

Luis Carlos Silva Rodrigues

Síntese e caracterização de géis de sílica reforçados com nanoceluloses

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da Capa: Imagem de SEM do aerogel constituído por 80% MTMS/20% TMOS com incorporação de nanofibras de celulose em *one-pot* em etanol (ampliação 2500x).

Luis Carlos Silva Rodrigues

Síntese e caracterização de géis de sílica reforçados com nanoceluloses

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal
Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira

Instituições:

CIEPQPF - Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Coimbra

2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

The true sign of intelligence is not knowledge but imagination.
Albert Einstein

Agradecimentos

Este é sem dúvida o capítulo mais fácil de escrever e entender nesta dissertação. Começarei por agradecer aos meus orientadores, o Professor Doutor António Portugal e o Professor Doutor Paulo Ferreira, pelo apoio ao longo de todo o projeto, pelas sugestões de melhoria e pelo acompanhamento. Agradeço também à Professora Doutora Luísa Durães pelas ideias e pelo conhecimento transmitido.

Agradeço à Telma Matias por tudo o que me ensinou, está por descobrir ainda uma unidade de medida para estimar quanta sorte tive, não tenho dúvidas que serão mais-valias no futuro.

Agradeço à Alyne Lamy pelo debate de ideias e possibilidades de síntese de aerogéis e à Isabel Gonçalves por me mostrar que o tamanho pode ser inversamente proporcional ao talento. O Rafael Torres tem o meu agradecimento pela convivência *incroyable* no B8, assim como a Carolina/Vanessa Valente. Espero do fundo do meu ventrículo esquerdo para todos, no futuro, tenham um colega como eu.

Agradeço à Pilar Antunes pelos projetos científicos e culturais que me apresentou, eu sabia quem ela era há 4 anos mas só agora a conheço. Agradeço à Marta Santos pelas razões 1, 2, ... N. Agradeço ao Rafael Monteiro a compreensão e a confiança dele, não deve ter noção de quanto eu o considero como amigo.

Saindo da ciência para a música, agradeço ao meu Maestro Tiago Pereira por aquela travessa de camarões da costa, mudaram-me, é impossível de apagar da memória. O Francisco Pronto agradece-me por todas as incontáveis conversas sobre futebol e agradeço ao Luís Parente pelo filtro que usa, ou seja, nenhum. Por último quero agradecer à minha família pelo esforço financeiro e por acreditarem em mim.

Resumo

Esta dissertação teve como principal objetivo sintetizar e caracterizar xerogéis e aerogéis de sílica reforçados com nanoceluloses, de modo a obter propriedades mecânicas melhoradas para aplicação na área aeroespacial. As propriedades chave para esta aplicação são as reduzidas massas volúmicas e condutividade térmica e a obtenção de monólitos. A fase inorgânica é derivada de metiltrimetoxissilano (MTMS) e tetrametilortossilicato (TMOS) enquanto que a fase orgânica é composta por nanofibras de celuloses (NFC).

A incorporação de NFC em materiais à base de sílica na literatura consultada é feita através da prévia secagem por *freeze-drying* das NFC. A inovação do presente trabalho consiste na incorporação de NFC sob a forma de gel aquoso. Assim, os resultados obtidos são fruto de uma investigação exploratória de um novo procedimento experimental. Estes resultados acrescentam valor ao estado da arte nesta área, expondo uma nova via de síntese de xerogéis e aerogéis híbridos de sílica e NFC.

A síntese dos materiais híbridos foi feita recorrendo à tecnologia sol-gel num só passo. Foram testados vários solventes, assim como analisado o efeito de um aditivo químico, o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Após a obtenção dos materiais prosseguiu-se para a caracterização física, química, mecânica e térmica dos híbridos, de modo a avaliar a melhoria resultante da incorporação de NFC ao nível da flexibilidade e da resistência mecânica à compressão. A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) revela a formação de uma matriz de sílica derivada sem indicar a existência de surfactante na estrutura do aerogel.

Conclui-se que a hibridização do aerogel de sílica com NFC gera materiais monólitos cujas propriedades mecânicas são melhores que as do correspondente aerogel de sílica sem fibras. O híbrido revelou ser mais flexível ($E = 79,7$ kPa) e mais resistente a forças compressivas ($\sigma_{\max} = 208$ kPa). A adição do surfactante SDS ao aerogel híbrido permitiu aumentar significativamente a flexibilidade ($E = 53,2$ kPa), no entanto reduziu a resistência a forças compressivas ($\sigma_{\max} = 21,1$ kPa).

Através de SEM foi possível observar as estruturas dos materiais sintetizados. A geometria do esqueleto de sílica é similar entre as amostras observadas, no entanto a adição de NFC permite observar partículas secundárias de sílica de formas e dimensões diferentes. A adição do surfactante SDS ao meio reacional permitiu uma homogeneização mais eficaz e possivelmente conduziu a uma distribuição de tamanhos de partícula mais apertada e a uma rede mais fechada. No entanto, as suas dimensões não foram medidas.

Abstract

This work aims to synthesize and characterize silica xerogels and aerogels reinforced with nanocelluloses, in order to obtain improved mechanical properties for application in the aerospace area. The key properties for these applications are reduced contact angle, thermal conductivity and the achievement of monolith materials. The inorganic phase is derived of methyltrimethoxysilane (MTMS) and tetramethylorthosilicate (TMOS) while the organic phase is composed by cellulose nanofibers (NFC).

The synthesis of the hybrid materials is done using sol-gel technology in a single step. Several solvents were tested as well as the effect of one chemical additive, the surfactant SDS. In the end, the materials obtained were submitted to physical, chemical, mechanical and thermal characterization. With these characterizations it is intended to evaluate the improvement resulting from the incorporation of NFC at the level of flexibility and compressive strength.

It is concluded that the hybridization of the silica aerogel with NFC generates monolithic materials whose mechanical properties are better than those of the corresponding silica aerogel without fibers. The hybrid was more flexible ($E = 79.7$ kPa) and has higher compressive strength ($\sigma_{\max} = 208$ kPa). The addition of SDS to the hybrid aerogel allowed to obtain a significant increase in flexibility ($E = 53.2$ kPa), however, the material is too weak under compressive forces ($\sigma_{\max} = 21.1$ kPa).

Through SEM, it was possible to observe secondary silica particles of different sizes and shapes, which is a result of the addition of NFC that interfere with the gelation step. It should be noted that the SDS surfactant possibly led to a narrower distribution of particle sizes and a more closed network.

The innovation of the present work consists in the incorporation of NFC in the form of aqueous gel. Thus, the results obtained are the result of an exploratory investigation of a new experimental procedure. These results add value to the state of the art in this area, exposing a new route of synthesis of silica and NFC hybrid materials.

Conteúdo

Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Acrónimos.....	xiii
Nomenclatura	xv
1. Introdução	1
1.1 Objetivo do trabalho.....	1
1.2 Motivações para a realização do trabalho	1
2. Fundamentos sobre aerogéis híbridos sílica-nanocelulose	3
2.1 Aerogéis e Aerogéis de Sílica	3
2.2 Tecnologia Sol-Gel – Formação da Estrutura de Sílica.....	4
2.3 Gelificação.....	7
2.4 Envelhecimento.....	8
2.5 Secagem	9
2.6 Aditivos químicos.....	11
2.7 Hidrofobização	11
2.8 Propriedades e aplicações dos aerogéis de sílica	12
2.9 Polímeros naturais	13
2.10 Materiais híbridos	16
2.11 Propriedades Mecânicas	18
2.12 Estado de Arte.....	18
3. Trabalho Experimental.....	23
3.1 Materiais.....	23
3.2 Método de síntese	23
3.3 Sumário dos Materiais Sintetizados	26
3.4 Caracterização dos Materiais Híbridos.....	28
3.4.1. Indicadores de Desempenho dos Xerogéis e Aerogéis	28
3.4.2. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis.....	29
3.4.3. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis.....	31
3.4.4. Observação da Microestrutura dos Aerogéis	31
4. Resultados Obtidos e Discussão	33
4.1 Indicadores de Desempenho dos Xerogéis e Aerogéis	33
4.2 Estudo da Estrutura Química dos Xerogéis e Aerogéis	35
4.2.1 Ângulo de Contacto.....	35
4.2.2 FTIR.....	35
4.3 Caraterização Termomecânica dos Aerogéis.....	37

4.3.1 Análise Termogravimétrica.....	37
4.3.2 Teste de Compressão	39
4.4 Observação da Microestrutura dos Aerogéis	41
4.4.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	41
5. Conclusões e Perspetivas Futuras	42
Bibliografia.....	45
Anexo A – Indexação de bandas nos espetros de FTIR	49
Anexo B – Cálculo do módulo de Young.....	51
Anexo C – Propriedades chave das amostras secundárias	53

Índice de figuras

Figura 1- Comparação dos mecanismos reacionais conforme a natureza do catalisador. Retirado de Nisticò et al. (2017).	5
Figura 2- Diagrama esquemático da rede formada durante o processo sol-gel com catálise ácida (A) e catálise básica (B). Retirado de Nisticò et al. (2017).	6
Figura 3- Preparação genérica de aerogéis. Adaptado de Maleki (2016).	6
Figura 4- Sumário das reações principais envolvidas na tecnologia sol-gel. Retirado de Righinia e Chiappini (2014).	7
Figura 5- Mecanismo de dissolução e reprecipitação no processo de envelhecimento. Adaptado de Maleki (2016).	8
Figura 6- Efeito spring-back. Adaptado de Dorcheh e Abbasi (2014).	9
Figura 7- Estrutura química de um gel híbrido hidrofóbico MTMS-TMOS. Adaptado de Pagliaro et al., (2016).	12
Figura 8- Modificação química devido à oxidação com TEMPO. Retirado de Châabouni et al., (2008).	14
Figura 9- Estrutura química de aerogéis híbridos de classe I. Retirado de Gamelas et al., (2011).	16
Figura 10- Estrutura química de aerogéis híbridos de classe II. Retirado de Fu et al., (2016).	17
Figura 11- Gel de NFC original 0.87% (m/m).	23
Figura 12- Gel de NFC concentrado 1.34% (m/m).	23
Figura 13- Gel antes do envelhecimento.	25
Figura 14- Representação das forças entre uma gota de líquido e uma superfície. Adaptado de Lofti et al., (2013).	30
Figura 15- Microscopia eletrônica de varrimento a A1_C2_D0_E1 (esquerda) e A1_C2_D1_E1 (direita) com ampliação de 20 000x.	34
Figura 16- Imagem ilustrativa da hidrofobicidade dos materiais obtidos.	35
Figura 17- Espectros de FTIR dos aerogéis A1_C0_D0_E1, A1_C2_D0_E1 e A1_C2_D1_E1.	36
Figura 18- Análise termogravimétrica.	37
Figura 19- Diagramas de tensão-deformação obtidos no teste de compressão para os aerogéis obtidos.	39
Figura 20- Provetes de teste após o ensaio de compressão.	40
Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos A1_C0_D0_E1 (a, b, c), A1_C2_D0_E1 (d, e, f) e A1_C2_D1_E1 (g, h, i) com ampliações 1500x, 5000x e 10 000x.	41
Figura 22- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C0_D0_E1.	51
Figura 23- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C2_D0_E1.	51
Figura 24- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C2_D1_E1.	52

Índice de tabelas

Tabela 1- Propriedades de materiais isolantes convencionais. Retirado de Fu et al., 2016.	2
Tabela 2- “ <i>Derivatizing solvents</i> ” capazes de dispersar celulose e respectivas desvantagens.	15
Tabela 3- “ <i>Non-derivatizing solvents</i> ” capazes de dispersar celulose e respectivas desvantagens.	15
Tabela 4- Estado de arte	21
Tabela 5- Resultados de xerogéis de 80% MTMS e 20% TMOS (base molar).	25
Tabela 6- Significado de cada parcela da nomenclatura dos materiais sintetizados.	26
Tabela 7- Aparência e observações das principais amostras.	27
Tabela 8- Propriedades chave das amostras principais.	33
Tabela 9- Perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura identificados na análise TGA.	38
Tabela 10- Resultados obtidos do ensaio de compressão dos materiais sintetizados.	39
Tabela 11- Vibrações características dos espectros de FTIR para as formulações de aerogéis de sílica, híbrido e híbrido com surfactante.	49
Tabela 12- Propriedades chave das amostras secundárias.	53
Tabela 13- Aparência e observações das amostras secundárias.	54

Acrónimos

PVA	Ácido polivinílico
TGA	Análise termogravimétrica
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
SDS	Dodecil sulfato de sódio
F127	EO ₁₀₈ PO ₇₀ EO ₁₀₈ (Pluronic® 127)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
EtOH	Etanol
EDA	Etilenodiamina
SFE	Extração com fluídos supercríticos (CO ₂)
FD	<i>Freeze-drying</i>
GP	Grau de polimerização
CTAB	<i>Hexadecyltrimethylammonium bromide</i>
HMDZ	Hexametildissilazano
HMDSO	Hexametildissiloxano
MTMS	Metiltrimetoxisilano
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
NFC	Nanofibras de celulose
EPS	Poliestireno expandido
PEG	Polietilenoglicol
PEDS	Polietoxidissiloxano
Pc	Pressão capilar
TEMPO	Radical <i>2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl</i>
APD	Secagem à pressão ambiente
SCD	Secagem supercrítica
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMOS	tetrametilortosilicato
KSCN	Tiocianato de potássio
TMCS	Trimetilclorosilano
APTES	<i>γ-aminopropyltriethoxysilane</i>

Nomenclatura

θ_c	Ângulo de contacto	°
C	Concentração molar	mol L ⁻¹
λ	Condutividade térmica	W m ⁻¹ K ⁻¹
δ	Espessura da superfície	m
m	Massa	kg
M	Massa molar	g mol ⁻¹
ρ_{bulk}	Massa volúmica <i>bulk</i>	kg m ⁻³
E	Módulo de Young	kPa
E	Porosidade	%
n	Quantidade de matéria	mol
r_p	Raio do poro	m
S	Razão molar solvente/precursor	mol/mol
T	Temperatura	°C
σ_{max}	Tensão de rutura	kPa
γ_{lv}	Tensão de superfície	N m ⁻¹

1. Introdução

1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de aerogéis híbridos à base de sílica que resultem da incorporação de nanoceluloses na matriz de sílica. Esta incorporação visa suprimir a inerente fragilidade dos aerogéis de sílica melhorando as suas propriedades mecânicas. A formulação que permite obter a matriz de sílica é resultante dos precursores metiltrimetoxissilano (MTMS), tetrametilortosilicato (TMOS) ou tetraetilortosilicato (TEOS), que compõem a fase inorgânica, e pelas nanofibras de celulose (NFC) que compõe a fase orgânica. Pretende-se encontrar o equilíbrio ótimo entre estas duas fases que permita obter um material com as características desejadas.

O intuito desta dissertação é a síntese de monólitos flexíveis com elevada resistência mecânica, hidrofóbicos e com boas propriedades de isolamento térmico.

A avaliação das propriedades dos materiais sintetizados realizou-se recorrendo a técnicas de caracterização nomeadamente: determinação da massa volúmica *bulk* e condutividade térmica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), picnometria de hélio, ângulo de contacto, análise termogravimétrica (TGA), teste de compressão e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

1.2 Motivações para a realização do trabalho

A solução para um problema hoje não será igual para o mesmo problema amanhã. Isto porque o avanço do desenvolvimento científico e tecnológico cria novos métodos e vias de síntese, os quais permitem criar novas soluções mais eficazes.

Nesta área dos materiais, assiste-se à implementação sucessiva de materiais mais modernos que acrescentam mais funcionalidades com menor custo, maior desempenho, maior fiabilidade. Em suma, que acrescentam mais valor.

A produção destes aerogéis situa-se num conjunto alargado de aplicações nomeadamente em áreas como: isolamento térmico e acústico, catálise química, libertação controlada de fármacos, indústria aeroespacial, absorção de derrames químicos entre outras referidas posteriormente.

Maleki *et al.* (2014) relatam que o reforço dos aerogéis de sílica é mais barato através da incorporação de polímeros do que de fibras de nanocelulose. Em geral, o aumento da concentração de polímero na estrutura de sílica resulta em estruturas com maior rigidez, densidade e condutividade térmica.

Na Tabela 1 é possível consultar os valores da densidade *bulk*, tensão de compressão máxima e condutividade térmica de materiais convencionais que são atualmente utilizados na área do isolamento. Para os xerogéis e aerogéis sintetizados neste trabalho serem apelativos e uma opção viável para substituir os materiais convencionais é necessário que se obtenham melhores propriedades, tais como, menores densidade e condutividade térmica.

Tabela 1- Propriedades de materiais isolantes convencionais. Retirado de Fu *et al.*, 2016.

Insulation materials	Calcium silicate	Cellular glass	Mineral wool	Glass wool	XPS	EPS	PU foam
Bulk density (g cm ⁻³)	0.17–0.22	0.13–0.16	0.1	0.06	0.045	0.018	0.05
Compressive stress (MPa)	0.4–0.5	0.7	–	–	≥0.15	≥0.1	≥0.2
Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.047	0.055–0.058	0.035–0.044	0.04	≤0.029	≤0.042	≤0.023

A motivação deste trabalho é a síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica hibridizados com NFC que possuam melhores resistências mecânicas relativamente a materiais à base de sílica sem fibras. No entanto é importante encontrar a concentração ótima de fibras que aumente a flexibilidade e resistência dos materiais obtidos com um prejuízo mínimo noutras propriedades secundárias como a densidade.

2. Fundamentos sobre aerogéis híbridos sílica-nanocelulose

2.1 Aerogéis e Aerogéis de Sílica

Um coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (entre 1 e 1000 nm) que a força gravítica é desprezável e as interações são dominadas por forças de curto alcance tais como forças de Van der Waals ou a carga à superfície (Brinker e Scherer, 1990).

Assim, um sol é uma suspensão estável de partículas coloidais, partículas de dimensões que variam entre 1 e 100 nm em solução. As partículas suspensas são providas de movimentos Brownianos e são suficientemente pequenas para permanecer suspensas indefinidamente (Afonso, 2012). O gel é um sólido impregnado com líquido, obtido pela formação contínua e uniforme de uma estrutura tridimensional aberta e porosa, sem ocorrência de precipitados (Aegerter *et al.*, 2011).

Os aerogéis são definidos por duas diferentes fases: o esqueleto sólido e a fase gasosa. Estas fases podem ser caracterizadas por um conjunto de parâmetros como: a extensão, a fração da fase e a sua conectividade. Os parâmetros estruturais chave de um material poroso são a porosidade, a dimensão dos poros, a estrutura molecular da fase sólida, a conectividade entre os poros e as propriedades físico-químicas de interface. A IUPAC considera que um aerogel é um gel constituído por um sólido microporoso em que a fase dispersa é um gás (Aegerter *et al.*, 2011).

Os aerogéis de sílica têm a característica rara de combinarem reduzido tamanho de poro mas elevada porosidade. Estes possuem uma vasta gama de poros, desde 5 nm a 100 nm. No entanto, a maioria dos poros possui um diâmetro compreendido entre 20 e 40 nm, ou seja, são mesoporos. A área específica associada é bastante elevada, tipicamente compreendida entre 250 e 800 m²g⁻¹ podendo exceder 1000 m²g⁻¹. As ligações siloxano híbridas (50% covalentes, 50% iónicas) tornam-os mais resistentes à fratura durante o processo de secagem relativamente a géis de outros óxidos (Aegerter *et al.*, 2011). Estes podem ainda atingir frações volumétricas de sólido tão baixas como 1% (Brinker e Scherer, 1990).

Existem três tipos principais de aerogéis: os inorgânicos, os orgânicos e os de carbono. Os inorgânicos são formados a partir do gel húmido sintetizado pelo método sol-gel, ou seja, pela hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos ou semimetálicos; incluem-se neste tipo os de sílica, vanádio e alumina. Por outro lado, os aerogéis orgânicos são frequentemente resinas de resorcinol-formaldeído e, por último, os aerogéis de carbono podem ser preparados por pirólise de aerogéis orgânicos em atmosfera inerte (Aegerter *et al.*, 2011).

A transferência de calor nos xerogéis e aerogéis é realizada por três vias: condução através do esqueleto sólido, radiação térmica e convecção através do gás presente nos poros. Esta última via é a menos significativa devido ao reduzido tamanho de poros destes materiais. A incorporação de dióxido de titânio em baixas concentrações permite inibir a transferência de calor sob a via de radiação térmica, sem que ocorra um aumento significativo da condução térmica através do esqueleto sólido, pois este composto permite uma maior dispersão da radiação (Aegerter *et al.*, 2011).

Para melhorar as propriedades mecânicas dos aerogéis de sílica existem alguns métodos, nomeadamente: o envelhecimento do gel, hibridização com sistemas poliméricos (polimetilmetacrilato, poliuretanos, poliacrilonitrilo, poliestireno ou polissacarídeos insolúveis) e incorporação de aditivos, por exemplo ureia (Cai *et al.*, 2012). Para simplificar e baixar o custo de preparação pode recorrer-se à síntese *one-pot*, ao silicato de sódio como fonte de sílica ou ainda à secagem à pressão ambiente (APD). No entanto, este tipo de secagem conduz à formação de xerogéis (Fu *et al.*, 2016).

Para elaborar aerogéis de sílica hidrofóbicos, as superfícies dos poros têm de ser preenchidas com cadeias apolares tais como $-\text{Si}-\text{CH}_3$, por exemplo provenientes de um precursor que possua pelo menos um grupo apolar, do tipo $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ onde R e R' são grupos alquila (Aegerter *et al.*, 2011).

A síntese destes materiais é feita maioritariamente por sol-gel, tecnologia que será abordada no capítulo 2.10.

2.2 Tecnologia Sol-Gel – Formação da Estrutura de Sílica

O termo sol-gel foi pela primeira vez introduzido por Graham *et al.* (1864). Este processo origina materiais porosos altamente ordenados (com poros tipicamente orientados para um arranjo cilíndrico), envolve reações de policondensação dos monómeros de uma solução coloidal que evolui para um rede integrada (gel) polimérica volumosa ou de nanopartículas. Os precursores usados podem ser alcóxidos de metais (o mais frequente é o de silício), sais de cloro, entre outros. A água é o mais comum dos solventes, no entanto, para a produção de películas e membranas mesoporosas, é muito conveniente usar solventes não-aquosos. Os precursores inorgânicos são geralmente solúveis no solvente, assim, à medida que o solvente evapora, a polimerização das espécies de silício formam uma nanoestrutura sólida (Nisticò *et al.*, 2017).

A carga parcial do átomo de silício é de +0.32, o que o torna menos suscetível a ataques nucleofílico quando se compara com outros átomos de metais de transição próximos. Além disso o número de

coordenação coincide com o estado de oxidação sendo ambos iguais a quatro. Estes fatores tornam a cinética da hidrólise e da condensação dos sais de silício mais lentas que os sistemas com metais de transição equivalentes (Brinker e Scherer, 1990).

Os passos de hidrólise e condensação dos alcóxidos são catalisados tanto por bases como por ácidos, contudo o mecanismo de reação muda completamente. A estrutura destes materiais evolui sequencialmente porque resulta de sucessivas e/ou simultâneas reações que também podem seguir o caminho inverso (Nisticò *et al.*, 2017).

Na Figura 1 encontram-se os mecanismos químicos em meio ácido e alcalino subjacentes às reações ocorridas na síntese sol-gel. O resultado final é igual, contudo os passos intermédios são diferentes o que altera a velocidade da reação como será discutido posteriormente.

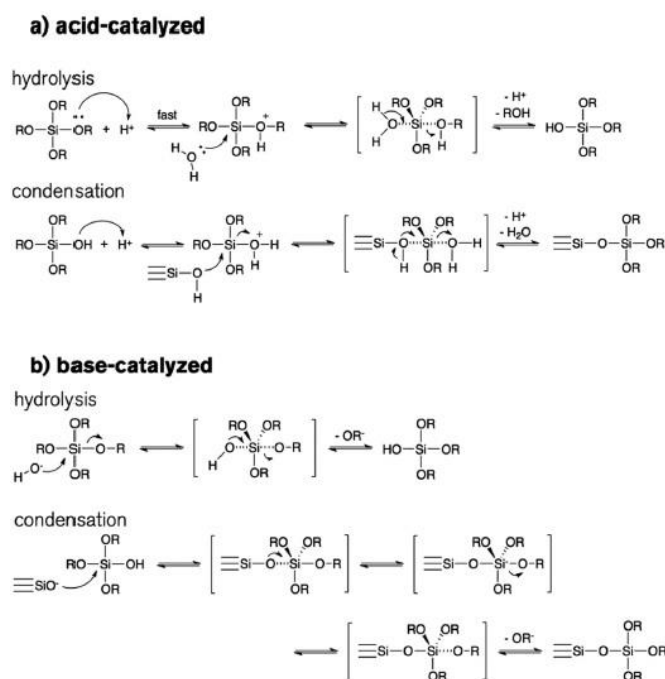


Figura 1- Comparação dos mecanismos reacionais conforme a natureza do catalisador. Retirado de Nisticò *et al.* (2017).

Em detalhe e como ilustrado pela Figura 2, o uso de catalisadores ácidos acelera mais a reação de hidrólise em detrimento das reações de condensação, produzindo géis poliméricos com estrutura maioritariamente microporosa. Contrariamente, o uso de bases acelera mais as reações de condensação relativamente à hidrólise originando géis coloidais bastante reticulados, o que contribui para a redução da microporosidade (Nisticò *et al.*, 2017; Aegerter *et al.*, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008).

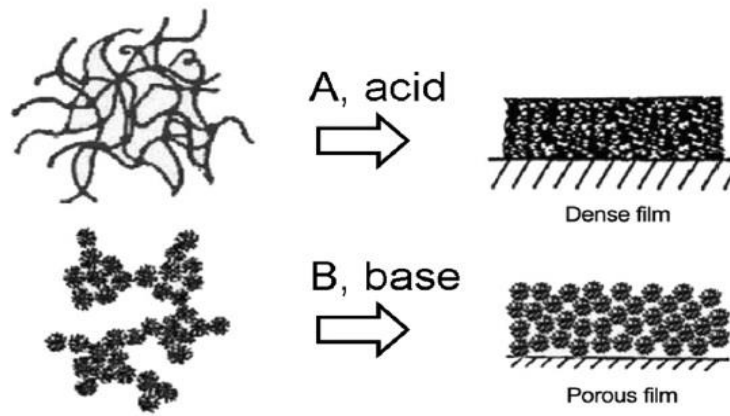


Figura 2- Diagrama esquemático da rede formada durante o processo sol-gel com catálise ácida (A) e catálise básica (B). Retirado de Nisticò *et al.* (2017).

A técnica de sol-gel forma, no seu início partículas primárias de sílica, isto é, nanopartículas coloidais dispersas com um tamanho bem menor que $1 \mu\text{m}$ (Aegerter *et al.*, 2011), sendo que o aumento da concentração de sílica tem como consequência um aumento tanto da densidade como da área de superfície específica dos aerogéis obtidos (Fu *et al.*, 2016).

Geralmente, a hidrólise de organosilanos sob condições ácidas favorece a formação de grupos silanol mais reativos e abranda a velocidade de condensação. Assim sendo estes grupos estão disponíveis para reagir com os grupos hidroxilo das fibras ou para condensar sobre a superfície destas (Zanini *et al.*, 2016).

A Figura 3 ilustra o procedimento experimental para a obtenção de aerogéis, neste trabalho, quando se produziu aerogéis híbridos incorporaram-se NFC sob a forma de gel.

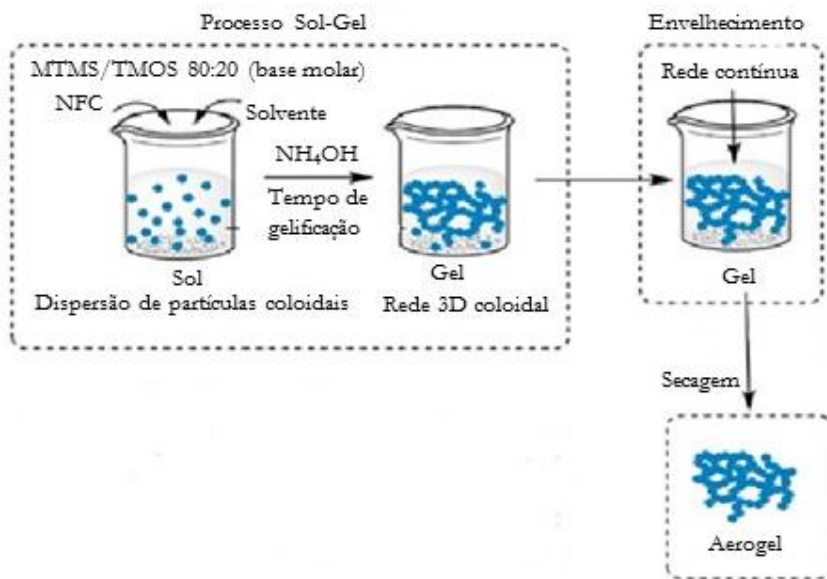


Figura 3- Preparação genérica de aerogéis. Adaptado de Maleki (2016).

2.3 Gelificação

Os álcoois, devido à sua natureza bifuncional (polar/não-polar) promovem a miscibilidade entre a água e a fase orgânica e por isso são bastante usados. O aumento da razão molar solvente/precursor (S) leva ao aumento da distância entre os monómeros de sílica, o que resulta em maiores tempos de gelificação e menor grau de polimerização (Maleki *et al.*, 2014). Quanto maior for o tempo de gelificação, maior é o tempo disponível para as nanopartículas do gel se aglomerarem e formarem um gel mais resistente (Afonso, 2012).

O uso de precursores com cadeias laterais não hidrolisáveis resulta em maiores tempos de gelificação, devido ao menor número de reações de polimerização e ao efeito estéreo da cadeia lateral que diminui o número de colisões efetivas (Aegerter *et al.*, 2011). Maleki *et al.*, (2014) referem que a incorporação de grupos alquila maiores, etil (ETMS) em vez de metil (MTMS), origina estruturas de *clusters* mais lineares devido ao aumento do impedimento estéreo e da consequente diminuição da velocidade de condensação.

As partículas primárias resultantes de soluções aquosas não são porosas. Estas coalescem para formarem partículas maiores, designadas *clusters* ou partículas secundárias embora ainda permaneça por explicar em detalhe a razão destes agregados se tornarem perfeitamente esféricos. Os *clusters* são geralmente porosos e mais densos na periferia. O aumento do tamanho do *cluster* confere maior coalescência, rigidez e uma estrutura mais fibrilar (Brinker e Scherer, 1990). Maleki (2016) estima que estas partículas secundárias tenham diâmetro compreendido entre 1 e 10 nm.

O tempo necessário para a formação do gel, assim que o catalisador é adicionado aos precursores, é designado por tempo de gelificação (Aegerter *et al.*, 2011). Neste período de tempo, a viscosidade irá aumentar progressivamente. Este tempo é reduzido por diminuição do tamanho do grupo alcóxido ou pelo aumento de temperatura ou concentração de alcóxido (Brinker e Scherer, 1990). Na Figura 4 abaixo é possível observar as reações responsáveis pelo processo de gelificação.

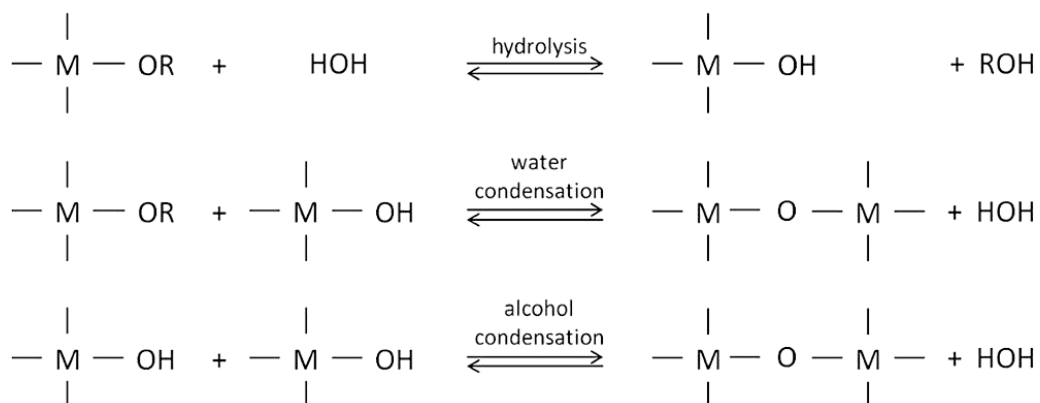


Figura 4- Sumário das reações principais envolvidas na tecnologia sol-gel. Retirado de Righinia e Chiappini (2014).

2.4 Envelhecimento

O envelhecimento é um processo que possibilita a ocorrência de *syneresis*, ou seja, encolhimento espontâneo do gel ocorrendo a expulsão de líquido contido nos poros. O módulo de elasticidade e a viscosidade aumentam durante o envelhecimento. Este processo ajuda a fortalecer a estrutura e assim reduz o risco de fratura do material (Brinker e Scherer, 1990).

O envelhecimento possibilita a diminuição da área interfacial e o aumento do tamanho médio dos poros pelo mecanismo de dissolução e reprecipitação, ilustrado na Figura 5, não ocorrendo encolhimento pois o centro das partículas não se move. Este mecanismo consiste no crescimento das partículas em tamanho e diminuição em número devido à dissolução das partículas de menores dimensões altamente solúveis que reprecipitam nas partículas de maiores dimensões altamente insolúveis, fortalecendo as regiões designadas por pescoços, sendo que a *driving-force* é a diferença de solubilidades (Brinker e Scherer, 1990). Maleki *et al.* (2014) concluíram que o envelhecimento faz aumentar o módulo de Young aproximadamente por um fator de 2.

O envelhecimento é um passo mais decisivo na síntese de xerogéis do que na de aerogéis, pois o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento favorecem a diminuição da massa volúmica e o aumento do volume de poros dos xerogéis. No entanto, estas propriedades não são afetadas em aerogéis. É de assinalar que para xerogéis envelhecidos a 75°C durante 24h conseguem-se características (volume e diâmetro de poro) próximas do respectivo aerogel envelhecido a 65°C durante o mesmo período de tempo. O sistema químico utilizado foi polietoxidissiloxano (PEDS) que é uma forma pré-polimerizada de TEOS, etanol, água, NH₄OH, HCl, hexametildissiloxano (HMDSO), sendo que os aerogéis foram obtidos por SCD (Iswar *et al.*, 2017).

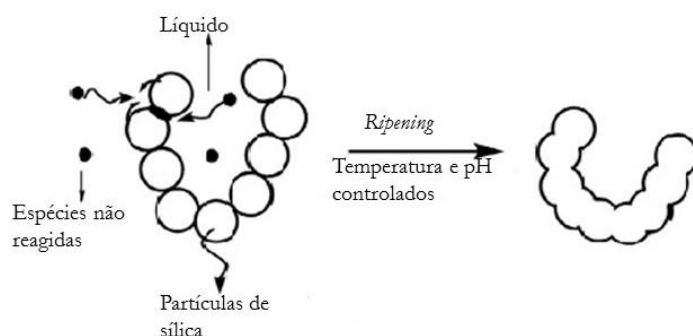


Figura 5- Mecanismo de dissolução e reprecipitação no processo de envelhecimento. Adaptado de Maleki (2016).

2.5 Secagem

No âmbito desta dissertação optou-se pelo uso do precursor MTMS uma vez que este promove o efeito *spring-back*, ver Figura 6, ou seja, a reabertura dos poros durante a última etapa de secagem devido à repulsão dos grupos metilo não hidrolisáveis e à elasticidade da rede. Além desta característica, confere também: monoliticidade, hidrofobicidade e baixa condutividade térmica aos materiais (Markevicius *et al.*, 2017).

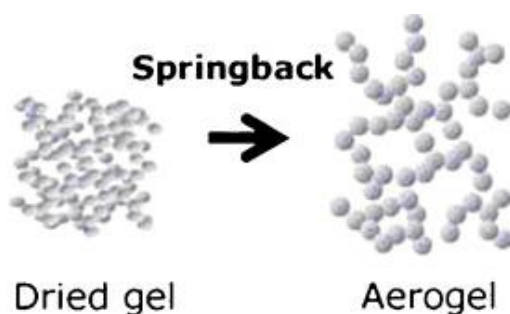


Figura 6- Efeito *spring-back*. Adaptado de Dorcheh e Abbasi (2014).

As principais técnicas de secagem de géis são: *freeze-drying* (FD), APD, secagem com fluídos supercríticos (SCD) e extração com fluídos supercríticos (SFE). A primeira produz criogéis em que ocorrem fraturas do material originando produtos polvorentos. Esta técnica consiste na congelação do gel húmido e posterior remoção do solvente por sublimação a baixas pressões. O criogel possui geralmente mais macroporos do que os alcogéis que sejam submetidos a SFE (Aegerter *et al.*, 2011). A rugosidade da superfície obtida por FD permite aumentar a adesão entre óleos e o criogel, assim como aumentar a área de superfície deste (Zanini *et al.*, 2016).

A técnica APD é a mais económica e segura entre as listadas anteriormente. A principal desvantagem são as elevadas forças capilares que surgem devido à tensão interfacial existente na interface líquido-vapor. À medida que o gel é seco, o menisco recua e as forças capilares causam fraturas na estrutura que podem reduzir em 30% o volume inicial do gel. Esta densificação ou encolhimento irreversível resulta da reação dos grupos hidroxilo residuais não-reagidos (Aegerter *et al.*, 2011).

Este trabalho foi direcionado para a obtenção de monólitos de elevada porosidade pelo que procurou-se conhecer os fatores que contribuem para o aumento das forças capilares no processo de secagem. Do trabalho de Maleki *et al.*, (2014) retirou-se a equação 1. Desta concluiu-se que é vantajoso usar um solvente com baixa tensão superficial de modo a reduzir a pressão capilar. A densificação durante a evaporação é atribuída à condensação dos grupos silanol residuais (Aegerter *et al.*, 2011). O processo de secagem é apontado como o mais crítico na síntese de aerogéis de sílica.

$$P_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(r_p - \delta)} \quad (1)$$

Onde P_c corresponde à pressão capilar, γ_{lv} é a energia interfacial líquido-vapor, r_p é o raio da partícula e δ é a espessura da superfície.

A redução das tensões capilares pode ser alcançada através da adição de surfactantes como o polietilenoglicol (PEG) e o ácido polivinílico (PVA). Os surfactantes permitem controlar o tamanho dos poros assim como a sua distribuição (Aegerter *et al.*, 2011).

A pressão capilar que se desenvolve durante a secagem é proporcional à área interfacial sendo que a solubilidade e velocidade de dissolução das partículas de sílica aumentam com o aumento do pH (Brinker e Scherer, 1990).

A formação de ligações provoca encolhimento na medida em que uma ligação entre dois átomos metálicos, M-O-M, ocupa menos espaço do que dois grupos M-OH. Assim a fase sólida irá contrair como resultado da contínua reação de condensação. Um maior encolhimento resulta do gradiente de pressão no líquido e da aproximação da fase sólida, isto é, a aproximação suficiente da superfície das partículas que formam novas ligações siloxano, provocando uma deformação irreversível; este processo torna a rede cada vez mais rígida. Quando o exterior do gel tende a encolher mais rapidamente do que o interior, há tendência para a ocorrência de fraturas no exterior (Brinker e Scherer, 1990).

Por último, as técnicas SFE e SCD apresentam a desvantagem de serem demasiado caras e morosas para aplicar à escala industrial. Estas permitem manter a estrutura porosa aberta característica do gel devido à ausência de tensões capilares, uma vez que o solvente não sofre mudança de fase (Aegerter *et al.*, 2011).

Apesar do MTMS ser mais difícil de condensar em relação ao TMOS, a nanoestrutura sol-gel dos aerogéis formulados maioritariamente por MTMS é flexível o que permite suportar as elevadas forças capilares.

Assim, de modo a evitar o colapso irreversível dos poros em materiais híbridos recorre-se aos métodos de secagem supercríticos ou freeze-drying (Markevicius *et al.* 2017).

2.6 Aditivos químicos

Os surfactantes reduzem a tensão superficial e diminuem as tensões capilares na fase de secagem, evitando em determinado grau o encolhimento do gel (Brinker e Scherer, 1990).

Alguns estudos recentes de tecnologia de sílica realizados incorporaram surfactantes, como o hexadecyltrimethylammonium *bromide* (CTAB), o que permitiu obter grandes monólitos, com uma densidade de *bulk* típica de 0.1 g cm^{-3} através da secagem APD. A reticulação com ureia permite melhorar significativamente a mecânica dos aerogéis de sílica mantendo condutividades térmicas tão baixas como 13 mW m K^{-1} (Aegerter *et al.*, 2011).

Kanamori *et al.*, (2017) utilizaram surfactantes de forma a prevenir separações macroscópicas de fases, utilizando CTAB e Pluronic® 127 (F127). O CTAB permitiu uma mistura mais eficaz e um menor tamanho de poro (29.5 nm) comparativamente ao F127.

A ureia é um composto conhecido por eliminar interações hidrofóbicas em água, facilitando a dispersão da celulose por possuir uma polaridade muito menor do que a da água (Medronho e Lindman, 2014). Outra utilidade deste composto é, como sugerido por Kanamori *et al.*, (2017), a aceleração da reação de polimerização do MTMS.

Neste trabalho utilizou-se o SDS, um surfactante aniônico capaz de aumentar a carga interfacial à superfície das partículas o que causa a elevação da barreira de energia segundo a teoria de Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey e Theodoor Overbeek (DLVO), assim como a predominância de forças repulsivas entre as partículas (Ferreira, 2014). Este aditivo foi utilizado numa concentração superior à concentração micelar crítica pelo que se encontra na forma de micelas nos materiais onde foi incorporado.

2.7 Hidrofobização

Aegerter *et al.*, (2011) aponta três técnicas principais para hidrofobizar aerogéis de sílica. Todas têm o objetivo comum de substituir os grupos hidroxilo e consistem em: tratamento com vapor, uso de co-precusores e métodos de derivação. O tratamento com vapor mais comum consiste em aquecer o aerogel na presença de vapor de metanol de modo a converter os grupos Si–OH em Si–OCH₃. Em geral, o aumento, até um determinado limite, da incorporação de co-precursor permite obter aerogéis menos densos e mais hidrofóbicos. Outro método de derivação é a silanização. Nesta técnica pretende-se modificar a superfície do gel tornando-o mais “elástico” e resistentes à secagem APD submetendo-se o gel húmido a trocas de solvente e *soaking* em trimetilclorosilano (TMCS), hexametildissilazano (HMDZ), HMDSO, entre outros.

Husing *et al.*, (1995) produziram aerogéis de TMOS e MTMS como co-precursor, usando a secagem SFE e constatou que a concentração de grupos silanol à superfície é desprezável.

Na Figura 7 representa-se a estrutura química dos géis sintetizados neste trabalho. Destaca-se a vermelho os grupos metil derivados do precursor MTMS que são responsáveis pela hidrofobização, heterogeneidade e flexibilidade do material.

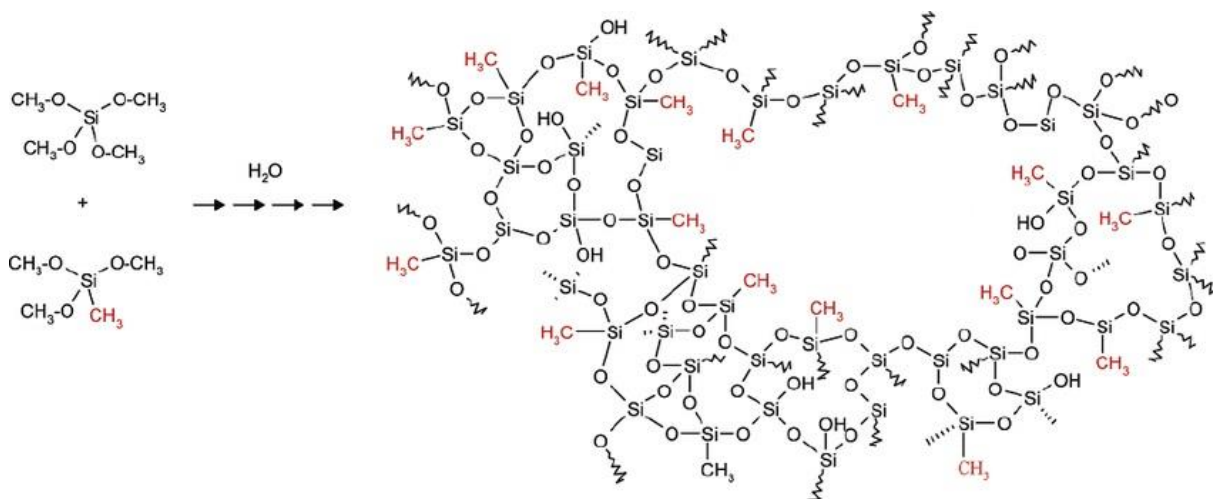


Figura 7- Estrutura química de um gel híbrido hidrofóbico MTMS-TMOS. Adaptado de Pagliaro *et al.*, (2016).

2.8 Propriedades e aplicações dos aerogéis de sílica

A baixa condutividade térmica dos aerogéis torna-os materiais muito promissores para reduzir as perdas energéticas de edifícios, tubagens e refrigeradores (Demilecamps *et al.*, 2016).

Os aerogéis híbridos encontram aplicação tanto na indústria automóvel como na aeroespacial (Markevicius *et al.*, 2017).

Aegerter *et al.*, (2011) refere várias aplicações para os aerogéis, tais como: isolamento térmico e acústico, catálise, dielétricos, palmilhas de calçado, rede de raquetes de ténis, membranas de ultrafiltração, absorção de derrames de óleos, detetores de radiação de Cerenkov, coletores de partículas espaciais, revestimento de células solares melhorando a sua eficiência, circuitos eletrónicos de alta velocidade, armazenamento e transporte de combustível de mísseis, captura de dióxido de carbono, absorção de derrames de óleos, isolamento térmico de veículos espaciais tais como *Sojourner Mars Rover*, recolha de partículas de aerossóis e proteção de espelhos espaciais. O tamanho de poro controlável e o seu elevado volume específico nos aerogéis de sílica torna-os candidatos ideais para libertação controlada de fármacos ou químicos para a agricultura (fungicidas, herbicidas e pesticidas). Também podem adsorver compostos químicos quando aplicados no

tratamento de águas, para confinar lixo radioativo ou para filtrar gases. A certificação e o elevado custo destes materiais impede a sua implementação na aviação civil e militar.

Recentemente Yang *et al.*, (2016) concluíram que aerogéis de sílica hidrofóbicos são adequados para catálise química, mais especificamente, na conversão de frutose a 5-hidroximetilfurfural.

Os aerogéis encontram ainda aplicação em remediação ambiental devido à sua eficácia em remover compostos orgânicos voláteis e metais pesados (Maleki, 2016).

2.9 Polímeros naturais

Os materiais celulósicos são candidatos promissores para a produção de nano-compósitos devido à sua abundância, biodegradabilidade, elevada rigidez, dureza, baixa densidade e serem ambientalmente sustentáveis. As NFC têm elevada área de superfície, resultando em fortes interações com as espécies envolventes com as quais podem estabelecer ligações mais ou menos fortes, tais como água, compostos orgânicos, poliméricos, nanopartículas e células vivas (Islam *et al.*, 2014; Markevicius *et al.*, 2017).

Os materiais celulósicos podem ser classificados em: celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada, nanocelulose bacteriana e nanocelulose cristalina. Esta última também pode ser designada por *whiskers* e apresenta um diâmetro compreendido entre 5 e 70 nm enquanto que o comprimento varia entre 100 e 250 nm. Para isolar as nanofibras de celulose recorre-se às seguintes vias: tratamento químico, tratamento alcalino, pré-tratamento enzimático, hidrólise ácida, tratamento mecânico, refinação, homogeneização de alta pressão, *grinding*, *cryocrushing* e *sonication*, carboximetilação ou sulfonação entre outros (Islam *et al.*, 2014), sendo que as NFC usadas neste trabalho foram modificadas por um pré-tratamento químico com o radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) (ver Figura 8). É possível tornar a superfície das *whiskers* mais hidrofóbica através de: acetilação, adição de isocianatos e silanização. Através da secagem SFE mantêm-se as suas dimensões nanométricas (Khalil *et al.*, 2013).

É possível produzir aerogéis derivados apenas de celulose e para minimizar o encolhimento destes e fortalecer a rede aumenta-se a concentração de NFC (Aegerter *et al.*, 2011).

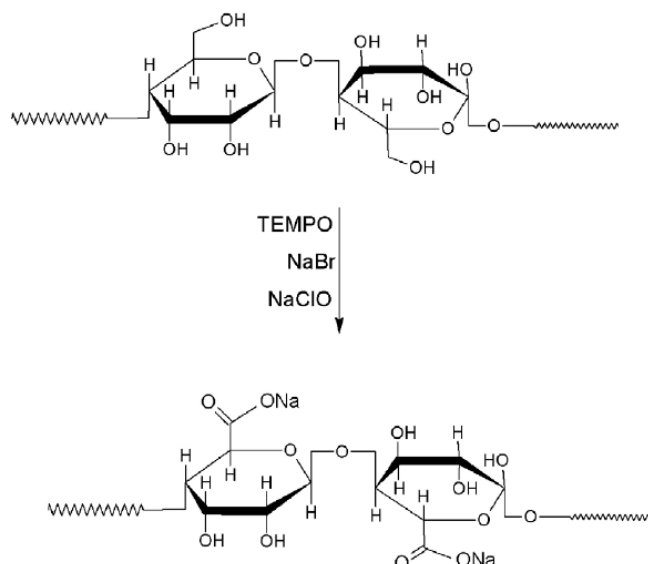


Figura 8- Modificação química devido à oxidação com TEMPO. Retirado de Châabouni *et al.*, (2008).

A substituição do grupo hidroxilo da celulose por outro grupo químico específico aumenta a sua solubilidade em solventes orgânicos. No caso específico da substituição por grupos acetilo, eleva-se a solubilidade em acetona que é um solvente adequado para isocianatos e poliuretanos. A celulose é também solúvel em CO_2 e um abaixamento do grau de polimerização (GP) da celulose leva ao aumento da dissolução (Aegerter *et al.*, 2011).

Os solventes de celulose podem classificar-se em quatro categorias: ácido, básico, com comportamento de agente complexante ou solvente que provoca modificações químicas na estrutura da celulose (Turbak *et al.*, 1980). Mais tarde Heinz *et al.*, (2001) categorizou os solventes de celulose em “*derivatizing*” e “*non-derivatizing*”.

O termo “*derivatizing*” aplica-se a solventes onde a dissolução ocorre em combinação com a formação de produtos secundários tais como éteres e ésteres, o que diminui o grau de polimerização da celulose. Na Tabela 2 encontram-se vários exemplos recentes deste tipo de solventes (Heinze e Koschella, 2005). O termo “*non-derivatizing*” denota sistemas que dissolvem o polímero apenas por interações intermoleculares e na Tabela 3 estão indicados alguns exemplos destes sistemas químicos. Neste trabalho pretende-se incorporar fibras de nanoceluloses na matriz de sílica, pelo que foi necessário pesquisar métodos de dispersão do gel de nanoceluloses.

Tabela 2- “*Derivatizing solvents*” capazes de dispersar celulose e respectivas desvantagens.

Autores	Sistema químico	Observações	Desvantagens
Medronho e Lindman, 2014; Demilecamps <i>et al.</i> , 2016	HNO ₃ / H ₂ SO ₄	Forma-se nitrocelulose	
	Dimetilformamida (DMF) / N ₂ O ₄	Forma-se nitrocelulose	Tóxico
	Ureia	Forma-se carbamato de celulose	
	H ₃ PO ₄	Forma-se fosfato de celulose	
Heinze e Koschella, 2005	Dimetilsulfóxido (DMSO)/paraformaldeído	Forma-se o hemiacetal <i>methylolcellulose</i>	
Heinze e Koschella, 2005	Ácido dicloroacético	Forma-se dicloroacetato de celulose	
Heinze e Koschella, 2005	Ácido trifluoroacético	Forma-se trifluoroacetato de celulose	

Tabela 3- “*Non-derivatizing solvents*” capazes de dispersar celulose e respectivas desvantagens.

Autores	Sistema químico	Observações	Desvantagens
Medronho e Lindman, 2014	FeCl ₃ , ácido tartárico C ₄ H ₆ O ₆ , NaOH, água fria	Celulose degrada-se minimamente	Processo lento
	DMSO/ <i>tetrabutylammonium fluoride</i>	Dissolve celulose com DP=650 rapidamente sem pré-tratamento à temperatura ambiente	
	Etilenodiamina (EDA)/Tiocianato de potássio (KSCN)	Fácil de manipular, versátil e não necessita de pré-tratamento	
	NaOH/ <i>thiourea</i> /ureia em solução aquosa	Dissolução total e estável	
Demilecamps <i>et al.</i> , 2015	<i>1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate</i> ::DMSO 80:20	Dissolução total	
Heinze e Koschella, 2005	NaOH 10% em fase aquosa		Dissolve apenas celulose com GP ≤ 200
Heinze e Koschella, 2005	LiClO ₄ ·3H ₂ O	Dissolve em poucos minutos	

2.10 Materiais híbridos

O motivo da produção de materiais híbridos de sílica-nanocelulose é a melhoria substancial das suas propriedades mecânicas em relação a materiais compostos unicamente por um material, embora não haja indicação da adesão entre a rede inorgânica e as NFC. O diâmetro do poro tende a aumentar com o aumento da fração mássica de NFC, contudo os materiais híbridos mantêm-se mesoporosos (40 a 70 nm) tal como os aerogéis de sílica superisolantes (Zhao *et al.*, 2015). Markevicius *et al.*, (2017) demonstraram que a incorporação de fibras celulósicas diminui a área de superfície específica dos aerogéis híbridos e concluíram que o envelhecimento de géis de sílica com elevadas concentrações de NFC diminui o encolhimento destes durante a etapa de envelhecimento.

Os aerogéis híbridos podem não atingir o nível de superisolamento ($\lambda=15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) devido a vários fatores, tais como: a presença de macroporos que não são preenchidos com a fase inorgânica ou o aumento da massa volúmica que leva ao aumento da condução de fonões através do esqueleto sólido (Demilecamps *et al.*, 2015).

A principal razão para um material poroso de reduzida densidade ser um superisolante é a confinção de ar dentro dos poros de tamanho inferior ao *free mean path* da molécula de ar (efeito Knudsen), que em condições atmosféricas é 70 nm. Os aerogéis de sílica, sendo mesoporosos, satisfazem estas condições. Os aerogéis de celulose têm também baixa densidade mas a presença de numerosos macroporos resulta numa condutividade térmica relativamente alta ($33 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) em condições ambiente quando comparada com superisolantes (Demilecamps *et al.*, 2015).

Maleki *et al.*, (2014) classificam os aerogéis híbridos quanto à natureza da ligação entre a fase orgânica e inorgânica sendo que os aerogéis híbridos de classe I (ver Figura 9) resultam de interações fracas tais como Van der Waals, forças electrostáticas ou pontes de hidrogénio enquanto que os da classe II (ver Figura 10) resultam de fortes interações covalentes. Fenge *et al.* (2016) referem que num híbrido de classe I, a matriz celulósica limita o movimento das partículas de sílica confinando-as dentro dos poros da matriz. Além disso, a rede de partículas de sílica interconectadas entre si confere rigidez ao aerogel híbrido sílica-celulose ao suportar a matriz de NFC.

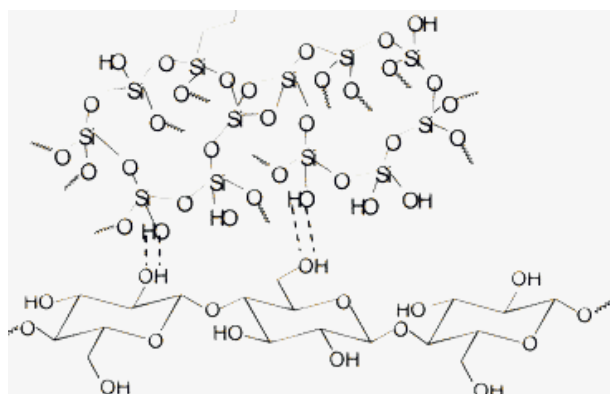


Figura 9- Estrutura química de aerogéis híbridos de classe I. Retirado de Gamelas *et al.*, (2011).

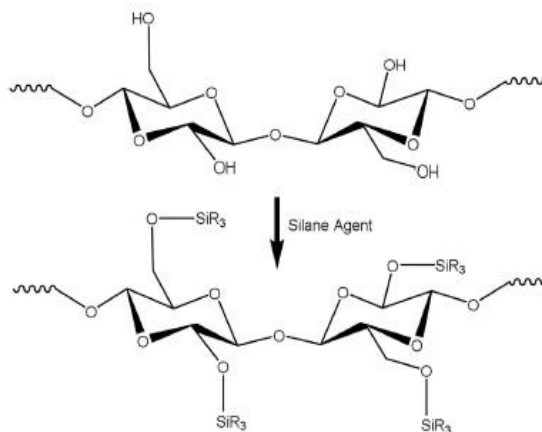


Figura 10- Estrutura química de aerogéis híbridos de classe II. Retirado de Fu *et al.*, (2016).

Gamelas *et al.*, (2017) atribuem a hidrofobização das NFC a dois efeitos independentes, a indisponibilidade de grupos hidroxilo higroscópicos à superfície da celulose e o revestimento desta com uma rede Si-O-Si com terminações de grupos alquila. Ainda mencionam a natureza química dos seguintes grupos: silanol (maioritariamente ácido) e siloxano (maioritariamente básico).

He *et al.* (2014) produziram aerogéis híbridos de microfibras de celulose (MFC) e sílica usando DMSO como solvente e afirmam que as MFC podem ser homogeneamente dispersas nele, pois este composto aumenta a solubilidade das MFC e permite ultrapassar o problema da separação de fases. Estes autores colocam ainda a possibilidade do DMSO atuar como surfactante na medida que reduz a precipitação das MFC.

Devido ao pequeno tamanho das lacunas de ar no aerogel híbrido, e.g. vazios e microfraturas, não é expectável que a convecção e a condução do gás sejam os principais contributos para a condutividade térmica. Por outro lado, qualquer mudança no transporte de calor nestes materiais é atribuída à adicional condução através do esqueleto de NFC que irá aumentar a rede sólida. Assim, deve ter-se em conta a contribuição das NFC para a condutividade térmica por duas vias: a conectividade da rede ao longo do sentido do transporte de calor e o efeito da humidade ao redor das NFC. Uma baixa condutividade térmica está correlacionada com o baixo grau de anisotropia das NFC (Gilani *et al.*, 2016).

Apesar da manutenção da microestrutura mesoporosa característica de aerogéis à base de sílica, a condutividade térmica aumenta 11% devido à presença das NFC. Estas foram incorporadas após terem sido sujeitas a trocas de solvente com etanol e submetidas a secagem por *freeze-drying* (Wong *et al.*, 2015).

2.11 Propriedades Mecânicas

Kanamori *et al.*, (2007) referem que as propriedades mecânicas são melhoradas quando é usado um precursor trifuncional como o MTMS pois, aquando da compressão, há menor número de grupos silanol disponíveis e assim estes não reagem no sentido de formar ligações siloxano que resultariam no encolhimento e fraca recuperação do aerogel.

As propriedades de compressão do aerogel híbrido melhoraram bastante quando comparadas com as do aerogel de sílica sem fibras (Fu *et al.*, 2016; Gilani *et al.*, 2016).

A incorporação de NFC nos aerogéis compósitos provoca um aumento compreendido entre 25 e 40% da resistência à tração relativamente ao aerogel de sílica sem fibras de igual densidade. Este aumento está possivelmente relacionado com a capacidade das NFC em ligar as fraturas existentes no esqueleto de sílica e ainda espalhar as tensões aplicadas ao material pela sua rede tridimensional (Wong *et al.*, 2015). No âmbito deste trabalho não se caracterizou os materiais quanto à sua resistência à tração pois o equipamento existente no DEQ não é adequado para medir este parâmetro.

2.12 Estado de Arte

Para a realização deste trabalho, consideraram-se as publicações cujos procedimentos estivessem no alinhamento do que se pretende executar. Assim, foram selecionados artigos em que fossem incorporadas micro e nanofibras de celulose em aerogéis de sílica e, de preferência, que dessem origem a monólitos. Igualmente selecionou-se uma publicação, Kanamori *et al.*, 2007, que incorporou surfactantes nos géis de sílica. Estas encontram-se sistematizadas na Tabela 4.

O presente trabalho visa obter aerogéis hidrofóbicos que possam ser utilizados em isolamento térmico e acústico e que tenha boa resistência mecânica. O reforço mecânico é realizado com a incorporação de NFC. A mistura de precursores utilizados permite obter um misto de flexibilidade (MTMS) e reatividade (TMOS). Assim, é importante obter um baixo módulo de Young, mas uma elevada resistência à compressão relativamente aos aerogéis de sílica sem fibras.

Apesar de nenhum artigo consultado utilizar TMOS como precursor, este foi utilizado neste trabalho para acelerar a reação de gelificação.

Cai *et al.*, (2012) produziu aerogéis híbridos de sílica e nanoceluloses a partir de TEOS e de um hidrogel de nanocelulose. Os aerogéis obtidos apresentam flexibilidade e boa resistência mecânica, elevada área de superfície específica, alguma transparência e reduzida condutividade térmica. No âmbito do presente trabalho, a transparência não é uma propriedade importante.

Zhao *et al.*, (2015) utilizou PEDS como precursor e nanocelulose de origem vegetal para produzir aerogéis híbridos. A hidrofobização da superfície foi realizada com HMDZ e MTMS. A gelificação ocorreu entre 8 e 10 minutos pelo que conferiu elevada homogeneidade aos aerogéis. Os materiais obtidos por esta via apresentam meso e macroporos, elevada porosidade (>93%) e reduzido encolhimento após secagem SFE.

Xie *et al.*, (2009) utilizaram 2,4,6-tril[(2-ephydrin-3-bimethyl-ammonium)propyl]-1,3,5-triazine chloride (tri-EBAC), um composto catiónico com grupos reativos múltiplos, como agente de reticulação entre a fase inorgânica (TEOS) e a fase orgânica (celulose). Como solventes utilizou-se água e um álcool não especificado. A síntese sol-gel foi realizada num só passo utilizando ácido clorídrico (HCl) como catalisador e γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) como *couple agent*. As ligações químicas nesta rede são covalentes pelo que os aerogéis híbridos obtidos são do tipo II.

Fu *et al.*, (2016) produziram aerogéis híbridos de sílica e celulose por síntese sol-gel em dois passos. Estudou a influência da variação do pH na reação de condensação entre 8 e 12, concluindo que o aumento deste parâmetro conduz a maiores conteúdo de sílica na matriz. Foi utilizado TEOS como precursor, e obteve-se um elevado ângulo de contacto (152,1°).

Demilecamps *et al.*, (2016) seguiu o procedimento sol-gel num só passo. Posteriormente a hidrofobização da fase de sílica foi realizada com HMDZ. As NFC utilizadas para a hibridização foram antecipadamente dispersas em DMF para se obterem aerogéis híbridos de sílica e celulose monolíticos com baixa condutividade térmica (21–22 mW m⁻¹ K⁻¹) e elevado ângulo de contacto (133°).

Demilecamps *et al.*, (2015) produziram aerogéis híbridos de sílica e celulose por um novo processo designado "forced flow impregnation". O precursor de sílica (PEDS) é forçado a entrar no *bulk* do alcogel de celulose devido ao gradiente de pressão gerado por uma bomba de vácuo, o que reduz significativamente o tempo de processamento. Os aerogéis obtidos apresentam elevada flexibilidade (deformação à fratura de 60%) e baixa condutividade térmica (27 mW m K⁻¹). Deste modo, estes materiais são promissores para isolamento térmico e acústico assim como são capazes de suportar forças consideráveis.

Kanamori *et al.*, (2007) produziram aerogéis hidrofóbicos de MTMS. Estudaram a influência dos surfactantes Pluronic 127 (F127) e CTAB e concluíram que este último promove uma mistura mais homogénea do sistema reacional. A incorporação do surfactante é motivada devido à diferença de polaridade entre o MTMS e o solvente usado (água). Neste sistema foi também utilizada ureia para acelerar a reação de condensação e evitar a separação macroscópica de fases.

A inovação do presente trabalho reside na nova via de síntese sol-gel. Nesta faz-se a incorporação direta do hidrogel de NFC sem recorrer à sua secagem por *freeze-drying*, procedimento que é transversal a toda a literatura consultada. Deste modo, reduziu-se o número de equipamentos utilizados tornando todo o processo de síntese mais simples, económico e ágil. Em suma, este novo procedimento experimental permite alargar horizontes na hibridização de materiais à base de sílica.

Tabela 4- Estado de arte

Artigo	Precursor sílica	Tipo celulose	Aditivos	Tipo impregnação	Gelation step	Aging	Secagem	ρ (g/mL)	ε (%)	A_s (m ² /g)	σ_m (MPa)	E (MPa)	θ_c	k (mW m ⁻¹ K ⁻¹)
Cai <i>et al.</i> 2012	TEOS	Gel de nanocelulose	-	Difusão molecular	NH ₄ OH		SCD	0.32-0.58	70-83	400-664	1.8	7.9	-	45
Zhao <i>et al.</i> 2015	PEDS	NFC silylated with MTMS	-	Difusão molecular	2%(v/v) NH ₄ OH 5.5M		SCD	0.122-0.146	93.7-95.2	423-736	0.2-0.75	1.25-2.8	-	13.8-17.5
Xie <i>et al.</i> 2009	TEOS (a)	celulose	Tri-EBAC	Difusão molecular	álcool		105°, 1.5min (b)	-	-	-	-	-	-	-
Fu <i>et al.</i> 2016	TEOS	Gel de nanocelulose	Kymene TM resin	Difusão molecular	NH ₄ OH e Etanol, 2-3h	EtOH 50°C 24h	APD, 5h, 80°	0.117-0.295	85.15-93.65	469.7-700.1	0.19-1.38	1.74-5.42	152.1	22.6
Demilecamps <i>et al.</i> 2016	PEDS	Celulose microcristalina	-	Difusão molecular	NH ₄ OH		SCD, 80bar 37°C, 3h	0.23-0.245	-	610-850	0.1-0.2	2.2-2.4	133	-
Demilecamps <i>et al.</i> 2015	PEDS	Celulose DP=600, dissolvida em EmimAc:DMSO 80:20	-	Difusão molecular 51%SiO ₂	1.3% NH ₄ OH	24h	SCD	0.225	0.87	810	6.3	11.5	-	26
				Forced flow 56%SiO ₂				0.155	0.91	750	-	-		28
Kanamori <i>et al.</i> 2007	MTMS	-	F127	Difusão molecular	Ureia	4dias; 60°C	SFE (80°C; 13,5MPa)	0.22	83.9	575	-	-	-	-
			CTAB				APD (3dias, 30°C)	0.24	82.1	595	-	-	-	-

(a) APTES é usado como *couple agent* no processo sol-gel

(b) Temperatura de cura 150°C, tempo de cura 1.5min

(c) Tratamento de superfície com HMDZ

(d) Tratamento de superfície com TMCS 10%(v/v)/n-hexano

3. Trabalho Experimental

3.1 Materiais

A síntese dos aerogéis foi realizada recorrendo aos precursores metiltrimetoxissilano (MTMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\approx 98\%$), tetrametilortosilicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\geq 98\%$), ao catalisador hidróxido de amónia (NH_4OH , $\approx 25\%$), aos solventes metanol (CH_3OH , $\geq 99.8\%$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99.7\%$), dimetilsulfóxido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, $\geq 99.5\%$), dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, $\geq 99.8\%$), diclorometano (CH_2Cl_2 , $\geq 99.8\%$) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 99.8\%$), aos surfactantes dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, 99%), ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), e brometo de cetrimónio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, $\geq 99\%$). Todos estes reagentes foram fornecidos pela *Sigma Aldrich*.

3.2 Método de síntese

O gel de NFC foi produzido de acordo com a metodologia descrita em Saito *et al.* (2007). O arranjo tridimensional e a orientação das NFC depende bastante da sua concentração como refere Gilani *et al.*, (2016). No presente trabalho além do estudo da influência da incorporação de NFC em géis de sílica também se analisou o efeito da sua concentração nas propriedades dos materiais obtidos. As Figuras 11 e 12 ilustram os géis de NFC utilizados e as respetivas concentrações.



Figura 11- Gel de NFC original 0.87% (m/m).

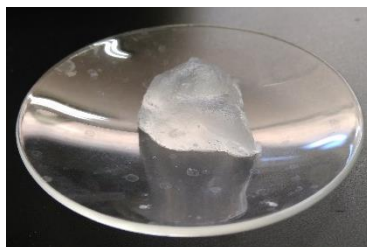


Figura 12- Gel de NFC concentrado 1.34% (m/m).

Obteve-se assim um gel bastante transparente e viscoso com a seguinte caracterização:

- Concentração mássica de NFC: 0.87%;
- Rendimento de nanofibrilação: 54% (como a fibrilação é incompleta poderá ocorrer agregados de nanofibras com tamanhos superiores a 1 μm);
- Conteúdo de grupos carboxílicos: 0.80 mmol/g NFC. Este valor foi determinado por titulação conductométrica;
- Grau de substituição de 0.13 (significa que 13% das unidades de anidroglicose têm um grupo carboxílico no carbono 6);
- Potencial zeta estimado de -50mV devido aos grupos carboxilatos (COO^-) à superfície das NFC, por isso as forças repulsivas predominam e a suspensão é estável. As nanofibras apenas têm tendência a formar poucos aglomerados (Ferreira, 2014).

A síntese de todos os materiais realizou-se à temperatura ambiente. A concentração do gel de NFC foi feita numa estufa a 100°C durante o tempo necessário para evaporar 35% da água presente no gel inicial. Esta etapa foi efetuada de modo a ultrapassar a principal dificuldade sentida ao longo deste trabalho, a homogeneização das NFC com a mistura de precursores. A evaporação da água do gel permitiu minimizar a segregação das fases orgânica e inorgânica conferindo maior homogeneidade aos materiais obtidos. Apenas se evaporou 35% da água presente no gel de NFC inicial pois uma concentração do gel superior origina um gel completamente seco e difícil de dispersar no meio reacional.

Para sintetizar os materiais de sílica sem fibras coloca-se num gobelé os precursores e o solvente em proporções retiradas de Marques *et al.*, (2017). Esta solução é agitada vigorosamente e ao fim de um determinado tempo é adicionada a solução de catalisador básico, mantendo-se a agitação durante mais alguns segundos. De seguida coloca-se esta solução em seringas cilíndricas onde ocorre a gelificação e o envelhecimento (5 dias), numa estufa a 27°C (Figura 13). Por último, o gel é seco recorrendo a dois métodos diferentes de secagem, SFE ou APD.

No procedimento de secagem SFE colocou-se os géis numa célula de extração, dentro de uma estufa com temperatura controlada. Numa primeira fase procede-se à lavagem do gel com etanol à pressão de 120-130 bar durante 1 hora. Após este período bombeou-se CO_2 líquido, que entra na célula de extração no estado supercrítico promovendo a secagem do gel. Na segunda fase a pressão de CO_2 é de 120-150 bar durante 90 minutos.

No procedimento de secagem APD, os géis são colocados numa estufa a 60°C (24 horas) e a 100°C (3 horas).




Figura 13- Gel antes do envelhecimento.

A síntese de xerogéis e aerogéis híbridos sílica-celulose apenas difere da síntese dos materiais de sílica sem fibras na fase inicial do procedimento. Isto é, a água adicionada como solvente aos precursores nos materiais de sílica é substituída pelo gel de NFC original ou concentrado na síntese dos materiais híbridos.

Na Tabela 5 encontram-se duas amostras de xerogéis que foram sintetizadas com os mesmos precursores utilizando uma razão molar solvente/precursor (\mathcal{J}) idêntica. Foram sintetizadas pelo mesmo procedimento experimental tendo-se variado somente o tempo de envelhecimento. Após análise dos resultados conclui-se que o envelhecimento do gel é de elevada importância nas propriedades expressas pelos materiais.

Tabela 5- Resultados de xerogéis de 80% MTMS e 20% TMOS (base molar).

Amostra	Envelhecimento	Fotografia	Observações
N°72	Sim, 5 dias		Aspeto semelhante a <i>marshmallow</i> ; ligeiramente flexível à compressão; não liberta pó
N°84	Não		Rígido; superfície de relevo irregular; não liberta pó

Cálculo da concentração de surfactante na solução inicial que deu origem ao aerogel híbrido com SDS (A1_C2_D1_E1)

$$m_{\text{SDS}}=0.5\text{g} \Leftrightarrow n_{\text{SDS}}=\frac{m}{M}=\frac{0.5\text{g}}{288.38\text{ g mol}^{-1}}=n_{\text{SDS}}=1.7338 \times 10^{-3}\text{mol}$$

Volume solução = 3.9 mL MTMS + 0.98 mL TMOS + 6.77 mL H₂O + 7.2 mL etanol (EtOH) + 2.6 mL NH₄OH = 0.02145 L

$$C_{\text{SDS}}=\frac{1.7338 \times 10^{-3}\text{mol}}{0.02145\text{ L}}=0.0808\text{ mol L}^{-1}$$

Khan e Shah (2008) calcularam a concentração micelar crítica do SDS e obtiveram o valor de $8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ portanto o aerogel híbrido com SDS possui o surfactante na forma de micelas.

Ramimoghadam *et al.*, (2012) referem que a temperatura de degradação do SDS está compreendida entre 160°C e 380°C.

3.3 Sumário dos Materiais Sintetizados




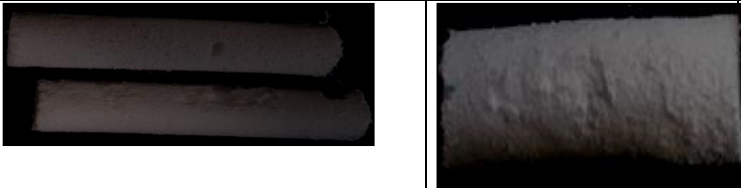


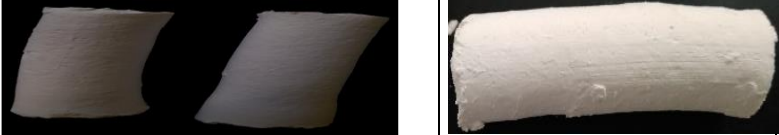
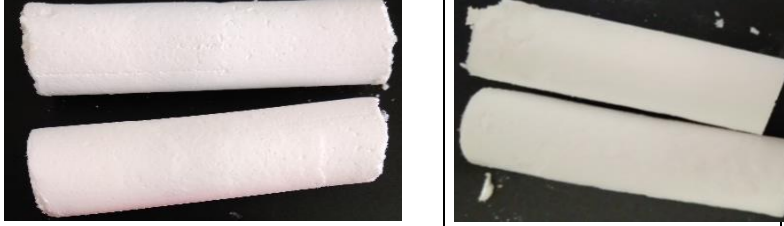
A nomenclatura das amostras sintetizadas é feita de acordo com o esquema ZB_C_D_E cujo significado de cada parcela se encontra na Tabela 6.

Tabela 6- Significado de cada parcela da nomenclatura dos materiais sintetizados.

	Significado	Variações
Z	Tipo de material	A-Aerogel X-Xerogel
B	Razão molar entre precursores	1-80%MTMS 20%TMOS
C	Tipo de NFC	C0-Sem adição de nanocelulose C1-gel fornecido C2-gel concentrado na estufa
D	Incorporação de outros compostos	D0- Sem adição D1-Adição de SDS D2-Adição de CTAB D3-Adição de 3-(<i>triethoxysilyl</i>)propyl isocyanate
E	Solvente	E1- EtOH E2-DMF E3-EtOH/acetona E4-DMSO E5-Diclorometano

A Tabela 7 apresenta o aspeto físico das principais amostras e observações quanto à textura e outras características das amostras.

Tabela 7- Aparência e observações das principais amostras.

Amostra	Fotografia	Observações
X1_C0_D0_E1		Monólitos flexíveis; não libertam pó; superfície lisa
A1_C0_D0_E1		Monólitos flexíveis; não libertam pó; superfície lisa
X1_C1_D0_E1		Monólitos rígidos
A1_C1_D0_E1		Passados alguns dias os monólitos desagregam-se em pó.
X1_C2_D0_E1		Monólito com algum grau de encolhimento; apresentam algumas irregularidades.
A1_C2_D0_E1		Monólito mais flexível que se produziu; liberta pouco pó.
X1_C2_D1_E1		Monólito com alguma deformação.
A1_C2_D1_E1		Monólito flexível; superfície lisa e regular; liberta pouco pó.

No anexo C constam outras amostras consideradas secundárias. O tratamento destas não será tanto discutido comparativamente ao das amostras principais.

3.4 Caracterização dos Materiais Híbridos

3.4.1. Indicadores de Desempenho dos Xerogéis e Aerogéis

Massa volúmica *bulk*

A massa volúmica é definida como a razão entre a massa e o volume da amostra. A medição desta propriedade foi realizada com uma balança de precisão, um micrómetro digital ou uma craveira. Foi feito o corte de cada amostra em forma de cubo ou cilindro e medidas as respetivas dimensões assim como a sua massa. Os valores obtidos resultam de quatro medições realizadas a cada réplica. Para cada amostra fez-se a média dos valores das réplicas assim como o intervalo de confiança a 95%.

Condutividade térmica

As análises da condutividade térmica dos xerogéis e aerogéis foram realizadas no equipamento *Hot Disk Thermal Analyser TPS2500* existente no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (DEQ). Para medir esta propriedade foram cortados dois discos idênticos sendo um deles colocado na parte de baixo da sonda de medida e o outro por cima. Com o *software Hot Disk Thermal Constants Analysis* obteve-se um gráfico da temperatura em função do tempo, composto por duzentos pontos recolhidos durante o intervalo da medição. Para aceder ao valor da condutividade foram removidos os pontos iniciais devido ao aumento brusco da temperatura inicial que decorre do défice isolamento do sensor, bem como da resistência de contato entre o sensor e a amostra; foram igualmente removidos os pontos finais para evitar desvios resultantes da onda de calor ter atingido o limite da amostra. Consideraram-se sempre cem pontos, no mínimo. Por cada amostra foram feitos quatro ensaios de modo a determinar a condutividade térmica média.

Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio é um método volumétrico que estima o volume de amostra inacessível ao átomo de Hélio. Para aerogéis não tratados quimicamente à superfície e que possuam uma rede porosa acessível, ou seja, os aerogéis obtidos neste trabalho, o volume determinado corresponde ao volume específico do esqueleto (Aegerter *et al.*, 2011).

Por ser um gás inerte, ideal e composto por átomos pequenos, o hélio consegue penetrar nos poros acessíveis da amostra sendo que o volume de poros fechados permanece uma incógnita. Portanto, o volume do esqueleto obtido é aproximadamente aquele impenetrável pelos átomos hélio. Esta técnica permite então obter uma estimativa da massa volúmica verdadeira e através da equação 2 obteve-se a porosidade do material.

$$\varepsilon (\%) = 1 - \left(\frac{\rho_{bulk}}{\rho_{esqueleto}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde ρ_{bulk} é a massa volúmica aparente e $\rho_{esqueleto}$ é a massa volúmica do esqueleto dos materiais de sílica.

A medição foi realizada no picnómetro de gás *Accupyc 1330*, da *Micrometrics* no Instituto Pedro Nunes. Os valores da porosidade apresentados resultam de cinco medições de massa volúmica do esqueleto realizadas a cada amostra.

3.4.2. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR

A técnica FTIR fornece informação estrutural direta acerca das ligações químicas presentes na amostra de aerogel. As vibrações moleculares ocorrem na zona de IR do espectro eletromagnético. A frequência em que uma vibração é observada depende das massas dos átomos envolvidos na ligação e da força da ligação. A intensidade da transição observada, que pode ser expressa em unidades de transmitância, refletância ou absorvância, está relacionada tanto com a probabilidade de transição como com a concentração de espécies absorventes na amostra. A utilização mais comum de FTIR é a qualitativa, no entanto, é possível comparar as quantidades relativas de diferentes ligações em uma amostra caso os padrões apropriados sejam preparados (Aegerter *et al.*, 2011).

A caracterização dos aerogéis foi realizada no espectrofotómetro PerkinElmer FT-IR/NIR Frontier, foi conseguida para a região do IV médio, na gama de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . A análise recorreu a pastilhas de KBr. A pastilha é disposta no equipamento, atravessada pelo feixe de radiação IV e produz-se um espectro de transmitância em função do número de onda. Foi sujeita a esta caracterização o aerogel de sílica sem fibras, o aerogel híbrido e o aerogel híbrido com surfactante.

Ângulo de Contacto

Ângulo de contacto é aquele que se forma na junção das três fases (líquida, sólida e gasosa). Este está relacionado com as interações entre moléculas no líquido (forças coesivas) e entre estas e a superfície sólida (forças adesivas). (Licínio, 2014).

As superfícies superhidrofóbicas são aquelas que exibem um ângulo de contacto superior a 150° (Aegerter *et al.*, 2011).

Song e Rojas (2013) referem que a rugosidade da superfície do material é um parâmetro importante na medida em que amplifica a hidrofobicidade embora dependa do tipo de superfície. Dada a natureza hidrofóbica das amostras sintetizadas neste trabalho, a existência de rugosidade conduziria a um aumento da hidrofobicidade.

Para a determinação do ângulo de contacto utilizou-se o equipamento *Contact Angle System OCA 20*, existente no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Foi utilizado como líquido de teste a água destilada, sendo que cada gota colocada na superfície dos materiais possuía 10 μL de volume. Através do *software SCA 20*, os valores do ângulo de contacto obtiveram-se a partir da média de nove a dez medições, a cada réplica sendo que apenas se consideram válidas as medidas que apresentaram erro inferior a 2° . Para a determinação do ângulo de contacto usa-se a equação de Young, indicada abaixo.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_c \quad (3)$$

Em que θ_c é o ângulo de contacto formado entre um líquido e uma superfície sólida, γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} são as energias interfaciais sólido-vapor, sólido-líquido e líquido vapor, respetivamente. Da equação de Young (3), conclui-se que um material com elevada energia de superfície possui θ_c menor de 90° e ocorre espalhamento do líquido sobre a superfície. Pelo contrário, se o material possuir baixa energia de superfície, o θ_c será maior de 90° e não ocorre espalhamento (Shewale *et al.*, 2008). Deste modo, a hidrofobicidade materiais pode ser caracterizada através da medição do seu θ_c .

Na Figura 14 encontram-se as interações entre as diferentes fases e forças responsáveis pelo valor do ângulo de contacto.

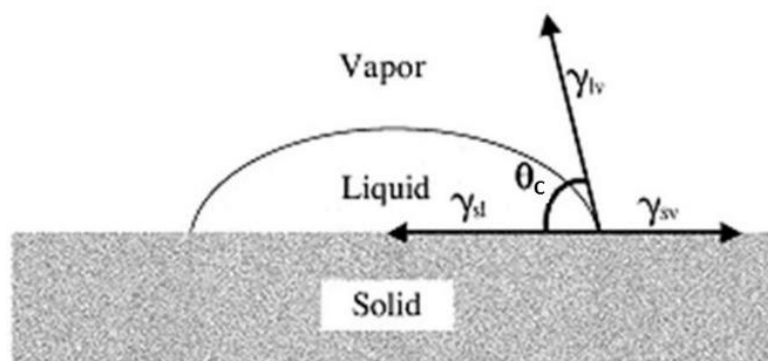


Figura 14- Representação das forças entre uma gota de líquido e uma superfície. Adaptado de Lofti *et al.*, (2013).

3.4.3. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis

Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de conhecer a estabilidade térmica dos aerogéis híbridos e das NFC.

A análise termogravimétrica realizou-se com o equipamento *TA Instruments SDTQ600* aplicando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C minuto}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 600°C para os aerogéis híbridos com e sem SDS e até 200°C para o gel de NFC, numa atmosfera inerte de azoto. O *purge flow* de azoto utilizado foi de 60 mL minuto^{-1} . O objetivo da técnica foi a determinação da perda de massa da amostra consoante a variação de temperatura, e aplicando a derivada da perda de massa em função da temperatura obtém-se a taxa de degradação.

Teste de Compressão

O teste de compressão foi realizado de modo a verificar a melhoria nas propriedades mecânicas dos aerogéis híbridos devido à incorporação das NFC quando comparados com os aerogéis de sílica sem fibras. É expectável uma redução da fragilidade e um aumento da flexibilidade nos aerogéis híbridos.

Para medir o módulo de Young há várias técnicas possíveis: teste de compressão, ultrassons ou nanoindentação. Neste trabalho utilizou-se o teste de compressão para obter o módulo de Young (Aegerter *et al.*, 2011). Os cálculos constam no anexo B.

Os testes de compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT) do Instituto Pedro Nunes. Foram preparados provetes cilindros com cerca de 1,4 cm de diâmetro na base e o dobro em altura a partir dos monólitos obtidos. Foi sujeita a esta técnica de caracterização somente uma réplica das melhores amostras consideradas.

3.4.4. Observação da Microestrutura dos Aerogéis

Microscopia Eletrónica de Varrimento – SEM

Existe interesse em adquirir informação acerca da microestrutura dos aerogéis sintetizados. Uma das formas de o fazer é pela examinação direta da estrutura, do tamanho de partícula e do tamanho de poro do aerogel que pode ser obtido por SEM.

No SEM as amostras são expostas a uma corrente contínua de eletrões, o que provoca a emissão de eletrões secundários através dos quais o equipamento é capaz de formar uma imagem. Como a

máxima resolução está na gama do nanómetro, esta técnica é bastante utilizada para visualizar a rede tridimensional formada pelo aerogel de sílica (Aegerter *et al.*, 2011).

Neste trabalho para tornar os aerogéis condutores foi pulverizado ouro durante quinze segundos formando um revestimento. As imagens de elevada ampliação obtidas por SEM permitem estimar o tamanho médio de poro e ter uma primeira ideia da distribuição das diferentes fases sólidas, caso o material possua mais do que uma fase sólida, o que neste trabalho é particularmente importante pois os aerogéis de sílica foram hibridizados com NFC.

A análise foi realizada com o equipamento *ZEISS MERLIN Compact/VPCCompact, Field emission scanning electron microscope* (FESEM) no LED&MAT do Instituto Pedro Nunes. Foi sujeita apenas a esta caracterização uma réplica das melhores amostras.

4. Resultados Obtidos e Discussão

4.1 Indicadores de Desempenho dos Xerogéis e Aerogéis

Para cada amostra principal foram realizadas pelo menos duas réplicas e calculou-se as respetivas propriedades exploratórias (ρ_{bulk} , k e θ_c) que constam na Tabela 8.

Tabela 8- Propriedades chave das amostras principais.

Amostra	Réplicas	ρ_{bulk} /kg- m ⁻³	IC 95%	k /mW.m ⁻¹ .K ⁻¹	IC 95% /x10 ⁻⁴	θ_c /°	IC 95%	Concentraç ão mássica NFC /%	Porosidade /%
X1_C0_D0_E1	31, 32 e 33	130,5	22,6	56,5	4,2	141,5	3,8	0	-
A1_C0_D0_E1	46 e 47	140,9	51,4	53,9	8,8	148,2	8,6	0	92,4
X1_C1_D0_E1	44 e 68	216,0	42,1	68,5	11,4	155,0	8,7	-	-
A1_C1_D0_E1	41, 42 e 100	175,8	78,5	64,8	10,3	123,6	7,1	1,55	-
X1_C2_D0_E1	72, 57 e 98	224,6	44,5	70,5	16,6	135,1	9,5	-	-
A1_C2_D0_E1	85 e 86	154,4	22,0	64,4	15,2	139,6	6,7	4,06	91,9
X1_C2_D1_E1	69 e 73	210,2	28,2	59,7	4,2	142,5	6,5	3,4	-
A1_C2_D1_E1	75 e 81	142,4	10,8	53,0	3,3	140,7	5,5	3,68	92,0

A comparação das propriedades obtidas das amostras X1_C2_D1_E1 e A1_C2_D1_E1, apresentadas na Tabela 8, vem confirmar a importância do método de secagem. A secagem por SFE permite uma melhoria substancialmente positiva nas propriedades exploratórias, tais como, a densidade e a condutividade térmica embora diminua em 1,3% o ângulo de contacto. Mantendo iguais as condições de síntese e apenas trocando a secagem APD por SFE foi possível: diminuir a densidade em 32,3% e diminuir a condutividade térmica em 11,2%. Markevicius *et al.* (2017) justificam um valor mais elevado da condutividade térmica em xerogéis híbridos de PEDS e fibras Tencel® (10 µm de diâmetro e 2 mm de comprimento) relativamente ao correspondente aerogel devido a fraturas macroscópicas formadas na fase de secagem APD que atingem tamanhos demasiado elevados para tirar proveito do efeito Knudsen.

Na Figura 15, abaixo, prova-se a redução da abertura da estrutura de sílica devido ao uso do surfactante, a nova estrutura com apenas -0.4% de porosidade, não demonstra a existência de grandes espaços vazios entre as partículas de sílica, o que permite concluir que houve um aumento do número de poros mas uma redução no tamanho. Observa-se ainda uma estrutura de agregados globulares mais fechada e estruturada. As alterações de número e tamanho de poro têm um impacto significativo ao nível da transferência de calor, dificultando-a devido à eliminação dos contributos da convecção e da condução do gás.

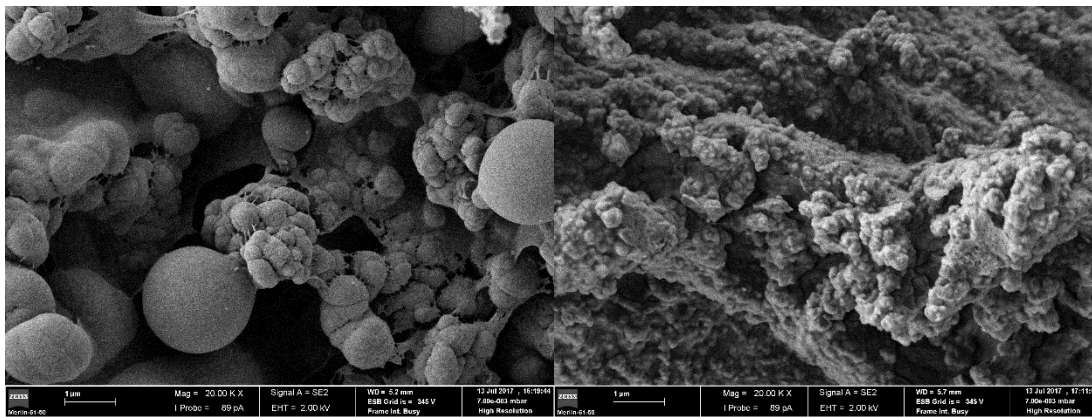


Figura 15- Microscopia eletrônica de varrimento a A1_C2_D0_E1 (esquerda) e A1_C2_D1_E1 (direita) com ampliação de 20 000x.

O impacto do surfactante SDS nos aerogéis é estudado pela comparação das propriedades obtidas das amostras A1_C2_D0_E1 e A1_C2_D1_E1, recorrendo aos dados da Tabela 8. Conclui-se que a produção de materiais monólitos não é prejudicada devido à incorporação de SDS. Aliás, é de salientar a redução de 7,8% e 17,7% na densidade e condutividade térmica devido ao efeito do surfactante, respetivamente. Esta diminuição na condutividade térmica era expectável devido a uma rede mais fechada e ao maior controlo do tamanho e da distribuição dos poros que o surfactante permite alcançar. Mais notável ainda é a redução da condutividade térmica em 1.67% de A1_C2_D1_E1 relativamente a A1_C0_D0_E1. O surfactante foi capaz de compensar o aumento da condutividade devido ao aumento da densidade e da presença das NFC hidrofílicas diminuindo, ainda que ligeiramente, esta propriedade.

A influência da concentração mássica do gel de NFC nos aerogéis é estudada através da comparação das propriedades das amostras A1_C1_D0_E1 e A1_C2_D0_E1, apresentadas na Tabela 8. Tanto a densidade como a condutividade térmica apresentam diferenças mínimas, no entanto, há diferenças significativas ao nível da aparência. A amostra A1_C1_D0_E1 sintetizada com incorporação direta do gel possui várias fissuras na periferia da peça e é mais suscetível à fragmentação; pelo contrário, a amostra A1_C2_D0_E1 é geometricamente bem definida, facilmente cortada para testes exploratórios, flexível à compressão e apresenta uma superfície lisa com um encolhimento mínimo e homogéneo.

A grande diferença na síntese destas amostras reside na maior razão molar solvente/precursor (β) usada em A1_C1_D0_E1 que apresenta maior quantidade de água no sistema provocando um efeito de diluição que resulta num maior tempo de gelificação. Este parâmetro é crucial na síntese destes materiais híbridos pois a heterogeneidade dos materiais obtidos aumenta com o aumento deste devido à sedimentação das NFC. O aumento de água no sistema implica ainda que as NFC hidrofílicas estejam mais ligadas à água dificultando a secagem por SFE.

4.2 Estudo da Estrutura Química dos Xerogéis e Aerogéis

4.2.1 Ângulo de Contacto

Todos os materiais sintetizados apresentam elevado ângulo de contacto; o menor valor medido foi de 123,6° enquanto que o maior foi de 155,0°. Estes materiais são bastante hidrofóbicos devido aos grupos metilo derivados do uso do precursor MTMS. Na Figura 16 é possível observar o aerogel em contacto com uma gota de água aquando da medição do ângulo de contacto.

A incorporação de NFC tem um efeito negativo no que respeita ao ângulo de contacto reduzindo-o em 16,6% (A1_C0_D0_E1 e A1_C1_D0_E1), 5,8% (A1_C0_D0_E1 e A1_C2_D0_E1) e 4,5% (X1_C0_D0_E1 e X1_C2_D0_E1). O que não era expectável foi o aumento de 9,5% da amostra X1_C0_D0_E1 para X1_C1_D0_E1 pelo que deve preceder-se à repetição deste ensaio para esclarecer este resultado. Os resultados obtidos neste trabalho colidem com a opinião de Markevicius *et al.* (2017) que afirmam que o ângulo de contacto não é afetado pela presença de fibras de celulose.

A incorporação de SDS apresentou um impacto negativo no valor do ângulo de contacto, pois constatou-se uma diminuição de 5,1% do ângulo de contacto da amostra A1_C2_D1_E1 em relação à A1_C0_D0_E1 que é consequência da presença de NFC como visto anteriormente.



Figura 16- Imagem ilustrativa da hidrofobicidade dos materiais obtidos.

4.2.2 FTIR

Recorreu-se à espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier de modo a identificar as ligações químicas presentes nos materiais obtidos. A identificação dos tipos de vibrações e da respetiva unidade estrutural dos espectros obteve-se pela consulta bibliográfica de Al-Oweini e El-Rassy (2009) e Zanini *et al.*, (2016) e apresenta-se na tabela 11 no Anexo A.

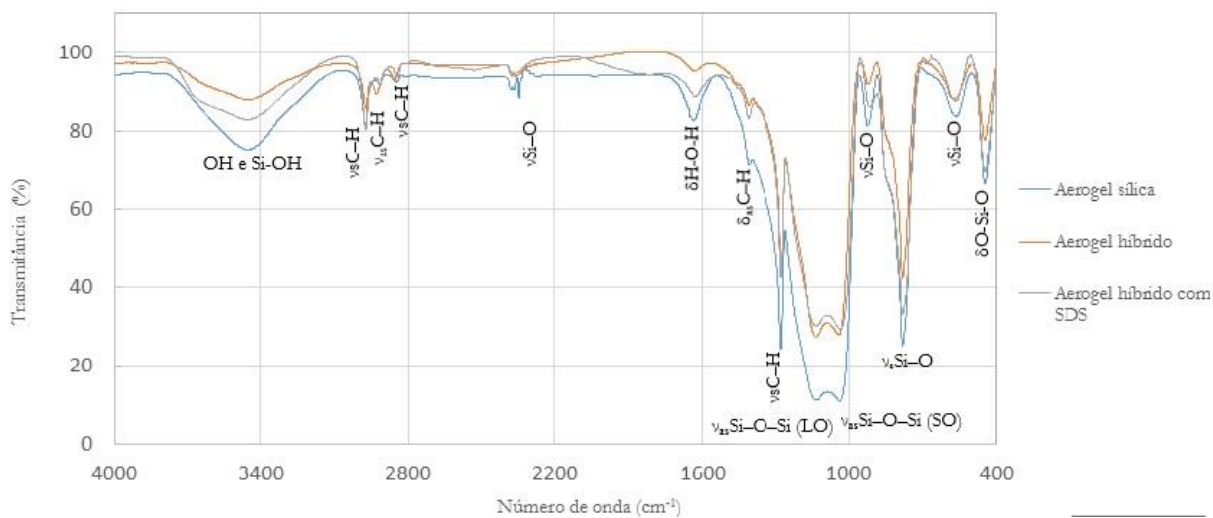


Figura 17- Espectros de FTIR dos aerogéis A1_C0_D0_E1, A1_C2_D0_E1 e A1_C2_D1_E1.

Através da observação da Figura 17 observam-se os picos das vibrações de deformação da ligação O-Si-O a $446,48\text{ cm}^{-1}$, alongamento no plano da ligação Si-O a $923,19\text{ cm}^{-1}$, alongamento simétrico da ligação Si-O a $781,62\text{ cm}^{-1}$, que são muito mais intensos no aerogel de sílica sem fibras do que nos híbridos o que indica que a presença das NFC e do surfactante reduzem o grau de condensação do esqueleto de sílica.

Observou-se também os picos das vibrações de alongamento anti-simétrico da ligação Si-O-Si (LO) e Si-O-Si (TO) a $1131,92\text{ cm}^{-1}$ e $1038,49\text{ cm}^{-1}$ que são muito mais intensos no aerogel de sílica do que nos híbridos pela mesma razão acima mencionada.

Notou-se ainda a vibração de deformação da ligação H-O-H que é mais significativa no aerogel de sílica sem fibras do que nos híbridos assim como as vibrações das ligações O-H e SiO-H a $3449,09\text{ cm}^{-1}$, o que é contraditório com os valores de ângulo de contacto medidos. Este pico confirma a presença de grupos silanol mas também pode indicar a presença de água retida e/ou adsorvida no aerogel ou ainda álcoois.

A rede híbrida sílica-celulose permitiu obter materiais mais flexíveis e com melhores propriedades mecânicas apesar de não ser observável alguma interação química entre os dois componentes, como mostrado pela técnica de FTIR. Não é possível visualizar qualquer desaparecimento ou aparecimento de bandas de absorção no aerogel compósito relativamente ao aerogel de sílica sem fibras o que provaria a existência de ligação química (Si-O-C) entre as duas fases, ilustrada na Figura 10.

Zanini *et al.*, (2016) estudaram o espectro de FTIR para a celulose silanizada com MTMS. Consideram que o pico a 3343 cm^{-1} está relacionada com a vibração de alongamento da ligação O-H dos grupos hidroxilo e da água absorvida; a 2885 cm^{-1} representa a vibração de alongamento da

ligação C-H e a 1421 cm^{-1} representa a torção simétrica dos grupos CH_2 ; a 1160 cm^{-1} é devido à deformação anti-simétrica da ligação C-O-C; a 1311 cm^{-1} corresponde à torção simétrica das ligações C-H e C-O e entre 1030 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} está relacionado com a deformação da ligação C-O na celulose. Em relação ao MTMS é possível identificar picos a: 1270 cm^{-1} , devido à torção da ligação C-H dos grupos metilo; entre 970 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , devido à vibração de alongamento de Si-OH, entre 830 cm^{-1} e 730 cm^{-1} relacionado com a vibração de alongamento de Si-C ou Si-O.

Não foi possível a observação de nenhum pico relacionado com a presença de NFC, possivelmente derivado da baixa concentração mássica desta nos materiais ou devido à presença da sílica que os oculta. De igual modo, não se observou picos que provassem a ligação química entre o esqueleto de sílica e as NFC.

4.3 Caracterização Termomecânica dos Aerogéis

4.3.1 Análise Termogravimétrica

Alguns dos materiais obtidos foram submetidos a análise termogravimétrica, a fim de avaliar as alterações de massa decorrentes do aumento da temperatura e obter os patamares de temperatura que devem ser utilizados na secagem APD de modo a não causar a degradação das NFC.

Analisando a Figura 18 observa-se que a primeira queda abrupta de massa no gel de NFC ocorre devido à evaporação da água do gel, que constitui $99,13\%$ (m/m).

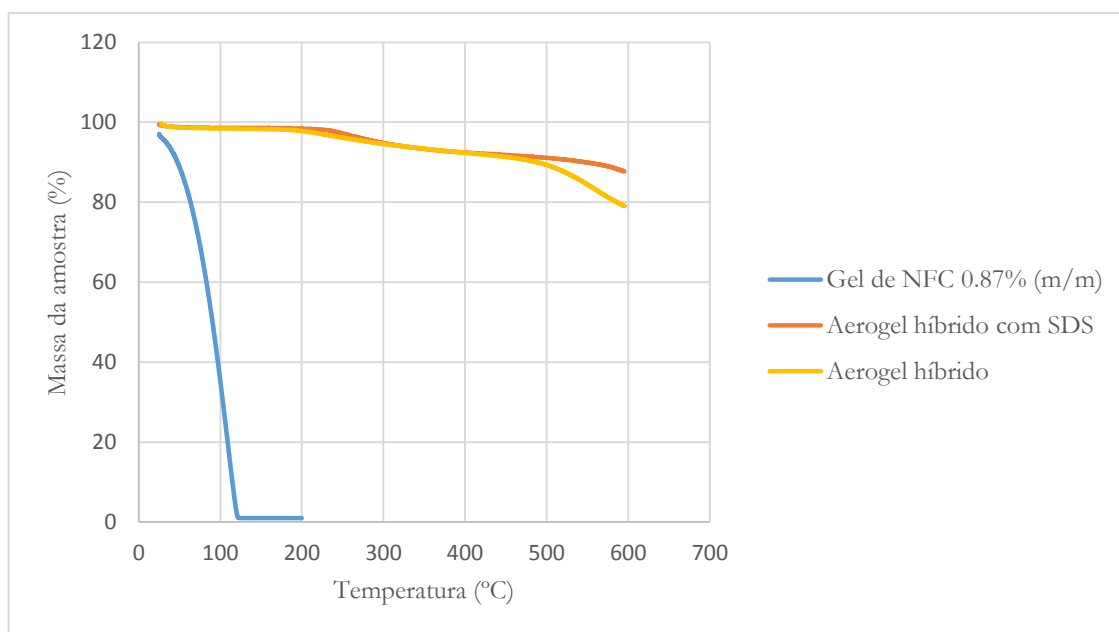


Figura 18- Análise termogravimétrica.

Tabela 9- Perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura identificados na análise TGA.

Amostra	Varição de massa/intervalo de temperatura	T _{onset} (°C)	T _{fim} (°C)
Gel de NFC 0.87% (m/m)	-95.67% [25.2°C;133.33°C]	70.07	119.98
	-0.63% [133.33°C;594.46°C]	-	-
A1_C2_D0_E1	-0.95% [25.45;144.12°C]	-	-
	-6.46% [144.12°C;423.91°C]	227.32	323.99
	-4.43% [423.91°C;595.24°C]	548.13	-
A1_C2_D1_E1	-1.30% [27.37°C;104.04°C]	-	-
	-4.69% [104.04°C;334.31°C]	191.33	277.38
	-14.67% [334.31°C;594.65 °C]	506.12	-

Na Tabela 9 verifica-se que a maior perda de massa da amostra do gel de NFC ocorre entre 25,2°C e 133,33°C. O fenómeno responsável pelo decréscimo de massa neste intervalo de temperatura inicia-se em 70.07°C devido à evaporação da água.

O aerogel híbrido sem surfactante apresenta três perdas de massa. O primeiro fenómeno envolve um decréscimo de 0.95% da massa inicial do aerogel, correspondendo à evaporação da água adsorvida. O segundo fenómeno poderá estar relacionado com a degradação das NFC inicia-se em 227.32°C; a terceira perda de massa corresponde à primeira fase de oxidação dos grupos metilo do aerogel e começa a 548.13°C, prolongando-se até 600°C.

O aerogel híbrido com surfactante apresenta, à semelhança do anterior, três perdas de massa. O primeiro fenómeno envolve um decréscimo de 1.30% da massa inicial do aerogel, correspondendo à evaporação da água adsorvida. O segundo fenómeno devido à primeira fase de oxidação dos grupos metilo inicia-se em 191.33°C; a terceira perda de massa corresponde à segunda fase de oxidação dos grupos metilo do aerogel e começa a 506.12°C, prolongando-se até 600°C.

Esta análise necessitaria de ser realizada até um patamar mais elevado de temperatura para que se possa observar a decomposição completa dos materiais. Conclui-se que a incorporação de surfactante ao nível da estabilidade térmica à temperatura ambiente é indiferente.

4.3.2 Teste de Compressão

Os diagramas de tensão-deformação obtidos no teste de compressão encontram-se na Figura 19, enquanto que a Figura 20 mostra as amostras após realização do teste. A Tabela 10 sistematiza os resultados obtidos.

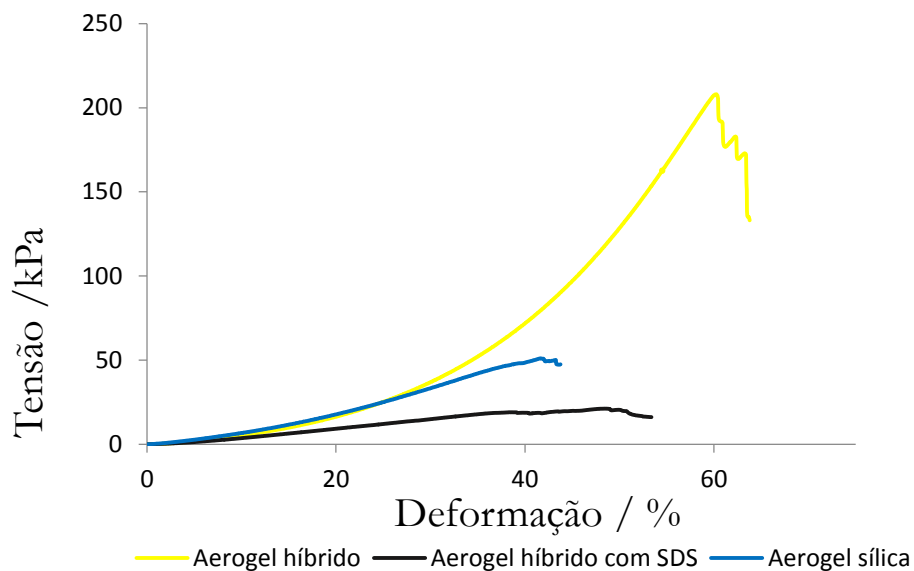


Figura 19- Diagramas de tensão-deformação obtidos no teste de compressão para os aerogéis obtidos.

Tabela 10- Resultados obtidos do ensaio de compressão dos materiais sintetizados.

Amostra	Módulo de Young (E) /kPa	Tensão máxima (σ_{max}) /kPa	Deformação à fratura /%	ρ_{bulk} /kg m ⁻³
Aerogel sílica	86,4	51,0	43,28	143,0
Aerogel híbrido	79,7	208,0	60,33	154,4
Aerogel híbrido com SDS	53,2	21,1	48,87	142,4

O módulo de Young é inversamente proporcional à flexibilidade do material. As ligações químicas C-C e C-O presentes na celulose possuem bastante mais flexibilidade do que as ligações siloxano, Si-O-Si. Deste modo, o reforço polimérico utilizado contribui para a redução da rigidez dos materiais, obtendo-se então materiais flexíveis que podem ser submetidos a tensões compressivas externas de maiores magnitudes sem ocorrer fratura.

Verificou-se que, dos aerogéis analisados, é o de sílica sem fibras que possui maior módulo de Young, tal como se esperava. O reforço com NFC permite reduzir o módulo de Young em 7,8% em relação ao aerogel de sílica sem fibras, no entanto a adição de SDS ao sistema híbrido permite uma diminuição de 38,4% nesta propriedade.

Era esperado que o reforço polimérico, da mesma forma que conduziu à maior flexibilidade dos monólitos, conduzisse também a um aumento da tensão à fratura destes. Tal facto é observado no aerogel híbrido, que melhora a σ_{max} em 308% em relação ao aerogel de sílica. Contudo, este fenómeno não é observável para o aerogel híbrido com SDS, que apresenta um decréscimo de 59% da σ_{max} relativamente ao aerogel de sílica.

Conclui-se que ambas as alterações são benéficas mas é necessário antever a aplicação para a qual o material está destinado. Caso a flexibilidade seja o fator decisivo da aplicação, deve-se optar pela síntese do aerogel híbrido com SDS; por outro lado quando se pretende submeter o material a tensões superiores a 50 kPa deve-se seleccionar o aerogel híbrido.

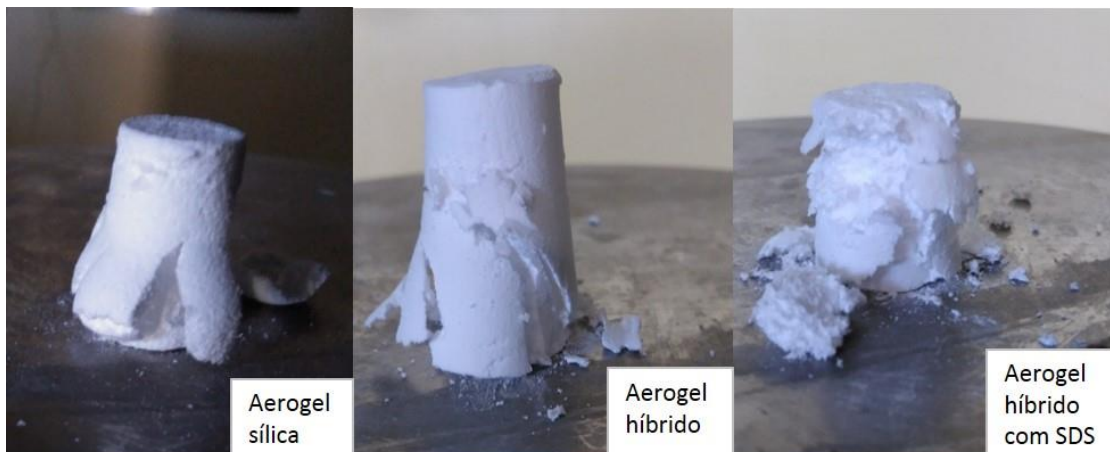


Figura 20- Provetes de teste após o ensaio de compressão.

4.4 Observação da Microestrutura dos Aerogéis

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varrimento

A Figura 21 mostra as morfologias de três aerogéis diferentes. No aerogel de sílica sem fibras (a, b, c) é possível observar a rede coloidal típica de partículas secundárias de sílica catalisadas em meio básico. Identifica-se a formação de agregados separados por espaços vazios de grandes dimensões. A ampliação de 10 000x permite visualizar a estrutura *pearl necklace* típica destes materiais.

Na Figura 21 é também possível visualizar as imagens do aerogel híbrido sem surfactante (d, e, f). A ampliação de 5 000x permite observar o menor grau de reticulação e heterogeneidade de formas (esférica e cilíndrica) adquiridas pelas partículas de sílica que contrasta com a estrutura do aerogel de sílica sem fibras. Nota-se também o crescimento preferencial do esqueleto de sílica resultante da polimerização sobre as fibras de celulose.

Nos aerogéis híbridos observaram-se ainda nanofibras e microfibras de celulose e o tamanho das partículas de sílica depositadas nas NFC é menor que o das afastadas das NFC.

Por último, no aerogel híbrido com surfactante (g, h, i) as partículas de sílica depositaram-se e condensaram sobre as NFC. A observação destas é por isso bastante difícil. Por outro lado, a observação de microfibras de celulose é fácil devido ao seu enorme tamanho.

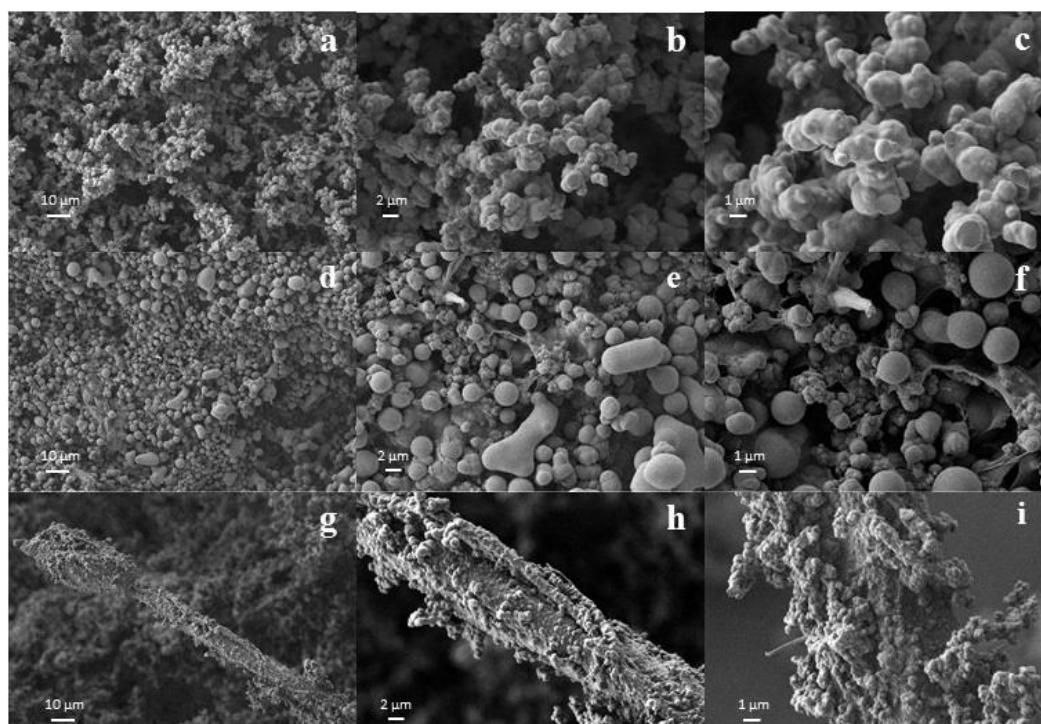


Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos A1_C0_D0_E1 (a, b, c), A1_C2_D0_E1 (d, e, f) e A1_C2_D1_E1 (g, h, i) com ampliações 1500x, 5000x e 10 000x.

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho estudou-se a síntese de xerogéis e aerogéis híbridos à base de sílica reforçados com nanofibras de celulose o que originou melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos materiais. A formulação utilizada para a elaboração dos aerogéis de sílica sem fibras como para os aerogéis híbridos foi 80% mol MTMS/20% mol TMOS, seguindo a estratégia *one-pot* utilizando NH_4OH como catalisador básico.

O objetivo foi produzir materiais monólitos de reduzida condutividade térmica, hidrofóbicos, flexíveis e com melhorias significativas ao nível das propriedades mecânicas devido à incorporação de NFC. A melhoria mais significativa ao nível da flexibilidade foi obtida para o aerogel híbrido com SDS ($E=53,2$ kPa); quanto à máxima resistência à compressão foi conseguida uma melhoria com o aerogel híbrido ($\sigma_{\text{max}}=208$ kPa).

As imagens de SEM mostram uma morfologia transversal a todas as amostras. Estas revelam claramente a existência de nanofibras e microfibras de celulose revestidas por partículas secundárias de sílica organizadas numa microestrutura *pearl necklace* típica dos aerogéis.

O objetivo desta dissertação foi atingido comprovando-se os efeitos benéficos da incorporação de NFC na preparação de géis de sílica ao nível das propriedades mecânicas. Uma hipótese para obter melhorias ainda mais significativas é utilizar um gel com rendimento de fibrilação superior ao utilizado neste trabalho (54%) com o intuito de diminuir a macroporosidade e a condução térmica ao longo das fibras. As NFC podem ainda ser preparadas com maior grau de substituição de grupos hidroxilo por carboxilo de modo a reduzir a higroscopicidade e o potencial zeta, esperando-se diminuir a absorção de água o que reduz a condutividade térmica e a aglomeração. Deste modo, poderão sintetizar-se materiais mais homogêneos, hidrofóbicos e resistentes mecanicamente.

Um fator crítico na síntese destes materiais é o solvente utilizado. Embora a água seja o solvente preferível devido à sua disponibilidade, sustentabilidade e segurança também se têm testado outros solventes. Kanamori *et al.*, (2017) usaram *methylnonafluorobutylether* que tem uma baixa energia de superfície (0.0136 N m⁻¹). O facto deste solvente diminuir as pressões capilares durante a secagem APD permite a produção de *aerogel-like materials*. A incorporação desta substância poderá possibilitar a produção de xerogéis com características ainda mais próximas de aerogéis relativamente aos xerogéis sintetizados no presente trabalho.

O uso de solventes iónicos para produzir aerogéis híbridos de sílica e celulose é um método com muito potencial (Aegerter *et al.*, 2011). Neste trabalho não se testaram estas substâncias.

Este trabalho concentrou-se no estudo das propriedades mecânicas e hidrofobicidade, além de outras propriedades físico-químicas, de aerogéis à base de sílica com e sem NFC sintetizados com MTMS/TMOS. Contudo, este estudo pode ser ainda enriquecido com a análise da área de superfície específica e o tamanho dos poros (ASAP), isto porque o tamanho e distribuição de poros são propriedades cruciais em parâmetros chave como o módulo de Young, a resistência máxima à fratura e na condutividade térmica. Os resultados desta análise ajudariam bastante na fundamentação dos resultados obtidos.

Bibliografia

- Aegerter M.A., Leventis N., Koebel, M.M., *Aerogels Handbook*, Springer, 2011.
- Afonso, S., 2012. Estudo da influência de tratamentos térmicos nas propriedades de xerogéis/aerogéis à base de sílica sintetizados com o precursor metiltrimetoxissilano. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Al-Oweini, R., El-Rassy, H., 2009. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919: 140-145.
- Brinker, C. J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- Cai, J., Liu, S., Feng, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S., Zhang, L., 2012. Cellulose-silica nanocomposite aerogels by in situ formation of silica in cellulose gel. *Angewandte Chemie International Edition*, 51: 1-5.
- Châabouni, M., Bouaziz, I., Boufi, S., Rego, A., Gargouri, Y., 2008. Physical immobilization of *Rhizopus oryzae* lipase onto cellulose substrate: Activity and stability studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66 (2) 168-177.
- Demilecamps, A., Alves, M., Rigacci, A., Reichenauer, G., Budtova, T., 2016. Nanostructured interpenetrated organic-inorganic aerogels with thermal superinsulating properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452: 259-265.
- Demilecamps, A., Beauger, C., Hildenbrand, C., Rigacci, A., Reichenauer, G., Budtova, T., 2015. Cellulose-silica aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 122: 293-300.
- Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H., 2008. Silica aerogels; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199: 10-26.
- Durães, L., *Procedimento de FTIR*, Notas da disciplina de Instrumentação e Técnicas Analíticas, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- Feng, J., Le, D., Nguyen, S.T., Nien, V.T.C., Jewell, D., Duong, H.M., 2016. Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 506: 298-305.
- Ferreira, L., *Coagulação e floculação*, Notas da disciplina de Química Física de Superfícies, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- Ferreira, L., *Fenómenos de tensão interfacial*, Notas da disciplina de Química Física de Superfícies, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- Fu, J., Wang, S., He, C., Lu, Z., Huang, J., Chen, Z., (2016). Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. *Carbohydrate Polymers*, 147: 89-96.
- Gamelas, J., Evtugina, M., Portugal, I., Evtuguin, D., 2011. New polyoxometalate functionalized cellulosic fibre/silica hybrids for environmental applications. *Royal Society of Chemistry*, 2: 831-839.
- Gamelas, J.A.F., Salvador, A., Hidalgo, J., Ferreira, P.J., Tejado, A., 2017. Unique combination of surface energy and Lewis acid-base characteristics of superhydrophobic cellulose fibers. *Langmuir*, 33: 927-935.

- Gilani, M.S., Boone, M.N., Fife, J.L., Zhao, S., Koebel, M.M., Zimmermann, T., Tingaut, P., 2016. Structure of cellulose -silica hybrid aerogel at sub-micron scale, studied by synchrotron X-ray tomographic microscopy. *Composites Science and Technology*, 124: 71-80.
- Graham, T., 1864. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Proceedings of the Royal Society of London*, 13: 335-341.
- He, F., Chao, S., Gao, Y., He, X., Li, M., 2014. Fabrication of hydrophobic silica-cellulose aerogels by using dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent. *Materials Letters*, 137: 167-169.
- Heinz, T., Koschella, A., 2005. Solvents applied in the field of cellulose chemistry – a mini review. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15 (2) 84-90.
- Husing, N., Schwertfeger, F., Tappert, W., Schubert, U., 1995. Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186: 37–43.
- Islam, M.T., Alam, M.M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Zoccola, M., 2014. Preparation of nanocellulose: a review. *AATCC Journal of Research*, 1 (5): 17-23.
- Iswar, S., Malfait, W.J., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M., Koebel, M., 2017. Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 293-302.
- Kanamori, K., Aizawa, M., Nakanishi, K., Hanada, T., 2007. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. *Advanced Materials*, 19 (12) 1589-1593.
- Khalil, H.P.S.A., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M., 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymers*, 99: 649-665.
- Khan, A.M., Shah, S.S., 2008. Determination of critical micelle concentration (Cmc) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its Cmc using ORIGIN software. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 30 (2) 186-191.
- Lofti, M., Nejjib, M., Lofti, N., 2013. Cell Adhesion to Biomaterials: Concept of Biocompatibility. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, 8: 208-240.
- Lourenço, A.F., Gamelas, J.A.F., Nunes, T., Amaral, J., Mutjé, P., Ferreira, P., 2017. Influence of TEMPO-oxidised cellulose nanofibrils on the properties of filler-containing papers. *Cellulose*, 24: 349–362.
- Maleki, H., 2016. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 300: 98–118.
- Maleki, H., Durães, L., Portugal, A., 2014. An overview on silica synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385: 55-74.
- Markevicius, G., Ladj, R., Niemeyer, P., Budtova, T., Rigacci, A., 2017. Ambient-dried thermal superinsulating monolithic silica-based aerogels with short cellulosic fibers. *Journal of Materials Science*, 52: 2210-2221.
- Marques, J., Matias, T., Valente, A., Portugal, A., Quina, M., Gando-Ferreira, L., Durães, L., 2017. Adsorption of phenol on silica aerogels using a stirred tank and a fixed bed column. *Ciência & Tecnologia dos materiais*, 29: 229-233.

- Medronho, B., Lindman, B., 2014. Competing forces during cellulose dissolution: from solvents to mechanisms. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 19 (1) 32-40.
- Miranda, S.D., 2014. Optimização de formulações envolvendo o precursor viniltrimetoxisilano para síntese de aerogéis híbridos à base de sílica reforçados mecanicamente. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Nisticò, R., Scalarone, D., Magnacca, G., 2017. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248: 18-29.
- Pagliari, M., Ciriminna, R., Man, M., Campestrini, S., 2016. Better Chemistry through Ceramics: The Physical Bases of the Outstanding Chemistry of ORMOSIL. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 1976-1988.
- Ramimoghadam, D., Hussein, M., Taufiq-Yap, Y., 2012. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method. *International Journal of Molecular Sciences*, 13: 13275:13293.
- Righinia, G., Chiappini, A., 2014. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques. *Optical Engineering* 53 (7) 1-14.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8: 2485–2491.
- Shewale, P., Rao, A.V., Rao, A.P., 2008. Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science*, 254: 6902-6907.
- Song, J., Rojas, O.J., 2013. Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: a review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 28: (2) 216-232.
- Su, Xiuping., Liao, Qian., Liu, L., Meng, R., Qian, Z., Gao, H., Yao, J., 2017. Cu₂O nanoparticle-functionalized cellulose-based aerogel as high-performance visible-light photocatalyst. *Cellulose*, 24: 1017-1029.
- Turbak, A.F., Hammer, R.B., Davies, R.E., Hergert, H.L., 1980. Cellulose solvents. *Chemtech*, 10: 51-7.
- Wong, J.C.H., Kaymak, H., Tingaut, P., Brunner, S., Koebel, M., 2015. Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217: 150-158.
- Xie, K., Yu, Y., Shi, Y., 2009. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. *Carbohydrate Polymers*, 78: 799-805.
- Yang, Z., Qi, W., Huang, R., Fang, J., Su, R., He, Z., 2016. Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Engineering Journal*, 296: 209–216.
- Zanini, M., Lavoratti, A., Lazzari, L.K., Galiotto, D., Pagnocelli, M., Baldasso, C., Zattera, A.J., 2016. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension. *Cellulose*, 24: 769-779.
- Zhao, S., Zhang, Z., Sèbe, G., Wu, R., Virtudazo, R.V.R., Tingaut, P., Koebel, M.M., 2015. Multiscale Assembly of superinsulating silica aerogels within silylated nanocellulosic scaffolds: improved mechanical properties promoted by nanoscale chemical compatibilization. *Advanced Functional Materials*, 25: 2326-2334.

Anexo A – Indexação de bandas nos espectros de FTIR

Tabela 11- Vibrações características dos espectros de FTIR para as formulações de aerogéis de sílica, híbrido e híbrido com surfactante.

Número de Onda (cm ⁻¹)			Tipo de Vibração ^a	Unidade estrutural
A1_C0_D0_E1	A1_C2_D0_E1	A1_C2_D1_E1		
3449,09	3446,37	3447,21	OH + Si-OH	H-O- H...H ₂ O +SiO- H...H ₂ O
2974,92	2973,13	2972,88	ν_s C-H	-CH ₃
2915,8	2914,3	2928	ν_{as} C-H	-CH ₂
2846,2	2845,1	2856,08	ν_s C-H	-CH ₂
1633,8	1628,15	1629,65	δ H-O-H	H-O-H
1451,8	1414,6	1458,68	δ_{as} C-H	-CH ₃
1408,2	1411,87	1411,77	δ_{as} C-H	Si-R
1276,53	1276,26	1275,36	δ_s C-H	Si-R
1131,92	1131,92	1132,24	ν_{as} Si-O-Si (LO)	≡Si-O-Si≡
1038,49	1035,43	1040,4	ν_{as} Si-O-Si (SO)	≡Si-O-Si≡
923,19	915,85	923,54	$\nu\beta$ Si-O	≡Si-OH
781,62	781,49	781,76	ν_s Si-O	≡Si-O-Si Si≡
565,01	568,79	567,91	ν Si-O	SiO ₂ defects
446,48	447,51	448,07	δ O-Si-O	-O-Si-O-

^a ν -vibração de alongamento, ν_s -vibração de alongamento simétrica, ν_{as} -vibração de alongamento assimétrica, δ -vibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), $\nu\beta$ -vibração de deformação no plano, γ -vibração de deformação fora do plano.

Anexo B – Cálculo do módulo de Young

O módulo de elasticidade calculou-se através da regressão linear da curva de tensão versus deformação. Selecionou-se a região de declive constante de modo a obter o melhor coeficiente de correlação.

As figuras 22, 23 e 24 contêm a representação do cálculo do módulo de Young, a zona da curva selecionada, a reta de ajuste e respetiva equação e coeficiente de correlação.

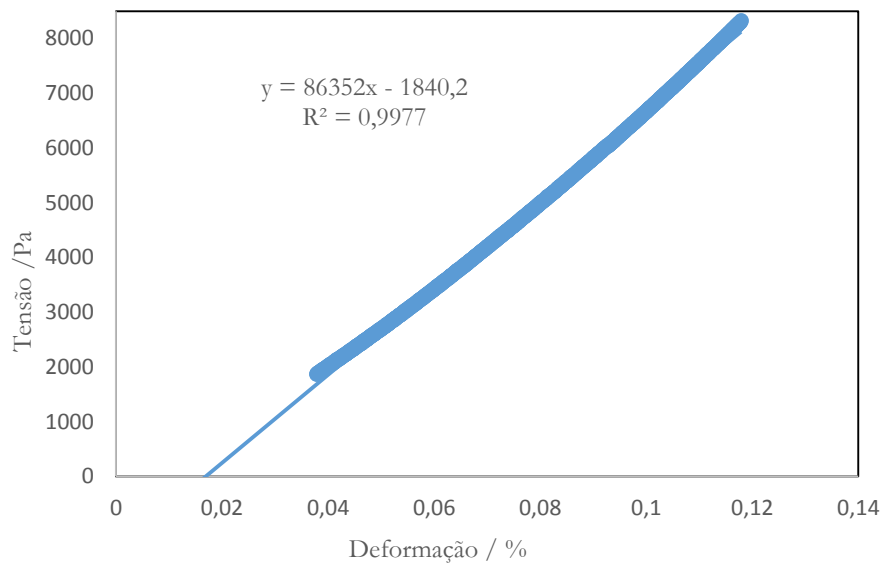


Figura 22- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C0_D0_E1.

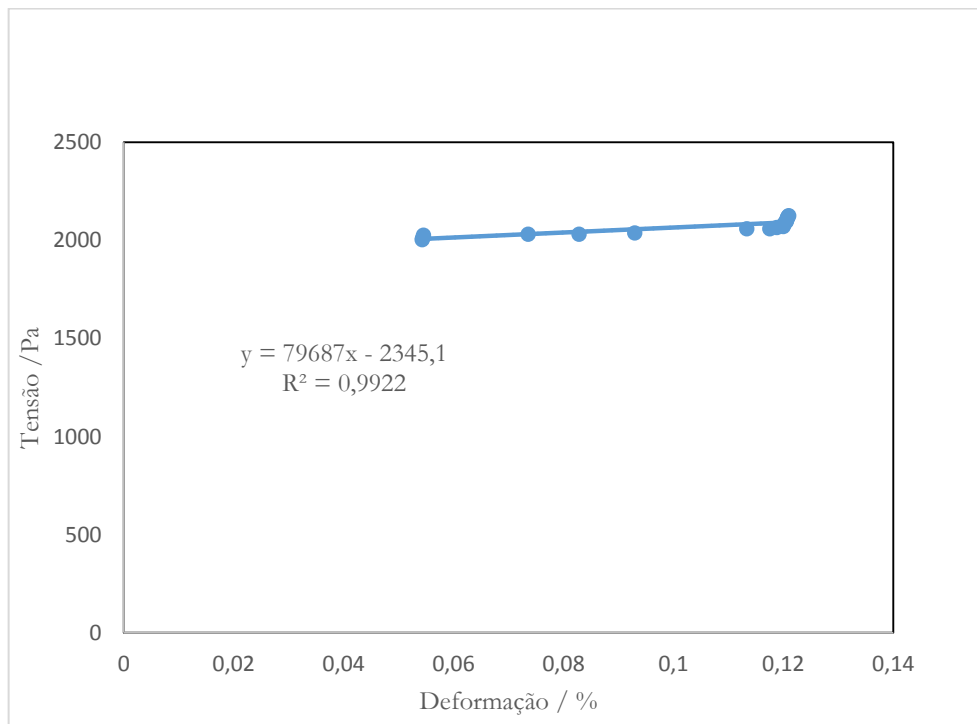


Figura 23- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C2_D0_E1.

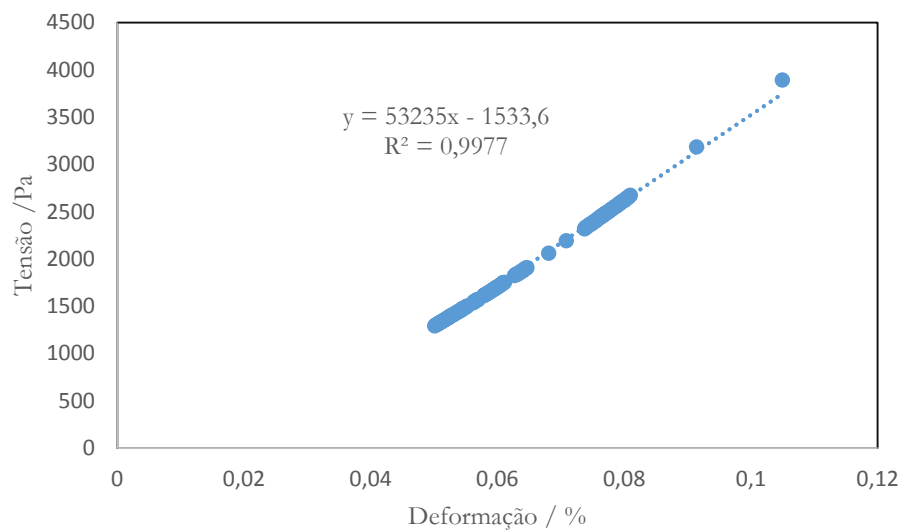


Figura 24- Cálculo do módulo de Young para a amostra A1_C2_D1_E1.

Anexo C – Propriedades chave das amostras secundárias




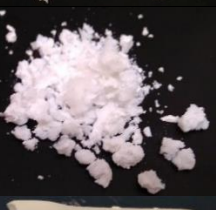

Na Tabela 12 estão listadas outras amostras e respetivas propriedades exploratórias que não foram selecionadas para a realização de outras técnicas de caracterização (picnometria de hélio, SEM, compressão, FTIR e TGA) porque não apresentaram propriedades melhoradas relativamente às anteriormente mencionadas. Estas amostras foram excluídas por apresentarem algumas falhas à superfície, o que as torna mais suscetíveis de quebrar quando submetidas a uma força mecânica. Estas imperfeições são visíveis nas amostras X1_C2_D0_E3 e A1_C2_D1_E3.

Tabela 12- Propriedades chave das amostras secundárias.

Amostra	Réplicas	ρ_{bulk} /kg. m^{-3}	IC 95 %	k /mW.m $^{-1}.K^{-1}$	IC 95% /x10 ⁻⁴	θ_c /°	IC 95 %	Concentraçã o mássica NFC /%
X1_C2_D0_E2	63 e 79	154,9	58,1	54,8	2,9	130, 9	5,3	-
X1_C2_D1_E2	70	230,3 2	27,0	-	-	127, 7	2,5	3.34
X1_C2_D0_E3	59 e 78	269,0	36,5	67,3	5,4	156, 0	7,7	-
X1_C2_D1_E3	71, 74 e 77	203,9	22,3	61,0	9,2	135, 2	7,7	4.46
A1_C2_D1_E3	76 e 82	143,0	5,3	56,4	4,4	140, 0	7,0	5.73
X1_C1_D0_E4	58	-	-	-	-	-	-	-
X1_C2_D0_E4	64	-	-	-	-	-	-	-
X1_C1_D0_E5	61	-	-	-	-	-	-	-
X1_C1_D3_E1	80	260,4	44,9	-	-	-	-	-

A Tabela 13 apresenta o aspeto físico das principais amostras e observações quanto à textura e outras características das amostras

Tabela 13- Aparência e observações das amostras secundárias.

Amostra	Fotografia	Observações
X1_C2_D0_E2		Monólitos bastante frágeis
X1_C2_D0_E2		Clara separação de fases; liberta bastante pó
X1_C2_D0_E3		Monólitos com nível moderado de encolhimento
X1_C2_D1_E3		Monólitos flexíveis com textura de aerogel; sem pó.
A1_C2_D1_E3		Monólitos flexíveis; sem pó.
X1_C1_D0_E4		Não gerou monólitos e portanto não se avaliaram as propriedades.
X1_C2_D0_E4		Não gerou monólitos e portanto não se avaliaram as propriedades.
X1_C1_D0_E5		Não gerou monólitos e portanto não se avaliaram as propriedades.
X1_C1_D3_E1		Monólitos extremamente densos e rígidos; não libertam pó.

