

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Beatriz Alves Magalhães

**Utilização de resíduos industriais
para a produção de estruturas
porosas para aplicação têxtil**

Dissertação de Mestrado
Engenharia Química e Biológica

Trabalho efetuado sob a orientação da
**Professora Doutora Lígia
Raquel Marona Rodrigues**

outubro de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Depois da realização deste trabalho não posso deixar de reconhecer e agradecer pelo contributo de algumas pessoas.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Professora Lígia Rodrigues pela ajuda, orientação e prontidão.

À Doutora Carla Silva que me acompanhou durante a realização deste trabalho agradeço a oportunidade, motivação, orientação e confiança depositada. Queria também deixar um agradecimento em particular à Ashly pela ajuda no laboratório, boa disposição e amizade.

Quero agradecer também a todos os membros do Citeve, que me acolheram de braços abertos e tornaram estes seis meses de estágio numa experiência muito enriquecedora. Em especial ao Sr. Manuel Seara e às minhas colegas de estágio agradeço pela companhia diária, bons conselhos e sempre boa disposição.

A todos os meus colegas de curso, pelas vivências partilhadas, horas de estudo e tardes de risada à mistura. Em especial à Maria, quero agradecer pela amizade construída desde o primeiro dia, pelo apoio, companheirismo, gargalhadas e vivências.

Aos meus pais, Rosa e Manuel e à minha irmã, Patrícia, quero agradecer por todo o amor, força e união que sempre partilhamos. Quero agradecer ao meu afilhado, Vasco, que se tornou umas das coisas mais preciosas da minha vida.

Finalmente, quero agradecer ao meu companheiro, Carlitos, pelo apoio incondicional, amor, partilha e pelo incentivo constante.

“Learn as if you will live forever, live like you will die tomorrow.”

Mahatma Gandhi

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

A produção de aerogéis a partir de resíduos e utilizando processos sustentáveis é uma alternativa aos métodos tradicionais de produção, uma vez que permite a obtenção de materiais com elevada aplicabilidade ao mesmo tempo que reduz a utilização de matérias-primas e reaproveita resíduos, que de outra forma seriam descartados. Uma das características mais relevantes dos aerogéis é a sua baixa condutividade térmica, o que faz com que seja um material com bom poder isolante. Neste trabalho foi desenvolvido um método de produção de aerogéis a partir de resíduos de algodão reciclado, com o objetivo de obter um material passível de ser incorporado num substrato têxtil, dotando-o de propriedades isolantes. Foram adaptados três métodos, reportados na literatura, a partir dos quais se definiram as variáveis de estudo e foi feita a otimização do processo, com vista à incorporação do aerogel num substrato têxtil. Durante o processo foram utilizados vários precursores, como tetaetilortosilicato (TEOS), silicato de sódio, metiltrimetoxisilano (MTMS) e etoxitrimetilsilano (TMES). Os aerogéis obtidos foram avaliados em termos de porosidade, densidade, condutividade térmica, resistência mecânica, resistência à lavagem e resistência à chama. Da otimização do processo decorreu a escolha de TEOS como precursor, TMES como co-precursor e ácido oxálico como catalisador, resultando num aerogel com porosidade 93 %, densidade 0,068 g/cm³ e condutividade térmica 0,0008 W/m °C. Este aerogel foi incorporado em dois substratos têxteis através de um processo de laminação, que resultou num material com porosidade 92 %, densidade 0,076 g/cm³ e condutividade térmica 0,0006 W/m °C, demonstrado que a combinação dos dois materiais resultou numa melhoria das suas características individuais, apresentando também potencial como isolante térmico. Os aerogéis obtidos, bem com o material híbrido resultante da incorporação dos aerogéis produzidos em substratos têxteis demonstraram resistência à chama, o que aumenta ainda mais a aplicabilidade do material obtido.

Assim, os resultados obtidos no decorrer deste projeto podem ter uma importante contribuição para a exploração e desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis na produção de aerogéis, uma vez que foi obtido um aerogel através de um processo sustentável e com características desejáveis para aplicação na indústria têxtil, utilizando um resíduo industrial.

Palavras-chave: aerogel; condutividade térmica; sustentabilidade; isolamento térmico.

ABSTRACT

The production of aerogels from waste and using sustainable processes is an alternative to traditional production methods, since it allows the production of materials with high applicability while reducing the use of raw materials and reusing waste, which would otherwise be discarded. One of the most relevant characteristics of aerogels is its low thermal conductivity, which makes it a material with good insulating power. In this work, a method of production of aerogels from recycled cotton waste was developed, with the aim of obtaining a material that can be incorporated into a textile substrate, providing it with isolating properties. Three methods previously reported in the literature were adapted with a view to incorporating the aerogel into a textile substrate and from which the study variables were defined and optimized. During the process, several precursors were used, such as tetraethylorthosilicate (TEOS), sodium silicate, methyltrimethoxysilane (MTMS) and ethoxytrimethylsilane (TMES). The aerogels obtained were evaluated in terms of porosity, density, thermal conductivity, mechanical resistance, washing resistance and flame resistance. The optimization of the process resulted in the choice of TEOS as a precursor, TMES as co-precursor and oxalic acid as catalyst, resulting in an aerogel with 93 % porosity, density 0.068 g/cm³ and thermal conductivity 0.0008 W/m °C. This aerogel was incorporated into two textile substrates through a lamination process, which resulted in a material with 92 % porosity, density 0.076 g/cm³ and thermal conductivity 0.0006 W/m °C, demonstrating that the combination of the two materials resulted in an improvement of their individual characteristics, also presenting potential as thermal insulator. The aerogels obtained, as well as the hybrid material resulting from the incorporation of aerogels produced in textile substrates demonstrated flame resistance, which further increases the applicability of the obtained material.

In summary, the porous materials obtained during this project may have an important contribution to the exploration and development of more sustainable strategies in the production of aerogels, since an aerogel was obtained through a sustainable process with desirable characteristics for application in the textile industry, using industrial waste (recycled cotton).

Keywords: aerogel; thermal conductivity; sustainability; thermal insulation.

ÍNDICE

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1 Entidade acolhedora	2
1.2 Objetivo	2
1.3 Enquadramento	3
1.4. Estrutura da tese	4
CAPÍTULO 2	5
Estado da arte	5
2.1 Aerogéis	6
2.1.1 Vantagens dos aerogéis	7
2.1.2 Desvantagens dos aerogéis	8
2.1.3 Incorporação de aerogéis em têxteis	8
2.2 Produção de aerogéis	8
2.2.1 Processo sol-gel	10
2.2.2 Agentes de ligação cruzada	12
2.2.3 Envelhecimento do gel	13
2.2.4 Secagem	14
2.3 Tipos de aerogéis	15
2.3.1 Aerogéis de celulose	15
2.3.2 Aerogéis de lignina	16
2.3.3 Aerogéis de quitina e quitosano	17
2.3.4 Aerogéis de pectina	18
2.3.5 Aerogéis de carbono	18
2.3.6 Aerogéis de sílica	19
2.3.7 Aerogéis compósitos	20
2.4 Produção de aerogéis a partir de resíduos	21
2.4.1 Resíduos da indústria têxtil	22
CAPÍTULO 3	23
Material e Métodos	23
3.1 Materiais	24

3.2 Métodos	24
3.2.1 Seleção do método de produção de aerogéis	24
3.2.1.1 Método 1	24
3.2.1.2 Método 2	25
3.2.1.3 Método 3	25
3.2.2 Otimização da produção dos aerogéis.....	25
3.2.2.1 Estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.....	25
3.2.2.2 Otimização da produção de aerogéis compósitos	26
3.2.2.3 Scale-up e ensaio de uniformização	26
3.2.3 Incorporação em substrato têxtil: laminação	27
3.2.4.4 Condutividade térmica estimada.....	29
 CAPÍTULO 4	 33
Resultados e Discussão.....	33
4.2 Estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.....	45
4.3 Otimização final, scale up e ensaio de uniformização	49
4.3.2 Incorporação em substrato têxtil: laminação	57
 CAPÍTULO 5	 61
Conclusão e Perspetivas futuras.....	61
Anexos.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da estrutura da dissertação.....	4
Figura 2. Classificação dos aerogéis.....	7
Figura 3. Exemplos de precursores de sílica.....	9
Figura 4. Representação esquemática do processo de síntese de aerogéis, criogéis e xerogéis., adaptado de (McNeil and Gupta, 2022).....	9
Figura 5. Reações de hidrólise e condensação em meio ácido (Danks, Hall and Schnepf, 2016).	10
Figura 6. Reações de hidrólise e condensação em meio básico (Danks, Hall and Schnepf, 2016).	11
Figura 7. Esquema reacional da formação de um gel de sílica a partir de silicato de sódio.	11
Figura 8. Esquema reacional da formação de um gel a partir de TEOS.	12
Figura 9. Formação da estrutura tridimensional entre PVA e TEOS (Dodda et al., 2015).....	12
Figura 10. Hidrólise de ECH (Gaca, Wejnerowska and Cysewski, 2011)	13
Figura 11. Formação da estrutura tridimensional entre ECH e TEOS (Alkabli, 2022).....	13
Figura 12. Exemplos de agentes de sililação.	14
Figura 13. Estrutura química da molécula de celulose (George and Sabapathi, 2015).	15
Figura 14. Diferentes monómeros da lignina (Duval and Lawoko, 2014).....	16
Figura 15. Molécula de quitina (Asim et al., 2019).....	17
Figura 16. Molécula de quitosano (Asim et al., 2019).	17
Figura 17. Molécula de pectina (Zhao et al., 2018).	18
Figura 18. Exemplo de uma rede tridimensional de um aerogel composto (Silva et al., 2011).	21
Figura 19. Prensa térmica utilizada para o processo de laminação dos aerogéis.....	27
Figura 20. Exemplificação do funcionamento da câmara térmica.	28
Figura 21. Esquema utilizado para a medição da temperatura das amostras.....	29
Figura 22. Método de medição da compressão do aerogel.	30
Figura 23. Dinamómetro utilizado para testar a resistência das amostras.	30
Figura 24. Tensiómetro ótico.....	31
Figura 25. Ângulo de contacto obtido para uma das amostras em estudo.	31
Figura 26. Resistência à chama para uma das amostras em estudo.	32
Figura 27. Exemplo de uma amostra obtida seguindo o método 1.....	34

Figura 28. Exemplo de amostra produzida “descartada”.....	34
Figura 29. Gráfico relativo à variação da temperatura ao longo do tempo.	38
Figura 30. Exemplo de amostra obtido seguindo o método 1.....	39
Figura 31. Exemplo de amostra obtida seguindo o método 3.....	41
Figura 32. Ensaio obtidos a partir da estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.....	45
Figura 33. Valores de porosidade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.	47
Figura 34. Valores de densidade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.	48
Figura 35. Valores de condutividade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.	49
Figura 36. Exemplos de aerogéis obtidos na otimização final.....	50
Figura 37. Demonstração da flexibilidade dos aerogéis produzidos.....	50
Figura 38. Ponto de rotura das amostras em estudo.	54
Figura 39. Ângulos de contacto das amostras.	56
Figura 40. Ensaio de a) scale up e b) uniformização após laminação.....	57
Figura 41. Teste de compressibilidade para o ensaio de uniformização de superfície com a) 0 g; b) 200 g; c) 400 g e d) 600 g.....	58
Figura 42. Teste de compressibilidade para o ensaio scale up com a) 0 g; b) 200 g; c) 400 g e d) 600 g.	59
Figura 43. Teste de chama realizado para um dos substratos têxteis utilizados.	59
Figura 44. Amostras submetidas ao teste da chama, após a realização do teste.....	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores típicos de algumas propriedades dos aerogéis.....	6
Tabela 2. Resíduos onde podem ser encontrados os principais precursores de aerogéis	21
Tabela 3. Limite de valores das variáveis em estudo.....	26
Tabela 4. Volume de cada reagente e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 1..	35
Tabela 5. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 1	35
Tabela 6. Volume de cada reagente adicionado e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 2.....	39
Tabela 7. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 2	40
Tabela 8. Volumes de cada reagente adicionada e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 3.....	42
Tabela 9. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 3.....	43
Tabela 10. Volumes de cada reagente adicionada e massa de algodão utilizados no estudo das condições processuais de produção dos aerogéis	46
Tabela 11. Volumes dos reagentes utilizados nos ensaios da otimização final do processo de produção	51
Tabela 12. Resultados dos ensaios da série A da otimização final do processo de produção ..	52
Tabela 13. Resultados dos ensaios da série B da otimização final do processo de produção ..	52
Tabela 14. Resultados dos ensaios da série C da otimização final do processo de produção ..	53
Tabela 15. Resultados dos ensaios da série A da otimização final do processo de produção ..	53
Tabela 16. Alongamentos dos ensaios 19 a 28	55
Tabela 17. Valores das características avaliadas para os ensaios 26, ensaio scale-up e ensaio de uniformização	57

ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS

CTAB –	Brometo de hexadeciltrimetilamónio
DMDMS –	Dimetoxidimetilsilano
ECH –	Epicloridrina
EtOH –	Etanol
GA –	Gluteraldeído
HMDSO –	Hexametildisiloxano
HMDZ –	Hexametildisilazano
MBA –	N, N'- Metilenobisacrilamida
MTMS –	Metiltrimetoxisilano
PVA –	Poli(vinil álcool)
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
TEOS –	Tetraetilortosilicato
TMES –	Etoxitrimetilsilano

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo é apresentado o objetivo geral que levou ao desenvolvimento do trabalho de investigação desta tese de mestrado. É apresentado também o enquadramento e a estrutura desta dissertação de mestrado.

1.1 Entidade acolhedora

O presente trabalho foi desenvolvido no CITEVE, centro tecnológico da área têxtil. Foi criado em 1989, tem sede em Vila Nova de Famalicão e várias delegações comerciais em diversos locais, nomeadamente, Argentina, Chile, México, Brasil, Tunísia e Paquistão. O principal objetivo desta organização privada sem fins lucrativos é disponibilizar às empresas do sector têxtil e vestuário vários tipos de serviços, como certificação de produtos, formação, ensaios laboratoriais, moda e design, investigação e desenvolvimento e consultoria técnica (CITEVE - Sobre o CITEVE).

O CITEVE proporciona o desenvolvimento das capacidades tecnológicas e técnicas da indústria têxtil e do vestuário através dos serviços prestados, incentivo à inovação e promoção da melhoria da qualidade bem como, definição de políticas industriais no setor (CITEVE - Sobre o CITEVE).

1.2 Objetivo

O objetivo desta dissertação de mestrado consistiu em explorar um processo sustentável para a formação de estruturas porosas, do tipo aerogel, a partir de resíduos fibrosos reciclados, agentes de ligação cruzada e polímeros. Estes aerogéis foram obtidos através de processos de exposição a ciclos térmicos e, posteriormente, combinados com estruturas têxteis (tecidos). Desta combinação espera-se uma melhoria das propriedades dos materiais, por exemplo, em termos de isolamento térmico. Para tal, os seguintes objetivos foram delineados:

Objetivo 1: Investigação e desenvolvimento de processos sustentáveis para a formação do aerogel.

- a) Descrição qualitativa dos aerogéis de acordo com a sua aparência.
- b) Avaliação dos aerogéis em termos de porosidade, densidade, condutividade térmica, resistência à lavagem e resistência mecânica.

Objetivo 2: Otimização da composição do aerogel e da temperatura da etapa de secagem.

- a) Descrição qualitativa dos aerogéis de acordo com a sua aparência.
- b) Avaliação dos aerogéis em termos de porosidade, densidade e condutividade térmica.
- c) Seleção das condições ótimas de produção do aerogel.
- d) *Scale up* do processo de produção do aerogel.

Objetivo 3: Incorporação do aerogel desenvolvido em estruturas têxteis e respetiva caracterização.

- a) Análise qualitativa dos aerogéis de acordo com a sua aparência.
- b) Avaliação do aerogel final obtido em termos de flexibilidade, porosidade, ângulo de contacto (hidrofobicidade), densidade, condutividade térmica, resistência a lavagem e resistência mecânica.

É importante referir que, ao longo do trabalho, as estruturas porosas serão designadas por aerogéis, ainda que não tenha sido possível comprovar se realmente foram obtidos aerogéis.

1.3 Enquadramento

O desenvolvimento económico, a urbanização e o crescimento exponencial da população têm aumentado a geração de resíduos de forma significativa. Grande parte destes resíduos têm o seu fim de vida em aterros, que são responsáveis pela transmissão de doenças, e geram problemas ambientais como a poluição atmosférica e dos solos (Selbes *et al.*, 2015). A reutilização e reciclagem de resíduos é uma forma de minimizar os problemas gerados pelos aterros, e de reduzir o uso de matérias-primas virgens. O processo de reciclagem pode levar à obtenção de produtos de valor acrescentado e/ou de matérias-primas para outras aplicações, como aerogéis (Nguyen *et al.*, 2021). Os aerogéis são considerados materiais nano-porosos com propriedades únicas, tais como baixa densidade, elevada porosidade e elevada área superficial (Smirnova and Gurikov, 2017) (Rezaei and Moghaddas, 2016), e com aplicação em diversas áreas, incluindo a construção, saúde e têxtil (Feng *et al.*, 2016), com aplicações como isolante sonoro (Pan *et al.*, 2017), em têxteis funcionalizados (Li, Wong and Tao, 2020) e em sistemas de aplicação de medicamentos (Tiryaki *et al.*, 2020). Neste sentido, a utilização de resíduos fibrosos reciclados, como o algodão reciclado, é um passo fundamental para o desenvolvimento de novos processos sustentáveis de formação de aerogéis, com vista a alcançar uma aplicação transversal a várias indústrias e, ainda, o reaproveitamento dos resíduos têxteis. Assim, os dados experimentais resultantes deste projeto podem ter uma importante contribuição para a exploração e o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis e económicas na produção de aerogéis.

1.4. Estrutura da tese

Esta dissertação de mestrado apresenta a revisão da literatura (**Capítulo 2**) onde são abordadas as etapas de produção de aerogéis e são descritos os diferentes tipos de aerogéis de acordo com a sua composição química. A obtenção de aerogéis a partir de resíduos é também discutida neste capítulo. No **Capítulo 3**, os materiais e as metodologias utilizadas no decorrer deste trabalho são descritas detalhadamente. O **Capítulo 4**, engloba o trabalho experimental e a discussão dos respetivos resultados. Numa etapa inicial o método de produção dos aerogéis é selecionado, tendo sido, posteriormente, realizada a otimização da composição dos aerogéis e a respetiva caracterização. Neste capítulo procedeu-se ainda à incorporação do aerogel selecionado num substrato têxtil. Finalmente, o **Capítulo 5** apresenta as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como, as perspetivas futuras.

A representação esquemática da estrutura geral da dissertação e a relação entre os diferentes capítulos é apresentada na **Figura 1**.

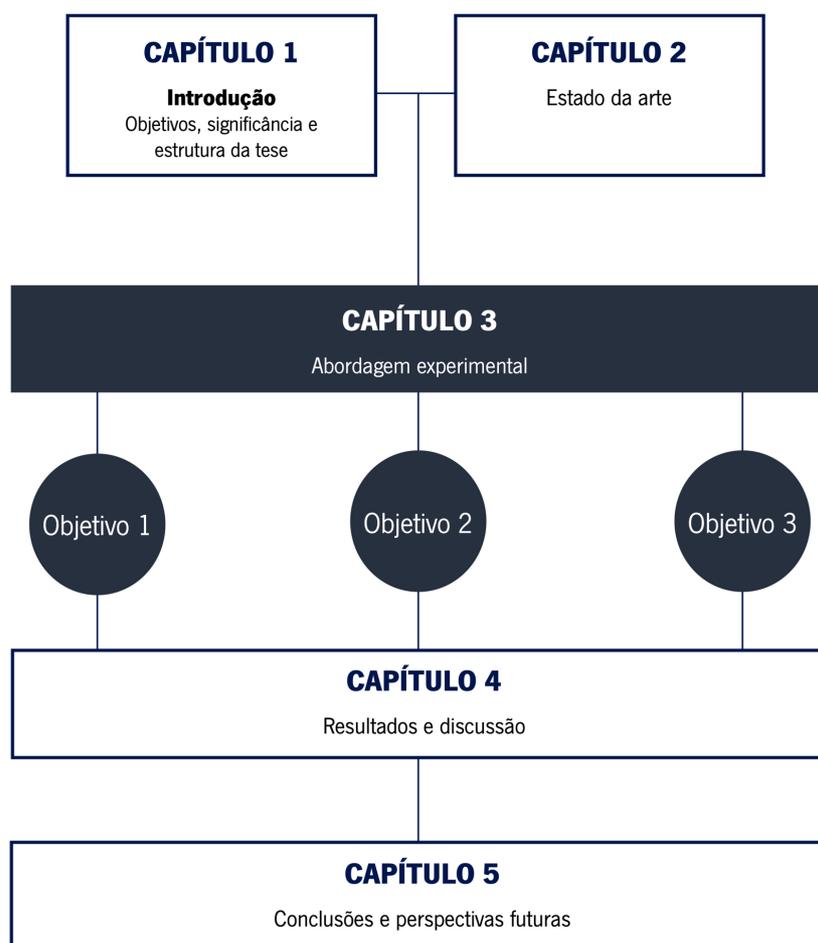


Figura 1. Esquema da estrutura da dissertação.

CAPÍTULO 2

Estado da arte

Neste capítulo é apresentada uma revisão geral da literatura onde são debatidas as etapas de produção de aerogéis e descritos os diferentes tipos de aerogéis de acordo com a sua composição química. A obtenção de aerogéis a partir de resíduos é também referida ao longo deste capítulo.

2.1 Aerogéis

Os aerogéis são um material leve, altamente poroso, que possui elevada área superficial e baixa condutividade térmica (Smirnova and Gurikov, 2017) (Rezaei and Moghaddas, 2016). Os valores típicos destas propriedades encontram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1. Valores típicos de algumas propriedades dos aerogéis

Porosidade (%)	Condutividade Térmica (W/m °C)	Área Superficial (m²/g)	Densidade (g/cm³)
> 90	0.02	> 500	< 0.2

Estas propriedades conferem aos aerogéis uma aplicabilidade elevada em diversas áreas. Algumas áreas de destaque são a construção, a engenharia química, a área aeroespacial, as ciências da vida e a eletrónica (Stergar and Maver, 2016). Podem ser utilizados em catalisadores, em aparelhos acústicos, em materiais de liga leve, em embalagens, em tratamento de feridas, em sistemas de aplicação de medicamentos e em biossensores. Estes materiais foram utilizados pela NASA para o isolamento do veículo do projeto *Mars Pathfinder* e em missões espaciais para a captação de poeira cósmica de alta velocidade (Fricke and Tillotson, 1997).

Os aerogéis podem ser classificados de acordo com a aparência, a microestrutura, a composição e o método de secagem. **Na Figura 2** encontra-se esquematizada a classificação dos aerogéis. Em termos de aparência podem ser aerogéis em pó, sob a forma de uma película ou monolíticos. Quanto à microestrutura podem ser microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) ou a combinação de ambos (Du *et al.*, 2013). Relativamente à composição podem ser classificados como orgânicos, inorgânicos ou híbridos (Stergar and Maver, 2016). Finalmente, em termos de secagem, as estruturas obtidas a partir da secagem à pressão ambiente são denominadas xerogéis, as estruturas obtidas por liofilização são denominadas criogéis (Akhter, Soomro and Inglezakis, 2021) e por meio da utilização de CO₂ supercrítico (scCO₂) são denominadas aerogéis (Pierre and Pajonk, 2002). Porém, a nomenclatura aerogel é usada de forma generalizada para criogéis e xerogéis (Du *et al.*, 2013).



Figura 2. Classificação dos aerogéis.

2.1.1 Vantagens dos aerogéis

Os aerogéis são considerados um dos isolantes térmicos de alto desempenho mais promissores dos dias de hoje. Possuem baixa condutividade térmica e apresentam características que os destacam quando comparados com os materiais tradicionais de isolamento térmico. A sua transparência permite que sejam utilizados para aplicações de isolamento em janelas e claraboias como um material de cobertura isolante (Venkataraman *et al.*, 2016).

Para os sistemas criogênicos o isolamento ideal é um isolamento multicamada, que requer um elevado vácuo para uma boa funcionalidade, onde podem ser aplicados os aerogéis (Fesmire, Augustynowicz and Rouanet, 2002).

Para obter uma funcionalidade específica, é necessário proceder à modificação do aerogel. A modificação pode ocorrer durante o processo de sol-gel, na fase de gelificação, ou até depois do aerogel estar preparado. As modificações de superfície permitem a funcionalização do aerogel para a regulação da capacidade de absorção, a aplicação de revestimentos poliméricos na superfície do aerogel, entre outras. Por exemplo, os ambientes interiores podem ser poluídos pelo cloro da água das torneiras, por compostos orgânicos voláteis, formaldeído presente em móveis e tintas, dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de azoto (NO₂) da combustão incompleta de gases. O transporte destes contaminantes é feito pelo ar e a sua inalação está associada a problemas respiratórios como as alergias ou a asma. Os aerogéis podem ser quimicamente modificados, ficando assim, aptos a converter os contaminantes em compostos não-tóxicos.

2.1.2 Desvantagens dos aerogéis

A utilização de aerogéis é limitada devido aos elevados custos de produção e aos problemas de saúde associados à libertação de partículas finas, se o material for demasiado comprimido. Caso não seja devidamente suportado ou protegido, o aerogel é mecanicamente frágil. O processo de fabricação é demorado uma vez que requer longos períodos de envelhecimento a uma temperatura controlada, troca de solventes e secagem supercrítica.

Para superar a fragilidade mecânica do aerogel que é intrínseca à sua estrutura e limita as suas aplicações, pode-se recorrer à hibridização com polímeros orgânicos (Thapliyal and Singh, 2014). Além disso, devido à utilização de certos reagentes na sua produção, os aerogéis podem ser irritantes para os olhos, pele, trato respiratório e sistema digestivo (Venkataraman *et al.*, 2016). Se forem inaladas pequenas partículas de aerogel, estas podem causar silicose, secura da pele, olhos e mucosas. Assim, é necessário a utilização de proteção respiratória, luvas e óculos para manusear este material com segurança. Existem também materiais onde os aerogéis se podem encapsular de forma a poderem ser manuseados em segurança (Xu, Wang and Li, 2014).

2.1.3 Incorporação de aerogéis em têxteis

Devido às suas características de hidrofobicidade, permeabilidade ao ar e ao vapor de água, propriedades acústicas, reflexão de radiação eletromecânica, resistência a químicos, resistência à chama, os aerogéis são um material muito apelativo para incorporação em substratos têxteis.

A incorporação de aerogéis em têxteis pode ser feita de várias formas. A abordagem mais simples é a formação do aerogel no próprio têxtil. Os aerogéis já formados podem ser aplicados nos têxteis por ligação de fusão ou com um polímero aglutinante, por exemplo, com o poli(vinil álcool) (PVA). Outra abordagem consiste em combinar um polímero e o aerogel numa membrana, e posteriormente aplicar a membrana no têxtil (McNeil and Gupta, 2022).

2.2 Produção de aerogéis

Os primeiros aerogéis foram produzidos por Kistler em 1931. Nas suas experiências demonstrou que o líquido que ficava retido nos poros de um gel ocorria de forma acidental durante a sua formação (Kistler, 1931). De forma a obter um material sólido poroso, iniciou o seu estudo com a remoção do líquido presente nos poros dos géis, através de altas pressões e temperaturas (Fricke and Tillotson, 1997).

Para produzir um aerogel é necessário um precursor, um ácido ou uma base e água. O precursor é o composto que forma a rede tridimensional do aerogel e é a fonte de óxidos, a água é o agente hidrolisante e o ácido ou base funcionam como catalisador da reação (Li *et al.*, 2009).

Os precursores de sílica são os mais usuais para a produção de aerogéis. Na **Figura 3** estão representados alguns exemplos de precursores de sílica, como o Tretailortosilicato (TEOS), o Metiltrimetoxisilano (MTMS), o Silicato de sódio, e o Trimetiletoxisilano (TMES). Alguns dos precursores mencionados, como o TEOS, são imiscíveis em água. Neste caso é necessário utilizar um álcool como co-solvente, que permite a ligação entre a água e o precursor (Malay, Yilgor and Menciloglu, 2013).

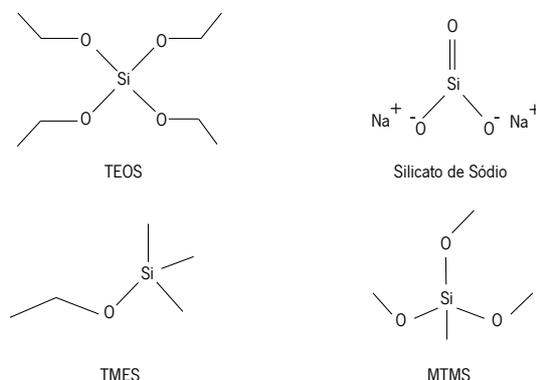


Figura 3. Exemplos de precursores de sílica.

A produção de aerogéis compreende várias etapas: a preparação do “sol” (suspensão coloidal), formação do gel e a secagem (Thapliyal and Singh, 2014). Pode ainda ser necessária uma etapa de troca de solvente, também chamada de envelhecimento do gel.

Na **Figura 4** encontram-se esquematizados o processo sol-gel e os diferentes métodos de secagem do gel.

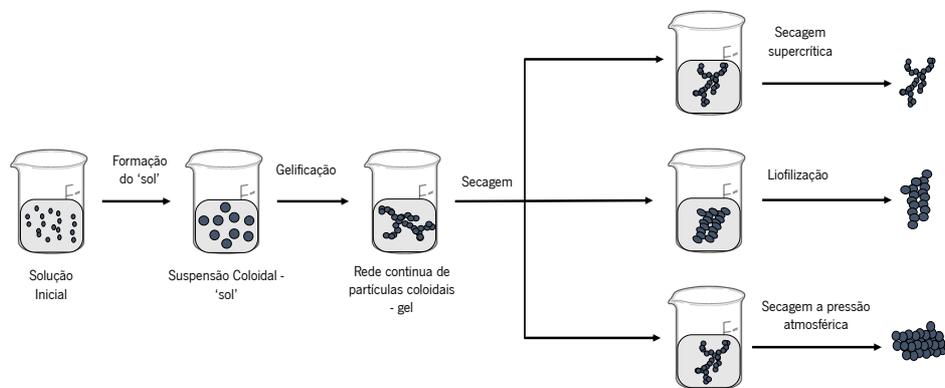


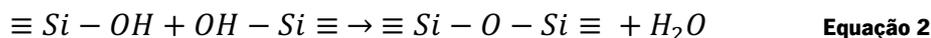
Figura 4. Representação esquemática do processo de síntese de aerogéis, criogéis e xerogéis., adaptado de (McNeil and Gupta, 2022).

2.2.1 Processo sol-gel

O método mais conhecido de produção de géis é o processo sol-gel. No processo de sol-gel estão compreendidas as fases da formação de “sol” e de gelificação (McNeil and Gupta, 2022). A síntese inicia-se com um meio líquido homogéneo no qual ocorre a formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas, designado por “sol”. A fase sólida é transformada numa rede contínua que fica suspensa no líquido, formando assim, o gel. A gelificação de géis inorgânicos ocorre devido à hidrólise e à condensação, enquanto no caso de aerogéis biopoliméricos a gelificação ocorre devido à agregação da suspensão coloidal (Fitzpatrick *et al.*, 2018).

Geralmente, os precursores são compostos alcóxidos que formam uma rede tridimensional por reações de hidrólise seguidas de condensação.

Para precursores de sílica, as reações de hidrólise e de condensação encontram-se nas **Equações 1 e 2**, respetivamente (Sakka, 2013).



À medida que as reações de condensação ocorrem, formam-se ligações covalentes entre os átomos de silício e os átomos de oxigénio de moléculas diferentes. Estas ligações permitem a formação do gel, que ainda contém água e solventes nos seus poros. O catalisador permite que a reação de gelificação ocorra de forma mais rápida. Na caso da catálise ácida, as reações de hidrólise e condensação ocorrem como esquematizado na **Figura 5**. Em meio ácido a molécula de água ataca o átomo de silício presente na molécula de precursor, ocorrendo a substituição de um grupo alcóxido por um hidróxido.

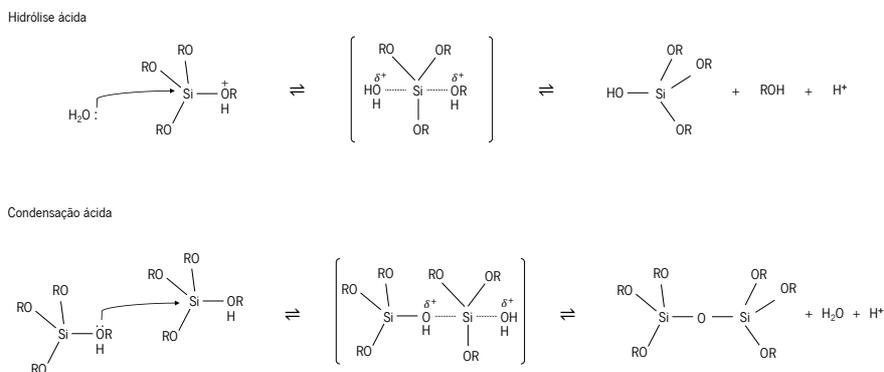


Figura 5. Reações de hidrólise e condensação em meio ácido (Danks, Hall and Schnepf, 2016).

No caso da catálise básica as reações ocorrem como esquematizado na **Figura 6**.

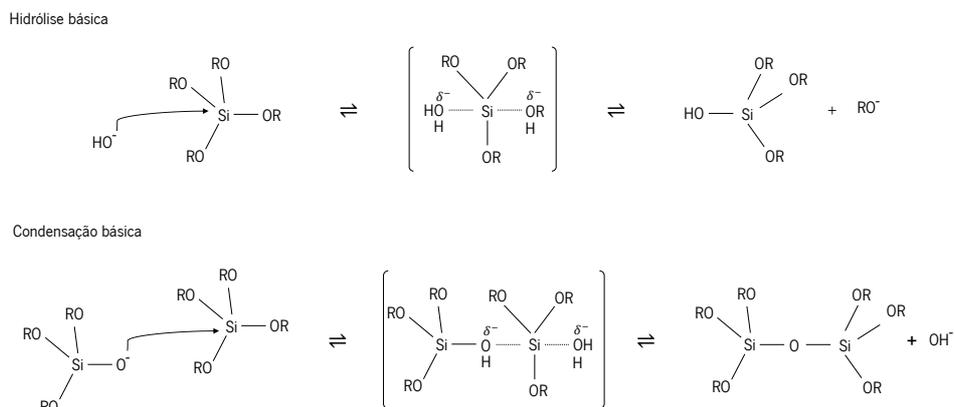


Figura 6. Reações de hidrólise e condensação em meio básico (Danks, Hall and Schnepf, 2016).

Nas **Figuras 5 e 6**, pode-se constatar que, durante a hidrólise ocorre a substituição de um grupo ou de vários grupos alcóxidos por hidróxidos (dependendo das proporções de precursor e de agente hidrolisante). Durante a condensação a molécula hidrolisada vai atacar as moléculas adjacentes e ocorre, assim, a formação de cadeias de moléculas que vão formar a rede tridimensional que constitui o aerogel.

A estabilidade do estado de transição está condicionada pela capacidade relativa de captação ou doação de elétrons dos grupos $-OH$ e dos grupos $-OR$. A velocidade à qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação depende da estabilidade do estado de transição, sendo que em meio ácido as reações são mais lentas e em meio básico são mais rápidas (Danks, Hall and Schnepf, 2016).

O esquema reacional da formação de um gel a partir de silicato de sódio, Na_2O_3Si , está representado na **Figura 7**.

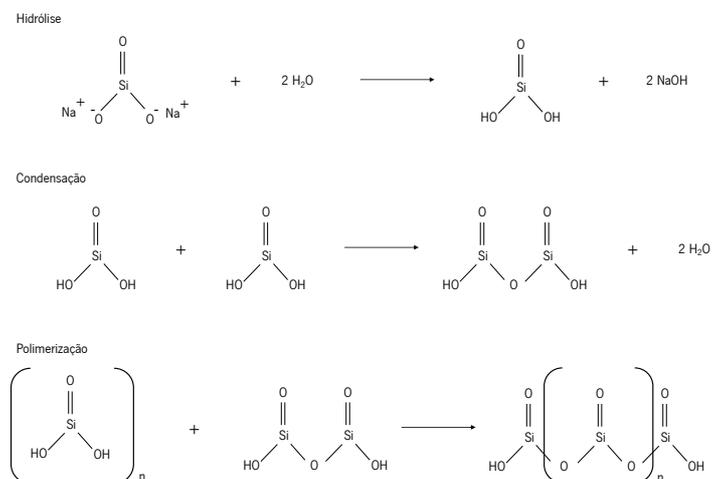


Figura 7. Esquema reacional da formação de um gel de sílica a partir de silicato de sódio.

No caso de ser usado TEOS como precursor do aerogel, o esquema reacional da sua formação está representado na **Figura 8**.

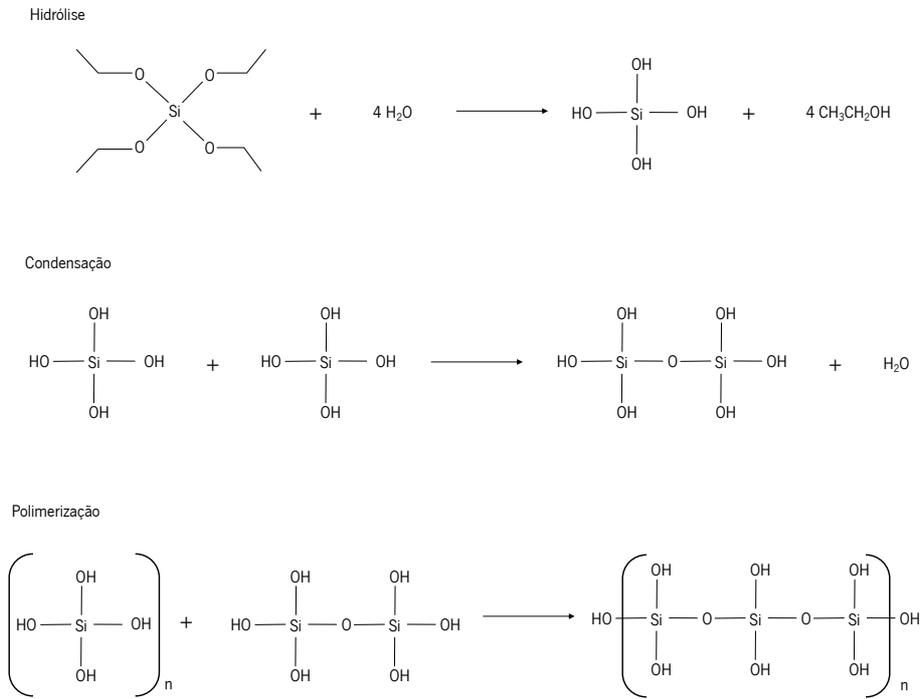


Figura 8. Esquema reacional da formação de um gel a partir de TEOS.

2.2.2 Agentes de ligação cruzada

Os agentes de ligação cruzada são compostos utilizados para ligar as cadeias poliméricas que se formam após as reações de hidrólise e de condensação dos precursores. O propósito da sua utilização é facilitar e fortalecer o estabelecimento de uma rede tridimensional (Liao *et al.*, 2012). Alguns agentes de ligação cruzada comuns na produção de aerogéis são poli(vinil álcool) (PVA), o glutaraldeído (GA), o glicolal e a epícloridrina (ECH). No caso de um polímero de PVA, o esquema da **Figura 9** representa as ligações formadas entre PVA e TEOS.

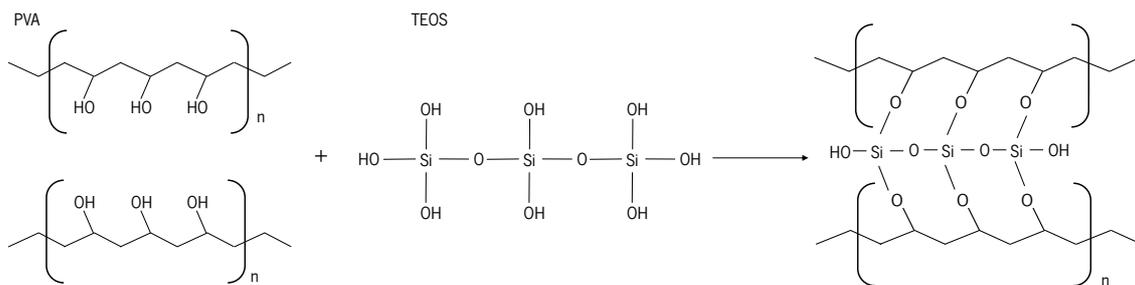


Figura 9. Formação da estrutura tridimensional entre PVA e TEOS (Dodda *et al.*, 2015).

Quando se usa ECH, a molécula é hidrolisada em meio ácido, conforme o esquema da **Figura 10**.

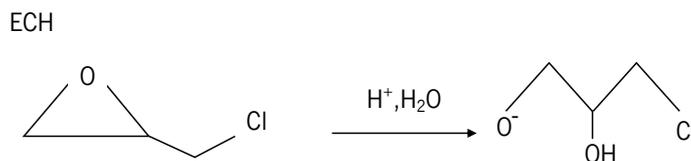


Figura 10. Hidrólise de ECH (Gaca, Wejnerowska and Cysewski, 2011)

Durante a hidrólise o anel de epóxido de ECH abre e a molécula fica com um grupo hidroxilo (-OH) disponível para reagir com outras moléculas. Na presença de TEOS, a reação acontece conforme a **Figura 11**, resultando numa estrutura tridimensional.

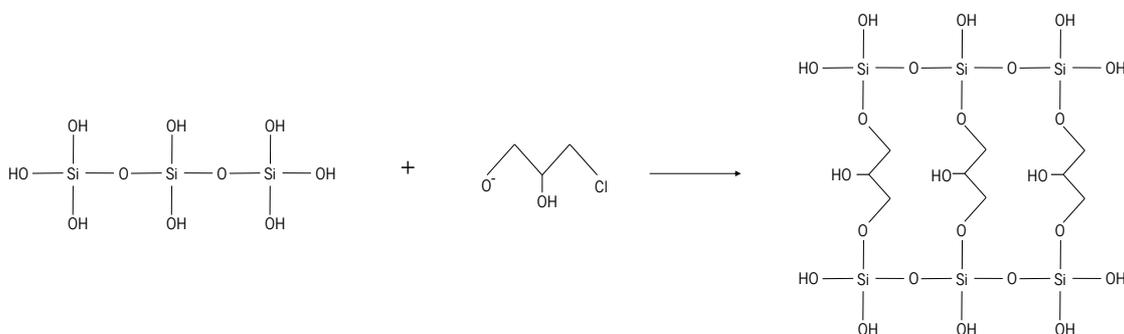


Figura 11. Formação da estrutura tridimensional entre ECH e TEOS (Alkabli, 2022).

2.2.3 Envelhecimento do gel

O processo de envelhecimento, também chamado de *solvent exchange*, tem como principal objetivo fortalecer a estrutura do gel, para que durante a etapa de secagem, ocorra o mínimo de encolhimento possível, ou seja, permite que o gel mantenha ao máximo a sua estrutura inicial (Pierre and Pajonk, 2002). Durante esta etapa são feitas modificações da superfície do gel para melhoria das propriedades mecânicas.

Durante a troca de solvente o líquido que fica retido nos poros do gel é substituído por um solvente com menor ponto de ebulição, para que, na etapa de secagem, os poros sofram pouca tensão capilar e deformação mecânica (efeito *spring-back*) e não colapsem (Iswar *et al.*, 2017). Alguns dos solventes mais usados são o etanol, o hexano e o heptano.

A modificação de superfície passa normalmente pela hidrofobização do aerogel. Os reagentes que conferem esta funcionalização e alteram a superfície do gel são os agentes de sililação, que introduzem um grupo sililo (SiCH_3) na molécula de forma a reduzir as interações dos grupos silanol (SiOH) presentes na superfície do gel (Shewale, Rao and Rao, 2008). Na **Figura 12** estão

representados alguns exemplos de reagentes utilizados para a modificação da superfície dos aerogéis, como o Hexametildisilazano (HMDZ), o Trimetilclorosilano (TMCS), o Hexametildisiloxano (HMDSO) e o Dimetoxidimetilsilano (DMDMS). Os compostos MTMS e TMES também são usados como agentes de sililação.

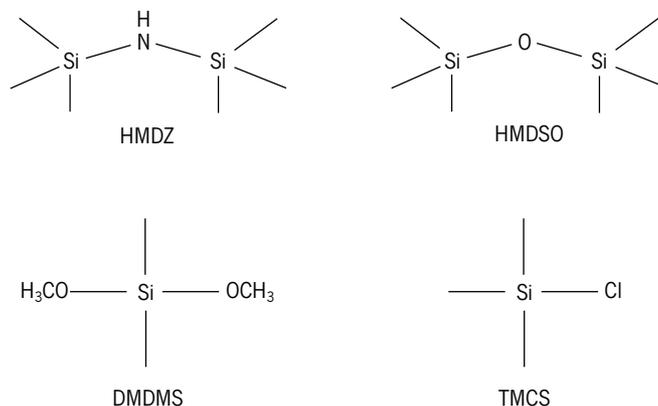


Figura 12. Exemplos de agentes de sililação.

O estudo de Poonam M. Shewale *et al.* comparou os efeitos da utilização de diferentes agentes de sililação, nomeadamente, o TMCS e o HMDZ, em aerogéis de sílica. Os autores concluíram que o TMCS apresentou melhores resultados em termos de hidrofobicidade, com um ângulo de contacto de 149 ° e mostrou também tornar os aerogéis mais estáveis termicamente (Shewale, Rao and Rao, 2008).

2.2.4 Secagem

O objetivo da etapa de secagem é a libertação do líquido dos poros. De forma a manter a estrutura do gel, a secagem deve ocorrer sob determinadas condições. As técnicas mais conhecidas para técnicas de introdução de ar no gel (secagem) são a liofilização, a extração com fluidos supercríticos (SFE) e a secagem à pressão ambiente (Nguyen *et al.*, 2021).

A secagem por extração com fluidos supercríticos é normalmente feita com dióxido de carbono (CO₂). Nesta abordagem a elevada solubilidade do dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) é utilizada para remover os solventes sem a interface líquido-vapor, conservando a elevada porosidade e a estrutura do gel (Nguyen *et al.*, 2021). A vantagem mais considerável do scCO₂ é ter pontos críticos de baixa temperatura (31,85 °C, 7,4 MPa) quando comparado com os solventes como o etanol (78,37 °C, 6,4 MPa) ou hexano (69 °C K, 3,03 MPa) (Nguyen *et al.*, 2021). Isto faz com que a utilização de scCO₂ tenha um menor gasto energético.

Na secagem à pressão ambiente, a superfície do aerogel de sílica é modificada hidrofobicamente para eliminar o grupo terminal silanol (SiOH), e o solvente é substituído por outro de baixa superfície, como o hexano, para minimizar o encolhimento. Esta técnica é a mais económica uma vez que permite reduzir consideravelmente o custo do equipamento e de energia. No entanto, a secagem com $scCO_2$ e a secagem à pressão ambiente requerem geralmente grandes quantidades de solventes voláteis orgânicos para etapas de troca de solventes, o que torna estas duas técnicas demoradas.

Esta desvantagem pode ser evitada com a técnica de liofilização, na qual os cristais de gelo do hidrogel congelado são removidos por sublimação a baixa pressão. A liofilização não requer modificações de solventes o que faz com que não sejam gerados resíduos de produtos químicos.

2.3 Tipos de aerogéis

De acordo com a matriz que forma a estrutura tridimensional do aerogel, estes podem ter diferentes nomenclaturas. A matriz dos aerogéis pode ser composta por um único componente ou por um compósito (vários componentes). No caso dos aerogéis simples, com um só componente, a matriz pode ser constituída por bio polímeros, como celulose, pectina, quitina e quitosano, carbono e lignina.

2.3.1 Aerogéis de celulose

A celulose é abundante, obtida de fontes renováveis, tem propriedades não prejudiciais ao ambiente e geralmente tem baixo custo associado. Devido a estes fatores pode ser considerada um dos melhores precursores para a produção de aerogéis (Han *et al.*, 2016). Na **Figura 13** encontra-se uma representação da molécula de celulose.

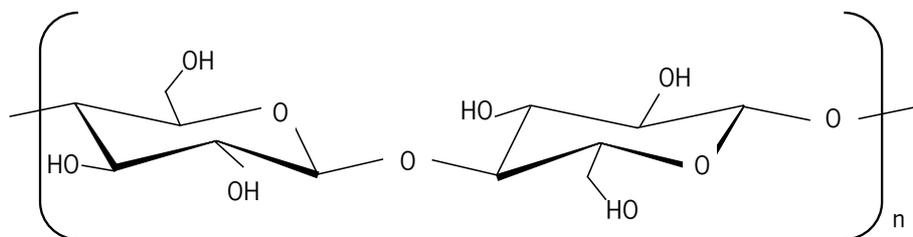


Figura 13. Estrutura química da molécula de celulose (George and Sabapathi, 2015).

Os aerogéis obtidos a partir de celulose possuem características de elevada porosidade, elevada superfície específica com uma rede tridimensional e baixa superfície (Liebner *et al.*, 2009).

Estas propriedades tornam os aerogéis de celulose convenientes para a preparação de membranas, filtros, absorventes, isolantes, e para aplicação na área da biomedicina (Ding *et al.*, 2018).

Os géis celulósicos são formados através da dissolução das fibras celulósicas, com solventes aquosos ou orgânicos, seguida da sua regeneração (Cai *et al.*, 2012).

J. Wang e S. Liu produziram aerogéis de celulose a partir da dissolução–regeneração de fibras de algodão e utilizaram MTMS como agente de sililação para a modificação de superfície. Os aerogéis obtidos apresentaram uma forte repelência à água e capacidade para absorver vários tipos de óleos (Wang and Liu, 2019). Os autores também reportam que os aerogéis obtidos suportaram abrasão mecânica e mantiveram a sua hidrofobicidade.

2.3.2 Aerogéis de lignina

A lignina é um polímero natural biodegradável, biocompatível e de baixa toxicidade, sendo um bio polímero interessante para explorar na produção de aerogéis (Thakur and Thakur, 2015). A sua estrutura é constituída por interações fortes, como as pontes de hidrogénio, o que confere resistência contra a degradação e a estabilidade, o que dificulta a sua interação com outras moléculas (Tejado *et al.*, 2007). Porém, a sua estrutura aromática e alguns dos seus grupos funcionais permitem reações com outras substâncias. Na **Figura 14** encontram-se os três principais monómeros da lignina.

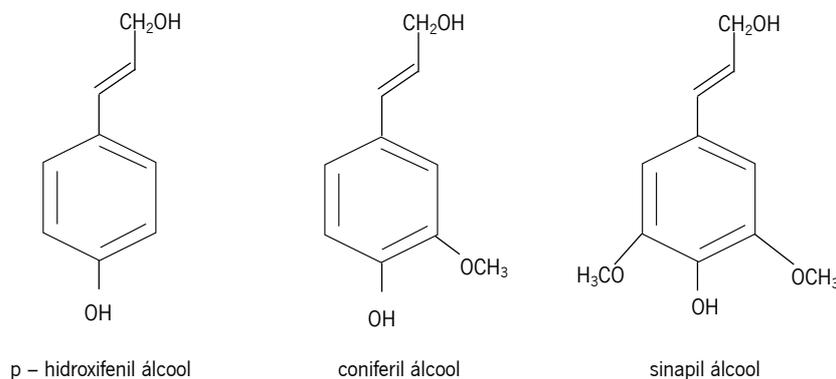


Figura 14. Diferentes monómeros da lignina (Duval and Lawoko, 2014)

Com o objetivo de produzir aerogéis Perez–Cantu *et al.* utilizaram a palha do trigo como fonte de lignina onde efetuaram um pré-tratamento seguido de hidrólise enzimática para a obtenção desta

matéria-prima. Para a produção dos aerogéis, os autores ativaram a lignina em meio aquoso com hidróxido de sódio, utilizaram agentes de ligação cruzada e realizaram uma troca de solventes com um solvente miscível em dióxido de carbono para realizar a etapa de secagem com o scCO_2 (Perez-Cantu, Liebner and Smirnova, 2014). Os aerogéis obtidos apresentaram boa condutividade térmica, cerca de 50 mW/m K, baixa densidade, 150 – 200 mg/cm³ e elevada área de superfície, 115 – 120 m²/g.

2.3.3 Aerogéis de quitina e quitosano

A grande maioria da biomassa marinha contém na sua estrutura quitina, sendo que é o biopolímero renovável mais abundante depois da celulose. A molécula de quitina está representada na **Figura 15**.

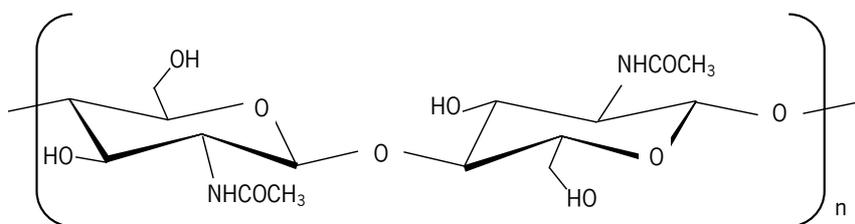


Figura 15. Molécula de quitina (Asim et al., 2019).

A quitina é convertida em quitosano através de diferentes graus de desacetilação (Ramasamy *et al.*, 2014). A molécula de quitosano está representada na **Figura 16**.

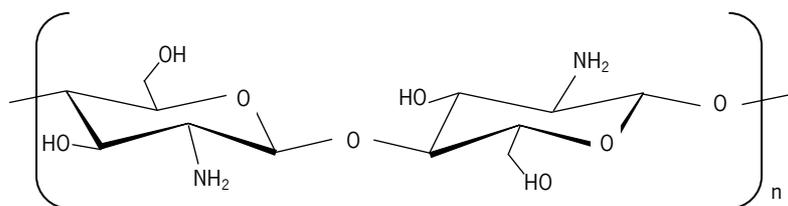


Figura 16. Molécula de quitosano (Asim et al., 2019).

Devido à sua abundante presença em resíduos, o baixo custo e as propriedades, tais como, a biocompatibilidade, a não toxicidade, a estabilidade química e térmica, o quitosano é um biopolímero apelativo para utilizar na produção de aerogéis.

Xinhong Chang *et al.* prepararam aerogéis de quitosano através do método *sol-gel* e realizaram a etapa de secagem com o scCO_2 . Os aerogéis obtidos foram testados em termos de capacidade de

adsorção, sendo que apresentaram boa capacidade para adsorver o surfactante aniônico dodecilbenzeno (Chang, Chen and Jiap, 2008).

2.3.4 Aerogéis de pectina

A pectina é um polissacarídeo que se encontra nas paredes das células vegetais e confere rigidez e coesão entre as células. A molécula de pectina encontra-se representada na **Figura 17**.

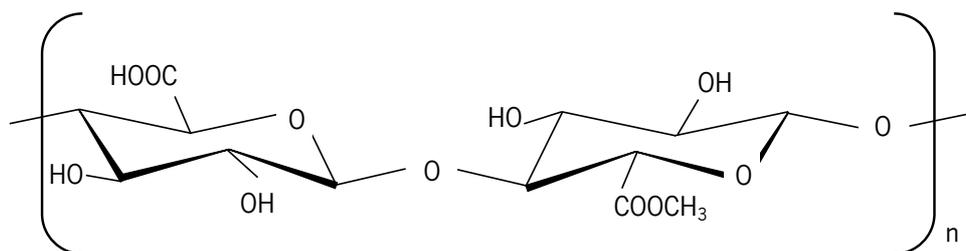


Figura 17. Molécula de pectina (Zhao et al., 2018).

A pectina pode ser usada para a produção de aerogéis, obtidos através de processos de dissolução-congelação-coagulação, seguidos do processo de liofilização.

Os aerogéis obtidos são mecanicamente resistentes, bons isolantes térmicos e apresentam valores de condutividade entre 0,016 – 0,020 W/(m °C) (Tkalec, Knez and Novak, 2015).

Para produzir os aerogéis de pectina para os sistemas de aplicação de medicamentos Anja Veronovski *et al.* utilizaram cloreto de cálcio (CaCl₂) como agente de ligação cruzada iônicos e realizaram a etapa de secagem com o scCO₂. Os autores prepararam géis esféricos através do método de difusão e géis monolíticos através do método de deposição interna. Os aerogéis obtidos apresentaram a área de superfície específica mais elevada (593 m²/g) em comparação com a reportada em aerogéis de pectina até à data da publicação do estudo em questão. Os aerogéis obtidos demonstraram ainda, ser eficazes na libertação controlada de teofilina e de nicotina (Veronovski *et al.*, 2014).

2.3.5 Aerogéis de carbono

Os aerogéis de carbono possuem inércia química, elevada área superficial, condutividade elétrica e compatibilidade com o meio ambiente. Estas propriedades tornam esta categoria de aerogéis adequada para o armazenamento de energia, para os absorventes, são bons condensadores e

catalisadores. Ainda que o carbono esteja presente em resíduos industriais, plásticos e agrícolas, a sua extração é difícil e dispendiosa. Estes são preparados a partir de um precursor de carbono através do processo de carbonização hidrotérmica, seguido da pirólise de um carbono proveniente de biomassa na presença de azoto (N_2) e a temperaturas superiores a 600 °C, de forma a obter uma estrutura de carbono pura (Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2005).

Quando comparado com os outros tipos de absorventes, tais como o carbono ativado que possui capacidade de absorção inferior a 100 g/g, os aerogéis de carbono possuem uma capacidade de absorção até 900 g/g (Asim *et al.*, 2019). São eficientes na absorção de óleos, poluentes orgânicos e metais pesados de águas residuais devido à sua superfície hidrofóbica. Podem também ser usados como condensadores de alta eficiência, catalisadores e sensores por apresentarem características de condutividade elétrica.

Os aerogéis de carbono convencionais são constituídos por estruturas tridimensionais de carbono interconectadas (Chandrasekaran *et al.*, 2017). Os mais comuns são os nanotubos de carbono e as nanofibras de carbono (Wu *et al.*, 2013).

2.3.6 Aerogéis de sílica

Os aerogéis de sílica são estruturas de tamanho nanométrico que possuem densidade extremamente baixa (com 95 % de ar no volume total), alta porosidade, baixa condutividade térmica e elevada área específica (Gurav *et al.*, 2010). Estas características tornam estes aerogéis aptos para inúmeras aplicações tecnológicas tais como, isolantes térmicos, adsorventes e para sistemas de administração de medicamentos (Shi *et al.*, 2014).

Para obter aerogéis de sílica Xiaoling Yuan *et al.* utilizaram MTMS como precursor, CTAB como surfactante e hidróxido de amónio como catalisador básico para a etapa de obtenção do gel. A etapa de secagem foi realizada pelo método de secagem a pressão ambiente. Os autores concluíram que uma maior concentração de MTMS nos aerogéis implica uma maior densidade e um maior volume de encolhimento durante a etapa de secagem. Os aerogéis obtidos apresentaram uma boa hidrofobicidade, com um ângulo de contacto de $160.6 \pm 1.3^\circ$ (Yuan *et al.*, 2021).

2.3.7 Aerogéis compósitos

Um aerogel que tenha na sua constituição pelo menos dois compostos é considerado um aerogel compósito. A utilização de dois precursores em conjunto permite reforçar certas fragilidades inerentes aos aerogéis constituídos por cada precursor individualmente. Algumas propriedades que podem ser melhoradas são a densidade, a flexibilidade, a inflamabilidade e a capacidade de absorção (Zhao *et al.*, 2018).

O maior desafio na produção deste tipo de aerogéis é conseguir adequar todos os parâmetros, como os solventes e o pH, aos precursores utilizados (Du *et al.*, 2013).

Siamak Motahari *et al.* produziram aerogéis compósitos com sílica e um não tecido de algodão. Para a etapa de formação do gel, os autores utilizaram TEOS, n-hexano e uma solução de fluoreto de amônia. Realizaram a etapa de envelhecimento com a substituição do n-hexano por metanol e para a modificação da superfície do gel utilizaram TMCS (Motahari, Javadi and Motahari, 2015). A etapa de secagem foi realizada à pressão ambiente. Os autores testaram as características de absorção de som dos aerogéis obtidos e reportaram uma melhoria na absorção do som de 2500 Hz. Concluíram também que a densidade dos aerogéis foi o fator predominante que determinou a sua eficiência em termos de absorção de som.

Com o objetivo de remover metais pesados de meios aquosos, Mohammad Alnaief *et al.* produziram aerogéis híbridos de sílica sob a forma de nanopartículas. Desenvolveram diferentes compósitos constituídos por sílica e óxido de ferro (II, III) (Fe_3O_4), por sílica-quitosano e por sílica- Fe_3O_4 - quitosano (Alnaief, Obaidat and Alsmadi, 2020). Os aerogéis foram obtidos através do método sol-gel e a etapa de secagem foi realizada à pressão ambiente. Todos os aerogéis obtidos apresentaram bons resultados de absorção em relação ao teste feito com iões de cádmio (100 ppm) em solução aquosa. O compósito de sílica- Fe_3O_4 -quitosano foi o que apresentou melhores resultados, com capacidade de absorção 71,9 mg/g. O esquema da **Figura 18** representa a possível rede tridimensional formada entre TEOS, uma matriz celulósica e ECH como agente de ligação cruzada.

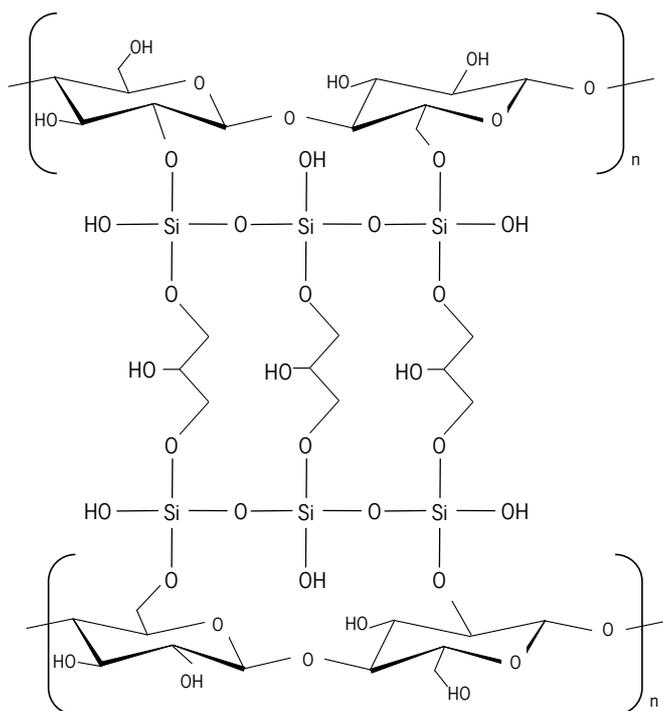


Figura 18. Exemplo de uma rede tridimensional de um aerogel composto (Silva et al., 2011).

2.4 Produção de aerogéis a partir de resíduos

A produção de aerogéis a partir de resíduos é, de forma geral, idêntica à fabricação convencional. De acordo com o tipo de aerogel pretendido, o precursor pode ser encontrado em diferentes resíduos. Na **Tabela 2**, encontram-se sumariados alguns dos resíduos onde podem ser encontrados os principais precursores dos aerogéis.

Tabela 2. Resíduos onde podem ser encontrados os principais precursores de aerogéis

Tipo de Aerogel	Resíduos onde está presente
Celulose	Palha do arroz e do trigo
	Resíduos de papel e madeira
	Folhas de bambu
Lignina	Resíduos agrícolas
Quitina e Quitosano	Carapaça de crustáceos
Pectina	Resíduos industriais frutícolas
Carbono	Resíduos industriais
Sílica	Resíduos industriais e agrícolas

Os resíduos da indústria têxtil serão abordados em detalhe, uma vez que estes podem ser estes podem ser reciclados como forma de diminuir o seu impacto ambiental.

2.4.1 Resíduos da indústria têxtil

O fabrico de produtos têxteis é um processo muito complexo, no qual estão envolvidos muitos processos como a fiação, a tecelagem ou a tricotagem, e o acabamento dos tecidos ou das malhas. A estes processos segue-se toda a cadeia de distribuição até ao consumidor, que passa por atividades como embalagem e transporte.

Toda a cadeia de fabricação e de distribuição inerente à indústria têxtil possui componentes com elevado impacto ambiental, que constituem uma ameaça ao meio ambiente (Shirvanimoghaddam *et al.*, 2020).

A partir de resíduos da indústria têxtil podem ser recuperados materiais e reutilizados como fonte de matéria-prima para outros processos e produtos. A recuperação das fibras a partir de material têxtil é feita através de métodos mecânicos, químicos ou bioquímicos (Stanescu, 2021). As fibras recuperadas mecanicamente são limpas e passam por sistemas de cardas para obter uma matéria-prima fibrosa. Para obtenção de novas fibras por via química é necessário dissolver as fibras recuperadas e, posteriormente, efetuar um processo de extrusão (Stanescu, 2021).

A utilização de resíduos têxteis para a obtenção de novos materiais leva a uma diminuição dos impactos ambientais, evitando-se o processo dispendioso para a obtenção das fibras naturais e/ou sintéticas e diminuindo o consumo de recursos virgens.

CAPÍTULO 3

Material e Métodos

Este capítulo descreve em detalhe os materiais e as metodologias utilizadas ao longo deste trabalho, juntamente com a fundamentação para a sua aplicação. O trabalho experimental foi desenvolvido em três etapas: seleção da metodologia, seleção e estabelecimento das condições experimentais ótimas para a produção dos aerogéis e incorporação do aerogel num substrato têxtil. Na etapa inicial, com base nas metodologias reportadas na literatura, foram adaptados três métodos de produção de aerogéis para posterior caracterização das amostras obtidas. Numa segunda abordagem o método selecionado foi otimizado de forma a estabelecer as condições ótimas de produção dos aerogéis. E, por fim, com o objetivo de obter um têxtil funcionalizado, os aerogéis produzidos foram incorporados num substrato têxtil.

3.1 Materiais

Para a produção dos aerogéis foram utilizados os seguintes reagentes: algodão reciclado, substrato têxtil 1, substrato têxtil 2, TEOS (TCI, 97 %), Ácido Oxálico (Thermo Scientific, 0.1 N), MTMS (Thermo Scientific, 97 %), Etanol Absoluto (Carlo Erba), TMES (Acros Organics, 95 %), Silicato de sódio (Sigma-Aldrich), Ureia (QuimiTécnica), Ácido Acético (Fisher, 99.7 %), Hidróxido de sódio (Fisher), Glioxal (Sigma-Aldrich, 40 % aquoso), Hidróxido de amónio (Carlo Erba, 30 % aquoso), PVA (Sigma-Aldrich, 87 – 90 %), Glicerol (Himedia), ECH (Fluka Analytical, 99 %) e MBA (Sigma-Aldrich, 99.5 %).

3.2 Métodos

3.2.1 Seleção do método de produção de aerogéis

Numa primeira fase foram utilizados como referência três métodos para a obtenção de aerogéis segundo os procedimentos de Rezaei & Moghaddas (2016), Zhang *et al.* (2020) e Qi *et al.* (2011), com algumas alterações. Nos três métodos selecionados foram utilizados diferentes precursores, catalisadores, agentes de ligação cruzada, tempo e temperatura de secagem, e foi ainda incorporado um agente plasticizante. O tempo e temperatura de secagem foram estipulados para todos os métodos com base no estudo de Rezaei and Moghaddas (2016), utilizado como método 1, ou seja, todas as etapas de secagem dos ensaios foram realizadas durante 6 a 18 h, a uma temperatura entre 55 e 70 °C.

Todos os autores reportados procederam à etapa de envelhecimento do gel, porém esta não foi introduzido na etapa de seleção do método de produção de aerogéis, sendo que nas secções seguintes são descritos os métodos segundo as adaptações feitas.

3.2.1.1 Método 1

De acordo com Rezaei e Moghaddas (2016) preparou-se uma solução de precursor (silicato de sódio ou TEOS) de 1.5 M em água destilada, na proporção de 1:4 (v/v). Para catalisar a reação foi adicionado ácido tartárico à solução anterior. A solução obtida foi vertida num molde com diferentes percentagens mássicas de algodão. Posteriormente, o molde foi colocado numa estufa (Binder) para a etapa de secagem ocorresse (conforme descrito na **secção 3.2.1**).

3.2.1.2 Método 2

A produção de aerogéis foi realizada com base no método descrito por Zhang et al. (2020). Num gobelé preparou-se uma solução de precursor (TEOS), etanol, água destilada e ácido acético (0.1 M), a qual foi posteriormente colocada numa placa de agitação a 35 °C durante 30 minutos. Adicionalmente, preparou-se uma solução de hidróxido de amónio e etanol na proporção de 1:1. Esta solução foi vertida na solução inicial e mantida em agitação à temperatura ambiente durante 10 min.

A solução final obtida foi adicionada aos moldes com diferentes proporções de algodão. O molde foi mantido à temperatura ambiente até formar um gel. O gel obtido foi posteriormente colocado na estufa para a etapa de secagem como referido na **secção 3.2.1**.

3.2.1.3 Método 3

Para este método foi realizada a dissolução das fibras de algodão antes da formação do gel (Qi *et al.*, 2011). Prepararam-se duas soluções de ureia e de NaOH com uma concentração final de 24 % e 14 % (m/v), respetivamente, as quais foram colocadas a -12 °C durante 2h. Às fibras de algodão, previamente colocadas num gobelé, foram adicionados volumes iguais das soluções de ureia e de hidróxido de sódio. A mistura foi agitada durante 5 minutos para se obter uma solução espessa de celulose. À solução obtida adicionaram-se diferentes agentes de ligação cruzada, nomeadamente MBA e ECH. Em alguns ensaios foi também utilizado um ácido para catalisar a reação. A solução final obtida foi vertida para um molde e colocada numa estufa para a etapa de secagem que foi realizada como mencionado na **secção 3.2.1**.

3.2.2 Otimização da produção dos aerogéis

3.2.2.1 Estudo das condições processuais na produção dos aerogéis

O estudo das condições processuais na produção dos aerogéis foi efetuado de acordo com o método descrito na **secção 3.2.1.1**, tendo-se definido como tempo de reação 30 min e duração da etapa de secagem 16 h. Nesta etapa foi introduzida a etapa de envelhecimento do gel, sendo que foi realizada uma lavagem com água destilada (durante 15 min) e uma lavagem com etanol (durante 30 min).

Na **Tabela 3** encontram-se representadas as diferentes condições experimentais estudadas.

Tabela 3. Limite de valores das variáveis em estudo

	Valor limite inferior	Valor intermédio	Valor limite superior
$x_{\text{algodão reciclado}}$ (%)	3	5,5	8
Temperatura (°C)	40	60	80
Presença de glicerol (1 mL)	Presença/Ausência		
Silicato de Sódio (mL)	2	6	10
Ácido Oxálico (mL)	1	4	7

3.2.2.2 Otimização da produção de aerogéis compósitos

A otimização final do processo de produção de aerogéis resultou da adaptação dos métodos reportados anteriormente. Neste novo método testaram-se diferentes proporções de TEOS, TMES e MTMS como precursores e TMES e MTMS como co-precursores. Adicionalmente, foram estudados diferentes volumes de agentes de ligação cruzada (ECH e PVA) e mantiveram-se constantes os volumes de catalisador (ácido oxálico) e de co-solvente (etanol).

Resumidamente, preparou-se uma solução com diferentes volumes de precursor, co-precursor, água destilada, etanol, ácido oxálico e agente de ligação cruzada. A solução final foi vertida num molde contendo 1,5 g de algodão, ao qual se adicionou, posteriormente, 50 mL de etanol. O molde foi inicialmente mantido à temperatura ambiente durante 2 h e de seguida colocado na estufa a 60 °C durante 16 h.

3.2.2.3 Scale-up e ensaio de uniformização

O processo de *scale up* de produção final de aerogéis foi realizado de acordo com o descrito na **secção 3.2.2.2**, tendo-se selecionado a seguinte composição da solução: TEOS: TMES: EtOH: ácido oxálico: ECH (5.6: 1.4: 8.0: 2.5: 0.8 mL). Para o processo de *scale up* o volume final da solução foi três vezes superior ao volume dos ensaios anteriores, ou seja, 75 mL.

Para o ensaio de uniformização das superfícies foram inicialmente preparados dois moldes independentes e mantidos à temperatura ambiente durante 1 h de reação. Os dois géis foram sobrepostos, para a uniformização de ambas as faces do aerogel, durante 1 h de reação e colocados na estufa a 60 °C durante 16 h para a etapa de secagem.

3.2.3 Incorporação em substrato têxtil: laminação

Para os ensaios de incorporação do aerogel num substrato têxtil foram utilizadas as amostras resultantes da **secção 2.2.2.3**. Nesta etapa procedeu-se à laminação do aerogel numa prensa térmica (**Figura 19**) durante 10 s, a 130 °C e a 3 bar. Para tal, foi colocado um adesivo térmico (ABE 001 20 150) entre a superfície do aerogel e do substrato têxtil. Este procedimento foi realizado utilizando dois tipos de substratos têxteis.



Figura 19. Prensa térmica utilizada para o processo de laminação dos aerogéis.

3.2.4 Caracterização dos aerogéis

3.2.4.1 Porosidade

A porosidade (ϕ) foi calculada através da **Equação 3** (Jiang *et al.*, 2020):

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{esqueleto}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde $\rho_{aerogel}$ é massa volúmica do aerogel (em g/cm³) e foi calculada através da **Equação 4** e $\rho_{esqueleto}$ é a massa volúmica da estrutura inicial dos reagentes (em g/cm³) que deram origem ao aerogel.

$$\rho_{aerogel} = \frac{m_{aerogel}}{v_{aerogel}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde $m_{aerogel}$ é a massa do aerogel obtido (em g) e $v_{aerogel}$ é o volume do aerogel (em cm³). A massa volúmica do esqueleto foi calculada através da **Equação 5**. A massa das amostras foi

medida numa balança digital (Mettler Toledo) e as dimensões foram medidas com um paquímetro (VITO Digital Caliper).

$$\rho_{esqueleto} = \frac{1}{\sum \frac{x_{reagente}}{\rho_{reagente}}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde $x_{reagente}$ é a fração mássica de cada reagente na respetiva solução inicial e $\rho_{reagente}$ é a massa volúmica (em g/cm³) de cada reagente.

3.2.4.2 Densidade

A densidade (g/cm³), ρ , foi calculada de acordo com a **Equação 4** acima mencionada.

3.2.4.3 Condutividade térmica

Para analisar a resposta das amostras à temperatura, foi colocado um substrato têxtil em cima de uma placa de aquecimento (CAT) e cada amostra foi colocada sobre esse substrato têxtil. Com uma câmara térmica (Flir) mediu-se a temperatura de 30 em 30 s, ao longo de cinco minutos. No mostrador da câmara térmica, representado na **Figura 20**, é possível visualizar a diferença entre a placa de aquecimento ligada (à esquerda) e a desligada (à direita).



Figura 20. Exemplificação do funcionamento da câmara térmica.

Na **Figura 21**, encontra-se o esquema de posicionamento da câmara térmica e da placa de aquecimento usado ao longo da análise térmica.



Figura 21. Esquema utilizado para a medição da temperatura das amostras.

A condutividade térmica (em W/m °C), k , foi calculada através da **Equação 6** (Liu *et al.*, 2019).

$$k = \frac{Q \times \Delta x}{\Delta t \times \Delta T \times A_{\text{superfície}}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde Q é o calor transferido (em kJ), Δx é a espessura do aerogel (em m), $A_{\text{superfície}}$ (em m²) é a área da face que está em contacto com a superfície quente, ΔT é a variação da temperatura (em °C) e Δt é o tempo durante o qual ocorreu a troca de calor (em s).

O calor transferido, Q , foi calculado através da **Equação 7**.

$$Q = m \times c \times \Delta T \quad \text{Equação 7}$$

Onde m é a massa (em kg), c é a capacidade térmica específica do material (em kJ/kg °C), ΔT é a variação da temperatura (em °C).

3.2.4.4 Condutividade térmica estimada

As condutividades térmicas apresentadas no capítulo 4 foram uma estimativa feita com base na condutividade térmica teórica do tecido de algodão. A condutividade experimental de um tecido de algodão foi calculada como descrito na **secção 3.2.4.3** da mesma forma que para as amostras, e os resultados foram, posteriormente extrapolados, para efeitos de comparação.

3.2.4.4 Compressibilidade

Através da alteração visual na espessura das amostras, aquando da colocação de determinada massa, foi possível analisar qualitativamente a compressibilidade. **Na Figura 22** encontra-se exemplificado o modo como decorreu a análise da compressibilidade.

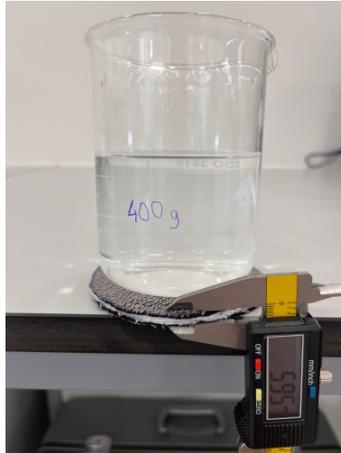


Figura 22. Método de medição da compressão do aerogel.

3.2.4.4 Caracterização mecânica

O ponto de rotura à tração e a percentagem de alongamento foram determinados através do ensaio de tração, para aferição das propriedades mecânicas das amostras, utilizando o dinamómetro digital (Shimadzu) representado na **Figura 23**.

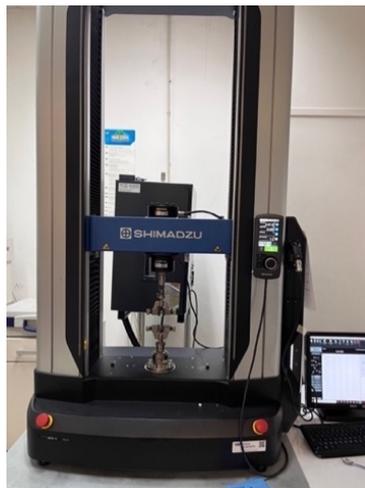


Figura 23. Dinamómetro utilizado para testar a resistência das amostras.

3.2.4.5 Ângulo de contacto

Para avaliar a natureza hidrofóbica dos aerogéis o ângulo de contacto foi determinado utilizando o tensiómetro ótico (Attension Theta) representado na **Figura 24**.

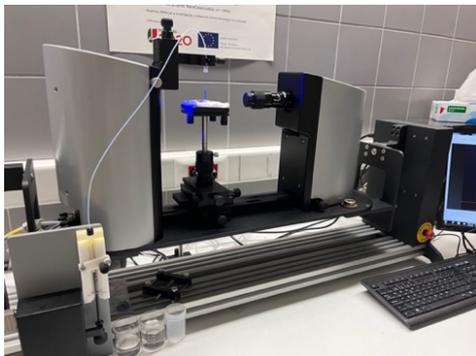


Figura 24. Tensiómetro ótico.

Este equipamento define o tamanho da gotícula com base nas dimensões do material a analisar e deposita-a na superfície do material de forma a quantificar o ângulo entre a superfície do aerogel e a gotícula no momento de contacto, tal como representado na **Figura 25**.



Figura 25. Ângulo de contacto obtido para uma das amostras em estudo.

3.2.4.6 Resistência à lavagem

A resistência dos aerogéis à lavagem foi realizada utilizando a máquina de lavar roupa (Miele WS 5425). Na simulação em banho-maria os aerogéis foram colocados num gobelé com detergente não fosfatado (2 % aquoso) sob agitação a 50 rpm e 40 °C durante 1 h. Na lavagem na máquina de lavar roupa os aerogéis foram submetidos a um ciclo de lavagem a 30 °C durante 45 min utilizando detergente não fosfatado (4 % aquoso).

3.2.4.7 Resistência à chama

A resistência à chama foi avaliada colocando cada uma das amostras, aerogel, substrato têxtil e têxtil funcionalizado, a aproximadamente 1 cm da chama durante 10 s, como exemplificado na **Figura 26**.



Figura 26. Resistência à chama para uma das amostras em estudo.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a execução desta dissertação de mestrado. Na primeira fase deste trabalho experimental o método de produção dos aerogéis foi selecionado, tendo sido, posteriormente, realizada a otimização da composição dos aerogéis e respetiva caracterização. Após a otimização do processo de produção dos aerogéis procedeu-se à funcionalização têxtil através da incorporação do aerogel selecionado num substrato têxtil.

4.1 Seleção do método de produção dos aerogéis

Para selecionar o método mais adequado à produção de aerogéis, utilizando algodão reciclado, três metodologias reportadas na literatura foram inicialmente avaliadas, de forma a averiguar qual dos métodos poderia ter um melhor desempenho para a aplicação pretendida, que é o isolamento térmico. Desta forma, foram variados diferentes parâmetros processuais em cada método, sendo que todos os ensaios foram diferentes e independentes. Inicialmente os aerogéis produzidos foram analisados qualitativamente com base na observação do aspeto e rigidez/maleabilidade das amostras. Foram também avaliadas em termos de porosidade, densidade, condutividade térmica e ponto de rutura todas as amostras que apresentaram integridade física suficiente.

4.1.1 Caracterização dos aerogéis: porosidade, densidade e condutividade térmica

Método 1

Na **Figura 27** encontra-se representado um exemplo de uma amostra obtida com a aplicação do método 1. De forma geral, as amostras obtidas a partir do método 1 não possuem uma superfície uniforme, mantiveram a coloração inicial das fibras e não encolheram durante a etapa de secagem.

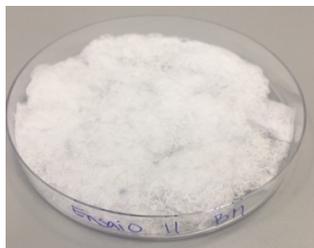


Figura 27. Exemplo de uma amostra obtida seguindo o método 1.

Algumas amostras não foram analisadas, porque as estruturas obtidas apresentaram superfícies muito irregulares e com um amarelecimento acentuado (**Figura 28**), característica de possível degradação. Deste modo, por não se assemelharem às estruturas típicas dos aerogéis, foram descartados.



Figura 28. Exemplo de amostra produzida “descartada”.

Na **Tabela 4** encontram-se os volumes de cada reagente adicionado e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 1.

Tabela 4. Volume de cada reagente e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 1

Ensaio	Volume (mL)							Massa (g)
	Água	TEOS	Silicato de Sódio	Ácido Oxálico	Glioxal	ECH	Glicerol	Algodão reciclado
6	15	5		5				0,5
11	16		4	5				0,5
12	14,72		3,68	5	1,58			0,5
15	16		4	5				0,75
16	15,4		4	5			0,75	0,75
17	16	4		5				0,75
21	16	4		5				1
24	13	4		5	2		1	1
25	13	4		5		2	1	1

Na **Tabela 5**, encontram-se os resultados obtidos para os ensaios do método 1, nomeadamente os valores de densidade, porosidade, condutividade térmica e ponto de rotura.

Tabela 5. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 1

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
6	0,30	74	0,08
11	0,02	98	0,04
12	0,09	93	0,37
15	0,24	81	0,06
16	0,41	67	0,04
17	0,25	78	0,09
21	0,28	76	0,05
24	0,32	73	0,12
25	0,30	75	0,03

É possível verificar pelos dados da **Tabela 5** que as amostras obtidas apresentaram valores de densidade, entre 0,02 g/cm³ (ensaio 11) e 0,41 g/cm³ (ensaio 16), muito próximos da gama de valores reportada pelo estudo de Zhang et al. (2019) e porosidades entre 67 % e 98 %. A menor densidade foi apresentada pela amostra 11, e a maior densidade pela amostra 16, sendo a única diferença entre os ensaios é a utilização de glicerol e maior quantidade de algodão reciclado no ensaio 16. Assim, é possível verificar-se que estes são fatores que aumentam a densidade dos

aerogéis. No caso da condutividade térmica não houve uma variação considerável entre as amostras, sendo que a amostra com maior condutividade térmica estimada, $0,37 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$, foi a amostra 12 e as amostra com menor condutividade térmica foram as amostras 11 e 25, com condutividade térmica estimada $0,04 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$.

A amostra 11 apresenta o menor valor de densidade e a porosidade mais elevada, sendo que neste ensaio foi utilizado como precursor silicato de sódio. De forma geral, os ensaios 12 e 15, onde o silicato de sódio também foi utilizado como precursor, apresentaram valores de densidade inferiores às restantes amostras e valores de porosidade superiores. No entanto, a amostra resultante do ensaio 16, onde, novamente, se utilizou silicato de sódio como precursor, apresenta o valor de densidade mais elevado. Tal pode justificar-se pelo facto de ter sido introduzido glicerol como agente plasticizante. Sendo que o glicerol possui elevada densidade, nomeadamente $1,26 \text{ g/cm}^3$, é de esperar que confira maior densidade à amostra onde está presente, o que está de acordo com o estudo de Rao e Kulkarni (2003) que afirma que o aumento da concentração de glicerol na solução inicial provoca um aumento da densidade dos aerogéis produzidos. Ao valor de densidade elevada da amostra 16, correspondeu também a menor porosidade, de 67 %. Desta forma, a presença de glicerol parece estar relacionada com uma diminuição da porosidade das amostras.

Nas restantes amostras foi utilizado TEOS como precursor (ensaios 6, 17, 21, 24 e 25) e é notório que estas amostras possuem, de modo geral, maior densidade e menor porosidade comparativamente com as amostras onde se utilizou silicato de sódio. Verificou-se que, de forma geral, nos ensaios onde se utilizou TEOS como precursor as amostras apresentam maior densidade e menor porosidade do que aquelas onde se utilizou silicato de sódio. Pode-se concluir que a utilização de silicato de sódio favorece a obtenção de amostras com baixa densidade.

Nas amostras em que se utilizou TEOS como precursor e glicerol como agente plasticizante verificou-se um efeito semelhante nas amostras em que apenas se utilizou o silicato de sódio, ou seja, as amostras 24 e 25, apresentaram valores de densidade superiores às restantes.

Relativamente à quantidade de algodão reciclado, verifica-se de forma geral, pelos dados das **Tabelas 4 e 5**, que as amostras onde foram utilizados 0,5 g e 0,75 g de algodão apresentaram menor densidade e maior porosidade do que aquelas que utilizaram 1 g.

Em algumas amostras foram utilizados reagentes como agentes de ligação cruzada, como é o caso dos ensaios 12 e 24 onde foi utilizado glioxal e do ensaio 25 onde foi utilizada epicloridrina, sendo que as amostras resultantes destes ensaios apresentaram valores de densidade de

0,09 g/cm³, 0,32 g/cm³ e 0,30 g/cm³. O ensaio 12 apresenta baixa densidade quando comparado com os ensaios 24 e 25. O mesmo acontece em termos de porosidade, com o ensaio 12 a apresentar elevada porosidade, 98 %, e os ensaios 24 e 25 apresentaram valores de porosidade inferiores. Desta forma, a utilização de agentes de ligação cruzada não parece ser uma fator determinante que influencie a densidade nem a porosidade.

Relativamente à condutividade térmica, capacidade do material para conduzir energia térmica através do seu volume, a avaliação deste parâmetro permite aferir se o material obtido é um bom isolante ou um bom condutor, consoante a condutividade térmica tem um valor baixo ou elevado, respetivamente.

O comportamento do aerogel em relação à variação da temperatura durante a análise das amostras é a propriedade que mais define a condutividade térmica do material. No entanto, há muitos fatores que influenciam a temperatura, tais como, diferentes condições para a temperatura ambiente aquando das medições (feitas em dias diferentes), não uniformidade da temperatura da superfície da placa de aquecimento e oscilações na temperatura durante a realização dos testes.

Devido a estes fatores os valores de condutividade obtidos foram muito inferiores ao expectável (na ordem 10⁻⁷). Desta forma, realizou-se um teste adicional com um tecido de algodão e, com base na condutividade térmica teórica do tecido de algodão, 0,243 W/m °C, (Zhang and Wang, 2020) estimaram-se os valores da condutividade térmica das amostras com base nesta relação empírica.

Para reforçar os valores de condutividade estimada, encontra-se na **Figura 29**, o gráfico da variação da temperatura das amostras ao longo do tempo. As amostras foram colocadas sobre uma placa de aquecimento, como descrito na **secção 3.2.4.3**, e as suas temperaturas foram registadas durante cinco minutos.

Pela análise da **Tabela 5**, verificou-se que as amostras apresentaram baixa condutividade térmica estimada, com valores ligeiramente superiores da gama de valores reportados por Tkalec, Knez e Novak (2015) e por Rezaei e Moghaddas (2016).

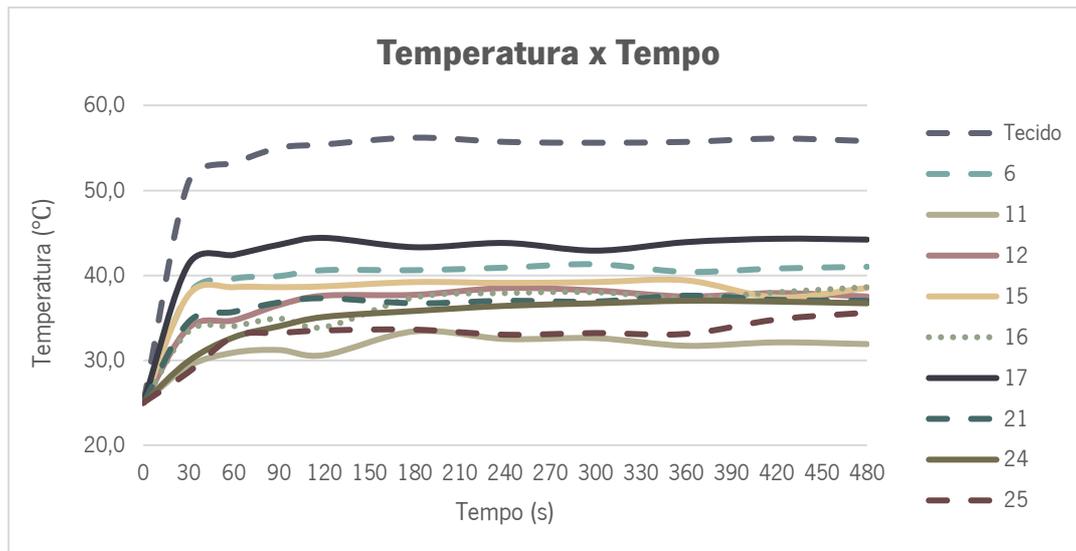


Figura 29. Gráfico relativo à variação da temperatura ao longo do tempo.

Pela análise da **Figura 29** é possível verificar que, de forma geral, todas as amostras e o tecido atingem o seu máximo de temperatura por volta dos 90 s. O ensaio 11, que apresenta a menor condutividade térmica estimada do método 1, aumentou de 25 °C para um valor ligeiramente superior a 30 °C. Sendo que, de forma geral, o mesmo se verificou para os aerogéis com menor aumento de temperatura, que apresentaram valores mais baixos de condutividade. No caso do ensaio 12, onde foi utilizado glixal, o aumento de temperatura ao longo do tempo variou de 25 °C para um valor próximo de 40 °C. Assim, conclui-se que a utilização de glixal prejudica o desempenho das estruturas porosas em termos de isolamento térmico.

O tecido alcançou temperaturas significativamente superiores às dos aerogéis (cerca de 55 °C), enquanto o ensaio com pior desempenho atingiu um valor próximo de 45 °C, o que representa uma diferença de cerca de 10 °C. Este resultado mostra que a estrutura porosa obtida com as fibras de algodão recicladas tem um desempenho superior ao tecido de algodão em termos de isolamento térmico.

As amostras que apresentaram uma estrutura notoriamente mais resistente do que as restantes foram submetidas a um teste de resistência mecânica (descrito na **secção 3.2.2.4**). Três das quatro amostras em questão foram obtidas utilizando silicato de sódio como precursor, pelo que é possível verificar que este precursor conferiu resistência mecânica às amostras em questão. A amostra 25, que mostrou maior resistência do que as restantes, tem na sua constituição ECH e, apesar em algumas das restantes amostras também terem sido utilizados agentes de ligação cruzada, a ECH mostrou ser o agente de ligação cruzada que confere mais resistência.

Em suma, embora a utilização de glicerol tenha conferido flexibilidade às amostras, foi possível verificar que a sua utilização afeta a densidade e porosidade das amostras obtidas, traduzindo-se num aumento da densidade e diminuição da porosidade. A utilização de uma maior fração mássica de algodão reciclado provocou, de modo geral, o aumento dos valores de densidade das amostras e uma redução dos valores de porosidade.

Método 2

Os aerogéis obtidos utilizando o método 2 não possuem uma superfície uniforme, embora sejam mais homogêneas do que as amostras obtidas através do método 1. Tal como verificado na metodologia anterior e como se pode observar na **Figura 30** os aerogéis mantiveram a coloração inicial das fibras e não encolheram durante a etapa de secagem.

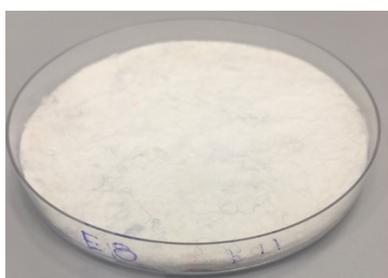


Figura 30. Exemplo de amostra obtido seguindo o método 1.

Na **Tabela 6** encontram-se os volumes de cada reagente e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 1, onde foram introduzidos dois reagentes, hidróxido de amónio e etanol, embora o volume dos mesmos tenha sido constante ao longo de todos os ensaios do método.

Tabela 6. Volume de cada reagente adicionado e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 2

Ensaio	Volume (mL)									Massa (g)
	Água	TEOS	Silicato de sódio	Ácido Acético	Ácido Oxálico	Hidróxido de amónio	Etanol	Glioxal	Glicerol	Algodão reciclado
4	7,2	7,15		2,5		0,5	8,45			0,5
5	5,62	7,15		2,5		0,5	8,45	1,58		0,5
18	4,9	7,15		2,5		0,5	8,45	1,58	0,75	1
20	4,9	7,15			2,5	0,5	8,45	1,58	0,75	1
23	4,5	7			2,5	0,5	8,45	2	1	1
26	3,5		7		2,5	0,5	8,45	3	1	1
27	3,5	7			2,5	0,5	8,45	3	1	1

Neste método, observa-se através dos dados da **Tabela 7** que as amostras apresentaram valores de porosidade compreendidos entre 41 % e 76 %. Os valores de densidade apresentam-se entre 0,25 g/cm³ e 0,54 g/cm³, e são ligeiramente superiores à gama de valores típica (0,03 e 0,5 g/cm³) para estes materiais (Maleki, Durães and Portugal, 2014). No caso da condutividade térmica as amostras apresentaram valores entre 0,09 W/m °C e 0,40 W/m °C, superiores aos obtidos por (Zhang *et al.*, 2020) que produziram aerogéis com condutividade térmicas de 0,02 W/m °C.

Tabela 7. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 2

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
4	0,54	41	0,31
5	0,45	52	0,24
18	0,38	59	0,09
20	0,42	59	0,15
23	0,28	72	0,09
26	0,37	66	0,40
27	0,25	76	0,28

Nos ensaios 4, 5 e 18 foi utilizado o ácido acético como catalisador da reação, enquanto nos restantes ensaios foi utilizado ácido oxálico. Pelos dados da **Tabela 7**, verifica-se que as amostras onde se utilizou ácido oxálico apresentaram, de modo geral, maior porosidade, menor densidade e menor condutividade térmica, comparativamente com os ensaios onde se utilizou ácido acético, sendo por isso mais vantajosa a utilização de ácido oxálico.

Relativamente aos precursores, foram utilizados TEOS (ensaios 4, 5, 18, 20, 23 e 27) e silicato de sódio (ensaio 26), tal como no método 1. No caso do método 2, não parece haver uma influência direta entre os precursores utilizados e as características avaliadas, uma vez que os valores de densidade, porosidade e condutividade térmica do ensaio 26 foram, na generalidade, semelhantes aos restantes ensaios onde se utilizou TEOS.

Quanto à utilização de glicerol como agente plasticizante, nomeadamente nos ensaios 20, 23, 26 e 27, verificou-se que estas amostras apresentaram menor densidade, maior porosidade e menor condutividade térmica. Contrariamente ao método 1, a utilização de glicerol não provocou um aumento da densidade e diminuição da porosidade, tendo-se obtido como pretendido um aumento da flexibilidade das amostras.

O ensaio 4 foi o único do método 2 onde não se utilizou glicoxal como agente de ligação cruzada, tendo-se obtido uma maior densidade ($0,54 \text{ g/cm}^3$), menor porosidade (41 %) e alta condutividade estimada ($0,31 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$). Assim, a utilização de um agente de ligação cruzada foi vantajosa nos ensaios do método 2.

A massa de algodão reciclado presente nas amostras (**Tabela 6**) foi 0,5 g e 1 g, sendo que as amostras com menor quantidade de algodão foram as dos ensaios 4 e 5, que correspondem às amostras com maior densidade, menor porosidade e maior condutividade. Nestes ensaios foi também utilizado ácido oxálico e, tal como diz respeito ao glicerol, o ácido oxálico mostra ter maior influência do que os restantes reagentes.

Em relação à resistência à tensão, apenas duas amostras (23 e 26) foram avaliadas. Os ensaios em questão são em tudo semelhantes à exceção do precursor utilizado, que no caso do ensaio 23 foi TEOS e no caso do ensaio 26 foi silicato de sódio. A amostra que mostrou mais resistência, 63 N, foi a amostra 26, ou seja, tal como aconteceu no método 1, a utilização de silicato de sódio mostra conferir mais resistência mecânica às amostras.

Assim, no método 2, as amostras que apresentaram valores de densidade mais baixos, de porosidade mais elevados e de condutividade térmica mais baixas foram os resultados dos ensaios onde se utilizou a combinação de ácido oxálico e glicerol na composição da solução inicial.

Método 3

Finalmente, utilizando o método 3, os aerogéis apresentaram uma superfície com uniformidade superior aos métodos anteriores, uma vez que as fibras de algodão foram dissolvidas na solução. Da mesma forma que os métodos anteriores, os aerogéis produzidos pelo método 3 também mantiveram a cor original das fibras e não encolheram na etapa de secagem (**Figura 31**).

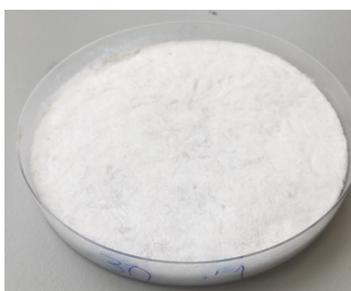


Figura 31. Exemplo de amostra obtida seguindo o método 3

Na **Tabela 8** encontram-se os volumes de cada reagente e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 3.

Tabela 8. Volumes de cada reagente adicionada e massa de algodão utilizados nos ensaios do método 3

Ensaio	Volume (mL)													Massa (g)	
	Água	TEOS	Silicato de Sódio	MTMS	Ácido Oxálico	Hidróxido de amónio	Ureia	Hidróxido de Sódio	Etanol	Glioxal	MBA	ECH	PVA	Glicerol	Algodão reciclado
22	16	4			5		12	12							1
29			5,5		7		14	14						1	1
30							14	14					5	1	1
31							14	14				5		1	1
32							14	14			1,82			1	1
33	4,5			7	2,5		14	14	8,45	2				1	1
34	4,5			7	2,5	0,5	14	14	8,45	2				1	1
35							14	14				5	1	1	1
37	13		4		5		14	14		2				1	1
38			4		5		14	14							1
42	85,11													2,5	2
43	39,16													1	2
44	45,22													5	4

No método 3 o algodão reciclado foi dissolvido com uma solução de ureia (24 % aquosa) e uma solução de hidróxido de sódio (14 % aquosa).

É possível verificar pelos dados da **Tabela 9** que, as amostras obtidas apresentaram valores de densidade entre 0,09 g/cm³ e 1,13 g/cm³ e valores de porosidade entre 27 % e 91 %. No caso da condutividade térmica as amostras apresentam alguma variação, sendo que a amostra com menor condutividade térmica estimada, 0,09 W/m °C, foi a amostra 30 e a amostra com maior condutividade térmica foi a 22, com condutividade térmica estimada de 0,87 W/m °C.

A dissolução da matriz de algodão reciclado que ocorre neste método, promove a quebra da ligação das moléculas de celulose, sendo que ficam disponíveis para interagir com outras moléculas. Desta forma, nos ensaios 30, 31, 32, 34, 42, 43 e 44, a matriz de algodão reciclado foi utilizada, por si só, como precursor, o que resultou de forma geral em aerogéis com densidades baixas, entre 0,09 e 1,03 g/cm³.

Tabela 9. Caracterização dos aerogéis obtidos nos ensaios do método 3

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
22	0,81	31,81	0,87
29	0,43	74,97	0,33
30	0,17	87,60	0,09
31	0,70	44,60	0,74
32	1,03	18,91	0,63
33	0,38	64,72	0,41
34	0,78	27,07	0,30
35	0,65	48,18	0,35
37	0,80	38,03	0,11
38	1,13	34,18	0,67
42	0,19	82,19	0,40
43	0,09	91,64	0,12
44	0,24	78,45	0,57

Em termos de porosidade, apenas nas amostras dos ensaios 30, 42, 43 e 44 é possível verificar que baixa densidade correspondeu a elevadas porosidades, entre 78 % e 92 %. O ensaio onde foi utilizado TEOS como precursor, resultou na amostra com as piores características da população em estudo, com densidade de 0,81 g/cm³, porosidade de 32 % e condutividade térmica estimada de 0,87 W/m °C. Isto mostra que a combinação de TEOS com a matriz de algodão dissolvida, não apresenta qualquer vantagem neste método. De forma geral, o mesmo acontece quando foi utilizado silicato de sódio como precursor, nos ensaios 29, 37 e 38, onde as amostras apresentam valores de densidade altos, baixa porosidade, e condutividade térmica superior às restantes amostras. No caso específico dos ensaios 29 e 38, a única diferença entre estes é que foi utilizado glicerol no ensaio 29, sendo que, é possível verificar pelos dados da **Tabela 9**, que a amostra resultante deste ensaio apresentou densidade de 0,43 g/cm³, porosidade de 75 % e condutividade térmica estimada de 0,33 W/m °C. Embora a condutividade tenha sido superior à das amostras 37 e 38, que também utilizam silicato de sódio, os restantes parâmetros apresentaram valores aceitáveis. Assim, a combinação de silicato de sódio e glicerol mostrou ter sido vantajosa no método 3.

Como catalisador foi utilizado ácido oxálico nos ensaios 22, 29, 33, 34, 37 e 38, que apresentam alguma variabilidade nos resultados obtidos, com o ensaio 29 a obter os melhores resultados em

termos de densidade e porosidade e o ensaio 37 a obter o melhor resultado em termos de condutividade térmica, 0,11 W/m °C.

Neste método foram estudados quatro agentes de ligação cruzada, glioxal, MBA, PVA e ECH. Nos ensaios 33, 34 e 37 foi utilizado glioxal e verifica-se que as amostras possuem porosidade reduzida. No caso dos ensaios 32 e 42 foi utilizado MBA, com o ensaio 32 a apresentar densidade elevada (1,03 g/cm³), a porosidade mais baixa de todos os ensaios do método 3 (19 %) e elevada condutividade em relação aos restantes. O mesmo aconteceu nos ensaios 31 e 35, com a utilização da epícloridrina, onde a porosidade (cerca de 40 %) foi a característica mais afetada. Nos ensaios onde se utilizou PVA (30, 35, 42, 43 e 44) a porosidade apresentada pelas amostras foi, de modo geral, entre 78 % e 92 %, e a densidades entre 0,09 g/cm³ e 0,65 g/cm³. Em termos de condutividade, as amostras 30 e 43 apresentaram valores aceitáveis, 0,09 W/m °C e 0,12 W/m °C respetivamente. No geral, a utilização de agentes de ligação cruzada não mostrou ser vantajosa na obtenção de aerogéis com boas características isolantes.

Relativamente à resistência à tensão, as amostras testadas foram a 22, 29, 42, 43 e 44. Em três dos ensaios referidos, foram utilizados agentes de ligação cruzada, maioritariamente PVA, o que significa que a utilização deste agente promoveu a construção de uma rede tridimensional forte, que conferiu resistência às amostras.

No que diz respeito à quantidade de algodão reciclado utilizado como matriz, foram utilizadas entre 1 g a 4 g de algodão (**Tabela 8**) ao longo dos ensaios do método 3. De modo geral, a quantidade de algodão não parece ter uma relação direta com o aumento ou diminuição da condutividade térmica. Porém, os ensaios onde foi utilizado menos algodão (1 g) apresentaram-se mais maleáveis, enquanto os ensaios com maior quantidade (2 g e 4 g) apresentaram maior rigidez.

Após terem sido estudados os métodos reportados acima, concluiu-se que o método 1 apresentou melhores resultados para a aplicação pretendida, visto que os materiais obtidos mostraram menor densidade, maior porosidade e condutividade térmica menor do que os materiais obtidos através dos restantes métodos. Foi também possível verificar que a utilização de silicato de sódio como precursor e ECH como agente de ligação cruzada conferiu resistência mecânica ao material. A utilização de glicerol não apresentou vantagens no método 1, uma vez que tornou as amostras mais densas. Porém, no método 2, as amostras com glicerol e ácido oxálico apresentaram baixa densidade, elevada porosidade e boa condutividade térmica. Finalmente, de forma geral e transversal a todos os métodos, os ensaios com menor quantidade de algodão reciclado,

nomeadamente 0,5 g a 1 g apresentaram melhores resultados em relação aos ensaios com maior concentração de algodão.

Assim, foi selecionado o método 1 para continuação do estudo, silicato de sódio como precursor e ácido oxálico como catalisador. Como a utilização de glicerol foi ambígua, sendo que no método 1 apresentou vantagens, mas no método 2 não foi benéfica, decidiu-se incluir o glicerol como variável de estudo na otimização abordado na **secção 4.2**.

4.2 Estudo das condições processuais na produção dos aerogéis

Tendo em conta os resultados obtidos na **secção 4.1**, foi possível selecionar as variáveis de estudo, bem como as gamas de concentração dos reagentes utilizados para a otimização do método selecionado. Na **secção 3.2.2.1** encontram-se os valores limite estabelecidos para as variáveis, nomeadamente, fração mássica de algodão reciclado, volumes de silicato de sódio e ácido oxálico, temperatura da etapa de secagem e presença/ausência de glicerol.

4.2.1 Caracterização dos aerogéis

Na **Figura 32** estão representados alguns exemplos de aerogéis obtidos durante esta etapa de estudo das condições processuais, cuja composição se encontra na **Tabela 10**. É possível observar que os aerogéis obtidos apresentam uma coesão reduzida, pelo que se concluiu que o tempo de reação estipulado não foi suficiente para a formação de ligações entre a matriz de algodão e a solução inicial, sendo que não foi obtida uma rede tridimensional bem definida.



Figura 32. Ensaios obtidos a partir da estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.

Embora os aerogéis obtidos tenham apresentado uma estrutura com coesão reduzida, decidiu-se caracterizar as amostras obtidas, em termos de porosidade, densidade e condutividade térmica,

para aferir a influência das variáveis acima mencionadas nas características dos aerogéis. As estruturas porosas obtidas com a etapa de secagem a 40 °C foram as que apresentaram menor coesão de todas. Para as etapas de secagem a 60 °C e 80 °C, os aerogéis exibiram uma coesão maior do que a 40 °C. Os volumes utilizados de cada reagente, bem como a massa de algodão reciclado utilizado encontram-se na **Tabela 10**.

Tabela 10. Volumes de cada reagente adicionada e massa de algodão utilizados no estudo das condições processuais de produção dos aerogéis

	Ensaio	Volume (mL)				Massa (g)
		Ácido Oxálico	Silicato de sódio	Água	Glicerol	Algodão
Etapa de secagem a 40 °C	1	1,00	2,00	22,00		2,00
	2	7,00	2,00	16,00		0,75
	3	1,00	10,00	14,00		0,75
	4	7,00	10,00	8,00		2,00
	5	1,00	2,00	21,00	1,00	0,75
	6	7,00	2,00	15,00	1,00	2,00
	7	1,00	10,00	13,00	1,00	2,00
	8	7,00	10,00	7,00	1,00	0,75
Etapa de secagem a 80 °C	9	1,00	2,00	22,00		0,75
	10	7,00	2,00	16,00		2,00
	11	1,00	10,00	14,00		2,00
	12	7,00	10,00	8,00		0,75
	13	1,00	2,00	21,00	1,00	2,00
	14	7,00	2,00	15,00	1,00	0,75
	15	1,00	10,00	13,00	1,00	0,75
	16	7,00	10,00	7,00	1,00	2,00
Etapa de secagem a 60 °C	17	4,00	6,00	15,00		1,38
	18	4,00	6,00	15,00	1,00	1,38
	19	4,00	6,00	15,00		1,38
	20	4,00	6,00	14,00	1,00	1,38
	21	4,00	6,00	14,00		1,38
	22	4,00	6,00	14,00	1,00	1,38

Através da análise da **Figura 33** é possível verificar que em todas as amostras a porosidade foi superior a 90 %, pelo que não há alterações consideráveis na porosidade. Isto deve-se ao facto de a estrutura das amostras apresentar muita fragilidade e até algumas fissuras, pelo que os resultados obtidos relativamente à porosidade não permitem aferir a influência das variáveis de estudo na porosidade das amostras.

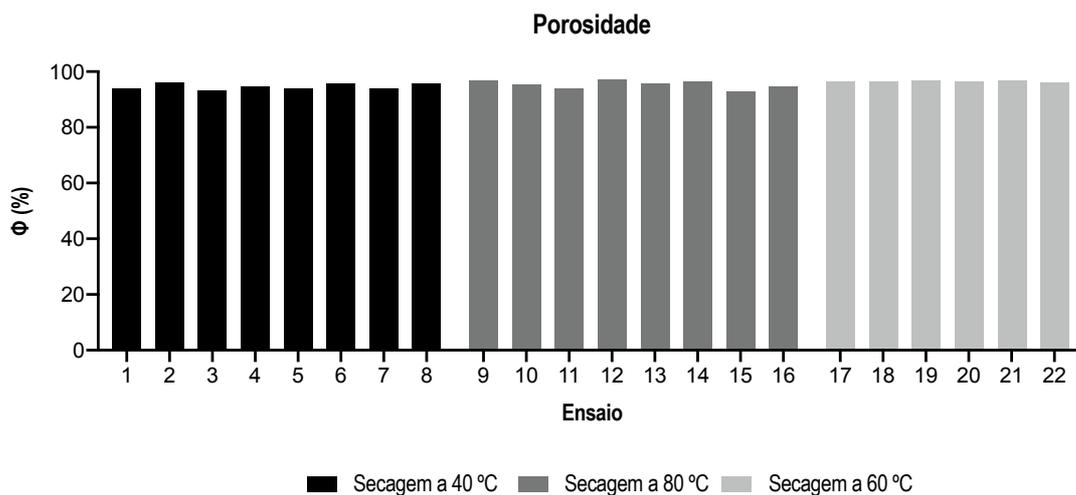


Figura 33. Valores de porosidade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.

As densidades das amostras, apresentadas na **Figura 33**, demonstram que nas amostras com uma maior fração mássica de fibras de algodão (Wang and Liu, 2019), nomeadamente nos ensaios 1, 4, 6, 7, 10, 11, 13 e 16, a densidade é superior. Da mesma forma, os ensaios 3 e 15, em que se utilizou uma maior concentração de precursor, destacam-se com valores de densidade superiores às restantes amostras. Relativamente à concentração de ácido oxálico no aerogel, esta não parece ter uma influência significativa na densidade das amostras, uma vez que, os ensaios com maior e menor concentração de ácido, tal como demonstrado nos ensaios 10 e 11, respetivamente, apresentam valores de densidade aproximados, nomeadamente 0,057 g/cm³ e 0,066 g/cm³. Em concordância, num estudo reportado por Wang & Liu (2019), foram produzidos aerogéis de celulose com concentrações de fibras entre 1,5 % e 3,5 %, sendo que obtiveram valores de densidades entre os 0,025 g/cm³ e 0,062 g/cm³.

Para verificar a influência do glicerol na composição do aerogel, foram analisados os ensaios 17 a 22, sendo que este reagente foi introduzido apenas nos ensaios 18, 20 e 22.

Tal como se pode verificar na **Figura 34**, após a adição de glicerol, a densidade das amostras apresentou valores similares às amostras sem glicerol. Desta forma, pode concluir-se que a

presença de glicerol, para este ensaio e nestes condições, não influencia a densidade das amostras.

Relativamente à etapa de secagem foi possível constatar que as amostras apresentaram um comportamento semelhante em termos de densidade, para os ensaios realizados a 40 °C e a 80 °C, pelo que a temperatura de secagem não parece ter influência na densidade das amostras.

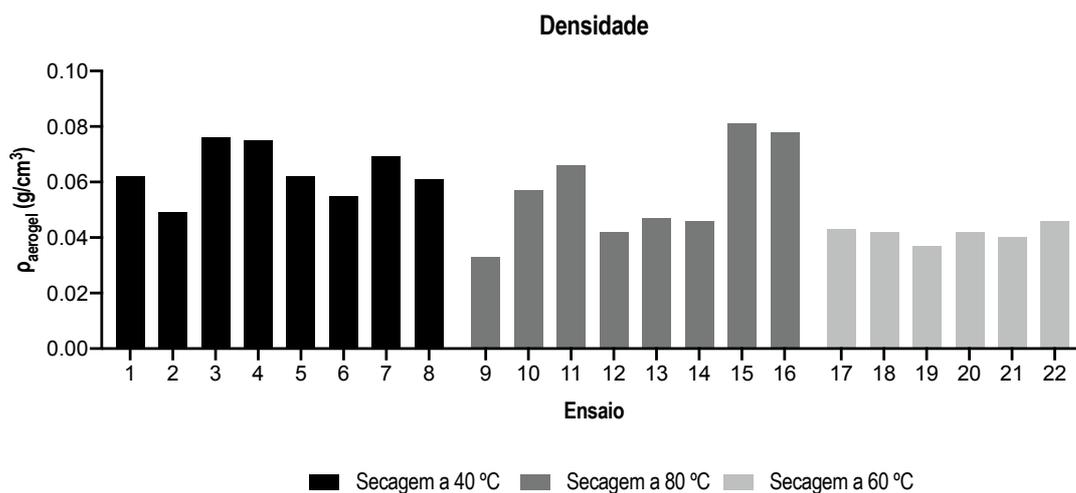


Figura 34. Valores de densidade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.

A condutividade das amostras foi calculada e os valores obtidos para cada ensaio estão apresentados na **Figura 35**. Com a introdução das fibras de algodão na matriz do aerogel a condutividade térmica do material no seu todo aumenta, uma vez que o algodão possui uma condutividade térmica mais elevada (Liao *et al.*, 2012). Assim, tal como esperado, as amostras com uma maior massa de algodão reciclado, nomeadamente os ensaios 4, 6, 7, 10, 11, 13 e 16, apresentaram valores de condutividade superiores às restantes amostras.

Relativamente ao glicerol, a presença ou ausência deste reagente nas amostras também não parece influenciar a condutividade térmica das amostras tendo-se obtido valores semelhantes. Quanto ao volume de ácido oxálico utilizado e para a temperatura da etapa de secagem, ambos os parâmetros apresentaram valores muito díspares dentro de cada conjunto de amostras, não tendo sido possível relacionar a influência destes fatores com a condutividade térmica das amostras.

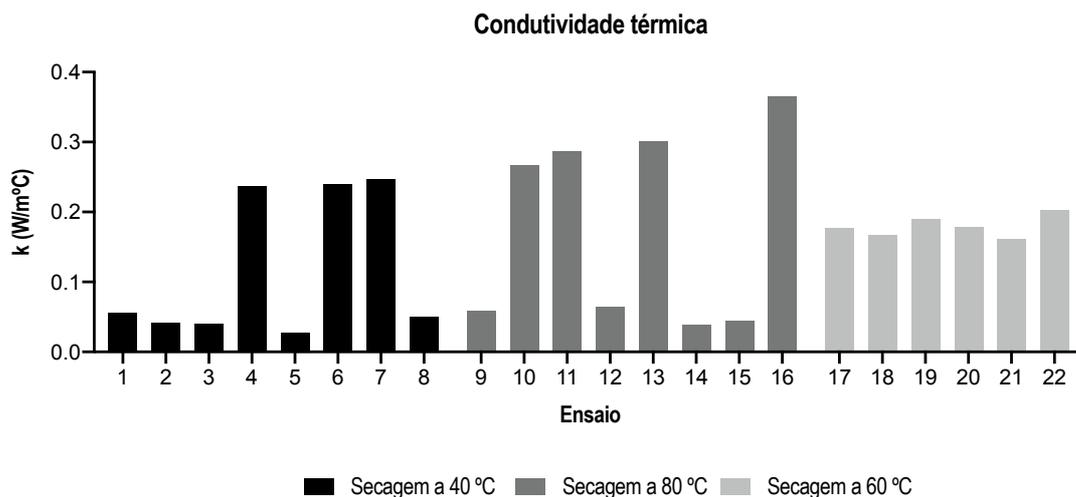


Figura 35. Valores de condutividade relativos aos ensaios de estudo das condições processuais na produção dos aerogéis.

Dado que os aerogéis obtidos durante a etapa de estudo e otimização das condições processuais não apresentaram as características desejadas, foi necessária uma etapa de otimização final, com vista à obtenção de aerogéis com a resistência mecânica desejada.

Os resultados da **secção 4.2** são pouco elucidativos uma vez que o material obtido não tinha as características, como já referido. Ainda assim, para a fase posterior do trabalho decidiu-se utilizar 1,5 g de algodão e uma temperatura de secagem de 60 °C. Estas condições permitiram, de forma geral a obtenção dos aerogéis mais coesos e maleáveis desta secção.

4.3 Otimização final, *scale up* e ensaio de uniformização

Os ensaios realizados durante a etapa anterior, cujos resultados são contemplados na **secção 4.2**, tiveram como objetivo a otimização das condições processuais do método 1. Porém, as amostras obtidas exibiram estruturas demasiado frágeis para a aplicação pretendida, pelo que não foi possível otimizar o processo nesta fase. Ainda assim, de modo obter uma maior compreensão sobre o comportamento dos aerogéis em relação às variáveis de estudo, foi calculada a porosidade, densidade e condutividade térmica para cada uma das amostras.

Após a análise dos resultados da **secção 4.2**, testaram-se TEOS, MTMS e TMES como precursores, foi avaliado o comportamento de TMES e MTMS como co-precursos e testaram-se, novamente, ECH e PVA como agentes de ligação cruzada. Para isso, foram estabelecidos os volumes de etanol (8 mL) e de ácido oxálico (2,5 mL) e a massa de algodão reciclado (1,5 g). O tempo de reação foi aumentado para duas horas e a etapa de secagem ocorreu a 60 °C, durante 16 horas.

4.3.1 Caracterização dos aerogéis

Pela **Figura 36** é possível observar que os aerogéis obtidos nesta etapa apresentam uma estrutura tridimensional bem definida. O material poroso não encolheu de forma considerável durante a etapa de secagem e face em contacto com o molde (de vidro) apresenta boa uniformidade, sendo que a outra face apresenta algumas irregularidades. Em comparação com as amostras obtidas na **secção 4.1** estas estruturas apresentaram uma melhoria substancial, com estrutura definida, boa flexibilidade e maleabilidade.



Figura 36. Exemplos de aerogéis obtidos na otimização final.

A flexibilidade foi avaliada apenas em termos qualitativos e, como pode ser observado na **Figura 37**, as amostras possuem um grau de flexibilidade que permite dobrar o material sem que fique danificado.

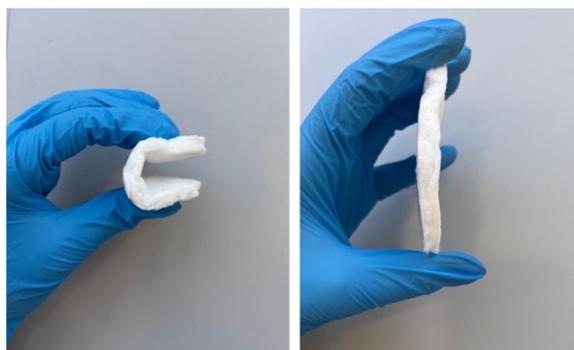


Figura 37. Demonstração da flexibilidade dos aerogéis produzidos.

Os ensaios da otimização final foram realizados em quatro etapas, pelo que foram divididos em quatro séries. A série A corresponde aos ensaios 1 a 9, a série B corresponde aos ensaios 10 a 18, a série C corresponde aos ensaios 19 a 24 e a série D corresponde aos ensaios 25 a 28. Cada série de ensaios foi analisada

Na **Tabela 11**, encontram-se os volumes dos reagentes utilizados para as séries de ensaios descritas acima.

Tabela 11. Volumes dos reagentes utilizados nos ensaios da otimização final do processo de produção

Ensaio	Volume (mL)							
	TEOS	MTMS	TMES	Etanol	H ₂ O	Ácido Oxálico	ECH	PVA
1	7			8	7,5	2,5		
2		7		8	7,5	2,5		
3			7	8	7,5	2,5		
4	7			8	7,3	2,5	0,2	
5		7		8	7,3	2,5	0,2	
6			7	8	7,3	2,5	0,2	
7	7			8	7,3	2,5		0,2
8		7		8	7,3	2,5		0,2
9			7	8	7,3	2,5		0,2
10	7			8	7,3	2,5	0,2	
11	7			8	7,1	2,5	0,4	
12	7			8	6,9	2,5	0,6	
13	5,25	1,75		8	7,3	2,5	0,2	
14	5,25	1,75		8	7,1	2,5	0,4	
15	5,25	1,75		8	6,9	2,5	0,6	
16	5,25		1,75	8	7,3	2,5	0,2	
17	5,25		1,75	8	7,1	2,5	0,4	
18	5,25		1,75	8	6,9	2,5	0,6	
19	5,25		1,75	8	6,9	2,5	0,6	
20	5,6		1,4	8	6,9	2,5	0,6	
21	4,666		2,333	8	6,9	2,5	0,6	
22	5,25		1,75	8	6,9	2,5		0,6
23	5,6		1,4	8	6,9	2,5		0,6
24	4,666		2,333	8	6,9	2,5		0,6
25	5,6		1,4	8	7,1	2,5	0,4	
26	5,6		1,4	8	6,7	2,5	0,8	
27	5,6		1,4	8	6,5	2,5	1	
28	5,6		1,4	8	5,5	2,5	2	
29	5,6		1,4	8	7,1	2,5	0,4	
30	5,6		1,4	8	6,7	2,5	0,8	
31	5,6		1,4	8	6,5	2,5	1	
32	5,6		1,4	8	5,5	2,5	2	

Os ensaios da série A, cujos resultados estão contemplados na **Tabela 12**, tiveram como objetivo selecionar o precursor e o agente de ligação cruzada. Os ensaios onde se utilizaram MTMS

(ensaios 2, 5 e 8) e TMES (ensaios 3, 6 e 9) como precursores não apresentaram estruturas tridimensionais definidas. Como as estruturas dos reagentes MTMS e TMES têm menos grupos hidrolisáveis do que TEOS, as redes tridimensionais obtidas foram menos coesas, como era expectável, isto porque há menos pontos de ligação entre as moléculas. Neste sentido não foi possível fazer a análise das amostras em questão.

Assim, TEOS foi naturalmente selecionado como precursor a utilizar nas séries de ensaios subsequentes.

Tabela 12. Resultados dos ensaios da série A da otimização final do processo de produção

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
1	0,097	90	0,002
4	0,101	89	0,002
7	0,102	89	0,002

Verifica-se, pela análise dos dados da **Tabela 12**, que as amostras apresentaram resultados semelhantes em todos os aspetos. Neste sentido, não foi possível, selecionar um agente de ligação cruzada para dar continuidade ao estudo. Assim, decidiu-se utilizar, na série de ensaios B, ECH para otimizar o volume de agente de ligação cruzada, sendo que PVA foi novamente testado na série de ensaios C.

Na **Tabela 13** encontram-se os resultados da série de ensaios B. Os dados da tabela, mostram que todas as amostras apresentam densidades de 0,1 g/cm³, porosidade entre 87 % e 91 % e condutividade térmica estimada entre 0,001 e 0,003 W/m °C. Assim, conclui-se de forma geral, que todas as combinações permitiram a obtenção de material com boa capacidade isolante, como pretendido.

Tabela 13. Resultados dos ensaios da série B da otimização final do processo de produção

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
10	0,095	90	0,002
11	0,117	87	0,003
12	0,112	88	0,003
13	0,108	88	0,001
14	0,106	89	0,003
15	0,112	88	0,003
16	0,080	91	0,001
17	0,082	91	0,001
18	0,111	88	0,001

Nos ensaios onde MTMS foi utilizado como co-precursor, as amostras obtidas exibiram menor flexibilidade do que nos ensaios com TMES. Como, a aplicação pretendida é a aplicação deste material a substratos têxteis, a flexibilidade do material deve ser tida em conta. Neste sentido, TMES foi selecionado para co-precursor. Ainda tendo em esta característica, que foi avaliada de forma qualitativa, o ensaio 18 foi o que apresentou maior flexibilidade. Assim, nesta série de ensaios selecionou-se, também, o volume de agente de ligação cruzada a utilizar.

Na série de ensaios C (**Tabela 14**) foram estudadas diferentes proporções entre TEOS e TMES. Após a otimização do volume de agente de ligação cruzada, o PVA foi testado, novamente.

Tabela 14. Resultados dos ensaios da série C da otimização final do processo de produção

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
19	0,082	91	0,002
20	0,097	90	0,002
21	0,070	93	0,001
22	0,077	92	0,001
23	0,088	90	0,001
24	0,071	92	0,002

Tal como série de ensaios anterior, as amostras apresentam valores semelhantes para as características avaliadas, com densidades de 0,1 g/cm³, porosidade entre 90 e 93 % e condutividade térmica estimada entre 0,001 W/m °C e 0,002 W/m °C. Assim, a flexibilidade foi utilizada, novamente, como fator de diferenciação, sendo que o ensaio 20 foi que apresentou maior flexibilidade e maleabilidade. Assim, selecionou-se a proporção volumica 1:3 de TMES e TEOS e ECH foi selecionado como agente de ligação cruzada.

Finalmente, na série de ensaios D (**Tabela 15**), foram novamente testados diferentes volumes de ECH, no sentido de verificar as alterações que ocorreriam a nível da flexibilidade.

Tabela 15. Resultados dos ensaios da série A da otimização final do processo de produção

Ensaio	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k estimada (W/m °C)
25	0,074	92	0,001
26	0,068	93	0,001
27	0,071	92	0,001
28	0,075	92	0,001

Pelos dados da **Tabela 15**, verifica-se que, tal como veio a acontecer durante a otimização final do processo, as amostras obtidas exibem resultados semelhantes, com densidade $0,1 \text{ g/cm}^3$, condutividade térmica estimada $0,001 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ e porosidade entre 92 % e 93 %.

A amostra 26, cuja composição volumétrica se encontra na **Tabela 9**, mostrou melhor maleabilidade e flexibilidade do que as restantes amostras. Assim, foi finalmente, selecionada a composição final do aerogel a utilizar para aplicação em substrato têxtil.

Globalmente, todos os ensaios da otimização final do processo de produção de estruturas porosas apresentaram boa capacidade isolante, com condutividade térmica estimada entre $0,001 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ e $0,003 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. Em concordância, exibiram também baixa densidade e elevada porosidade, como é característico dos aerogéis (Rahmanian *et al.*, 2021).

Na literatura são reportados valores de condutividade térmica de $0,024 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$ para a espuma de poliuretano, $0,037 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$ para a lã de vidro e para o poliestireno expandido (Zhao *et al.*, 2018). Todos estas matérias são utilizados como isolantes térmico, no entanto, os aerogéis produzidos apresentam condutividades térmicas muito inferiores, pelo que se pode concluir que teriam teoricamente um desempenho superior.

Como já foi mencionado ao longo do trabalho, a aplicação pretendida para os materiais produzidos é aplicação em substrato têxtil, para isolamento térmico. Neste sentido considerou-se importante o estudo de algumas características, nomeadamente ponto de rotura e ângulo de contacto. Foram avaliados, em termos das características referidas, os ensaios 19 a 28 (etapa mais desenvolvida da otimização final). Os resultados obtidos por medição no dinamómetro digital (Shimadzu) encontram-se no gráfico da **Figura 38**.

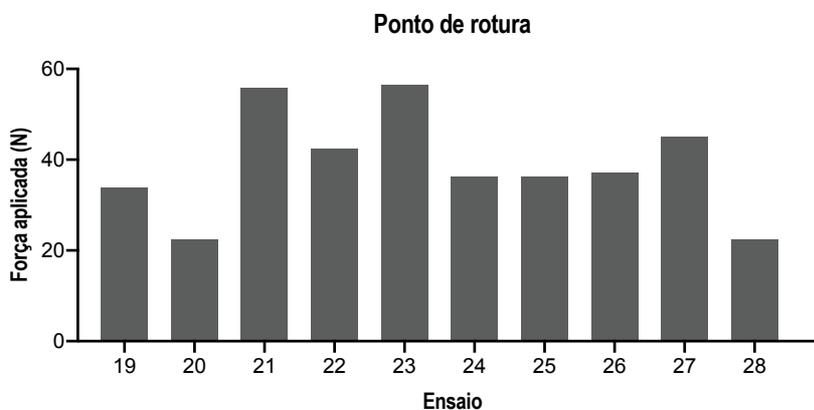


Figura 38. Ponto de rotura das amostras em estudo.

É possível verificar pela análise da **Figura 38** que os ensaios 21 e 23 apresentaram resistência mais elevada do que as restantes amostras, suportando uma força perto de 60 N. As restantes amostras apresentaram pontos de rotura para forças superiores a 20 N, sendo que a maioria ronda os 40 N.

Na **Tabela 16** encontram-se os valores da percentagem de alongamento do material, aquando do seu ponto de rotura.

Tabela 16. Alongamentos dos ensaios 19 a 28

Ensaio	Alongamento (%)
19	10
20	6
21	11
22	20
23	8
24	10
25	10
26	10
27	13
28	11

Pela análise da **Tabela 16**, verifica-se que ensaio 22 apresentou o valor mais alto, 20 % de alongamento, enquanto o ensaio 20 apresentou o menor valor, 6%. Os restantes ensaios exibiram um alongamento próximo dos 10 %. O estudo de Su *et al.* (2021) reportou a produção de aerogéis de elevada resistência com capacidade de alongar de forma reversível 20 % do seu comprimento. Assim, é possível afirmar que, de modo geral, as amostras apresentaram boa resistência mecânica.

O estudo do comportamento hidrofóbico dos aerogéis é um parâmetro de relativa importância uma vez que a presença desta característica permite expandir a funcionalidade e aplicabilidade do material a um maior número de áreas industriais.

A hidrofobicidade dos aerogéis depende da presença de grupos hidroxilo (- OH) na sua superfície, sendo que, a afinidade do material com a água é maior quanto maior for a presença destes grupos na sua superfície (Sarawade *et al.*, 2006). Para funcionalizar os aerogéis é necessário recorrer à etapa de envelhecimento do gel que é conseguido imergindo o material em reagentes com capacidade para substituir os grupos hidroxilo por grupos sililo (SiCH₃) (Shewale, Rao and Rao, 2008). Neste caso, a funcionalização dos aerogéis foi feita pela utilização de MTMS e TMES como

co-precursos, ou seja, foram introduzidos estes reagentes na solução inicial em vez de se proceder a uma etapa de envelhecimento, o que diminui o tempo de produção.

Pela análise da **Figura 39** é possível verificar que, de forma geral, todas as amostras estudadas exibem boas características de hidrofobicidade, com os aerogéis a apresentarem ângulos de contacto superiores a 130 °. Sendo que o aerogel produzido no ensaio 24 foi o que obteve melhor resultado, com um ângulo de contacto de 148 °. No estudo de Han et al. (2016) também foram produzidos aerogéis com boa capacidade hidrofóbica que apresentaram ângulos de contacto de 132 °.

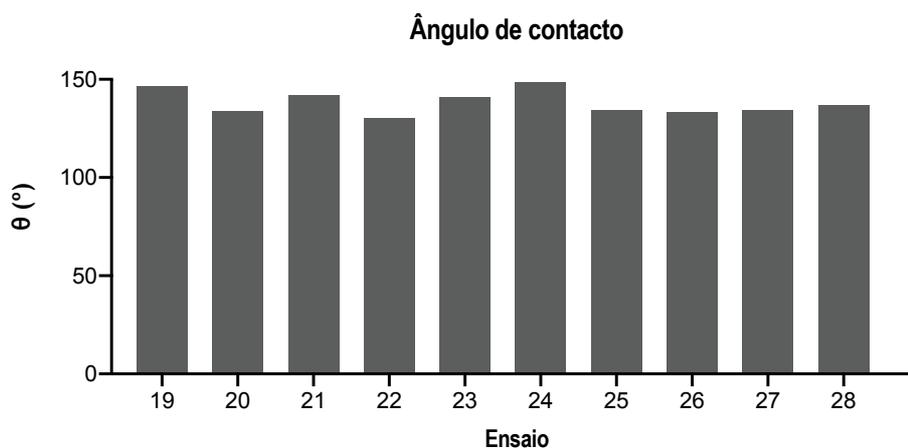


Figura 39. Ângulos de contacto das amostras.

Tendo em conta os resultados acima mencionados, pode concluir-se que a introdução de MTMS e TMES como co-precursos foi eficaz na funcionalização do aerogel, ainda numa etapa inicial da sua formação. Desta forma foi possível, sem recorrer à etapa de envelhecimento do gel, obter um material funcionalizado, tornando, assim, o processo de produção mais expedito.

Após a otimização final do processo de produção dos aerogéis utilizando algodão reciclado foram selecionadas a composição do aerogel, o tempo e a temperatura de secagem, que conduziram à obtenção do aerogel com boa capacidade isolante, elevada porosidade e baixa densidade.

Desta forma, para avaliar o potencial de aplicabilidade do aerogel produzido, realizou-se um ensaio de *scale up* e um ensaio de uniformização da superfície tendo como base o aerogel do ensaio 26. A face dos aerogéis que não esteve em contacto com o molde, apresentou uma superfície pouco homogénea, pelo que o ensaio de uniformização teve como objetivo melhorar a superfície do material. Estes ensaios foram caracterizados em termos de porosidade, densidade e condutividade térmica, cujos valores estão indicados na **Tabela 17**. De forma geral, estes parâmetros

mantiveram valores próximos aos do ensaio 26, com um ligeiras diferenças que estão relacionadas com o erro associados aos cálculos aumento do valor da condutividade térmica.

Tabela 17. Valores das características avaliadas para os ensaios 26, ensaio scale-up e ensaio de uniformização

	Porosidade (%)	Densidade (g/cm³)	Condutividade Térmica (W/m °C)
Ensaio 26	93	0,068	0,001
<i>Scale up</i>	92	0,076	0,002
Uniformização	91	0,082	0,001

Assim o ensaio *scale up* e o ensaio de uniformização foram bem sucedidos, uma vez que o material obtido manteve as características iniciais semelhantes ao ensaio 26.

4.3.2 Incorporação em substrato têxtil: laminação

Para a incorporação do aerogel no substrato têxtil procedeu-se à laminação numa prensa térmica, tendo sido utilizado um adesivo térmico para unir as superfícies dos aerogéis e as superfícies dos têxteis.

O ensaio de *scale up* foi laminado apenas numa face, enquanto o ensaio de uniformização foi laminado nas duas faces. Na **Figura 40** estão representadas as amostras após incorporação nos substratos têxteis.

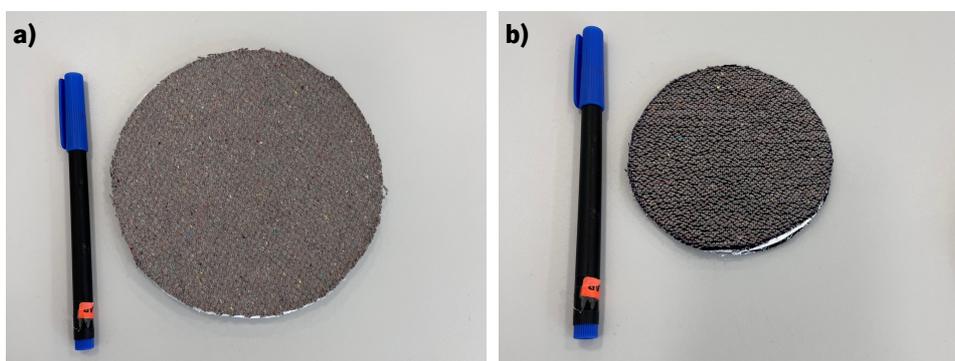


Figura 40. Ensaios de a) *scale up* e b) uniformização após laminação.

Após a incorporação nos respetivos substratos têxteis as amostras foram submetidas a um teste de resistência à lavagem, num ciclo de lavagem a 30 °C durante 45 minutos. De uma forma geral, após o ciclo de lavagem os aerogéis mantiveram a sua estrutura física, sendo que no ensaio de

scale up o aerogel descolou do tecido, indicando que o processo de laminação não proporcionou a devida adesão entre os materiais.

Foi calculada a condutividade térmica para os substratos têxteis 1 e 2, que apresentaram uma condutividade térmica estimada de 0,007 W/m °C e 0,003 W/m °C. Após a incorporação do ensaio *scale up* no substrato têxtil 1, este passou a apresentar uma condutividade térmica teórica de 0,001 W/m °C e após a incorporação do ensaio de uniformização no substrato têxtil 2, este passou a apresentar uma condutividade térmica estimada de 0,0006 W/m °C.

Conclui-se assim, que a laminação foi bem sucedida e resultou numa melhoria das características individuais dos materiais.

A compressibilidade dos substratos têxteis laminados foi determinada de forma qualitativa como descrito na **secção 3.2.4.4**. Na **Figura 41** é possível visualizar o teste realizado ao ensaio de uniformização da superfície.

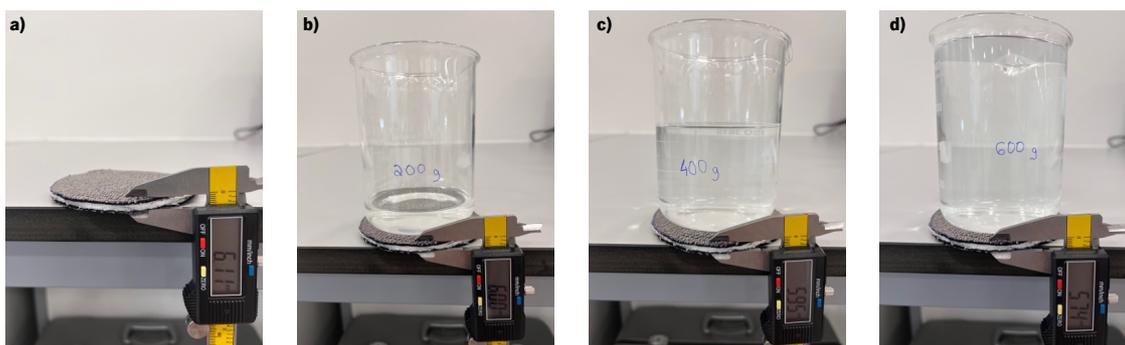


Figura 41. Teste de compressibilidade para o ensaio de uniformização de superfície com a) 0 g; b) 200 g; c) 400 g e d) 600 g.

É possível verificar pela análise da **Figura 41** que o aerogel laminado apresentou inicialmente uma espessura de 6,11 mm. Após a colocação de 200, 400 e 600 g sobre o material, a sua espessura alterou para 6,00, 5,95 e 5,74 mm, respetivamente. Pode concluir-se que o material apresenta boa resistência à compressão, uma vez que comprimiu apenas 0,37 mm no limite superior do teste.

Para o ensaio *scale up* também foi realizado o teste de compressibilidade como mostra a **Figura 42**.

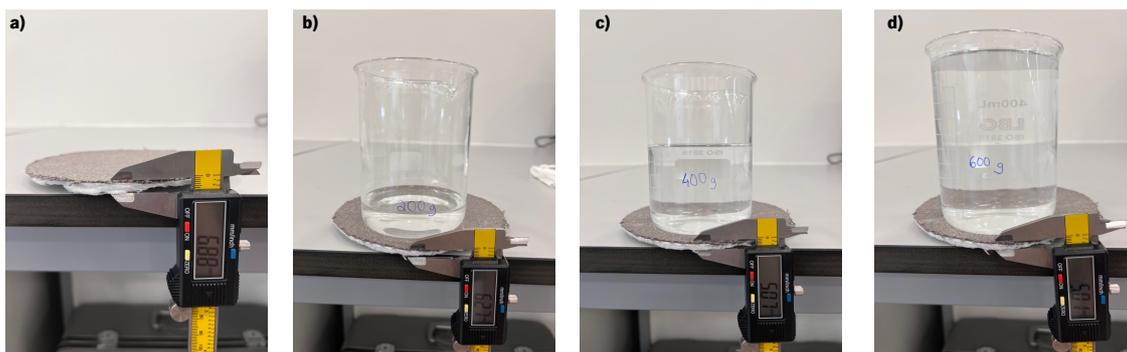


Figura 42. Teste de compressibilidade para o ensaio scale up com a) 0 g; b) 200 g; c) 400 g e d) 600 g.

A análise da **Figura 42** permite verificar que o aerogel apresentou inicialmente 6,88 mm. Este valor diminuiu para 6,27 mm com 200 g e para 5,07 mm com 400 g. Finalmente a espessura diminuiu para 5,01 mm com 600 g. Neste caso, a diminuição de espessura foi de 1,26 mm, ligeiramente superior do que no ensaio de uniformização de superfície. Pode concluir-se que também o ensaio de *scale up* ofereceu boa resistência à compressão.

Adicionalmente, os aerogéis laminados com tecido, um aerogel obtido num ensaio anterior e os tecidos em separado (controlo) foram submetidos a um teste numa câmara térmica onde foram colocados a 1 cm de uma chama para verificar a sua resistência e o comportamento do material obtido, tal como é possível observar na **Figura 43**.



Figura 43. Teste de chama realizado para um dos substratos têxteis utilizados.

Como se pode verificar pela **Figura 44**, nenhum dos materiais ficou danificado após a realização do teste, pelo que se pode concluir que os têxteis funcionalizados obtidos são resistentes à chama.

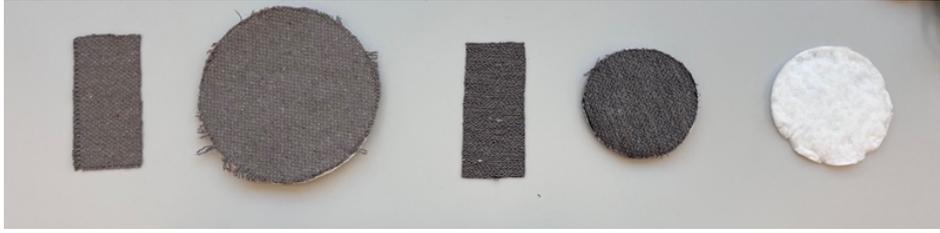


Figura 44. Amostras submetidas ao teste da chama, após a realização do teste.

No final desta etapa de otimização foram obtidas estruturas porosas, com baixa densidade, elevada porosidade e baixa condutividade térmica, apropriadas para utilizar como isolantes térmicos em têxteis. Adicionalmente, foi possível conferir hidrofobicidade ao material, bem como resistência à compressão e resistência à chama.

CAPÍTULO 5

Conclusão e Perspetivas futuras

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais desta dissertação e apresentadas sugestões para trabalho futuro.

5.1 Conclusão e perspectivas futuras

A utilização de resíduos fibrosos reciclados, como o algodão reciclado, é um passo fundamental para o desenvolvimento de novos processos sustentáveis de formação de aerogéis, com vista a alcançar uma aplicação transversal a várias indústrias e, ainda, o reaproveitamento dos resíduos têxteis. Desta forma, o principal objetivo da presente dissertação de mestrado consistiu na produção de aerogéis, a partir de algodão reciclado, através do desenvolvimento e otimização de um processo de produção mais sustentável. A partir da combinação dos aerogéis produzidos com estruturas têxteis é pretendida uma melhoria das propriedades dos materiais combinados, nomeadamente, em termos de isolamento térmico.

Numa fase preliminar deste projeto a produção de aerogéis a partir de algodão reciclado foi testada através da adaptação de três metodologias reportadas na literatura. Os resultados iniciais obtidos permitiram concluir que o método 1, foi o mais adequado para a obtenção de aerogéis com melhores características em termos de porosidade, densidade e condutividade térmica. Assim, na segunda etapa, foram estudadas diferentes variáveis, como temperatura de secagem e concentração dos reagentes utilizados, para otimizar a composição do aerogel e o processo de produção. Nesta etapa, selecionou-se silicato de sódio como precursor e ácido oxálico como catalisador, uma vez que estes reagentes apresentam características ecológicas. No entanto, os aerogéis obtidos apresentaram uma estrutura pouco coesa. Ainda assim, decidiu-se proceder à avaliação das características destas amostras numa tentativa de obter uma maior compreensão do processo de produção. De modo geral, os resultados obtidos permitiram concluir que o tempo de reação selecionado, 30 minutos, não foi suficiente para obter uma estrutura coesa, que a temperatura de secagem não apresenta um papel preponderante, e que a adição de glicerol não foi vantajosa, uma vez que aumentou a densidade das amostras, contrariamente ao desejado. Tendo em consideração os resultados obtidos durante as etapas anteriores decidiu-se alterar o precursor, e combinar o método escolhido inicialmente com o método 2, uma vez esta metodologia é mais adequada para a utilização de TEOS como precursor.

Na etapa de otimização final utilizou-se TEOS como precursor, o tempo de reação foi aumentado para 2 h e a temperatura da etapa de secagem foi estabelecida em 60 °C, tendo-se obtido aerogéis com uma estrutura coesa. Tal como se pretendia, os aerogéis apresentaram características hidrofóbicas ($\theta > 130^\circ$), baixa densidade (0.068 g/cm³), elevada porosidade (> 90 %) e baixa condutividade térmica (0.0008 W/m °C). Após o scale up e ensaio de uniformização verificou-se que o aerogel manteve as características iniciais acima mencionadas sugerindo uma potencial

aplicabilidade deste material. Desta forma, o aerogel foi incorporado num substrato têxtil através de um processo de laminação, sendo que o material obtido apresentou uma condutividade térmica de $0,0006 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$, demonstrando que a combinação dos dois materiais resultou numa melhoria das suas características individuais e também que apresenta potencial como isolante térmico.

Em suma, os resultados obtidos no decorrer deste projeto podem ter uma importante contribuição para a exploração e desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis e económicas na produção de aerogéis, uma vez que foi obtido um aerogel através de um processo sustentável e com características desejáveis para aplicação na indústria têxtil, utilizando um resíduo industrial.

Numa perspetiva futura seria de grande interesse estudar outras variáveis, como concentrações de reagente a utilizar, influência do pH, otimização do tempo de reação e influência da utilização de um catalisador básico. Seria também importar testar a reprodutibilidade dos métodos aqui abordados, uma vez que, como já foi referido, os ensaios foram todos independentes e não foram feitas réplicas, pelo facto de o trabalho ser muito exploratório e inicial.

BIBLIOGRAFIA

Akhter, F., Soomro, S.A. and Inglezakis, V.J. (2021) 'Silica aerogels; a review of synthesis, applications and fabrication of hybrid composites', *Journal of Porous Materials*, 28(5), pp. 1387–1400. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10934-021-01091-3/FIGURES/11>.

Alkabli, J. (2022) 'Progress in preparation of thiolated, crosslinked, and imino-chitosan derivatives targeting specific applications', *European Polymer Journal*, 165, p. 110998. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.110998>.

Alnaief, M., Obaidat, R.M. and Alsmadi, M.M. (2020) 'Preparation of Hybrid Alginate-Chitosan Aerogel as Potential Carriers for Pulmonary Drug Delivery', *Polymers*, 12(10), pp. 1–17. Available at: <https://doi.org/10.3390/POLYM12102223>.

Asim, N. *et al.* (2019) 'Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(38), pp. 17621–17645. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02661>.

Cai, Jie *et al.* (2012) 'Cellulose–Silica Nanocomposite Aerogels by In Situ Formation of Silica in Cellulose Gel', *Angewandte Chemie International Edition*, 51(9), pp. 2076–2079. Available at: <https://doi.org/10.1002/ANIE.201105730>.

Chandrasekaran, S. *et al.* (2017) 'Carbon aerogel evolution: Allotrope, graphene-inspired, and 3D-printed aerogels', *Journal of Materials Research*, 32(22), pp. 4166–4185. Available at: <https://doi.org/10.1557/JMR.2017.411>.

Chang, X., Chen, D. and Jiap, X. (2008) 'Chitosan-based aerogels with high adsorption performance', *Journal of Physical Chemistry B*, 112(26), pp. 7721–7725. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp8011359>.

CITEVE - Sobre o CITEVE (no date). Available at: https://www.citeve.pt/artigo/sobre_nos (Accessed: 28 September 2022).

Danks, A.E., Hall, S.R. and Schnepf, Z. (2016) 'The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis', *Materials Horizons*, 3(2), pp. 91–112. Available at: <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.

Bibliografia

Ding, B. *et al.* (2018) 'Nitrogen-Enriched Carbon Nanofiber Aerogels Derived from Marine Chitin for Energy Storage and Environmental Remediation', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(1), pp. 177–185. Available at: https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B02164/SUPPL_FILE/SC7B02164_SI_001.PDF.

Dodda, J.M. *et al.* (2015) 'Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method', *Journal of Materials Science*, 50(19), pp. 6477–6490. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10853-015-9206-7/FIGURES/13>.

Du, A. *et al.* (2013) 'A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel', *Materials*, 6, pp. 941–968. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma6030941>.

Duval, A. and Lawoko, M. (2014) 'A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials', *Reactive and Functional Polymers*, 85, pp. 78–96. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2014.09.017>.

Feng, J. *et al.* (2016) 'Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, pp. 298–305. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2016.06.052>.

Fesmire, J.E., Augustynowicz, S.D. and Rouanet, S. (2002) 'Aerogel beads as cryogenic thermal insulation system', *AIP Conference Proceedings*, 613(1), p. 1541. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1472188>.

Fitzpatrick, S.E. *et al.* (2018) 'Chapter 6: Protein-based Aerogels: Processing and Morphology', *RSC Green Chemistry*, 2018-January(58), pp. 67–102. Available at: <https://doi.org/10.1039/9781782629979-00067>.

Fricke, J. and Tillotson, T. (1997) 'Aerogels: production, characterization, and applications', *Thin Solid Films*, 297(1–2), pp. 212–223. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09441-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09441-2).

Bibliografia

Gaca, J., Wejnerowska, G. and Cysewski, P. (2011) 'Mechanism of the acidic hydrolysis of epichlorohydrin', *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24(11), pp. 1045–1050. Available at: <https://doi.org/10.1002/POC.1825>.

George, J. and Sabapathi, S.N. (2015) 'Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications', *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, p. 45. Available at: <https://doi.org/10.2147/NSA.S64386>.

Gurav, J.L. *et al.* (2010) 'Silica aerogel: Synthesis and applications', *Journal of Nanomaterials*, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1155/2010/409310>.

Han, S. *et al.* (2016a) 'Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution', *Carbohydrate Polymers*, 136, pp. 95–100. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.09.024>.

Han, S. *et al.* (2016b) 'Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution', *Carbohydrate Polymers*, 136, pp. 95–100. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.024>.

Iswar, S. *et al.* (2017) 'Effect of aging on silica aerogel properties', *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, pp. 293–302. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.11.037>.

Jiang, S. *et al.* (2020) 'Cellulose nanofibril (CNF) based aerogels prepared by a facile process and the investigation of thermal insulation performance', *Cellulose*, 27(11), pp. 6217–6233. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03224-4>.

Kistler, S.S. (1931) 'Coherent Expanded Aerogels and Jellies', *Nature* 1931 127:3211, 127(3211), pp. 741–741. Available at: <https://doi.org/10.1038/127741a0>.

Li, J., Wong, W.Y. and Tao, X.M. (2020) 'Recent advances in soft functional materials: preparation, functions and applications', *Nanoscale*, 12(3), pp. 1281–1306. Available at: <https://doi.org/10.1039/C9NR07035D>.

Li, L. *et al.* (2009) 'Flexible nanofiber-reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization', *ACS applied materials & interfaces* [Preprint].

Bibliografia

Liao, Y. *et al.* (2012) 'Engineering thermal and mechanical properties of flexible fiber-reinforced aerogel composites', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 63(3), pp. 445–456. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10971-012-2806-7/FIGURES/13>.

Liebner, F. *et al.* (2009) 'Cellulosic aerogels as ultra-lightweight materials. Part 2: Synthesis and properties - 2nd ICC 2007, Tokyo, Japan, October 25-29, 2007', *Holzforschung*, 63(1), pp. 3–11. Available at: <https://doi.org/10.1515/HF.2009.002/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.

Liu, Z. *et al.* (2019) 'Nanofibrous Kevlar Aerogel Threads for Thermal Insulation in Harsh Environments', *ACS nano*, 13(5), pp. 5703–5711. Available at: <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.9B01094>.

Malay, O., Yilgor, I. and Menciloglu, Y.Z. (2013) 'Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67(2), pp. 351–361. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10971-013-3088-4/TABLES/4>.

Maleki, H., Durães, L. and Portugal, A. (2014) 'An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385, pp. 55–74. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2013.10.017>.

McNeil, S.J. and Gupta, H. (2022) 'Emerging applications of aerogels in textiles', *Polymer Testing*. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107426>.

Moreno-Castilla, C. and Maldonado-Hódar, F.J. (2005) 'Carbon aerogels for catalysis applications: An overview', *Carbon*, 43(3), pp. 455–465. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.10.022>.

Motahari, S., Javadi, H. and Motahari, A. (2015) 'Silica-Aerogel Cotton Composites as Sound Absorber', *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(9), p. 04014237. Available at: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001208](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001208).

Nguyen, P.T.T. *et al.* (2021) 'Recent Progresses in Eco-Friendly Fabrication and Applications of Sustainable Aerogels from Various Waste Materials', *Waste and Biomass Valorization* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01627-3>.

Bibliografia

Pan, Y. *et al.* (2017) 'Low thermal-conductivity and high thermal stable silica aerogel based on MTMS/Water-glass co-precursor prepared by freeze drying', *Materials & Design*, 113, pp. 246–253. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.09.083>.

Perez-Cantu, L., Liebner, F. and Smirnova, I. (2014) 'Preparation of aerogels from wheat straw lignin by cross-linking with oligo(alkylene glycol)- α,ω -diglycidyl ethers', *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, pp. 303–310. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.018>.

Pierre, A.C. and Pajonk, G.M. (2002) 'Chemistry of Aerogels and Their Applications'. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr0101306>.

Qi, H. *et al.* (2011) 'The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process', *Cellulose*, 18(2), pp. 237–245. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9477-8>.

Rahmanian, V. *et al.* (2021) 'Cellulose-Based Hybrid Aerogels: Strategies toward Design and Functionality', *Advanced Materials*, 33(51), pp. 1–26. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.202102892>.

Ramasamy, P. *et al.* (2014) 'Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from cuttlebone *Sepia kobeensis* (Hoyle 1885)', *International journal of biological macromolecules*, 64, pp. 202–212. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2013.12.008>.

Rao, A.V. and Kulkarni, M.M. (2003) 'Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels', *Materials Chemistry and Physics*, 77(3), pp. 819–825. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00207-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00207-9).

Rezaei, E. and Moghaddas, J. (2016) 'Thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material', *Advanced Materials Letters*, 7(4), pp. 296–301. Available at: <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6178>.

Sakka, S. (2013) 'Sol-Gel Process and Applications', *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, pp. 883–910. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4>.

Bibliografia

Sarawade, P.B. *et al.* (2006) 'Influence of Solvent Exchange on the Physical Properties of Sodium Silicate Based Aerogel Prepared at Ambient Pressure', *Aerosol and Air Quality Research*, 6(1), pp. 93–105. Available at: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2006.03.0008>.

Selbes, M. *et al.* (2015) 'Leaching of DOC, DN, and inorganic constituents from scrap tires', *Chemosphere*, 139, pp. 617–623. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.01.042>.

Shewale, P.M., Rao, A.V. and Rao, A.P. (2008) 'Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels', *Applied Surface Science*, 254(21), pp. 6902–6907. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.04.109>.

Shi, H.X. *et al.* (2014) 'Preparation of silica aerogel and its adsorption performance to organic molecule', *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1155/2014/850420>.

Shirvanimoghaddam, K. *et al.* (2020) 'Death by waste: Fashion and textile circular economy case', *Science of The Total Environment*, 718, p. 137317. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137317>.

Silva, G.S. *et al.* (2011) 'Chitosan/siloxane hybrid polymer: Synthesis, characterization and performance as a support for immobilizing enzyme', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(8), pp. 1407–1417. Available at: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800003>.

Smirnova, I. and Gurikov, P. (2017) 'Aerogels in chemical engineering: Strategies toward tailor-made aerogels', *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8(March), pp. 307–334. Available at: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101458>.

Stanescu, M.D. (2021) 'State of the art of post-consumer textile waste upcycling to reach the zero waste milestone', *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 14253–14270. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12416-9>/Published.

Stergar, J. and Maver, U. (2016) 'Review of aerogel-based materials in biomedical applications', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 77(3), pp. 738–752. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3968-5>.

Bibliografia

Su, L. *et al.* (2021) 'Highly Stretchable, Crack-Insensitive and Compressible Ceramic Aerogel', *ACS nano*, 15(11), pp. 18354–18362. Available at: <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.1C07755>.

Tejado, A. *et al.* (2007) 'Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis', *Bioresource Technology*, 98(8), pp. 1655–1663. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.

Thakur, V.K. and Thakur, M.K. (2015) 'Recent advances in green hydrogels from lignin: a review', *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, pp. 834–847. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2014.09.044>.

Thapliyal, P.C. and Singh, K. (2014) 'Aerogels as Promising Thermal Insulating Materials: An Overview', *Journal of Materials*, 2014, pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1155/2014/127049>.

Tiryaki, E. *et al.* (2020) 'Novel organic/inorganic hybrid nanoparticles as enzyme-triggered drug delivery systems: Dextran and Dextran aldehyde coated silica aerogels', *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 56, p. 101517. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2020.101517>.

Tkalec, G., Knez, Ž. and Novak, Z. (2015) 'Formation of polysaccharide aerogels in ethanol', *RSC Advances*, 5(94), pp. 77362–77371. Available at: <https://doi.org/10.1039/C5RA14140K>.

Venkataraman, M. *et al.* (2016) 'Textile Progress Aerogels for thermal insulation in high-performance textiles Aerogels for thermal insulation in high-performance textiles'. Available at: <https://doi.org/10.1080/00405167.2016.1179477>.

Veronovski, A. *et al.* (2014) 'Characterisation of biodegradable pectin aerogels and their potential use as drug carriers', *Carbohydrate Polymers*, 113, pp. 272–278. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.06.054>.

Wang, J. and Liu, S. (2019) 'Remodeling of raw cotton fiber into flexible, squeezing-resistant macroporous cellulose aerogel with high oil retention capability for oil/water separation', *Separation and Purification Technology*, 221(December 2018), pp. 303–310. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.097>.

Bibliografia

Wu, Z.Y. *et al.* (2013) 'Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose', *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 52(10), pp. 2925–2929. Available at: <https://doi.org/10.1002/ANIE.201209676>.

Xu, J., Wang, R.Z. and Li, Y. (2014) 'A review of available technologies for seasonal thermal energy storage', *Solar Energy*, 103, pp. 610–638. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2013.06.006>.

Yuan, X. *et al.* (2021) 'Eco-friendly approach for preparation of water-based superhydrophobic silica aerogels via ambient pressure drying', *Materials Research Express*, 8(1). Available at: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abda66>.

Zhang, C. and Wang, F. (2020) 'Comfort Management of Fibrous Materials', *Handbook of Fibrous Materials*, pp. 857–887. Available at: <https://doi.org/10.1002/9783527342587.CH31>.

Zhang, H. *et al.* (2019) 'APD Compressible Aerogel-Like Monoliths with Potential Use in Environmental Remediation', *Materials (Basel, Switzerland)*, 12(20). Available at: <https://doi.org/10.3390/MA12203459>.

Zhang, J. *et al.* (2020) 'Synthesis of hydrophobic silica aerogel and its composite using functional precursor', *Journal of Porous Materials*, 27(1), pp. 295–301. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00813-y>.

Zhao, S. *et al.* (2018) 'Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications', *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(26), pp. 7580–7608. Available at: <https://doi.org/10.1002/anie.201709014>

Anexos

Nesta secção encontra-se o material suplementar, com os cálculos efetuados para determinar os valores dos parâmetros porosidade, densidade, condutividade térmica e condutividade térmica estimada para os aerogéis produzidos.

Cálculo da densidade

A amostra 26 apresentou uma massa (m) de $3,4689 \pm 0,0001$ g, um diâmetro (d) de $89,47 \pm 0,01$ mm e uma espessura média (e) de $8,08 \pm 0,88$ mm.

Calculou-se o volume (V) multiplicando a área pela espessura.

$$\begin{aligned} V &= A \times e \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V &= \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times e \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V &= \pi \times \left(\frac{89,47}{2}\right)^2 \times 8,08 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V &= 50824,26 \text{ mm}^3 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow V &= 50,82 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Assim, a densidade do aerogel ($\rho_{aerogel}$) obteve-se pela divisão entre massa e volume.

$$\begin{aligned} \rho_{aerogel} &= \frac{m}{V} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \rho_{aerogel} &= \frac{3,4689}{50,82} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \rho_{aerogel} &= 0,06825 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Cálculo da porosidade

Para calcular a densidade do esqueleto do aerogel, ou seja, a densidade correspondente aos reagentes que fazem parte da solução precursora. Neste caso foi utilizada uma fração mássica de 0,21 de TEOS ($\rho_{TEOS} = 0,94 \text{ g/cm}^3$), 0,05 de TMES ($\rho_{TMES} = 0,955 \text{ g/cm}^3$), 0,26 de Etanol ($\rho_{Etanol} = 0,789 \text{ g/cm}^3$), 0,27 de água destilada ($\rho_{\text{Água destilada}} = 0,997 \text{ g/cm}^3$), 0,10 de ácido oxálico ($\rho_{\text{Ácido oxálico}} = 1,00 \text{ g/cm}^3$), 0,04 de ECH ($\rho_{ECH} = 1,18 \text{ g/cm}^3$) e 0,06 de algodão reciclado ($\rho_{\text{Algodão}} = 1,14 \text{ g/cm}^3$).

A densidade do esqueleto foi calculada pela seguinte equação.

$$\begin{aligned} \rho_{esqueleto} &= \frac{1}{\sum \frac{\text{fração mássica}_{reagente}}{\rho_{reagente}}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \rho_{esqueleto} &= \frac{1}{\frac{0,10}{1,00} + \frac{0,21}{0,94} + \frac{0,27}{0,997} + \frac{0,05}{0,995} + \frac{0,04}{1,18} + \frac{0,06}{1,14} + \frac{0,26}{0,789}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \rho_{esqueleto} &= \frac{1}{1,072} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \rho_{esqueleto} &= 0,9323 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Assim a porosidade foi calculada pela seguinte equação.

$$\begin{aligned}\Phi &= \left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{esqueleto}}\right) \times 100 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \Phi &= \left(1 - \frac{0,06825}{0,9323}\right) \times 100 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \Phi &= 92,7 \%\end{aligned}$$

Cálculo da condutividade

O aumento da temperatura do ensaio 26 ao longo de 480 s (ΔT_1) foi de $2,1 \pm 0,1$ °C e a diferença de temperatura entre o tecido de algodão sob a placa e o ensaio 26 (ΔT_2) foi $24,0 \pm 0,1$ °C. A capacidade específica do material, c , considerada foi $1,3$ kJ/kg °C (valor para o algodão). Para calcular a transferência de calor no material, utilizou-se a equação abaixo.

$$\begin{aligned}Q &= m \times c \times \Delta T_1 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow Q &= 0,0034689 \times 1,3 \times 2,1 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow Q &= 0,009470 \text{ kJ} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow Q &= 9,47 \times 10^{-6} \text{ J}\end{aligned}$$

A condutividade térmica foi calculada segundo a equação abaixo

$$\begin{aligned}k &= \frac{Q \times \Delta x}{\Delta t \times \Delta T_2 \times A_{superficie}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow k &= \frac{(9,47 \times 10^{-6}) \times (8,08 \times 10^{-3})}{480 \times 24,0 \times (\pi \times (89,47 \times 10^{-3})^2)} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow k &= 1,6175 \times 10^{-7} \text{ W/m } ^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Este valor é muito inferior aos valores encontrados na literatura, pelo que foi extrapolada para todos os valores uma condutividade térmica estimada tendo em conta a condutividade térmica obtida para o tecido de algodão e a condutividade térmica teórica reportada na literatura, $0,243$ W/m °C.

Assim, para o tecido de algodão foi calculada a condutividade térmica, tal como exemplificado como a amostra 26, sendo que se obteve uma condutividade térmica de $5,127 \times 10^{-5}$ W/m °C. A condutividade térmica estimada para o ensaio 26 foi, assim, de $0,0008$ W/m °C.