



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Fernando Juchem da Costa

**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS DENSOS E POROSOS A PARTIR DE
POLÍMERO HÍBRIDO SILAZANO/PAN VIA ROTA PDC**

Florianópolis

2022

Fernando Juchem da Costa

**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS DENSOS E POROSOS A PARTIR DE
POLÍMERO HÍBRIDO SILAZANO/PAN VIA ROTA PDC**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coorientadores: Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro e
Dra. Emanuelle Diz Acosta

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Juchem da Costa, Fernando
DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS DENSOS E POROSOS A PARTIR
DE POLÍMERO HÍBRIDO SILAZANO/PAN VIA ROTA PDC / Fernando
Juchem da Costa ; orientador, Ricardo Antonio Francisco
Machado, coorientador, Emanuelle Diz Acosta , 2022.
77 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis,
2022.

Inclui referências.

1. . 2. Cerâmicas derivadas de polímeros. I. Francisco
Machado, Ricardo Antonio . II. Diz Acosta , Emanuelle .
III. Belchior Ribeiro , Luiz Fernando IV. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . V.
Título.

Fernando Juchem da Costa

**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS DENSOS E POROSOS A PARTIR DE
POLÍMERO HÍBRIDO SILAZANO/PAN VIA ROTA PDC**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Augusto Teixeira, Dr.
Instituto Federal do Paraná
Membro externo

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
UFSC – Campus de Araranguá
Membro externo

Prof^a. Gabriela Carvalho Collazzo, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Maria
Membro externo

Prof. Sergio Yesid Gómez González, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina
Membro interno

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof^a. Débora de Oliveira, Dr^a.
Coordenadora do PósENQ

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2022.

GRADECIMENTOS

Agradeço a meus amados pais Locivaldo e Ledy, pelos ensinamentos de valores baseados no respeito, solidariedade, responsabilidade e também pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis e por suas valiosas contribuições e suporte nos momentos de maior angústia.

A meu orientador Ricardo pelo incentivo, pela oportunidade de conhecer uma nova área científica, pela dedicação, pelas orientações e pelas sugestões.

Aos meus coorientadores Emanuelle e Luiz por dar todo o suporte que precisei desde as dúvidas básicas até as mais complexas.

A Kyung pelo companheirismo e pelo absoluto apoio.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração, apoio e por sempre torcerem por mim.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o êxito na conclusão do mestrado.

Ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC, pela estrutura e suporte, essenciais para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca, pelas contribuições de melhoria para este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Monólitos cerâmicos densos e porosos sem o acréscimo de aditivos foram preparados utilizando polímero híbrido de silazano com acrilonitrila (AN) por prensagem a quente via rota PDC (Polymer Derived Ceramic route). A modificação química do silazano com AN foi realizada por meio de polimerização em solução via radicais livres, resultando em um precursor cerâmico com maior processabilidade, além de suprimir a destilação de fragmentos oligoméricos durante o regime de pirólise. Para a confecção de monólitos porosos foi utilizado agente de sacrifício polimetilmetacrilato (PMMA), esta técnica é importante para fornecer cerâmicas não-óxidas altamente porosas após a pirólise. Os resultados de microscopia demonstram que os monólitos densos apresentaram superfície livre de rachaduras. Nos monólitos porosos, com a inserção de PMMA, obteve-se poros abertos e interconectados. Com a análise termogravimétrica utilizando ar sintético até 1000 °C foi possível observar notável resistência dos monólitos à oxidação. Os resultados representam possibilidades importantes, como para aplicações em energia, podendo ser utilizado como suporte catalítico em ambiente oxidativo. Ainda, apresentou condutividade de $8,56 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ do monólito até 1400 °C, demonstrando que o material é semicondutor mesmo após alta temperatura, permitindo diversas aplicações eletrônicas.

Palavras-chave: Cerâmicas derivadas de polímeros. Poliacrilonitrila. Porosidade controlada.

ABSTRACT

Dense and porous ceramic monoliths without the addition of additives were prepared using a hybrid polymer of silazane with acrylonitrile (AN) by hot pressing via Polymer Derived Ceramic route (PDC route). The chemical modification of silazane with AN was carried out by means of solution polymerization via free radicals, resulting in a ceramic precursor with greater processability, in addition to suppressing the distillation of oligomeric fragments during the pyrolysis regime. Polymethylmethacrylate (PMMA) sacrificial agent was used to make porous monoliths, this technique is important to provide highly porous non-oxide ceramics after pyrolysis. The microscopy results demonstrate that the dense monoliths had a crack-free surface. In the porous monoliths, with the insertion of PMMA, open and interconnected pores were obtained. With the thermogravimetric analysis using synthetic air up to 1000 °C, it was possible to observe remarkable resistance of the monoliths to oxidation. The results represent important application possibilities, such as for energy applications (catalytic support in an oxidative environment, for example). Also, the conductivity of $8.56 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ of the monolith at 1400 °C demonstrates that the material is semiconductor even after high temperature, allowing several electronic applications.

Keywords: Polymer Derived Ceramic. Hybrid Polymer. Carbon rich ceramic. Porous ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxo das etapas de produção de PDCs.....	16
Figura 2 - Estrutura básica dos precursores cerâmicos.....	18
Figura 7 - Tecnologias de modelagem adequadas para a produção de componentes PDC.....	20
Figura 8 - Prensagem a quente de um precursor cerâmico em pó.....	21
Figura 3 - Reações de reticulação de oligossilazanos: hidrossililação por adição- α e adição- β	24
Figura 4 - Reações de reticulação de oligossilazanos: polimerização vinílica.....	24
Figura 5 - Reações de reticulação de oligossilazanos: transaminação.	24
Figura 6 - Reações de reticulação de oligossilazanos: acoplamento por desidrogenação.....	24
Figura 9 - Esquema mostrando interseção tipos de poros que se cruzam.	26
Figura 10 - Estrutura química de acrilonitrila (AN) e HTT1800.	33
Figura 11 - Reticulação do HTT1800.....	34
Figura 12. Reação de polimerização do híbrido P40.....	35
Figura 13 - Moldagem por pressão uniaxial.....	37
Figura 14 - Representação do processo de obtenção do polímero P40 e posteriores processos de prensagem e pirólise para obtenção de monólitos porosos e densos.....	37
Figura 15 - Pastilhas cerâmicas produzidas a partir do híbrido P40.	43
Figura 16 - Reticulação do HTT1800.....	44
Figura 17 - Reação de polimerização de acrilonitrila.....	44
Figura 18 - Espectros de FTIR dos polímeros HTTS, PAN e híbrido P40.	45
Figura 19 - Espectros de FTIR do híbrido P40 em temperatura ambiente, 200 °C e 400 °C...47	
Figura 20 - Análise termogravimétrica das amostras de HTTS, HTT1800, PAN e P40 em N ₂	48
Figura 21 - Análise termogravimétrica do PAN até 1000 °C, sob atmosfera N ₂	49
Figura 22 - Mecanismo proposto para o processo de estabilização da PAN em atmosfera N ₂	49
Figura 23 - Análise termogravimétrica HTTS até 1000 °C sob atmosfera N ₂	50
Figura 24 - Análise termogravimétrica HTT1800 até 1000 °C sob atmosfera N ₂	51
Figura 25 - Análise termogravimétrica P40 até 1000 °C sob atmosfera N ₂	52
Figura 26 - Pastilha de P40 e PMMA (1:1) antes e depois da pirólise.....	53
Figura 27 - Espectros de FTIR do híbrido P40 antes e depois da prensagem.	54
Figura 28 - DRX do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C.....	55

Figura 29 - Imagem de espectroscopia de Raman do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C e 1400 °C.	56
Figura 30 - Deconvolução Raman do híbrido P40 após pirólise em 1000 °C.....	57
Figura 31 - Imagem de MEV da microestrutura interna da pastilha porosa cerâmica de 25% de PMMA de 350 nm e 75% de P40.	58
Figura 32 - Imagem de MEV da microestrutura externa da pastilha porosa cerâmica de 10% de PMMA de 350 nm, 20% de PMMA de 20 µm e 70% de P40.	59
Figura 33 - Imagem do MET 100 do PMMA de 20 µm.	60
Figura 34 - Imagem de MEV-FEG da microestrutura interna da pastilha cerâmica.	61
Figura 35 - Imagens de MEV das microestruturas das pastilhas cerâmicas densas com aproximação de (a) 30000 e (b) 50000 vezes.	62
Figura 36 - Reação envolvida durante a Pirolise.	64
Figura 37 - Gráfico da porosidade com diferentes misturas de PMMA.....	66
Figura 38 - Análise termogravimétrica do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C em ar sintético.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da PAN.	30
Tabela 2 - Misturas de polímeros para moldagem por prensagem a quente.	36
Tabela 3 - Posições dos picos.	57
Tabela 4 - Resistividade elétrica da mesma pastilha densa.	63
Tabela 5 - Picnometria determinação da densidade de sólidos.	64
Tabela 6 - Determinação da porosidade total dos materiais processados.....	65
Tabela 7 - Determinação da porosidade total dos materiais processados.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AN	Acrilonitrila
HTTS	Oligossilazano reticulado
PAN	Poliacrilonitrila
PDCs	Cerâmicas Derivadas de Polímero (<i>Polymer derived ceramics</i>)
PIP	Pirólise de infiltração de polímero
PMMA	Polimetilmetacrilato de metila
IaGOAs	Aerogéis a base de óxido de grafeno
rGOA	Aerogéis a base de óxido de grafeno
M133	Oligossilazano comercial

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo Geral.....	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS (PDC _s)	15
2.1.1	Precursores cerâmicos.....	17
2.2	MOLDAGEM DOS PRECURSORES CERÂMICOS	20
2.3	RETICULAÇÃO E CERAMIZAÇÃO DOS PRECURSORES CERÂMICOS ...	21
2.3.1	Polissilazanos: cerâmicas SiCN e Si₃N₄.....	22
2.4	ROTA PDC NO <i>DESIGN</i> DE CERÂMICAS POROSAS	25
2.5	PDCS COM ELEVADO TEOR DE CARBONO	28
2.5.1	Poliacrilonitrila	29
2.6	APLICAÇÕES DE CERÂMICAS BASEADAS EM SILÍCIO RICA EM CARBONO.....	31
3.	METODOLOGIA.....	33
3.1	MATERIAIS.....	33
3.2	PROCESSO DE SÍNTESE DO POLÍMERO HÍBRIDO	33
3.2.1	Síntese do precursor cerâmico HTTS.....	34
3.2.2	Síntese do polímero híbrido HTTS/PAN	35
3.3	CONFECÇÃO DOS MONÓLITOS E PIRÓLISE	36
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	38
3.4.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	38
3.4.2	Análise termogravimétrica	38
3.6.3	Análise de difração de raios-x.....	38
3.6.4.	Microscopia eletrônica de varredura.....	38

3.6.5	Espectroscopia de Raman	39
3.6.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	39
3.6.7	Técnica de picnometria	39
3.6.8	Nanoindentação	40
3.6.9.	Método das quatro pontas de prova.....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1.	MONÓLITOS PRODUZIDOS POR PRENSAGEM A QUENTE	42
4.2.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	43
4.3.	IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPAMENTOS QUÍMICOS.....	45
4.4.	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	47
4.5.	MOLDAGEM DE PASTILHAS CERÂMICAS	53
4.6.	CARACTERIZAÇÃO DA PASTILHA CERÂMICA.....	55
4.6.1.	Espectroscopia de Raman	55
4.6.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
4.6.3.	Propriedades mecânicas.....	62
4.6.4.	Resistividade do monólito denso	63
4.6.5.	Determinação de porosidade	64
4.6.6.	Resistencia a oxidação	67
5.	CONCLUSÕES.....	69
	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas são materiais inorgânicos com excelentes propriedades físicas e mecânicas. A produção de cerâmicas avançadas a partir da pirólise de precursores cerâmicos baseados em silício (Si) foi possibilitada através de técnicas de polimerização, apresentando-se como uma alternativa a produção das cerâmicas convencionais, as quais utilizam altas temperaturas e, frequentemente, agentes de sinterização.

Na rota das cerâmicas derivadas de polímeros (PDC), os precursores cerâmicos são convertidos inicialmente em cerâmicas amorfas, atingindo a cristalização em temperaturas elevadas. Essa transição pode variar conforme o tipo de precursor empregado e produzir cerâmicas com alta pureza química e homogeneidade intrínseca, devido a possibilidade de arquitetar a nível molecular a composição química da cerâmica final (COLOMBO *et al.*, 2010; SCHIAVON *et al.*, 2015; WEINMANN *et al.*, 2013).

As pesquisas e o desenvolvimento de novos precursores cerâmicos, ou ainda, a inserção de elementos químicos modificando a estrutura e propriedades químicas dos precursores cerâmicos convencionais, têm crescido nas últimas décadas, incentivando uma larga produção de novos materiais para aplicações avançadas em muitas áreas.

A utilização de oligossilazanos como precursor cerâmico tem se mostrado bastante importante para obtenção desses materiais avançados. Logo, cerâmicas no sistema ternário Si-C-N podem ser facilmente obtidas pela pirólise desses precursores. O produto obtido por silazanos é o carbonitreto de silício, representado pela fórmula $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$, onde $0 \leq x \leq 4$, com diferentes sítios de silício distribuídos aleatoriamente no material amorfo. Além disso a cerâmica resultante apresenta fase de carbono livre dispersa na matriz amorfa (SCHIAVON; RADOVANOVIC; YOSHIDA, 2002; TRASSL *et al.*, 2000).

Durante a pirólise dos silazanos, a temperatura de cristalização irá depender do teor de carbono dos precursores. Apesar da conversão dos silazanos, em um material cerâmico amorfo e do material amorfo em uma cerâmica cristalina ainda ser um processo complexo e pouco compreendido, alguns trabalhos reportam que alto teor de carbono pode resultar em maior estabilidade térmica contra a cristalização (TRASSL *et al.*, 2000).

No trabalho de Mera e colaboradores (2009), os autores demonstraram que na amostra com o maior teor de carbono, a separação de $\beta\text{-SiC}$ da matriz amorfa de SiCN é observada em temperaturas superiores a 1500 °C, resultando em maior estabilidade térmica contra

cristalização para uma cerâmica de SiCN derivada de polissililcarbodiimidas, além disso, não foi observada cristalização de β -Si₃N₄.

Ribeiro e colaboradores (2017), observaram que a maior quantidade de carbono livre proveniente da poliacrilonitrila (PAN) desempenhou um papel decisivo na cerâmica final obtida com o polímero híbrido de oligossilazano comercial (ML33) e acrilonitrila (AN), resultando em fibras resistentes à oxidação até 800 °C.

Neste trabalho, diferentemente dos demais já publicados, o objetivo foi obter um polímero híbrido capaz de reter o formato de monólitos após a pirólise, com formação de uma estrutura porosa e de monólitos com quantidade mínima de poros e sem rachaduras estruturais (monólitos densos). Os resultados demonstram-se promissores, com a modificação da reologia do precursor cerâmico, permitindo utilizar técnicas de modelagem convencionais de polímeros, como nesse caso, prensagem a quente. Assim, foi possível obter monólitos com alta resistência a oxidação (até 1000 °C) e a cristalização (até 1400 °C), com capacidade de serem aplicados em diversos importantes processos, como filtração, catálise, semicondutores, entre outros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produzir monólitos densos e porosos de cerâmica baseada em silício rica em carbono, a partir de polímero híbrido baseado em oligossilazano e acrilonitrila.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Preparar e caracterizar polímero híbrido obtido pela polimerização da acrilonitrila (AN) em combinação com oligossilazano (HTT).
- b) Encontrar a melhor condição de processamento para obtenção de monólitos densos e porosos por prensagem a quente.
- c) Caracterizar as estruturas cerâmicas em pó e os monólitos obtidos pela rota PDC.
- d) Identificar as propriedades dos monólitos nanoestruturados para direcionar futuras aplicações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS (PDCs)

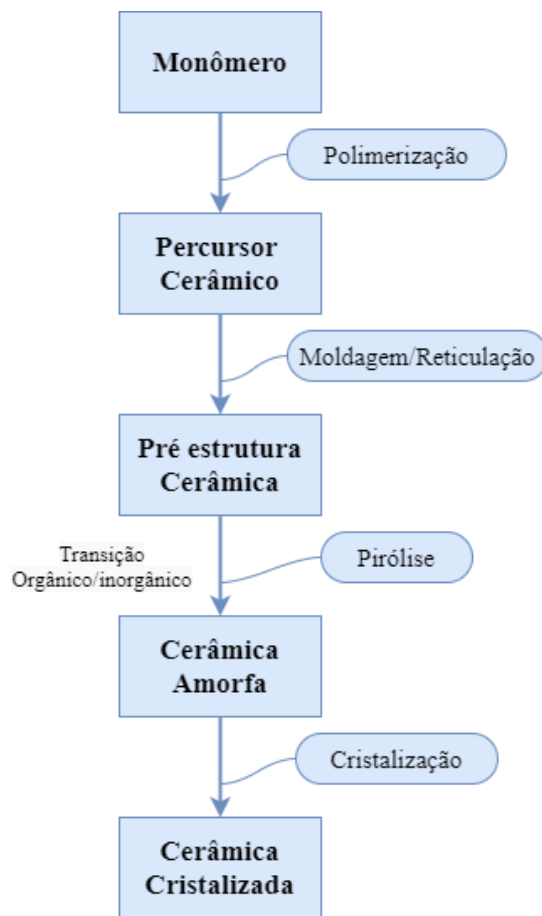
Os polímeros pré-cerâmicos ou simplesmente precursores cerâmicos, constituídos principalmente por silício (Si) são utilizados na produção de cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs). Os precursores cerâmicos produzem, via rota PDC, cerâmicas avançadas de diferentes configurações, sendo uma delas a de composição ternária Si-C-N. O desenvolvimento destas cerâmicas permitiu grandes avanços científicos devido sua variedade funcional como a produção de fibras, revestimentos, ferramentas de corte, eletrônicos, entre outros produtos capazes de suportar altas temperaturas, ambientes ácidos/básicos e que exigem alta resistência mecânica. E assim, a rota PDC ganhou destaque nas últimas décadas devido ao seu potencial para produção de materiais de alto desempenho com controle de composição, forma e porosidade (COLOMBO *et al.*, 2010; RIEDEL *et al.*, 2006).

Para equiparar-se com a cerâmica produzida nos processos tradicionais, a cerâmica obtida pela rota PDC precisa possuir propriedades excepcionais, devido a relação custo/benefício. Vários campos da engenharia fazem o uso de PDCs, justamente por sua alta resistência térmica e, por consequência, as indústrias especializadas comercializam produtos com base em PDCs de forma cada vez mais significativa (COLOMBO *et al.*, 2010; LALE *et al.*, 2018; MERA *et al.*, 2010).

Os PDCs são compostos organometálicos obtidos através de um tratamento térmico em atmosfera controlada. Assim, ao transformar compostos organometálicos em materiais inorgânicos, por tratamento térmico adequado e sob atmosfera controlada, pode-se obter novos tipos de cerâmicas, permitindo melhor controle da sua composição, homogeneidade química e moldagem do material em escala atômica, algo que não pode ser alcançado utilizando técnicas de processamentos convencionais como fusão ou sinterização (COLOMBO *et al.*, 2010; GREIL, 2000).

Dessa maneira, a metodologia empregada para a produção de PDCs constitui-se de quatro fases principais: polimerização, reticulação, pirólise e cristalização, conforme esquematizado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxo das etapas de produção de PDCs.



Fonte: Adaptado de Weinmann *et al.* (2013)

Essa metodologia proporciona variadas propriedades químicas específicas como: ótima estabilidade à oxidação e corrosão, resistência à cristalização e fadiga a altas temperaturas, entre outras. Assim, primeiramente, na polimerização, monômeros são transformados em macromoléculas poliméricas chamadas de precursores cerâmicos. Os precursores podem ser reticulados em temperatura moderada que irá formar redes pré-cerâmicas com comportamento reológico definido que fornecem recursos adequados sobre o processamento (a etapa de processamento em formatos específicos é conhecida como *shaping*). As redes pré-cerâmicas são então transformadas em materiais inorgânicos por meio de tratamento térmico (pirólise) em temperaturas que variam de 1000 a 1400 °C. O processo constitui-se em gerar características estruturais específicas e transformar os precursores em cerâmica. Sendo assim, a pirólise deve possuir diversas etapas de condensação controláveis direcionando o formato do material cerâmico desejado (WEINMANN *et al.*, 2013).

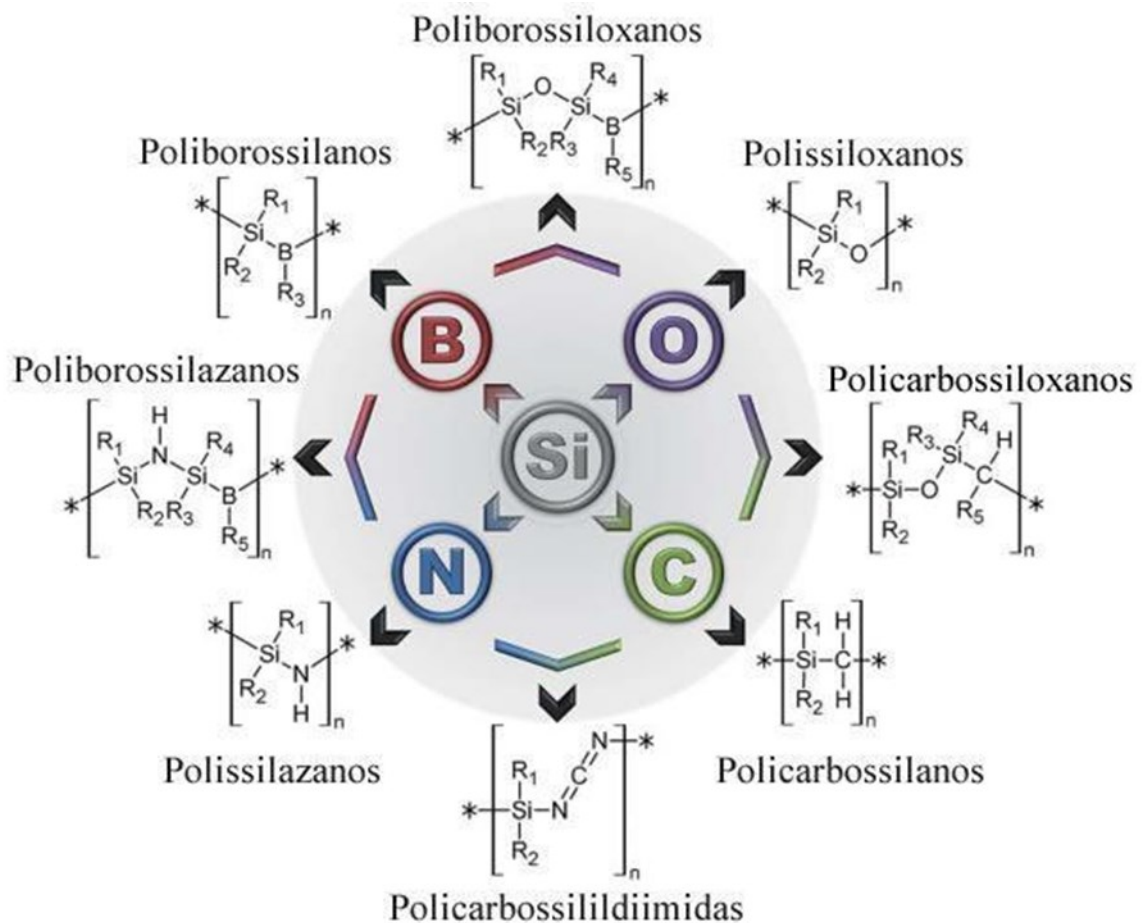
Portanto, a partir da rota PDC, podem-se converter polímeros pré-cerâmicos em cerâmicas. Os polímeros derivados de organossilício são materiais que podem ser processados e moldados utilizando técnicas convencionais de formação de polímero, como moldagem por injeção, extrusão, infiltração de polímero (PIP), moldagem por transferência de resina, entre outros. Em seguida, este “corpo verde”, nome dado ao polímero precursor cerâmico após sua modelagem (*shaping*) é convertido em cerâmica por aquecimento em temperaturas elevadas. Além de outras peculiaridades, a rota PDC chama atenção por conseguir um produto com estrutura física diferenciada pela etapa de *shaping*, útil em muitas aplicações de alto nível. A produção tradicional de cerâmicas, em contrapartida, possui aplicações técnicas limitadas.

A baixa mobilidade atômica possibilita a formação de PDCs que após a pirólise permanecem amorfos, mesmo em altas temperaturas. Esta característica se deve a necessidade de uma ativação térmica substancial para a nucleação, crescimento de grãos e a formação de fases cristalinas. Sendo assim, a cristalização depende muito da composição química, da estrutura atômica e da microestrutura dos materiais e da atmosfera de pirólise aplicada. Em determinadas situações, é possível retardar a cristalização desses materiais até 1800 °C, o que possibilita a produção de materiais cuja estrutura se assemelha ao vidro, porém com excelentes qualidades termomecânicas.

2.1.1 Precursores cerâmicos

Existem diversos tipos de precursores cerâmicos, para o processo de ceramização, o objetivo é a construção de macromoléculas baseadas em silício. Esta classe de material é dividida de acordo com os componentes da cadeia principal. Na Figura 2 encontram-se as diferentes classes de PDCs, partindo dos seus respectivos precursores cerâmicos. A estrutura molecular e o tipo de polímero pré-cerâmico influenciam na composição, distribuição de fases e na microestrutura do material cerâmico final (COLOMBO *et al.*, 2010; MERA *et al.*, 2015).

Figura 2 - Estrutura básica dos precursores cerâmicos.



Fonte: Adaptado de Barroso et al. (2019).

Assim, com a utilização de polímeros pré-cerâmicos baseados em silício, há a possibilidade de sintetizar novos materiais cerâmicos a partir de estruturas químicas quaternárias, como por exemplo Si-B-C-O, esse tipo de cerâmica não é possível obter-se nos processos de cerâmicas convencionais.

Uma outra característica vantajosa do uso de precursores cerâmicos está na possibilidade das moléculas se reajustarem por modificação química, induzindo a síntese de novos materiais com propriedades distintas (COLOMBO *et al.*, 2010). Para realizar modificações a nível molecular dos precursores cerâmicos é preciso considerar dois parâmetros importantes. O primeiro é a cadeia molecular principal, também conhecida como coluna (*backbone*) da molécula, e seus grupos laterais R1 e R2 que estão ligados ao silício. Os grupos laterais podem ser formados por hidrogênios, grupos aromáticos e por compostos alifáticos como metil e vinil, por exemplo. Estes grupos laterais são responsáveis por controlar a

solubilidade, viscosidade e estabilidade térmica dos polímeros. Além destes fatores, o teor de carbono da cerâmica final também pode ser ajustado a partir de cadeias laterais (COLOMBO *et al.*, 2010).

A partir de 1960 os primeiros registros sobre o uso de PDCs não tóxicos utilizando precursores moleculares começaram a surgir. Uma década depois Verbeek, Winter e Mansmann relatam a primeira transformação de compostos de poliorganosilício (polissilazanos, polissiloxanos e polycarbossilanos) em materiais cerâmicos (fibras de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ de pequeno diâmetro). Estes precursores foram sintetizados a partir de clorossilanos, que possibilitam a polimerização por meio de reações químicas como eliminação, substituição e adição. Além de ser um produto versátil, para diversas reações químicas, clorossilanos têm baixo custo e alta disponibilidade comercial, que também são fatores importantes a serem considerados para a sua preferência na reação de polimerização (COLOMBO *et al.*, 2010).

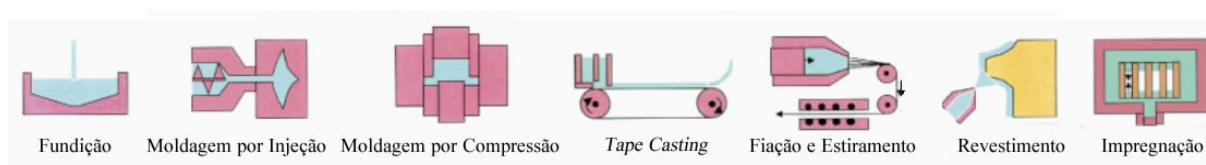
A síntese de precursores de carbonitreto de silício (SiCN) pode ser realizada a partir de clorossilanos através de reações de amonólise, com amônia ou com diferentes aminas, os polissilazanos são preparados frequentemente por esse processo. Porém, existe uma desvantagem no uso destas rotas, que se relaciona com a dificuldade em separar o produto da reação polimérica dos subprodutos sólidos NH_4Cl ou H_3NRCl . Oligômeros e polímeros de baixo peso molecular são produzidos nestas reações, sendo assim, a reticulação deve ser realizada antes da pirólise (COLOMBO *et al.*, 2010; TOREKI *et al.*, 1990).

Quando diversos grupos orgânicos se ligam ao átomo de silício, suas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas de modo a controlar as propriedades da cerâmica final. O potencial de reticulação pode ser determinado conforme a natureza destes substitutos. Em suma, as características estruturais dos PDCs têm influência direta na estrutura molecular dos precursores poliméricos utilizados, além da sua constituição e ligação química. Outros fatores que merecem destaque estão relacionados aos parâmetros de temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de permanência e a atmosfera do gás utilizado para decomposição, pois desempenham um papel fundamental na estruturação da cerâmica final. Quaisquer modificações desses critérios podem ser usadas para ajustar a nanoestrutura e as propriedades dos PDCs (IONESCU; MERA; RIEDEL, 2013).

2.2 MOLDAGEM DOS PRECURSORES CERÂMICOS

Uma das vantagens dos PDCs é a possibilidade *shaping* (modelagem) de acordo com interesse em determinado tipo de estrutura (Figura 3), antes do tratamento térmico, o que proporciona um menor desperdício de matéria prima. Dentre as técnicas de moldagem, destacam-se a moldagem por injeção, *tape casting*, fiação e estiramento, revestimento, impregnação, impressão 3D, prensagem a quente entre outros métodos. Uma especificidade dos precursores pré-cerâmicos é a sua natureza polimérica e a temperatura a qual são moldados, o que possibilita que sejam submetidos a uma grande variedade de métodos e formatos diferenciados.

Figura 3 - Tecnologias de modelagem adequadas para a produção de componentes PDC.

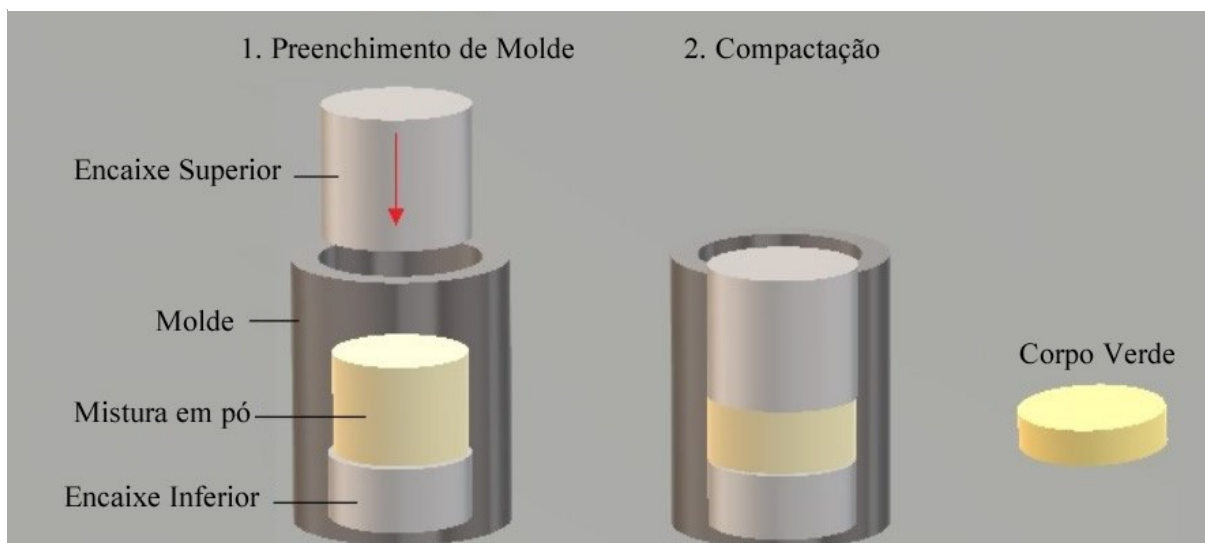


Fonte: Adaptado de Colombo *et al.* (2010).

Assim, uma das vantagens em utilizar polímeros pré-cerâmicos é o manuseio da matéria-prima antes da sua conversão em cerâmica, evitando problemas de desgaste das ferramentas e a fraturas no término da produção do componente (COLOMBO *et al.*, 2010).

Neste trabalho, a prensagem a quente (Figura 4) teve destaque para a formação dos monólitos. Desde as primeiras aplicações tecnológicas, a prensagem a quente representa uma solução para o desenvolvimento de PDCs com ausência de fissuras (RENLUND; PROCHAZKA, 1991). Trata-se de uma técnica muito eficiente para a moldagem de massa, pois possibilita a reticulação do polímero precursor durante sua compactação. Os parâmetros de controle que se obtém através da prensagem são: o controle da temperatura, pressão e o formato, já que ele se molda conforme o molde que é submetido para essa técnica; e assim é obtido o corpo verde (GREIL, 2000).

Figura 4 - Prensagem a quente de um precursor cerâmico em pó.



Fonte: Adaptado de Acosta (2019).

2.3 RETICULAÇÃO E CERAMIZAÇÃO DOS PRECURSORES CERÂMICOS

Estudos sobre as relações entre a arquitetura molecular, o processo de reticulação (crosslinking) e as propriedades dos materiais cerâmicos após pirólise são pontos cruciais.

Para o processamento de componentes usando polímeros pré-cerâmicos é necessário que, após a moldagem, a peça seja transformada em um termofixo capaz de manter a forma durante a ceramização. A incorporação de grupos como Si-H, Si-OH ou Si-grupo vinil permite a formação de um termofixo por condensação ou adição. Essa reação, chamada de reticulação térmica, ocorre normalmente em temperaturas abaixo de 200 °C. No entanto, esta temperatura pode ser reduzida com o uso de catalisadores, evitando a evaporação dos oligômeros e aumentando o rendimento (COLOMBO *et al.*, 2010).

Deste modo os monômeros precisam ter uma cadeia molecular que evite a volatilização de componentes, além de apresentar reatividade latente onde possa haver grupos funcionais reativos para que ocorra a etapa de cura e de reticulação, contemplando propriedades reológicas e solubilidade de processamento para a modelagem. Estes são requisitos que devem ser cumpridos pelos polímeros pré-cerâmicos, a fim de serem adequados para a produção de cerâmica derivada de polímero (MILLER; MICHL, 1989).

Um fator que afeta o rendimento cerâmico é a taxa de aquecimento, onde oligômeros podem ser liberados, e assim ocorra uma diminuição no rendimento cerâmico e má formação de sua estrutura, caso o tempo dado for insuficiente para reticulação durante o aquecimento (COLOMBO *et al.*, 2010).

Portanto, a reticulação é de suma importância para que o polímero mantenha sua forma mediante aquecimento e que a sua porosidade permaneça aberta, sem possibilidade de fecharem e formarem bolhas mediante liberação de gases proveniente da pirólise. Pode-se dizer que, polímeros com uma reticulação elevada e altas densidades de ligações cruzadas, caracterizam-se, geralmente, por ter maior resistência térmica devido a sua estrutura molecular, a qual impede a eliminação de moléculas que podem desencadear uma despolimerização e perda de massa. Destaca-se que, com o aumento dessa densidade de ligações cruzadas (reticulação), pode-se obter então, um maior rendimento cerâmico (MICHALCZYK; FARNETH; VEGA, 1993; RIEDEL; DRESSLER, 1996; SCHIAVON; RADOVANOVIC; YOSHIDA, 2002).

Quanto a etapa de ceramização de PDCs, cabe ressaltar que esta apresenta certa complexidade, porém possui versatilidade para a formação de componentes cerâmicos. A manipulação de variados critérios experimentais pode moldar o resultado do processo, o que gera um grande desafio, mas também, uma oportunidade de direcionar o processo. A composição, microestrutura, densidade, rendimento cerâmico, forma, acabamento superficial e defeitos podem afetar as características essenciais e finais dos PDCs, interferindo nas suas propriedades e aplicações (COLOMBO *et al.*, 2010).

O tratamento térmico dos polímeros pré-cerâmicos a base de silício em atmosfera controlada (argônio ou nitrogênio) representa um processo bastante importante, que concede o ajuste microestrutural, e assim, as propriedades dos componentes cerâmicos.

2.3.1 Polissilazanos: cerâmicas SiCN e Si₃N₄

Os silazanos começaram ser abordados no meio científico em 1885 e estudos sobre eles se estenderam até 1957, resultando na aparição de vários organossilazanos, principalmente cíclicos, em diversos artigos (COLOMBO *et al.*, 2010).

O principal interesse de aplicação dos silazanos é como agentes sililantes e como precursores na fabricação de materiais cerâmicos, seja em fase vapor, líquida ou sólida. Quanto maior o peso do polímero, maior será o rendimento cerâmico, portanto vários métodos foram elaborados para elevar o peso molecular dos oligômeros de silazano. Como já mencionado, a

elaboração de polissilazanos normalmente é realizada através dos processos de amonólise de silanos e clorossilanos (devido a seu baixo custo comercial e por permitirem a polimerização por meio de reações químicas de eliminação, substituição ou adição), constituindo uma cadeia de estruturas Si-N alternadas que possui grande adaptabilidade química e física. Esses oligômeros, por possuírem baixa massa molar, são muito voláteis e, durante o tratamento térmico, podem evaporar ocasionando a redução no rendimento cerâmico (COLOMBO *et al.*, 2010; KROKE *et al.*, 2000; LAVEDRINE *et al.*, 1991; RIEDEL; IONESCU; CHEN, 2013; TOREKI *et al.*, 1990; YIVE *et al.*, 1992).

Krüger e Rochow (1964) foram os pioneiros na produção de polissilazanos através da conversão de oligômeros silazanos em reações de amonólise utilizando haletos de amônio como catalisadores. Na reação de polimerização houve a volatilização da amônia, o que proporcionou como produto um polímero oleoso. Este continha ligações silício-halogênio, que resultaram em ligações Si-N, após a extração do solvente obteve-se como produto final, um polissilazano. A adição de grupos vinis e uma reação de hidrossililação (adição de hidretos orgânicos e inorgânicos de silício através de ligações múltiplas, principalmente C-C e C-heteroátomo) leva a formação de sólidos altamente reticulados essa etapa ocorre durante a pirólise do polímero aproximadamente em 200 °C (Figura 3), o que resulta em um grande rendimento cerâmico (LAVEDRINE *et al.*, 1991; LI *et al.*, 2001; YIVE *et al.*, 1992).

As características térmicas, mecânicas e elétricas dos polissilazanos são apropriadas para serem processados em altas temperaturas (GARDELLE *et al.*, 2011). Deste modo, os polissilazanos podem ser aplicados onde há necessidade de grande estabilidade térmica, são resistentes à corrosão e possuem durabilidade a longo prazo. São materiais versáteis, utilizados como revestimento de proteção, matriz cerâmica, como componente para polímeros híbridos (inorgânicos-orgânicos) e revestimento com transparência. A cerâmica à base de polissilazano pode ser usada como proteção contra a corrosão do metal em água salgada, componentes de bombas e motores, aplicações aeroespaciais como componente em estruturas, isolamento elétrico e entre muitas outras aplicações (RIEDEL *et al.*, 2006).

Polissilazanos podem sofrer reticulação por meios térmicos ou pela utilização de reagentes químicos, sendo as reações principais as de: hidrossililação (Figura 5), polimerização vinílica (Figura 6), transaminação (Figura 7) e acoplamento por desidrogenação (Figura 8). Caso a reticulação ocorra apenas termicamente, as reações ocorrem na seguinte sequência: hidrossililação entre 100 e 120 °C, transaminação entre 250 e 500 °C e a polimerização dos

grupos vinílicos e o acoplamento por desidrogenação entre 300 e 400 °C (KROKE *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2001; YIVE *et al.*, 1992).

Figura 5 - Reações de reticulação de oligossilazanos: hidrossililação por adição- α e adição- β .

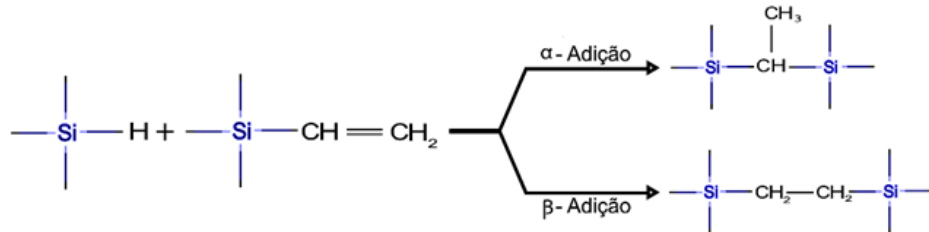


Figura 6 - Reações de reticulação de oligossilazanos: polimerização vinílica.

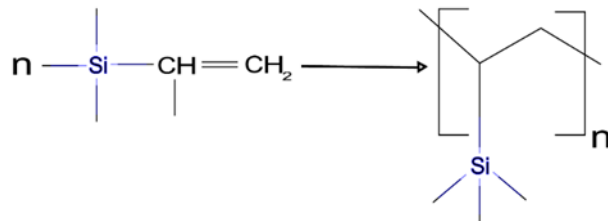


Figura 7 - Reações de reticulação de oligossilazanos: transaminação.

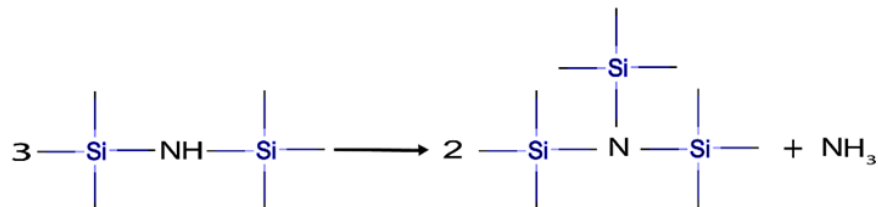
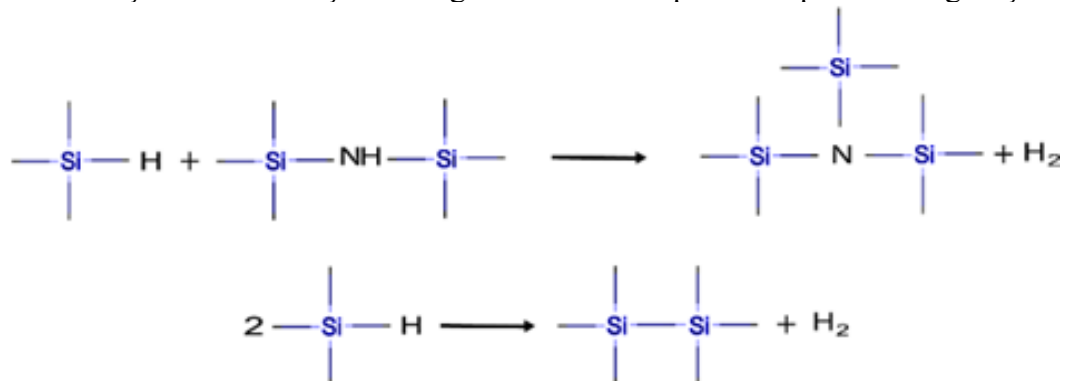


Figura 8 - Reações de reticulação de oligossilazanos: acoplamento por desidrogenação.



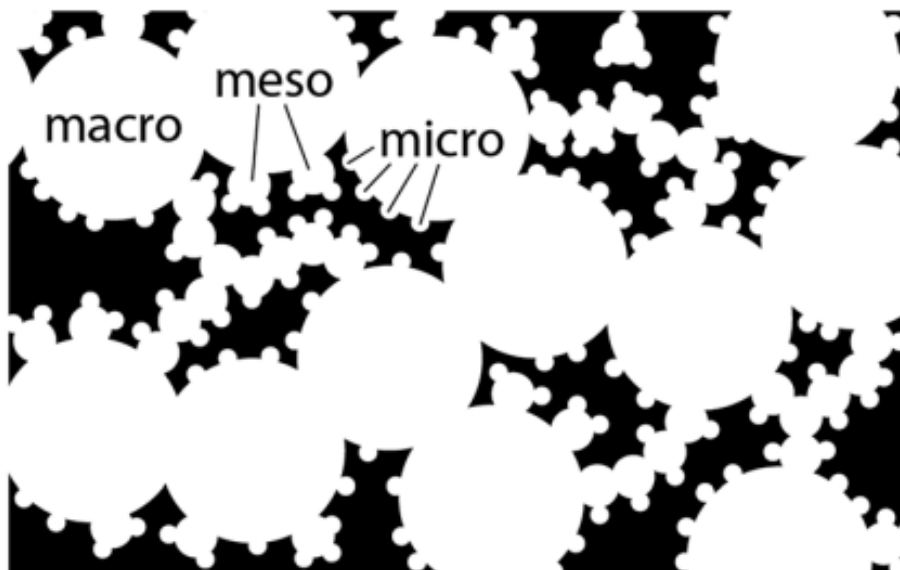
2.4 ROTA PDC NO *DESIGN* DE CERÂMICAS POROSAS

A classe de materiais porosos proporciona o desempenho de diversas funções, com destaque para a área energética e ao meio ambiente. O desenvolvimento de uma rota de processamento que possibilite um maior controle da porosidade e a produção de materiais com homogeneidade microestrutural simboliza um avanço tecnológico de importante significado para a produção de cerâmicas porosas (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

A rota PDC é capaz de proporcionar a confecção de tais materiais porosos. Segundo Rodriguez-abreu e colaboradores (2011), há dois métodos fundamentais, o “*soft template*” (mole) e “*hard template*” (rígido), utilizados na fabricação de materiais avançados com escalas nano e micro. Os *soft templates* são encontrados em estado fluido, já os *hard template* são comumente encontrados em estado sólido com particularidades estruturais e morfológicas. Essa última classe encaixa-se no molde desejável para a presente pesquisa, uma vez que os materiais utilizados se encontram na forma sólida.

Os poros podem ser classificados como macroporos (> 50 nm, *foams*, ou espumas em português), mesoporos na faixa de 2 a 50 nm (sílica mesoporosa) e microporos, que possuem tamanhos < 2 nm (zeólitas, carvão ativado, membranas) (FUERTES, 2004). Em geral, os macroporos reduzem a resistência ao fluxo, permitindo uma boa transferência de massa, enquanto os micros e mesoporos fornecem seletividade e locais ativos que serão efetivamente acessados para catálise e separação, fazendo com que tenham aplicações nas áreas ambientais e energéticas (MEYER *et al.*, 1994; MUTHUTANTRI; HUANG; EDIRISINGHE, 2008).

Figura 9 - Esquema mostrando interseção tipos de poros que se cruzam.



Fonte: Adaptado de EISENBERG e colaboradores 2016

O interesse em produzir materiais não convencionais, incentivou os estudos sobre a formação de materiais híbridos, que são constituídos de materiais orgânicos e inorgânicos (LEE *et al.*, 2012; RUBIO *et al.*, 2005). A partir da seleção do polímero híbrido para a confecção do material, pode-se alcançar, por exemplo, porosidade desejada com um maior controle e precisão da composição química que dará a estrutura do material poroso (COLOMBO *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2012; RUBIO *et al.*, 2005).

As estruturas de cerâmicas porosas podem ser caracterizadas como redes interligadas de poliedros de células abertas e/ou fechadas, com a possibilidade de que sejam parcialmente abertas e parcialmente fechadas. Essas estruturas, apresentam um elevado número de poros interconectados, o que resulta em resistência a altas temperaturas, alta permeabilidade a fluidos, elevada área superficial e baixa densidade (ORTEGA; VALENZUELA; PANDOLFELLI, 2003). Como principal características destes materiais porosos menciona-se a densidade, sendo está a propriedade física da matéria que representa o seu estado de agrupamento. Tal propriedade é designada pela razão entre sua massa e seu volume. Nos materiais porosos, a região a qual é ocupada por poros é completada com ar, assim o volume formado por estes poros detém grande influência sobre a densidade dele (GREGG; SING, 1967).

A porosidade em cerâmicas não oxidadas podem ser obtidas incorporando um composto sólido, também conhecido como agente de sacrifício (partículas, grânulos - em escala nano ou micro - feitos de sais ou de orgânicos sintéticos ou naturais, dentre outros). Após a remoção desses agentes após sua degradação, possibilita a formação de poros, tornando assim a cerâmica

porosa (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2009; VAKIFAHMETOGLU; ZEYDANLI; COLOMBO, 2016). Portanto, esta técnica relaciona-se ao uso de *hard template*, o qual descreve o uso de materiais em estado sólido para sua conformação (RODRIGUEZ-ABREU *et al.*, 2011).

A porosidade resultante pode alcançar até 90 % em volume, tendo o tamanho do poro variando de 1 a 100 μm , dependendo da condição, porção de volume e dimensão do molde. São relatadas cerâmicas porosas desenvolvidas por essa técnica com resistência à compressão de até 10-30 MPa, dependendo da proporção de porosidade (COLOMBO, 2006).

A principal vantagem em utilizar o agente de sacrifício é a precisão no controle do tamanho dos poros. Os parâmetros do agente de sacrifício estão no controle da quantidade, forma e tamanho destas partículas, obtendo uma interligação e abrindo poros na cerâmica final (VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2009; VAKIFAHMETOGLU; ZEYDANLI; COLOMBO, 2016).

O controle do formato e da dimensão dos poros é obtido de acordo com as características do material de sacrifício, onde há a possibilidade de controlar as características estruturais do material final mediante a seleção adequada do precursor. Destaca-se ainda, a possível obtenção de estruturas com gradientes de porosidade, mediante utilização de agentes de sacrifício com variadas dimensões. Como desvantagem, cita-se o grande volume de material de sacrifício que é necessário, formando assim uma grande quantidade de gás quando usada uma fase orgânica durante a remoção/sinterização, o que pode ocasionar no desenvolvimento de rachaduras no material poroso (COLOMBO, 2006; MOCELLIN, 2012).

Os agentes de sacrifícios normalmente são compostos orgânicos, como o polimetilmetacrilato de metila (PMMA), poliestireno (PS) e alguns copolímeros. Esses agentes são misturados com o precursor e eliminados pela decomposição térmica. As características como tamanho e distribuição dos poros podem ser modificadas conforme a escolha de um composto com as propriedades necessárias para a aplicação.

A utilização de diferentes tipos e quantidades de agentes de sacrifício pode resultar em excelentes resultados, porém a obtenção de uma boa dispersão das partículas garantirá melhor resistência e qualidade. (BARROSO *et al.*, 2019; VAKIFAHMETOGLU *et al.*, 2009).

2.5 PDCS COM ELEVADO TEOR DE CARBONO

O interesse em produzir, pela rota PDC, cerâmicas cristalinas pela rota PDC é devido a possibilidade da formação de uma microestrutura controlada, o que fornece, por exemplo, um meio para estabilizar morfologias nanométricas. Descobriu-se que cerâmicas avançadas de carbonitreto de silício (SiCN), possuem grande resistência à compressão e à oxidação em temperaturas elevadas. Isso acontece devido ao excesso de carbono encontrado na SiCN. Assim, é possível uma reação entre carbono com o nitreto de silício que forma carboneto de silício e nitrogênio mesmo em altas temperaturas (MERA *et al.*, 2009; TRASSL *et al.*, 2002; WEINMANN *et al.*, 2013).

Segundo Colombo e colaboradores (2010), a estabilidade térmica dos PDCs se baseia em reações cinéticas, e não termodinâmicas. Os PDCs têm a viabilidade de incorporar a sua estrutura carbonos livres, e devido a presença do carbono, o material permanece amorfo se comparado com cerâmicas com menor teor de carbono (COLOMBO *et al.*, 2010).

As rotas para a síntese de PDCs com elevado teor de carbono são relatadas pela adição e/ou modificação química de precursores cerâmicos, ou pela adição de carbono ou precursor de carbono ao polímero pré-cerâmico. Por meio da alteração do polímero pré-cerâmico, grupos de carbono mais estáveis são adicionados na estrutura molecular, aumentando a quantidade de carbono livre (GRACZYK-ZAJAC *et al.*, 2014). A inclusão de carbono livre na matriz cerâmica permite uma maior estabilidade dos materiais contra a oxidação, por exemplo. A utilização cerâmicas com alto teor de carbono, utilizando grafite e amido de batata como precursor de carbono, já foi relatada anteriormente. Em ambos os casos, os autores obtiveram materiais homogêneos com potencial uso em baterias de íon-lítio (WILAMOWSKA; GRACZYK-ZAJAC; RIEDEL, 2013).

Ribeiro e colaboradores (2016) empregaram PAN como precursor de carbono e silazano como precursor de SiCN e assim obtiveram uma nova rota para produção fibras de SiCN com alto teor de carbono. O resultado mostrou que mesmo com a inclusão de mais de 50% de carbono livre a fibra cerâmica produzida obteve resistência à oxidação até 800 °C, 300 °C superior a oxidação de carbono puro.

2.5.1 Poliacrilonitrila

A AN é um monômero com características versáteis e reativas, podendo ser polimerizado a partir de uma variedade de condições e copolimerizado com variados monômeros de vinil devido à sua natureza polar e reatividade (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Perante a dificuldade de processar por fusão o homopolímero de AN, esta passa pelo processo de copolimerização para que seja alcançada uma maior estabilidade térmica, fluxo de fusão e propriedades físicas adequadas. Polímeros que apresentam AN em sua constituição podem ser utilizados nas mais diversas áreas, destacando os precursores de fibra de carbono, isolamentos elétricos, solventes, revestimentos de superfície, modificadores de viscosidade, aditivos de asfalto, polímeros solúveis em água, agentes de reticulação e tratamentos de catalisadores. Este monômero é utilizado, principalmente, mediante sua forma polimérica, a PAN (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A PAN é um polímero orgânico semicristalino, com fórmula empírica $[C_2H_3N]_n$, que é sintetizado a partir da polimerização em cadeia da AN na presença de um iniciador. A polimerização de radical livre é a técnica mais comum usada para obtenção de PAN. Embora a polimerização aniônica também possa ser empregada, essa técnica não é explorada em escala industrial (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Na polimerização de radical livre de AN, o monômero e o iniciador são carregados no reator junto de um solvente adequado, necessário para solubilizar o polímero formado. Peróxidos e azocompostos são os iniciadores mais comuns usados para polimerizar AN por meio de radicais livres. Como fase contínua, tanto os solventes orgânicos, tais como dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO), e solventes inorgânicos (soluções aquosas de ácido nítrico ou cloreto de zinco) são apropriados para PAN. Devido ao forte efeito inibitório do oxigênio, a reação de polimerização deve ser conduzida em atmosfera livre de oxigênio (GUPTA; PALIWAL; BAJAJ, 1991; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

A principal vantagem da polimerização em solução é o controle da temperatura de reação, que é um fator determinante na polimerização. Uma vez que a polimerização de radical livre é uma reação exotérmica e a decomposição do iniciador é dependente de temperatura, uma pequena alteração na temperatura causa uma influência na formação da cadeia polimérica. Assim o solvente permite essa facilidade quanto a transferência de calor dentro do meio de

reação e facilita uma mistura entre os componentes. Como consequência, a obtenção de um produto homogêneo, o que supera muitas das desvantagens encontrado numa polimerização em massa por exemplo (THOMAS, 1961).

Devido às suas características polares, a PAN fornece propriedades únicas e bem conhecidas, onde mencionam-se com maior ênfase, a sua dureza e rigidez, resistência à: maioria dos produtos químicos e solventes, luz solar, calor e microrganismos, apresenta queima lenta e carbonização, é reativo aos reagentes de nitrilo, compatível com determinadas substâncias polares, possui capacidade de orientação e baixa permeabilidade aos gases (BRANDRUP, J; IMMERGUT, 1966; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Este material pode ser encontrado na sua forma polimérica semicristalina e amorfa. As suas características físicas, químicas, elétricas, mecânicas e térmicas são influenciadas fortemente pelas estruturas cristalinas (BAJAJ; PALIWAL; GUPTA, 1998). Na sua forma original e em pó, a PAN apresenta pouca aplicação na indústria, sendo necessário o seu processamento com inúmeros monômeros, mediante dissolução em solvente em temperatura ambiente ou ainda, mediante alta temperatura para formação de polímero (MA; QIU; QI, 2015).

A PAN apresenta diversas propriedades que demonstram a sua versatilidade de aplicações, como é elencado na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da PAN.

PAN	Características
Peso molecular da unidade de repetição	53.06 g/mol
Densidade amorfa a 25° C	1.184 g/cm ³
Temperatura de transição vítrea	100° C
Temperatura de fusão	317° C
Temperatura de decomposição	173° C
Temperatura de operação (contínuo)	130° C (Máxima)
Temperatura de operação (picos)	135-145° C (Máxima)

Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2012) e Adegbola, Agboola e; Fayomi (2020).

Além destas características, outras características podem ser citadas, como resistência à hidrólise, ácidos, álcalis, oxidação e orgânicos solventes (ADEGBOLA; AGBOOLA; FAYOMI, 2020).

2.6 APLICAÇÕES DE CERÂMICAS BASEADAS EM SILÍCIO RICAS EM CARBONO

Recentemente, foi relatada a síntese de um novo polímero híbrido baseado em PAN e o ML33 (oligossilazano comercial) que foi utilizado para o desenvolvimento de fibras à base de carbono com comprovado aumento da resistência à oxidação (RIBEIRO *et al.*, 2017a). Também foi declarada que, em cerâmicas obtidas a partir de AN e HTT1800 (oligossilazano comercial), a temperatura final de pirólise desempenha um papel fundamental mediante a característica de resistência à oxidação dos nanocompósitos produzidos. Os autores verificaram que com o aumento da temperatura de pirólise, houve a promoção de um ordenamento da fase de carbono livre e como consequência, a resistência à oxidação foi observada (RIBEIRO *et al.*, 2021).

A melhoria das características de resistência mecânica e condutividade elétrica também são desejadas como estratégias para determinados tipos de aplicações de PDCs. Cordelair e Greil (2000) afirmam que o uso de enchimentos, adicionalmente, fornece novas funcionalidades aos PDCs, como aumento de resistência, tenacidade, resistência ao desgaste, estabilidade à oxidação, etc., que são propriedades de grande relevância para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações elétricas e mecânicas.

PDCs reforçados com nanotubos de carbono de foram sintetizados através de um processo de fundição, reticulação e termólise. Este estudo demonstrou que a incorporação dos nanotubos, mesmo diante de baixas quantidades, proporcionou uma considerável melhoria das propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos, obtendo aumento do módulo de Young e da dureza em 30% e 15%, respectivamente. Ainda, verificou-se um aumento da condutividade elétrica de cinco ordens de magnitude mesmo diante da menor concentração de incorporação dos nanotubos. Os pesquisadores concluíram que o uso dos nanotubos como material de enchimento para PDCs tem potencial promissor para obtenção de compósitos estáveis à temperaturas elevadas, excelente tenacidade e resistência à fluência (SHOPOVA-GOSPODINOVA *et al.*, 2011).

Shen e colaboradores (2017) relataram o desenvolvimento de PDCs com enchimento de aerogéis a base de óxido de grafeno (rGOAs). A presença de óxido de grafeno aumentou a condutividade do PDC em mais de oito ordens de magnitude, sendo detectados diferentes valores de condutividade de acordo com a direção do alinhamento das folhas de grafeno. Na direção longitudinal, a condutividade elétrica verificada foi maior do que no sentido transversal.

O estudo demonstrou que os compósitos à base de SiCN / rGOA possuem alta condutividade elétrica mediante alta temperatura e excelentes propriedades mecânicas, podendo aplicar esse tipo de material no setor eletrônico.

Verifica-se que diversas são as áreas da engenharia onde os PDCs podem ser aplicados. Essas aplicações englobam a área energética, automotiva, aeroespacial, biotecnologia, engenharia química, engenharia elétrica e eletrônica, onde destacam-se processos de filtração, queimadores radiantes, amparo de catalisador, material de forno, reforço em compósitos, biorreatores, sistemas protetores térmicos, suportes para espelhos espaciais, componentes em células a combustível de óxido sólido, trocadores de calor, etc. (COLOMBO *et al.*, 2010; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

3. METODOLOGIA

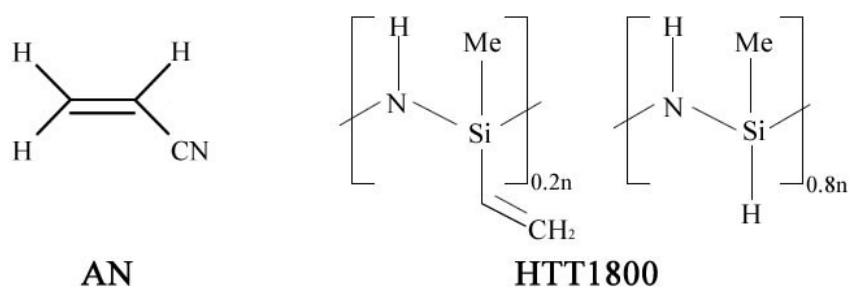
A metodologia deste trabalho pode ser dividida em 3 principais etapas, as quais seguem:

- Síntese do polímero híbrido HTTS/PAN;
- Confecção de monólitos densos e porosos de polímero híbrido por prensagem a quente;
- Pirólise dos monólitos “verdes” para obtenção de cerâmicas avançadas;
- Caracterização das pastilhas cerâmicas;

3.1 MATERIAIS

Para a síntese do polímero híbrido foi utilizado o oligossilazano HTT1800, adquirido da AZ Electronic Materials GmbH (Alemanha). Também foi utilizado o solvente tetraidrofurano (THF) da Dinâmica Química Ltda. A acrilonitrila (NA), o iniciador azobisisobutironitrila (AIBN), solvente dimetilformamida (DMF) e o catalisador nucleofílico fluoreto de tetra-n-butilamônio (TBAF) foram obtidos da Sigma Aldrich. As esferas de polimetilmetacrilato de metila PMMA de 350 nm e 20 μm utilizadas são provenientes do trabalho anterior desse grupo de pesquisa, conforme síntese realizada por ACOSTA (2019). Na Figura 10 estão presentes as estruturas químicas dos compostos principais para síntese do polímero precursor cerâmico.

Figura 10 - Estrutura química de acrilonitrila (AN) e HTT1800.



3.2 PROCESSO DE SÍNTESE DO POLÍMERO HÍBRIDO

O processo de síntese do polímero híbrido utilizado para confecção dos monólitos envolveu duas etapas. Na primeira etapa foi realizada a síntese do precursor cerâmico em estado

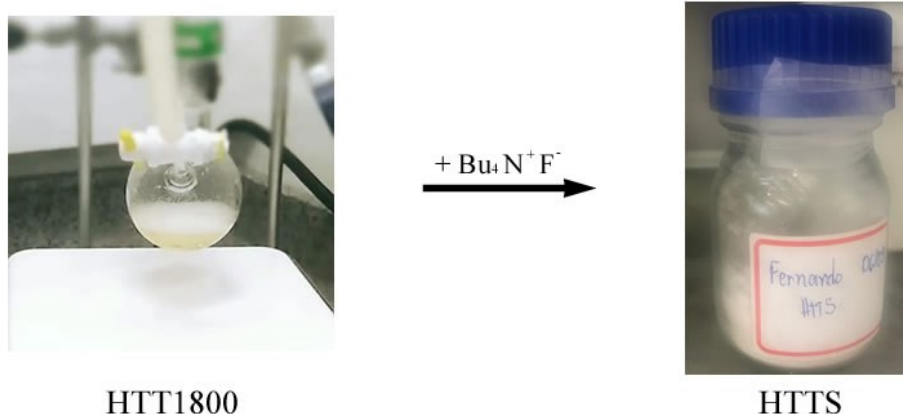
sólido (HTTS). Na segunda etapa tal precursor (HTTS) foi utilizado na síntese do polímero híbrido HTTS/PAN.

3.2.1 Síntese do precursor cerâmico HTTS

Essa síntese foi adaptada de Flores e colaboradores (2015), inicialmente o precursor cerâmico HTT1800, o qual se apresenta por um líquido viscoso a temperatura ambiente, teve sua reologia modificada, tornando-se sólido, para posterior utilização. Toda a metodologia descrita nesse item foi realizada em atmosfera controlada com argônio e vácuo (*Schlenk line*). A síntese resultando em HTTS (sólido), foi realizada utilizando fluoreto de tetra-n-butilamônio (TBAF, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NF}]$) como catalisador.

Assim, em fluxo de argônio foram misturados 72 ml de THF juntamente com 40 g de HTT1800 em agitação constante, após a homogeneização foi inserido o catalisador TBAF (0,38 ml). A adição foi realizada por gotejamento lento, afim de evitar demasiado borbulhamento devido a liberação de hidrogênio da reação. A reação ocorreu com agitação constante durante 90 min. Em seguida, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e o HTTS foi guardado em geladeira. Na Figura 11, é possível observar o precursor HTT1800 líquido (antes da reação) e após a reação o precursor sólido.

Figura 11 - Reticulação do HTT1800.



3.2.2 Síntese do polímero híbrido HTTS/PAN

Após a obtenção do precursor sólido (HTTS), este foi utilizado para obtenção do polímero híbrido juntamente com a AN. A reação entre HTTS e AN aconteceu por polimerização em solução via radicais livres à 78 °C por 5 h, utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente e azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador. A quantidade de solvente foi ajustada para 90 % em massa em relação aos demais reagentes.

Figura 12. Reação de polimerização do híbrido P40.



Para esta síntese foram diluídos 6 g de HTTS em 68 ml de DMF e 0,232 g de AIBN em 7 ml de DMF. Após a diluição, os compostos foram adicionados em um balão de 3 bocas (conforme Figura 12). Também foram adicionados 5 ml de AN e a temperatura foi mantida em 78 °C sob agitação constante por 5 horas. Foi utilizado um condensador para o arrefecimento dos vapores. Após 5 horas de reação o solvente foi removido sob pressão reduzida, assim obtendo-se o polímero híbrido nomeado P40. Esse polímero foi utilizado para as etapas posteriores desse trabalho, como prensagem a quente e caracterizações químicas e físicas.

3.3 CONFECÇÃO DOS MONÓLITOS E PIRÓLISE

Para esta etapa, nanopartículas de PMMA de 350 nm e 20 μm juntamente com o polímero híbrido P40 foram misturados em diferentes proporções (conforme Tabela 2) e prensados a 120 °C por 30 min (utilizando 1 tonelada em molde de 10 e 15 mm de diâmetro). Também foram testados outros parâmetros de prensagem nas temperaturas de 80 °C e 100 °C. Nessas temperaturas mais baixas obteve-se pastilhas frágeis, já as prensadas em 120 °C mostraram um bom processamento e assim foram submetidas a próxima etapa. Após a etapa de prensagem (Figura 13), foram obtidos monólitos verdes, que seguiram para pirólise com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹ até 450 °C (tempo de permanência de 2 horas) e finalizando a pirólise até 1000, 1200 e 1400 °C (tempo de permanência de 2 horas) em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) em forno tubular.

Tabela 2 - Misturas de polímeros para moldagem por prensagem a quente.

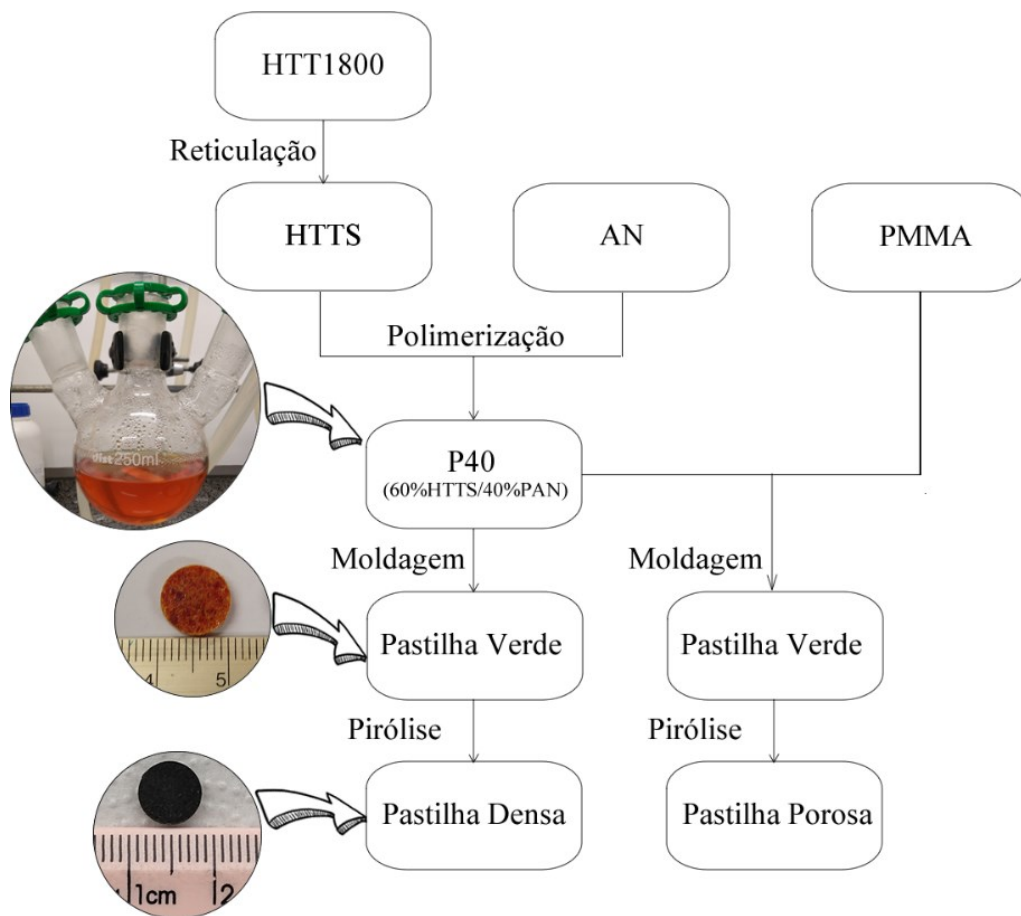
P40	PMMA 350 nm	PMMA 20 μm
100%	-	-
90%	10%	-
	-	10%
80%	10%	10%
	20%	-
	-	20%
70%	30%	-
	10%	20%
60%	30%	10%
	20%	20%
50%	50%	-
	25%	25%
	10%	40%
	20%	30%
	30%	20%
40%	60%	-
	10%	50%
	20%	40%
30%	70%	-
	60%	10%
	50%	20%

Figura 13 - Moldagem por pressão uniaxial.



Na Figura 14 encontram-se os passos utilizados para a obtenção dos monólitos densos e porosos deste trabalho.

Figura 14 - Representação do processo de obtenção do polímero P40 e posteriores processos de prensagem e pirólise para obtenção de monólitos porosos e densos.



3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para observar para identificar os grupamentos químicos presentes nos materiais sintetizados. As análises foram medidas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.4.2 Análise termogravimétrica

Realizou-se análise termogravimétrica (TGA) para investigar o processo de degradação térmica e o comportamento da amostra em diferentes temperaturas de pirólise. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com vazão de 60 ml/minuto. As amostras foram aquecidas até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto. A quantidade de amostra utilizada para análise foi de aproximadamente 10 mg. Os testes de oxidação foram realizados nas mesmas condições, porém conduzidos em ar sintético. As análises termogravimétricas foram realizadas no STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) com cadinho de Alumina em atmosfera de N₂ com pureza de 99.999%, que fica localizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização, do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.6.3 Análise de difração de raios-x

A análise de difração de raios-x (DRX) foi realizada para obtenção das fases cristalinas das cerâmicas. As amostras foram maceradas e analisadas em um Rigaku MiniFlex600 para identificação da cristalinidade. A velocidade de análise foi 10 °.min⁻¹, utilizando *step size* de 0,01° e ângulo entre 10 e 120°. As análises foram no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-metro), do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.6.4. Microscopia eletrônica de varredura

Para verificar informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual baseia-se na emissão de elétrons que incidem na superfície da amostra e interagem com os átomos desta amostra. As amostras analisadas foram presas em *stubs* por fita de carbono e recobertas com ouro para assegurar a condutividade para a análise não danificar as amostras. As imagens

foram feitas no microscópio JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope no Laboratório De Caracterização Microestrutural (LCME) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.6.5 Espectroscopia de Raman

A identificação das fases de carbono presentes foi realizada através da análise de Raman. Todos os estudos de Espectroscopia de Raman, foram realizados a temperatura ambiente, utilizou-se o espectrômetro Raman Renishaw 2000 situado no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A fonte de radiação utilizada foi um laser que fornece um comprimento de onda de 514,5 nm, sendo o feixe focalizado sobre a amostra por meio de uma lente objetiva de um microscópio óptico.

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, usando um microscópio modelo JEM-1011. As amostras foram maceradas e suspensas em Etanol 99,8% (Sigma Aldrich) e depositado uma gota sob o *grid* de Cu. Após, deixou-se secar em temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente.

3.6.7 Técnica de picnometria

A massa específica real foi determinada no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela técnica de picnometria em gás hélio, utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos com o uso do equipamento Accu Pyc II 1340 da Micromeritics. A utilização dessa técnica proporciona boa precisão nos resultados, visto que o gás Hélio penetra nos poros da matriz vegetal devido a sua baixa tensão superficial sem alterar suas características, determinando o volume verdadeiro de um sólido, por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Normalmente, é utilizado o gás hélio por ser inerte, além de penetrar facilmente nos poros da amostra devido ao pequeno tamanho dos seus átomos (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: a

câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão). Antes do início da análise, a amostra colocada na respectiva câmara é sujeita a um processo de degaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e umidade que eventualmente possa conter. Depois que todo o sistema é levado à pressão atmosférica, a câmara de expansão é isolada pelo fechamento da válvula de expansão (operação realizada automaticamente pelo equipamento) e a câmara que contém a amostra é pressurizada até uma pressão P_1 . Em seguida, a válvula de expansão é aberta (operação também realizada automaticamente pelo equipamento) e, conseqüentemente, ocorre uma redução de pressão para P_2 . Admitindo comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da Equação 1 (SMITH, 1996).

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (1)$$

Onde V_a é o volume da câmara da amostra; V_e é volume da câmara de expansão e V_s é volume do sólido. A principal vantagem deste método está na sua capacidade para medir apenas o volume da amostra descontando o volume de todos os poros. A partir da determinação do volume do sólido pode-se determinar a sua densidade real, sendo esse resultado calculado pelo software do equipamento.

Para realizar as investigações quanto as propriedades de porosidade do monólito, foi utilizada a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_T} \quad (2)$$

Onde ρ_A é a densidade aparente e o ρ_T é a densidade real do material de SiCN utilizado. O valor de densidade aparente, foi obtido a partir da medição das dimensões da peça (RIBEIRO *et al.*, 2022).

3.6.8 Nanoindentação

Os dados relativos à dureza das amostras, tanto em amostras pirolisadas a 1000 °C e a 1400 °C foram obtidos através da utilização do nanoindentador (modelo UNAT da ASMEC) que faz parte do Complexo de Laboratório Multiusuários (C-LabMu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Na nanoindentação é possível atuar com cargas na ordem de microNewtons, o que se torna indispensável para evitar a formação de trincas nos materiais frágeis. A nanoindentação emprega o penetrador Berkovich, que corresponde a uma pirâmide de base triangular. Este indentador é preferido em relação ao de Vickers devido imperfeições que existem entre os quatros lados da ponta Vickers que deveriam terminar em um ponto único. A dureza é obtida

pela relação da carga aplicada (P) com a área de contato projetada (A).

$$H_V = \frac{P}{A} = \frac{P_{max}}{24,5h^2} \quad (3)$$

onde A é a área da impressão residual e h é a profundidade desta impressão (MICHEL, 1998).

3.6.9. Método das quatro pontas de prova

Utilizou-se o método das quatro pontas de prova para a determinação da resistividade elétrica DC de condutores metálicos e semicondutores, este método é o utilizado nas suas mais diversas geometrias (amostras cilíndricas, paralelepípedos, etc.) ou arranjos substrato/amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou isolante). É um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores (ASTM, 1999).

Neste método, as pontas de prova que monitoram a corrente e a tensão são, idealmente, contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras. Este método é o mais indicado para medidas de baixos valores de resistência elétrica, no qual a resistência dos terminais é anulada, pelo fato da medida de corrente e de tensão serem feitas em terminais independentes. Usualmente, as medidas de quatro pontas de prova são feitas em corrente contínua (DC) ou em frequências ac muito baixas. As medidas ac minimizam efeitos de aquecimento por efeito Joule da amostra (GIROTTI; SANTOS, 2002; OKA, 2000).

As análises foram no Laboratório de materiais elétricos (LaMatE), do Departamento de Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os avanços tecnológicos houve a necessidade e a emergente descoberta de novos materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Os compostos silazanos são muito utilizados para obter cerâmicas do tipo SiCN, que apresentam propriedades estruturais interessantes para utilização em alta temperatura e ambiente oxidativo (KROKE *et al.*, 2000).

A PAN (polímero da AN) é um polímero orgânico semi-cristalino, sendo amplamente utilizado com precursor de carbono. Apesar de ambos os materiais serem muito utilizados em diversos setores tecnológicos, estes materiais sozinhos não possuem todas as características necessárias para atender as novas demandas, o que levou a possibilidade de criar um composto híbrido, que constituísse as características necessárias que antes se encontravam em compostos distintos. Com a combinação adequada dos componentes, os estudos têm levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, não encontradas antes em uma única substância.

4.1. MONÓLITOS PRODUZIDOS POR PRENSAGEM A QUENTE






Neste trabalho foram confeccionadas ao todo 101 monólitos, das quais 75 porosos e 26 densos. Na Figura 15 são alguns dos monólitos produzidos, evidenciando sua conformação ou não, de acordo com a temperatura e tempo de prensagem.

Assim, várias hipóteses podem ser relacionadas aos monólitos com falhas ou que não foram possíveis de manter seu formato após a pirólise:

- (i) A quantidade de polímero híbrido aumentou consideravelmente, o que leva a uma maior liberação de compostos voláteis durante a pirólise, formando bolhas, rachaduras, fissuras, ou até destruindo a peça cerâmica.
- (ii) A formação de bolhas/falhas durante a prensagem a quente no monólito verde, devido à evaporação de oligômeros de baixo peso molecular, gases dissolvidos e/ou dissociação de grupos terminais fracamente ligados (JANAKIRAMAN; ALDINGER, 2009) .
- (iii) Devido a uma menor reticulação submetida ao polímero híbrido, principalmente em temperatura de prensagem inferior à um para extração do solvente precursor.

(v) Outra razão possível é que com uma taxa de aquecimento rápida, pode ter induzido gradientes térmicos significativos em toda a espessura da amostra, causando má formação dos monólitos após prensagem a quente.

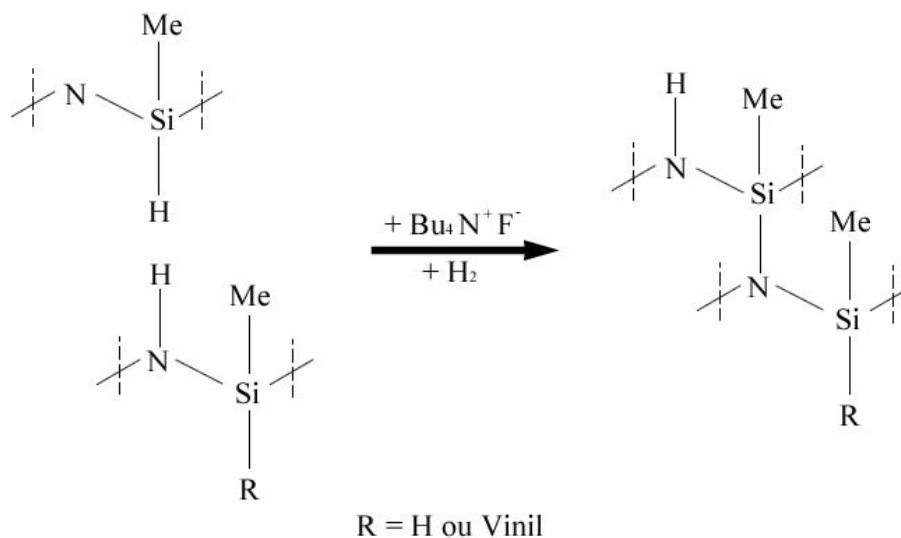
Figura 15 - Pastilhas cerâmicas produzidas a partir do híbrido P40.

P40	PMMA (350 nm)	PMMA (20 µm)	Cerâmica
80%	-	20%	
75%	-	25%	
100%	-	-	
50%	30%	20%	
60%	20%	20%	

4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

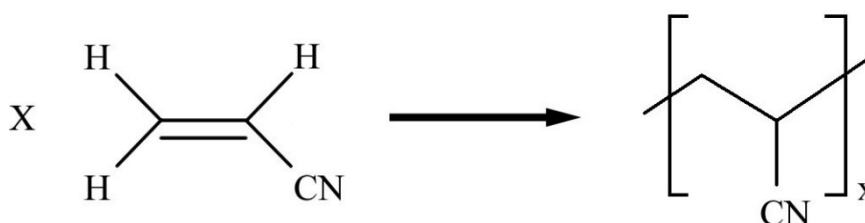
Para a obtenção do polímero híbrido de carbonitreto de silício rico em carbono a partir de precursor oligossilazano (HTT1800) e acrilonitrila (AN), primeiro foi realizada a conversão de HTT em HTTS pela reticulação da molécula deste silazano por desidrogenação (FLORES et al., 2013). Esta reação ocorre nos silazanos com o auxílio do TBAF. O TBAF é empregado como catalisador da reação de reticulação envolvendo grupos funcionais Si-H e N-H, que são menos reativos em comparação com o grupo Si-vinil, assim as reações catalisadas com o TBAF permitem a formação de novas ligações Si-N com a liberação de hidrogênio gasoso, como demonstra a Figura 16. A obtenção de HTTS, ou seja, do precursor cerâmico sólido, teve como objetivo viabilizar as etapas de processamento futuras, como a moldagem.

Figura 16 - Reticulação do HTT1800.



A reação que dá origem ao polímero híbrido utiliza o HTTS que irá reagir na polimerização da acrilonitrila em solução via radicais livres (Figura 17), resultando em um precursor cerâmico com maior processabilidade, além de suprimir a destilação de fragmentos oligoméricos durante o regime de pirólise.

Figura 17 - Reação de polimerização de acrilonitrila.



A reação de formação deste polímero híbrido foi modificada, tendo como base trabalhos anteriores do grupo Ribeiro e colaboradores (2017). Dessa maneira, observou-se que a polimerização da acrilonitrila pura segue o comportamento esperado de polimerização radicalar, o rendimento da reação era aferido por gravimetria. Com alta conversão após 300 minutos de reação. A conversão de acrilonitrila em sistemas híbridos parece ser influenciada pela presença de silazano, com uma rota ainda não bem estabelecida. Para averiguar a formação de um polímero híbrido, a polimerização de PAN no polímero híbrido, entre demais

especificidades foram realizadas análises que serão descritas nos próximos itens.

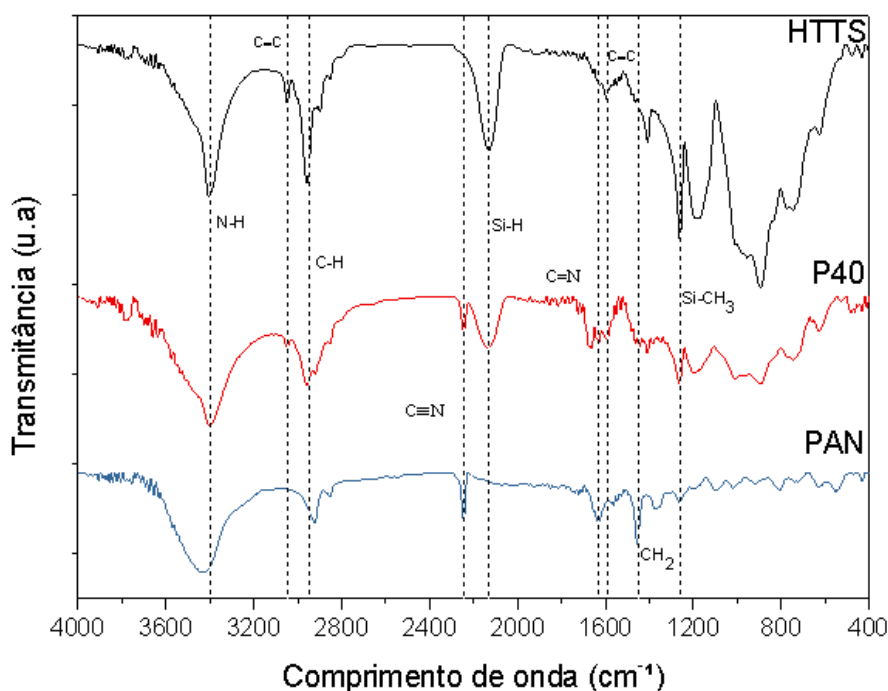
4.3. IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPAMENTOS QUÍMICOS

Para identificar os grupamentos químicos presentes nos compostos puros (PAN e HTTS) e do material híbrido sintetizado, foi empregada a análise de FTIR. Na Figura 18, as bandas características relativas aos grupos químicos identificados estão destacadas nos espectros. No HTTS encontram-se as bandas características como: a ligação N-H com banda em 3400 cm^{-1} ; em 2950 cm^{-1} há sinal correspondente ao estiramento da ligação C-H, em 2130 cm^{-1} referente à ligação Si-H, a ligação dupla C=C é evidenciada pelo sinal em 1595 cm^{-1} , por fim, e banda em 1260 cm^{-1} correspondente às ligações Si-CH₃.

No FTIR da PAN observam-se as ligações C-H em 2930 cm^{-1} , as ligações CH₂ em 1450 cm^{-1} e C≡N, que é característica da PAN, em 2250 cm^{-1} .

Quando os espectros são comparados, observa-se que o melhor polímero obtido com relação a processabilidade (P40) apresenta uma mistura entre as bandas características de cada polímero puro, onde confirma-se a presença de PAN, pela vibração de CN em aproximadamente 2250 cm^{-1} .

Figura 18 - Espectros de FTIR dos polímeros HTTS, PAN e híbrido P40.

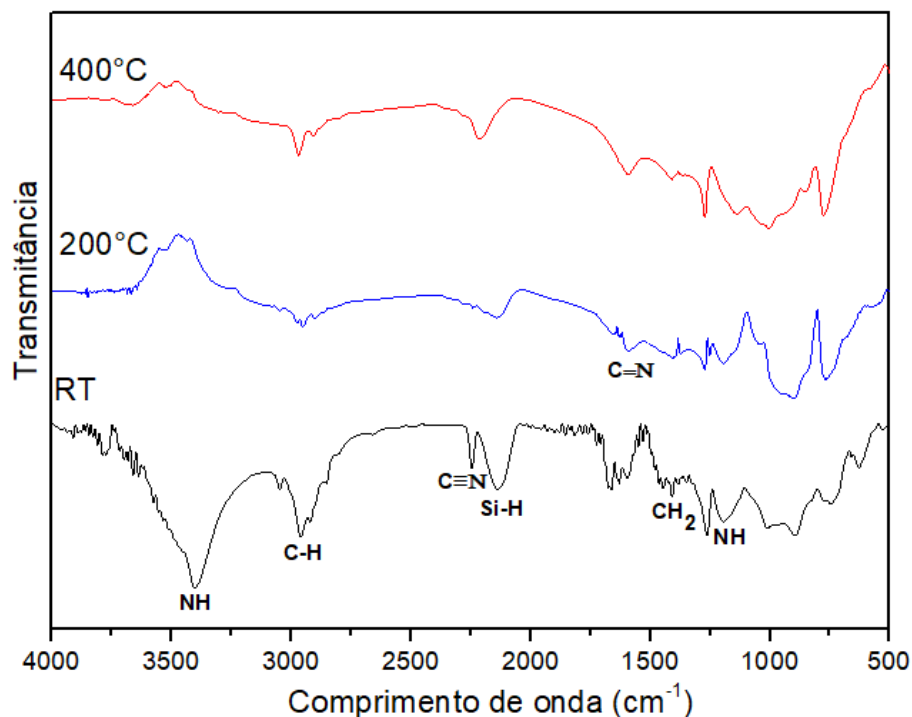


Considerando que o HTTS possui dupla vinílica assim como a AN, existe a possibilidade de reação de copolimerização entre os dois compostos, apesar da amostra de P40 apresentar sinais da dupla ligação do silazano com bandas em 1595 e 3050 cm^{-1} . Isso não exclui o fato de que só uma parte do HTTS tenha reagido, mas outras técnicas precisam ser empregadas para confirmar tais reações.

Ribeiro e colaboradores (2017), quando sintetizaram polímero semelhante, porém utilizando HTT1800 ao invés de HTTS na obtenção de polímero híbrido, apontaram a possibilidade de ligação cruzada entre os compostos, com o grupo Si-H do HTT1800 e os grupamentos funcionais de nitrogênio da PAN. Embora seja possível essa reação, devido aos grupamentos Si-H que não foram esgotados durante a desidrogenação para produção de HTTS, é bastante difícil avaliar a formação desta ligação por FTIR devido à baixa resolução obtida nos espectros. No entanto, nota-se o surgimento da banda referente a C=N em 1640 cm^{-1} e diminuição da banda de C≡N na amostra P40, tais fatores podem indicar uma reação de hidrossililação do grupo Si-H do HTTS com C≡N da PAN.

Para avaliar as reações ocorridas com o aumento de temperatura do híbrido P40, foram realizadas análises de FTIR dos produtos intermediários da pirólise apresentados na Figura 19. Com o aumento da temperatura, observou-se a redução dos grupos Si-H e N-H devido às reações de hidrossililação, acoplamento por desidrogenação e transaminação. Assim como a reação de polimerização vinílica que culminou na diminuição do grupo CH_2 , bem como o desaparecimento dos grupos C-H no espectro, o que indica a liberação dos hidrocarbonetos.

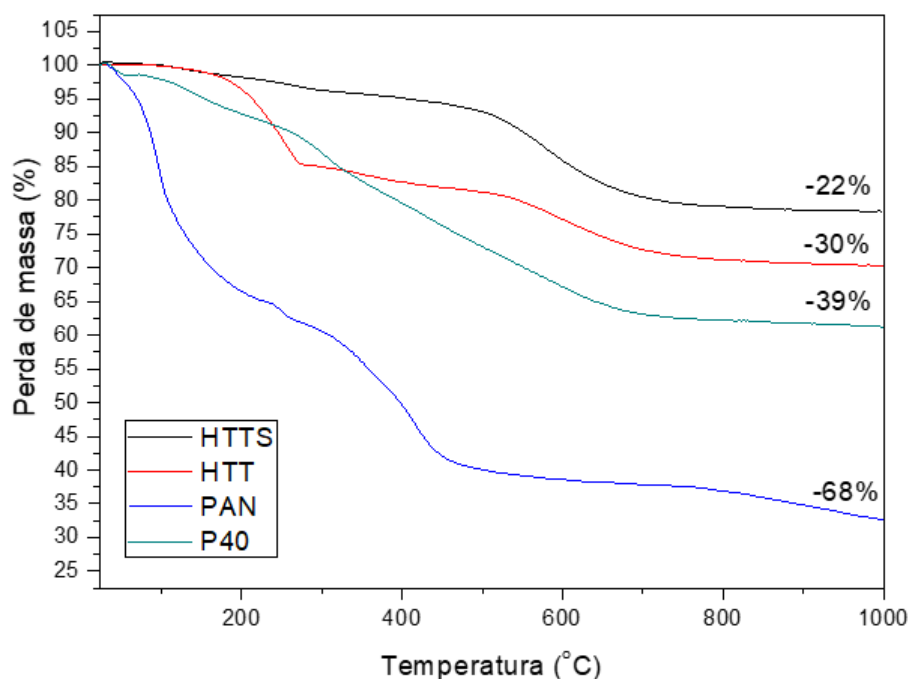
Figura 19 - Espectros de FTIR do híbrido P40 em temperatura ambiente (RT), 200 °C e 400 °C.



4.4. DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A análise termogravimétrica foi realizada para investigar o processo de degradação térmica da amostra do polímero híbrido formado, bem como dos materiais de partida para sua elaboração. Na Figura 20 encontram-se as curvas de degradação, onde é possível observar que o HTTS se mostrou termicamente estável até 500 °C, com uma perda de massa de 22 % até 1000 °C. A menor perda de massa do HTTS em relação ao HTT1800 indica que houve reticulação, conforme evidenciado pelo FTIR, o que elevou o rendimento cerâmico do material.

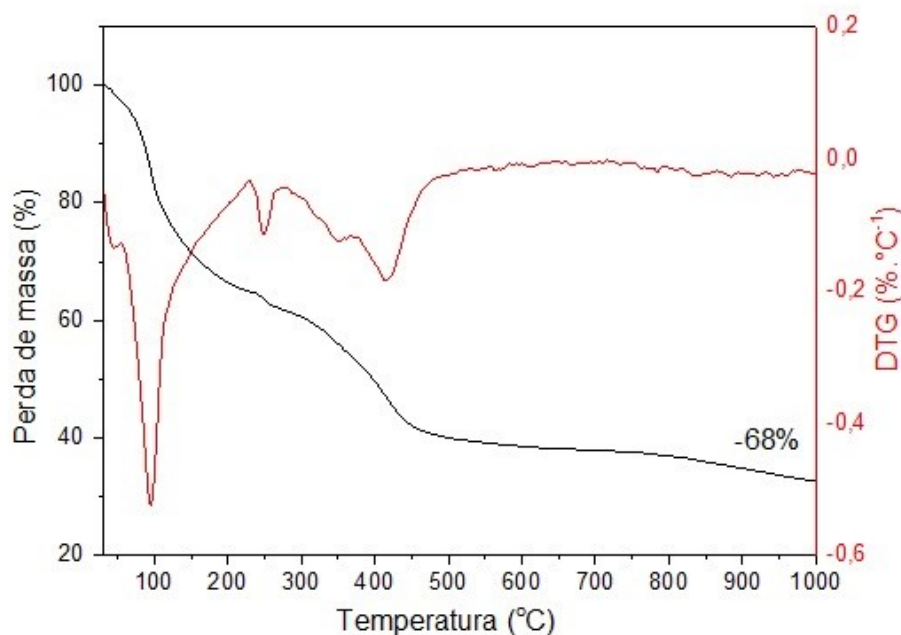
Figura 20 - Análise termogravimétrica das amostras de HTTS, HTT1800, PAN e P40 em N₂.



Considerando a perda de massa dos compostos puros, a perda de massa para o híbrido P40 seria, teoricamente, de 40,4 %. A análise de TGA em N₂, evidenciou uma perda de massa de 39 % para P40. Dessa forma, embora os resultados de perda de massa não forneçam evidências de que reações entre os polímeros tenham ocorrido durante a pirólise, a reação de reticulação entre HTTS e PAN não pode ser excluída. Ainda, acima de 800 °C, a amostra de P40 não apresentou nenhuma perda de massa significativa, sugerindo que a transformação polímero-cerâmica estava concluída. Este fenômeno não é observado para a PAN pura, devido à liberação de nitrogênio e hidrogênio resultante de reações de condensação das estruturas heterocíclicas formadas, que ocorrem nesta faixa de temperatura (GRASSIE; MCGUCHAN, 1970). Uma hipótese para a P40 não ter perda de massa acima de 800 °C pode ser atribuída a ligação Si-N, não liberando nitrogênio, como na PAN pura.

Na Figura 21 é apresentada a análise termogravimétrica do PAN até 1000 °C, sob atmosfera de N₂, com as curvas de perda de massa (em preto) e derivada da perda de massa (em vermelho, DTG).

Figura 21 - Análise termogravimétrica do PAN até 1000 °C, sob atmosfera N₂.



De acordo com a literatura, nenhuma reação de degradação é esperada para PAN abaixo de 200 °C, dessa forma o que deve estar sendo liberado antes dessa temperatura é solvente que não foi totalmente extraído na reação. O DMF possui ponto de ebulição de 153 °C e é difícil de ser totalmente eliminado durante a extração.

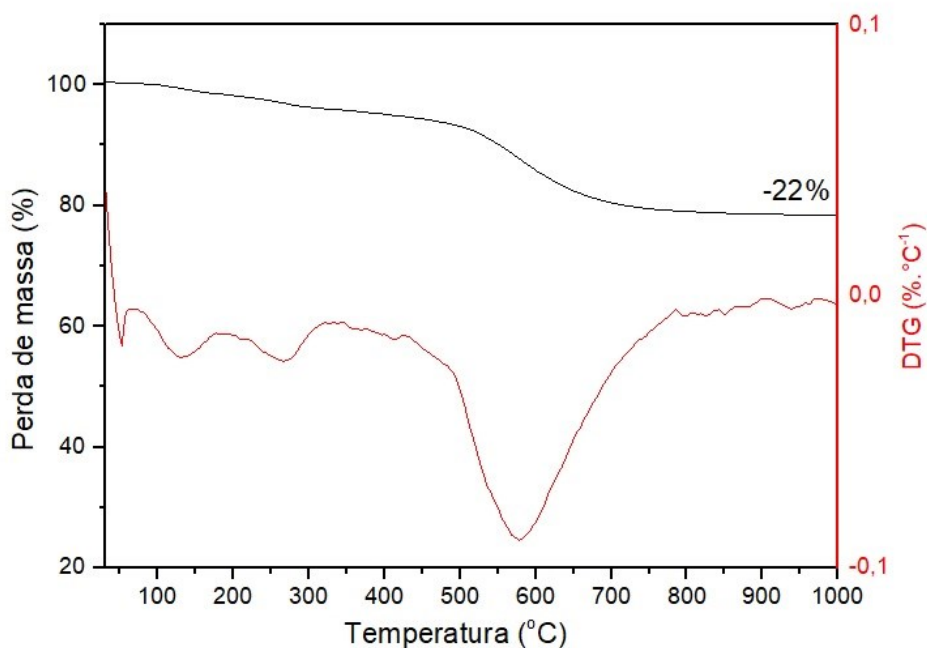
A partir de 200 °C começa a ocorrer a reação de ciclização, que converte a cadeia polimérica linear da PAN em uma estrutura cíclica. Com a quebra das cadeias, grupos terminais como NH₃ e HCN são eliminados entre 200 °C a 400 °C. Já acima de 400 °C ocorre a quebra da ligação carbono-carbono e são liberados hidrocarbonetos que não foram ciclizados, principalmente CH₄ (SURIANARAYANAN; VIJAYARAGHAVAN; RAGHAVAN, 1998), como mostra a Figura 22.

Figura 22 - Mecanismo proposto para o processo de estabilização da PAN em atmosfera N₂.



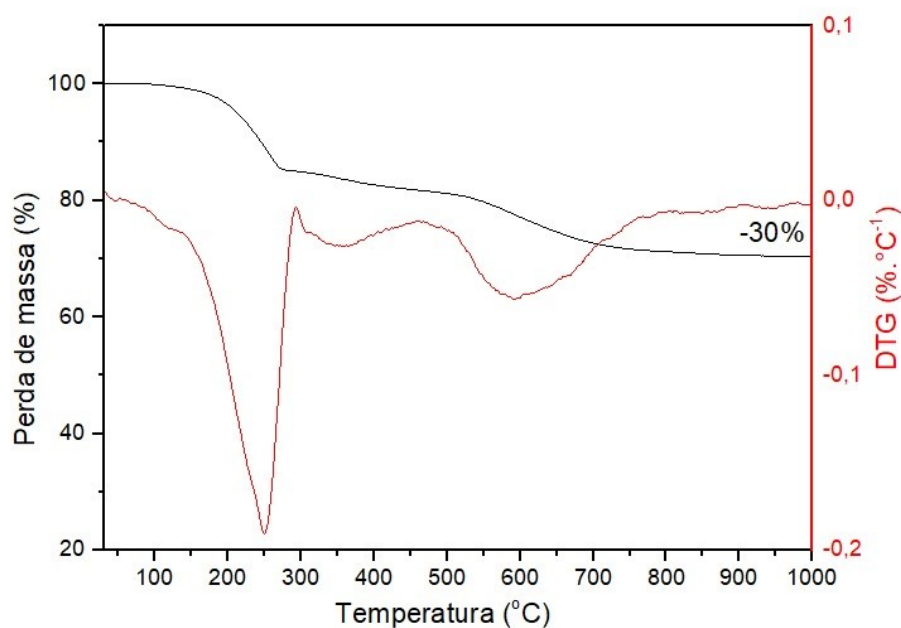
Na sequência, a Figura 23 apresenta a análise termogravimétrica do HTTS até 1000 °C, sob atmosfera N₂, com as curvas de perda de massa.

Figura 23 - Análise termogravimétrica HTTS até 1000 °C sob atmosfera N₂.



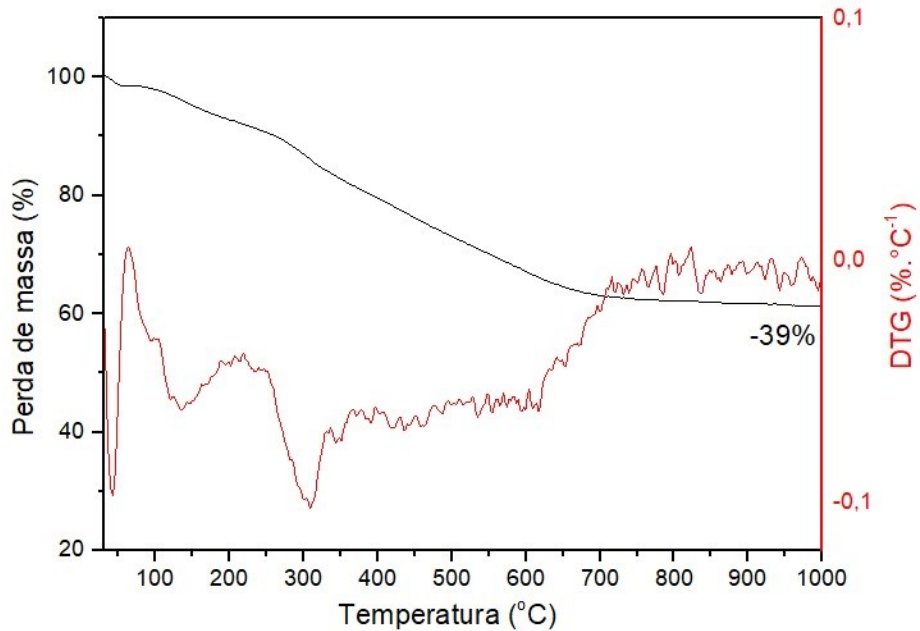
O HTTS, como já explicado no decorrer deste trabalho, é derivado da reação de reticulação do precursor cerâmico HTT1800 utilizando catalisador TBAF para fazer o acoplamento por desidrogenação dos grupos funcionais Si-H e N-H. Durante a primeira etapa da pirólise, entre 200 e 400 °C, os oligômeros que não sofrem reticulação são eliminados fazendo com que o polímero tenha perda de massa nessa região. Entre 250 °C e 500 °C a amônia é eliminada das reações de transaminação, como já citado por Flores e colaboradores (2013).

A análise termogravimétrica do HTT1800 até 1000 °C sob atmosfera N₂ é demonstrada na Figura 24.

Figura 24 - Análise termogravimétrica HTT1800 até 1000 °C sob atmosfera N₂.

A degradação do HTT1800 ocorre em três etapas diferentes, a primeira etapa, com pico de DTG de maior intensidade é atribuída à evaporação dos oligômeros. Já na segunda etapa, que ocorre entre 250 °C e 500 °C, a NH₃ é liberada. Na última etapa, acima de 500 °C ocorre a degradação com liberação de CH₄ que não foi reticulado (GÜNTNER *et al.*, 2012).

Observa-se, na Figura 25, a análise termogravimétrica do polímero P40 até 1000 °C sob atmosfera N₂.

Figura 25 - Análise termogravimétrica P40 até 1000 °C sob atmosfera N₂.

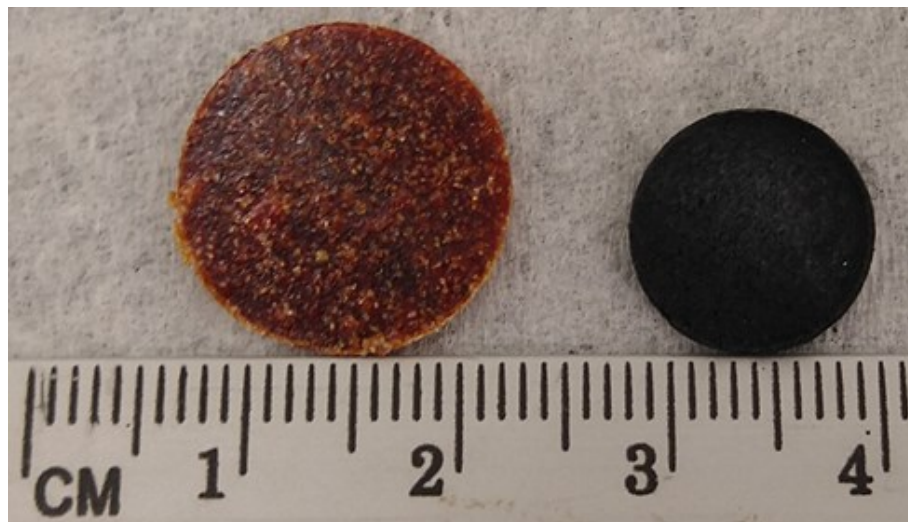
Assim, no híbrido P40 também ocorreu perda de massa devido a degradação de oligômeros voláteis que não foram reticulados na mistura. Acima de 200 °C tanto silazanos quanto a PAN liberam NH₃, silazanos através das reações de transaminação e a PAN através das reações de ciclização. O metano também é liberado tanto nos silazanos como na degradação da PAN, assim liberando hidrocarbonetos que não foram reticulados. A mudança de polímero para cerâmica SiCN ocorre pela degradação de substituintes orgânicos, caracterizada principalmente pela liberação de CH₄ (FLORES *et al.*, 2013; GRASSIE; MCGUCHAN, 1971).

4.5. MOLDAGEM DE MONÓLITOS CERÂMICOS

Neste item será analisado o método de produção de monólitos cerâmicos densos e porosos por prensagem a quente (obtenção dos corpos verdes) com subsequente pirólise nas temperaturas de 1000 °C e 1400 °C em atmosfera de nitrogênio.

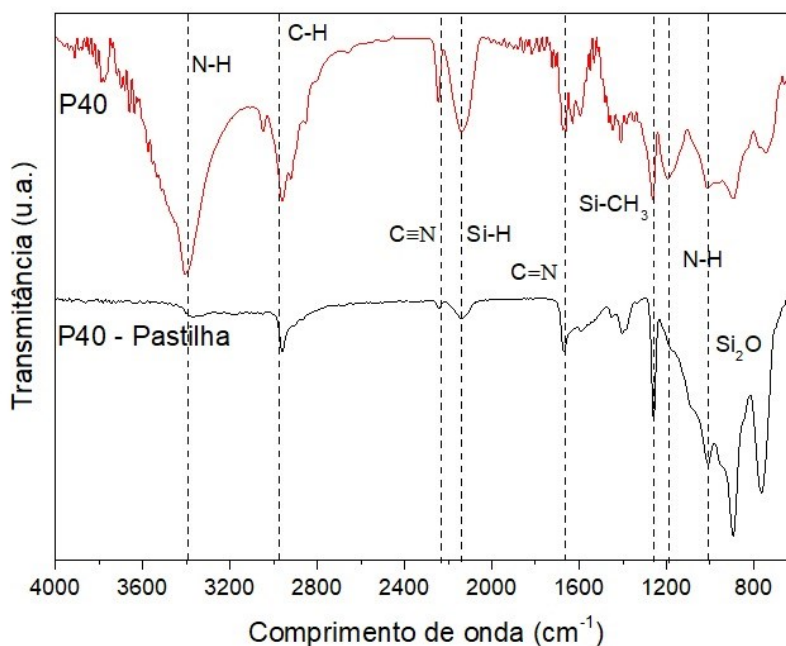
Na Figura 26, encontra-se a fotografia do monólito produzido a partir da mistura de P40 e PMMA (1:1) antes e após pirólise a 1000 °C. Os monólitos com essa composição apresentaram uma retração volumétrica média de 57,5 % com desvio padrão amostral de 3,2 %. Essa retração se deve a decomposição de oligômeros e outros compostos quando submetidos a temperatura de pirólise.

Figura 26 - Pastilha de P40 e PMMA (1:1) antes e depois da pirólise.



Na Figura 27, pode-se observar os espectros de FTIR da P40 antes e depois da prensagem (sem agente de sacrifício PMMA).

Figura 27 - Espectros de FTIR do híbrido P40 antes e depois da prensagem.



Verificou-se, a partir do comparativo dos espectros de FTIR da amostra P40 que, após o processo de moldagem, o pico referente às ligações N-H diminui. A diminuição desse pico, somando o aumento do pico Si_2O , pode ocorrer pela reação do oxigênio com a amostra. Essa reação acontece devido ao processo de moldagem não ocorrer em um ambiente de atmosfera controlada, aumentando a formação de ligações Si-O-Si.

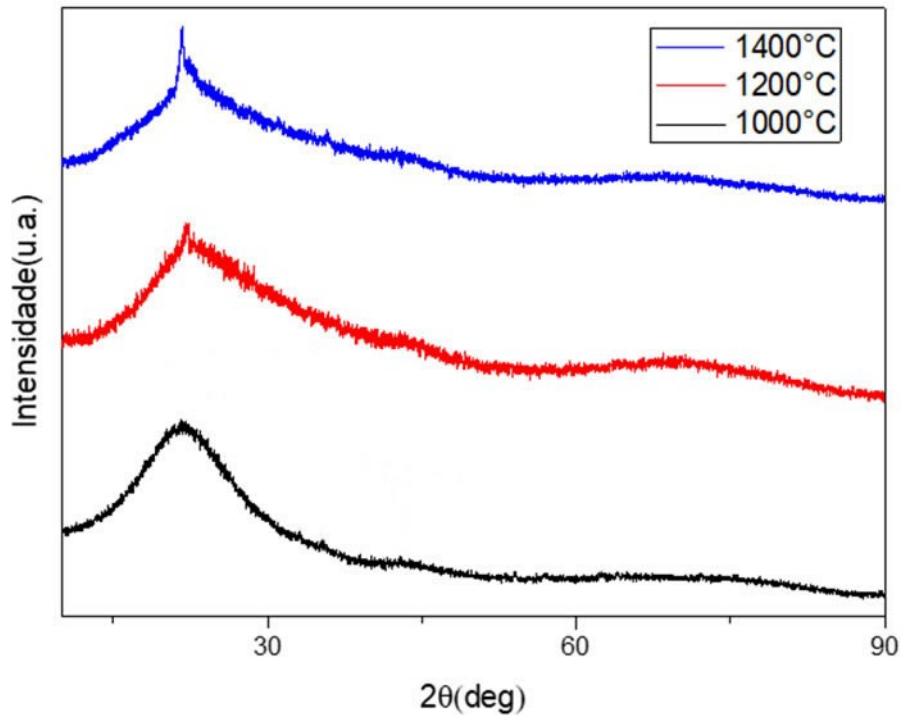
Após a pirólise, quando o polímero se torna cerâmica, o fato de ter ligações Si_2O leva a formação de sílica, o que é evidenciado na sua cristalização quando exposto a temperaturas maiores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ser comprovado na Figura 28 da análise de DRX.

Observando as análises de DRX, pode-se constatar que até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a cerâmica encontra-se em um estado amorfo. A partir de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a cristalização do dióxido de silício acontece, sendo ainda mais evidente quando a temperatura de pirólise atinge $1400\text{ }^\circ\text{C}$. A formação de sílica ocorre devido a contaminação com o oxigênio durante o processo de manuseio na moldagem do polímero. Para evitar tal contaminação, o indicado seria o uso de uma *glovebox* com controle atmosférico durante todo o processo de manuseio do polímero P40.

Apesar do processo de cristalização não ser interessante para o presente estudo, pois a formação de sílica não é vantajosa, pode-se observar que não houve a cristalização de nitreto de silício até temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, não se observar outras fases cerâmicas, é porque elas são amorfas. Conforme é reportado na literatura, a cristalização de outras fases cerâmicas baseadas

em silício só ocorrem em temperaturas mais elevadas. Comportamento que é esperado de uma cerâmica de SiCN assim como foi diagnosticado por Iwamoto e colaboradores (2001) onde a cristalização de nitreto de silício ocorreu acima de 1400 °C.

Figura 28 - DRX do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C.

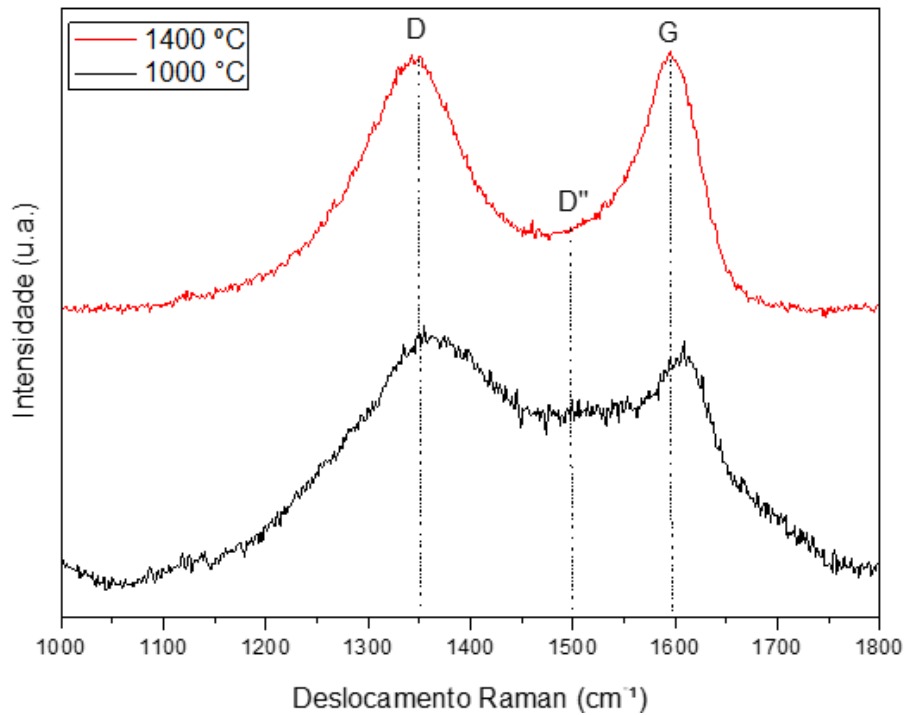


4.6. CARACTERIZAÇÃO DO MONÓLITO CERÂMICO

4.6.1. Espectroscopia de Raman

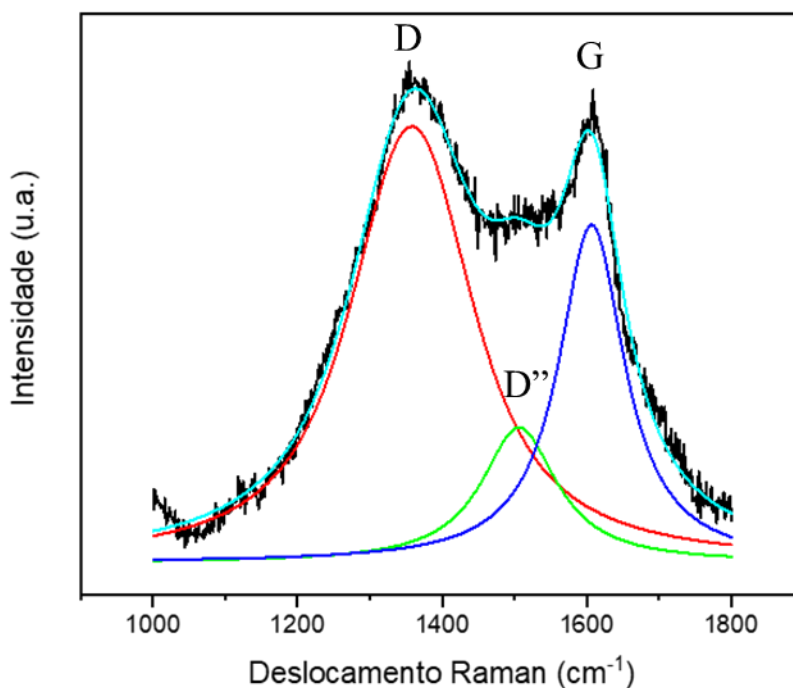
Os espectros Raman da amostra P40 nas temperaturas de 1000 e 1400 °C (Figura 29), demonstram a presença da banda que relaciona a ligação C-C próprias em materiais grafiticos, sendo comum a todos os sistemas de carbono sp^2 , chamada banda G. Materiais à base de carbono desordenados ou nanoestruturados (que podem conter também alguns quantidade de hibridização sp^3) exibem uma banda adicional que se refere aos átomos sp^2 de carbono dentro de anéis (banda D) (KAUR; RIEDEL; IONESCU, 2014).

Figura 29 - Imagem de espectroscopia de Raman do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C e 1400 °C.



Além disso, outro pico menor também pode ser observado na amostra a 1000 °C, após a deconvolução e ajuste dos picos utilizando a função Voigt no software Origin (Figura 30). Tal pico (em verde no gráfico), encontra-se em aproximadamente 1506 cm^{-1} e é relativo à banda D'', indicando a existência de carbono amorfo na amostra.

Figura 30 - Deconvolução Raman do híbrido P40 após pirólise em 1000 °C.



Na Tabela 3, encontram-se as posições de pico após o ajuste das curvas, os valores de FWHM e a razão de intensidade I_D/I_G , esta que tem sido amplamente utilizada para comparar a quantidade de defeitos em amostras gráficas. Dessa forma, as intensidades foram calculadas a partir das integrais dos picos das bandas D e G para as amostras em 1000 e 1400 °C. Esta análise é baseada na razão entre as intensidades, pois as intensidades absolutas de Raman são difíceis de serem medidas.

Logo, os resultados de I_D/I_G demonstram que o aumento da temperatura leva à diminuição da desordem do sistema, o que proporciona o entendimento de que há também um aumento na hibridização sp^3 (carbono ordenado).

Tabela 3 - Posições dos picos.

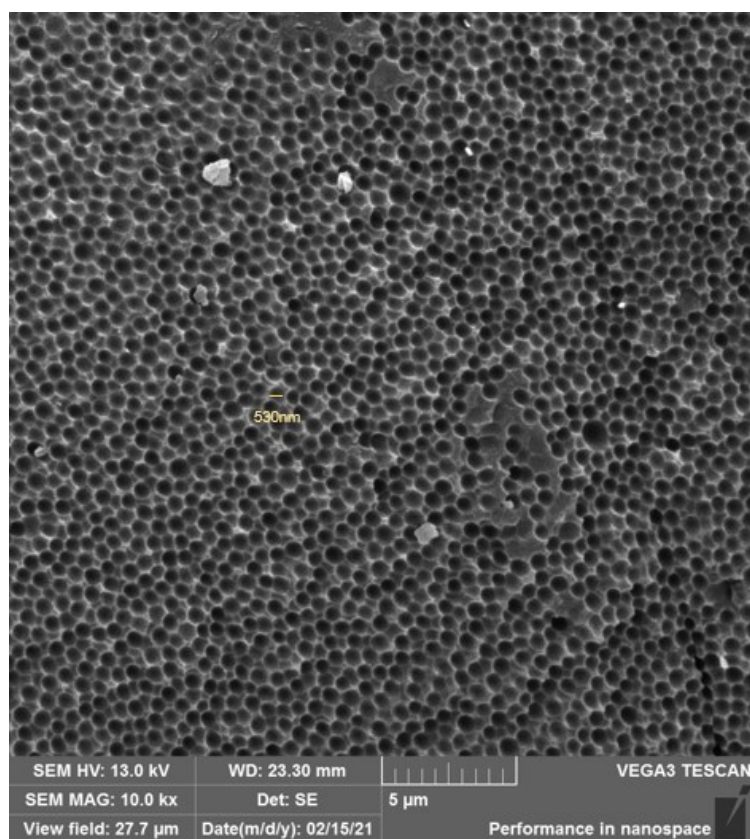
Temperatura de Pirólise (°C)	1000	1400
Posição Pico G (cm ⁻¹)	1358	1347
Posição Pico D (cm ⁻¹)	1606	1587
FWHM Pico G	169,74	164,84
FWHM Pico D	110,78	92,13
I_D/I_G	2,22	2,11

Ainda, pode-se observar a diminuição no FWHM de ambos os picos D e G com o aumento da temperatura da amostra P40, que sugere que a fase de carbono livre (carbono amorfo) está grafitando (grafite nanocristalino). Tais resultados estão em consistência com o trabalho de Chen e colaboradores (2014), sobre a evolução estrutural induzida por tratamento térmico de cerâmica SiCN derivada de polissilazanos.

4.6.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura interna do monólito composto de 75 % em massa de P40 e 25 % de PMMA de 350 nm foi investigada por MEV (Figura 31), onde evidenciam-se poros padronizados com distribuição homogênea pela amostra. Tais poros apresentam tamanho de $530 \pm 0,07$ nm e estão abertos, o que pode ser associado a decomposição do agente de sacrifício PMMA. Importante salientar que poros abertos são essenciais para que uma cerâmica ter a função de suporte catalítico, por exemplo.

Figura 31 - Imagem de MEV da microestrutura interna da pastilha porosa cerâmica de 25% de PMMA de 350 nm e 75% de P40.



Em outro monólito poroso, com composição de 70 % de P40, 10 % de PMMA de 350 nm e 20 % de PMMA de 20 μm (Figura 32), a estrutura observada na superfície, por análise de MEV, reflete a diversidade de tamanhos dos diferentes agentes de sacrifício utilizados. O PMMA de 20 μm foi observado por MET (Figura 33), sendo possível encontrar diferentes tamanhos de PMMA na amostra analisada, o que também sugere que os poros obtidos na cerâmica, de tamanhos diversificados, correspondem com a predominância de PMMA de tamanhos $\sim 20 \mu\text{m}$ e interconexões devidas aos menores tamanhos de PMMA.

Figura 32 - Imagem de MEV da microestrutura externa do monólito poroso cerâmico de 10% de PMMA de 350 nm, 20% de PMMA de 20 μm e 70% de P40.

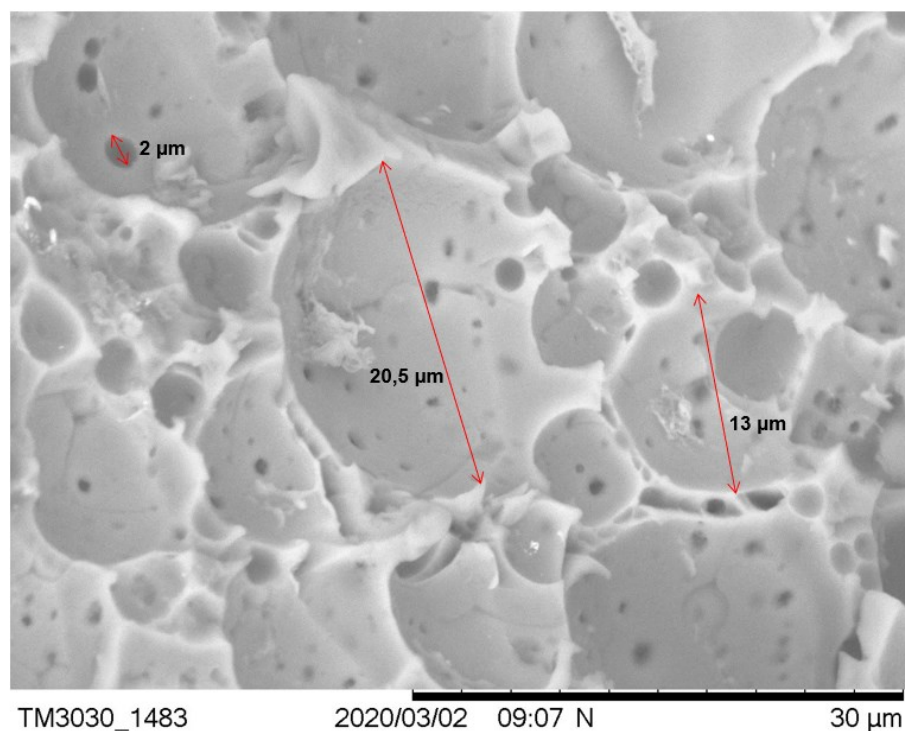
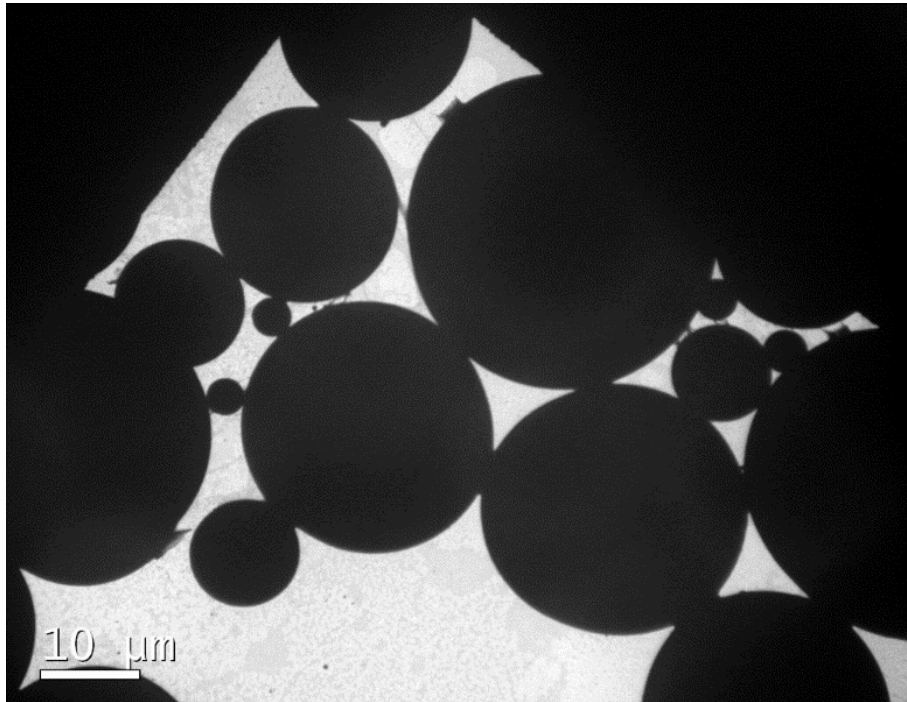
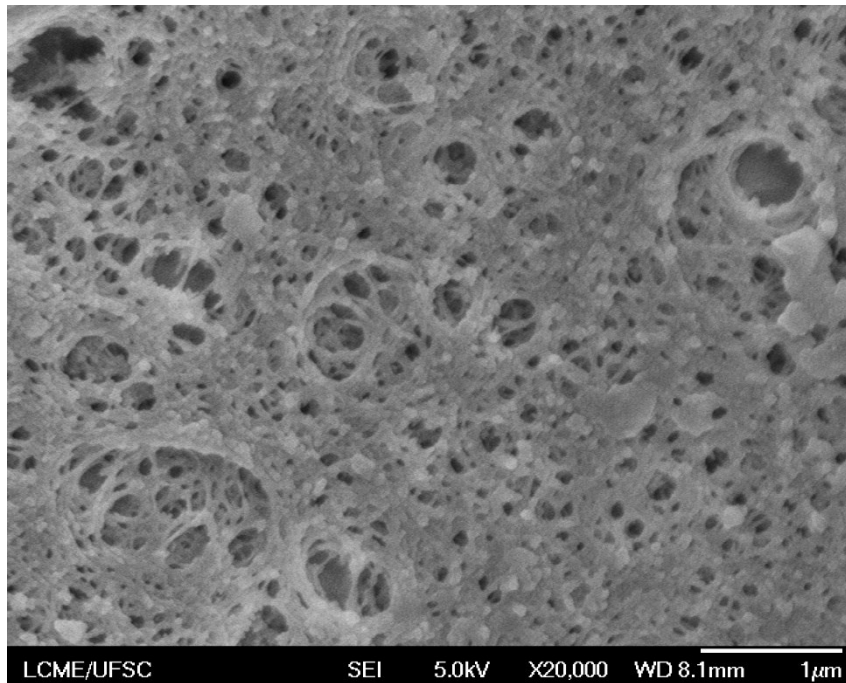


Figura 33 - Imagem do MET 100 do PMMA de 20 μm .



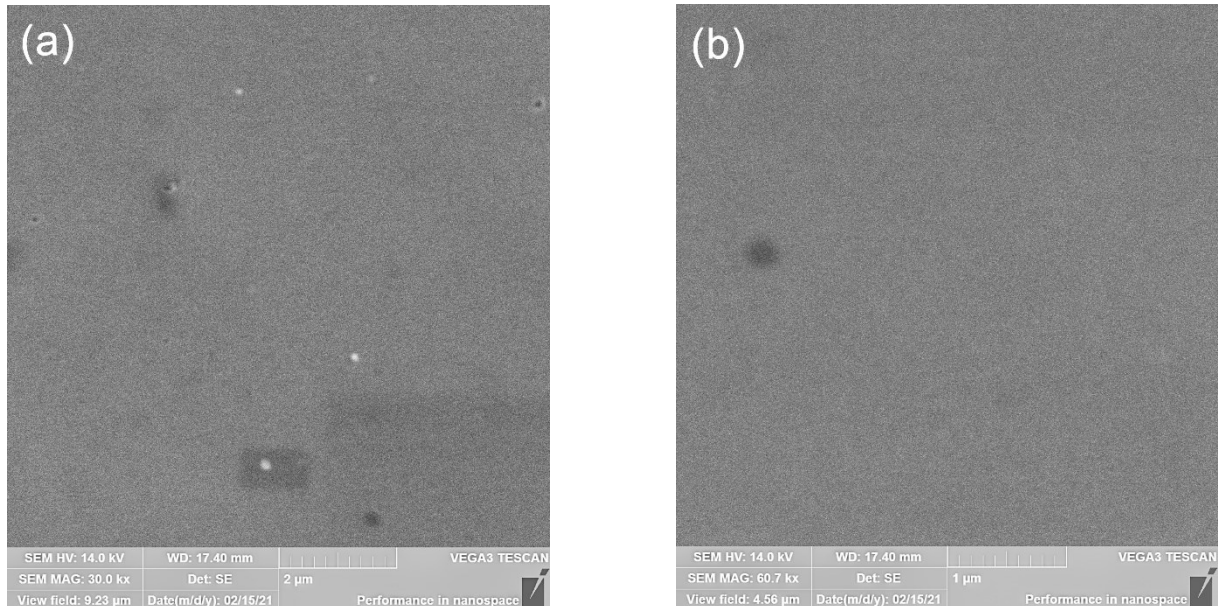
Ainda, outro monólito composto de 60 % de P40, 20 % de PMMA de 350 nm e 20 % de PMMA de 20 μm foi investigada por MEV-FEG (Figura 34). Dessa maneira, as imagens de MEV-FEG demonstram que a mistura de PMMAs de diferentes tamanhos com o composto P40, gera uma quantidade significativa de poros abertos e interconectados, como uma cerâmica celular. O tamanho e a forma dos poros, quando observados internamente no monólito, não foram precisamente semelhantes à das esferas cruas de PMMA, possivelmente devido ao processo de pirólise e a dinâmica da decomposição da matéria orgânica e liberação de voláteis.

Figura 34 - Imagem de MEV-FEG da microestrutura interna da pastilha cerâmica.



A confecção de monólitos densos (baixa porosidade) sem rachaduras também foi possível com o polímero P40 (Figura 35). A prensagem a quente é mais uma etapa onde o polímero passa pelo processo de reticulação evitando assim a evaporação de oligômeros de baixo peso molecular. O efeito da reticulação, gerado pela prensagem a quente, inibe a liberação descontrolada de gases que são um dos causadores de rachaduras indesejadas na produção de uma cerâmica densa, tornando este um procedimento eficaz como é visto nas fotografias de MEV.

Figura 35 - Imagens de MEV das microestruturas dos monólitos cerâmicas densas com aproximação de (a) 30000 e (b) 50000 vezes.



4.6.3. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos monólitos densos obtidos foram caracterizados pela técnica de nanoindentação. O resultado de dureza Vickers para uma força aplicada de 400 mN foi de $1,73 \pm 0,28$ GPa para o monólito após pirólise a 1400 °C. Para o monólito após 1000 °C, utilizando a mesma força, o resultado foi de $1,39 \pm 0,15$ GPa.

Dessa maneira, evidencia-se que o monólito pirolisado em 1400 °C tem um maior valor de dureza (H) quando comparada com os monólitos pirolisadas em 1000 °C. Esse resultado pode ser explicado devido à maior densificação das amostras em temperaturas mais elevadas, conforme pode ser constatado pelo cálculo de porosidade do material (análise de picnometria).

No entanto, estes valores são inferiores aos encontrados para monólitos de carbonitreto de silício. Em trabalho sobre nanoindentação de carbonitreto de silício amorfo, Galusek e autores (2001), observaram que a cerâmica SiCN é significativamente mais dura e rígida do que cerâmica de SiO₂. Segundo os autores, a dureza média de SiCN, medida a uma carga de 250 mN, foi de 13 ± 2 GPa (GALUSEK; RILEY; RIEDEL, 2001). Portanto, pode-se afirmar que menor valor para propriedade mecânica do monólito obtido pode ser relativa à presença de carbono livre e também de sílica nos materiais finais, como também observado por Balestrat

e colaboradores (2020). No entanto, tais valores podem ser modificados com o aumento de temperatura de pirólise para formação de SiCN, como relatado anteriormente.

4.6.4. Resistividade do monólito denso

A resistividade do monólito de P40 denso em diferentes temperaturas de pirólise foi caracterizada pela técnica de Quatro pontos. Os resultados de resistividade estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resistividade elétrica do mesmo monólito denso.

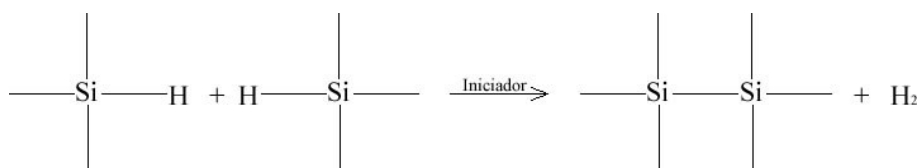
Temperatura de pirólise [°C]	Espessura [mm]	Diâmetro [mm]	ρ resistividade [Ω .cm]
1000	1,08	11,88	1,92E+07
1400	0,96	11,6	1,21E+06

Os resultados de resistividade apresentados demonstram que a monólito pirolisado em 1400 °C tem menor resistividade comparada com o monólito pirolisado em 1000 °C, esse resultado pode ser explicado devido à maior densificação, bem como o ordenamento na fase de carbono, como confirmado na análise de Raman. A partir dos valores de resistividade, pode ser calculada a condutividade do material, sendo o inverso da resistividade ($1/\rho$).

Logo, os valores para condutividade foram de $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$ para o monólito a 1000 °C e $8,26 \cdot 10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$ para o monólito a 1400 °C, tais valores são típicos de materiais semicondutores.

Assim, quanto maior a temperatura de pirólise, menor será sua resistividade e porosidade, com o maior ordenamento na fase de carbono. Em amostras com carbono em excesso a temperatura de pirólise influencia diretamente na resistividade do material. Entre temperaturas de 1000 °C e 1200 °C a estrutura amorfa carbônica se modifica para uma mais cristalina pelo processo de desidrogenação (Figura 36), o que resulta no aumento da relação entre os carbonos sp^2/sp^3 facilitando a dissipação de energia e consecutivamente diminuindo a resistividade (DALCANALE *et al.*, 2014).

Figura 36 - Reação envolvida durante a Pirolise.



4.6.5. Determinação de porosidade

Para determinar a densidade intrínseca dos materiais processados, foi utilizada a técnica de picnometria conforme descrito no procedimento experimental. Os resultados de densidade obtido para cada amostra é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Picnometria determinação da densidade de sólidos.

Amostras	Temperatura de pirólise [°C]	Densidade [g/cm ³]
HTTS	1000	2,4161
PAN	1000	1,8195
P40	1000	2,21
P40	1400	2,3398

Conforme pode ser observado na Tabela 5, a densidade intrínseca da amostra P40 ficou entre a dos materiais puros, como era esperado. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura de pirólise da amostra P40 de 1000 °C para 1400 °C leva a um aumento na densidade intrínseca da amostra. Este aumento da densidade é explicado devido a rearranjos moleculares que ocorre na amostra ainda no estado amorfo e que levam a um melhor empacotamento da estrutura (MOTZ; SCHMIDT; BEYER, 2008)

Com base nos dados de densidade obtidos, foi determinado o grau de densificação (ou porcentagem de porosidade) dos monólitos produzidos.

Os resultados para os monólitos densos processadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Determinação da porosidade total dos materiais processados.

Amostras	Temperatura de pirólise [°C]	Porosidade Total [%]
P40	1000	24,2
P40	1400	11,3

Desta maneira, verifica-se que as amostras densas ainda apresentam porosidade, principalmente em temperaturas baixas de pirólise. Essa porosidade se mantém pois há liberação de gases durante a formação da cerâmica, como avaliado no TGA. No entanto, os poros são reduzidos quando o monólito atinge 1400 °C, devido a esta temperatura não haver mais liberação de gases. Outro fator que justifica a diminuição da porosidade é o processo de difusão atômica (movimento de átomos ou vacâncias pela superfície dos contornos de grão), que leva ao fechamento de fissuras, neste caso, dos poros (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998). Este mesmo processo ocorre nas produções tradicionais de cerâmicas, a difusão no contorno de grão promove o fechamento dos poros e o aumento da densidade. Contudo, a porosidade é um defeito intrínseco do processo, como já abordado.

Para os monólitos porosos, a formação de poros foi realizada pela inclusão esferas de PMMA como material de sacrifício. Ao todo, quatro condições foram avaliadas variando a porcentagem total de PMMA empregado no processamento de 20 a 50 %. Também foi avaliado nessa etapa o uso de esferas de PMMA com 2 diâmetros médios diferentes (~20 µm e 350 nm), com o objetivo de se controlar o tamanho dos poros e verificar a eficácia em cada caso. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 7.

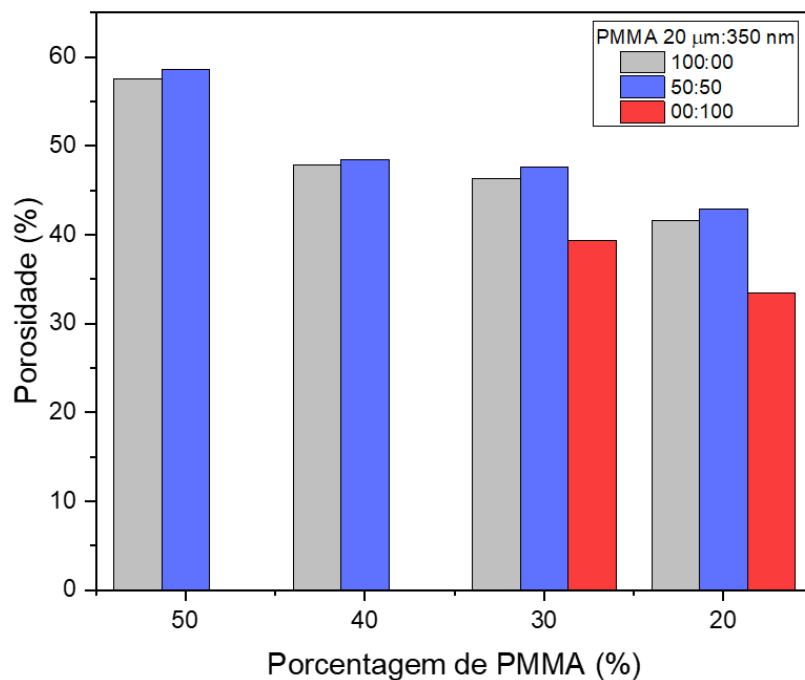
Tabela 7 - Determinação da porosidade total dos materiais processados.

Relação entre PMMA 20 µm : 350 nm	Porcentagem Total de PMMA			
	<i>20%</i>	<i>30%</i>	<i>40%</i>	<i>50%</i>
<i>100 : 00</i>	41,6	46,3	47,9	57,6
<i>50 : 50</i>	42,9	47,6	48,5	58,6
<i>00 : 100</i>	33,5	39,4	-	-

Dessa maneira, espera-se que o percentual de porosidade seja próximo ao percentual de PMMA utilizada. No gráfico da Figura 37, encontram-se os percentuais de porosidade em função da quantidade de PMMA utilizada. Assim, quanto mais agente de sacrifício é empregado na mistura mais a porosidade se aproxima da porcentagem de PMMA utilizado. Poros abertos facilitam a saída dos gases gerados durante a pirólise e são de extrema importância para a aquisição de monólitos porosos.

Apesar dos resultados da porosidade total de 20 e 30 % em peso terem sido próximas do esperado, quando se utiliza apenas PMMA de 350 nm não é possível processar o material com mais do que 40 % deste PMMA. Quanto menor o agente de sacrifício, mais interconectado poderiam ser os poros. Entretanto, o tamanho dos canais gerados é bem menor, logo as estruturas com essa porcentagem de PMMA tornaram-se frágeis.

Figura 37 - Gráfico da porosidade com diferentes misturas de PMMA.

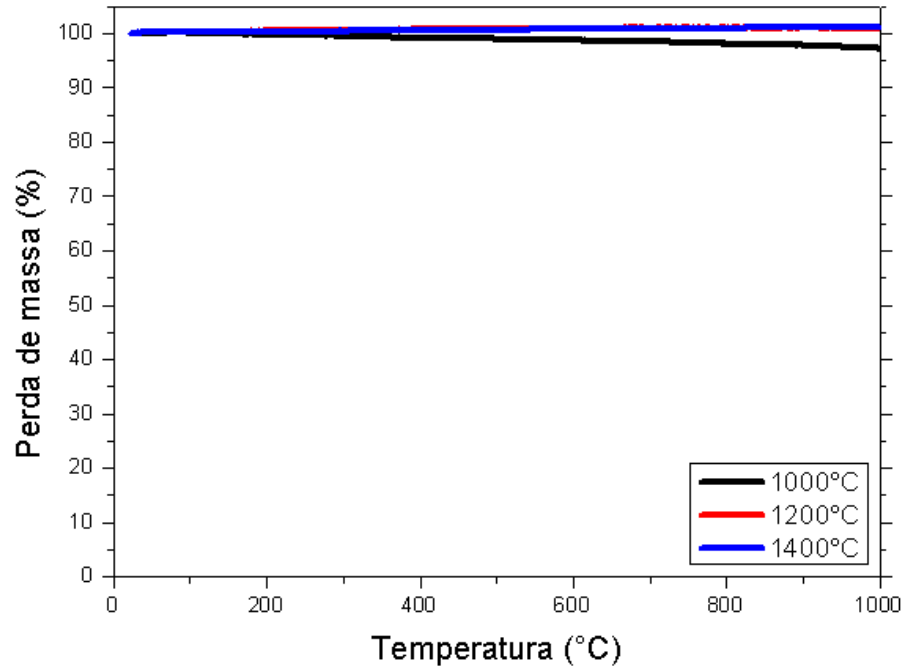


4.6.6. Resistencia a oxidação

Para investigar o comportamento da amostra em diferentes temperaturas de pirólise, utilizou-se a análise termogravimétrica em ar sintético (Figura 38). Todas as amostras que foram pirolisadas resistiram ao processo de oxidação, um comportamento similar foi relatado por Flores e colaboradores (2015) em cerâmicas de SiCN, onde a resistência a oxidação é justificada devido ao crescimento de uma camada de sílica em regime passivo, que protege a cerâmica contra a oxidação. Para todos os materiais a base de silício, a penetração de O₂ através de SiO₂ é o que determina a taxa oxidativa.

As 3 amostras se comportaram como esperado, similar ao comportamento de uma cerâmica de SiCN, mostrando boa resistência e estabilidade à oxidação mesmo com a inserção de carbono na estrutura. Outro comportamento observado foi de que as amostras que foram pirolisadas em temperaturas acima de 1200 °C, apresentaram resistência a oxidação superior as amostras que foram pirolisadas a 1000 °C. Evidencia-se que à medida que a temperatura de pirólise aumenta, a taxa de oxidação diminui, o que pode ser proveniente do ordenamento da estrutura, já que a medida que a temperatura aumenta o ordenamento da fase de carbono livre é aumentada, como foi constatado em análise de Raman. Resultados similares foram reportados por Ribeiro e colaboradores (2021) onde o comportamento foi justificado por conta do maior ordenamento da fase de carbono, assemelhando-se ao grafite. Mesmo assim, já é notório que a 1000 °C já se pode obter uma resistência a oxidação satisfatória, sendo a perda de massa iniciada em temperaturas próximas de 700 °C o que é superior ao carbono puro e tendo apenas 2% de perda de massa total, indicando que foi obtido um material homogêneo e que a fase cerâmica de SiCN protege a fase de carbono.

Figura 38 - Análise termogravimétrica do híbrido P40 nas temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C em ar sintético.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o desenvolvimento de um precursor de cerâmica baseado em silício rico em carbono capaz de permitir o processamento de estruturas densas e porosas por prensagem a quente foi realizado pela polimerização da acrilonitrila na presença de um oligossilazano sólido modificado (HTTS).

Para identificar os grupamentos químicos presentes no polímero precursor utilizou-se análises de FTIR, onde observou-se que a amostra apresentava uma mistura entre as bandas características de cada polímero puro.

Para analisar o processo de degradação térmica das amostras de polímero híbrido, foram realizados testes termogravimétricos em N₂. A perda de massa do polímero precursor desenvolvido (P40) foi de 39 %, muito próximo do valor teórico esperado. Nas análises de FTIR dos produtos intermediários da pirólise com o aumento da temperatura, observou-se a redução dos grupos característicos comprovando a formação de diferentes reações de reticulação, como a de acoplamento por desidrogenação, transaminação e polimerização vinílica.

Após a pirólise, pode-se comprovar, utilizando as análises de DRX, que até 1000 °C a cerâmica encontra-se em um estado amorfo. Somente a partir de 1200 °C é que a cristalização do dióxido de silício começa a se formar podendo ser ainda mais evidente quando a temperatura de pirólise atinge 1400 °C. Essa formação de sílica, devido a contaminação com o oxigênio durante o processo de manuseio na moldagem do polímero, não é interessante. No entanto, essa resistência ao processo de cristalização, pode ser observado até 1400 °C sem a formação de nitreto de silício/carbonitreto de silício.

A caracterização da fase de carbono foi realizada por técnica de espectroscopia de Raman da amostra P40 pirolisada em temperaturas de 1000 e 1400 °C. Nessa análise observou-se que a existência de carbono amorfo na amostra que diminui com o aumento da temperatura de pirólise. Ainda, pode-se observar a diminuição no FWHM de ambos os picos D e G com o aumento da temperatura da amostra P40. Essas observações demonstram que na faixa de temperatura analisada a fase de carbono livre passa por um processo de ordenamento levando a formação de uma estrutura quase grafítica.

Após a caracterização estrutural do material, monólitos densos e porosos com boas propriedades mecânicas foram obtidas com sucesso. A microestrutura dos monólitos cerâmicos, foi investigada por análise de MEV. Desta análise, evidenciou-se que as amostras porosas

tenham a formação de poros interconectados com distribuição homogênea. O tamanho e a forma dos poros apresentaram diferença daqueles encontrados do material de partida (PMMA), possivelmente devido a decomposição da matéria orgânica e a liberação de voláteis. Já nos monólitos densos, foi possível obter superfície sem rachaduras.

Com a técnica de nanoindentação, pode-se obter as características das propriedades mecânicas dos monólitos densos. A maior densificação das amostras em temperaturas mais elevadas, leva a uma maior dureza da cerâmica quando são pirolisadas a 1400 °C. Entretanto, estes valores ainda são inferiores ao de monólitos de carbonitreto de silício. Essas propriedades inferiores podem estar correlacionadas à presença de carbono livre e também de sílica nos materiais finais.

A resistividade do monólito de P40 denso em diversas temperaturas de pirólise, demonstrou que o monólito pirolisado em 1400 °C possui menor resistividade em comparação com o monólito pirolisado em 1000 °C, devido a densificação e ordenamento na fase de carbono. As amostras foram diretamente influenciadas pela temperatura de pirólise, já que a estrutura amorfa carbônica se modifica para uma mais cristalina pelo processo de desidrogenação, o que culmina no acréscimo da relação entre os carbonos sp^2/sp^3 provocando a dissipação de energia e consecutivamente enfraquecendo a resistividade.

Por meio da análise termogravimétrica em ar sintético, investigou-se a resistência da amostra a oxidação em diferentes temperaturas de pirólise. Todas amostras apresentaram resistência a oxidação durante a pirolise semelhante a cerâmicas de carbonitreto de silício puro. Este resultado demonstra a boa homogeneidade do polímero formado, já que a fase cerâmica protegeu eficientemente a fase de carbono do processo de oxidação.

Ainda, é necessário investigar mais linhas de processamento e utilizar técnicas para diminuir a contaminação com oxigênio. No entanto, com as análises efetuadas pode-se constatar que o híbrido P40 mostrou resultados promissores mesmo com contaminações, para aplicações como suporte catalítico, cerâmicas utilizadas em altas temperaturas ou em ambientes quimicamente agressivos.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, E. D. **Boron modified silicon carbide by pdc route: dense and porous ceramics**. 2019. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- ADEGBOLA, T. A.; AGBOOLA, O.; FAYOMI, O. S. I. Review of polyacrylonitrile blends and application in manufacturing technology: recycling and environmental impact. **Results in Engineering**, v. 7, p. 100144, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100144>
- ASTM. **Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials (Withdrawn 2003)**. Concessão: 1999.
- BAJAJ, P.; PALIWAL, D. K.; GUPTA, A. K. Influence of metal ions on structure and properties of acrylic fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 1647–1659, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980228\)67:9<1647::aid-app17>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980228)67:9<1647::aid-app17>3.0.co;2-r)
- BALESTRAT, M.; DIZ ACOSTA, E.; HANZEL, O.; TESSIER-DOYEN, N.; MACHADO, R.; ŠAJGALÍK, P.; LENČEŠ, Z.; BERNARD, S. **Additive-free low temperature sintering of amorphous Si[**s**nd]B[**s**nd]C powders derived from boron-modified polycarbosilanes: Toward the design of SiC with tunable mechanical, electrical and thermal properties.** [*S. l.: s. n.*] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.037>
- BARROSO, G.; LI, Q.; BORDIA, R. K.; MOTZ, G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 1936–1963, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ta09054h>
- BRANDRUP, J; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1966.
- CHEN, Y.; YANG, X.; CAO, Y.; GAN, Z.; AN, L. Quantitative study on structural evolutions and associated energetics in polysilazane-derived amorphous silicon carbonitride ceramics. **Acta Materialia**, v. 72, p. 22–31, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.049>
- COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, p. 109–124, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1683>
- COLOMBO, P.; MERA, G.; RIEDEL, R.; SORARÙ, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
- CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1947–1957, 2000.
- DALCANALE, F.; GROSSENBACHER, J.; BLUGAN, G.; GULLO, M. R.; LAURIA, A.; BRUGGER, J.; TEVAEARAI, H.; GRAULE, T.; NIEDERBERGER, M.; KUEBLER, J. Influence of carbon enrichment on electrical conductivity and processing of polycarbosilane derived ceramic for MEMS applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3559–3570, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.002>
- EISENBERG, D.; PRINSEN, P.; GEELS, N. J.; STROEK, W.; YAN, N.; HUA, B.;

LUO, J. L.; ROTHENBERG, G. The evolution of hierarchical porosity in self-templated nitrogen-doped carbons and its effect on oxygen reduction electrocatalysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80398–80407, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra16606g>

FLORES, O.; BORDIA, R. K.; BERNARD, S.; UHLEMANN, T.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 107001–107011, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra17300k>

FLORES, O.; SCHMALZ, T.; KRENKEL, W.; HEYMANN, L.; MOTZ, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15406–15415, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ta13254d>

FUERTES, A. B. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 2–3, p. 273–281, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.012>

GALUSEK, D.; RILEY, F. L.; RIEDEL, R. Nanoindentation of a Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 5, p. 1164–1166, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00806.x>

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S.; VU, C.; BOURBIGOT, S. Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1–2, p. 28–37, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.025>

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000400019>

GRACZYK-ZAJAC, M.; REINOLD, L. M.; KASPAR, J.; SASIKUMAR, P. V. W.; SORARU, G. D.; RIEDEL, R. New insights into understanding irreversible and reversible lithium storage within SIOC and SICN ceramics. **Nanomaterials**, v. 5, n. 1, p. 233–245, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano5010233>

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers-III. Thermal analysis of preheated polymers. **European Polymer Journal**, v. 7, n. 10, p. 1357–1371, 1971. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90032-2)

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. Londres: Academic Press, 1967.

GREIL, P. Polymer derived engineering ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 6, p. 339–348, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200006\)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K)

GÜNTNER, M.; WANG, K.; BORDIA, R. K.; MOTZ, G. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 9, p. 1883–1892, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.005>

GUPTA, a K.; PALIWAL, D. K.; BAJAJ, P. Journal of Macromolecular Science , Part C Acrylic Precursors for Carbon Fibers. **Journal of Macromolecular Science**, v. Part C, n. 31:1, p. 1–89, 1991.

IONESCU, E.; MERA, G.; RIEDEL, R. Polymer-Derived Ceramics (PDCs): Materials Design towards Applications at Ultrahigh-Temperatures and in Extreme Environments. In: LOW, J.; SAKKA, Y.; HU, C. (org.). **MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments**. [S. l.]: IGI Global, 2013. p. 203–245. Disponível em: <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch007> Cite Chapter Favorite

IWAMOTO, Y.; VÖLGER, W.; KROKE, E.; RIEDEL, R.; SAITOU, T.; MATSUNAGA, K. Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics

Derived from Organometallic Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 10, p. 2170–2178, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00983.x>

JANAKIRAMAN, N.; ALDINGER, F. Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 163–173, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.028>

KAUR, S.; RIEDEL, R.; IONESCU, E. Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3571–3578, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.002>

KROKE, E.; LI, Y. L.; KONETSCHNY, C.; LECOMTE, E.; FASEL, C.; RIEDEL, R. Silazane derived ceramics and related materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 26, n. 4, p. 97–199, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(00\)00008-5](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(00)00008-5)

KRÜGER, C. R.; ROCHOW, E. G. Polyorganosilazanes. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 2, p. 3179–3189, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020717>

LALE, A.; SCHMIDT, M.; MALLMANN, M. D.; BEZERRA, A. V. A.; ACOSTA, E. D.; MACHADO, R. A. F.; DEMIRCI, U. B.; BERNARD, S. Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, n. July, p. 569–586, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.061>

LAVEDRINE, A.; BAHLOUL, D.; GOURSAT, P.; CHOONG KWET YIVE, N.; CORRIU, R.; LECLERQ, D.; MUTIN, H.; VIOUX, A. Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 8, n. 4, p. 221–227, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90098-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90098-K)

LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 370–386, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>

LI, Y.; KROKE, E.; RIEDEL, R.; FASEL, C.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F. Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 820–832, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aoc.236>

MA, H.; QIU, H.; QI, S. Electrically conductive adhesives based on acrylate resin filled with silver-plated graphite nanosheets and carbon nanotubes. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, n. 20, p. 2233–2244, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1061905>

MERA, G.; GALLEI, M.; BERNARD, S.; IONESCU, E. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 468–540, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano5020468>

MERA, G.; RIEDEL, R.; POLI, F.; MÜLLER, K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 13, p. 2873–2883, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.026>

MERA, G.; TAMAYO, A.; NGUYEN, H.; SEN, S.; RIEDEL, R. Nanodomain structure of carbon-rich silicon carbonitride polymer-derived ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 1169–1175, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03558.x>

MEYER, K.; LORENZ, P.; BÖHL-KUHN, B.; KLOBES, P. Porous solids and their characterization methods of investigation and application. **Crystal Research and Technology**, v. 29, n. 7, p. 903–930, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/crat.2170290702>

MICHALCZYK, M. J.; FARNETH, W. E.; VEGA, A. J. High temperature stabilization of crosslinked siloxanes glasses. *In: Chemistry of Materials*. [S. l.: s. n.]. v. 5p. 1687–1689.

MICHEL, M. D. **Efeito da temperatura em propriedades mecânicas de vidro e fractografia de trincas geradas por ponta Vickers**. 1998. - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, [s. l.], 1998.

MILLER, R. D.; MICHL, J. Polysilane High Polymers. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 6, p. 1359–1410, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00096a006>

MOCELLIN, I. cristina M. **Uma contribuição para o desenvolvimento de estruturas porosas metálicas via metalurgia do pó**. 2012. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, 2012.

MOTZ, G.; SCHMIDT, S.; BEYER, S. The PIP-Process: Precursor Properties and Applications. **Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications**, p. 165–186, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527622412.ch7>

MOURA, M.; FIGUEIREDO, M. Aplica ? ? o das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracteriza ? ? o da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, n. December 2002, 2002.

MUTHUTANTRI, A.; HUANG, J.; EDIRISINGHE, M. Novel method of preparing hydroxyapatite foams. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n. 4, p. 1485–1490, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3379-4>

OKA, M. M. Medida de Quatro Pontas. v. 1.0, n. janeiro, p. 6, 2000. Disponível em: <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>

ORTEGA, F. S.; VALENZUELA, F. A. O.; PANDOLFELLI, V. C. Gelcasting ceramic foams with alternative gelling agents. **Materials Science Forum**, v. 416–418, n. 1, p. 512–518, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.416-418.512>

RENLUND, G. M.; PROCHAZKA, S. Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 12, p. 2716–2722, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.2716>

RIBEIRO, L.; BEZERRA, A.; GERVAIS, C.; BERNARD, S.; MACHADO, R.; MOTZ, G. The influence of pyrolysis temperature on the oxidation resistance of carbon-rich SiCN ceramics derived from reaction of silazanes with acrylonitrile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. xxx, n. xxxx, p. xxx, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.042>

RIBEIRO, L. F. B. **Development of a novel PAN / silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibers with intrinsic oxidation resistance up to 800 ° C**. 2017. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, 2017.

RIBEIRO, L. F. B.; CUNHA, R. S.; DE NONI, A.; MACHADO, R. A. F.; MOTZ, G.; GONZÁLEZ, S. Y. G. Flexible and Porous Nonwoven SiCN Ceramic Material via Electrospinning of an Optimized Silazane Solution. **Advanced Engineering Materials**, v. 24, n. 1, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adem.202100321>

RIBEIRO, L. F. B.; FLORES, O.; FURTAT, P.; GERVAIS, C.; KEMPE, R.; MACHADO, R. A. F. A novel PAN / silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibers with extraordinary oxidation resistance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 720–729, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ta09293d>

RIBEIRO, L. F. B.; FLORES, O.; FURTAT, P.; GERVAIS, C.; KEMPE, R.; MACHADO, R. A. F.; MOTZ, G. A novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of

- carbon-based fibres with extraordinary oxidation resistance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 2, p. 720–729, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ta09293d>
- RIEDEL, R.; DRESSLER, W. Chemical Formation of Ceramics. **Ceramics International**, v. 22, p. 233–239, 1996.
- RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, I. W. **Modern Trends in Advanced Ceramics**. [S. l.: s. n.]. v. 1–4 Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527631940.ch1>
- RIEDEL, R.; MERA, G.; HAUSER, R.; KLONCZYNSKI, A. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications- A Review. v. 444, p. 33–38, 2006.
- RODRIGUEZ-ABREU, C.; VILANOVA, N.; SOLANS, C.; UJIHARA, M.; IMAE, T.; LÓPEZ-QUINTELA, A.; MOTOJIMA, S. A combination of hard and soft templating for the fabrication of silica hollow microcoils with nanostructured walls. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–7, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-330>
- ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213–219, 2006.
- RUBIO, E.; ALMARAL, J.; RAMÍREZ-BON, R.; CASTAÑO, V.; RODRÍGUEZ, V. Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica). **Optical Materials**, v. 27, n. 7, p. 1266–1269, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.022>
- SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: Wiley – VCH Verlag GmbH, 2005.
- SCHIAVON, M. A.; FERRARI, J. L.; HOJAMBERDIEV, M.; YOSHIDA, I. V. P. Silicon Oxycarbide Glasses From Polysiloxanes. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 972–979, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150106>
- SCHIAVON, M. A.; RADOVANOVIC, E.; YOSHIDA, I. V. P. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. **Power Technology**, v. 123, p. 232–241, 2002.
- SHEN, C.; CALDERON, J. E.; BARRIOS, E.; SOLIMON, M.; KHATER, A.; JEYARANJAN, A.; TETARD, L.; GORDON, A.; SEAL, S.; ZHAI, L. Anisotropic Electrical Conductivity in Polymer Derived Ceramics Induced Aerogels. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 11708–11716, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7TC03846A>
- SHOPOVA-GOSPODINOVA, D.; BURGHARD, Z.; DUFAUX, T.; BURGHARD, M.; BILL, J. Mechanical and electrical properties of polymer-derived Si – C – N ceramics reinforced by octadecylamine – Modified single-wall carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 931–937, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.02.013>
- SILVA, A. G. P. da; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 171–176, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000500004>
- SMITH, D. **Characterization of Lactose by Helium Pycnometer**. In Stephen ed. [S. l.: s. n.].
- SURIANARAYANAN, M.; VIJAYARAGHAVAN, R.; RAGHAVAN, K. V. Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, n. 14, p. 2503–2512, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199810\)36:14<2503::AID-POLA9>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199810)36:14<2503::AID-POLA9>3.0.CO;2-T)
- THOMAS, W. M. Mechanism of acrylonitrile polymerization. **Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung**, v. 2, n. 3, p. 401–441, 1961. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02190015>

TOREKI, W.; BATICH, C. D.; SACKS, M. D.; MORRONE, A. A. Synthesis and applications of a vinylsilazane preceramic polymer. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 11, n. 9–10 pt 2, p. 1371–1386, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470313053.ch18>

TRASSL, S.; MOTZ, G.; RÖSSLER, E.; ZIEGLER, G. Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived Si-C-N ceramics: I, spectroscopic methods. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 1, p. 239–244, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00072.x>

TRASSL, S.; SUTTOR, D.; MOTZ, G.; RÖSSLER, E.; ZIEGLER, G. Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 2, p. 215–225, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(99\)00142-9](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(99)00142-9)

VAKIFAHMETOGLU, C.; MENAPACE, I.; HIRSCH, A.; BIASETTO, L.; HAUSER, R.; RIEDEL, R.; COLOMBO, P. Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3281–3290, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.022>

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 106, p. 1–30, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.05.001>

WEINMANN, M.; IONESCU, E.; RIEDEL, R.; ALDINGER, F. **Precursor-Derived Ceramics**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00056-3>

WILAMOWSKA, M.; GRACZYK-ZAJAC, M.; RIEDEL, R. Composite materials based on polymer-derived SiCN ceramic and disordered hard carbons as anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 80–86, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.137>

WU, Q. Y.; CHEN, X. N.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Interactions between polyacrylonitrile and solvents: Density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 8321–8330, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp304167f>

YIVE, S. C. K.; CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D.; MUTIN, P. H.; VIOUX, A. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 1, p. 141–146, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm00019a029>