuem maior quantidade de sítios SiC_4 do que SiO_4 distribuídos na matriz, concordando com a inversão das intensidades de absorção das ligações Si-O e Si-C, segundo o FT-IV (Figura 14). A ausência do sinal referente à unidade Q para C2/1500 e CC2/1500 está provavelmente relacionada com o baixo teor de sítios SiO_4 detectáveis pelo equipamento.

Do mesmo modo, provavelmente também deve haver pequena distribuição das unidades T, D e M de acordo com $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) na constituição da fase não cristalina nas cerâmicas, como verificado nos difratogramas de raios X (Figura 15), sendo as quantidades desses sítios insuficientes para detecção. Essa afirmação é tida como possível ao verificar o estudo de Schiavon et al.,¹¹⁴ no qual foi verificado os sítios SiO_3C e SiO_2C_2 em pequenas quantidades nas cerâmicas de SiOC e SiBOC obtidas a 1400°C (12 e 9%, respectivamente) e 1500°C (5 e 13%, respectivamente).

Na Tabela 7 está exposta a composição elementar e fórmula empírica dos vidros e cerâmicas obtidos a 1000 e 1500°C. Em ambas as temperaturas, as amostras PH2, C2 e CC2 revelaram teor de oxigênio inferior às correspondentes PH1, C1 e CC1. Este resultado impacta diretamente nas diferenças de mobilidade estrutural da matriz cerâmica.

Em amostras com maior teor de oxigênio, é esperada uma estrutura com maior mobilidade de cadeias, tendo como consequência maior liberdade e favorecimento das reações de reorganização para formação dos sítios de Si. Nas amostras C2/1500 e CC2/1500, o único sítio SiC_4 observado possivelmente está relacionado à baixa mobilidade destas estruturas e menor formação de sítios SiO_4 detectáveis pelo equipamento devido à maior discrepância nos teores de oxigênio (0,11% molar para ambas as amostras) em relação às demais.

Como esperado, o aumento da quantidade de DVB e a adição de carvão ativado nos precursores poliméricos levou ao aumento do teor de carbono total para todas as amostras, tanto vítreas quanto cerâmicas. Entretanto, em ambos os tipos de materiais, de modo geral há diminuição na proporção de C_{livre} quando há o aumento do teor de DVB e adição de CA.

Tabela 7 – Composição elementar e fórmula empírica dos vidros e cerâmicas obtidos a 1000 e 1500°C, respectivamente.

Amostra/ Temperatura (°C)	Si (%molar)	C (%molar)	O (%molar)	C _{livre} (%)*	Fórmula empírica [#]
PH1/1000	1,07	1,69	3,10	34,3	SiO _{2,89} C _{1,58}
PH1/1500	1,07	1,88	2,95	34,0	SiO _{2,76} C _{1,76}
C1/1000	1,22	2,52	2,21	13,1	SiO _{1,81} C _{2,06}
C1/1500	1,25	2,21	2,40	6,0	SiO _{1,92} C _{1,77}
CC1/1000	1,12	2,81	2,17	26,3	SiO _{1,93} C _{2,50}
CC1/1500	1,22	1,87	2,71	4,3	SiO _{2,22} C _{1,53}
PH2/1000	1,09	3,84	1,45	30,4	SiO _{1,33} C _{3,52}
PH2/1500	1,08	3,43	1,78	31,4	SiO _{1,64} C _{3,18}
C2/1000	1,20	4,14	1,04	24,3	SiO _{0,87} C _{3,46}
C2/1500	1,26	5,24	0,11	25,3	SiO _{0,09} C _{4,17}
CC2/1000	1,19	4,41	0,85	25,7	SiO _{0,72} C _{3,72}
CC2/1500	1,33	5,06	0,11	22,7	SiO _{0,08} C _{3,80}

*Porcentagem de C_{livre} em relação ao carbono total.

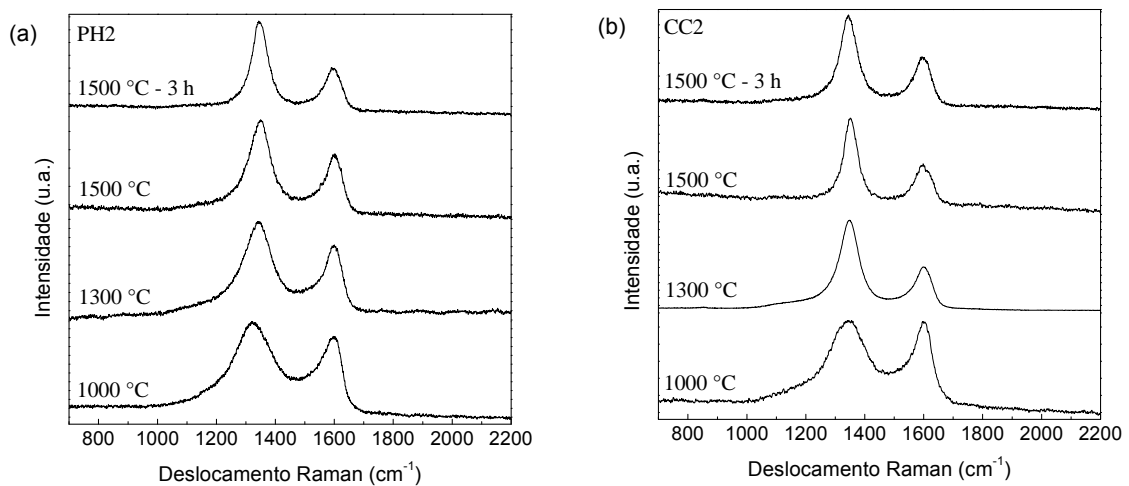
[#]Fórmula empírica normalizada para um átomo de Si.

As amostras de matrizes puras PH1 e PH2 obtidas nas duas temperaturas possuem teores similares de C_{livre}, verificando-se que a diferença do teor dos precursores PMS e DVB não promoveu produção distinta dessa fase. A degradação dos grupos CH₃ (PMS) e fenil (DVB) exerceu comportamento compensador na formação dessa fase de carbono, apesar de estudos mostrarem que grupos insaturados ligados à estrutura do polímero, como vinil e fenil, induziram maior teor de C_{livre} do que grupos saturados, como metil.¹⁶ Esse comportamento se deve ao fato dos grupos fenil não estarem reticulados às cadeias de PMS e serem degradados com a liberação de compostos voláteis, comprovado pelo baixo rendimento cerâmico (61% para PH2).

Nas amostras com adição de CA, o DVB não exibiu o mesmo desempenho (comparação entre C1/1500 e C2/1500 e entre CC1/1500 e CC2/1500), verificando-se os menores valores de porcentagem de C_{livre} para as amostras C1/1500 e CC1/1500, sendo respectivamente iguais a 6,0 e 4,3%. Ainda, ao avaliar o efeito da adição de CA, o teor de C_{livre} também diminuiu em relação às matrizes puras. Esses menores valores estão relacionados com a formação de fios e aglomerações de carbono nessas amostras, como será discutido na seção 5.5, na qual será avaliada a morfologia das amostras.

Para investigar o comportamento estrutural da fase de carbono segregada nas matrizes de SiOC com diferentes composições, empregou-se a espectroscopia Raman. Os espectros Raman das amostras PH2 e CC2 obtidas em diferentes temperaturas foram escolhidos para a verificação do comportamento dessa fase e estão ilustrados na Figura 17. Os espectros exibiram dois modos principais referentes a carbono em diferentes formas estruturais: bandas D e G em torno de 1340 e 1590 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 17 – Espectros Raman dos SiOC derivados dos precursores poliméricos PH2 (a) e CC2 (b).



O modo D tem simetria A_{1g} e corresponde ao modo de respiração de anéis aromáticos, entretanto é proibido em grafite perfeito devido ao tamanho infinito do cristal, sendo ativo na presença de desordem estrutural que leva à diminuição dos cristalitos de grafite, tornando-os cristais de tamanho finito.^{80,115}

O modo G possui simetria E_{2g} e é característico do grafite monocristalino, sendo esta considerada como banda de referência ao carbono mais organizado existente.^{115,116} Essa banda é relacionada ao estiramento da ligação entre pares de Csp^2 no plano e é ativa para todos os sítios Csp^2 , entretanto não requer necessariamente a presença de anéis de eixo C_6 .^{80,113} Dessa forma, o modo G está relacionado a estruturas repetitivas do cristal, enquanto o modo D é associado com a falta de repetibilidade das estruturas de carbono.¹¹⁶

Segundo Tuinstra e Koenig (1970),¹¹⁵ o surgimento da banda D em materiais grafiticos sugere a presença de desordem na estrutura e, desse modo, o aumento da razão das intensidades $I(D)/I(G)$ indica o aumento de desordem do sistema

grafítico. A relação entre a razão $I(D)/I(G)$ e tamanho médio do domínio de grafite (L_a) é inversamente proporcional (Equação 12), verificando-se que o aumento de desordem no sistema (aumento de $I(D)/I(G)$) promove a diminuição do número e do tamanho dos domínios, tornando-os mais distorcidos até sua abertura.

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (12)$$

Em 2000, Ferrari e Robertson⁸⁰ propuseram um novo modelo para descrever sistemas com domínios de carbono desordenados, conhecidos como *clusters*. Segundo esse modelo, o surgimento de anéis aromáticos indicado pela banda D (modo atribuído à respiração desses anéis) sugere a estruturação da fase de carbono desordenada. Assim, o aumento da razão $I(D)/I(G)$ relaciona-se com o processo de organização da fase de carbono desordenada. De acordo com o novo modelo, a razão $I(D)/I(G)$ é diretamente proporcional ao tamanho médio dos *clusters*, verificado na Equação 7.⁸⁰

Como esperado, a fase de carbono gerada nos materiais vítreos e cerâmicos exibiu característica amorfa, observada nos difratogramas de raios X (Figura 15). Portanto, a análise descrita pela espectroscopia Raman foi realizada por meio do modelo de Ferrari e Robertson.⁸⁰

Inicialmente, os espectros revelaram que os modos D e G tornaram-se gradualmente mais distintos com o aumento da temperatura, indicando a ocorrência de alterações estruturais na fase segregada de carbono. Para a melhor compreensão dos efeitos de temperatura e composição da matriz na fase de C_{livre} , foram extraídos alguns parâmetros dos espectros Raman para todas as amostras, os quais estão apresentados na Tabela 8.

A largura à meia altura ($\Delta\nu_D$) da banda D relaciona-se com o processo de ordenamento da fase de C_{livre} , enquanto que a banda G tem a sua posição afetada pela presença de sítios de C_{sp^3} , os quais geram defeitos nas camadas de grafite, assim como sua largura à meia altura ($\Delta\nu_G$) pode ser relacionada com o grau de desordem dentro e entre as camadas de carbono.^{59,80,117,118}

Tabela 8 – Dados extraídos dos espectros Raman para posições das bandas D e G, altura a meia altura das bandas ($\Delta\nu_D$ e $\Delta\nu_G$), razão $I(D)/I(G)$ e tamanho dos *clusters* de carbono (L_a) para os vidros e cerâmicas.

Amostras/ Temperatura (°C)	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	$\Delta\nu_D$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_G$ (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	L_a (nm)
PH1/1000	1331	1584	189	132	1,32	1,55
PH1/1300	1329	1590	182	86	1,44	1,62
PH1/1500	1348	1598	66	52	2,08	1,94
PH1/1500-3h	1342	1588	73	61	1,87	1,84
C1/1000	1328	1582	200	138	1,27	1,52
C1/1300	1346	1604	98	50	1,36	1,57
C1/1500	1352	1600	58	54	2,62	2,18
C1/1500-3h	1344	1594	72	59	1,80	1,81
CC1/1000	1331	1583	200	133	1,22	1,49
CC1/1300	1335	1595	148	63	1,35	1,57
CC1/1500	1336	1586	80	61	1,60	1,71
CC1/1500-3h	1348	1596	63	55	2,26	2,03
PH2/1000	1325	1588	193	80	1,27	1,52
PH2/1300	1340	1595	130	69	1,37	1,58
PH2/1500	1346	1598	95	57	1,59	1,70
PH2/1500-3h	1347	1594	68	60	2,11	1,96
C2/1000	1326	1584	228	84	1,23	1,49
C2/1300	1345	1598	96	61	1,63	1,72
C2/1500	1352	1590	69	52	1,14	1,44
C2/1500-3h	1358	1595	71	61	1,96	1,89
CC2/1000	1342	1596	185	73	1,08	1,40
CC2/1300	1346	1598	81	59	2,12	1,96
CC2/1500	1351	1597	58	59	2,16	1,98
CC2/1500-3h	1345	1595	76	63	1,81	1,81

Tanto os materiais vítreos quanto os cerâmicos apresentaram intensidade da banda D maior que da banda G, verificada pela razão $I(D)/I(G)$ maior que 1 na Tabela 8, indicando que a fase de carbono é predominantemente de natureza amorfa, conforme ilustrado nos difratogramas de raios X (Figura 15).

Os vidros de SiOC obtidos a 1000°C exibiram bandas D e G largas, entretanto, o aumento da temperatura de pirólise promoveu estreitamento e melhor definição da banda D (Tabela 8), indicando a organização da fase de C_{livre} . O aparecimento de bandas largas e consequente estreitamento das mesmas com a elevação da temperatura de tratamento térmico geralmente são verificados em precursores poliméricos nitro- e oxigenados.^{119,120}

Quando uma banda se torna mais definida, evidenciada pela menor largura à meia altura, entende-se que a contribuição a qual a origina é predominante, ou seja, há menor interferência nas características intrínsecas ao referido modo de

vibração.¹¹⁶ Portanto, verifica-se que o estreitamento da banda G leva à maior semelhança estrutural entre a fase segregada de carbono do material com o grafite policristalino, indicando também a diminuição dos defeitos e da desordem dentro das camadas.

Esse comportamento foi confirmado pelo deslocamento da banda G para maiores valores de números de onda, próximos a 1600 cm^{-1} (Tabela 8), o qual indica presença de menor quantidade de sítios Csp^3 e formação de grafite nanocristalino. O estreitamento da banda G pode estar relacionado com a expulsão de oxigênio do meio da rede de carbono, o qual dificulta a grafitação do material.¹¹⁶

A elevação da temperatura de pirólise de 1000 até 1500°C promoveu o crescimento dos *clusters* de carbono, verificado pelo aumento dos valores de L_a (Tabela 8), confirmando o processo de grafitação nestes materiais. O aumento do tempo de tratamento térmico para 3 h a 1500°C também seguiu uma tendência de aumento de L_a para as amostras.

A presença de carvão ativado e aumento do teor de DVB não apresentaram comportamento linear quanto aos tamanhos dos *clusters* de carbono nos vidros e cerâmicas obtidos. Esse comportamento, juntamente ao verificar que esses dois parâmetros levaram à diminuição do teor de C_{livre} de modo geral (Tabela 7), indica que eles não influenciaram no crescimento dos *clusters*. Contudo, ambos os parâmetros provavelmente atuaram na produção de maior quantidade desses *clusters*. Desse modo, deve haver maior número de *clusters* de carbono nas matrizes com maior teor de DVB e carvão ao invés de *clusters* maiores.¹¹³

A variação do número de *clusters* de carbono influencia na distribuição dos mesmos na matriz, podendo levar à formação de *clusters* isolados, no caso de composição com baixo teor de carbono e pequena quantidade desses, ou até mesmo favorecer a formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático, como verificado por Cordelair e Greil⁶⁹ e discutido na seção 2.3.

Comportamento semelhante foi verificado por Liu et al.⁶⁵ durante a produção de SiOC e SiCN a partir de polímeros híbridos derivados de polissiloxano e polissilazano, respectivamente, com a adição gradativa de DVB para ambos polímeros. Os materiais finais foram obtidos pela pirólise a 1100°C em atmosfera inerte. Os espectros Raman mostraram que todas as amostras possuíam C_{livre} com natureza desordenada e o aumento de DVB nas matrizes não alterou o tipo da

estrutura de carbono gerado, encontrando-se valores para a razão $I(D)/I(G)$ na faixa de 1,0 a 1,2 para todas as amostras.

No trabalho de Pradeep et al.¹¹⁹ foram comparadas entre si a produção de SiOC com diferentes teores de carbono. O SiOC com baixo teor de carbono foi obtido a partir da reação de hidrossilação entre PMS e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametil ciclotetrassiloxano (TMTVS), enquanto que para o SiOC rico em carbono empregou-se DVB como agente de reticulação das cadeias de PMS, pela mesma reação. Neste trabalho foi verificado que as amostras com maior e menor quantidade de C_{livre} (49 e 8 %, respectivamente) exibiram comportamento estrutural similar ao elevar a temperatura de pirólise de 1000 para 1300 °C. Esta análise revelou diminuição da largura à meia altura para as bandas D e G e aumento da razão $I(D)/I(G)$, indicando o ordenamento da fase de C_{livre} e consequente crescimento dos cristais de grafite. Com relação ao teor de carbono, foi verificado que, em ambas as temperaturas, as amostras ricas em carbono apresentaram menores tamanhos de cristalitos do que as amostras pobres em carbono.

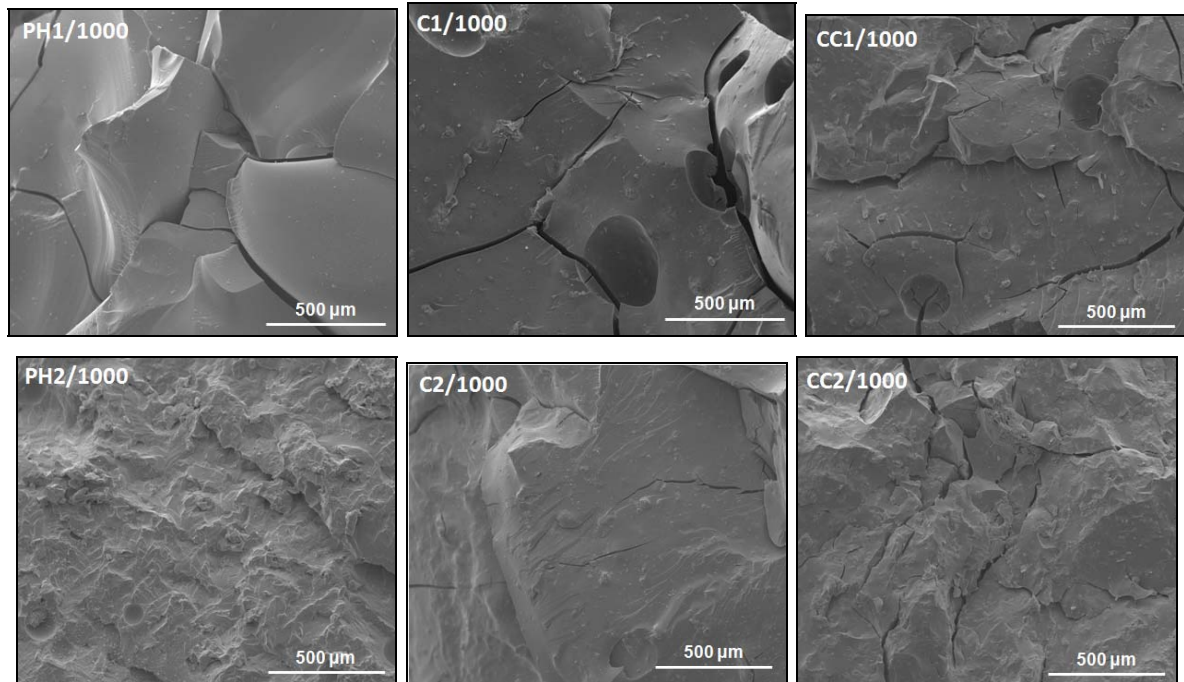
5.5 AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM CARVÃO ATIVADO

As diferentes morfologias originadas das modificações estruturais decorrentes da transição polímero-cerâmica foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 18 ilustra as imagens de SEM da superfície de fratura dos vidros de SiOC obtidos a 1000°C.

As imagens das amostras PH1/1000 e PH2/1000 mostraram que a composição mais rica em PMS exibiu superfície mais lisa do que a amostra rica em DVB. Contudo, os compósitos C1/1000, C2/1000, CC1/1000 e CC2/1000 não apresentaram diferenças morfológicas na superfície de fratura.

Os materiais ainda revelaram trincas e poros, porém em menor quantidade para as amostras ricas em DVB. Esta diferença ocorre porque na matriz rica em DVB o efeito plastificante deste componente está presente, o qual atua na absorção da propagação das trincas durante a etapa de fratura do material. Esse comportamento foi nitidamente observado durante a trituração dos vidros obtidos, verificando-se que os materiais ricos em PMS eram mais frágeis que aqueles de composição oposta.

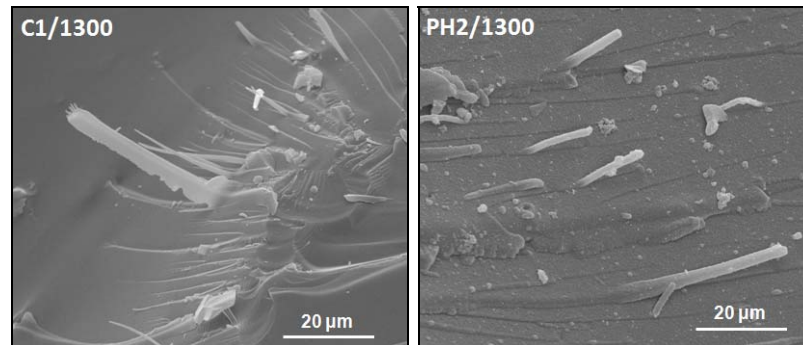
Figura 18 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais vítreos obtidos a 1000°C a partir das amostras PH1, C1, CC1, PH2, C2 e CC2.



A Figura 19 apresenta imagens de SEM das amostras C1/1300 e PH2/1300. As amostras cerâmicas obtidas a 1300°C, não exibiram diferenças na morfologia global em relação aos materiais vítreos. Uma característica identificada nessas amostras – assim como verificada nas amostras cerâmicas obtidas a 1500°C, com 1 e 3 h de isoterma – foi a presença de filamentos conectados na borda da superfície de fratura.

Haußmann et al.¹²¹ também observaram filamentos constituídos de domínio de SiOC vítreo nas bordas das fraturas de vidros de SiOC derivados de PMS. Os autores sugeriram que a formação destes filamentos provavelmente foi decorrente da evolução de gases e separação das fases que levam à formação de poros e trincas no material. Assim, é induzida uma tensão de tração que gera os filamentos, os quais são expostos durante a fratura do material pelo fato de a rachadura se propagar ao longo do limite dos mesmos.

Figura 19 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos C1/1300 e PH2/1300.



A Figura 20 exibe a morfologia das cerâmicas obtidas a 1500°C com 1 h de isoterma. A amostra PH1/1500 revelou a presença de poros e algumas regiões com ondulações (indicadas pela seta branca) denominadas “padrões rio” (*river patterns*, em inglês), típicos de fratura de materiais quebradiços, sendo eventualmente observados em vidros e cerâmicas.¹²² “Padrões rio” também foram verificados em outros materiais cerâmicos, assim como em vítreos. Esse comportamento de fratura foi observado em outros trabalhos na obtenção de vidros de SiOC derivados de PMS puro¹²¹ e polímero constituído de PMS e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D₄Vi).¹²³

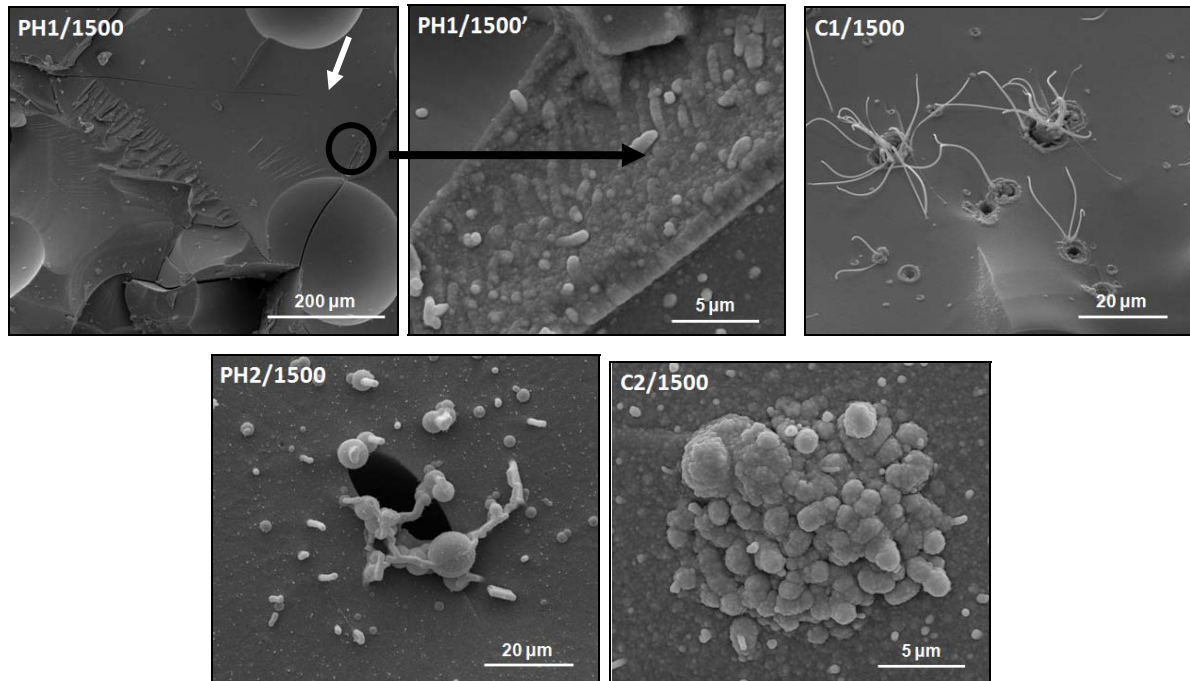
A imagem PH1/1500’ ilustra a região circulada em PH1/1500 com maior ampliação, na qual foi possível observar o início de formação de aglomerações (assim como CC2/1500, não ilustrada aqui). PH2/1500 exibiu a formação inicial de pequenos fios juntamente com partículas esféricas e C2/1500 também apresentou regiões contendo aglomerações. Entretanto, C1/1500 e CC1/1500 (esta não exibida) apresentaram formação de fios longos a partir dos poros.

Na tentativa de identificar a constituição dos aglomerados formados na superfície de fratura, primeiramente foi realizada a análise de EDS, pela qual se obtiveram imagens de mapeamento elementar da amostra C1/1500, ilustradas na Figura 21. De acordo com as imagens dos mapas elementares, a aglomeração analisada é basicamente constituída de carbono.

A constituição dos fios e aglomerados formados também foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para as amostras CC1/500 e CC2/1500, sendo as respectivas imagens ilustradas na Figura 22. As imagens revelaram a presença de um emaranhado de estruturas, com determinado

grau de organização, dispersas em uma matriz não cristalina de SiOC (concordando com os difratogramas de raios X, Figura 15).

Figura 20 – Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais cerâmicos PH1/1500, PH2/1500, C1/1500 e C2/1500 obtidos a 1500 °C com 1 h de isoterma. A imagem PH1/1500' ilustra uma região específica da amostra PH1/1500, com maior ampliação.



Estas estruturas, caracterizadas pelo espaçamento interplanar de 0,36 nm, são atribuídas ao carbono grafite¹²⁴. Desta forma, os fios e aglomerados respectivamente observados em CC1/1500 e CC2/1500 possivelmente correspondem à formação desta fase cristalina. A maioria das estruturas verificadas é concêntrica, sugerindo-se a formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).

Trabalhos recentes relataram o crescimento de nanotubos de carbono a partir de cerâmica,¹²⁵ semicondutores¹²⁶ e partículas de diamante,¹²⁷ dispensando o emprego de catalisadores metálicos tais como Fe, Co e Ni,¹²⁸⁻¹³¹ amplamente utilizados para essa finalidade.

Takagi et al.¹³² propuseram que a função do catalisador é fornecer um molde para a formação da tampa terminal do nanotubo. Em sistemas sem catalisador metálico, esse molde é proporcionado por estruturas porosas ou nanopartículas com curvatura e diâmetro apropriados, sendo que a curvatura em nano escala possibilita

a formação da tampa terminal hemisférica pelos átomos de carbono, onde os nanotubos crescem por automontagem (“*self-assembly*”).¹³³

Figura 21 – Imagem de SEM da superfície de fratura do material cerâmico C1/1500 exibindo um aglomerado isolado e imagens de mapeamento dos elementos silício, oxigênio e carbono.

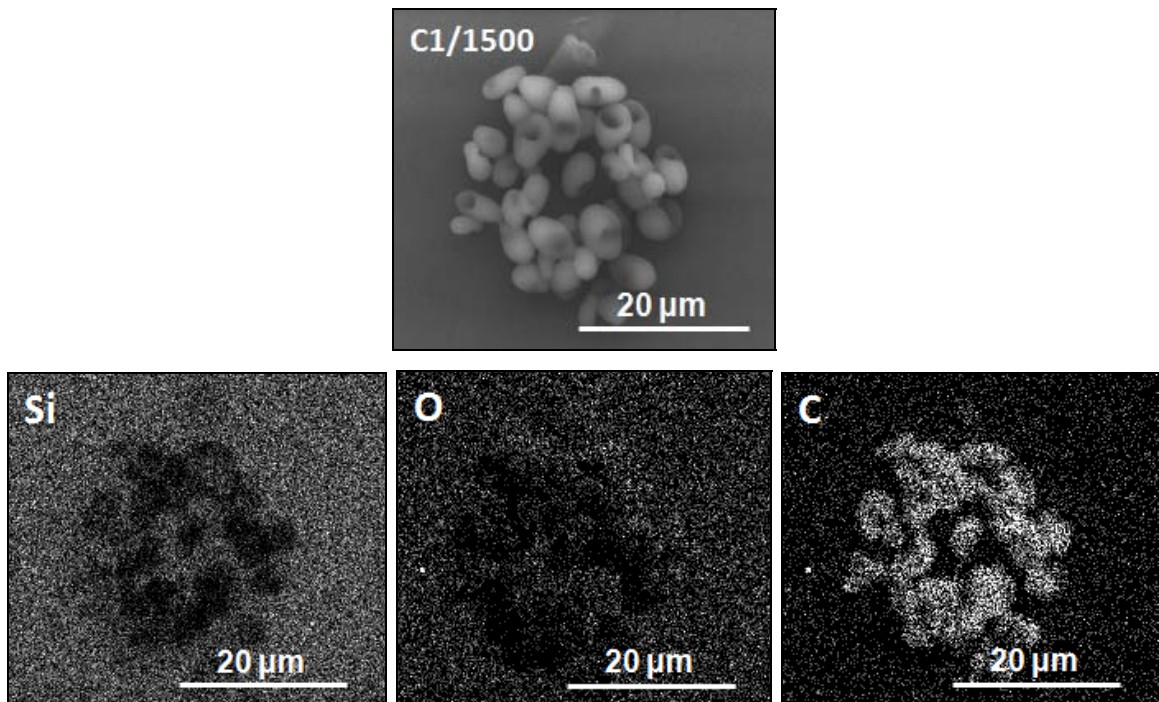
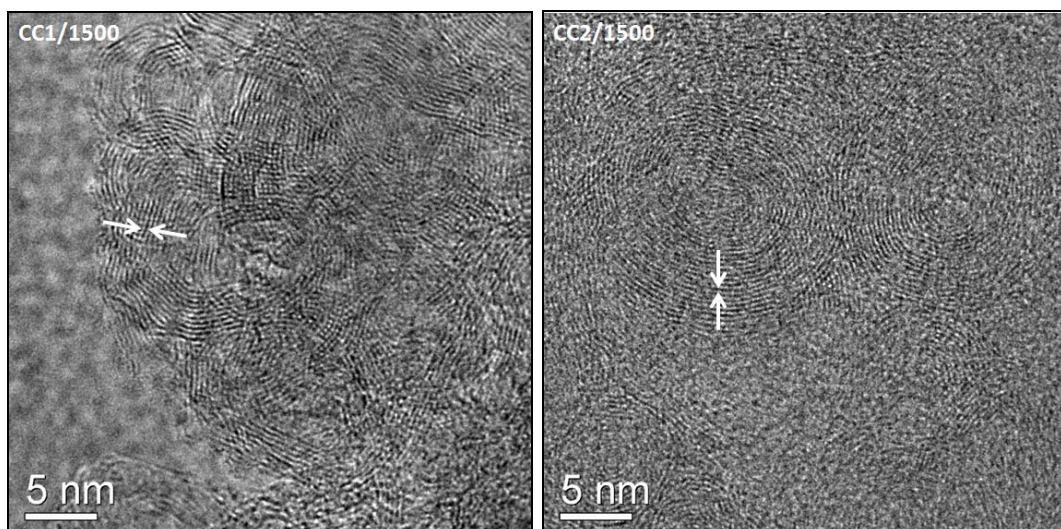


Figura 22 – Imagens de HRTEM dos materiais cerâmicos CC1/1500 e CC2/1500, com a identificação de carbono grafite pelo espaçamento interplanar de 0,36 nm.



Além do tamanho das partículas do catalisador, a composição química desse é outro fator importante no crescimento de nanotubos. Liu et al.¹³⁴ mostraram essa

importante relação ao promover o crescimento de nanotubos de carbono de parede simples por meio de deposição química a vapor (CVD), a partir de nanopartículas de SiO_x e Si. Os resultados revelaram que a presença de oxigênio desempenha um papel importante na nucleação e crescimento dos nanotubos a partir das partículas de SiO_x .

Outro catalisador não metálico empregado na produção de nanotubo de carbono é o SiC. Kusunoki et al.¹³⁵ reportaram que a formação da nucleação inicial das tampas terminais ocorre pela oxidação do SiC, descrita pela Equação (13).



O mecanismo da formação dessas tampas terminais ainda não é estabelecido, apesar das diferentes explicações propostas por alguns autores. Wang et al.¹³⁶ sugeriram a formação de nanoclusters de SiO na interface SiC/C, podendo a curvatura desses clusters servir como plataforma para a formação das tampas terminais e conseqüente crescimento dos nanotubos.

Ao produzir nanotubos de carbono com o emprego de SiO_2 como catalisador via CVD, Bachmatiuk et al.¹³⁷ mostraram o crescimento dos nanotubos a partir de partículas de SiC. Os autores apresentaram a produção de SiC por meio da redução carbotérmica da sílica (Equação (5)), sendo que a reação global é dividida em duas etapas:

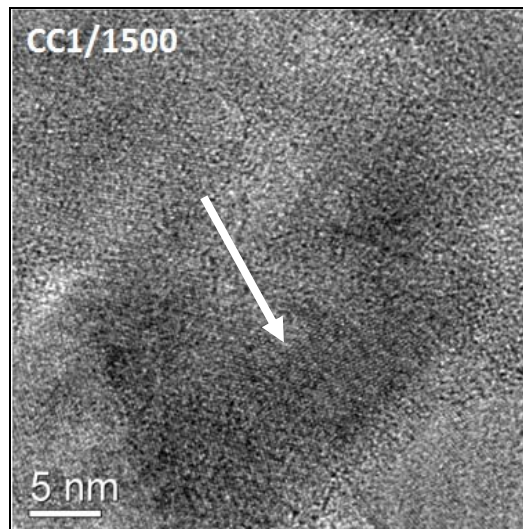


Há ainda o crescimento de nanotubos de carbono em superfícies gráficas sem a adição de catalisador. Lin et al.¹³⁸ sintetizaram nanotubos de carbono por CVD na ausência de catalisador, empregando como substrato *black carbon* poroso. Zhao et al.¹³⁹ também produziram os nanotubos por CVD sem catalisador ao utilizar grafite expandido como substrato. Esses trabalhos confirmaram a proposta de Takagi et al.¹³² sobre não haver necessidade de partículas de catalisador, sejam elas metálicas ou não metálicas, para o crescimento de nanotubos de carbono, verificando que o fator indispensável, neste caso, é a curvatura em nano escala.

De acordo com o exposto, espécies de silício, tais como Si, SiO, SiC e SiO_x, são importantes na formação de nanotubos de carbono, além da presença da fase de carbono. Essas considerações justificam a formação de MWCNT somente nas amostras C1/1500 e CC1/1500, as quais possuem alto teor de PMS e adição de carvão ativado, condições que favoreceram a formação de espécies de silício, disponibilidade de carbono e conseqüente produção dessas estruturas.

Na amostra CC1/1500 ainda foram verificadas por HRTEM (Figura 23) estruturas com espaçamento interplanar igual a 0,25 nm, características de SiC.¹²⁴ Esse espaçamento foi observado em pequenas regiões da amostra, as quais poderiam ser tanto fragmentos soltos quanto fios de SiC, não sendo possível a distinção entre ambas as formas por meio dos resultados obtidos. É esperada a presença de partículas de SiC pois, como visto nos difratogramas de raios X (Figura 15) houve a cristalização da fase β -SiC, tanto para CC1/1500 quanto para CC2/1500.

Figura 23 – Imagem de HRTEM do material cerâmico CC1/1500, com a identificação de SiC pelo espaçamento interplanar de 0,25 nm.



Entretanto, a formação de fios de SiC também é plausível e não foi descartada pela análise por HRTEM, sendo sua produção governada possivelmente pelo mecanismo vapor-sólido (VS)¹⁴⁰, o qual ocorre pela redução carbotérmica da sílica (Equação (5)) e possui como etapas as reações já expostas nas Equações (14) e (15). A produção de partículas de SiC provém pela interação sólido-gás

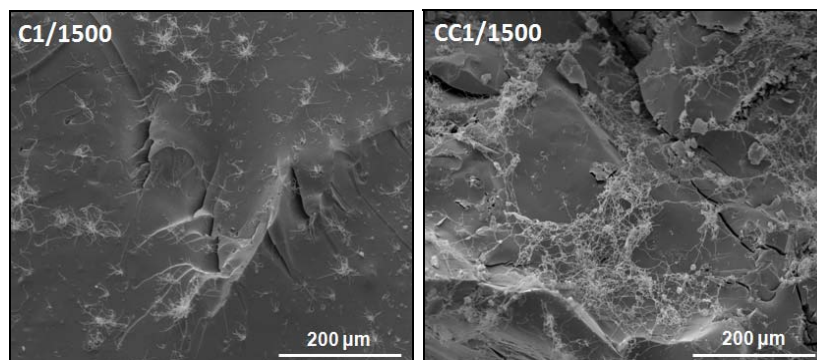
representada na Equação (15), enquanto que a geração de fios resulta da interação gás-gás exibida na Equação (16).^{140,141}



Desse modo, a formação de nanofios é afetada pela supersaturação das espécies gasosas SiO e CO, sendo a produção dessas estruturas associadas com elevada pressão parcial desses gases no sistema.^{133,142}

A presença de MWCNT nas amostras C1/1500 e CC1/1500 concordaram com os baixos teores de C_{livre} (6,0 e 4,3%, respectivamente) encontrados para essas amostras, como foi verificado na seção 5.4. A produção dessas estruturas também pode ser favorecida pelo consumo da fase de C_{livre} dispersa na matriz. Esta hipótese foi suportada pelos maiores teores de C_{livre} para as outras cerâmicas obtidas a 1500°C, nas quais foram detectadas somente pequenas aglomerações de carbono. Adicionalmente, a diferença do teor de C_{livre} para as amostras C1/1500 e CC1/1500 está relacionada à quantidade dos nanotubos observada pelas imagens de SEM, sendo verificada maior quantidade de nanotubos de carbono recobrimo a superfície de fratura da amostra CC1/1500 (Figura 24), a qual possui menor teor da fase de carbono livre, do que a amostra C1/1500, que possui maior teor.

Figura 24 – Imagem de SEM dos materiais cerâmicos C1/1500 e CC1/1500.



Os materiais cerâmicos obtidos com 3 h a 1500°C não apresentaram alterações morfológicas pronunciadas em relação aos respectivos materiais cerâmicos obtidos com 1 h de isoterma e, por este motivo, as imagens não serão ilustradas.

6 CONCLUSÕES

Compósitos cerâmicos foram obtidos por meio de precursores poliméricos e adição de carvão ativado, o qual foi empregado como fonte adicional de carbono. Em menor quantidade, o carvão ativado mostrou maior influência na estabilidade térmica e rendimento cerâmico para a matriz rica em DVB. Entretanto, em maior quantidade, o mesmo influenciou de forma similar ambos os parâmetros, sendo o mesmo comportamento verificado para a amostra rica em PMS. Além disso, os materiais exibiram satisfatória resistência à oxidação.

Nos processos de degradação, o carvão ativado exibiu uma influência positiva nas amostras ricas em PMS, resultando em elevada energia de ativação enquanto a mesma diminuiu na composição oposta (rica em DVB). Os experimentos cinéticos permitiram verificar maior E_a para o segundo processo de degradação do que para o primeiro, como esperado. A baixa E_a das etapas de degradação demonstra que o processo de degradação global é governado principalmente por considerações cinéticas, com influência termodinâmica para PH1 e C1.

O excesso de carbono gerado pelo aumento do teor de DVB e presença de carvão ativado não apresentaram influência no comportamento dos *clusters* de carbono grafítico. Contudo, ambos revelaram importância quanto à cristalização da fase β -SiC, verificada pelo aumento do tamanho dos cristalitos no tratamento térmico a 1500°C com 3 h de isoterma.

Quanto à morfologia, foi verificada a formação de longos nanofios a 1500°C identificados como fios de carbono, com a possibilidade da presença de fios de SiC, produção favorecida pela combinação da matriz rica em PMS e presença de carvão ativado. Essa composição favorável para a formação de nanofios de carbono pode ser relacionada a trabalhos encontrados na literatura, os quais sugerem a influência de espécies como Si, SiO_x e SiO no crescimento de nanotubos de carbono.

O aumento da temperatura de pirólise promoveu densificação e fortalecimento da rede da matriz por meio da substituição de ligações Si–O (bivalentes) por ligações Si–C (tetraivalentes). A maior temperatura resultou na segregação de fases, com predominância dos sítios SiO₄ e SiC₄ típicos de SiO₂ e SiC, respectivamente, além de revelar influência predominante na produção de SiC pela redução carbotérmica da sílica e/ou redistribuição de sítios de Si.

A elevação da temperatura de pirólise também estimulou a organização da fase de C_{livre} , com a diminuição de defeitos, resultando na formação de grafite nanocristalino e crescimento dos *clusters* de carbono. Estas características são interessantes para a investigação do comportamento de condução elétrica destes materiais. O aumento da temperatura também influenciou no crescimento de nanofios e aglomerações de carbono.

Finalmente, o estudo realizado neste trabalho possibilitou avaliar e comparar o efeito da fonte de carbono empregada com outros sistemas encontrados na literatura, verificando-se que cada tipo de fonte de carbono leva a diferentes características morfológicas e estruturais, as quais contribuem para ampliar o campo de aplicações de cerâmicas derivadas de polímeros.

REFERÊNCIAS

1. CAMPOSTRINI, R.; D'Andrea, G.; Carturan, G.; Ceccato, R.; Sorarù, G. D. Pyrolysis study of methyl-substituted Si-H containing gels as precursors for oxycarbide glasses, by combined thermogravimetry, gas chromatographic and mass spectrometric analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v.46, n.6, p.585-594, 1996.
2. WEINMANN, M.; ALDINGER, F. Precursor-derived ceramics. In: SOMIYA, S.; ALDINGER, F.; CLAUSSEN, N.; SPRIGGS, R. M.; UCHINO, K.; KOUMOTO, K.; KANENO, M. **Handbook of Advanced Ceramic**: volume 1, materials and science. 1 ed. Academic Press, 2003. p. 265-367.
3. GREIL, P. Polymer derived engineering ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v.2, n.6, 339-348, 2000.
4. SOUSA, B.F.; Yoshida, V.P.; Ferrari, J.L.; Schiavon, M.A. Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with different molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction. **Journal of Materials Science**, v.48, n.5, p.1911-1919, 2013.
5. SORARÙ, G.D.; Modena, S. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, n.6, p.1529-1536, 2002.
6. DUAN, L., Ma, Q.; Chen, Z. Preparation and characterization of mesoporous silicon oxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxanes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, n.4, p.841-846, 2013.
7. SCHIAVON, M.A.; Sorarù, G.D.; Yoshida, I.V.P. Synthesis of polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.304, n.1-3, p.76-83, 2002.
8. 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**, v.348, p.156-161, 2004.
9. KROKE, E.; Li, Y.-L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. Silazane derived ceramics and related materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v.26, n.4-6, p.97-199, 2000.
10. XU, T.; Ma, Q.; Chen, Z. The effect of aluminum additive on structure evolution of silicon oxycarbide derived from polysiloxane. **Materials Letters**, v.65, n.3, p.433-435, 2011.
11. WANG, H.-Z.; Li, X.-D.; Ma, J.; Li, G.-Y.; Hu, T.-J. Multi-walled carbon nanotube-reinforced silicon carbide nanofibers prepared by polymer-derived ceramic route. **Composites: Part A**, v.43, n.3, p.317-324, 2012.
12. SORARÙ, G.D.; Pena-Alonso, R.; Kleebe, H.-J. The effect of annealing at 1400°C on the structural evolution of porous C-rich silicon (boron)oxycarbide

- glass. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, n.8, p.1751-1757, 2012.
13. COLOMBO, P.; Riedel, R.; Riedel, G. M.; Sorarù, G. D. **Journal of the American Chemical Society**, v.93, n.7, p.1805-1837, 2010.
 14. PORTE, L.; Sartre, A. Evidence for a silicon oxycarbide phase in the nicalon silicon-carbide fiber. **Journal of Materials Science**, v.24, n.1, p.271-275, 1989.
 15. JULBE, A.; Larbot, A.; Guizard, C.; Cot, L.; Dupin, T.; Charpin, J. Characterization of silicon oxycarbide species. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v.26, n.1, p.101-111, 1989.
 16. MUTIN, P. H. Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors. **Journal of the Sol-Gel Science and Technology**, v.14, n.1, p.27-38, 1999.
 17. 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 the Sol-Gel Science and Technology**, v.14, n.1, p.49-68, 1999.
 18. SUYAL, N.; Hoebbel, D.; Menning, M.; Schmidt, H. A solid state ^{29}Si and ^{13}C NMR study on the synthesis of thin silicon-oxycarbide glass sheets by a sol-gel route. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p.3061-3067, 1999.
 19. BURNS, G.T.; Taylor, R.B.; Xu, Y.; Zangvil, A.; Zank, G.A. High-temperature chemistry of conversion of siloxanes to silicon carbide. **Chemistry of Materials**, v.4, n.6, p.1313-1323, 1992.
 20. MAZO, M. A.; Tamayo, A.; Rubio, F.; Soriano, D.; Rubio, J. Effect of processing on the structural characteristics of sintered silicon oxycarbide materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.391, p.23-31, 2014.
 21. GUMULA, T.; Paluszkiwicz, C.; Blazewicz, M. Structural characterization of polysiloxanes-derived phases produced during heat treatment. **Journal of Molecular Structure**, v.704, n.1-3, p.259-262, 2004.
 22. KRAWIEC, P.; Kaskel, S. Thermal stability of high surface area silicon carbide materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, n.8, p.2281-2289, 2006.
 23. IUPAC. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v.76, n.11, p.1985-2007, 2004.
 24. MATTHEWS, F. L.; Rawlings, R. D.; **Composite Materials: Engineering and Science**. 2 ed. England: Woodhead Publishing Ltd., 1999. Disponível em: <http://books.google.com.br/books/about/Composite_Materials.html?id=0p4I5VRJmrsC&redir_esc=y> Acesso em: 26 fev. 2014.
 25. CHUNG, D.D.L. **Composite Materials: Science and Applications**. 2 ed. London: Springer, 2010.

26. GUMULA, T.; Blazewicz, S. Thermal conversion of carbon fibres/polysiloxane composites to carbon fibres/ceramic composites. **Ceramics International**, v.39, n.4, p.3795-3802, 2013.
27. JOSÉ, N. M.; Prado, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, n.2, p.281-288, 2005.
28. MA, Q.-S.; Chen, Z.-H.; Zheng, W.-W.; Hu, H.-F. Processing and characterization of particles reinforced Si–O–C composites via pyrolysis of polysiloxanes with SiC or/and Al fillers. **Ceramics International**, v.31, n.8, p.1045-1051, 2005.
29. COLOMBO, P.; Bernardo, E.; Parcianello, G. Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, n.3, p.453-469, 2013.
30. GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v.78, n.4, p.835-848, 1995.
31. ZHOU, W.; Yang, Y. H.; Guo, X.; Lu, J. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. **Polymer Degradation Stability**, v.91, n.7, p.1471-1475, 2006.
32. BABONNEAU, F.; Thorne, K.; Mackenzie, J.D. Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: precursors for the Si–C–O system. **Chemistry of Materials**, v.1, n.5, p.554-558, 1989.
33. RUAN, D.-S.; Li, Y.-L.; Wang, L.; Su, D.; Hou, F.; Fabrication of silicon oxycarbide fibers from alkoxide solutions along the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 56, n.2, p.184-190, 2010.
34. NARISAWA, M. Silicone resin applications for ceramic precursors and composites. **Materials**, v.3, n.6, p.3518-3536, 2010.
35. ZELDIN, M. An overview of inorganic and organometallic polymers. In: **Improved fire- and smoke- resistant materials for commercial aircraft interiors**. Washington, DC: National Academy Press, 1995. p.151-164. Disponível em: <http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=4970>. Acesso em: 18 jan. 2015.
36. ABE, Y.; Gunji, T. Oligo- and polysiloxanes. **Progress in Polymer Science**, v.29, n.3, p.149-182, 2004.
37. JOVANOVIĆ, J. D.; Govedarica, N.; Dvornic, P. R.; Popovic, I. G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. **Polymer Degradation Stability**, v.61, n.1, p.87-93, 1998.
38. CAMINO, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v.42, n.6, p.2395-2402, 2001.
39. PAOLI, M.-A. de. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão online. Chemkeys, 2008.

40. KUMAR, B.V.M.; Kim, Y.-W. Processing of polysiloxanes-derived porous ceramics: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.11, n.4, 044303 16p., 2010.
41. MICHALCZYK, M. J.; Farneth, W. E.; Vega, A. J. High temperature stabilization of crosslinked siloxanes glasses. **Chemistry of Materials**, v.5, n.12, p.1687-1689, 1993.
42. SEGATELLI, M.G. **Estudos em materiais vítreos e/ou cerâmicos de SiO_xC_y e/ou SiC enriquecidos com fase dispersa de carbono**. 2008. 122f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
43. RADOVANOVIC, E.; Gozzi, M.F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I.V. P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.248, n.1, p.37-48, 1999.
44. GUMULA, T.; Paluszkiewicz, C.; Blazewicz, S. Study on thermal decomposition processes of polysiloxanes polymers – From polymer to nanosized silicon carbide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v, 86, n.2, p.375-380, 2009.
45. DIBANDJO, P.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R.; Pradeep, V.S.; Soraru, G.D. Lithium insertion into dense and porous carbon-rich polymer-derived SiOC ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v.32, n.10, p.2495-2503, 2012.
46. LIANG, T.; Li, Y.-L.; Su, D.; Du, H.-B. Silicon oxycarbide ceramics with reduced carbon by pyrolysis of polysiloxanes in water vapor. **Journal of European Ceramic Society**, v.30, n.12, p.2677-2682, 2010.
47. NYCZYK-MALINOWSKA, A.; Wójcik-Bania, M.; Gumuła, T.; Hasik, M.; Cypryk, M.; Olejniczak, Z. New precursors to SiOC ceramics derived from linear poly(vinylsiloxanes) of regular chain composition. **Journal of European Ceramic Society**, v.34, n.4, p.889-902, 2014.
48. PUTZIEN, S.; Nuyken, O.; Kühn, F.E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation – Catalysis and synthesis. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n.6, p.687-713, 2010.
49. CHALK, A.J.; Harrod, J.F. Homogeneous Catalysis. II. The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v.87, n.1, p.16-21, 1965.
50. SAKAKI, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M. Theoretical study of platinum(0)-catalyzed hydrosilylation of ethylene. Chalk-Harrod mechanism or modified Chalk-Harrod mechanism. **Organometallics**, v. 17, n.12, p.2510-2523, 1998.
51. TROEGELD.; Stohrer, J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. **Coordination Chemistry Reviews**, v.255, n.13-14, p.1440-1459, 2011.

52. DASH, A.K.; Wang, J.Q.; Eisen, M.S. Catalytic hydrosilylation of terminal alkynes promoted by organoactinides. **Organometallics**, v.18, n.23, p.4724-4741, 1999.
53. SAKAKI, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M.; Musashi, Y. Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism. **Coordination Chemistry Reviews**, v.190-192, p.933-960, 1999.
54. JANAKIRAMAN, N.; Aldinger, F. Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n.1, p.163-173, 2009.
55. PANTANO, C.G.; Singh, A.K.; Zhang, H. Silicon oxycarbide glasses. **Journal of the Sol-Gel Science and Technology**, v.14, n.1, p.7-25, 1999.
56. HARSHE, R.; Balan, C.; Riedel, R. Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications. **Journal of the Sol-Gel Science and Technology**, v.24, n.12, p.3471-3482, 2004.
57. RENLUND, G. M.; Prochazka, S. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. **Journal of Materials Research**, v.6, n.12, p.2723-2734, 1991.
58. HOURLIER, D. B.; Latournerie, J.; Dempsey, P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxanes precursors into oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, n.7, p.979-985, 2005.
59. 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**, v.7, n.5, p.975-981, 1995.
60. TURQUAT, C.; Kleebe, H.-J.; Gregori, G.; Walter, S.; Sorarù, G. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy study of nonstoichiometric silicon-carbon-oxygen glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.10, p.2189-2196, 2001.
61. KLEEBE, H.-J.; Blum, Y. D. SiOC ceramic with high excess free carbon. **Journal of European Ceramic Society**, v.28, n.5, p.1037-1042, 2008.
62. 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.; Hourlier, 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**, v.16, n.13, p.2585-2598, 2004.
63. FUKUI, H.; Ohsuka, H.; Hino, T.; Kanamura, K. A Si-O-C composite anode: high capability and proposed mechanism of lithium storage associated with microstructural characteristics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.2, n.4, p.998-1008, 2010.

64. KASPAR, J.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R. Lithium insetion into carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v.244, p.450-455, 2013.
65. LIU, G.; Kaspar, J.; Reinold, L.M.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R. Electrochemical performance of DVB-modified SiOC and SiCN polymer-derived negative electrodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.106, p.101-108, 2013.
66. BLUM, Y.D.; MacQueen, D.B.; Kleebe, H.-J. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides. **Journal of European Ceramic Society**, v.25, n.2-3, p.143-149, 2005.
67. VARGA, T.; Navrotsky, A.; Moats, J.L.; Morcos, R.M. Thermodynamically stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ polymer-like amorphous ceramics. **Journal of the American Chemical Society**, v.90, n.10, p.3213-3219, 2007.
68. LIU, X.; Zheng, M.-C.; Xie, K.; Liu, J. The relationship between the electrochemical performance and the composition of Si–O–C materials prepared from a phenyl-substituted polysiloxanes utilizing various processing methods. **Electrochimica Acta**, v.59, p.304-309, 2012.
69. CORDELAIR, J.; Greil, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxanes derived Si–O–C ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, n.12, p.1947-1957, 2000.
70. SCARMI, A.; Sorarù, G.D.; Raj, R. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 273 K. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351, n.27-29, p.2238-2243, 2005.
71. SAHA, A.; Raj, R. A model for the nanodomains in polymer-derived SiCO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n.7, p.2188-2195, 2006.
72. MA, Q.-S.; Chen, Z.-H.; Zheng, W.-W.; Hu, H.-F. Processing and characterization of three-dimensional carbon fiber-reinforced Si-O-C composites via precursor pyrolysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 352, n. 1-2, p. 212-216, 2003.
73. XU, T.; Ma, Q.; Chen, Z. High-temperature behavior of C_f/SiOC composites in inert atmosphere. **Materials Science and Engineering A**, v. 530, p.266-270, 2011.
74. SEGATELLI, M.G.; Radovanovic, E.; Pires, A.T.N.; Gonçalves, M.C.; Yoshida, I.V.P. Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si–C–O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v.124, n.2-3, p.1216-1224, 2010.
75. EOM, J.-H.; Kim, Y.-W.; Song, I.-H.; Kim, H.-D. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sinterings process. **Materials Science and Engineering A**, v.464, n.1-2, p.129-134, 2007.

76. SIGMA-ALDRICH. **Technical Information Bulletin**: AL-143 Mineral adsorbents, filter agents and drying agents. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/activated-carbon.html>> Acesso em: 04 ago. 2013.
77. LILLO-RÓDENAS, M. A.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. **Carbon**, v. 44, n. 8, p. 1455-1463, 2006.
78. MOMČILOVIĆ, M.; Purenović, M.; Bojić, A.; Zarubica, A.; Randelović, M. Removal of lead(II) ions from aqueous solution by adsorption on pine cone activated carbon. **Desalination**, v. 276, n. 1-3, p. 53-59, 2011.
79. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 3 ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967.
80. FERRARI, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v.61, n.20, p.14095-14107, 2000.
81. MANN, S.; Geilenberg, D.; Broekaert, J.A.C.; Jansen, M. Digestion methods for advanced ceramics materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p.975-979, 1997.
82. RODRIGUES, L.C.; Santana, M.A.E. Metodologia para determinação do teor de sílica em materiais lignocelulósicos via espectrometria no Ultravioleta-visível. **Floresta e ambiente**, v.12, n.1, p.57-62, 2005.
83. COLTHUP, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3 ed. San Diego: Academic Press Inc., 1990.
84. SMITH, A. L.; Anderson, D. R. Vibrational Spectra of Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiOSi Me}_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ and their deuterated analogs. **Applied Spectroscopy**, v.38, n.6, p.822-834, 1984.
85. 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**, v.28, n.11, p.2247-2257, 2008.
86. RANGARAJAN, S.; Aswath, P.B. Role of precursor chemistry on synthesis of Si-O-C and Si-O-C-N ceramics by polymer pyrolysis. **Journal of Materials Science**, v.46, n.7, p.2201-2211, 2011.
87. BAHLOUOL-HOURLIER, D.; Latournerie, J.; Dempsey, P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxanes precursors into oxycarbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, n. 7, p.979-985, 2005.

88. PINHO, R.O.; Radovanovic, E.; Torriani, I.L.; Yoshida, I.V.P. Hybrid materials derived from divinylbenzene and cyclic siloxane. **European Polymer Journal**, v.40, n. 9, p.615-622, 2004.
89. ROCHA, R.M.; Cairo, C.A.A.; Graça, M.L.A. Formation of carbon fiber-reinforced ceramic matrix composites with polysiloxanes/silicon derived matrix. **Materials Science and Engineering A**, v.437, n.2, p.268-273, 2006.
90. PAVIA, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. 4a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
91. CAMINO, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. **Polymer**, v.43, n.7, p.2011-2015, 2002.
92. OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.38, n.11, p.1881-1886, 1965.
93. KOGA, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.113, n. 3, p.1527-1541, 2013.
94. LI, H.; Liu, S.; Zhao, J.; Li, D.; Yuan, Y. Thermal degradation behaviors of polydimethylsiloxane-graft-poly(methyl methacrylate). **Thermochimica Acta**, v.573, p.32-38, 2013.
95. DESHPANDE, G.; Rezac, M. E. Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane). **Polymer Degradation Stability**, v.76, n.1, p.17-24, 2002.
96. TUTAS, M.; Saglam, M.; Yüksel, M.; Güler, Ç. Investigation of the thermal decomposition kinetics of polyacrylamine using a dynamic tg technique. **Thermochimica Acta**, v.111, p.121-126, 1987.
97. CHIANG, C.-L.; Chang, R.-C.; Chiu, Y.-C. Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method. **Thermochimica Acta**, v.453, n.2, p.97-104, 2007.
98. VYAZOVKIN, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v.27, n.18, p.1515-1532, 2006.
99. 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**, v.304, n.1-3, p.92-100, 2002.
100. FIDALGO, A.; Ilharco, L. M. The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.283, n.1-3, p.144-154, 2001.

101. SCHIAVON, M. A.; Ciuffi, K. J.; Yoshida, V. P. Glasses in the Si–O–C–N system produced by pyrolysis of polycyclic silzane/solixane networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, n.22-23, p.2280-2288, 2007.
102. HASSAN, M. M.; Takahashi, T.; Koyama, K. Preparation and characterization of Si–O–C ceramics made from a preceramic polymer and rice bran. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, n.6, p.1207-1217, 2013.
103. CHOMEL, A. D.; Dempsey, P.; Latournerie, J.; Hourlier-Bahloul, D.; Jayasooriya, U. A. Gel to glass transformation of methyltriethoxysilane: a silicon oxycarbide glass precursor investigated using vibrational spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v.17, n.17, p.4468-4473, 2005.
104. GRAETSCH, H.; Mosset, A.; Gies, H. XRD and ²⁹Si MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.119, n.2, p.173-180, 1990.
105. GRAETSCH, H.; Gies, H.; Topalović, I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.21, n.3, p.166-175, 1994.
106. TZENG, S.-S.; Hung, K.-H.; Ko, T.-H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. **Carbon**, v.44, n.5, p.859-865, 2006.
107. LIU, X.; Yang, Y.; Ji, W.; Liu, H.; Zhang, C.; Xu, B. Control growth of nanostructured carbon from coal tar pitch by chemical vapor deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v.104, n.2-3, p.320-326, 2007.
108. GAO, P.; Hu, P.; Wang, W.; Gong, W. Influence of temperature on the carbonization context, oxidation properties and mechanism of a porous biomorphic carbon template. **Journal of Ceramic Processing Research**, v.11, n.3, p.297-302, 2010.
109. FLORIAN, M.; Carvalho, L. E.; Iha, K.; Graça, M. L. A.; Cairo, C. A. A. Compósitos SiC_f/SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. **Cerâmica**, v.51, n.319, p.280-284, 2005.
110. DUAN, L.; Ma, Q. Effect of pyrolysis temperature on pore structure evolution of polysiloxane-derived ceramics. **Ceramics International**, v.38, n.4, p.2667-2671, 2012.
111. ELZEA, J. M.; Odom, I. E.; Miles, W. J. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffracton. **Analytica Chimica Acta**, v.286, n.1, p.107-116, 1994.
112. RENLUND, G. M.; Prochazka, S. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. **Journal of Materials Research**, v.6, n.12, 1991.
113. 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**, v.97, n.6, p.699-709, 2006.

114. SCHIAVON, M.A.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Soraru, G.D. Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, n.2, p.203-208, 2004.
115. TUINSTRA, F.; Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v.53, n.3, p.1126-1130, 1970.
116. GONÇALVES, E.S.; Rezende, M.C.; Baldan, M.R.; Ferreira, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, v.32, n.1, p.158-164, 2009.
117. PEÑA-ALONSO, R.; Mariotto, G.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Soraru, G.D. New insights on the high-temperature nanostructure evolution of SiOC and B-doped SiBOC polymer-derived glasses. **Chemistry of Materials**, v.19, n.23, p.5694-5702, 2007.
118. KNIGHT, D.S.; White, W.B. Characterization of diamond films by Raman-spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v.4, n.2, p.385-393, 1989.
119. PRADEEP, V.S.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R.; Soraru, G.D. New insights in to the lithium storage mechanism in polymer derived SiOC anode materials. **Electrochimica Acta**, v.119, p.78-85, 2014.
120. GRACZYK-ZAJAC, M.; Mera, G.; Kaspar, J.; Riedel, R. Electrochemical studies of carbon-rich polymer-derived SiCN ceramics as anode materials for lithium-ion batteries. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, n.15, p.3235-3243, 2010.
121. HAUßMANN, M.; Reznik, B.; Bockhorn, H.; Denev, J.A. Thermal degradation of polymethylsilsesquioxane and microstructure of the derived glasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.91, n.1, p.224-231, 2011.
122. HULL, D. **Fractography: observing, measuring and interpreting fracture surface topography**; Cambridge: University Press, 1999.
123. SU, D.; Li, Y.-L.; An, H.-J.; Liu, X.; Hou, F.; Li, J.-Y.; Fu, X. Pyrolytic transformation of liquid precursors to shaped bulk ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, n.6, p.1503-1511, 2010.
124. SEGATELLI, M.G.; Radovanovic, E.; Gonçalves, M.C.; Yoshida, I.V.P. Investigation of the morphological changes promoted by heating of Si-C-O ceramics derived from a phenyl-rich hybrid polymer. Effect of Ni in the polymeric precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n.15, p.3279-3287, 2009.
125. STEINER III, S.A.; Baumann, T.F.; Bayer, B.C.; Blume, R.; Worsley, M.A.; MoberlyChan, W.J.; Shaw, E.L.; Schlögl, R.; Hart, A.J.; Hofmann, S.; Wardle, B.L. Nanoscale zirconia as a nonmetallic catalyst for graphitization of carbon and growth of single- and multiwall carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.34, p.12144-12154, 2009.

126. CAMBAZ, Z.G.; Yushin, G.; Osswald, S.; Mochalin, V.; Gogotsi, Y. Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC. **Carbon**, v.46, n.6, p.841-849, 2008.
127. TAKAGI, D.; Kobayashi, Y. Homma, Y. Carbon nanotube growth from diamond. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.20, p.6922-6923, 2009.
128. OIDA, S.; McFeely, F.R.; Bol, A.A. X-ray photoelectron spectroscopy study on Fe and Co catalysts during the first stages of ethanol chemical vapor deposition for single-walled carbon nanotube growth. **Journal of Applied Physics**, v.109, n.6, p.064304, 2011.
129. KOJI, H.; Furuta, H.; Sekiya, K.; Nitta, N.; Harigai, T.; Hatta, A. Increased CNT growth density with an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalytic film. **Diamond and Related Materials**, v.36, p.1-7, 2013.
130. LOBIAK, E.V.; Shlyakhova, E.V.; Bulusheva, L.G.; Plyusnin, P.E.; Shubin, Y.V.; Okotrub, A.V. Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 621, p. 351-356, 2015.
131. JANG, H.-S.; Kang, S.-O.; Nahm, S.-H.; Park, B.H.; Kim, Y.-I. Surface characteristics of Ni catalytic films on growth behavior of multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v.254, p. 4644-4649, 2008.
132. TAKAGI, D.; Hibino, H.; Suzuki, S.; Kobayashi, Y.; Homma, Y. Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles. **Nano Letters**, v.7, n.8, p.2272-2275, 2007.
133. TAN, L.-L.; Ong, W.-J.; Chai, S.-P.; Mohamed, A.R. Growth of carbon nanotubes over non-metallic based catalysts: a review on the recent developments. **Catalysis Today**, v.217, p.1-12, 2013.
134. LIU, B.; Tang, D.-M.; Sun, C.; Liu, C.; Ren, W.; Li, F.; Yu, W.-J.; Yin, L.-C.; Zhang, L.; Jiang, C.; Cheng, H.-M. Importance of oxygen in the metal-free catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from SiO_x by a vapor-solid-solid mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, n.2, p.197-199, 2011.
135. KUSUNOKI, M.; Suzuki, T.; Honjo, C.; Usami, H.; Kato, H. Closed-packed and well-aligned carbon nanotube films on SiC. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.40, n.20, p.6278-6286, 2007.
136. WANG, Z.; Fu, Q.; Xu, X.; Zhang, H.; Li, W.; Gao, M.; Tan, D.; Bao, X. Controlled growth of metal-free vertically aligned CNT arrays on SiC surfaces. **Chemical Physics Letters**, v.503, n.4-6, p.247-251, 2011.
137. BACHMATIUK, A.; Börrnert, F.; Grobosch, M.; Schäffel, F.; Wolff, U.; Scott, A.; Zaka, M.; Warner, J.H.; Klingeler, R.; Knupfer, M.; Büchner, B.; Rummeli, M.H. Investigating the graphitization mechanism of SiO₂ nanoparticles in chemical vapor deposition. **ACS Nano**, v.3, n.12, p.4098-4104, 2009.

138. LIN, J.-H.; Chen, C.-S.; Ma, H.-L.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-Y.; Chen, H.-W. Aplasma enhanced chemical vapor deposition process to achieve branched carbon nanotubes. **Carbon**, v.46, n.12, p.1611-1614, 2008.
139. ZHAO, J.; Guo, Q.; Shi, J.; Liu, L.; Jia, J.; Liu, Y.; Wang, H. Carbon nanotube growth in the pores of expanded graphite by chemical vapor deposition. **Carbon**, v.47, n.7, p.1747-1751, 2009.
140. LUO, X.; Ma, W.; Zhou, Y.; Liu, D.; Yang, B.; Daí, Y. Synthesis and photoluminescence property of silicon carbide nanowires via carbothermic reduction of silica. **Nanoscale Research Letters**, v.5, n.1, p.252-256, 2010.
141. LI, Q.; Wang, C.-A.; Tie, S. Synthesis of bamboo-like SiC whiskers from waste silica fume. **Crystal Research and Technology**, v.49, n.5, p.290-297, 2014.
142. LI, X.; Chen, X.; Song, H. Preparation of silicon carbide whiskers via a rapid heating process. **Materials Science and Engineering: B**, v.176, n.1, p.87-91, 2011.
143. WU, W.-C.; Chang, H.-W.; Tsai, Y.-C. Electrocatalytic detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and urid acid at silicon carbide coated electrodes. **Chemical Communications**, v.47, p.6458-6460, 2011.