



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JAQUELINE LAIS PEREIRA

**ESTUDO MORFOLÓGICO-ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
POROSAS DE SiC_xO_y E/OU SiC NA PRESENÇA DE
COBALTO**

Londrina
2015

JAQUELINE LAIS PEREIRA

**ESTUDO MORFOLÓGICO-ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
POROSAS DE SiC_xO_y E/OU SiC NA PRESENÇA DE
COBALTO**

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)

P436e Pereira, Jaqueline Lais.

Estudo morfológico-estrutural de cerâmicas porosas de SiC_xO_y e/ou SiC na presença de cobalto / Jaqueline Lais Pereira. – Londrina, 2015.
99 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 de materiais – Teses. 2. Compósitos poliméricos – Teses. 3. Pirólise – Teses. 4. Oxidocarbeto de silício – Teses. 5. Cobalto – Teses. 6. Materiais porosos – Teses. I. Segatelli, Mariana Gava. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546.08

JAQUELINE LAIS PEREIRA

**ESTUDO MORFOLÓGICO-ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
POROSAS DE SiC_xO_y E/OU SiC NA PRESENÇA DE COBALTO**

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

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

Prof^a. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Londrina, 27 de fevereiro de 2015.

*À todos que de alguma forma
contribuíram para a realização deste
trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me permitido concluir este trabalho da melhor maneira possível, por ter me amparado mesmo quando tudo parecia sem sentido, por me dar forças para não abandonar meus sonhos.

Agradeço a minha orientadora Mariana Gava Segatelli, pela amizade, compreensão, carinho, incentivo, apoio, confiança e pela oportunidade de trabalhar durante esses dois anos do curso de mestrado. Além de compartilhar comigo sua experiência e seus conhecimentos, pela paciência de todas as horas de orientação que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Ao meu pai Ademir, por todo amor e dedicação, meu eterno agradecimento pelos momentos em que estive ao meu lado, me apoiando e me fazendo acreditar que nada é impossível.

A minha mãe Meire, por ser tão dedicada e companheira, por sempre me apoiar e acreditar em minha capacidade, meu agradecimento pelas horas em que ficou ao meu lado não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo.

Aos meus irmãos, Wellington e Jéssica, por serem meus grandes amigos, me apoiando em todos os momentos, por todos os conselhos e pela confiança em mim depositada durante todo esse período.

A minha amiga Naiara Godoy por estar comigo em qualquer circunstância durante todo esse período de mestrado, por ter se tornado uma grande companheira.

Aos amigos, que sem os quais, minha trajetória seria muito mais difícil, Eduardo Duarte, Talita Fogaça, Juliane Resges, Beatriz Marin, Diego Galvan, Rodolfo Coppo, Matheus Bofinger, Fabiano Bueno, Francimeiri Borsato, Jhonatan Fiorio e Ronaldo Galdino, muito obrigada por me proporcionarem dias mais leves.

E por fim, os técnicos de laboratório e professores, pela paciência, dedicação, assistência e ensinamentos, que contribuíram de alguma forma para eu concluir este trabalho.

MUITO OBRIGADA!

***“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
Abraçar a vida com paixão,
Perder com classe e vencer com ousadia,
Porque o mundo pertence a quem se atreve
E a vida é “muito” para ser insignificante.”***

C. Chaplin

PEREIRA, Jaqueline Lais. **Estudo morfológico-estrutural de cerâmicas porosas de SiC_xO_y e/ou SiC na presença de cobalto**. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Cerâmicas porosas exibem características únicas como baixa densidade, permeabilidade controlada, alta resistência ao choque térmico e elevada estabilidade química em altas temperaturas, as quais possibilitam aplicações como em catálise, adsorção e na produção de nanoestruturas, podendo envolver a produção de dispositivos eletrônicos de acordo com a natureza químicas destas últimas. Neste trabalho foram obtidos materiais vítreos e cerâmicos baseados em oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) e/ou carbeto de silício (SiC), pela pirólise controlada de precursores poliméricos que foram preparados a partir de 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4H) e divinilbenzeno (DVB), na razão molar 50:50. Os precursores poliméricos foram obtidos por reação de hidrossililação catalisada por complexo de platina(0), na presença e ausência de acetato de cobalto. Polietileno (PET) foi empregado como formador de poros e fonte de carbono durante a decomposição em algumas preparações. Os precursores foram pirolisados a 1000 e 1500°C, em atmosfera de Ar, resultando nos respectivos materiais vítreos e cerâmicos. O comportamento térmico dos polímeros e o rendimento da transformação polímero-cerâmica foram avaliados por TG. A efetividade da reação de hidrossililação foi investigada por FT-IR. Os materiais vítreos e cerâmicos foram caracterizados por XRD, ²⁹Si MAS NMR, espectroscopia Raman, análise elementar, área superficial por adsorção de gás, EDS, SEM, TEM e HRTEM. A presença de cobalto alterou a microestrutura dos materiais resultantes, impulsionando a cristalização da fase β-SiC, da formação de nanofios de SiC a partir de ilhas ricas neste metal, como também de nanoestruturas de carbono. Entretanto, a presença concomitante de polietileno e cobalto promoveu alterações intensas nas cerâmicas. As cerâmicas porosas apresentaram cristalitos de SiC maiores, como consequência da acentuada carborredução, além da formação de nanofios de SiC mais desenvolvidos e em maiores quantidades, em relação àquelas sem PET, a partir dos poros gerados pela degradação de polietileno.

Palavras-chave: Redes poliméricas híbridas. Oxicarbeto de silício. Pirólise. Cobalto. Poros.

PEREIRA, Jaqueline Lais. **Morphological-structural study of porous SiC_xO_y and/or SiC ceramics in the presence of cobalt.** 2015. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

Porous ceramics exhibit unique features such as low density, controlled permeability, high thermal shock resistance and high chemical stability at high temperatures that are interesting in catalysis, adsorption and for the production of nanostructures. In this way, it can be produced electronic devices according to chemical nature of the developed nanostructures. In this study, vitreous and ceramic materials based on silicon oxycarbide (SiC_xO_y) and/or silicon carbide (SiC) were prepared by controlled pyrolysis of polymeric precursors, which were prepared from 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D4H) and divinylbenzene (DVB) in the 50:50 molar ratio. The polymeric precursors were obtained by hydrosilylation reaction catalyzed by platinum(0) complex in the presence and absence of cobalt acetate. Polyethylene (PET) was employed as pore former and carbon source during the decomposition process, in some preparations. The polymeric precursors were pyrolyzed at 1000°C and 1500°C under Ar atmosphere, resulting in the respective vitreous and ceramic materials. The thermal behavior of the polymers and the ceramic yield of polymer-ceramic transformation were evaluated by TG. The effectiveness of the hydrosilylation reaction was investigated by FT-IR. Vitreous and ceramic materials were characterized by XRD, ²⁹Si MAS NMR, Raman spectroscopy, elemental analysis, surface area by gas adsorption, energy dispersive spectroscopy, SEM, TEM and HRTEM. The presence of cobalt changed the microstructure of the resulting materials, promoting the β-SiC phase crystallization, formation of SiC nanowires from cobalt-rich islands, as well as carbon nanowires. However, the concomitant presence of polyethylene and cobalt resulted in intense changes in the ceramics. Porous ceramics revealed larger SiC crystallites, as a consequence of the intense carboreduction, together with the formation of more developed SiC nanowires and in larger quantities, in relation to those ceramics without PET, from pores generated by the polyethylene degradation.

Keywords: Hybrid polymeric networks. Silicon oxycarbide. Pyrolysis; Cobalt. Pores.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Representação da reação de hidrólise/policondensação de organoclorossilanos para obtenção de poli(organossiloxanos) ²³	18
Figura 2.	Mecanismo de despolimerização para polissiloxanos lineares a partir dos rearranjos intra e intercadeias ³³	19
Figura 3.	Esquema simplificado da reação de hidrossililação, ilustrando a formação dos produtos α e β de acordo com a adição da ligação Si-H ao carbono do grupo vinílico.....	20
Figura 4.	Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod ⁴³	21
Figura 5.	Esquema idealizado da reação de hidrossililação entre D4H e DVB dando origem ao polímero híbrido D4H/DVB.	39
Figura 6.	Curvas termogravimétricas (a) e derivadas das curvas termogravimétricas(b) dos polímeros híbridos, CoAc e PET.	41
Figura 7.	Espectros IV-FT do DVB, D4H e dos polímeros híbridos H, HCo4, HCo8, HPET, HPETCo4 e HPETCo8.....	43
Figura 8.	Deconvolução da banda referente ao ν Si-O-Si do espectro IV da matriz H, para melhor visualização da absorção da banda atribuída ao ν Si-CH ₂	44
Figura 9.	Espectros IV-FT dos materiais H e HCo4 (a) e dos materiais H e HCo8 (b), obtidos a 500, 1000 e 1500°C.....	46
Figura 10.	Difratogramas de raios X dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 °C e 1500 °C, sendo β = β -SiC, + = Co, * = CoSi, # = CoO, c = C-grafite.....	47
Figura 11.	Principais etapas de reação propostas para a formação de Co e CoSi na matriz cerâmica derivada de D4H/DVB obtida por pirólise em atmosfera inerte de Ar (Adaptado da referência 16).....	49
Figura 12.	Espectros de RMN MAS ²⁹ Si dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C (a) e 1500°C (b).	50
Figura 13.	Espectro original de RMN MAS ²⁹ Si (linha preta) da amostra HCo8 obtida a 1000°C, espectro ajustado (linha vermelha) e sinais obtidos (linha azul) após tratamento matemático, empregando-se as funções mistas Gaussiana-Lorentziana.....	52

Figura 14. Espectros Raman dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C (a) e 1500°C (b).....	55
Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais H (a), HCo4 (b) e HCo8 (c) obtidos a 1000 e 1500°C.....	58
Figura 16. Tipos de isoterma de adsorção gasosa, adotadas pela IUPAC ¹¹²	60
Figura 17. Tipos de histerese nas isotermas de adsorção gasosa ¹¹²	61
Figura 18. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras H (a), HCo4 (b) e HCo8 (c), obtidas a 1000°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.....	63
Figura 19. Imagem de SEM e de mapeamento dos elementos C, O Si e Co da superfície de fratura da amostra HCo4 pirolisada a 1000°C.....	64
Figura 20. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras H (a), HCo4 (b) e HCo8(c), obtidas a 1500°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.....	65
Figura 21. Imagens de SEM e de mapeamento de Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia reta proveniente da superfície de fratura da amostra HCo4 obtida a 1500 °C.....	66
Figura 22. Imagens de SEM e de mapeamento de Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia curva proveniente da superfície de fratura da amostra HCo8 obtida a 1500 °C.....	67
Figura 23. Imagem de TEM da nanoestrutura presente na cerâmica HCo8.....	68
Figura 24. Imagens de HRTEM da cerâmica HCo8, com a identificação de fios de SiC (a e b) e dos cristalitos de SiC ao redor de ilhas concentradas em Co (c) pelo espaçamento interplanar de 0,26 nm.....	69
Figura 25. Representação esquemática do processo de crescimento de nanoestruturas do tipo fios/tubos pelo mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) utilizando Co como catalisador.....	70
Figura 26. Imagem de HRTEM do material cerâmico HCo8, com a identificação de C grafite pelo espaçamento interplanar de 0,33 nm.....	71
Figura 27. Espectros IV-FT dos materiais HPET e HPETCo4 (a) e HPET e HPETCo8 (b) obtidos a 500, 1000 e 1500°C.....	73

Figura 28. Difratoogramas de raios X dos materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000 e 1500°C, sendo $\beta = \beta\text{-SiC}$, + = Co, * = CoSi, # = CoO, c = C grafite	74
Figura 29. Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais HPET (a), HPETCo4 (b) e HPETCo8(c), obtidas a 1000°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras..	82
Figura 30. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras HPET (a), HPETCo4 (b) e HPETCo8(c), obtidas a 1500°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras..	83
Figura 31. Imagens de SEM e de mapeamento dos elementos Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia reta proveniente da superfície de fratura do material HPETCo4 pirolisado a 1500°C...	84
Figura 32. Imagem de TEM da nanoestrutura isolada da cerâmica HPETCo8.....	84
Figura 33. Imagens de HRTEM do material cerâmico HPETCo8, com a identificação de nanofios de SiC pelo espaçamento interplanar de 0,24 nm.....	85
Figura 34. Imagens de HRTEM do material cerâmico HPETCo8, com a identificação de nanoestruturas de C grafite pelo espaçamento interplanar em torno de 0,36 nm.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição dos precursores poliméricos híbridos.	31
Tabela 2.	Valores de rendimento cerâmico (RC), $T_{máx}$ e porcentagem de perda de massa (PM) para todas as composições de polímeros híbridos.....	42
Tabela 3.	Intensidade relativa (Abs.) das bandas ν_{Si-H} e δ_{CH_3} (Si-CH ₃) e razão da intensidade Si-H/Si-CH ₃ do D4H e dos precursores poliméricos híbridos e a porcentagem entre eles.	45
Tabela 4.	Tamanho médio estimado para os cristalitos β -SiC presentes nos materiais cerâmicos obtidos a 1500°C, utilizando-se a difração em 35,5° (2 θ).....	49
Tabela 5.	Regiões de deslocamentos químicos (δ) dos diferentes sítios de Si verificadas nos espectros de RMN MAS ²⁹ Si.....	51
Tabela 6.	Composição elementar dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C e 1500°C e porcentagem dos sítios de Si obtida pela integração dos respectivos picos nos espectros RMN MAS ²⁹ Si.....	53
Tabela 7.	Posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G (Δ_{vD} e Δ_{vG}), razão I(D)/I(G) e tamanho dos domínios de carbono (L_a) para os materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.....	56
Tabela 8.	Valores de área superficial específica (AS), volume e tamanho médio dos poros para os materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.....	58
Tabela 9.	Tamanho médio estimado para os cristalitos de β -SiC para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1500°C, utilizando-se a difração em 35,5°(2 θ).....	75
Tabela 10.	Composição elementar dos materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000°C e 1500°C e porcentagem molar das unidades de Si obtida pela integração dos respectivos picos nos espectros RMN MAS ²⁹ Si.....	76

Tabela 11. Posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G (Δ_{vD} e Δ_{vG}), razão $I(D)/I(G)$ e tamanho dos domínios de carbono (L_a) para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.....	78
Tabela 12. Valores de área superficial específica (AS), volume e tamanho médio dos poros para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET	Polietileno
CoAc	Acetato de Cobalto
D4H	2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano
DVB	Divinilbenzeno
H	D4H/DVB na razão molar de 50:50
HCo4, HCo8	D4H/DVB na razão molar de 50:50 contendo 4 e 8% em massa de acetato de cobalto, respectivamente.
HPET	D4H/DVB na razão molar de 50:50 contendo 20% em massa de polietileno
HPETCo4, HPETCo8	D4H/DVB na razão molar de 50:50 com 20% em massa de polietileno, contendo 4 e 8% em massa de acetato de cobalto, respectivamente
C_{livre}	Carbono residual ou livre
TG	Análise termogravimétrica
IV-FT	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier
DRX	Difração de raios X
RMN MAS	Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
PDC	Cerâmicas derivadas de polímeros
SiC	Carbeto de silício
β-SiC	Carbeto de silício, fase β
SiO₂	Sílica
SiOC, SiO_xC_y	Oxicarbeto de silício
VLS	Mecanismo vapor-líquido-sólido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	POLI(ORGANOSSILOXANOS) COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO	18
2.2	OXICARBETO DE SILÍCIO	21
2.3	A POROSIDADE NOS MATERIAIS CERÂMICOS	24
2.4	OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS	26
3	OBJETIVOS	30
3.1	OBJETIVO GERAL	30
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1	MATERIAIS DE PARTIDA	31
4.2	SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	31
4.2.1	Síntese do precursor D4H/DVB	32
4.2.2	Síntese do precursor D4H/DVB/CoAc	32
4.2.3	Síntese do precursor D4H/DVB/PET	32
4.2.4	Síntese do precursor D4H/DVB/PET/CoAc	33
4.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS	33
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	34
4.4.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-FT).....	34
4.4.3	Difração de Raios X (DRX).....	34
4.4.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	35
4.4.5	Análise Elementar	35
4.4.6	Espectroscopia Raman.....	36
4.4.7	Área Superficial por Adsorção de Gás.....	36
4.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	37

4.4.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	37
4.4.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	37
4.4.11	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS	39
5.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS	40
5.3	MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM COBALTO	45
5.3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR	45
5.3.2	AVALIAÇÃO DA POROSIDADE	57
5.3.3	AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA.....	62
5.4	MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS POROSOS COM E SEM COBALTO	72
5.4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR	73
5.4.2	AVALIAÇÃO DA POROSIDADE	79
5.4.3	AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA.....	80
6	CONCLUSÕES	88
7	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento ou aprimoramento de métodos para obtenção de materiais com ampla variedade de aplicações se deve, principalmente, ao fato de os novos materiais produzidos apresentarem vantagens em relação aos análogos obtidos pelos métodos convencionais. Neste contexto, muitas pesquisas se direcionam para obtenção de materiais cerâmicos a partir da pirólise de polímeros, pelo fato de ser um método mais versátil em relação ao convencional.^{1,2,3} Neste último, estão envolvidas reações no estado sólido em altas temperaturas, resultando em produtos na forma de pó. Entretanto, a possibilidade de obter materiais com alta homogeneidade estrutural a temperaturas relativamente mais baixas, faz com que a rota de preparação de cerâmicas a partir de polímeros seja cada vez mais atrativa. Além disso, este método é adequado para a produção de materiais cerâmicos em diferentes formas, tais como fibras, filmes, monólitos e revestimentos, por possibilitar a associação com os métodos tradicionais de processamento de polímeros.^{4,5,6}

A grande limitação encontrada na preparação de peças cerâmicas a partir de precursores poliméricos é a contração volumétrica decorrente do aumento pronunciado de massa específica durante a conversão de polímero à cerâmica.⁴ Tal contração normalmente pode dar origem a trincas ou à formação de poros, destruindo assim a integridade das peças. Desta forma, tornou-se um grande desafio o estudo de alternativas para a produção de peças cerâmicas densas e compactas por pirólise de polímeros.

Por outro lado, desde que a porosidade controlada foi identificada como uma característica essencial para diversos componentes de engenharia, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com intuito de explorar o potencial de vários sistemas cerâmicos. Tais sistemas exibem propriedades únicas, tais como baixa densidade, permeabilidade controlada, alta resistência ao choque térmico e elevada estabilidade química em altas temperaturas. Deste modo, cerâmicas porosas são consideradas como materiais interessantes para diversas aplicações, incluindo filtros para particulados de diesel, metais fundidos e gases quentes, membranas para separação de hidrogênio, materiais estruturais leves, catálise, adsorção, bioimplantes porosos e na produção de nanoestruturas.^{6,7,8,9} Uma das formas de

obtenção destes materiais cerâmicos inclui a adição de um agente formador de poros (“*sacrificial fillers*” ou “*pore former*”) ao precursor polimérico, normalmente um componente orgânico, seguida pela degradação completa desta fase durante o processo de pirólise.

Cerâmicas baseadas em silício podem ser obtidas a partir de diversos organossilanos, sendo possível a preparação de cerâmicas do tipo oxicarbeto de silício (SiOC), carbeto de silício (SiC), carbonitreto de silício (SiCN), carbonitreto de silício e boro (SiBCN), entre outras.⁹⁻¹² Polissiloxanos são polímeros de silício adequados para a produção de SiOC em atmosfera inerte.^{10,13} A cerâmica SiOC é caracterizada pela distribuição aleatória de sítios de silício coordenados tetraedricamente (SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ e SiC₄), além de uma fase de carbono dispersa (C_{livre}), gerada pela degradação incompleta de grupos orgânicos presentes nos precursores poliméricos. O teor desta fase pode ser controlado mediante seleção prévia da natureza química dos precursores, podendo-se obter cerâmicas com alta quantidade ou praticamente sem C_{livre}.^{14,15}

A microestrutura destas cerâmicas pode ser alterada pela incorporação de metais de transição ou ligas metálicas, induzindo a formação de estruturas organizadas^{16,17} e também com diferentes morfologias, em escalas micro e/ou nanométricas, em materiais não-óxidos e à base de carbono.¹⁸⁻²¹ Essas estruturas tem despertado o interesse dos pesquisadores pelo fato de suas propriedades físicas aliadas às pequenas dimensões proporcionarem aplicações potenciais em nanocompósitos, suporte de catalisadores assim como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.²²

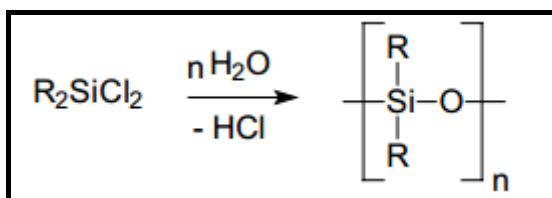
Assim, o objetivo deste trabalho foi preparar materiais vítreos e cerâmicos porosos de SiC_xO_y e/ou SiC, pela pirólise de precursores poliméricos derivados de 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano (D4H), divinilbenzeno (DVB) e polietileno (PET), na presença e ausência de acetato de cobalto (CoAc). Buscou-se avaliar o efeito deste metal e de sua concentração com relação à produção de nanoestruturas na matriz cerâmica, assim como na evolução estrutural dos materiais obtidos em diferentes temperaturas. A etapa final deste estudo foi investigar a adição simultânea de CoAc e PET aos precursores poliméricos nas características finais das cerâmicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLI(ORGANOSSILOXANOS) COMO PRECURSORES DE OXICARBETO DE SILÍCIO

Os poli(organossiloxanos), também conhecidos como siliconas, são polímeros sintéticos de Si com cadeia principal inorgânica, constituídos de ligações siloxano (Si-O-Si) e grupos laterais, constituídos por grupos orgânicos (metil, vinil, fenil, entre outros). Estes polímeros, lineares ou cíclicos, são obtidos basicamente por reações de hidrólise/policondensação de organoclorossilanos, conforme representado na Figura 1.

Figura 1. Representação da reação de hidrólise/policondensação de organoclorossilanos para obtenção de poli(organossiloxanos).²³



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

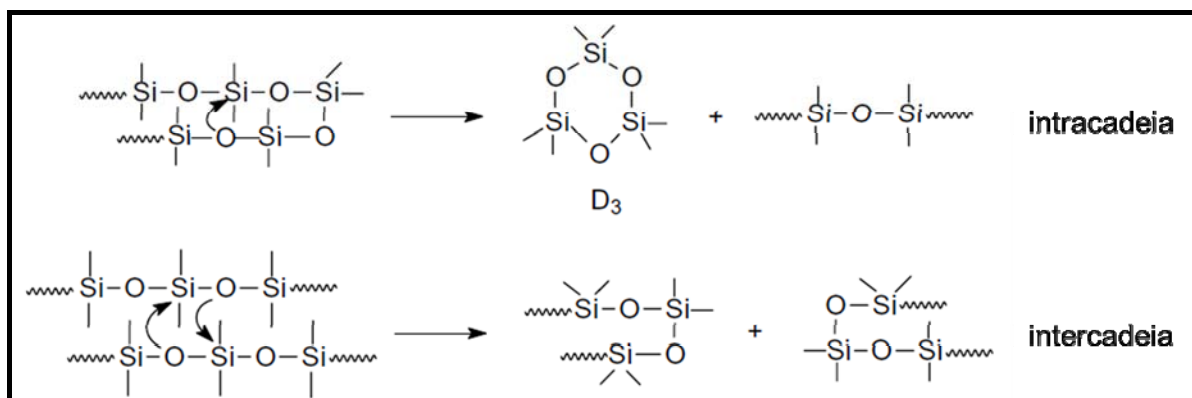
Além do oxigênio, estes precursores podem apresentar em sua cadeia principal átomos de carbono, nitrogênio ou boro ligados diretamente ao silício, resultando nos respectivos policarbossilanos, polissilazanos ou poliborossilanos. Nestes polímeros também é possível a presença simultânea destes átomos na cadeia principal, o que contribui para uma ampla gama de materiais com diferentes estruturas moleculares e aplicações. Poliborossiloxanos, policarbossiloxanos e poliborossilazanos são alguns exemplos de polímeros de silício contendo ligações simultâneas entre os átomos constituintes da cadeia principal.^{12,24,25,26}

Os poli(organossiloxanos) ou polissiloxanos são tipicamente conhecidos por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea, excelentes propriedades dielétricas, hidrofóbicas e baixa tensão superficial. Além disso, a estabilidade térmica é outra característica marcante desta classe de polímeros quando comparada a polímeros orgânicos. A diferença é atribuída à maior energia da ligação Si-O (450 kJ mol^{-1})^{27,28} em relação à ligação C-C (348 kJ mol^{-1}),²⁹ presente na cadeia principal de

polímeros orgânicos, possibilitando assim a maior estabilidade térmica das siliconas.³⁰

A facilidade de manuseio assim como a de processamento sob condições ambientais, as quais são características importantes para a produção de materiais principalmente em escala industrial, são encontradas em poli(organoossiloxanos).³¹ Quando adequadamente reticulados, esses polímeros podem gerar materiais com altos rendimentos de conversão, como também elevada estabilidade térmica^{6,32}. Durante o processo de degradação de polissiloxanos lineares, normalmente ocorre a produção e eliminação de moléculas de baixa massa molar geradas por rearranjos inter ou intracadeias poliméricas, devido ao fácil acesso do centro nucleofílico ao centro eletrofílico (Figura 2). Assim, a reticulação dos precursores poliméricos é relevante para minimizar a eliminação destas estruturas voláteis e, consequentemente, obter materiais finais com elevados rendimentos cerâmicos.³³

Figura 2. Mecanismo de despolimerização para polissiloxanos lineares a partir dos rearranjos intra e intercadeias.³³



Os principais métodos de reticulação ou cura de siliconas são bem estabelecidos na literatura e incluem condensação, cura induzida por peróxidos, hidrossililação, cura por radiação ultra-violeta (UV), raios gama e feixe de elétrons.^{13,36} Na obtenção de polímeros pelo processo sol-gel, por exemplo, normalmente ocorre a contração e a formação de trincas no material final devido à liberação de estruturas voláteis durante as reações de condensação, favorecendo assim baixos rendimentos cerâmicos. Além dos subprodutos liberados, a presença de solventes no meio faz com que etapas subseqüentes sejam necessárias para sua

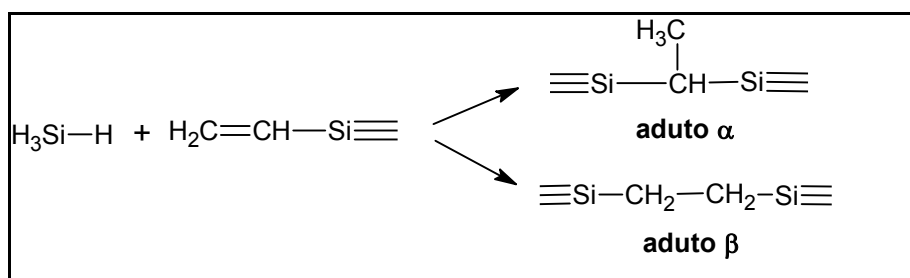
remoção ao final da reação. Estas características também são encontradas na obtenção de polímeros por reticulação radicalar na presença de peróxido.³⁴⁻³⁶

A reação de hidrossililação vem sendo amplamente empregada na reticulação de siliconas por permitir menor formação de trincas e contração do material final, além de envolver basicamente uma simples reação de adição entre as funções reativas, sem a liberação de subprodutos ao final da reação. Uma vantagem dessa reação é sua ocorrência na ausência de solventes, evitando também o surgimento de imperfeições no produto final.³⁷⁻³⁹

De forma mais detalhada, a reação de hidrossililação consiste na adição da ligação Si-H do polissiloxano a um grupo insaturado C=C, este pertencente a uma molécula orgânica ou grupo orgânico ancorado na cadeia principal de uma silicona. Essa reação é favorecida na presença de catalisadores metálicos ou em temperaturas acima de 300°C. No entanto, a reticulação em temperaturas menores favorece a redução da formação de bolhas, obtendo-se assim maiores rendimentos na cerâmica final.⁴⁰

A adição dos grupos reativos durante a reação de hidrossililação, na presença de catalisadores de Pt, pode ocorrer em duas posições distintas, α e β , em relação à posição do carbono do grupo vinílico,⁴¹ (Figura 3) resultando como produto majoritário o aduto β .⁴²

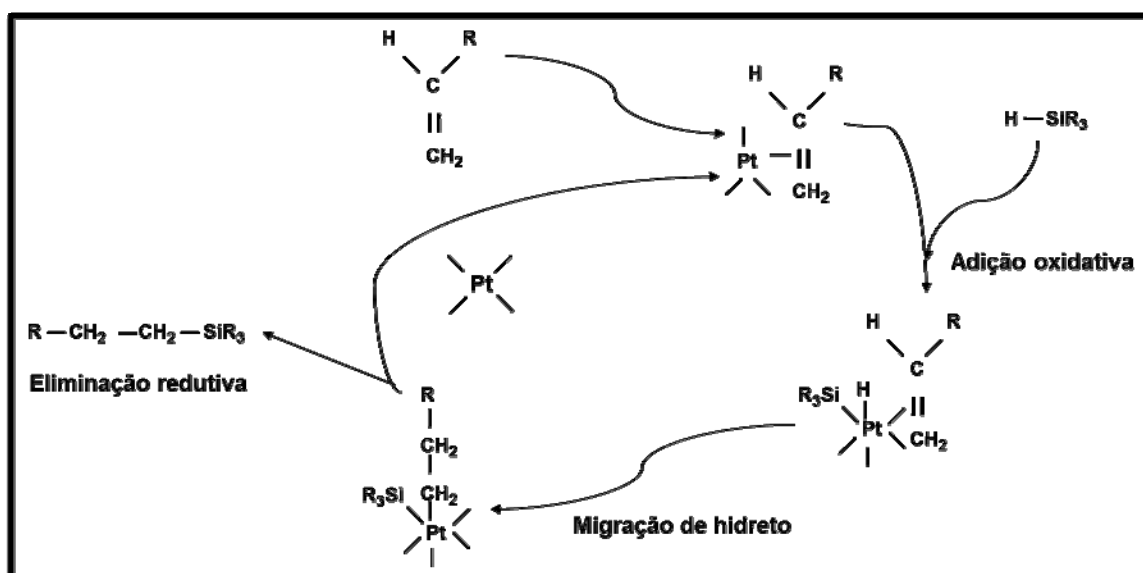
Figura 3. Esquema simplificado da reação de hidrossililação, ilustrando a formação dos produtos α e β de acordo com a adição da ligação Si-H ao carbono do grupo vinílico.⁴¹



O mecanismo da reação de hidrossililação foi proposto em 1965 por Chalk e Harrod,⁴³ sendo o mais aceito atualmente. Segundo os autores, esta reação ocorre primeiramente com a formação de um complexo entre a ligação dupla da olefina e o complexo de Pt. Em seguida, o hidrossilano é adicionado ao complexo formado,

correspondendo à etapa de adição oxidativa. Em seguida, após migração de hidreto no composto ocorre a eliminação do produto final e a regeneração do catalisador, conforme ilustrado na Figura 4. Desta forma, estão envolvidas etapas correspondentes a adição oxidativa, migração de hidreto e eliminação redutiva, ocorrendo durante a reação de hidrossililação uma mudança redox (0 para II e de II para IV) para a platina.⁴²⁻⁴⁴ A utilização de catalisador como a platina, por exemplo, é interessante devido ao fato de proporcionar uma reticulação mais efetiva dos materiais, durante ambos os processos de cura e pós-cura, obtendo-se maior rendimento cerâmico.⁶

Figura 4. Mecanismo da reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.⁴³



2.2 OXICARBETO DE SILÍCIO

A estrutura do oxicarbeto de silício (SiO_xC_y) é caracterizada por uma distribuição aleatória de diferentes sítios de silício coordenados tetraedricamente, ligados tanto a átomos de carbono quanto a átomos de oxigênio, não existindo ligações entre carbono e oxigênio, além da presença de uma fase de carbono dispersa, denominada de carbono residual ou livre (C_{livre}). A coloração preta do material final é decorrente da presença desta fase e, desta forma, este tipo de cerâmica é conhecida na literatura como *black glass*.⁴⁵⁻⁴⁷ Sua fórmula geral é descrita como $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, onde $0 \leq x \leq 4$, ou simplesmente SiC_xO_y ou SiCO ,

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.^{46,48,49}

Quando submetidos ao tratamento térmico até aproximadamente 1200°C , são obtidos vidros de SiC_xO_y , os quais são caracterizados como uma fase metaestável e não-cristalina,⁵⁰ resistentes à oxidação e estáveis no estado não cristalino, sendo então úteis em aplicações até temperaturas próximas a 1200°C .^{34,50} Em temperaturas superiores a 1200°C , a estrutura vítrea passa por um processo de transformação estrutural contínuo, no qual ocorre a reorganização dos sítios de Si, promovendo assim o desenvolvimento de fases cristalinas como carbeto de silício, C-grafite, sílica cristobalita, entre outras.

O carbeto de silício (SiC) exibe excelentes propriedades mecânicas como ferramentas para cortes de alta velocidade, alta condutividade térmica, baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica, sendo também altamente resistente à oxidação e à corrosão.^{51,52} Esse conjunto de propriedades faz com que o SiC seja um material interessante, sendo um dos mais promissores para aplicações em altas temperaturas. SiC de elevada pureza pode ser facilmente obtido pela pirólise de polissilanos, em atmosfera inerte. Entretanto, como estes polímeros de silício possuem custo elevado, é interessante o desenvolvimento de métodos alternativos para obtenção deste tipo de material ou até mesmo de promover a formação desta fase em matrizes cerâmicas estáveis, como a de SiC_xO_y , por exemplo. Neste caso, a associação das características da matriz e da fase formada possibilita a produção de materiais com balanço de propriedades potenciais.

A cristalização da fase SiC nesses materiais cerâmicos ocorre por meio da reação de redução carbotérmica (ou carborredução) da sílica,^{53,54} apresentada na equação (1).



Conforme descrito anteriormente, o oxicarbeto de silício possui uma fase secundária, denominada carbono livre (C_{livre}).⁵⁵ Assim, parte do carbono encontra-se ligada à estrutura da rede, na forma de ligações SiC_3O , SiC_2O_2 , SiCO_3 e SiC_4 , e a outra parte remanescente pertence à fase de C_{livre} . Esta última é originada pela degradação incompleta, sob atmosfera inerte, de grupos orgânicos da cadeia lateral

do precursor polimérico, constituídos basicamente por hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos.⁵² A utilização de precursores contendo grupos orgânicos saturados (metil, etil e propil) geralmente resulta em cerâmicas com menor quantidade de C_{livre} quando comparados com grupos insaturados (vinil e fenil).⁵⁶ Assim, o teor dessa fase pode ser controlado pela seleção prévia da estrutura molecular dos precursores, permitindo a produção de SiC_xO_y rico ou pobre em C_{livre} .^{14,15}

A presença da fase de C_{livre} pode ser vantajosa no sentido de produzir materiais com baixa resistividade elétrica assim como resistentes à oxidação, dependendo da forma com que a mesma encontra-se distribuída na matriz.^{57,58,59} Outra aplicação relevante envolve a utilização destes materiais como eletrodos negativos para baterias de íons lítio, sendo esta fase considerada por diversos pesquisadores, como sítio ativo para o armazenamento destes íons.^{37,48,58,60}

Cordelair et al.⁵⁹ estudaram cerâmicas obtidas por pirólise a partir de metil-polissiloxanos e fenil-polissiloxanos, possuindo baixo e alto teor de carbono, respectivamente. O material rico em carbono revelou a formação de uma rede de percolação de carbono turbostrático, a qual depende da concentração dos *clusters* presentes, mesmo em temperaturas inferiores a 1000°C. Entretanto, no material pobre em carbono formaram-se *clusters* isolados de carbono na mesma faixa de temperatura e, somente após pirólise em temperaturas acima de 1400°C, foi promovida a formação da rede de percolação. Essas diferenças entre os materiais foram avaliadas 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. A precipitação de carbono, seguida do crescimento dos *clusters* foram os fatores que determinaram o comportamento elétrico dos materiais obtidos.

Wilamowska et al.⁶¹ investigaram cerâmicas de SiC_xO_y obtidas a partir de feniltrietóxissilano e metiltrietóxissilano, em diferentes proporções entre si, como possíveis eletrodos negativos para baterias de íons lítio. As cerâmicas finais exibiram uma diferença de 25 a 40% em massa de C_{livre} . Os materiais ricos em carbono apresentaram significativa capacidade de armazenamento e maior estabilidade durante os ciclos. Adicionalmente, estes materiais recuperaram 80% da capacidade inicial após 140 ciclos, quando comparados com materiais que obtiveram menor quantidade de C_{livre} , atestando assim a elevada reversibilidade

destes materiais, sendo esta uma característica fundamental para este tipo de aplicação.

2.3 A POROSIDADE NOS MATERIAIS CERÂMICOS

Após o processo de pirólise, os materiais podem sofrer uma contração em seu volume, que pode exceder 50%, dando origem a trincas ou à formação de poros, levando a uma pronunciada diferença entre os valores de densidade dos precursores poliméricos ($1-1,2 \text{ g cm}^{-3}$) e das correspondentes fases cerâmicas formadas ($2-3 \text{ g cm}^{-3}$, de acordo com a natureza das fases).⁴

A incorporação de cargas inertes ou reativas como Al_2O_3 , SiC , B_4C , Si_3N_4 , Ti , Cr , CrSi_2 e MoSi_2 , entretanto, foi demonstrada ser um método bastante eficiente para reduzir a contração e a formação de poros nos materiais após a conversão de polímero à cerâmica.⁶² Quando cargas inertes são utilizadas, a porosidade e a contração podem ser reduzidas pelo efeito de volume da carga. Entretanto, empregando-se partículas de cargas reativas, podem ocorrer reações entre estas e os produtos de decomposição da fase polimérica, tendo como resultado uma expansão de volume no produto final.^{4,63} A expansão gerada compensa o encolhimento que ocorre na transformação de polímero à cerâmica e, desta forma, podem ser obtidos materiais cerâmicos com baixa contração e praticamente livres de trincas.¹¹

Em sentido oposto ao descrito, muitas vezes a porosidade é desejável e até mesmo induzida na produção de materiais. Desde o momento em que a porosidade controlada foi identificada como uma característica essencial para diversos componentes de engenharia, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com intuito de explorar o potencial de vários sistemas cerâmicos. Tais materiais exibem propriedades únicas, tais como, baixa densidade, permeabilidade controlada, alta resistência ao choque térmico e elevada estabilidade química em altas temperaturas. Diante destas propriedades, as cerâmicas porosas podem ser empregadas em ampla faixa de aplicações, incluindo filtros para particulados de diesel, metais fundidos e gases quentes, queimadores a gás, membranas para separação de hidrogênio, materiais estruturais leves, catálise, adsorção,

bioimplantes porosos e também na produção de nanoestruturas com diferentes morfologias e composições.^{6,7,8,9,64}

Os principais métodos descritos na literatura para obtenção de cerâmicas porosas derivadas de polímeros incluem replicação, modelo sacrificial e direcionador de formação de espuma.^{65,66,67}

O método de replicação consiste no recobrimento ou imersão de uma estrutura porosa, normalmente espuma de poliuretano (PU), em solução ou suspensão do precursor polimérico. Em seguida este sistema é submetido ao processo de pirólise e sinterização em altas temperaturas, resultando em cerâmicas porosas com a mesma morfologia celular do material original, uma vez que ocorre a decomposição completa da estrutura polimérica. Este método é amplamente empregado para obtenção de estruturas uniformes contendo células abertas possuindo diferentes tamanhos de poros, porosidades e composições químicas.^{66,68} A microestrutura homogênea gerada e livre de defeitos é resultado da molhabilidade entre a esponja e/ou polímero reticulado parcialmente fundido durante a pirólise. A liberação de gases durante as etapas de tratamento térmico para obtenção das cerâmicas porosas pode gerar tensões significativas nas células e, conseqüentemente trincas macroscópicas, resultando em cerâmicas com baixa resistência mecânica.

O método do modelo sacrificial compreende basicamente na preparação inicial de um compósito bifásico constituído da dispersão homogênea de uma estrutura modelo (material sacrificial ou *template*) em uma matriz polimérica. O *template* é posteriormente extraído e, finalmente, o material resultante é submetido à pirólise e/ou sinterização para gerar uma estrutura porosa. Temperaturas de reticulação mais baixas do que aquelas normalmente empregadas na pirólise são recomendadas a fim de evitar o colapso da estrutura durante a etapa de extração. Após o processo de remoção da fase sacrificial, é possível obter células com dimensões menores e ausência de falhas nas estruturas, resultando em materiais porosos com maior resistência mecânica do que os obtidos pelo método de replicação. Entretanto, o aumento da porosidade e do tamanho das células destes materiais pode ser obtido com a introdução prévia de cargas inertes no corpo verde, pelo efeito de expansão proporcionado por estas.^{66,69}

Na técnica de direcionador de espumas, bolhas são intencionalmente geradas na solução inicial do precursor polimérico, a partir da introdução de sólido (CaCO_3), líquido volátil (pentano) ou gás (CO_2), para criação de uma estrutura estável similar à de uma espuma e, após etapas de tratamento térmico, são obtidas cerâmicas porosas. Esta técnica caracteriza-se como sendo rápida, simples e de baixo custo para produção de estruturas com células abertas e fechadas simultaneamente, contendo ampla faixa de dimensões e densidades relativas. Normalmente, a estrutura porosa destes materiais exhibe células interconectadas, facilitando a permeabilidade dentro destas e promovendo maior resistência à compressão.^{67,70}

Desta forma, as características dos poros gerados nas cerâmicas derivadas de polímeros podem ser controladas efetivamente empregando-se as diferentes técnicas mencionadas. O método de replicação geralmente produz macroporos contendo células abertas, enquanto que cerâmicas com porosidade ajustada em termos de tamanho e distribuição de poros podem ser obtidas pela técnica do modelo sacrificial. A técnica de direcionador de espuma é utilizada na produção de estruturas micro ou macrocelulares com poros interconectados.

Cerâmicas com porosidade hierárquica também podem ser obtidas por pirólise controlada, deposição de camadas mesoporosas, tratamento químico ou adição de cargas.^{64,67,71} O tamanho, morfologia e área superficial dos poros depende da composição química do precursor e da temperatura de pirólise. Elevadas taxas de aquecimento e resfriamento durante a pirólise podem resultar na formação de trincas, colapso dos poros e menor área superficial em temperaturas acima de 600°C , enquanto que pirólises mais lentas podem preservar a estrutura dos poros até 1200°C , associado às elevadas áreas superficiais.^{66,72}

2.4 OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS

A literatura relata que a utilização de alguns metais de transição, ligas metálicas ou organometálicos em precursores poliméricos pode induzir à formação de estruturas organizadas em diferentes morfologias, com escalas micro e/ou nanométricas nos materiais resultantes.^{16,17,18}

Yang et al.²¹ estudaram cerâmicas obtidas por pirólise a partir de polisilazano, na presença de 3% em massa de FeCl_2 . A presença do catalisador foi

essencial para o precursor ser totalmente convertido em nanofios de SiC retos e curvos interligados entre si a 1700°C. Os diâmetros dos nanofios obtidos variaram entre 80-200 nm. Berger et al., em 2005,¹⁷ sintetizaram nanotubos de carbono (NTC) e nanofios de SiC, entre 800 e 1500°C, por pirólise de poli(metilfenilsilsesquioxano) e acetato de níquel, na presença e ausência de silício. Em temperaturas acima de 900°C para a cerâmica sem carga, ocorreu a formação de NTC provenientes dos gases formados durante a transformação orgânica-inorgânica. A presença de silício promoveu a formação de grande quantidade de nanofios de SiC derivados da matriz. Ambos NTC e nanofios de SiC foram produzidos pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Li et al.¹⁸ obtiveram nanofios de carbono ao produzir compósitos cerâmicos derivados de polycarbossilanos ricos em grupo vinílico, metil e metileno, com diferentes teores de ferroceno. Tanto a variação da temperatura de pirólise (900 a 1350°C) quanto o teor de ferroceno (0 a 5% em massa) influenciaram o crescimento dos nanofios nos materiais. O aumento da temperatura e do teor de ferroceno foram fundamentais para obtenção de grande quantidade de nanofios de carbono definidos e em diferentes dimensões.

Na tentativa de induzir a formação de nanoestruturas, o cobalto é um dos metais de transição que se destaca devido à sua atividade catalítica na formação de ligações C-C em diferentes microestruturas de carbono, tais como nanotubos de carbono e ilhas de carbono turbostrático, assim como nanofios de composições variadas em cerâmicas derivadas de polímeros.^{7,73} Estas nanoestruturas podem ser formadas nos poros¹⁶ e/ou na superfície^{74,75} de materiais cerâmicos, assim como na superfície de outros substratos.^{76,77}

Schmalz et al.⁷³ desenvolveram um método para geração simultânea de nanopartículas metálicas e carbono com diferentes formas estruturais em cerâmicas porosas derivadas de polissilazanos previamente modificados com complexos metálicos. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram formados com o auxílio dos produtos de degradação de polietileno (PET) em cerâmicas porosas. Este estudo revelou a influência direta entre as nanoestruturas produzidas e a natureza do metal. Metais com elevada atividade catalítica (Fe, Co e Pt) produziram grande quantidade de MWCNT, além de regiões contendo fases dispersas e menos ordenadas de carbono turbostrático. Entretanto, na presença de Cu, Ag e Au, apenas pequena quantidade de MWCNT foi observada. Um fator

limitante na eficiência do referido método, segundo os autores, se deve à diferença existente entre a temperatura de decomposição do PET ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) e a temperatura de ativação das partículas catalíticas ($\sim 650^{\circ}\text{C}$), fazendo com que determinada quantidade dos gases, obtida pela decomposição do PET, seja liberada antes de sua conversão para nanotubos.

Vakifahmetoglu et al.⁷ produziram intencionalmente nanoestruturas durante a pirólise assistida por FeCl_2 de cerâmicas porosas obtidas a partir de polissiloxano contendo um agente porogênico. Um estudo comparativo⁶⁴ foi realizado com o mesmo precursor polimérico poroso na presença de CoCl_2 como catalisador, com objetivo de obter componentes cerâmicos porosos com elevada área superficial e adequados para aplicações em adsorção de gases, suporte para catalisadores e remoção de poluentes. Os autores investigaram as principais características desenvolvidas pelas cerâmicas celulares em função das condições de processamento (atmosfera e temperatura de pirólise) e tipo de catalisador. O estudo revelou alterações pronunciadas para ambos os sistemas, de acordo com as variáveis selecionadas, permitindo a obtenção de superfícies cerâmicas decoradas com diferentes estruturas a partir de uma rota sintética simples. Com relação ao desempenho catalítico dos metais, o cobalto foi mais efetivo na formação das nanoestruturas, gerando materiais com maior valor de área superficial ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) em relação àqueles contendo Fe ($\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$) e, conseqüentemente, mais reativos.

A produção e modificação de materiais com estruturas em escala micro/nanométricas tem despertado o interesse dos pesquisadores pelo fato de suas propriedades físicas aliadas às pequenas dimensões proporcionarem aplicações potenciais em nanocompósitos, suporte de catalisadores assim como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.²² Adicionalmente, esta abordagem pode ser considerada como uma alternativa satisfatória para alteração das propriedades finais dos materiais, uma vez que as propriedades únicas e usualmente superiores das nanoestruturas produzidas podem ser transferidas para os materiais produzidos em maiores dimensões.

A rota sintética mais empregada para obtenção de nanoestruturas é a decomposição química a vapor (CVD), provavelmente devido ao baixo custo e à possibilidade de produção em grande escala para aplicações comerciais.⁷⁷ A síntese por CVD, que consiste em processos envolvendo essencialmente a fase vapor, é

promovida por decomposição e difusão de gases contendo carbono, hidrogênio, entre outros, com subsequente precipitação do(s) elemento(s), que constituirá a nanoestrutura, em catalisadores metálicos. O crescimento das nanoestruturas por CVD, tem sido usualmente explicado pelo mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS), proposto primeiramente por Wagner e Ellis⁷⁸ após a obtenção de “*whiskers*” de silício. A característica principal que diferencia este mecanismo dos demais é a presença de uma gota, contendo o catalisador, entre a fase vapor e a superfície do substrato, sendo considerada como um sítio ativo para a condensação dos constituintes da nanoestrutura, os quais são provenientes da fase vapor. Sendo assim, a estrutura dos nanotubos e nanofios obtidos por este mecanismo apresenta uma morfologia típica similar à de uma partícula esférica em suas terminações.^{21,79}

Diante do exposto, a produção de materiais cerâmicos porosos tem se mostrado um campo promissor para novas pesquisas por revelar grande interesse tecnológico. Este trabalho teve como motivação a obtenção de materiais cerâmicos porosos a partir de precursores poliméricos híbridos contendo polietileno (PET) como formador de poros, na presença e ausência de acetato de cobalto (CoAc). Buscou-se avaliar o efeito deste metal e de sua concentração na microestrutura final das cerâmicas porosas assim como durante a evolução estrutural do material em diferentes temperaturas. Para comparação, cerâmicas contendo apenas CoAc foram produzidas com intuito de verificar as alterações promovidas pela presença do metal, com relação à produção de nanoestruturas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar materiais cerâmicos porosos baseados em SiC_xO_y e/ou SiC na presença e na ausência de CoAc. Avaliar o efeito deste metal de transição e de sua concentração na formação e organização de nanoestruturas, assim como na evolução estrutural dos materiais obtidos em diferentes temperaturas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar precursores poliméricos híbridos constituídos de 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano e divinilbenzeno, PMS/DVB, nas razões molares 50:50, contendo polietileno (PET), na presença e ausência de acetato de cobalto (CoAc), sendo os dois últimos componentes empregados como formador de poros e indutor da formação de nano/microestruturas, respectivamente.

Obter materiais vítreos e cerâmicos derivados dos precursores poliméricos híbridos por pirólise controlada em atmosfera inerte a 1000 e 1500°C.

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

Avaliar o efeito da presença de acetato de cobalto e de sua concentração nas características estruturais e morfológicas dos materiais obtidos durante a evolução de polímero à cerâmica.

Avaliar a incorporação simultânea de acetato de cobalto e polietileno nos precursores poliméricos nas características finais das cerâmicas produzidas, com ênfase na produção e morfologia das nanoestruturas geradas durante o processo de pirólise.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

A silicona cíclica empregada neste trabalho foi o oligômero 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano, D4H, com massa molar de $240,51 \text{ g mol}^{-1}$, e o componente orgânico divinilbenzeno, DVB, utilizado como reticulante das cadeias de D4H. O reagente 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(0) foi utilizado como catalisador da reação de hidrossililação entre D4H e DVB. Acetato de cobalto hexahidratado P.A. ($\text{CoAc} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), previamente seco (CoAc), e polietileno (PET), com massa molar média de $3000\text{-}6000 \text{ g mol}^{-1}$, foram respectivamente selecionados como indutores da formação de nano/microestruturas e formador de poros nos materiais resultantes. Todos os reagentes foram adquiridos pela Sigma-Aldrich.

4.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

As sínteses dos precursores poliméricos foram realizadas com intuito de analisar dois efeitos: a presença de CoAc e de seu teor (4 e 8% em massa) na matriz pura D4H/DVB (H) e mesma comparação para a matriz porosa D4H/DVB/PET (HPET). Sendo assim, foram produzidas seis composições distintas de precursores poliméricos híbridos, conforme ilustrado na Tabela 1 e descrito a seguir.

Tabela 1. Composição dos precursores poliméricos híbridos.

Amostras	D4H/DVB/ proporção molar	CoAc/% em massa	PET/% em massa
H	50:50	-	-
HCo4	50:50	4	-
HCo8	50:50	8	-
HPET	50:50	-	20
HPETCo4	50:50	4	20
HPETCo8	50:50	8	20

4.2.1 Síntese do precursor D4H/DVB

O polímero híbrido foi obtido por reação de hidrossililação catalisada por complexo de Pt(0) entre D4H e DVB, na razão 50:50, considerando-se a relação molar das ligações Si-H (do D4H) e C=C (do DVB). Inicialmente, DVB e o catalisador de Pt(0) (10 ppm em relação à massa de D4H) foram submetidos à agitação magnética por 15 min. Em seguida, D4H foi adicionado lentamente a esta solução, que estava sob a condição de 0°C e fluxo constante de nitrogênio, pelo fato de esta reação ser altamente exotérmica. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética até que a mesma atingisse o ponto de gel, o qual foi detectado nitidamente pelo aumento de viscosidade da solução. Após atingir este ponto, a mistura foi vertida em moldes de teflon circulares, com dimensões de (3 x 1 x 0,5) cm³. Posteriormente, o material foi submetido ao processo de cura a temperatura ambiente por um período de 72 h, seguido de tratamento isotérmico a 70°C por 8 h, para que a reação de hidrossililação fosse finalizada.

4.2.2 Síntese do precursor D4H/DVB/CoAc

Os precursores poliméricos contendo CoAc também foram obtidos por reação de hidrossililação, na mesma razão molar do polímero descrito acima. Após a etapa de adição do D4H, foram adicionados ~ 4 e 8% em massa de CoAc (previamente seco), em relação à massa de D4H+DVB, o que resultou em uma razão atômica de Co:Si = 1:50 e 2:50, respectivamente.⁷³ O processo de cura dos precursores foi realizado à temperatura ambiente por 72 h e, posteriormente, estes foram submetidos a um tratamento isotérmico a 70°C durante 8 h.

4.2.3 Síntese do precursor D4H/DVB/PET

O precursor polimérico contendo apenas polietileno, PET, também foi preparado por reação de hidrossililação, na mesma razão molar de D4H e DVB descrita anteriormente. Após a etapa de adição do D4H, foi adicionado 20% em massa de PET, com a finalidade de gerar poros na matriz cerâmica após sua decomposição total em atmosfera inerte. Os processos de cura e pós-cura deste

precursor também foram realizados utilizando-se as mesmas condições dos demais precursores poliméricos.

4.2.4 Síntese do precursor D4H/DVB/PET/CoAc

Finalmente, os precursores poliméricos contendo simultaneamente acetato de cobalto (4 e 8% em massa de CoAc em relação à massa de D4H/DVB) e PET (20% em massa) foram obtidos por reação de hidrossililação. Após adição do D4H, foi adicionado 20% em massa de PET e a mistura agitada magneticamente. Em seguida, o sal metálico foi adicionado à mistura resultante, a qual foi agitada até o ponto de gel, conforme procedimento já descrito. Os processos de cura e pós-cura também foram conduzidos nas condições descritas acima.

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS

A conversão dos polímeros a materiais vítreos foi conduzida por pirólise controlada dos precursores poliméricos a 1000°C, utilizando-se taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C min⁻¹ e isoterma de 60 min na temperatura final. As pirólises destes materiais foram realizadas em um forno contendo um tubo de alumina adaptado (EDG10P-S), sob fluxo constante de Ar (~20 mL min⁻¹). Os precursores poliméricos também foram submetidos a um tratamento térmico a 1500°C, utilizando-se a mesma taxa de aquecimento/resfriamento e isoterma de 60 min na temperatura final, obtendo-se assim os materiais cerâmicos. Neste trabalho, foi empregada uma taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C min⁻¹ a fim de evitar o colapso dos poros durante sua formação sob aquecimento.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica e o rendimento cerâmico dos precursores poliméricos foram avaliados por análise termogravimétrica (TG), empregando-se um analisador termogravimétrico (TG, 4000, PerkinElmer). A análise foi realizada na faixa de temperatura de 25 a 900°C e taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, sob fluxo de 20 mL min⁻¹ de gás nitrogênio. As medidas termogravimétricas foram realizadas empregando-se de 14 a 15 mg de amostra.

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

Os espectros IV foram registrados em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier IRPrestige-21, Shimadzu. Os espectros dos precursores líquidos PMS e DVB foram adquiridos utilizando-se o acessório de ATR (ZnSe 45 graus, Shimadzu), operado no modo de absorção entre 4000 a 700 cm⁻¹. Para as amostras sólidas dos materiais vítreos e cerâmicos empregou-se o método convencional de pastilhas de KBr, também operado no modo de absorção entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.4.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação CuK α ($\lambda=0,154$ nm). O tamanho médio dos cristalitos $\hat{\alpha}$ -SiC (\bar{t}) presentes nos materiais cerâmicos foi estimado segundo a equação de Scherrer (2),⁸⁰

$$\bar{t} = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

4.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Bruker (Advance III - 400 MHz), operando a 79,49 MHz para o núcleo de ^{29}Si , utilizando-se a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), $54,74^\circ$. As análises foram realizadas empregando-se o método de Desacoplamento de Alta Potência (HPDEC). Os espectros RMN MAS ^{29}Si foram adquiridos com tempo de espera de 30 s e tempo de aquisição de 40,96 ms. Após aquisição, os espectros foram submetidos a um tratamento matemático utilizando-se o programa de ajuste misto das curvas Gaussiana/Lorentziana, disponível no software ACD/NMR, com a finalidade de obter as porcentagens dos diferentes sítios de Si.

4.4.5 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 submetida à combustão a 925°C em gás oxigênio puro e a formação de CO_2 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, HNO_3 e H_2SO_4 nas quantidades de 6, 4 e 4 mL, respectivamente, de acordo com procedimento proposto na literatura.⁸¹

As amostras digeridas foram preparadas e analisadas segundo procedimento proposto na literatura por Rodrigues e Santana,⁸² com pequenas modificações. Durante a realização do procedimento, o teor de Si foi 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 padrão de Si 1000 mg L^{-1} , com faixa de trabalho de 2,0 a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, resultando na equação da reta $\text{Abs}=0,2823[\text{Si}] - 0,4035$ e $R=0,9989$.

4.4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman usualmente é empregada para caracterização de materiais que contenham carbono em diferentes formas estruturais. Estruturas desordenadas de carbono em cerâmicas derivadas de polímeros possuem características específicas, sendo elas duas bandas, uma próxima de 1350 cm^{-1} , conhecida como banda D e outra por volta de 1580 cm^{-1} , denominada banda G. A banda G é atribuída ao estiramento de ligações Csp^2 . Este modo é ativo em todos os sítios sp^2 , seja na forma de cadeias alifáticas ou de anéis aromáticos. A banda D, também relacionada às ligações do tipo Csp^2 , corresponde ao modo vibracional relacionado à respiração de anéis aromáticos. Este modo é proibido para o grafite monocristalino, tornando-se ativo somente na presença de desordem estrutural.^{64,87} As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro (Horiba, modelo LabRAM HR) acoplado a um microscópio óptico OLYMPUS (modelo BX41). Para excitação foi usado um laser de Ar em $514,5\text{ nm}$ e as amostras foram medidas na forma de pó. O tamanho dos domínios de carbono (L_a) foi determinado de acordo com a Equação (3), proposta por Ferrari e Robertson⁸³ para o estudo de sistemas contendo domínios de carbono desordenados.

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

sendo L_a o comprimento do domínio de carbono ao longo do plano dos anéis aromáticos, C um coeficiente que depende do comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (λ) e I a altura de cada banda. Para o laser de íons Ar com $\lambda = 514,5\text{ nm}$, C é igual a $0,0055\text{ \AA}^2$. Para determinar os valores de I , assim como outros parâmetros úteis para análise mais detalhada dos resultados, os espectros foram submetidos ao ajuste matemático empregando-se o modelo Lorentziana.⁸³

4.4.7 Área Superficial por Adsorção de Gás

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas pela técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando-se o equipamento Quantachrome (version 11.0). Previamente às análises, todos os materiais foram submetidos a um tratamento sob

vácuo a 145°C e, após este tratamento, os tubos contendo os materiais foram preenchidos com nitrogênio. As isotermas obtidas forneceram os valores de área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. A área superficial específica foi determinada pelas isotermas de adsorção utilizando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).⁸⁴ Já a distribuição de tamanho de poros foi obtida empregando-se a isoterma de dessorção, segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH),⁸⁵ assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados em uma extremidade.

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia da superfície de fratura dos materiais foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (FEI QUANTA 2000) com tensão de aceleração de 30 kV. As amostras foram fraturadas na temperatura ambiente e, posteriormente colocadas em porta-amostra padrão. Previamente às análises, a superfície de fratura exposta das amostras foi recoberta por uma camada fina de ouro, utilizando-se um metalizador (BAL-TEC SCD 050).

4.4.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise inicial da distribuição elementar nas amostras foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esta análise foi realizada em um microscópio FEI QUANTA 2000, com voltagem de aceleração de 30 kV, no qual o detector é posicionado para capturar os sinais de raios X emitidos da amostra após interação com o feixe eletrônico. As amostras também foram metalizadas antes da realização das análises.

4.4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A análise morfológica das nanoestruturas foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1400 utilizando-se uma tensão de aceleração de 100 kV. A preparação das amostras consistiu em dispersar pequena quantidade de amostra em álcool isopropílico P.A. em eppendorf, sendo então submetido ao

banho de ultrassom por 20 min. Posteriormente, a dispersão foi deixada em repouso para a decantação das partículas maiores. Em seguida, coletou-se uma alíquota da solução superior mais diluída e adicionou-se uma gota em porta-amostra padrão para TEM. Finalmente, o conjunto foi submetido à análise.

4.4.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

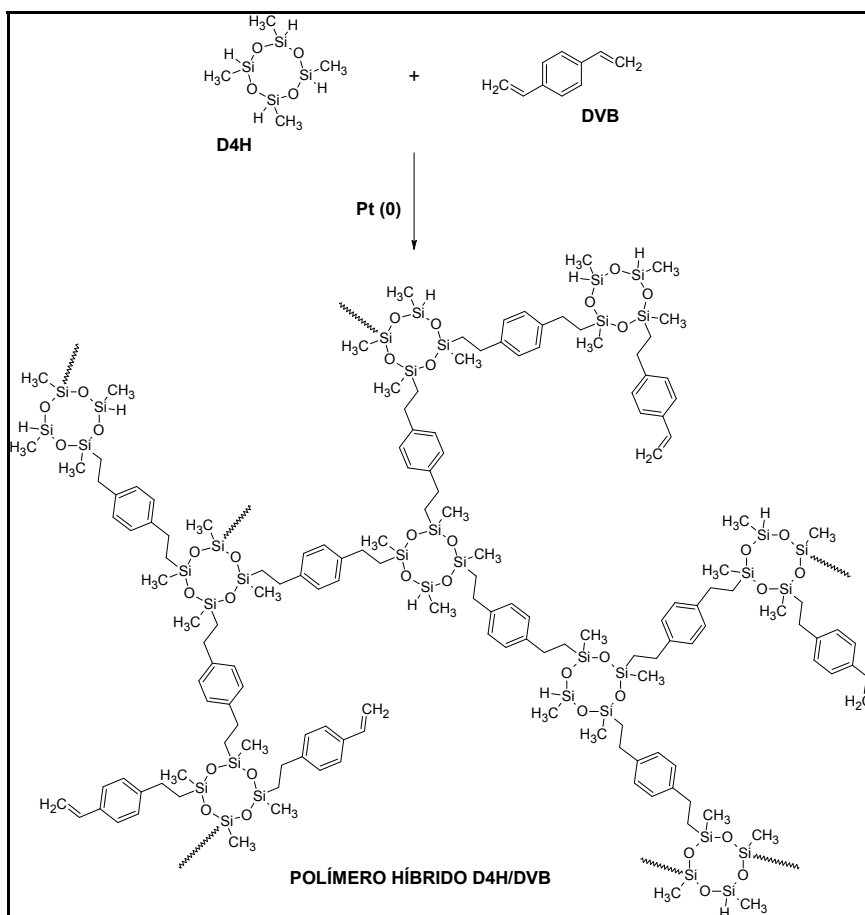
A análise morfológica mais detalhada das nanoestruturas e do interior da amostra também foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 3010 utilizando-se uma tensão de aceleração de 300 kV, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras também foram preparadas pelo método de dispersão. Pequenas quantidades de amostras finamente pulverizadas foram dispersas em 5-10 mL de etanol e mantidas por 20 min em banho de ultrassom. Procedimento similar à preparação anterior foi realizado com intuito de se coletar as partículas menores possíveis para análise no equipamento. Na coleta de parte da solução mais diluída, pingou-se uma gota dessa solução sobre porta-amostra padrão constituído de uma telinha de cobre com filme de carbono. Finalmente, o conjunto foi submetido à análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS

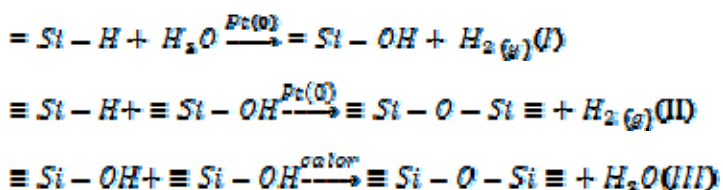
Os precursores poliméricos foram obtidos a partir da reação de hidrossilação catalisada por um complexo de Pt(0), a qual envolve a adição de uma ligação Si-H, do D4H a uma ligação C=C do DVB, sem evolução de subprodutos. A rede polimérica híbrida orgânica-inorgânica, representada na Figura 5, exibe moléculas de DVB que atuam como pontos de reticulação entre as cadeias de D4H, resultando na formação de ligações 1,4-dietilfenileno.

Figura 5. Esquema idealizado da reação de hidrossilação entre D4H e DVB dando origem ao polímero híbrido D4H/DVB.



Após a preparação, os polímeros híbridos foram submetidos a um processo de cura e pós-cura, como descrito na parte experimental. Este procedimento foi realizado para que o processo de reticulação das cadeias se finalizasse, por

possibilitar a ocorrência de reações adicionais de reticulação. No processo de cura e pós-cura normalmente podem ocorrer reações paralelas, como a de acoplamento com eliminação de H₂, na qual o catalisador induz reações entre as ligações Si-H residuais e a umidade ambiental, produzindo ligações silanóis (Si-OH). Estas, por sua vez, participam de reações posteriores de condensação, gerando ligações Si-O-Si adicionais na rede polimérica,¹⁹ como representado pelas equações químicas (I) a (III):



A silicona cíclica (D4H) foi escolhida devido ao fato de todos os grupos reativos estarem disponíveis em todo o anel de quatro membros e, conseqüentemente, permitir a formação de uma rede tridimensional aberta altamente reticulada. Esta característica particular pode tornar mais fácil o processo de organização de fases formadas, além de facilitar a incorporação de outros componentes durante a reação. Este procedimento provavelmente seria mais dificultado se a rede polimérica revelasse estrutura tridimensional mais compacta como, por exemplo, em siliconas lineares. O componente orgânico DVB foi intencionalmente empregado com intuito de gerar maior teor de carbono livre que, juntamente com a presença de cobalto durante o processo de pirólise, poderiam contribuir para o processo de organização desta fase na matriz cerâmica.

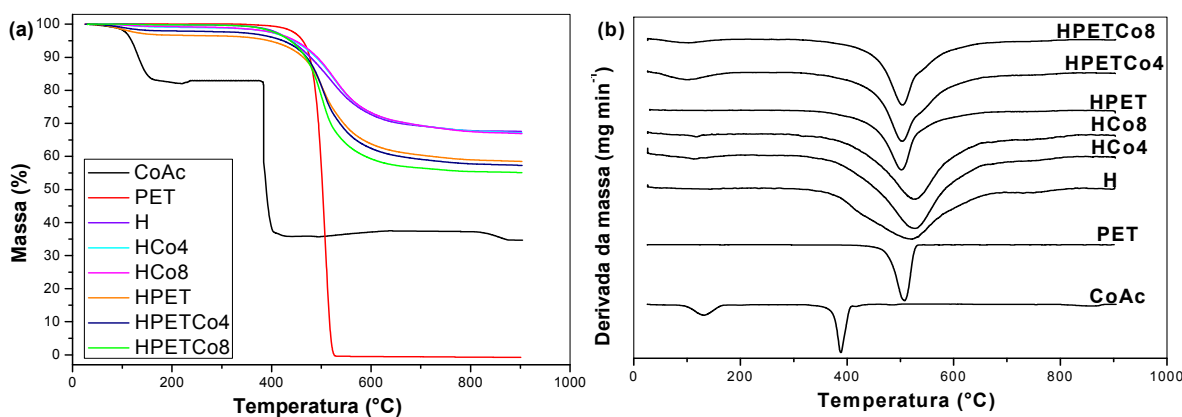
5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS

Os polímeros híbridos, após o processo de pós-cura, foram submetidos à análise termogravimétrica, juntamente com acetato de cobalto e polietileno, sendo as curvas resultantes expostas na Figura 6.

O acetato de cobalto apresentou dois processos de degradação, sendo o primeiro com temperatura na taxa máxima de degradação (T_{máx}) em ~ 115°C, proveniente da liberação de moléculas de água sorvidas pelo sal e o segundo, em

torno de 390°C, referente à degradação do acetato, obtendo-se o metal puro como produto final (35% de resíduo). Para o PET foi possível visualizar apenas um processo de degradação em 508°C, associado à degradação completa de sua matriz composta apenas por grupos orgânicos.

Figura 6. Curvas termogravimétricas (a) e derivadas das curvas termogravimétricas(b) dos polímeros híbridos, CoAc e PET.



Como pode ser observado, todas as composições dos polímeros apresentaram perfis similares, com ocorrência basicamente de três processos principais de degradação térmica para as amostras contendo cobalto e dois processos para as amostras sem cobalto. Todas exibiram degradação mais pronunciada entre 400 e 700°C, faixa de temperatura característica da transformação orgânica-inorgânica que ocorre em polissiloxanos.⁸⁶ O primeiro processo de degradação para as composições contendo cobalto ocorreu com $T_{máx}$ entre 103-117°C. Essa perda de massa está associada à umidade sorvida no material proveniente do acetato de cobalto não totalmente desidratado, podendo também estar relacionada com a volatilização de moléculas de DVB oclusas na rede polimérica.^{30,31} O segundo processo, que ocorre com $T_{máx}$ entre 502-530°C, está associado à degradação de parte dos grupos orgânicos, CH₃ e CH₂, onde há cisão das ligações Si-C, C-C e C-H dos grupos Si-CH₃ e Si-CH₂-CH₂.^{30,32,87} No final deste evento foi observado um ombro nas amostras contendo PET, apresentando uma assimetria da curva em relação à matriz pura H. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de estar ocorrendo a degradação de um polímero de alta massa

molar concomitantemente com a cisão dos grupos orgânicos da matriz polimérica e a presença da fase de cobalto.

O terceiro processo de degradação menos pronunciado, com $T_{\text{máx}}$ em torno de 750°C , refere-se à etapa de mineralização do polímero, a qual envolve baixas perdas de massa. Nesta faixa de temperatura, podem ocorrer reações de redistribuição dos diferentes sítios de silício, dando origem ao oxycarbeto de silício, $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$.^{36,88,89} Apesar de mais discreto, este último evento ocorreu para todas as composições, conforme serão apresentados posteriormente nos espectros infravermelho.

Na Tabela 2 são apresentados valores de rendimentos cerâmicos, $T_{\text{máx}}$ e porcentagens de perda de massa para cada processo de degradação.

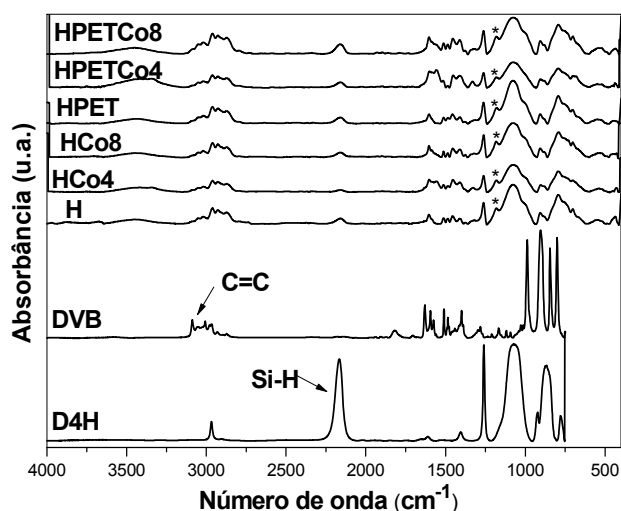
Tabela 2. Valores de rendimento cerâmico (RC), $T_{\text{máx}}$ e porcentagem de perda de massa (PM) para todas as composições de polímeros híbridos.

Composições	RC (%)	1° Processo	2° Processo	3° Processo
		$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$); PM (%)	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$); PM (%)	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$); PM (%)
H	68	-	520 ; 32	747 ; 0,5
HCo4	67	112 ; 1	530 ; 33	749 ; 0,3
HCo8	66	117 ; 1	526 ; 34	746 ; 0,4
HPET	62	-	502 ; 38	750 ; 0,2
HPETCo4	58	105 ; 3	503 ; 43	753 ; 0,2
HPETCo8	57	103 ; 2	504 ; 42	754 ; 0,2

De acordo com o perfil das curvas TG (Figura 6a) e dos dados da Tabela 2, pode-se afirmar que a presença de Co não alterou o comportamento de degradação térmica das redes poliméricas híbridas, revelando valores de rendimentos cerâmicos bem próximos ao da matriz H. A presença de PET alterou a estabilidade térmica da matriz H, uma vez que foi verificado o deslocamento da $T_{\text{máx}}$ do segundo processo para temperaturas menores. Este perfil é justificado pela presença de considerável quantidade de grupos orgânicos não ligados à matriz polimérica, que são mais facilmente degradados. Além disso, os menores rendimentos cerâmicos para os polímeros contendo PET e CoAc podem ser explicados pelo fato da combinação simultânea dos componentes ter proporcionado um impedimento físico no meio reacional, o qual prejudicou o processo de reticulação das cadeias poliméricas.

Os polímeros híbridos foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia vibracional no IV com intuito de analisar se a reação de hidrossililação para produção dos polímeros foi efetiva. Os espectros dos polímeros resultantes, bem como dos reagentes de partida DVB e D4H estão ilustrados na Figura 7.

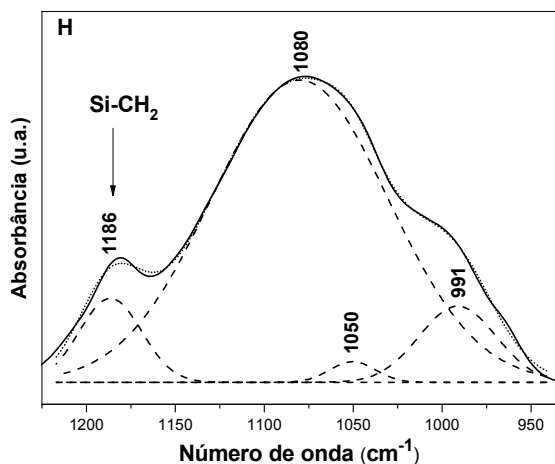
Figura 7. Espectros IV-FT do DVB, D4H e dos polímeros híbridos H, HCo4, HCo8, HPET, HPETCo4 e HPETCo8.



Os espectros de todos os polímeros revelaram uma diminuição considerável da intensidade relativa da absorção referente aos grupos vinila (3055 cm^{-1}) e à ligação Si-H (2160 cm^{-1})⁹⁰ em relação aos espectros do DVB e D4H puros, respectivamente. Isto indica que a reação de hidrossililação entre D4H e DVB ocorreu, gerando as redes poliméricas híbridas D4H/DVB, como esperado.

A reação de hidrossililação tem como resultado a formação de ligações Si-CH₂-CH₂- nas redes poliméricas (Figura 1), na qual a banda de absorção característica do estiramento da ligação Si-CH₂ encontra-se entre $1178\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$.⁹⁰ Nos materiais obtidos, esta banda apresenta-se como um ombro (indicado pelo asterisco nas curvas) ao lado da absorção referente ao $\nu\text{Si-O-Si}$ ($\sim 1080\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$). Entretanto, pode ser nitidamente visualizada após ampliação da região entre 950 e 1230 cm^{-1} e posterior deconvolução das bandas, como ilustrado na Figura 8 para a matriz H. Todas as amostras apresentaram esta banda referente ao $\nu\text{Si-CH}_2$, confirmando novamente a ocorrência da reação.

Figura 8. Deconvolução da banda referente ao $\nu\text{Si-O-Si}$ do espectro IV da matriz H, para melhor visualização da absorção da banda atribuída ao $\nu\text{Si-CH}_2$.



Além destas análises, a efetividade da reação também foi avaliada por meio das intensidades relativas das bandas referentes às ligações Si-H (2160 cm^{-1}) e Si-CH₃ ($1280\text{-}1255\text{ cm}^{-1}$), respectivamente consideradas reativas e não reativas na reação de hidrossililação. Após o término da reação, espera-se uma diminuição do número de ligações Si-H, enquanto a quantidade de ligações Si-CH₃ permanece inalterada, sendo que esta ligação não está envolvida nas reações de reticulação.⁹¹⁻⁹⁴ A intensidade relativa das bandas $\nu\text{Si-H}$ e δCH_3 do D4H e das amostras estão expostas na Tabela 3. Como esperado todas as amostras apresentaram razões nas intensidades das ligações Si-H/Si-CH₃ inferiores que a razão encontrada para o D4H puro, confirmando que a reação ocorreu de forma efetiva.

O polímero puro (H) revelou o menor valor de porcentagem em relação aos demais. Isto significa que maior quantidade de ligações Si-H foram utilizadas para reticulação, resultando em uma rede polimérica altamente reticulada, apresentando o maior valor de rendimento cerâmico (Tabela 2). Para os demais polímeros, a presença de outros componentes (Co e/ou PET) dificultou a reação de hidrossililação entre os grupos reativos dos reagentes de partida, exibindo assim maiores valores da razão Si-H/Si-CH₃ e, conseqüentemente, menores rendimentos cerâmicos, como confirmado anteriormente.

Tabela 3. Intensidade relativa (Abs.) das bandas $\nu\text{Si-H}$ e δCH_3 (Si-CH_3), razão da intensidade Si-H/Si-CH_3 para D4H e precursores poliméricos híbridos e respectivas porcentagens.

Amostra	Intensidade das bandas (Abs.)		Si-H/Si-CH_3	Si-H/Si-CH_3 (%)
	Si-H	δCH_3 (Si-CH_3)		
D4H	1,11	1,32	0,84	100
H	0,05	0,27	0,18	21
HCo4	0,03	0,16	0,19	23
HCo8	0,06	0,28	0,21	25
HPET	0,08	0,26	0,31	37
HPETCo4	0,06	0,15	0,40	48
HPETCo8	0,13	0,30	0,43	51

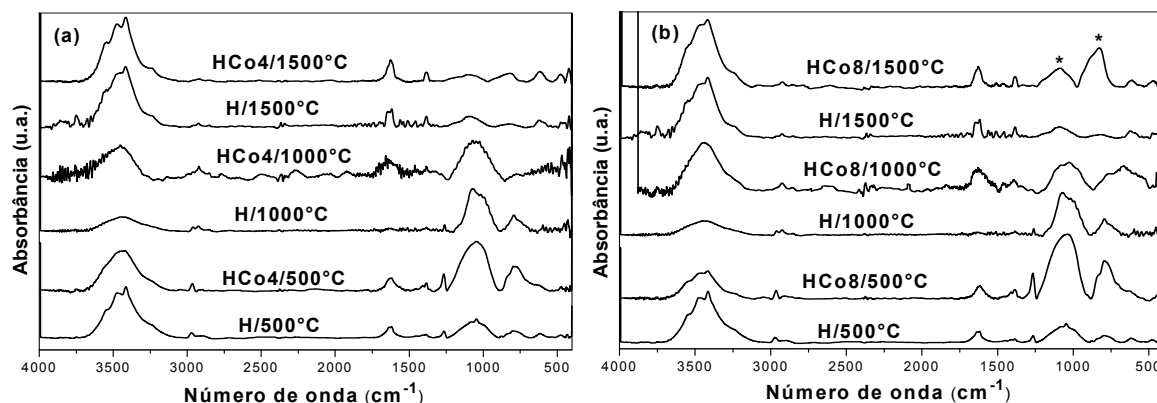
5.3 MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS COM E SEM COBALTO

Durante o tratamento térmico de polissiloxanos, normalmente ocorre a formação de fases cristalinas como, por exemplo, carbeto de silício, sílica cristobalita e carbono grafite, dependendo da estrutura e composição química do precursor polimérico, assim como da atmosfera de pirólise.^{10,19} É bem estabelecido na literatura que a formação de SiC pode ser originada da reação de carborredução ou reação de redução carbotérmica (Equação (1)) envolvendo sítios ricos em Si-O presentes na fase não cristalina de SiC_xO_y e também de reações de redistribuição dos diferentes sítios de silício. Desta forma, a caracterização estrutural, elementar e morfológica é relevante para a compreensão das principais diferenças entre os materiais obtidos.

5.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR

A conversão estrutural dos polímeros híbridos à fase vítrea e/ou cerâmica foi monitorada por espectroscopia IV. A Figura 9 ilustra os espectros IV dos materiais pirolisados em diferentes temperaturas.

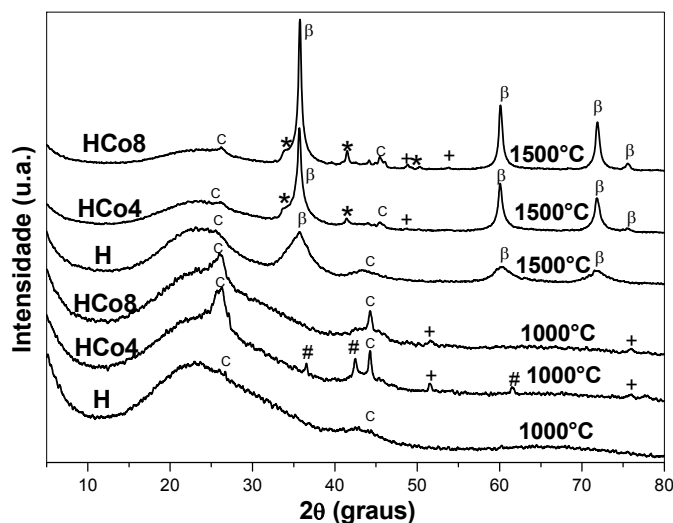
Figura 9. Espectros IV-FT dos materiais H e HCo4 (a) e dos materiais H e HCo8 (b), obtidos a 500, 1000 e 1500°C.



Nos espectros dos materiais obtidos a 500°C observou-se o processo avançado de mineralização, uma vez que ainda podem ser visualizadas absorções referentes a grupos orgânicos do polímero precursor como, por exemplo, da ligação Si-CH₃ (~1280-1255 cm⁻¹). Porém, as amostras obtidas a 1000°C apresentaram-se completamente mineralizadas revelando bandas alargadas atribuídas ao ν Si-O-Si e ν Si-C em ~1080 e 800 cm⁻¹, respectivamente,⁹⁰ sendo a primeira de maior intensidade. Ambas as bandas de absorção e respectivas intensidades relativas são esperadas para este tipo de material nesta temperatura. A 1500°C, entretanto, observou-se uma diminuição pronunciada da intensidade relativa da banda em ~1080 cm⁻¹ e aumento na intensidade relativa da absorção em 800 cm⁻¹, comprovando a ocorrência das reações de reorganização dos sítios de Si na matriz SiC_xO_y. A inversão da intensidade relativa das bandas ocorreu de forma mais significativa nas amostras contendo Co, principalmente naquela contendo maior concentração do metal (HCo8), como pode ser visualizado em destaque na Figura 9b. Desta forma, estes comportamentos sugerem que o cobalto induziu a formação mais efetiva de SiC cristalino nos materiais finais, sendo que o aumento do teor deste metal potencializou a formação desta fase.

A cristalização mais pronunciada de SiC nas amostras contendo cobalto a 1500°C, assim como o caráter de menor organização estrutural dos materiais obtidos a 1000°C foram comprovados por difratometria de raios X (Figura 10).

Figura 10. Difratogramas de raios X dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 e 1500°C, sendo β = β -SiC, + = Co, * = CoSi, # = CoO, c = C-grafite.



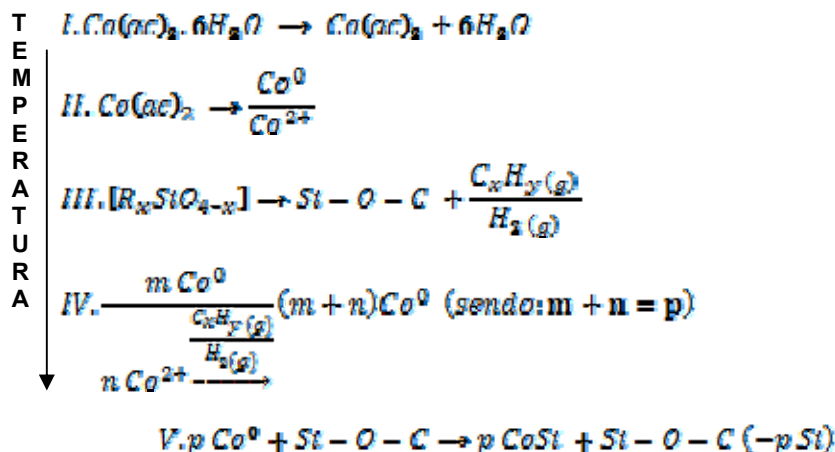
Para a amostra H a 1000°C foi possível observar um halo em $\sim 23^\circ$ (2θ) com intensidade relativamente baixa, referente à sílica opalina,^{95,96} característico de materiais não-cristalinos, como vidros de SiC_xO_y . Além deste, também foi verificado um sinal pouco intenso em 26° (2θ) e outro alargado em torno de $44,5^\circ$ (2θ), correspondente aos planos (002) e (101) da fase de carbono grafite.⁴¹ O sinal alargado em $44,5^\circ$ (2θ) é característico da presença de carbono turbostrático, fase caracterizada por camadas de redes hexagonais de carbono com baixa regularidade.^{97,98,99} O aumento da temperatura de pirólise para 1500°C promoveu o aparecimento de três sinais de difração de baixa intensidade em $35,9^\circ$, 60° e 72° (2θ), atribuídos aos planos (111), (220) e (311), respectivamente, da fase β -SiC.^{7,24,41,64,99}

Nas amostras contendo cobalto foi observada uma cristalização inicial de fases como CoO e Co metálico a 1000°C, além do aumento da intensidade do pico atribuído à fase gráfitica. O aumento da temperatura associado a presença de cobalto resultou em materiais com elevado grau de cristalinidade, identificados pelos picos intensos e definidos referentes à fase β -SiC, caracterizada anteriormente. Além disso, a maior intensidade destes picos para a amostra HCo8 em relação à HCo4 está de acordo com a hipótese proposta com relação aos perfis espectrais (Figura 9b), os quais indicaram o favorecimento da cristalização em temperaturas mais elevadas e com maior teor de Co.

Os picos de menor intensidade em $33,9^\circ$, $41,6^\circ$ e $50,4^\circ$ (2θ) são respectivamente atribuídos aos planos (111), (200) e (211) do CoSi ,¹⁰⁰ enquanto aqueles em $48,8^\circ$ e $53,3^\circ$ (2θ), correspondem aos respectivos planos (111) e (200) do Co metálico.¹⁰¹ Além destas observações, a 1500°C as cerâmicas contendo cobalto apresentaram diminuição acentuada da intensidade dos picos do carbono grafite em $\sim 26^\circ$ e $44,5^\circ$ (2θ). A diminuição da proporção desta fase possivelmente está associada com o maior consumo da fase de carbono dispersa na matriz para a produção de $\alpha\text{-SiC}$, a partir da carborredução (Equação (1)).

A formação de Co metálico e de CoSi , pode ser explicada pelas reações redox que ocorrem em conjunto com a degradação da rede polimérica híbrida (D4H/DVB). Scheffler et al.¹⁶ apresentaram uma via possível por meio dessas reações para a formação catalítica de Ni metálico e Ni_2Si por pirólise de polissilsesquioxanos. Assim, de maneira semelhante aqui se propõe etapas de reação para a formação de Co metálico e CoSi , conforme ilustrado na Figura 11. Primeiramente, de 90 a 150°C ocorre a desidratação do $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, originando o $\text{Co}(\text{ac})_2$. Na sequência, de acordo com Mohamed et al.¹⁰² o aumento gradativo da temperatura possibilita a liberação das espécies Co^0 e Co^{2+} . Nas etapas III e IV etapas, grande parte das espécies de Co^{2+} deve ser reduzida por conta do ambiente redutor (hidrogênio e hidrocarbonetos) gerado pela decomposição térmica do precursor polimérico. Finalmente, CoSi é formado entre 1300 e 1500°C , conforme a etapa V.

Figura 11. Principais etapas de reação propostas para formação de Co e CoSi na matriz cerâmica derivada de D4H/DVB obtida por pirólise em atmosfera inerte de Ar. (Adaptado da referência 16)



O aumento do sinal de difração referente à fase β -SiC, com o tratamento térmico, também foi verificado por Prasad et al.¹⁰³ ao produzir cerâmica porosa a partir de polissilazano com alto teor de carbono, o qual foi gerado pelos precursores bis(trimetilsilil)carbodiimida e piridina. De 1100 a 2000°C os picos referentes à fase β -SiC tornaram-se mais intensos e estreitos, confirmando a maior cristalização desta fase.

Com a finalidade de verificar quantitativamente os diferentes comportamentos de cristalização nos materiais obtidos a 1500°C, foi estimado o tamanho médio dos cristalitos de β -SiC a partir da equação de Scherrer,⁸⁰ utilizando-se o pico de difração em 35,5° (2 θ). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.

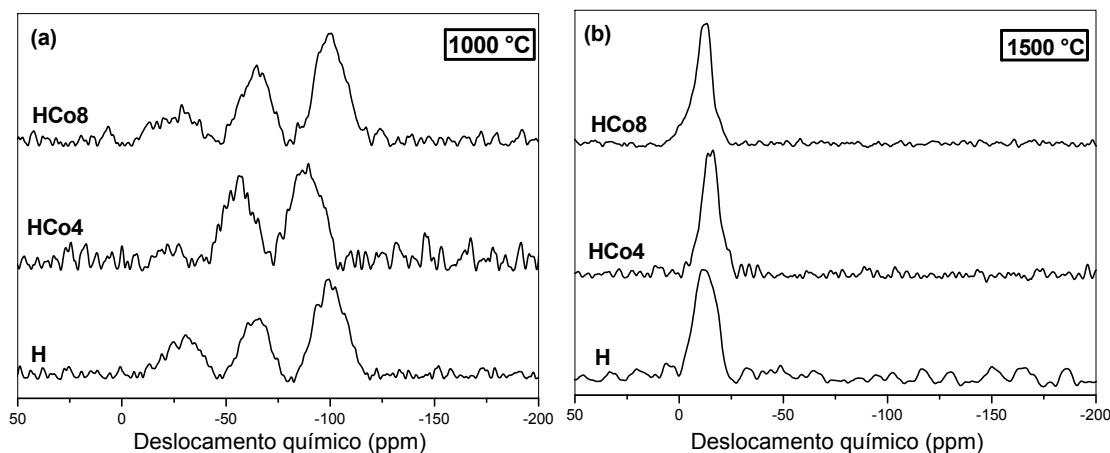
Tabela 4. Tamanho médio estimado para os cristalitos β -SiC presentes nos materiais cerâmicos obtidos a 1500°C, utilizando-se a difração em 35,5°(2 θ).

Amostras	Tamanho médio dos cristalitos β -SiC no plano (111)/nm
H	2,8
HCo4	10,2
HCo8	15,7

Os resultados comprovaram o maior grau de cristalização das cerâmicas de SiC_xO_y na presença de cobalto, identificado pela formação de cristalitos $\beta\text{-SiC}$ maiores após adição de 4 e 8% deste metal. A introdução de cobalto no precursor proporcionou um aumento percentual do tamanho médio dos cristalitos de 264 e 461% para as amostras HCo4 e HCo8, respectivamente, quando comparados com a matriz pura H.

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura de pirólise é um parâmetro que influencia nas reações de redistribuição dos diferentes sítios de Si e respectivas proporções nos materiais finais. Com intuito de avaliar a evolução estrutural dos sítios em função da temperatura e da presença de cobalto, as amostras foram investigadas por espectroscopia de RMN MAS²⁹Si. Os ambientes químicos para os átomos de silício nos materiais podem ser visualizados nos espectros de RMN MAS²⁹Si da Figura 12.

Figura 12. Espectros de RMN MAS²⁹Si dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C (a) e 1500°C (b).



Os espectros dos materiais H, HCo4 e HCo8 pirolisados a 1000°C apresentaram comportamentos típicos de redes de $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, com uma maior distribuição de ambientes químicos para o silício, envolvendo os sítios SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 e SiC_4 , denominados na literatura como Q, T, D e C, respectivamente.^{19,61,104} As regiões de deslocamentos químicos observadas para estes quatro sítios estão expostas na Tabela 5.

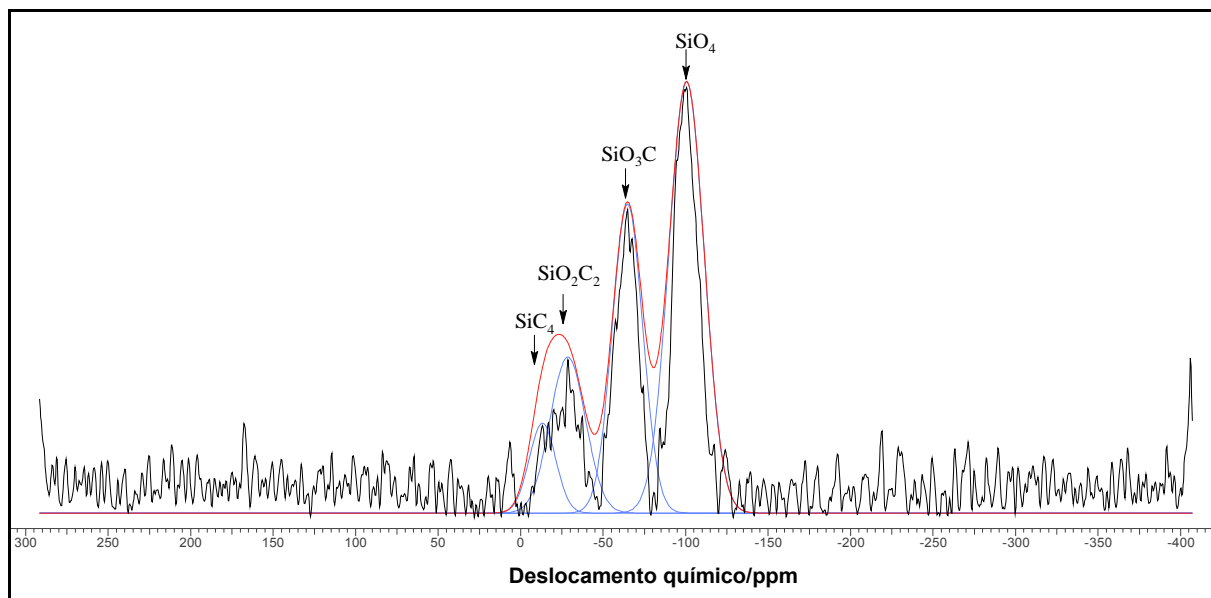
Tabela 5. Regiões de deslocamentos químicos (δ) dos diferentes sítios de Si verificadas nos espectros de RMN MAS ^{29}Si .

Unidades	Sítios	δ (ppm) literatura*	δ (ppm) trabalho
Q	SiO_4	-105 a -112	-90 a -103
T	SiO_3C	-64 a -71	-57 a -69
D	SiO_2C_2	-19 a -24	-23 a -31
M	SiOC_3	+6 a +10	-
C	SiC_4	-14 a -16	-12 a -17

*49

A segregação de fases foi nitidamente observada nas cerâmicas obtidas a 1500°C, as quais apresentaram uma estrutura contendo apenas o sítio SiC_4 , típico da fase SiC. Esse resultado está relacionado com as reações de redistribuição destes sítios assim como a carborredução que ocorreu no sentido da formação desta fase termodinamicamente estável. O efeito do teor de Co também revelou importância na predominância desta fase na matriz cerâmica, conforme constatado pelas técnicas descritas anteriormente. Com a intenção de obter uma análise quantitativa da proporção dos diferentes sítios de silício em cada amostra, os espectros foram submetidos a um ajuste de curvas utilizando-se o software *ACDINMR*, com o auxílio da função mista Gaussiana-Lorentziana para obter a integração da área de cada sítio. Para ilustrar essa integração, os espectros original e o ajustado, são apresentados na Figura 13 para o material HCo8 obtido a 1000°C.

Figura 13. Espectro original de RMN MAS ^{29}Si (linha preta) da amostra HCo8 obtida a 1000°C , espectro ajustado (linha vermelha) e sinais obtidos (linha azul) após tratamento matemático, empregando-se as funções mistas Gaussiana-Lorentziana.



Na Tabela 6 estão ilustradas a composição elemental dos materiais vítreos e cerâmicos na presença ou ausência de Co e as porcentagens molares de cada unidade de silício dos vidros e cerâmicas, provenientes da integração dos respectivos picos.

A 1000°C , os materiais apresentaram ampla distribuição de sítios de silício, com composição rica em SiO_4 e SiO_3C (Q e T) e menor proporção para o SiO_2C_2 e SiC_4 (D e C). A proporção molar obtida é esperada, pelo fato de, nesta temperatura, as redistribuições favorecerem a formação de sítios mais ricos em oxigênio em relação aos contendo carbono, além de se utilizar um precursor contendo teor considerável de oxigênio na estrutura. Ionescu et al.¹⁹ prepararam vidros de oxicarbeto de silício por pirólise de polissiloxanos modificados com alcóxidos de metais de transição. Os materiais finais apresentaram uma composição rica apenas em SiO_4 e SiO_3C , indicando a ocorrência de maior organização no sentido da formação destas fases na temperatura de 1000°C .

Tabela 6. Composição elementar dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C e 1500°C e porcentagem dos sítios de Si obtida pela integração dos respectivos picos nos espectros RMN MAS ^{29}Si .

Amostra/ Temperatura (°C)	Análise elementar Fórmula empírica*	RMN MAS ^{29}Si Unidades de Si (% molar)				C _{livre} (%)
		Q	T	D	C	
H/1000	$\text{SiC}_{2,94}\text{O}_{0,78}\text{H}_{0,26}$	43,1	28,1	22,0	6,9	37,1
H/1500	$\text{SiC}_{2,66}\text{O}_{1,19}\text{H}_{0,24}$	-	-	-	100	30,7
HCo4/1000	$\text{SiC}_{3,69}\text{O}_{1,50}\text{H}_{0,25}$	46,3	42,0	5,7	7,3	34,5
HCo4/1500	$\text{SiC}_{3,18}\text{O}_{1,03}\text{H}_{0,25}$	-	-	-	100	27,1
HCo8/1000	$\text{SiC}_{3,85}\text{O}_{0,85}\text{H}_{0,17}$	44,9	28,9	17,8	8,5	27,9
HCo8/1500	$\text{SiC}_{3,91}\text{O}_{0,89}\text{H}_{0,67}$	-	-	-	100	23,1

* Fórmula empírica normalizada para um átomo de Si.

Nos materiais obtidos a 1500°C, a predominância do sinal referente ao sítio SiC_4 sugere uma intensa reorganização estrutural na matriz SiC_xO_y em altas temperaturas, sendo este perfil observado por outros autores.^{61,104} Belot et al.⁴⁸ reportou a redistribuição de sítios de Si, com formação de SiC_4 a 1350°C, assumindo assim que o aumento da temperatura induziu à formação de apenas um ambiente químico para o silício em ~ -15 ppm, referente à fase SiC, semelhante ao observado neste trabalho.

A presença e o aumento da concentração de cobalto possibilitaram formação mais pronunciada da fase SiC. Desta forma, como esperado, a integração do sinal referente a este sítio para os materiais na presença de Co apresentou valores absolutos superiores ao da matriz H. A 1500°C, os respectivos valores das áreas para as amostras H, HCo4 e HCo8 foram $1,0 \times 10^8$; $5,6 \times 10^8$ e $6,2 \times 10^8$ u.a., comprovando o maior teor do sítio SiC_4 e, conseqüentemente, da fase SiC na presença de Co.

Com relação à composição elementar verificou-se que as amostras HCo4 e HCo8 revelaram maior teor de carbono total em relação à H, para ambas as temperaturas. Isto indica que diferentes fases de carbono foram produzidas na matriz vítrea e/ou cerâmica, as quais podem estar ligadas ou não a esta. Entretanto, a 1500°C, o teor de oxigênio diminuiu com a presença e o aumento da concentração de Co. Esta diminuição está associada à menor mobilidade das cadeias como consequência da formação mais efetiva de fases contendo carbono, como verificado pelos maiores teores dos sítios SiC_4 (Tabela 5). Durante as reações e reestruturação

da matriz que ocorrem nestes materiais, a contínua perda de oxigênio divalente na estrutura com concomitante aumento do teor de carbono tetravalente resulta em maior restrição de mobilidade da mesma.

O teor de carbono livre em todas as amostras diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, sendo esta tendência relacionada com a maior produção de SiC, a qual utiliza fase de carbono disponível na estrutura para a ocorrência da reação, conforme descrito na equação (1) e sugerido pelos resultados de DRX. Similarmente, a variação da concentração de cobalto proporcionou uma diminuição do teor desta fase para ambas as temperaturas, indicando que a presença de cobalto contribuiu efetivamente para o processo de carborredução nestes materiais.

Neste estudo, a evolução da fase dispersa de C_{livre} com o aumento da temperatura e presença de Co foi avaliada por espectroscopia Raman. Os espectros obtidos dos materiais vítreos cerâmicos estão apresentados na Figura 14, os quais revelaram os dois modos vibracionais D e G em todas as amostras.

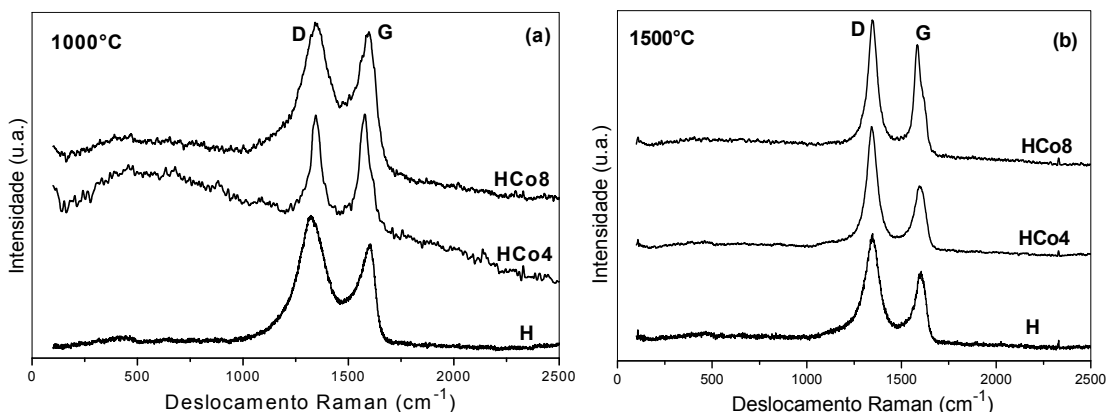
Em 1970, Tuinstra e Koenig, propuseram que a banda D em materiais gráfiticos refere-se a presença de desordem na estrutura e, desse modo, o aumento da razão das intensidades $I(D)/I(G)$ indica o aumento de desordem do sistema gráfitico. A relação entre a razão $I(D)/I(G)$ e tamanho médio do domínio de grafite (L_a) é inversamente proporcional (Equação (4)), verificando-se que o aumento de desordem no sistema (aumento de $I(D)/I(G)$) promove a diminuição do tamanho dos domínios de carbono.

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(D)}{L_a} \quad (4)$$

Ferrari e Robertson, em 2000,⁸³ desenvolveram um estudo detalhado em sistemas contendo carbono desordenado, no qual as mudanças microestruturais também podem ser investigadas de acordo com a posição, largura à meia altura e intensidade das bandas D e G. Neste modelo, o aparecimento de anéis aromáticos caracterizado pela banda D, indica 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. Conforme ilustrado na Equação (3),⁸³ a razão $I(D)/I(G)$ é diretamente proporcional ao tamanho dos domínios de carbono.

Diante do exposto, como a fase de carbono obtida nos materiais vítreos e cerâmicos deste estudo exibiu característica amorfa (difratogramas de raios X, Figura 10), a análise do comportamento desta fase foi realizada utilizando-se o modelo de Ferrari e Robertson.⁸³

Figura 14. Espectros Raman dos materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000°C (a) e 1500°C (b).



Na Figura 14a foram observadas bandas D e G alargadas e pouco definidas, com exceção da HCo4, indicando a presença de sítios de carbono em sistema desordenado nos materiais vítreos. Na Figura 14b, as bandas tornaram-se mais definidas e estreitas, indicando uma organização dentro da fase de C_{livre} e o processo de grafitação no material, promovidos com o aumento da temperatura.¹⁰³ Segundo Ferrari e Robertson,⁸³ a largura da banda D está associada à maior desordem na fase de C_{livre}, enquanto que o deslocamento da banda G para maiores valores de números de onda, por exemplo, é atribuído a diminuição da quantidade de sítios Csp³ no sistema.

Para a melhor compreensão da evolução da fase de C_{livre} com o aumento da temperatura, os espectros Raman foram submetidos à deconvolução utilizando o modelo Lorentziano, com auxílio do software Origin 8.0. Após este procedimento foram obtidos os parâmetros de posição, largura à meia altura das bandas D e G ($\Delta\nu$) e razão I(D)/I(G), os quais são apresentados na Tabela 7. Posteriormente, foram determinados os tamanhos dos domínios de carbono (L_a) para todas as amostras, utilizando-se a Equação III.

A fase de carbono presente na matriz de SiC_xO_y em todas as amostras é de natureza predominantemente amorfa, confirmada pelos valores superiores a 1 das razões $I(D)/I(G)$.

Tabela 7. Posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G ($\Delta\nu_D$ e $\Delta\nu_G$), razão $I(D)/I(G)$ e tamanho dos domínios de carbono (L_a) para os materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.

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 (Å)
H	1000	1324	1585	183	90	1,38	15,8
	1500	1343	1599	99	55	1,49	16,5
HCo4	1000	1342	1589	183	176	1,27	15,2
	1500	1344	1596	72	65	1,37	15,8
HCo8	1000	1343	1587	223	84	1,01	13,6
	1500	1347	1589	65	49	1,23	15,0

De forma geral, o aumento da temperatura de 1000°C para 1500°C resultou em uma diminuição de defeitos dentro dos domínios correspondentes à fase de C_{livre} , ocorrendo uma maior organização destes, comprovado pelo estreitamento da banda D. Além disso, o deslocamento da banda G para maiores valores de números de onda confirma a menor quantidade de defeitos, oriundos da menor presença de sítios Csp^3 , e tendência à formação de grafite nanocristalino.¹⁰⁵ A elevação da temperatura para cada material resultou em uma tendência no crescimento dos domínios de carbono, corroborando novamente com o processo de grafitação.

Comportamento similar foi verificado em compósitos cerâmicos de SiC/C obtidos pela pirólise de polycarbossilano (PCS) modificado com ferroceno.¹⁸ Os autores verificaram a presença das bandas D e G, as quais tornaram-se cada vez mais definidas e estreitas com o aumento da temperatura de pirólise de 900 a 1350°C. Este comportamento indica que a temperatura promoveu uma maior organização da fase segregada de carbono, comprovada também pelos maiores valores de L_a obtidos.

O aumento da concentração de cobalto nos materiais promoveu uma tendência de diminuição no tamanho dos domínios de carbono (L_a), para ambas as temperaturas. A diminuição de L_a pode ter ocorrido devido à maior cristalização da fase SiC, como comprovado anteriormente (Figura 10), tendo como resultado a

diminuição da quantidade de carbono amorfo, em decorrência da carborredução e, conseqüentemente, de parte da fase de C_{livre} (Tabela 6).

5.3.2 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE

A técnica de adsorção de nitrogênio foi empregada com o objetivo de avaliar a região de micro e mesoporos dos materiais vítreos e cerâmicos, como também a área superficial específica, o volume e o tamanho médio dos poros.

O processo de adsorção ocorre com um enriquecimento (adsorção positiva) ou com um esgotamento (adsorção negativa) de um determinado gás em uma camada interfacial de um substrato. As forças que ocorrem entre o sólido e as moléculas do gás podem ser de origem química ou física, originando assim a adsorção química ou adsorção física.¹⁰⁶ A adsorção física, também conhecida como adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química (quimissorção) envolve interações específicas entre o sólido e o gás, exibindo energias mais altas quando há formação de ligações químicas.^{106,107} As curvas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Figura 15.

A porosidade nos materiais é caracterizada pelo formato das isotermas obtidas e o volume de gás adsorvido depende da temperatura de tratamento e da área da superfície específica dos materiais.¹⁰⁸ As curvas obtidas para os materiais não apresentaram um comportamento característico de materiais microporosos, uma vez que não foi observado um aumento significativo do volume de gás adsorvido em pressões relativas baixas, indicando assim que esses materiais são classificados como mesoporosos.^{9,109} Para os materiais vítreos o volume de gás adsorvido permaneceu praticamente inalterado durante todo o intervalo de pressão relativa, sendo as curvas de adsorção e dessorção praticamente coincidentes. Com o aumento da temperatura foi observado um maior volume de gás adsorvido pelo material, sugerindo a presença de maior porosidade, principalmente na presença de cobalto. Os valores de área superficial específica, volume e tamanho médio dos poros estão agrupados na Tabela 8.

Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais H (a), HCo4 (b) e HCo8 (c) obtidos a 1000 e 1500°C.

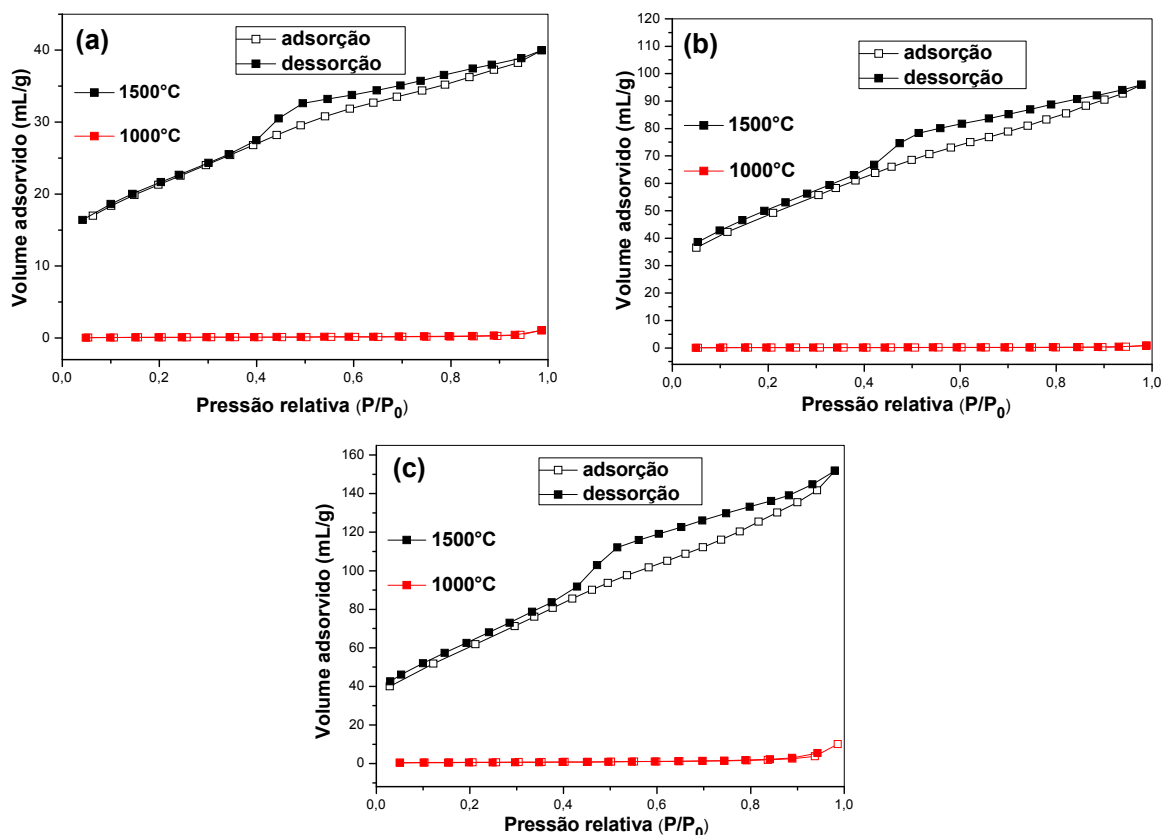


Tabela 8. Valores de área superficial específica (AS), volume e tamanho médio dos poros para os materiais H, HCo4 e HCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.

Amostras	Temperatura (°C)	AS (m ² g ⁻¹)	Volume de poros* (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)
H	1000	1,2	0,3	1,9
	1500	74,8	3,2	2,5
HCo4	1000	2,2	1,1	2,1
	1500	115,3	16,0	2,8
HCo8	1000	3,8	2,7	2,0
	1500	299,1	22,0	3,1

*Obtidos a partir do método de BJH utilizando-se dados da isoterma de dessorção.

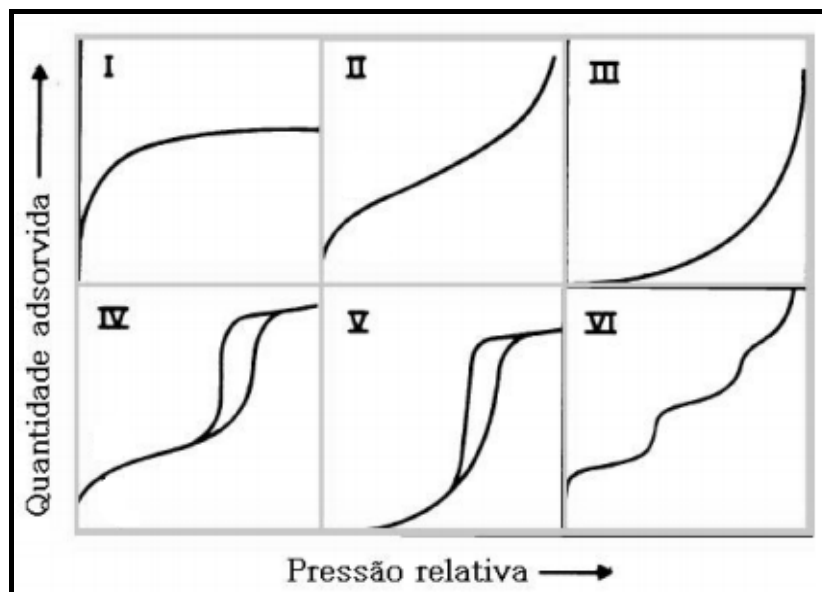
De forma geral, os materiais obtidos apresentaram alterações significativas com o aumento da temperatura de pirólise, revelando aumento do volume, tamanho médio de poros assim como da área superficial específica. A presença e o aumento do teor de cobalto nos materiais vítreos e cerâmicos promoveram os maiores valores de AS e volume de poros, gerando assim maior porosidade, principalmente para os materiais na maior concentração de Co. Durante a evolução polímero-cerâmica, a

formação de fases cristalinas pode gerar trincas e poros nos materiais finais, devido a eliminação de voláteis da decomposição do CoAc. Como as cerâmicas contendo Co revelaram características de materiais com maior cristalinidade, possivelmente estas diferenças são oriundas da presença destas fases cristalinas que possuem diferentes densidades.

A mesoporosidade destes materiais cerâmicos foi comprovada pelos valores de tamanho médio dos poros, Tabela 8, que se apresentaram entre 2-50 nm, intervalo característico para materiais mesoporosos.¹⁰⁶ Além disso, as isotermas obtidas para os materiais cerâmicos são típicas de materiais mesoporosos, sendo o comportamento do processo de evaporação diferente do processo de condensação. Na presença de poros, a condensação pode ocorrer em pressões mais baixas quando comparado com um material não poroso, devido ao fato da maior aproximação das moléculas possibilitar aumento das forças de atração. Deste modo, a evaporação é dificultada dependendo do formato dos poros.^{108,110}

A literatura apresenta diversos tipos de isotermas de adsorção gasosa, sendo elas interpretadas sistematicamente em 1940 por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT).¹¹¹ Os autores classificaram as isotermas em cinco tipos, até que em 1985, Sing et al.¹¹² adicionaram à classificação mais um tipo isoterma. Na Figura 16, é possível observar os seis tipos de isotermas de adsorção adotadas pela IUPAC.¹¹²

Figura 16. Tipos de isoterma de adsorção gasosa, adotadas pela IUPAC.¹¹²



A isoterma do Tipo I, é característica de sólidos microporosos que possuem área superficial relativamente baixa, como por exemplo carbonos ativados e zeólitas. A isoterma do Tipo II apresenta uma forma normalmente obtida para adsorventes não porosos ou macroporosos. A isoterma reversível do Tipo III é convexa ao eixo x. Isotermas desse tipo não são muito comuns, mais existem em alguns sistemas com pressões mais baixas, nas quais as interações gás-sólido são fracas, apresentando uma adsorção menos energética do que a obtida no tipo II. As isotermas do Tipo IV apresentam como característica principal a presença de histerese e um patamar que se prolonga até valores de pressão mais elevados, comprovando que as camadas sorvíveis são limitantes, caracterizando assim seus poros como do tipo mesoporos. A isoterma do Tipo V não é comum de ser encontrada em materiais, sendo caracterizada por interações fracas sólido-gás, tal como na isoterma do tipo III. Finalmente, a isoterma do tipo VI representa a adsorção física que ocorre em sólidos homogêneos contendo superfície não porosa.¹¹²

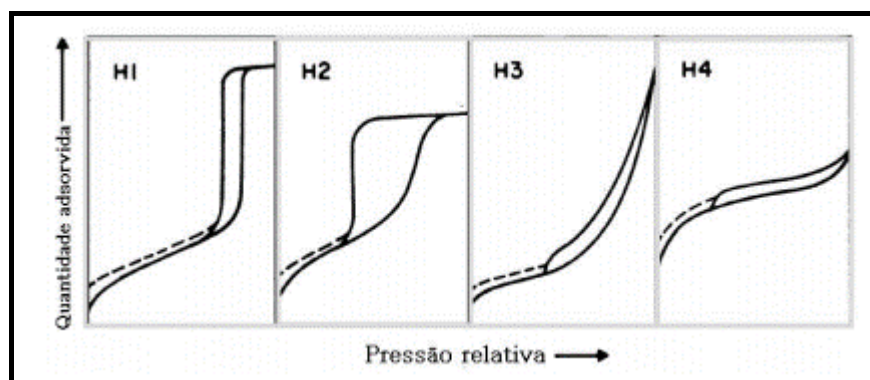
Segundo esses seis tipos de isotermas de adsorção, as obtidas neste estudo são do tipo IV, sendo possível a observação de duas isotermas distintas. A isoterma inferior exhibe a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa e a isoterma superior representa a quantidade de gás dessorvida com o decréscimo da pressão relativa. Adicionalmente, o pequeno patamar verificado em pressões mais altas indica que estes materiais cerâmicos possuem características de

mesoporosidade. Essas diferentes isotermas entre os processos de adsorção e dessorção caracterizam histerese, que ocorre devido à diferença de pressões de saturação e evaporação dentro dos poros. Nem sempre a ausência de histerese significa a ausência de porosidade, já que diferentes formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.¹⁰⁸

A literatura apresenta quatro tipos de histerese (Figura 17), sendo as três primeiras (H1, H2 e H3) propostas por Boer em 1958,¹¹³ e a quarta (H4) proposta em 1985 por Sing et al.¹¹² A presença de histerese é caracterizada pela mudança brusca no trajeto da isoterma de adsorção para a de dessorção.

A histerese do tipo H1 refere-se a materiais porosos que consistem em aglomerados de estrutura regular com pequeno tamanho de poros. O tipo H2 é encontrado para adsorventes porosos como, por exemplo, em vidros porosos, sendo que para este tipo de sistema, o formato e o tamanho dos poros não são bem definidos. Diferentemente de H1 e H2, a histerese do tipo H3 não apresenta nenhum patamar de adsorção em maiores valores de pressões relativas, dando origem a poros do tipo fenda. O tipo de histerese H4 também é característico da presença de poros do tipo fenda em sólidos microporosos, embora sejam mais estreitos.^{112,114}

Figura 17. Tipos de histerese nas isotermas de adsorção gasosa.¹¹²



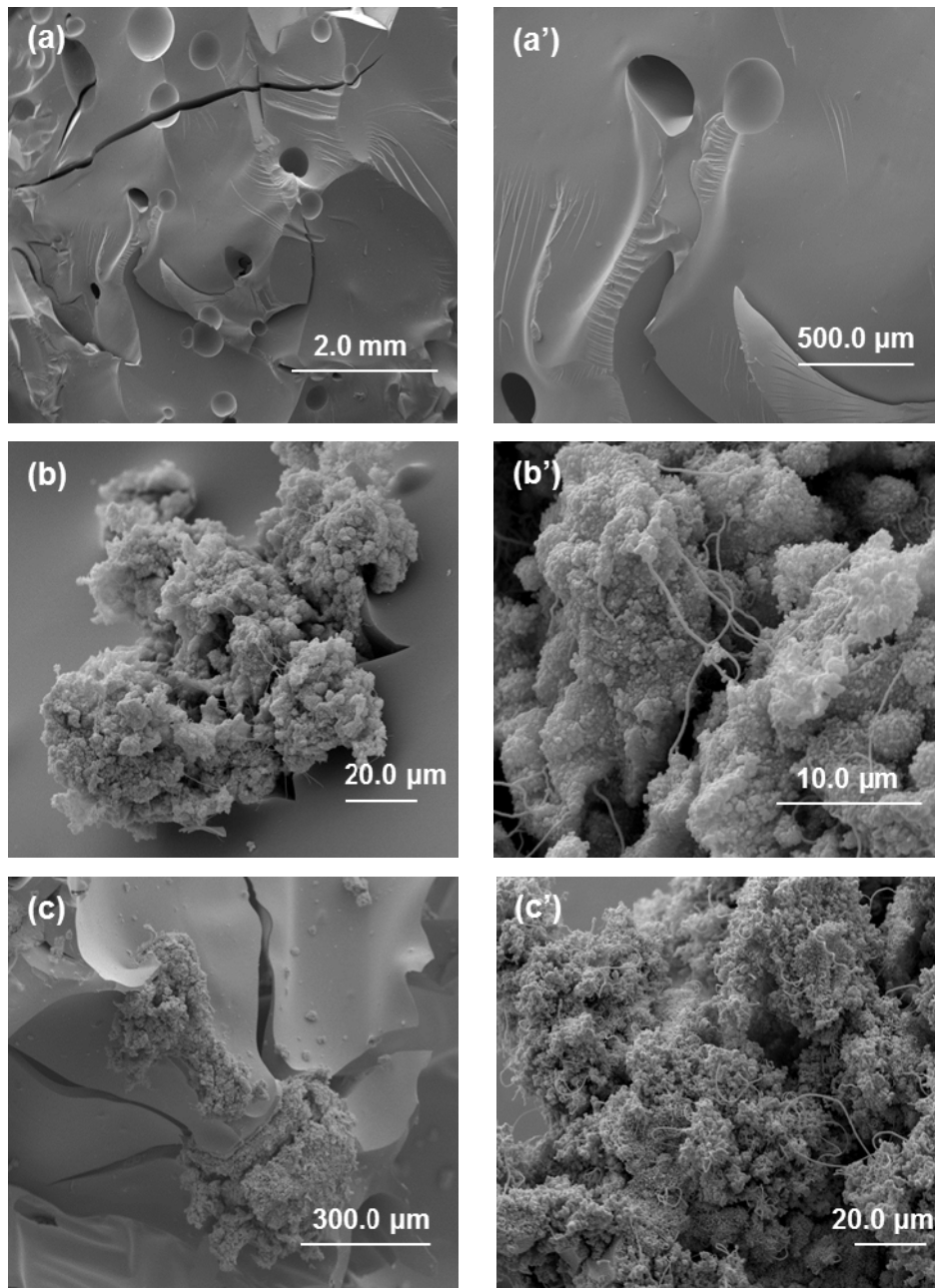
Neste trabalho, a diferença encontrada entre as isotermas de adsorção e dessorção caracterizam a presença de histerese do tipo H2, que ocorre quando a isoterma de adsorção é praticamente reta com o aumento da quantidade de volume de gás adsorvido e a isoterma de dessorção com uma maior inclinação. Com esse tipo de histerese, verifica-se que a distribuição, o tamanho e o formato dos poros não são muito bem definidos.¹¹⁵

Diante destes resultados, o aumento da porosidade das cerâmicas contendo cobalto deve estar relacionado à quantidade de vazios gerados durante a eliminação de voláteis formados da decomposição do CoAc. Além disto, durante o processo de pirólise, a produção de outras fases no material com o auxílio do cobalto, certamente contribuiu para estas diferenças. A presença de ilhas ricas em Co nos materiais, que serão apresentadas a seguir na caracterização morfológica, junto com as reações que ocorrem na fase vapor, também são condições que contribuíram para a maior porosidade destas cerâmicas.

5.3.3 AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA

A morfologia da superfície de fratura dos materiais H, HCo4 e HCo8 foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, sendo as imagens de SEM, dos respectivos materiais vítreos, apresentadas na Figura 18.

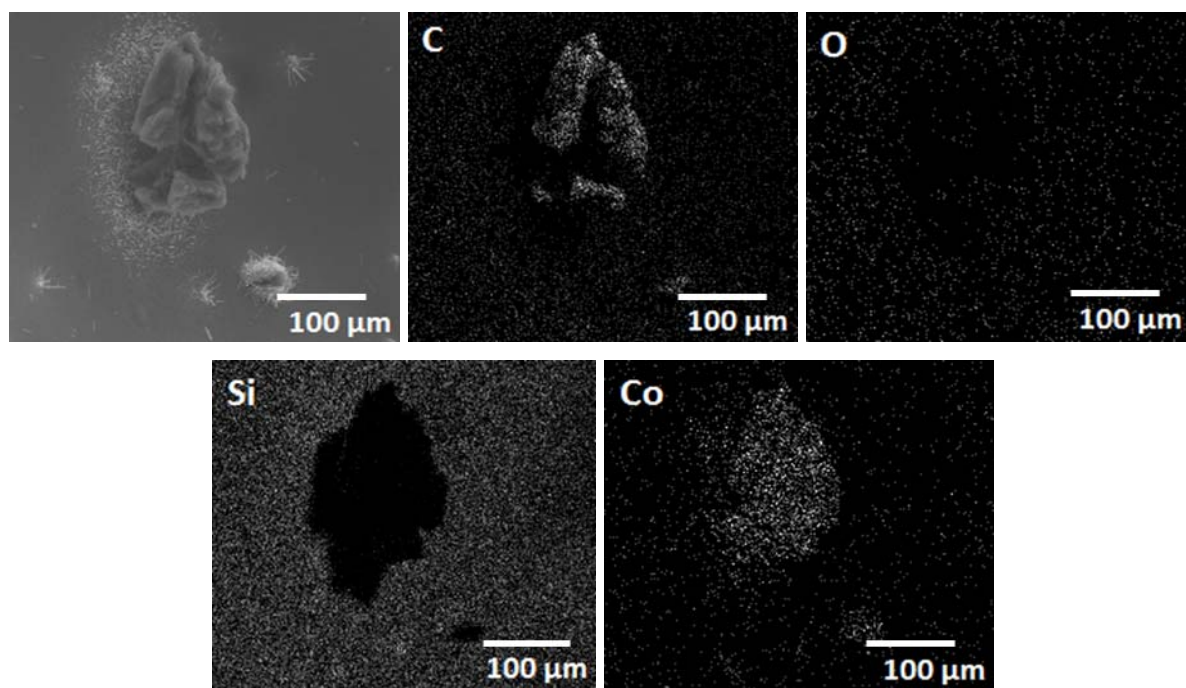
Figura 18. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras H (a), HCo4 (b) e HCo8 (c), obtidas a 1000°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.



As imagens apresentadas para a matriz H (Figuras 18a e 18a') revelaram uma morfologia relativamente densa, contendo trincas, estrias e bolhas, devido à exotermicidade e rapidez da reação de hidrossililação entre a silicona cíclica e o componente orgânico DVB. As amostras contendo cobalto apresentaram uma morfologia similar à amostra H com relação ao aspecto de densidade, contendo ainda agregados similares a ilhas ricas deste metal dispersas na matriz de SiC_xO_y . A

constituição química destas ilhas na superfície de fratura dos materiais foi examinada por SEM-EDS, sendo que a imagem de SEM e de mapeamento elementar correspondente, estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19. Imagem de SEM e de mapeamento dos elementos C, O Si e Co da superfície de fratura da amostra HCo4 obtida a 1000°C.

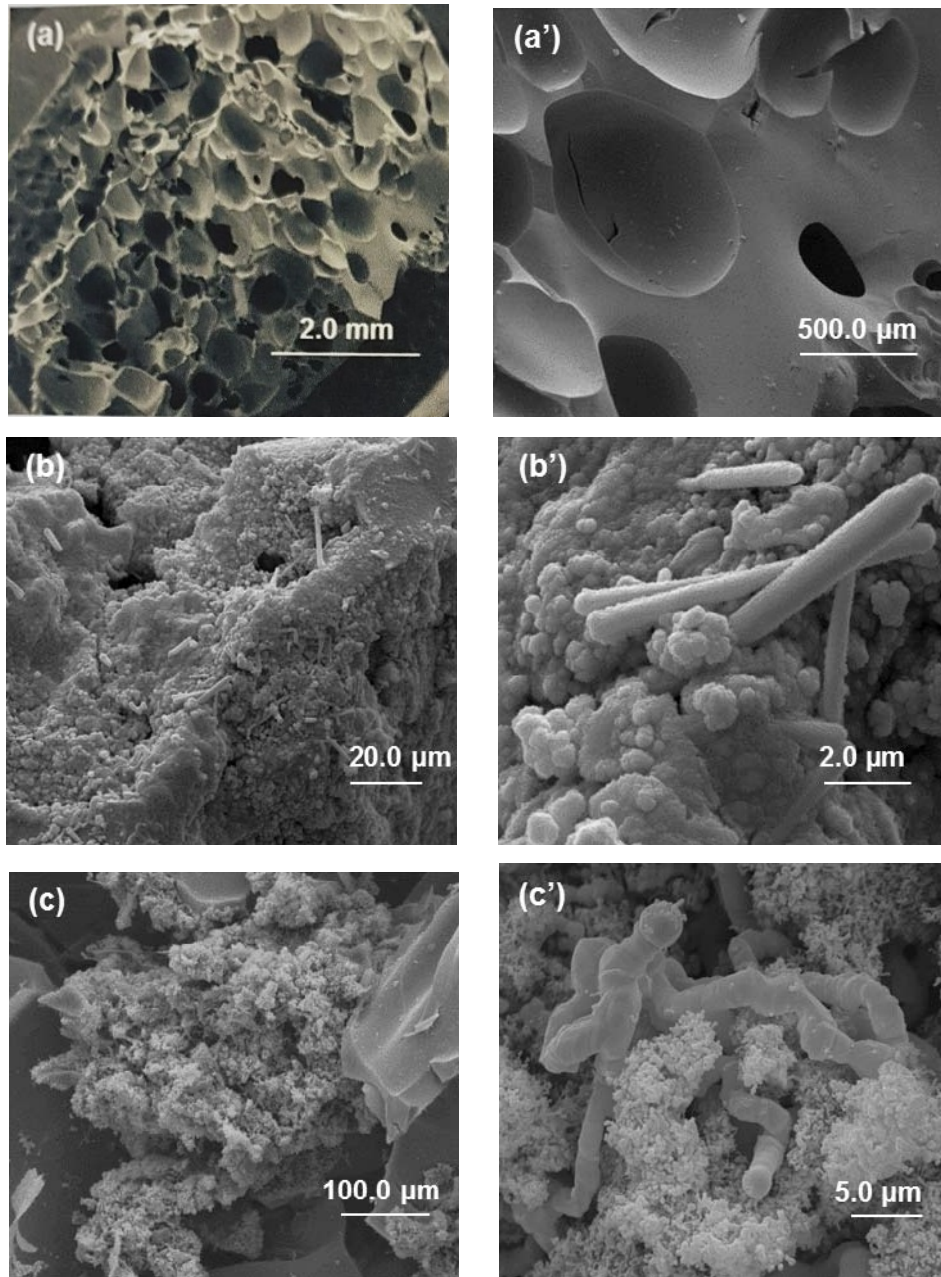


Esta análise possibilitou comprovar que as ilhas dispersas são basicamente constituídas de cobalto, além da presença de carbono em algumas regiões. Entretanto, estas não revelaram silício e oxigênio.

Em todas as amostras contendo cobalto foi possível verificar a formação inicial de estruturas do tipo fios a partir destas ilhas, os quais possuem diâmetros em torno de 250 nm, sugerindo que o cobalto atuou como um agente de nucleação para a formação destas nanoestruturas. Além disso, o aumento da quantidade das ilhas formadas foi proporcional ao teor de Co introduzido no precursor polimérico, como pode ser visto nas Figuras 18b' e 18c', revelando maior quantidade de nanoestruturas para a amostra HCo8.

O aumento da temperatura para 1500°C resultou em alterações morfológicas nos materiais H, HCo4 e HCo8, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras H (a), HCo4 (b) e HCo8(c), obtidas a 1500°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.



A matriz cerâmica H (Figura 20a) revelou uma morfologia rugosa e típica de materiais com considerável porosidade, concordando com os dados obtidos na adsorção de nitrogênio, juntamente com a presença de bolhas verificadas anteriormente a 1000°C. A maior liberação de compostos voláteis ocorrida com o aumento da temperatura e as contínuas reações de redistribuição alteraram estruturalmente a matriz cerâmica, justificando assim as diferentes morfologias dos

materiais resultantes. As amostras contendo cobalto revelaram uma morfologia com maior rugosidade em relação às correspondentes a 1000°C (Figuras 18b e 18c). A 1500°C, a morfologia das amostras HCo4 e HCo8 se apresentou mais complexa, como pode ser verificado pela formação de estruturas contendo morfologias retas e curvas, com diâmetros em torno de 400 nm (Figuras 20b' e 20c'). Além disso, independentemente da morfologia, em praticamente todas as estruturas foi possível visualizar a presença de partículas esféricas em suas terminações, as quais são basicamente constituídas de cobalto, conforme comprovado nas Figuras 21 e 22 para as amostras HCo4 e HCo8, respectivamente.

Figura 21. Imagens de SEM e de mapeamento de Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia reta proveniente da superfície de fratura da amostra HCo4 obtida a 1500°C.

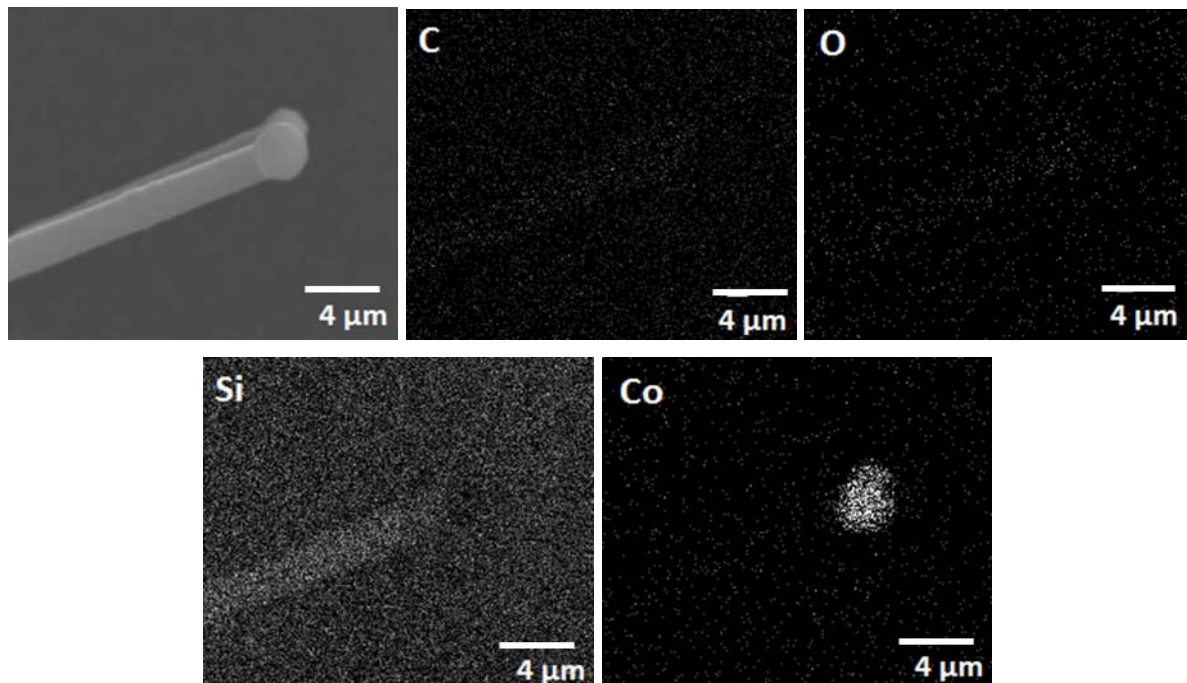
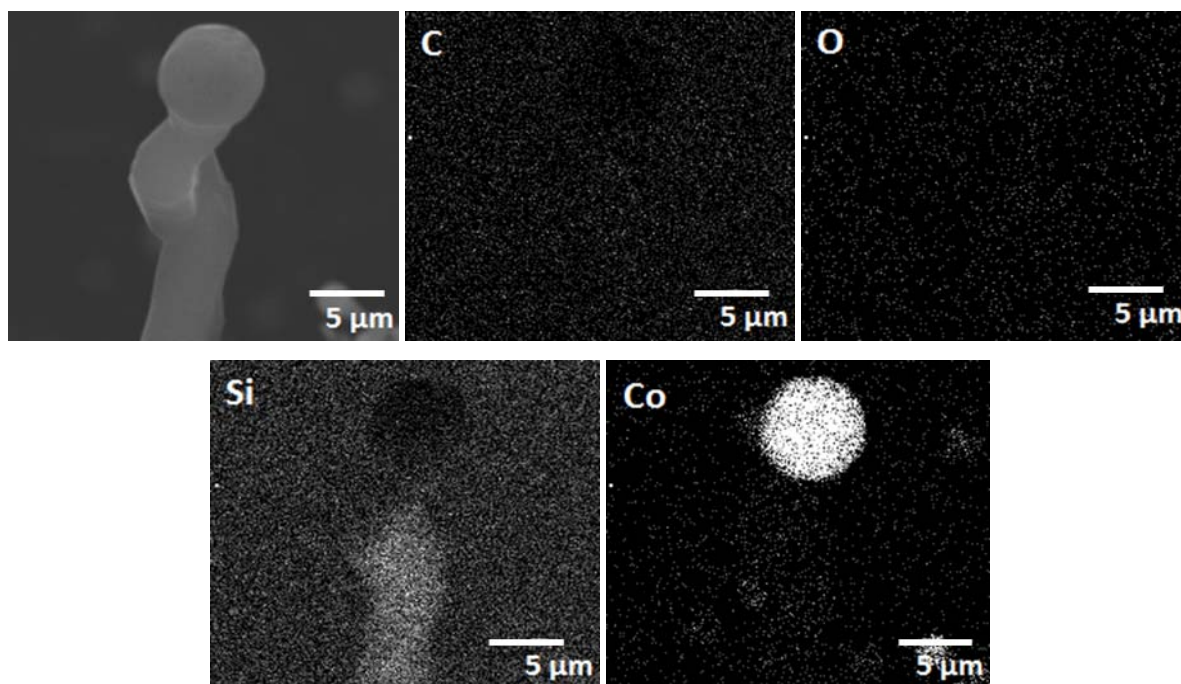


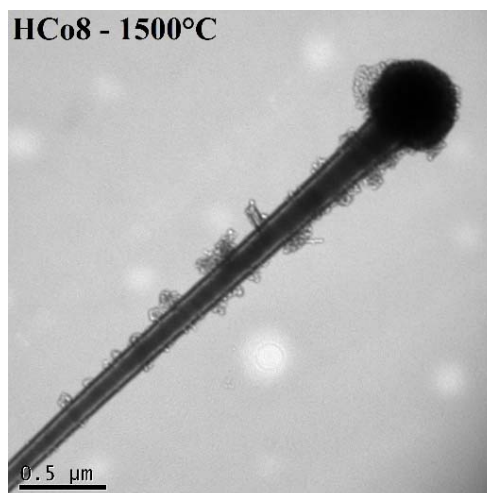
Figura 22. Imagens de SEM e de mapeamento de Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia curva proveniente da superfície de fratura da amostra HCo8 obtida a 1500°C.



Pelo fato de as estruturas estarem presentes na superfície de fratura dos materiais, não sendo possível separá-las, a caracterização por SEM-EDS se torna mais limitada, sendo apenas empregada para estimar a distribuição dos elementos e não a composição química de fato. Desta forma, as imagens revelaram que as terminações das estruturas são predominantemente constituídas de cobalto, sendo possível observar maior presença do metal na cerâmica HCo8 em relação à HCo4, como esperado. Entretanto, as imagens de mapeamento não permitiram uma visualização nítida dos demais elementos, com exceção do Si, que parece ser o elemento presente em maior concentração nestas estruturas.

As nanoestruturas também foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, TEM, e a Figura 23 exibe a imagem de TEM de uma nanoestrutura presente na cerâmica HCo8. Na imagem obtida foi possível observar que a nanoestrutura possui morfologia reta e sólida, com diâmetro em torno de 150 nm, não apresentando transparência ao longo de sua estrutura. Este perfil morfológico indica que as nanoestruturas produzidas neste trabalho são do tipo fios.

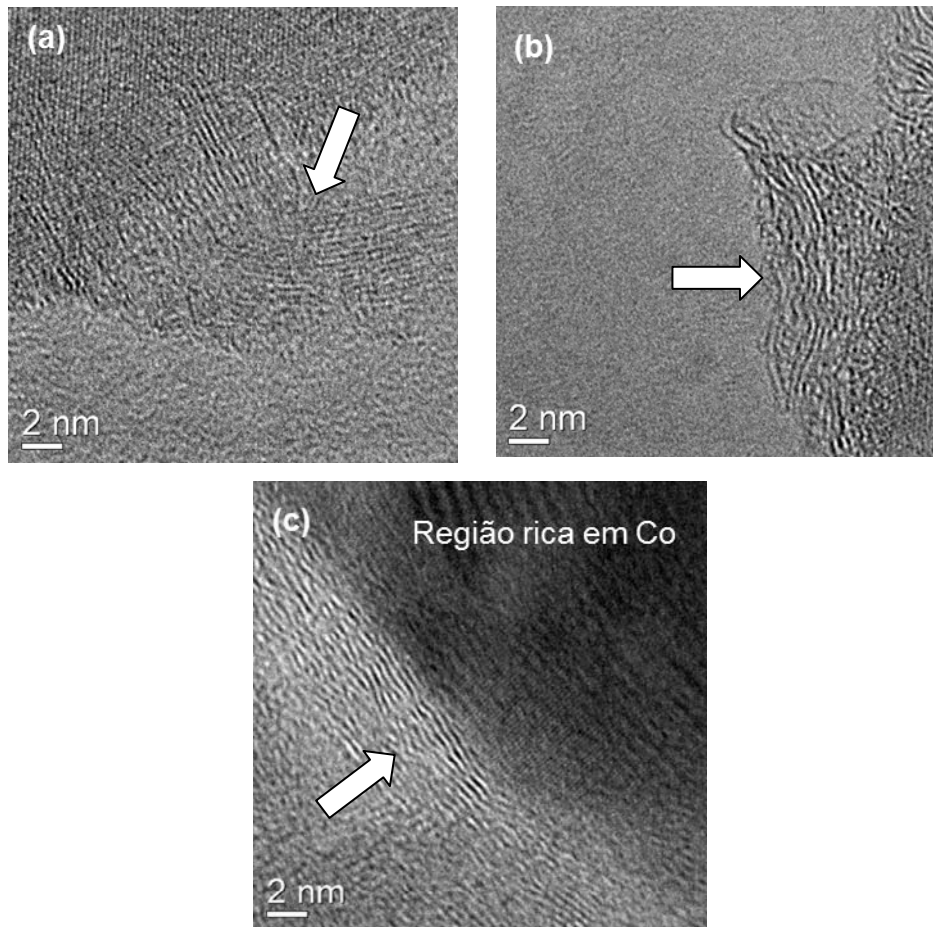
Figura 23. Imagem de TEM de uma nanoestrutura presente na cerâmica HCo8.



A constituição dos nanofios assim como as características do interior das amostras foram investigadas mais detalhadamente por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). A Figura 24 exibe as imagens correspondentes da amostra HCo8 obtida a 1500°C. As Figuras 23a e 23b revelaram a presença de estruturas relativamente organizadas com diferentes curvaturas (indicadas pelas setas), podendo ser associadas às diferentes morfologias observadas nas imagens de SEM (Figuras 20b' e 20c'). Os fios com estas morfologias exibiram espaçamento interplanar de 0,26 nm, característico de SiC.⁷

Além destes fios, a cristalização da fase β -SiC, comprovada anteriormente por DRX (Figura 10), também foi identificada por HRTEM. Nesta amostra foi possível visualizar cristalitos de SiC (espaçamento interplanar de 0,26 nm) ao redor de ilhas concentradas em Co (Figura 24c). Diante da análise das imagens obtidas foi proposta a hipótese de que os nanofios de SiC se desenvolveram destes cristalitos, a partir das regiões contendo Co.

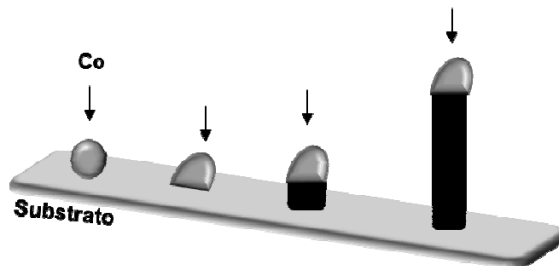
Figura 24. Imagens de HRTEM da cerâmica HCo8, com a identificação de fios de SiC (a e b) e dos cristalitos de SiC ao redor de ilhas concentradas em Co (c) pelo espaçamento interplanar de 0,26 nm.



Assim, de acordo com as observações realizadas por SEM, EDS, TEM e HRTEM, as quais confirmaram que os nanofios formados são constituídos de SiC contendo cobalto em suas extremidades, sugere-se que o seu desenvolvimento foi promovido pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).^{7,21,64,78,79,116} O mecanismo de crescimento VLS, proposto por Wagner e Ellis em 1965,⁷⁸ explica a formação de nanofios/nanotubos que ocorre basicamente em fase gasosa. No final do processo, estas nanoestruturas apresentam uma morfologia típica contendo uma partícula esférica em suas terminações, correspondente ao catalisador metálico empregado inicialmente. A formação destas estruturas durante o tratamento térmico envolve basicamente a decomposição e difusão de gases contendo carbono, hidrogênio, entre outros, seguida da precipitação do(s) elemento(s) que constituirá a estrutura, em catalisadores metálicos. A presença de uma gota contendo o metal entre a fase vapor e a superfície do substrato, é a característica típica que a diferencia dos

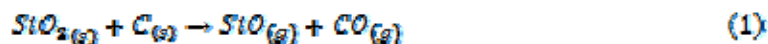
demais mecanismos como, por exemplo, do mecanismo vapor-sólido (VS). A gota formada é considerada como um sítio ativo para a condensação dos constituintes desta estrutura. No decorrer do processo, esta gota torna-se saturada com os constituintes da fase vapor e a precipitação dos elementos ocorre a partir dela,^{78,117,118} conforme observado na representação esquemática da Figura 25.

Figura 25. Representação esquemática do processo de crescimento de nanoestruturas do tipo fios/tubos pelo mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) utilizando Co como catalisador.

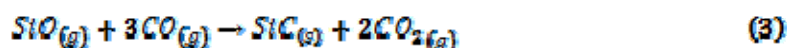
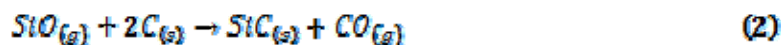


Vakifahmetoglu et al.⁷ produziram nanofios de SiC a partir da pirólise de uma resina espumada de poli(metilfenilsilsesquioxano) na presença de CoCl_2 . Os autores propuseram que os nanofios de SiC foram obtidos pelo mecanismo de crescimento VLS, devido à presença de partículas esféricas em suas terminações. A presença de Co nas terminações dos nanofios, característica importante para previsão do mecanismo, foi comprovada mediante investigações por HRTEM e SEM-EDS.

De acordo com a literatura, em temperaturas superiores a 1200°C , a formação dos nanofios de SiC pode ocorrer a partir de reações de carborredução da sílica ou em sítios ricos em ligações Si-O,^{119,120} nos quais os produtos $\text{SiO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{(g)}$ são liberados na fase vapor durante o aquecimento em atmosfera inerte, como apresentado na equação (1):



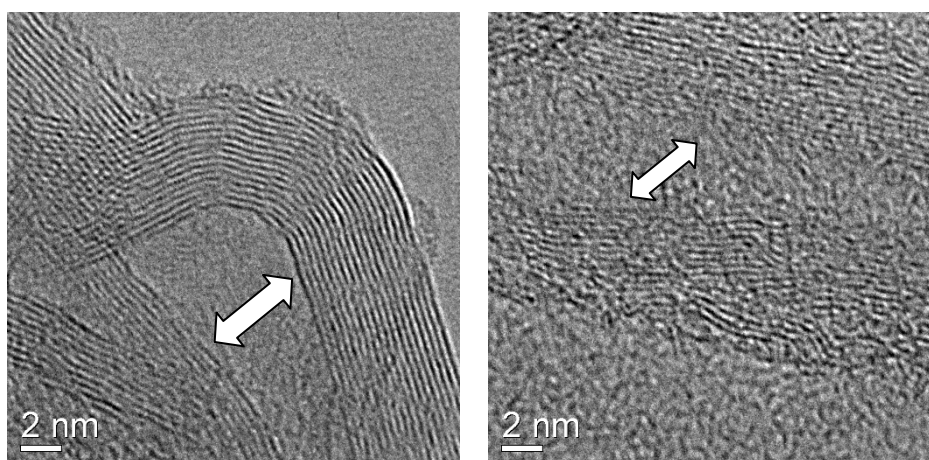
Em reações subseqüentes, o $\text{C}_{(s)}$ (carbono amorfo e/ou carbono grafite possuindo defeitos em suas bordas)^{18,121} e o $\text{CO}_{(g)}$ reagem com o $\text{SiO}_{(g)}$ para obtenção do $\text{SiC}_{(s)}$, a partir de interações sólido-gás (Eq.(2)) e gás-gás (Eq.(3)).¹¹⁹



Portanto, a obtenção de nanofios de SiC é favorecida pela supersaturação do SiO e do CO na fase vapor, com elevada pressão parcial desses gases na presença do metal, sendo que o aumento da sua concentração favoreceu a obtenção de uma maior quantidade de nanofios de SiC.

No material cerâmico HCo8 ainda foram observadas nanoestruturas com certo grau de organização, contendo paredes bem definidas (Figura 26a), assim como paredes menos definidas (Figura 26b), apresentando espaçamento interplanar igual a 0,36 nm, característico de C-grafite.⁵⁹ Infelizmente, durante a aquisição das imagens por HRTEM, não foi possível certificar se estas nanoestruturas correspondem a fios ou tubos. Entretanto, diante dos resultados aqui obtidos, a nucleação do cobalto juntamente com a presença dos gases liberados durante a degradação da matriz polimérica também contribuíram para o crescimento das nanoestruturas constituídas de C-grafite, além daquelas baseadas em SiC.

Figura 26. Imagem de HRTEM do material cerâmico HCo8, com a identificação de C-grafite pelo espaçamento interplanar de 0,36 nm.



É bem estabelecida na literatura a formação de nanotubos de carbono a partir da liberação de hidrocarbonetos gasosos provenientes da degradação de matrizes poliméricas, na presença de catalisadores metálicos como, por exemplo, Fe, Ni, Pt e Co.^{16,20,73,122,123} Jou et al.²⁰ sintetizaram nanotubos de carbono (NTC) retos ou curvos a partir da pirólise de policarbossilano, na presença de nanopartículas de ferro, entre 800 e 1100°C. Os NTC produzidos por este método apresentaram

características típicas de NTC sintetizados por reações convencionais no estado gasoso, utilizando-se vapor de carbono ou gases de hidrocarbonetos.

Scheffler et al.¹⁶ avaliaram as alterações microestruturais em materiais derivados de poli(metilfenilsilsesquioxano), na presença e ausência de acetato de níquel, após pirólise a 1000°C. Os resultados revelaram o efeito de nucleação do metal no sentido da formação de diferentes estruturas de carbono, como nanotubos de carbono assim como estrutura turbostrática deste elemento ao redor de regiões contendo níquel. O aumento da temperatura de 700 a 1000°C e a presença de Ni proporcionaram a maior formação de carbono grafite nos materiais, sendo esta fase fortemente influente na condutividade elétrica dos materiais finais. Os materiais sem Ni apresentaram valores de condutividade elétrica cerca de três ordens de grandeza inferiores em relação aos materiais na presença de Ni.

As análises exibidas neste estudo indicaram o efeito pronunciado do cobalto para nucleação de estruturas com diferentes morfologias, em especial cristaltos e fios de SiC, conforme ressaltado nos espectros IV (Figura 9) e difratogramas de raios X (Figura 10). Se a formação de SiC foi mais favorecida na presença de cobalto, conclui-se que este atuou como um sítio ativo na precipitação desta fase, a partir dos reagentes SiO e CO na fase vapor produzidos durante a decomposição da matriz polimérica, que provavelmente atingiram a condição de supersaturação requerida.

5.4 MATERIAIS VÍTREOS E CERÂMICOS POROSOS COM E SEM COBALTO

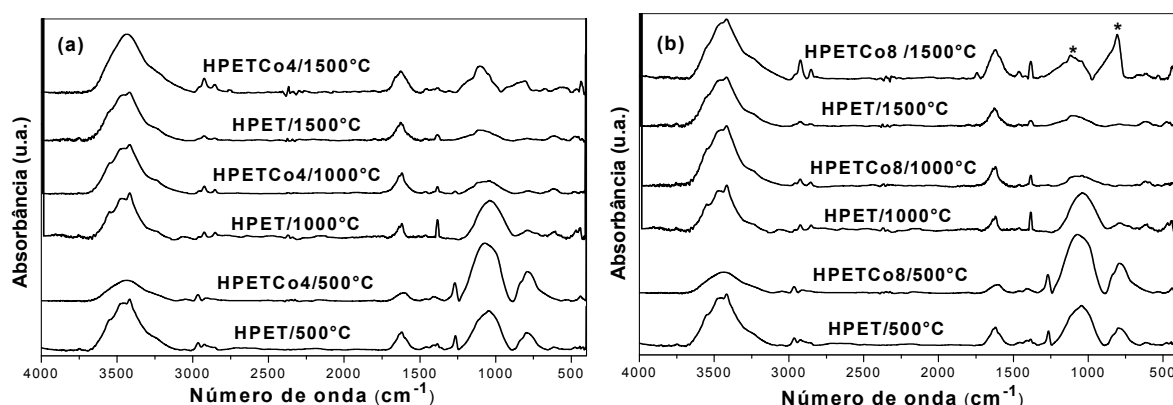
Conforme mencionado anteriormente, PET foi selecionado como formador de poros nos materiais baseados no sistema SiC_xO_y , assim como fonte adicional de carbono, oriunda da degradação da cadeia orgânica polimérica que libera hidrocarbonetos gasosos durante a pirólise em atmosfera inerte. A liberação destas espécies, na presença de catalisadores metálicos, é considerada a etapa base para a produção de nanotubos de carbono.^{124,125}

Nesta seção, os resultados das amostras porosas contendo cobalto (HPET, HPETCo4 e HPETCo8) foram diretamente comparados com aquelas amostras contendo apenas cobalto (H, HCo4 e HCo8).

5.4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELEMENTAR

A conversão dos polímeros híbridos contendo PET à fase vítrea e/ou cerâmica também foi monitorada por espectroscopia IV. A Figura 27 ilustra os espectros IV dos materiais pirolisados em diferentes temperaturas.

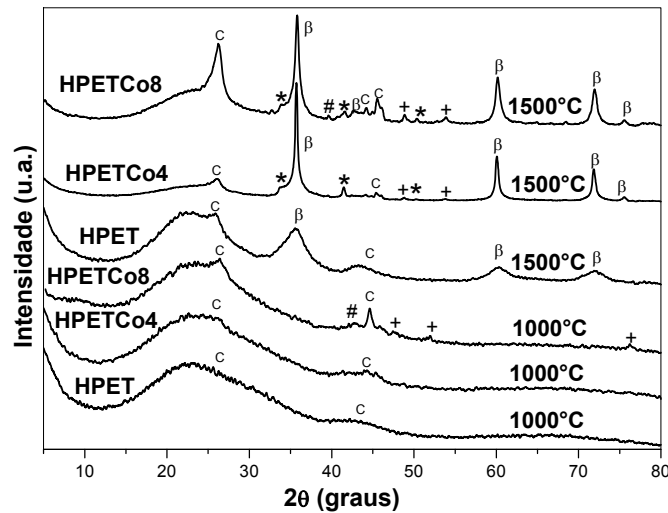
Figura 27. Espectros IV-FT dos materiais HPET e HPETCo4 (a) e HPET e HPETCo8 (b) obtidos a 500, 1000 e 1500°C.



As amostras com PET obtidas a 500 e 1000°C revelaram perfis espectrais similares às correspondentes amostras na ausência de PET (Figura 9). Entretanto, a diferença mais pronunciada entre as amostras ocorreu a 1500°C. Nesta temperatura, a presença de cobalto na matriz cerâmica porosa promoveu um aumento na intensidade relativa da absorção correspondente ao ν Si-C em 800 cm^{-1} , tornando esta banda mais estreita quando comparada com aquelas das amostras sem PET. Este efeito foi mais evidente na presença de maior teor de cobalto (HCo8) (Figura 27b), sugerindo uma cristalização mais intensa da fase SiC em altas temperaturas. O perfil espectral sugeriu a ocorrência de um efeito sinérgico no sentido da formação da fase SiC, após incorporação simultânea de PET e Co no polímero híbrido D4H/DVB.

A maior cristalinidade destas amostras foi confirmada por difratometria de raios X, como apresentado na Figura 28.

Figura 28. Difratogramas de raios X dos materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000°C e 1500°C, sendo β = β -SiC, + = Co, * = CoSi, # = CoO, c = C-grafite.



A 1000°C, a principal diferença observada entre as amostras com e sem PET (Figura 10) foi a diminuição do pico referente à fase de C-grafite, principalmente com relação à difração em $\sim 26^\circ$ (2θ) para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8. Entretanto, a 1500°C ocorreu a inversão da cristalização de carbono nestas amostras, sendo verificada uma cristalização mais intensa desta fase na presença e, principalmente, com o aumento do teor de Co. Este comportamento sugere que o efeito combinado de PET e Co promoveu melhor cristalização de fases de carbono nos materiais finais do que quando apenas Co foi adicionado ao precursor polimérico (Figura 10). Além da cristalização relativamente pronunciada da fase de carbono, também foi verificada cristalização intensa de β -SiC, devido aos picos intensos e definidos característicos desta fase, conforme caracterizados anteriormente.^{7,24,41,64}

Para uma análise comparativa com relação à cristalinidade da fase β -SiC nas amostras com e sem PET obtidas a 1500°C, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado utilizando-se o pico de difração em $35,5^\circ$ (2θ) e os valores resultantes estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Tamanho médio estimado para os cristalitos de β -SiC para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1500°C, utilizando-se a difração em $35,5^\circ(2\theta)$.

Amostras	Tamanho médio dos cristalitos de β -SiC no plano (111)/nm
HPET	2,4
HPETCo4	21,4
HPETCo8	19,9

Conforme sugerido inicialmente nos espectros IV (Figura 27), os materiais contendo simultaneamente PET e Co resultaram em maior cristalinidade da fase β -SiC, quando comparados com os materiais contendo apenas Co (Tabela 4), devido aos maiores tamanhos dos cristalitos. Além da elevada temperatura, a maior disponibilidade da fase de carbono gerada nas matrizes cerâmicas HPETCo4 e HPETCo8 também pode ter contribuído ainda mais para a formação desta fase via reação de carborredução (Equação (1)).

As amostras HPETCo4 e HPETCo8 apresentaram cristalitos β -SiC com praticamente o mesmo tamanho, 21,4 e 19,9 nm, respectivamente. Estes valores correspondem a uma região particular da amostra com 8% de cobalto e, como a matriz é relativamente não-homogênea, possivelmente em outras regiões seriam encontrados valores superiores a 19,9 nm para a amostra HPETCo8, conforme intensidade do sinal de difração para esta. De qualquer forma, as cerâmicas porosas contendo Co (HPETCo4 e HPETCo8) apresentaram cristalitos maiores do que as correspondentes amostras sem PET (HCo4 e HCo8). Este resultado evidencia o efeito de PET na nucleação de estruturas de carbono e, conseqüentemente maior disponibilidade destas para atuarem como sítio ativo da reação de carborredução. A presença de Co proporcionou um aumento percentual do tamanho médio dos cristalitos de 792 e 729% para as amostras HPETCo4 e HPETCo8, respectivamente, em relação à matriz HPET, revelando também a maior influência de Co em matrizes porosas para a cristalização desta fase.

Os espectros de RMN MAS²⁹Si dos materiais contendo PET revelaram perfis similares aos obtidos na ausência deste polímero orgânico (Figuras 12a e 12b), com relação à distribuição dos diferentes sítios de Si, independente da composição da amostra e, por este motivo, estes não serão apresentados. Nas amostras a 1000°C

foram observados os quatro sítios $\text{SiO}_4(\text{Q})$, $\text{SiO}_3\text{C}(\text{T})$, $\text{SiO}_2\text{C}_2(\text{D})$ e $\text{SiC}_4(\text{C})$, enquanto apenas o sítio SiC_4 foi verificado em todos os materiais obtidos a 1500°C .

A composição elementar dos materiais vítreos e cerâmicos porosos na presença ou ausência de Co, juntamente com as proporções molares de cada sítio de silício, extraídas após tratamento matemático dos espectros RMN MAS ^{29}Si , estão exibidas na Tabela 10.

Tabela 10. Composição elementar dos materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000°C e 1500°C e porcentagem molar das unidades de Si obtidas pela integração dos respectivos picos nos espectros RMN MAS ^{29}Si .

Amostra/ Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Análise elementar Fórmula empírica*	RMN MAS ^{29}Si Unidades de Si (% molar)					$\text{C}_{\text{livre}}(\%)$
		Q	T	D	C		
HPET/1000	$\text{SiC}_{3,34}\text{O}_{1,50}\text{H}_{0,14}$	44,5	25,7	20,5	9,3	31,03	
HPET/1500	$\text{SiC}_{3,07}\text{O}_{1,48}\text{H}_{0,19}$	-	-	-	100	27,12	
HPETCo4/1000	$\text{SiC}_{3,19}\text{O}_{1,15}\text{H}_{0,13}$	37,1	30,4	18,2	14,3	26,58	
HPETCo4/1500	$\text{SiC}_{3,39}\text{O}_{0,63}\text{H}_{0,33}$	-	-	-	100	24,64	
HPETCo8/1000	$\text{SiC}_{3,18}\text{O}_{1,10}\text{H}_{0,11}$	35,3	29,7	23,8	17,0	23,47	
HPETCo8/1500	$\text{SiC}_{3,49}\text{O}_{0,52}\text{H}_{0,24}$	-	-	-	100	21,63	

*Fórmula empírica normalizada para um átomo de Si.

A 1000°C , os valores das proporções molares dos quatro sítios da amostra HPET são bem próximos aos da amostra H (Tabela 6), indicando que a presença de PET não alterou de forma significativa suas distribuições molares. Nesta temperatura, as maiores diferenças foram observadas entre as cerâmicas porosas contendo Co e as correspondentes sem PET (Tabela 6). As amostras HPETCo4 e HPETCo8 revelaram menor proporção molar para os sítios mais ricos em ligações Si-O (Q e T) e maior proporção molar para aqueles mais ricos em ligações Si-C (D e C) em comparação às amostras HCo4 e HCo8. As diferentes proporções confirmaram o favorecimento das reações de redistribuição para o maior número de ligações Si-C, especialmente com relação à formação da fase SiC, constituída pelo sítio $\text{SiC}_4(\text{C})$, nas amostras HPETCo4 e HPETCo8. Estes resultados concordam novamente com os perfis das análises de IV e DRX. Praticamente o dobro da proporção molar do sítio C foi obtida para as amostras HPETCo4 (14,3%) e HPETCo8 (17,0%) em relação à obtida para HCo4 (7,3%) e HCo8 (8,5%).

O aparecimento de apenas um sítio (SiC_4) nas amostras obtidas a 1500°C ressalta a pronunciada segregação de fases ocorrida nestes materiais (vide 100% sítio C nas Tabelas 6 e 10). Se realmente a fase SiC foi gerada em maior proporção nas cerâmicas porosas contendo Co, conforme apontado pelas análises até o momento, espera-se que a integração do sinal referente ao sítio SiC_4 apresente valor absoluto superior ao daquelas amostras na ausência de PET. Sendo assim, nesta temperatura, os respectivos valores das áreas para as amostras HPET, HPETCo4 e HPETCo8 foram $1,3 \times 10^8$; $7,7 \times 10^8$ e $7,8 \times 10^8$ u.a., comprovadamente superiores aos valores $1,0 \times 10^8$; $5,6 \times 10^8$ e $6,2 \times 10^8$ u.a. obtidos para as correspondentes amostras sem PET (H, HCo4 e HCo8).

Analisando-se a composição elementar nota-se que a presença de PET resultou no aumento do teor de carbono total e diminuição da quantidade de C_{livre} tanto a 1000°C quanto a 1500°C , em relação às amostras H/1000 e H/1500. O primeiro efeito era esperado, devido à incorporação do polímero orgânico no precursor polimérico. O segundo, entretanto, pode ser justificado pela dispersão de PET na matriz D4H/DVB e posterior organização da fração orgânica degradada restringir a degradação de grupos orgânicos do polímero híbrido, os quais são os principais responsáveis pela formação de C_{livre} .

A presença e o aumento da concentração de cobalto promoveram diminuição do teor total de carbono e oxigênio a 1000°C . Entretanto, a 1500°C , enquanto o teor de carbono total seguia uma tendência de aumento, a quantidade de oxigênio diminuiu consideravelmente, revelando os menores valores para HPETCo4 e HPETCo8 em relação a todas as amostras estudadas. Estas amostras também apresentaram as menores porcentagens de C_{livre} (24,74 e 21,63%, respectivamente). Estes resultados confirmaram a hipótese de que o menor teor residual de C_{livre} está principalmente relacionado ao seu maior consumo para a produção de SiC.

Nos materiais vítreos e cerâmicos contendo PET, a fase dispersa de C_{livre} também foi avaliada por espectroscopia Raman e, independente da composição da amostra, os espectros apresentaram perfis similares aos materiais na ausência de PET (Figura 14). Desta forma, estes espectros também não serão ilustrados, entretanto, os mesmos parâmetros descritos para o outro sistema (posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas, razão $I(\text{D})/I(\text{G})$ e tamanho dos

domínios de carbono (L_a) foram analisados após tratamento das curvas utilizando o modelo Lorentziano. Todos os parâmetros estão compilados na Tabela 11.

Tabela 11. Posições das bandas D e G, largura à meia altura das bandas D e G (Δv_D e Δv_G), razão $I(D)/I(G)$ e tamanho dos domínios de carbono (L_a) para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.

Amostra	Temperatura (°C)	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	Δv_D (cm^{-1})	Δv_G (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	L_a (Å)
HPET	1000	1326	1584	204	94	1,26	15,1
	1500	1344	1599	98	56	1,50	16,5
HPETCo4	1000	1338	1590	182	178	1,13	14,3
	1500	1347	1591	65	49	1,23	15,0
HPETCo8	1000	1347	1581	192	115	0,89	12,7
	1500	1349	1583	50	43	1,09	14,1

A partir dos dados foi possível verificar que o aumento da temperatura de 1000 para 1500°C promoveu comportamento similar ao observado para as amostras sem PET. Houve uma tendência à organização da fase de carbono devido à menor largura das bandas, característicos do processo de grafitação do material. Adicionalmente, o deslocamento da banda G para maiores valores de números de ondas indica a diminuição da quantidade de defeitos na fase de C_{livre} com predominância de C-grafite na forma nanocristalina. Este processo teve como consequência o crescimento dos domínios de carbono.

Comportamento similar foi observado no trabalho realizado por Vakifahmetoglu et al.,⁶⁴ envolvendo a caracterização da fase de C_{livre} em cerâmicas porosas de SiCN. O espectro obtido para o material pirolisado a 1250°C apresentou bandas largas D e G e, com o aumento da temperatura, estas tornaram-se mais estreitas, indicando a organização da fase de C_{livre} na cerâmica.

De forma geral, o aumento da concentração de cobalto e a presença de PET nos materiais promoveram uma diminuição sutil dos valores de L_a para ambas as temperaturas, quando comparados com os valores de L_a dos materiais sem PET (Tabela 7). Este resultado pode ser explicado devido à cristalização mais efetiva da fase SiC nestes materiais, que necessita de parte da fase de C_{livre} para sua ocorrência reduzindo o teor da mesma na matriz (Tabela 10). Sendo assim, a consequência desta evolução é a tendência de diminuição de tamanho dos domínios

de carbono, uma vez que parte do carbono amorfo foi empregada para a carborredução (Equação (1)).

5.4.2 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE

A porosidade destes materiais também foi investigada por adsorção de nitrogênio, para caracterizar a região de micro e mesoporos assim como determinar a área superficial específica, volume e tamanho médio de poros. E, independente da composição da amostra, as isotermas apresentaram perfis similares aos materiais na ausência de PET, como também valores absolutos similares de volumes adsorvidos (Figura 15). Os valores extraídos das isotermas, estão exibidas na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de área superficial específica (AS), volume e tamanho médio dos poros para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a 1000 e 1500°C.

Amostras	Temperatura (°C)	AS (m ² g ⁻¹)	Volume de poros* (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)
HPET	1000	0,5	0,3	2,0
	1500	210,2	18,6	2,9
HPETCo4	1000	0,6	0,2	2,1
	1500	220,8	19,3	3,4
HPETCo8	1000	0,8	0,2	1,9
	1500	369,6	23,0	4,8

*Obtidos a partir do método de BJH utilizando-se dados da isoterma de dessorção.

A partir dos perfis das isotermas (não mostradas) e dos valores de tamanho médio dos poros foi possível verificar que estes materiais porosos também não apresentaram um comportamento característico de materiais microporosos, sendo classificados como mesoporosos, similarmente àqueles sem PET. O aumento da temperatura de 1000 para 1500°C, neste caso, também promoveu aumento da área superficial específica, volume e tamanho médio de poros, assim como a presença e o aumento do teor de cobalto. Entretanto, a diferença mais pronunciada nas características texturais entre as amostras na presença ou ausência de PET ocorreu a 1500°C. Valores de área superficiais significativamente superiores foram obtidos

para as cerâmicas porosas, revelando assim maior reatividade de superfície para estes materiais. A maior porosidade das cerâmicas contendo simultaneamente PET e Co pode estar associada à liberação de gases H_2 , CH_4 , entre outros, durante a degradação do PET, à eliminação de voláteis provenientes da decomposição do sal CoAc, além da decomposição intrínseca da matriz polimérica D4H/DVB. Adicionalmente, a formação de novas fases cristalinas induzidas pela temperatura e/ou componente previamente introduzido ao polímero também impactou na formação de trincas e/ou poros na estrutura. Todos estes fatores contribuíram para uma maior quantidade de vazios, principalmente para HPETCo8, na qual estes efeitos foram mais evidenciados.

5.4.3 AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA

A Figura 29 exhibe a morfologia da superfície de fratura para os materiais HPET, HPETCo4 e HPETCo8 obtidos a $1000^\circ C$.

A amostra HPET revelou uma morfologia contendo bolhas e aparentemente mais porosa do que a matriz sem PET (Figura 18a), devido à presença do formador de poros. Este comportamento era esperado, sendo comprovado pelo aumento do tamanho médio dos poros (2,0 nm) e consequente diminuição da área superficial ($0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A Figura 29a' destaca o processo de degradação contínua do polímero orgânico de alta massa molar na matriz. As amostras contendo cobalto apresentaram uma morfologia distinta da matriz HPET, caracterizada pela formação considerável de um emaranhado de nanoestruturas, especialmente dentro dos poros gerados pela degradação do PET (ou na interface matriz-PET degradado). As imagens ressaltaram nitidamente a preferência para formação das nanoestruturas nestes locais específicos. Durante a degradação do PET, a liberação de gases basicamente do tipo H_2 , CH_4 , entre outros, gera um ambiente redutor durante a pirólise em atmosfera inerte. A presença destas espécies voláteis promoveu efetivamente a redução do catalisador metálico para Co, potencializando assim a formação destas nanoestruturas. Estas etapas são similares ao procedimento usualmente empregado na produção de nanotubos de carbono.^{124,125} A degradação do polímero D4H/DVB, em atmosfera inerte, também promoveu a liberação de hidrocarbonetos voláteis e H_2 , exclusivamente pela quebra das ligações da rede

polimérica. Entretanto, as amostras contendo PET possuíram maior quantidade destas espécies. Estas duas situações certamente contribuíram para justificar as diferentes quantidades de nanoestruturas e os locais preferenciais de formação a 1000°C. Nas amostras HCo4 e HCo8 (Figuras 18b e 18c), o crescimento ocorreu a partir de regiões ricas em Co, não sendo observada formação dentro dos poros da matriz. Entretanto, conforme descrito anteriormente, o crescimento destas estruturas nas amostras HPETCo4 e HPETCo8 (Figuras 29b e 29c) foi preferencialmente nos poros, região gerada após degradação do PET, não sendo verificadas ilhas ricas em Co nestas amostras.

O aumento da temperatura resultou em alterações morfológicas nas cerâmicas porosas contendo ou não cobalto, conforme ilustrado nas imagens da Figura 30.

A 1500°C, a amostra HPET revelou uma morfologia com considerável aumento dos valores de todos os parâmetros texturais em relação à correspondente amostra sem PET obtida a 1000°C (Tabela 11). Adicionalmente, esta cerâmica apresentou regiões mais densas, as quais provavelmente foram desenvolvidas devido a um processo de sinterização promovido pelo PET em altas temperaturas (Figura 30a'). A presença de Co na matriz HPET promoveu a formação de materiais com elevada porosidade, contendo um emaranhado considerável de nanoestruturas confinadas nos poros. Similarmente ao sistema sem PET, foram produzidas estruturas com morfologias retas e curvas. Entretanto, nas cerâmicas porosas, as nanoestruturas se mostraram mais desenvolvidas (Figuras 30b' e 30c') do que aquelas obtidas na mesma temperatura na ausência de PET (Figuras 20b' e 20c'). Estas diferenças morfológicas sugerem que o processo de crescimento das nanoestruturas ocorreu mais integralmente nas amostras com PET, possivelmente devido ao ambiente redutor adicional produzido pela degradação deste polímero orgânico.

Além destas observações, as partículas esféricas presentes nas terminações das nanoestruturas também foram visíveis e comprovadas como sendo basicamente constituídas de Co, independente da sua morfologia (Figura 31).

Figura 29. Imagens de SEM da superfície de fratura dos materiais HPET (a), HPETCo4 (b) e HPETCo8(c), obtidas a 1000°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.

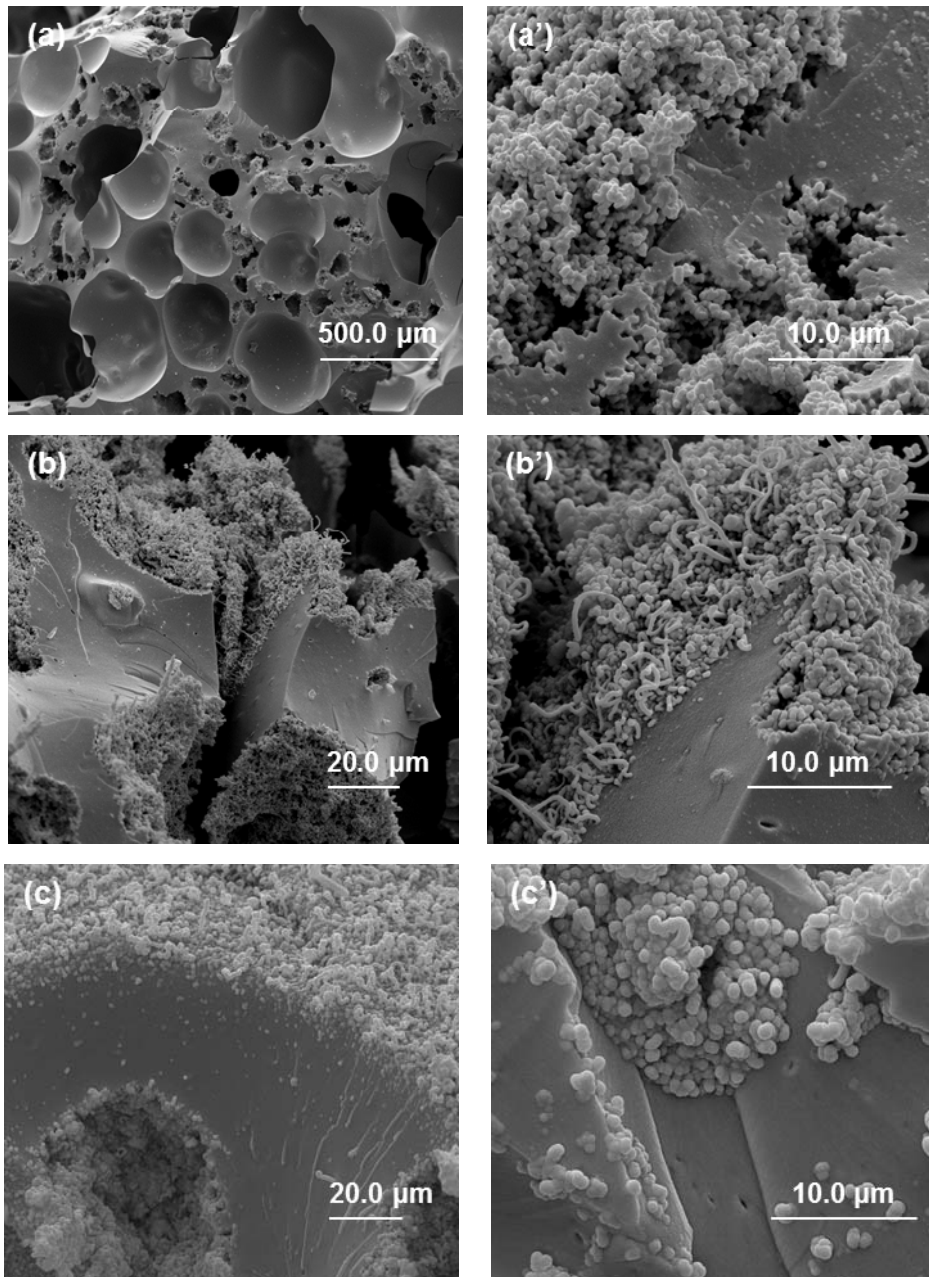


Figura 30. Imagens de SEM da superfície de fratura das amostras HPET (a), HPETCo4 (b) e HPETCo8(c), obtidas a 1500°C, sendo a', b' e c' as regiões ampliadas das respectivas amostras.

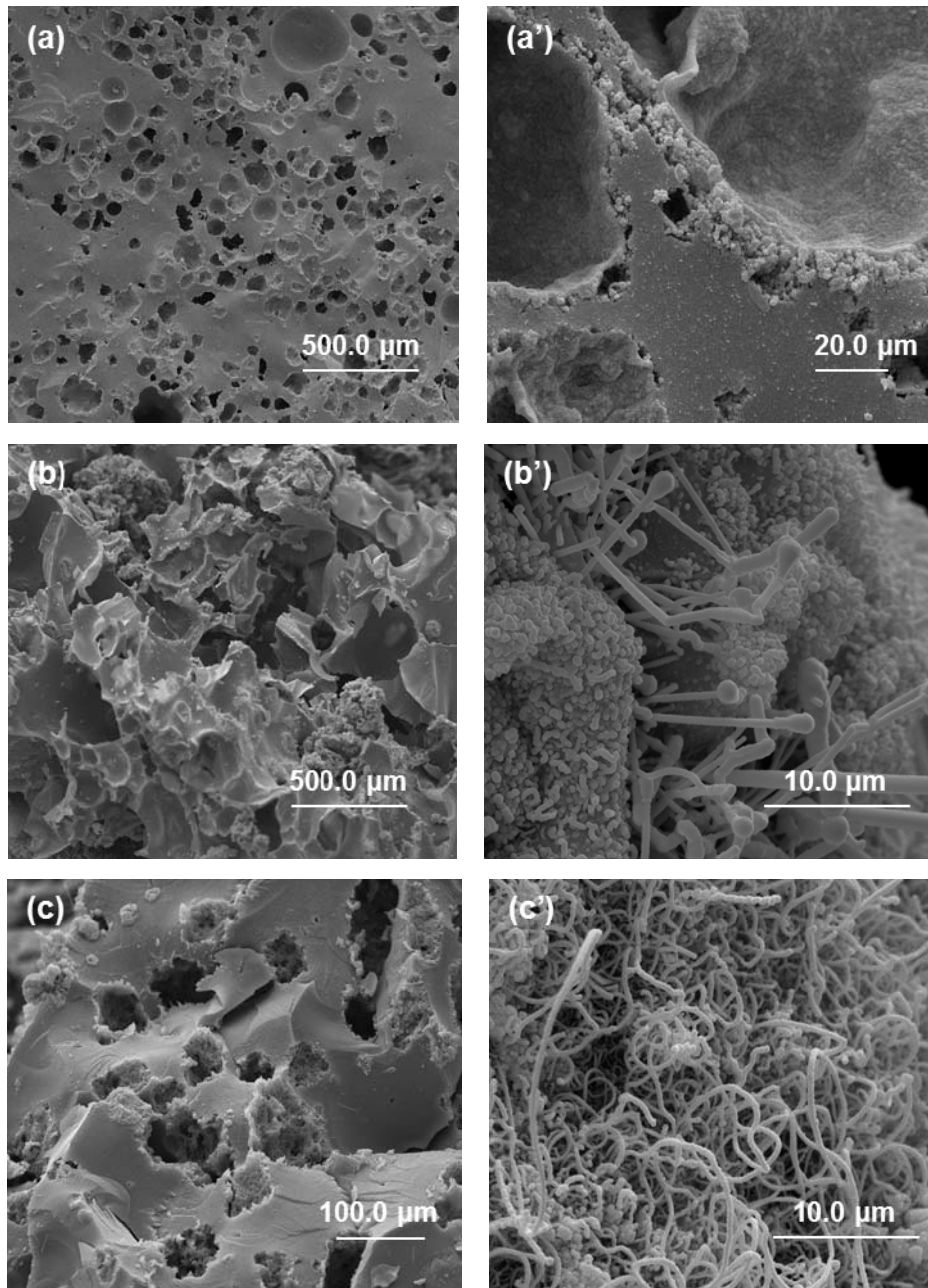
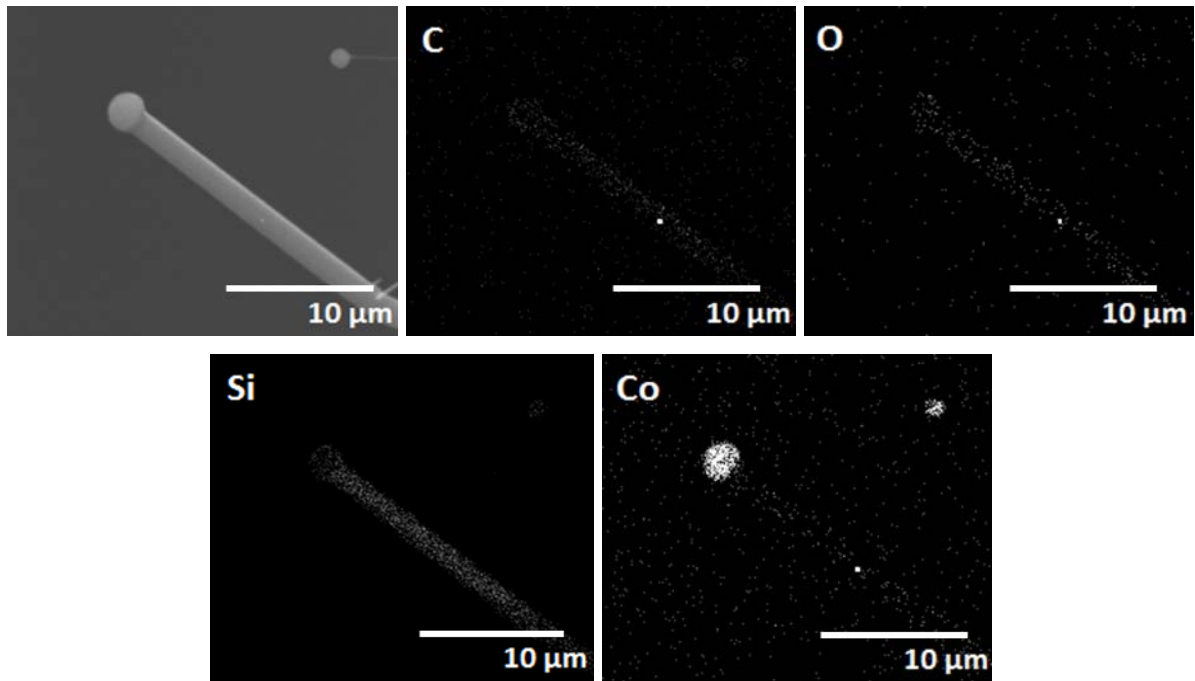
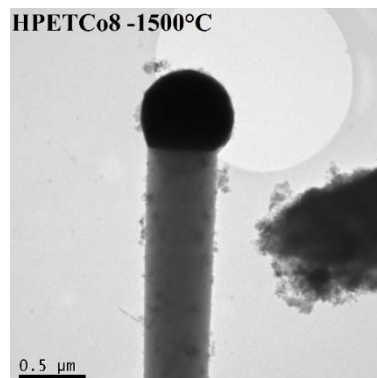


Figura 31. Imagens de SEM e de mapeamento de Si, C, O e Co em uma estrutura com morfologia reta proveniente da superfície de fratura da amostra HPETCo4 obtida a 1500°C.



A amostra HPETCo8 também foi submetida à análise por TEM a fim de examinar especificamente as nanoestruturas. A Figura 32 revelou uma morfologia reta e sólida, sugerindo também que as nanoestruturas formadas são do tipo fios. Além disso, os nanofios obtidos no material HPETCo8 são realmente mais desenvolvidos, apresentando diâmetros 70% maiores quando comparados com os nanofios do material cerâmico HCo8(Figura 23).

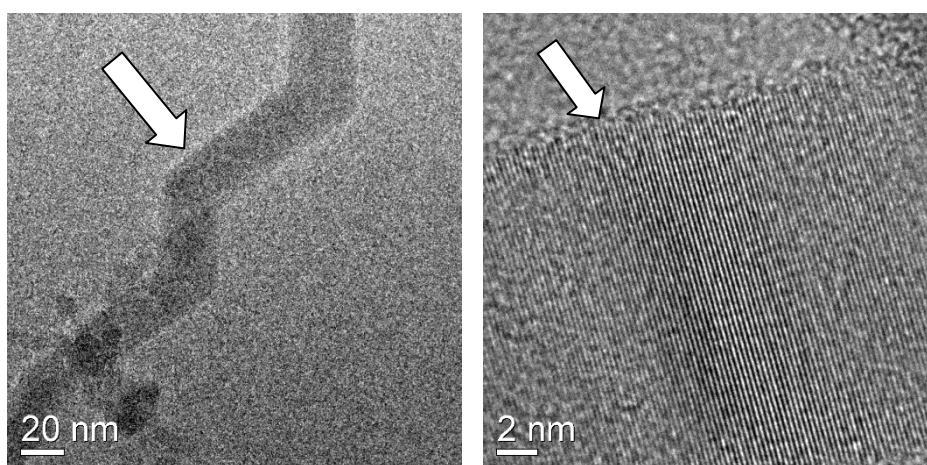
Figura 32. Imagem de TEM da nanoestrutura isolada da cerâmica HPETCo8.



Para a melhor compreensão da constituição das fases formadas utilizou-se a técnica HRTEM para análise da amostra HPETCo8 obtida a 1500°C (Figura 33). A

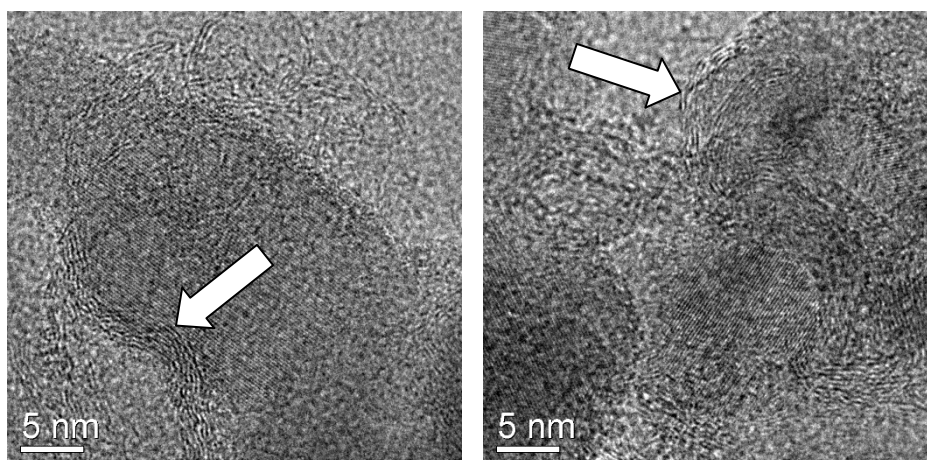
partir das imagens foi possível verificar que a maioria dos nanofios produzidos no material cerâmico poroso é constituída de SiC (espaçamento interplanar de 0,26 nm).⁷ As imagens da Figura 33 ilustraram claramente a presença de um nanofio de SiC com diâmetro em torno de 32 nm (menor e maior ampliação) presente na matriz de SiC_xO_y contendo regiões não-cristalinas. Diferentemente da cerâmica sem PET (HCo8), nesta amostra não foram observadas a formação aparente de cristalitos de SiC dispersos na matriz de SiC_xO_y.

Figura 33. Imagens de HRTEM do material cerâmico HPETCo8, com a identificação de nanofios de SiC pelo espaçamento interplanar de 0,26 nm.



Na mesma amostra cerâmica também foram observadas nanoestruturas de C-grafite exibindo paredes não tão definidas, confirmadas pelo espaçamento interplanar igual a 0,36 nm, Figura 34. Durante a análise desta amostra por HRTEM também não foi possível comprovar se estas nanoestruturas são fios ou tubos, mas acredita-se que essas nanoestruturas tiveram o seu crescimento favorecido pela grande quantidade de hidrocarbonetos gasosos na presença do catalisador metálico.

Figura 34. Imagens de HRTEM do material cerâmico HPETCo8, com a identificação de nanoestruturas de C-grafite pelo espaçamento interplanar em torno de 0,36 nm.



Mediante as análises apresentadas neste estudo foi possível verificar que a maioria das nanoestruturas formadas nas cerâmicas porosas é constituída de SiC. A presença de cobalto nas extremidades destas nanoestruturas sugere que seu crescimento tenha sido favorecido pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS), conforme caracterização realizada anteriormente.

A presença de PET nos materiais criou um ambiente mais favorável para o crescimento e desenvolvimento de nanofios de SiC e em maiores quantidades, quando comparados com os materiais sem sua presença. Essas características provavelmente ocorreram devido à presença significativa de compostos voláteis liberados simultaneamente durante a degradação da matriz e do PET, no processo de transição polímero-cerâmica. O cobalto atuou como um sítio ativo que, juntamente com a elevada quantidade de compostos voláteis, favoreceram as reações de precipitação na fase vapor para esses materiais porosos. Para ambos os sistemas não foram detectadas diferenças significativas com relação às composições das nanoestruturas produzidas na presença e ausência de PET, apesar de trabalhos reportados na literatura indicarem o favorecimento de nanoestruturas de carbono quando hidrocarbonetos gasosos estão presentes simultaneamente com metais de transição. Enquanto na cerâmica sem PET (HCo8) foram observados cristalitos de SiC, além de outras fases, na correspondente amostra com PET (HPETCo8) estes cristalitos aparentemente não foram visualizados. Este fato sugere que a formação destes nanofios foi cineticamente

mais favorecida para HPETCo8 quando comparada com HCo8. Na cerâmica sem PET, o crescimento dos nanofios de SiC a partir dos cristalitos foi verificado possivelmente devido à reação de carborredução menos efetiva observada. Entretanto, a pronunciada carborredução nas cerâmicas com PET possibilitou a formação direta e efetiva de nanofios, sem a etapa anterior ao seu crescimento, a qual foi verificada pela presença dos cristalitos de SiC apenas para HCo8.

Adicionalmente, a quantidade formada de nanoestruturas de C-grafite também revelou diferenças em ambos os sistemas. As cerâmicas porosas aparentemente produziram menor quantidade de estruturas baseadas em C-grafite quando comparadas com aquelas sem PET. Este resultado pode estar associado com as diferentes intensidades da carborredução para os dois conjuntos de cerâmicas. A maior intensidade desta reação nas cerâmicas porosas possivelmente promoveu maior consumo das fases de carbono presentes, para geração de SiC, resultando em menor quantidade destas fases dispersas na matriz cerâmica.

6 CONCLUSÕES

Este estudo permitiu demonstrar a simplicidade da preparação das redes poliméricas híbridas D4H/DVB, pela reação de hidrossililação, na presença ou não de CoAc, empregando-se também polietileno (PET) em algumas preparações. Materiais vítreos e cerâmicos foram obtidos de acordo com a temperatura de pirólise adequada, sendo possível avaliar o efeito da presença e ausência de cobalto nas matrizes porosas com relação às características finais desses materiais.

Todos os materiais vítreos obtidos a 1000°C apresentaram características predominantes amorfas, detectadas por difração de raios X. Para os materiais cerâmicos obtidos a 1500°C, a fase cristalina gerada em maior proporção foi correspondente a β -SiC.

O aumento da temperatura de pirólise possibilitou a segregação de fases, com predominância do sítio SiC₄, típico de SiC, sendo sua produção favorecida pela reação de carborredução e/ou pela redistribuição de sítios de Si. Além disso, o aumento de 1000°C para 1500°C também favoreceu a organização da fase de C_{livre}, juntamente com a diminuição de defeitos, proporcionando o crescimento dos *clusters* de carbono.

A presença de cobalto contribuiu para uma reação de carborredução mais efetiva, confirmada pela maior intensidade dos picos referentes à β -SiC, induzindo também a formação de outras fases cristalinas, tais como CoSi, Co metálico, CoO e C-grafite. O aumento de temperatura de pirólise foi um parâmetro importante para definir a porosidade e a morfologia dos materiais. Os materiais vítreos obtidos a 1000°C apresentaram uma matriz densa e, com a adição de Co, foi possível notar o início de crescimento de nanofios, a partir de agregados similares a ilhas ricas deste metal. O aumento de temperatura para 1500°C nestes materiais promoveu a produção de grande quantidade de nanofios de SiC, com morfologias retas e curvas, apresentando partículas esféricas em suas terminações, compostas basicamente por cobalto. Este efeito foi mais evidenciado nas amostras contendo maior concentração de cobalto. Além destas alterações microestruturais, também foi promovida a produção de nanoestruturas de C-grafite, sendo o crescimento favorecido pela nucleação de cobalto em conjunto com os gases liberados durante a degradação da matriz polimérica.

A adição de PET proporcionou a formação de cristais maiores de SiC nos materiais cerâmicos. Entretanto, na matriz porosa, o crescimento dos nanofios foi favorecido nos poros gerados pela degradação do polímero orgânico de alta massa molar. A presença conjunta de PET e Co favoreceu a produção intensa de nanofios de SiC mais desenvolvidos e em maior quantidade, devido ao fato do formador de poros proporcionar um ambiente mais favorável, potencializando essa formação. Além disso, obteve-se menor quantidade de nanoestruturas de C-grafite menos definidas, devido ao fato da intensa ocorrência da reação de carborredução nesses materiais porosos, intensificando a produção de nanofios de SiC.

Diante dos resultados, foi proposto que o crescimento desses nanofios de SiC seja semelhante ao mecanismo VLS, que tem como característica principal a presença de uma partícula esférica em suas terminações e que suas composições sejam formadas a partir dos gases produzidos durante a transformação orgânico-inorgânico. Com relação aos nanofios de carbono acredita-se que se desenvolveram também da liberação dos gases, como por exemplo hidrocarbonetos, na presença de catalisador metálico.

Finalmente, este trabalho possibilitou a produção e o estudo de materiais vítreos e cerâmicos porosos na presença ou não de metal de transição. A presença de cobalto foi de importância para os diferentes graus de cristalização da fase semicondutora de SiC, em diferentes formas, possibilitando trabalhos futuros em relação ao seu caráter semicondutor. A presença conjunta do formador de poros e de cobalto nos materiais cerâmicos proporcionou alterações significativas na microestrutura final dos materiais. Nestes materiais, além da intensa produção de nanofios de SiC e a obtenção de maior teor C_{livre} , resulta em materiais interessantes também para estudos de condutividade elétrica, contribuindo para novas pesquisas na área de cerâmicas derivadas de polímeros.

7 REFERÊNCIAS

1. Riedel, R. *Mater. Sci. Tech.* A Comprehensive Treatment. Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J. (Eds), VCH, Weinheim, **1996**, 17B, 1.
2. Segal, D. Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1297.
3. García T. J.; Orts, M. J.; Saburit, A.; Silva, G.T. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature, *Ceram. Int.* **2010**, 36, 1951.
4. Greil, P. Polymer derived engineering ceramics, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 2, 339.
5. Ma, Q.; Ma, Y.; Chen, Z. Fabrication and characterization of nanoporous SiO₂ ceramics via pyrolysis of silicone resin filled with nanometer SiO₂ powders, *Ceram. Int.* **2010**, 36, 2269.
6. Colombo, P.; Riedel, R.; Riedel, G.M.; Sorarù, G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 1805.
7. Vakifahmetoglu, C.; Colombo, P.; Carturan, M. S.; Pippel, E.; Woltersdor, Growth of One-Dimensional Nanostructures in Porous Polymer-Derived Ceramics by Catalyst-Assisted Pyrolysis. Part II: Cobalt Catalyst, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 3709.
8. Yang, Y.; Guo, Q.; He, X.; Shi, J.; Liu, L.; Zhai, G. Effect of nano-AlN content on the microstructure and mechanical properties of SiC foam prepared by siliconization of carbon foam, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 113.
9. Duan, L.; Ma, Q. Chen, Z. Preparation and characterization of mesoporous silicon oxycarbide ceramics without free carbon from polysiloxanes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 841.
10. Schiavon, M. A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder, *P. Powder Technol.*, **2002**, 123, 232.
11. 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, *J. Non-Cryst. Sol.* **2004**, 348, 156.
12. Wang, G, 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. *Commp. A*, **2012**, 43, 317.
13. Moreto, H. H.; Schulze, M.; Wagner, G. *Silicones. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. ed., A 24, New York: VCH, **1993**.

14. Kleebe, H.-J.; Blum, Y.D. SiOC ceramic with high excess free carbon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 1037.
15. Bréquel, H.; Parmentier, J.; Walter, S.; Badheka, R.; Trimmel, G.; Masse, S.; Latournerie, J.; Dempsey, P.; Turquat, C.; Chomel, A. D.; Prum, L. N.; 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, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2585.
16. Scheffler, M.; Greil, P.; Berger, A.; Pippel, E.; Woltersdorf, Nickel-catalysed in situ formation of carbon nanotubes and turbostratic carbon in polymer-derived ceramics, *J. Chem. Phys.* **2004**, 84, 131.
17. Berger, A.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Scheffler, M.; Cromme, P.; Greil, P. Nanoprocesses in polymer-derived Si–O–C ceramics: Electronmicroscopic observations and reaction kinetics, *Phys. Status Solidi A*, **2005**, 202, 2277.
18. Li, Q.; Yin, X.; Duan, W.; Kong, L.; Liu, X.; Cheng, L.; Zhang, L. Improved dielectric and electromagnetic interference shielding properties of ferrocene-modified polycarbosilane derived SiC/C composite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, **2014**, 2187.
19. Ionescu, E.; Kleebe, H. J.; Riedel, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5032.
20. Jou, S.; Hsu, C. K. Preparation of carbon nanotubes from vacuum pyrolysis of polycarbosilane, *Mat. Sci. Eng. B.* **2004**, 106, 275.
21. Yang, W.; Miao, H.; Xie, Z.; Zhang, L.; AN, L. Synthesis of silicon carbide nanorods by catalyst-assisted pyrolysis of polymeric precursor, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 383, 441.
22. Liang, C. H.; Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Wu, Y. C.; Cui, Z. Large-scale synthesis of β -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 323.
23. Moreto, H.-H.; Schulze M.; Wagner, G. *Silicones*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, New York, A 24, **1989**, 57.
24. Cao, L.Z.; Jiang, H.; Song, H.; Liu, X.; Guo, W.G.; Yu, S.Z.; Li, Z.M.; Miao, G.Q. Core-shell nanowires with different shapes: Synthesis and field emission properties, *Solid State Communications*, **2010**, 150, 794.
25. Babonneau, F.; Thorne, K.; Mackenzie, J.D. Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: precursors for the Si–C–O system. *Chem. Mater.* **1989**, 1, 554.
26. 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. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2010**, 56, 84.

27. Jovanovic, J. D.; Govedarica, N.; Dvornic, P. R.; Popovic, I. G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. *Polym. Deg. Stabil.* **1998**, 61, 87.
28. Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer*, **2001**, 42, 2395.
29. Paoli, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão online. Chemkeys, **2008**.
30. Pinho, R.O.; Radovanovic, E.; Torriani, I.L.; Yoshida, I.V.P. Hybrid materials derived from divinylbenzene and cyclic siloxane, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 615
31. Rocha, R.M.; Cairo, C.A.A.; Graça, M.L.A. Formation of carbon fiber-reinforced ceramic matrix composites with polysiloxanes/silicon derived matrix, *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 437, 268.
32. Michalczyk, M. J.; Farneth, W. E.; Vega, A. J. High temperature stabilization of crosslinked siloxanes glasses. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1687.
33. Mutin, P. H. Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1999**, 14, 27.
34. Radovanovic, E.; Gozzi, M.F.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I.V. P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks. *J. Non-Cryst. Sol.* **1999**, 248, 37.
35. Gumula, T.; Paluszkiwicz, C.; Blazewicz, S. Study on thermal decomposition processes of polysiloxanes polymers – From polymer to nanosized silicon carbide. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 86, 375.
36. Anonymous. *Reactive Silicones: Forging New Polymer Linkes*, pamphlet; 2.0 ed., Gelest, Inc.: Tullytown, PA, **1999**.
37. 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, *J. Eur. Ceram.Soc.***2012**, 32, 2495.
38. Malinowska, N. 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. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, 34, 889.
39. Liang, T.; Li, Y.-L.; Su, D.; Du, H.-B. Silicon oxycarbide ceramics with reduced carbon by pyrolysis of polysiloxanes in water vapor. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 2677.
40. Janakiraman, N.; Aldinger, F. Fabrication and characterization of fully dense Si–C–N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 163.

41. Sousa, F. B. I.; Yoshida, P. V.; Ferrari, L. J.; Schiavon, A. M. Silicon oxycarbide glasses derived from polymeric networks with different molecular architecture prepared by hydrosilylation reaction, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 1911.
42. Putzien, S.; Nuyken, O.; Kühn, F.E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation – Catalysis and synthesis. *Prog. Polym. Sc.* **2010**, 35, 687.
43. Chalk, A.J.; Harrod, J.F. Homogeneous Catalysis. II. The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
44. Sakaki, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M. Theoretical study of platinum(0)-catalyzed hydrosilylation of ethylene. Chalk-Harrod mechanism or modified Chalk-Harrod mechanism. *Organometallics*, **1998**, 17, 2510.
45. Breval, E.; Hammond, M.; Pantano, C. G. Nanostructural characterization of silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics, *J Am Ceram Soc.* **1994**, 77, 3012.
46. Pantano, C.G.; Singh, A.K.; Zhang, H. Silicon oxycarbide glasses, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, 14, 7.
47. Harshe, R.; Balan, C.; Riedel, R. Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications. *J. Sol-Gel Sc. Tech.* **2004**, 24, 3471.
48. Belot, V.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes, *J Polym. Sci. A1*, **1992**, 30, 613.
49. Renlund, G. M.; Prochazka, S.; Doremus, R. H. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties, *J. Mater. Res.* **1991**, 12, 2723.
50. Hourlier, D. B.; Latournerie, J.; Dempsey, P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxanes precursors into oxycarbide ceramics, *J Eur Ceram Soc.* **2005**, 25, 979.
51. Liu, D. M.; Lin, B. W. Thermal conductivity in hot-pressed silicon carbide, *Ceram Int.* **1996**, 22, 407.
52. Li, X.; Edirisinghe, M. J. Structural evaluation of polysilane-derived products: from amorphous to thermodynamically stable phases, *Philos Mag*, **2004**, 84, 647.
53. Burns, G.T.; Taylor, R.B.; Xu, Y.; Zangvil, A.; Zank, G.A. High-temperature chemistry of conversion of siloxanes to silicon carbide. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1313.
54. Mazo, M. A.; Tamayo, A.; Rubio, F.; Soriano, D.; Rubio, J. Effect of processing on the structural characteristics of sintered silicon oxycarbide materials. *J. Non-Cryst. Sol.* **2014**, 391, 23.

55. Das, G.; Bettotti, P.; Ferraioli, L.; Raj, R.; Mariotto, G.; Pavesi, L.; Sorarù, G. D. Study of the pyrolysis process of an hybrid CH₃SiO_{1.5} gel into a SiCO glass, *Vibrat Spec*, **2007**, 45, 61.
56. Rangarajan, S., Aswath, P.B. Role of precursor chemistry on synthesis of Si–O–C and Si–O–C–N ceramics by polymer pyrolysis, *J Mater Sci*, **2011**, 46, 2201.
57. 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, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, 14, 49.
58. Bakumov, V.; Blugan, G.; Roos, S.; Graule, T.; Fakhfour, V.; Grossenbacher, J.; Gullo, M.; Kiefer, T.; Brugger, J.; Parlinska, M.; Kuebler, Mechanical and tribological properties of polymer-derived Si/C/N sub-millimetre thick miniaturized components fabricated by direct casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 1759.
59. Cordelair, J.; Greil, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxanes derived Si–O–C ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 1947
60. Kaspar, J.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R. Lithium insetion into carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties, *J. Power Sources*.**2013**, 244, 450.
61. Wilamowska, M.; Pradeep, V.S.; Zajac, M. G.; Riedel, R.; Sorarù, G.D. Tailoring of SiOC composition as a way to better performing anodes for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. **2014**, 260, 94.
62. Greil, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, *J Am Ceram Soc.* **1995**, 78, 835.
63. Colombo, P., Bernardo, E., Parciannello, G. Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers, *J Eur Ceram Soc.* **2013**, 33, 453.
64. Vakifahmetoglu, C.; Pippel, E.; Woltersdor, J.; Colombo, P. Growth of One-Dimensional Nanostructures in Porous Polymer-Derived Ceramics by Catalyst-Assisted Pyrolysis. Part I: Iron Catalyst, *J. Am. Ceram.Soc.* **2010**, 93, 959.
65. Kumar, B.V.M., Kim, Y.W. Processing of polysiloxanes-derived porous ceramics: a review, *Sci Technol Adv Mat.* **2010**, 11, 16.
66. Eom, J.-H.; Kim, Y.-W.; Raju, S. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sinterings process, *J. Asian Ceram. Soc.* **1. 2013**, 220.
67. Kumar, B. V. M.; Zhai, W.; Eom, J.-H.; Kim, Y.-W.; Park, C. B. Processing highly porous SiC ceramics using poly(ether-co-octene) and hollow microsphere templates, *J Mater Sci.* **2011**, 46, 3664.

68. Vogt, U.F., Gyorf, L., Herzog, A., Graule, T., Plesch, G. Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports, *J Phys Chem Solids*. **2007**, 68, 1234.
69. Kim, S.H., Kim, Y.W., Park, C.B. Effect of inert filler addition on pore size and porosity of closed-cell silicon oxycarbide foams, *J Mater Sci*, **2004**, 39, 3513.
70. Colombo, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, *Philos T Roy Soc A*. **2006**, 364, 109.
71. Yeon, S.H., Reddington, P., Gogotsi, Y., Fischer, Vakifahmetoglu, C., Colombo, P. Carbide-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer, *Carbon*, **2010**, 48, 201.
72. Wu, J.; Li, Y.; Chen, L.; Zhang, Z.; Wang, D.; Xu, C. Simple fabrication of micro/nano-porous SiOC foam from polysiloxane, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6542.
73. Schmalz, T.; Kraus, T.; Günthner, M.; Liebscher, C.; Glatzel, U.; Kempe, R.; Motz, G. Catalytic formation of carbon phases in metal modified, porous polymer derived SiCN ceramics, *Carbon*, **2011**, 9, 3065.
74. HABERECHT, J.; KRUMEICH, F.; STALDER, M.; NESPER, R. CARBON NANOSTRUCTURES ON HIGH-TEMPERATURE CERAMICS – A NOVEL COMPOSITE MATERIAL AND ITS FUNCTIONALIZATION, *CATAL TODAY*, 2005, 102-103, 40.
75. Deng, S. Z.; Li, Z. B.; Wang, W. L.; Xu, N. S.; Zhou, J.; Zheng, X. G.; Xu, H. T. Field emission study of SiC nanowires/nanorods directly grown on SiC ceramic substrate, *Applied Phy Letters*, **2006**, 89, 023118.
76. Lu, H. -Y.; Chu, S. -Y.; Chang, C. -C. Synthesis and optical properties of well-aligned ZnS nanowires on Si substrate, *J Cryst Growth*, **2005**, 280, 173
77. Ci, L.; Wei, B.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D.; Xie, S.; Zhou, W.; Li, Y.; Liu, Z.; Tang, D. Crystallization behavior of the amorphous carbon nanotubes prepared by the CVD method, *J Cryst Growth*, **2001**, 233, 823.
78. Wagner, R. S.; Ellis, W. C. The vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon, *T. Metall. Soc. Aime*. **1965**, 233, 1053.
79. Mueller, R.; Ramirez, H. F.; Shen, H.; Du, H. C.; Mader, W.; Mathur, S. Influence of Precursor Chemistry on Morphology and Composition of CVD-Grown SnO₂ Nanowires, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4028.
80. Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*, 3th ed.; Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: USA, **1967**.
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. *J. Anal. Atom. Spect.* **1997**, 12, 975.

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*, **2005**, 12, 57.
83. Ferrari, A.C.; Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *J. Phys. Rev. B* **2000**, 61, 14095.
84. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
85. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
86. 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, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 1503.
87. Segatelli, M. G.; Pires, A.T. N.; Yoshida, I. V. P. Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 2247.
88. 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, *J Non-Cryst Solids*.**2002**, 304, 92.
89. Blum, Y. D.; MacQueen, D. B.; Kleebe, H. J. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides, *J. Eur. Ceram. Soc.***2005**,25,143.
90. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3th ed.; Academic Press, Inc.: San Diego, USA, **1990**.
91. 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, *Electrochim. Acta.* **2013**, 106, 101.
92. Smith, A. L. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds, *Spectrochim. Acta.* **1960**, 16, 87.
93. Smith, A. L.; Anderson, D. R. Vibrational Spectra of Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ and their deuterated analogs, *Appl. Spectrosc.***1984**, 38, 822.
94. Maddocks, A. R.; Maddocks A. R.; Hook J. M.; Stender H.; Harris, E. Heterogeneously catalysed crosslinking of polycarbosilane with divinylbenzene, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 2666.
95. Graetsch, H.; Mosset, A.; Gies, H. XRD and ^{29}Si MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 119, 173.

96. Graetsch, H.; Gies, H.; Topalović, I. NMR, XRD and ir study on microcrystalline opals, *Phys. Chem. Minerals* **1994**, *21*, 166.
97. Tzeng, S.-S.; Hung, K.-H.; Ko, T.-H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics, *Carbon* **2006**, *44*, 859.
98. Liu, X.; Yang, Y.; Ji, W.; Liu, H.; Zhang, C.; Xu, B. Controllable growth of nanostructured carbon from coal tar pitch by chemical vapor deposition, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 320.
99. 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, *J. Ceram. Proc. Res.* **2010**, *11*, 297.
100. High Score (03-065-3296)
101. High Score (01-088-2325)
102. Mohamed, M.A.; Halawy, S.A.; Ebrahim, M.M. Non-isothermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**, *27*, 109.
103. Prasad, R. M.; Mera, G.; Morita, K.; Müller, M.; Kleebe, H. J.; Gurlo, A.; Fasel, C.; Riedel, R. Thermal decomposition of carbon-rich polymer-derived silicon carbonitrides leading to ceramics with high specific surface area and tunable micro- and mesoporosity, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 477.
104. Sitarza, M.; Czosnek, C.; Jelen, P.; Odziomek, M.; Olejniczak, Z.; Kozanecki, M.; Janik, J.F. SiOC glasses produced from silsesquioxanes by the aerosol-assisted vapor synthesis method, *Spectrochim. Acta.* **2013**, *112*, 440.
105. 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, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 158.
106. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, UK, pp. 313, **1982**.
107. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 808.
108. Webb, P. A.; Orr, C.; *Micromeritics Instruments Corp - Norcross, USA.* **1997**, *24*.
109. Majoulet, O.; Alauzun, J.G.; Gottardo, L.; Gervais, C.; Schuster, M. E.; Bernard, S.; Miele, P. Ordered mesoporous silicoboron carbonitride ceramics from boron-modified polysilazanes: Polymer synthesis, processing and properties, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2011**, *140*, 40.

110. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Netherlands. **2006**, ed.2, cap. 4.
111. Aranovich, G.; Donohue, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms of Gas-Solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1998**, 200, 273.
112. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure & Appl. Chem.* 57, 603, IUPAC **1985**.
113. Boer, J. H. "The shapes of capillaries", in *The Structure and Properties of Porous Materials*. D. H. Everett and F. S. Stone (eds), Butterworths Science Publications, **London**, 1958, **68**.
114. Groen, J. C.; Peffer, G. L. A. A.; Ramírez, J. P. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2003**, 60, 1.
115. Meyer, K.; Lorenz, P. Porous solids and their characterization, *Cryst. Res. Technol.* **1994**, 29, 903.
116. Cheyssac, P.; Sacilotti, M.; Patriarche, G. Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 044315.
117. Rao, C.N.R.; Deepak, F.L.; Gundiah, G.; Govindaraj, A. Inorganic nanowires, *Prog. Solid. State Chem.* **2003**, 31, 5.
118. Qi, X.; Liang, J.; Yu, C.; Ma, S.; Liu, X.; Xu, B. Facile synthesis of interconnected SiC nanowire networks on silicon substrate, *Mater. Lett.* **2014**, 116, 68.
119. Luo, X.; Ma, W.; Zhou, Y.; Liu, D.; Yang, B.; Dai, Y. Synthesis and photoluminescence property of silicon carbide nanowires via carbothermic reduction of silica, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 252.
120. Li, J.; Shirai, T.; Fuji, M. Rapid carbothermal synthesis of nanostructured silicon carbide particles and whiskers from rice husk by microwave heating method, *Adv. Powder Technol.* **2013**, 24, 838.
121. Zhang, H.; Ding, W.; He, K.; Li, M. Synthesis and Characterization of Crystalline Silicon Carbide Nanoribbons, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 1264.
122. Çelik Y.; Suvacı E.; Weibel A.; Peigney A.; Flahaut E. Texture development in Fe-doped alumina ceramics via templated grain growth and their application to carbon nanotube growth, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1093.

123. Luo M.; Li Y.; Sang S.; Zhao L.; Jin S.; Li Y. In situ formation of carbon nanotubes and ceramic whiskers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with addition of Ni-catalyzed phenolic resin, *Mater. Sci. Eng. A*. **2012**, 558, 533.
124. Nikkanen, J.; Harju, M.; Järn, M.; Linden, J.; Rintala, J.; Messing, M. E.; Saarivirta, E. H.; Saarinen, T.; Kanerva, T.; Honkanen, M.; Aromaa, M.; Levänen, E.; Pettersson, M.; Mäkelä, J. M.; Deppert, K.; Mäntylä, T. Synthesis of carbon nanotubes on Fe_xO_y doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanopowder, *Powder Tech.* **2014**, 266, 106.
125. Jung, D.; Han, M.; Lee, G. S. Gas-sensing properties of multi-walled carbon-nanotube sheet coated with NiO, *Carbon*. **2014**, 78, 156.