

# POLÍMEROS DE SILÍCIO COMO PRECURSORES DE MATRIZES CERÂMICAS NA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS ENVOLVENDO FIBRAS DE CARBONO<sup>1</sup>.

Renato Luiz SIQUEIRA<sup>2</sup>  
Marco Antônio SCHIAVON<sup>3</sup>

## Resumo

A preparação de compósitos de matriz cerâmica (CMC's) têm sido até o momento, a área mais promissora na utilização de precursores poliméricos de materiais cerâmicos, devido a possibilidade de preparação de materiais com propriedades interessantes. A incorporação de elementos tais como o boro nesses polímeros, é uma recente estratégia de alteração estrutural e composicional, que melhora as propriedades dos materiais cerâmicos finais, possibilitando novas aplicações destes sistemas. Este trabalho relata a síntese e caracterização térmica de polissiloxanos e poli(borossiloxanos), visando a aplicação destes polímeros como precursores de compósitos de matriz cerâmica contendo fibras de carbono. A síntese dos precursores poliméricos envolveu reações de hidrólise/condensação de alcoxissilanos com ácido bórico, em razões atômica B/Si de 0,2 e 0,5, gerando géis transparentes e homogêneos, os quais apresentaram, quando analisados por infravermelho, bandas atribuídas à ligação Si-O-B, devido à incorporação de unidades trigonais BO<sub>3</sub> na rede de siloxano. Os precursores foram convertidos a materiais cerâmicos por pirólise, sob atmosfera inerte até 1000 °C, e as análises por difração de raios-X (DRX), indicaram o caráter amorfo dos materiais. Os compósitos de matriz cerâmica a partir das fibras de carbono foram preparados por impregnação dos polímeros ainda líquidos em conjuntos de fibras unidirecionais, seguido de cura e secagem. Os CMC's obtidos por pirólise, sob atmosfera inerte a 1000 °C, foram corpos livres de rachaduras ou defeitos, demonstrando que o método envolvendo a pirólise de precursores poliméricos é adequado para o recobrimento e proteção das fibras de carbono.

**Palavras-chave:** precursores, polímeros de silício, fibras de carbono, compósitos.

## SILICON POLYMERS AS PRECURSORS OF CERAMIC MATRIX FOR THE OBTENTION OF CARBON FIBER COMPOSITES.

### Abstract

The preparation of ceramic matrix composite (CMC's) has been up to now, the most promising area in the use of polymeric precursors of ceramic materials, due to the possibility of preparation of new materials with interesting properties. The incorporation of chemical elements such as boron in these polymers is a recent strategy for structural and composition changes that improves the properties of the final ceramic materials, making possible new applications of these systems. This work reports with the synthesis and thermal characterization of polysiloxanes and poly(borosiloxanes), with the aim of use these polymers as precursors of ceramic matrix composites involving carbon fibers. The synthesis of the polymeric precursors involved hydrolysis/condensation reactions of alcoxysilanes with boric acid, having a nominal B/Si atomic ratio of 0.2 and 0.5, which gave rise to clear and homogeneous gels with B-O-Si bonds due to incorporation of trigonal units BO<sub>3</sub> in the siloxane network, as indicated by the analysis of the infrared spectra. The precursors were pyrolysed, under inert atmosphere, up to 1000 °C, and the X-ray diffraction patterns (XRD) indicated that the materials were amorphous. The ceramic matrix composites with carbon fibers were prepared by impregnation of the liquid precursors in unidirectional sets of carbon fibers followed by cure and drying. The CMC's obtained by pyrolysis, under inert atmosphere at 1000 °C, were stable and crack-free, showing that this method, involving the pyrolysis of polymeric precursors, is adequate for the covering and protection of carbon fibers.

**Keywords:** precursors, silicon polymers, carbon fibers, composites,

---

<sup>1</sup> 6º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - 24 a 28 de julho de 2006, paralelamente ao 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM) - Hotel Intercontinental. Avenida Prefeito Mendes de Moraes, 222 - São Conrado - Rio de Janeiro - RJ - Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Química e Bolsista de Iniciação Científica. Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) - Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) - Campus Dom Bosco. CEP: 36301-160 - São João Del Rei - MG - Brasil. E-mail: rastofix@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Professor Doutor e Coordenador do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) - Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) - Campus Dom Bosco. CEP: 36301-160 - São João Del Rei - MG - Brasil. E-mail: schiavon@ufs.edu.br

## I. Introdução

O conceito de reforçar um determinado material para modificação de propriedades passou a ser uma importante etapa da preparação de novos materiais. Atualmente uma extensa variedade de matrizes e reforços está disponível para as mais diversas finalidades, com aplicações que se estendem de utensílios de uso doméstico até estruturas aeronáuticas e aeroespaciais.

Dentre os reforços disponíveis as fibras de carbono têm papel de destaque por apresentarem propriedades que correspondem ao estado-da-arte dos reforços. O primeiro documento que reportou a existência das fibras de carbono data de 1879 quando Thomas Edison obteve uma patente sobre a manufatura de filamentos de carbono para lâmpadas elétricas incandescentes [1]. Após 1910, essas fibras foram substituídas por filamentos de tungstênio, e somente na década de 50 esse material voltou a ter importância tecnológica com o início de sua utilização em motores de propulsão a jato. O grande interesse na utilização de fibras de carbono na indústria aeronáutica pode ser explicado pelos valores de densidade e de algumas de suas propriedades mecânicas em comparação a alguns metais com aplicações importantes na área [2]. De modo geral, observa-se na literatura [2] que os valores da resistência à tensão específica e do módulo específico da grafite, em relação aos correspondentes valores dos metais, são extremamente diferentes, evidenciando o excelente desempenho mecânico esperado para materiais a base de grafite. Os termos grafite e carbono, usados muitas vezes indistintamente quando referidos a fibras, referem-se na realidade a materiais com características físicas, químicas e mecânicas sensivelmente diferenciadas. As *fibras de grafite* apresentam mais de 99% de carbono elementar em sua composição, e são obtidas pela pirólise de precursores numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1800 e 3000 °C, sendo denominadas fibras de alto módulo por serem mais rígidas, apresentando então uma menor porcentagem de deformação antes da ruptura, o que lhes confere valores altíssimos de módulo de tensão. Por outro lado, o termo *fibras de carbono* refere-se a materiais com 93 a 95% de carbono, sendo produzida pela pirólise a temperaturas finais entre 1000 e 2000 °C [3, 4], recebendo o nome de fibras de alta resistência uma vez que apresenta grande resistência a tensão e possuem uma maior deformação antes da ruptura [4]. Além da temperatura final de pirólise da fibra de carbono, outros fatores também influenciam as suas propriedades, como: etapas de cura antes da pirólise, natureza da fibra orgânica precursora utilizada (poliacrilonitrila, rayon, piches, etc.), e tensionamento da fibra na etapa de cura ou pirólise [2].

Aliado às características mecânicas das fibras de carbono está o seu baixo coeficiente de expansão térmico, o que faz com que materiais produzidos a partir dessas fibras sejam muito utilizados em situações onde ocorram variações bruscas de temperatura. Além disso, atualmente as fibras de carbono constituem-se no único material que mantém altos valores de resistência à tensão, a temperaturas acima de 1700 °C [5]. Entretanto, apesar de se apresentarem estáveis a temperaturas tão elevadas quanto 3000 °C, em atmosferas inertes ou sob vácuo, são rapidamente oxidadas em atmosfera ambiente a temperaturas próximas a 500 °C [5, 6]. Esta sensibilidade do carbono a atmosferas oxidantes não permite estender sua aplicação em sistemas que envolvem altas temperaturas de trabalho. Neste caso, é preciso lançar mão de métodos de proteção das fibras, por materiais refratários, levando à formação de compósitos. Por exemplo, compósitos C-C/SiOC e C-C/SiC obtidos pela infiltração de uma solução de polissiloxanos em laminados bidirecionais

de fibras de carbono, seguida de pirólise em atmosfera de argônio, já foram estudados, observando-se uma melhoria relativa no comportamento termo-oxidativo das fibras, além de possibilitar a obtenção de CMC's monolíticos [7, 8]. Por outro lado, o elemento boro é conhecido por proteger materiais à base de carbono, quer pelo envenenamento dos sítios ativos do carbono, quer pela formação de uma fase de  $B_2O_3$  na superfície da fase de carbono [9]. O consenso geral é de que a substituição de carbono por átomos de boro inibe a oxidação de carbono, por causar uma redistribuição dos elétrons  $\pi$  do sistema, inibindo a dessorção de CO e  $CO_2$ . Além disso, a presença do boro aumenta a grafitação de carbono, e a presença de  $B_2O_3$  na superfície age como uma barreira difusional e bloqueia a oxidação do carbono.

Os polímeros de silício, como os polissiloxanos, polissilazanos, polissilanos, entre outros, têm se destacado como materiais alternativos no desenvolvimento de materiais de interesse tecnológico, pois apresentam propriedades bastante interessantes e desejáveis para as mais diversas aplicações [10, 11]. Por exemplo, siliconas ou polissiloxanos são materiais com considerável estabilidade térmica, possuem excelentes propriedades elétricas e hidrofóbicas, baixa tensão superficial, baixa temperatura de transição vítrea e caráter isolante [12]. Além disso, são excelentes precursores de vidros de oxicarbeto de silício [13]. Atualmente existe uma grande variedade de polímeros de silício, precursores de importantes materiais cerâmicos nos sistemas Si-C, Si-C-N e Si-O-C. Novos precursores contendo o elemento boro, como poli(borossiloxanos) e poli(borossilazanos) também estão sendo investigados recentemente [10].

Neste trabalho, polissiloxanos e correspondentes poli(borossiloxanos) foram preparados pelo processo sol-gel, usando precursores contendo grupos metila e vinila. A incorporação de boro, visando a obtenção de poli(borossiloxanos) foi realizada por reações de hidrólise/condensação na presença de ácido bórico nas razões molares B/Si de 0,2 e 0,5. A conversão térmica dos precursores a materiais cerâmicos foi caracterizada por análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X. Os precursores poliméricos foram usados para a preparação de compósitos de matriz cerâmica envolvendo fibras de carbono.

## II. Materiais e métodos

### II.1 - Síntese dos precursores poliméricos

A preparação dos precursores poliméricos envolveu reações de hidrólise/condensação dos alcoxissilanos metiltrietoxissilano ( $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ , MTES; Sigma-Aldrich) e o viniltrietoxissilano ( $((CH_3CH_2O)_3SiCH=CH_2$ , VTES; Sigma-Aldrich) com ácido bórico ( $B(OH)_3$ ; LabSynth), sem adição de solventes. O ácido bórico foi previamente seco em estufa por 2 horas a 100 °C. Uma preparação típica envolveu a adição de uma quantidade específica de ácido bórico aos alcoxissilanos. O sistema foi mantido sob constante agitação até a completa dissolução do ácido bórico e início de gelificação da solução. Foram preparadas composições contendo razões molares B/Si de 0,2 e 0,5. Antes de atingirem o ponto de gel, os sóis foram vertidos em tubos plásticos abertos para gelificação. Os géis foram secos em estufa por 10 dias a temperatura de 60 °C. Para fins de comparação, os correspondentes géis sem adição de boro foram preparados por reação de hidrólise/condensação dos precursores, usando relação molar  $H_2O/(OCH_2CH_3)$  de 1, a 70 °C por 15 minutos,

sob condições ácidas (HCl, pH 1) e agitação constante. Cessado o aquecimento, a solução atingiu temperatura ambiente e foi mantida sob agitação até o início de sua gelificação, ocorrendo em aproximadamente 3 dias, sendo transferida para tubos plásticos abertos e mantida em repouso. Após o tempo de gelificação, o gel foi seco em estufa por 10 dias a 60 °C. Os géis foram triturados e peneirados.

## *II.2 - Conversão dos polímeros precursores em materiais cerâmicos*

Géis com tamanho de partícula menores que 150 µm foram pirolisados em forno tubular modelo EDG10P-S, sob atmosfera inerte de argônio (~100 mL/min). Para isso foram utilizados programas de aquecimento estabelecidos em função dos resultados da análise termogravimétrica (TGA) destes materiais. O programa de pirólise estabelecido foi aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C, a 10 °C/min, seguido de isoterma pelo período de 60 minutos nesta temperatura. O resfriamento foi natural. Para o estudo da conversão do polímero à cerâmica, temperaturas intermediárias de pirólise, a 300 e 700 °C foram realizadas, com isoterma de 30 min na temperatura final.

## *II.3 - Técnicas de caracterização*

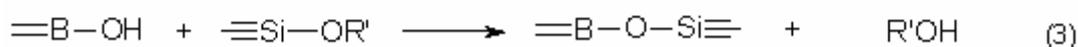
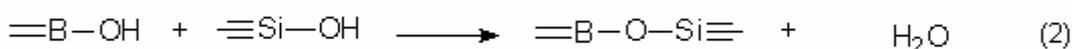
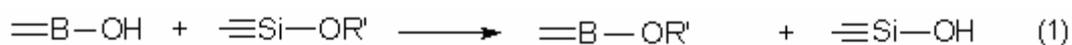
Os géis secos e as amostras pirolisadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF), usando a técnica de transmissão em pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Foi utilizado um espectrômetro Bomem MB series, operando com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento TGA modelo 2950 da TA Instruments, sob atmosfera inerte e oxidante, sendo empregado amostras com aproximadamente 20 mg, e um programa de aquecimento com velocidade de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Para análise das fibras de carbono em atmosfera oxidante foram usadas taxas de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 50 °C/min. Em todas as análises utilizou-se fluxo de gás constante de 100 mL/min. As fases cristalinas das amostras cerâmicas preparadas foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX) no pó, usando um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, operando com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  nm).

## *II. 4 - CMC's envolvendo fibra de carbono*

Compósitos de matriz cerâmica foram obtidos a partir das fibras de carbono e dos polímeros precursores, através da impregnação dos polímeros (ainda líquidos) em conjuntos de fibras monodirecionais, por um período de 24 horas. As fibras impregnadas com o precursor foram estendidas em tubos de polietileno. Após a cura e secagem completa, os compósitos foram pirolisados, sob atmosfera inerte, nas condições descritas acima.

## **III. Resultados e discussão**

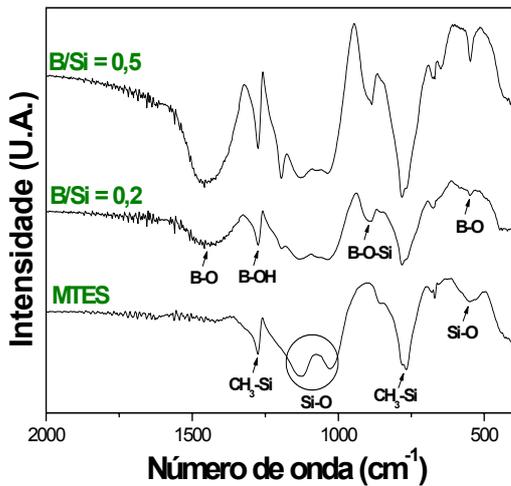
As reações envolvidas no processo de síntese dos precursores poliméricos podem ser representadas pelas reações (1), (2) e (3) abaixo:



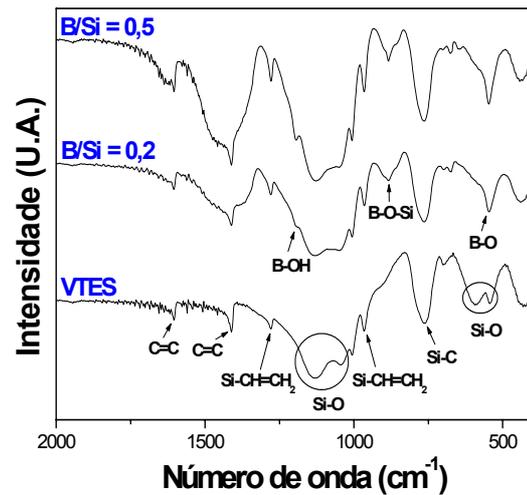
em que R' é o grupo etila (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Irwin *et al* [14] mostraram que a reação (1) ocorre primeiro, seguida pela reação (2) e (3). Assim, à medida que alguns B-OEt são formados através da reação (1) a solubilidade do B(OH)<sub>3-x</sub>(OEt)<sub>x</sub> (sendo 1 < x < 3), aumenta. Além disso, o etanol formado na reação (3) também deve adicionalmente ajudar a dissolver mais o ácido bórico. A hidrólise do metiltrietoxissilano, CH<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>, utilizando razões molares B/Si de 0,2 e 0,5 produziu géis com tempos de gelação distintos, ~13 e 10 dias, respectivamente. Observou-se que o tempo de gelação diminuiu com o aumento da quantidade de B(OH)<sub>3</sub>, sugerindo que o ácido bórico age como um agente reticulante do sistema. O mesmo comportamento foi observado para os polímeros derivados do viniltrietoxissilano. Todos os géis híbridos preparados foram monolíticos, sendo os derivados do MTES transparentes e os derivados do VTES ligeiramente amarelecidos.

As Figuras 1 e 2 apresentam os espectros de IVTF para os géis derivados do MTES e do VTES. Para os polímeros livres de boro, os espectros IVTF são principalmente caracterizados pela presença de bandas largas e intensas nas regiões entre ~1200 e 1000 cm<sup>-1</sup> e entre 460 e 400 cm<sup>-1</sup>, devido às ligações Si-O. Outras bandas referentes à ligação Si-CH<sub>3</sub> apareceram em 1275 cm<sup>-1</sup> (δ C-H, Si-CH<sub>3</sub>) e 750 cm<sup>-1</sup> (ρ C-H, SiCH<sub>3</sub>), além do ν C-H em 2975 cm<sup>-1</sup> (não ilustrado) e do ν Si-C em ~800 cm<sup>-1</sup>. Bandas referentes às vibrações das ligações ν C=C e δ =CH<sub>2</sub> em, respectivamente, ~1600 e 1410 cm<sup>-1</sup>, foram identificadas para os géis derivados do VTES, além de bandas em 1277 e 965 cm<sup>-1</sup> atribuídas a ligação Si-CH=CH<sub>2</sub>. Para os precursores contendo boro, bandas largas entre 1300 e 1500 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação B-O, e, em 1195 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação da ligação B-OH também foram observadas, sendo esta última na forma de um ombro nos espectros. No entanto, a banda mais importante neste estudo é aquela localizada em ~880 cm<sup>-1</sup>, a qual é devida à formação da ligação Si-O-B [15]. Esta última absorção foi observada em todas as composições contendo boro, com intensidade relativa proporcional à quantidade de ácido bórico adicionado, estando ausente no espectro do gel derivado do MTES e do VTES puro. No texto, os símbolos: δ, ν e ρ representam, respectivamente, as vibrações: deformação angular, estiramento e "rocking".

A evolução da conversão dos polímeros a materiais cerâmicos foi monitorada por espectroscopia no infravermelho (espectros não ilustrados), sendo possível observar o desaparecimento de grupos orgânicos a medida que a temperatura de pirólise foi aumentada. Além disso, observou-se, com o aumento da temperatura de pirólise, um alargamento das bandas referentes à ligação Si-O, devido à mineralização do material. O desaparecimento da banda atribuída à ligação Si-O-B é devido ao simultâneo alargamento das bandas vizinhas Si-O e Si-C, bem como da formação de oxycarbeto de silício (SiO<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub>) e oxycarbeto de boro (BO<sub>x</sub>C<sub>3-x</sub>) homoganeamente distribuídos no material [16].

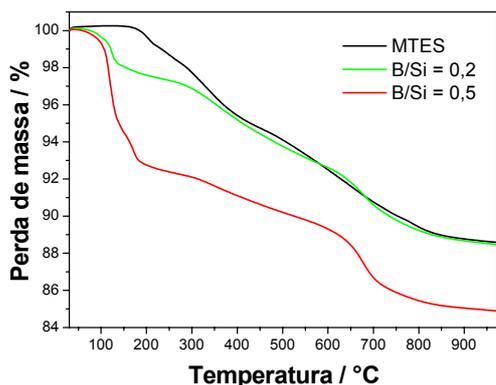


**Figura 1:** Espectros de IVTF dos géis derivados do MTES e do MTES reticulado com unidades  $\text{BO}_3$  nas razões molares B/Si de 0,2 e 0,5.

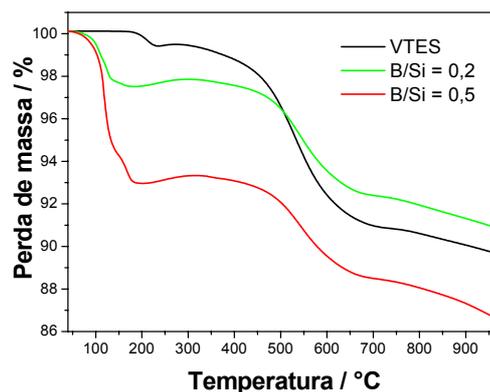


**Figura 2:** Espectros de IVTF dos géis derivados do VTES e do VTES reticulado com unidades  $\text{BO}_3$  nas razões molares B/Si de 0,2 e 0,5.

As curvas de TGA para os géis estão apresentadas na Figuras 3 e 4. Observou-se para os géis sem adição de boro (MTES e VTES) três etapas de perda de massa não muito distintas. A primeira, na região entre  $\sim 120$  e  $250$   $^{\circ}\text{C}$  é devido à volatilização de subprodutos de condensação incompleta dos precursores, a segunda, na região entre  $\sim 260$  e  $500$   $^{\circ}\text{C}$ , esta associada à evolução de voláteis originários de reações de redistribuição entre ligações Si-O e Si-C. A terceira etapa de perda de massa, compreendida entre  $\sim 500$  e  $800$   $^{\circ}\text{C}$ , correspondente à etapa de mineralização do material, com a correspondente formação de vidros de oxycarbeto de silício (SiOC) [17]. Para os géis de poli(borossiloxanos), as curvas apresentaram perfis semelhantes a dos géis sem adição de boro, porém com perda de massa acentuada entre  $110$  e  $150$   $^{\circ}\text{C}$ , correspondente principalmente à perda de boro do sistema. A intensidade deste sinal foi proporcional à quantidade de boro adicionada. O rendimento cerâmico dos géis contendo razão molar B/Si de 0,2 foram iguais ou superiores aos correspondentes géis sem boro. Entretanto, para aqueles géis com razão molar B/Si = 0,5, os rendimentos cerâmicos foram menores que aqueles contendo B/Si = 0,2, devido à maior perda de boro neste material. As tendências observadas nos perfis das curvas de perda de massa dos géis indicam que para os géis com razão molar B/Si = 0,5 há uma saturação de unidades trigonais  $\text{BO}_3$ , originando a maior perda de massa observada, bem como uma distribuição não uniforme de sítios de B e Si no vidro resultante.

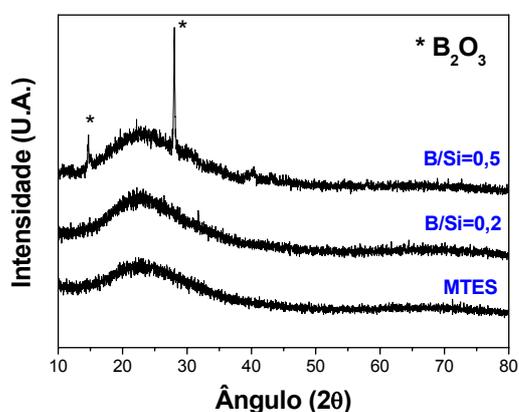


**Figura 3:** Curvas de TGA dos géis derivados do MTES. (Ar, 10°C/min.)

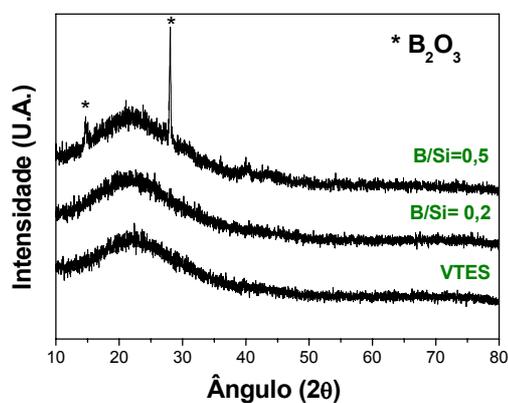


**Figura 4:** Curvas de TGA dos géis derivados do VTES. (Ar, 10°C/min.)

Os géis foram então pirolisados, sob atmosfera inerte, e os difratogramas de raios-X dos produtos obtidos a 1000 °C estão apresentados nas Figuras 5 e 6. Observou-se nos difratogramas de todas as amostras um halo centrado em ~23° (2θ), indicando a formação de sílica amorfa [13]. Para as amostras derivadas dos géis contendo razão molar B/Si de 0,5, observou-se além deste halo, devido à presença de sílica, dois outros picos em 14,7° (2θ) e outro em 28,2° (2θ), sendo esse último pico mais intenso. Ambos os picos foram atribuídos à presença de óxido de boro cristalino no material. Quando a relação B/Si foi aumentada de 0,2 para 0,5 a formação de fase cristalina de óxido de boro foi favorecida, pois no gel com razão molar B/Si de 0,5 há saturação da estrutura com unidades trigonais de BO<sub>3</sub>.



**Figura 5:** Difratogramas de raios-X dos vidros derivados do MTES pirolisados a 1000 °C.



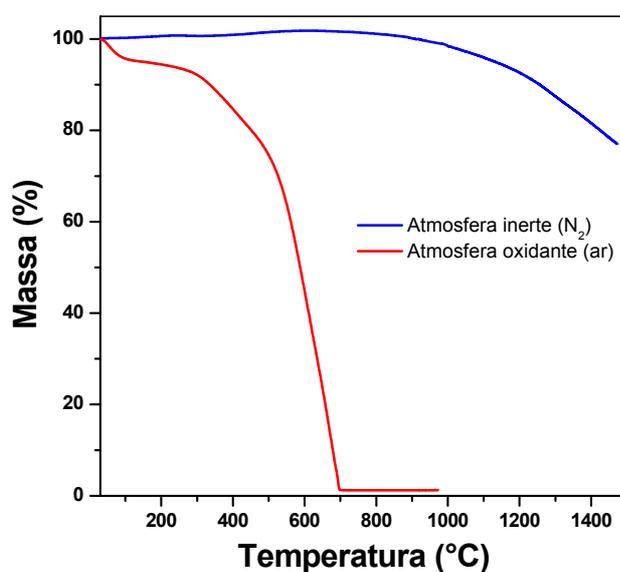
**Figura 6:** Difratogramas de raios-X dos vidros derivados do VTES pirolisados a 1000 °C.

Compósitos de matriz cerâmica envolvendo fibras de carbono e a fase cerâmica derivada dos precursores foram facilmente obtidos usando a metodologia descrita. Foram obtidos materiais monolíticos antes e após a pirólise dos sistemas contendo fibras de carbono e os precursores poliméricos.

As fibras de carbono foram caracterizadas inicialmente, em função de sua estabilidade térmica sob atmosferas inertes e oxidantes. As curvas das análises termogravimétricas das fibras de carbono em atmosfera inerte e oxidante estão

apresentadas na Figura 7. Foi observado em atmosfera oxidante perda de massa inicial de ~5% e perda acentuada de massa até 700 °C devido a evolução de voláteis provenientes da oxidação das fibras. Sob atmosfera inerte, as fibras mostraram-se estáveis termicamente até ~1000 °C, com discreta perda de massa em temperaturas mais altas, devido provavelmente à degradação em função da microestrutura da fibra.

A energia de ativação do processo de degradação da fibra em atmosfera oxidante foi determinado pelo método termogravimétrico dinâmico de Ozawa [18], obtendo-se um valor de  $(112,8 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$  para o processo de degradação observado [19]. Esse valor está de acordo com aqueles reportados na literatura para fibras similares [20].



**Figura 6:** Curvas de TGA da fibra de carbono em atmosfera inerte e oxidante. (10 °C/mim.)

#### IV. Conclusões

Neste estudo, foi possível demonstrar que poli(borossiloxanos) preparados por reação de hidrólise/condensação são excelentes precursores de materiais cerâmicos no sistema SiBOC. Géis homogêneos contendo ligação Si-O-B foram facilmente obtidos usando ácido bórico como precursor de unidades trigonais BO<sub>3</sub> na rede, as quais foram mantidas nos materiais finais obtidos a 1000°C. Os derivados de poli(borossiloxanos) obtidos a 1000°C, podem ser considerados como oxicarbeto de silício e boro, uma vez que contém esses elementos ligados a átomos de oxigênio em uma rede amorfa. Observou-se ainda que poli(borossiloxanos) preparados com razão molar B/Si = 0,5 apresentaram segregação de fase de óxido de boro no vidro obtido a 1000 °C, devido à saturação das unidades trigonais no respectivo precursor. Os precursores poliméricos preparados foram adequados para a preparação de compósitos de matriz cerâmica, envolvendo fibras de carbono, pois corpos monólitos e estáveis foram obtidos.

## V. Agradecimentos

À professora Dra. I. Valéria P. Yoshida (IQ - UNICAMP) pela realização das análises, e ao Dr. Luiz Cláudio Pardini (IAE-CTA) pelo fornecimento das fibras de carbono.

Os autores agradecem também ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## VI. Referências bibliográficas

- [1] - EDISON, T. **U.S Patent nº 223.898**, 1880.
- [2] - SAVAGE, G. **Carbon-Carbon Composites**, 1<sup>st</sup> ed., London: Chapman e Hall, 1993.
- [3] - **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Vol. 2, 2<sup>nd</sup> ed., New York: John Wiley, 1985.
- [4] - JAIN, M. K.; ABHIRAMAN, A. S. **J. Mater. Sci.**, 22, 1987, 278.
- [5] - MORIMOTO, T.; OGURA, Y.; KONDO, M.; UEDA, T. **Carbon**, 33, 1995, 351.
- [6] - BUCKLEY, J. D. **Ceram. Bull**, 67, 1988, 364.
- [7] - RADOVANOVIC, E. **Tese de Doutorado**, IQ-UNICAMP, 2000.
- [8] - RADOVANOVIC, E.; PARDINI, L. C.; YOSHIDA, I. V. P. **Patente PI 9901922-1**, 1999.
- [9] - LEE, Y-J.; JOO, H-J.; RADOLIC, L. R. **Carbon**, 41, 2003, 2591.
- [10] - GREIL, P. **Adv. Eng. Mater.**, 2, 2000, 339.
- [11] - BIROT, M.; PILLOT, J. P.; DUNOGUÈS, J. **Chem. Rev.**, 95, 1995, 1443.
- [12] - KENDRICK, T. C.; PARBHOO, B.; WHITE, J. W. ch. 21 in **The Chemistry of Organic Silicon Compounds**, S. Patai and Z. Rappoport Editors, New York: John Wiley, Part II, 1989.
- [13] - PANTANO, G. C.; SINGH, A.K.; ZHANG, H. **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 14, 1999, 7.
- [14] - IRWIN, A. D.; HOLMGREN, J. S.; ZERDA, T. W.; JONAS, J. **J. Non-Cryst. Solids**, 101, 1987, 249.
- [15] - SORARÙ, G. D.; DALLABONA, N.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F. **J. Am. Ceram. Soc.**, 11, 1999, 910.
- [16] - DALLABONA, N.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F.; SORARU, G.D., **Chem. Mater.** 11, 1999, 910.
- [17] - SORARÙ, G. D.; CAMPOSTRINI, R.; MAURINA, S. **J. Am. Ceram. Soc.** 80, 1997, 999.
- [18] - OZAWA, T. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 38, 1965, 1881.
- [19] - SCHIAVON, M. A.; SIQUEIRA, R.L. "Avaliação da estabilidade térmica de fibras de carbono por análise termogravimétrica". In: XIX ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 11, 2005, Ouro Preto - MG. **Livro de resumos. Sociedade Brasileira de Química**. Minas Gerais: SBQ, 2005. 1 CD.
- [20] - HOWE, J. Y.; JONES, L.E. **Carbon**, 42, 2004, 461.