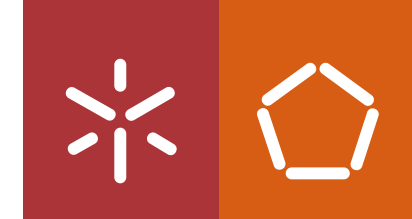


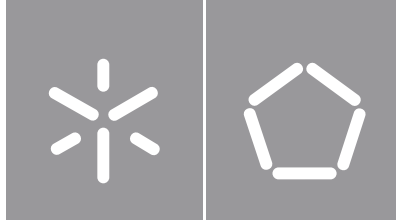


Beatriz Pereira Lima

**Desenvolvimento de biocompósitos de
celulose sustentáveis para aplicação têxtil**

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Beatriz Pereira Lima

Desenvolvimento de biocompósitos de celulose sustentáveis para aplicação têxtil

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia Química e Biológica

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professora Doutora Lígia Raquel Marona Rodrigues

Doutora Juliana Cristina Rodrigues Dias

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

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

AGRADECIMENTOS

Com a conclusão de uma das etapas mais marcantes da minha vida, gostaria de expressar o meu agradecimento a todos os que contribuíram para que esta fosse bem-sucedida e que a marcaram de uma forma especial.

Em primeiro, quero agradecer à professora Lígia Rodrigues pela orientação e opiniões prestadas, que contribuíram para a elaboração desta dissertação de mestrado.

Quero agradecer também à Dr.^a Juliana Dias pelo acompanhamento diário, disponibilidade e prontidão ao longo destes meses. A tua participação e ajuda foram fundamentais para o bom sucesso deste trabalho.

Aos colaboradores do Departamento de Química e Biotecnologia do CITEVE e aos colegas de laboratório agradeço as sugestões valiosas e ajuda prestada, em especial à Beatriz Magalhães e à Dr.^a Carla.

Aos meus colegas de estágio, João e Rita, um obrigado pelos momentos de entreajuda e de companheirismo, que permitiram fazer deste estágio uma agradável experiência.

Quero deixar um agradecimento à minha família, em especial aos meus pais, Estela e Avelino, e à minha irmã Ana, pelo apoio que me deram nestes árduos meses e pelo encorajamento nos momentos mais desafiantes.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os meus amigos o apoio constante e os momentos partilhados. Esta jornada só faz sentido convosco do meu lado.

A todos vós, o meu sincero obrigada.

Projeto Integrado be@t – Bioeconomia Têxtil, para Reforço da Bioeconomia Nacional, financiado pelo Fundo Ambiental através da Componente 12 – Promoção da Bioeconomia Sustentável (Investimento TC-C12-i01 – Bioeconomia Sustentável N.º 02/C12-i01/2022), dos fundos europeus atribuídos a Portugal pelo Plano de Recuperação e Resiliência (PRR), no âmbito do Mecanismo de Recuperação e Resiliência da União Europeia (UE), enquadrado no Next Generation UE, para o período de 2021-2026.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

RESUMO

Desenvolvimento de biocompósitos de celulose sustentáveis para aplicação têxtil

A celulose é um polímero de origem natural biodegradável, renovável, com excelentes propriedades mecânicas e que apresenta um baixo custo de obtenção. Como tal, a presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de biocompósitos com celulose misturada com biopolímeros e de compósitos constituídos unicamente por celulose, com potencial de aplicação na indústria têxtil. A produção de compósitos a partir de resíduos têxteis contribui para o desenvolvimento de processos sustentáveis, uma vez que reduz o consumo de matérias-primas e permite dar uma nova função a resíduos que à partida seriam descartados. Nesse sentido, foram utilizados resíduos da indústria têxtil para obter algodão 100% reciclado para, posteriormente, ser utilizado como material de reforço nos diferentes compósitos sintetizados. Os biocompósitos com fibra de celulose misturada com biopolímeros seguiram procedimentos que promoviam a variação da quantidade dos biopolímeros (quitosano e colagénio) e do agente de reticulação (genipina). As propriedades físicas e mecânicas dos biocompósitos foram analisadas, incluindo a densidade, a capacidade de isolamento térmico e a resistência das amostras. Assim, foi possível obter um biocompósito de celulose/quitosano reticulado com genipina com baixa densidade ($0,0789 \text{ g/cm}^3$) e excelente capacidade de isolamento térmico ($k = 0,0100 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$). Na produção dos aerogéis, investigou-se a influência de diferentes precursores de sílica, como o tetraetilortosilicato (TEOS), metiltrimetoxisilano (MTMS) e o silicato de sódio, a temperatura de secagem, uma etapa de troca de solvente, a percentagem mássica de algodão e a introdução de um agente expensor. Realizaram-se diferentes testes para averiguar as propriedades mecânicas e físico-químicas dos aerogéis, para definir as condições ótimas de processamento. Assim, a utilização do precursor silicato de sódio e do bicarbonato de sódio como agente de expansão, permitiu obter estruturas com valores de densidade que variaram de $0,0549$ a $0,161 \text{ g/cm}^3$, porosidades entre 83,8 e 94,2% e valores de condutividade térmica na gama de $0,0224$ - $0,0491 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$. Por fim, fez-se um aumento da escala do processo de síntese dos aerogéis, para que estes fossem incorporados num substrato têxtil, através da técnica de laminação. Em suma, foi possível obter compósitos de celulose através de processos biotecnológicos e técnicas de síntese mais sustentáveis, com características interessantes para aplicação têxtil, tais como, isolamento térmico e acústico.

PALAVRAS-CHAVE: Aerogel; biocompósito; celulose; sustentabilidade.

ABSTRACT

Development of sustainable cellulose biocomposites for textile application

Cellulose is a biodegradable and renewable polymer of natural origin with excellent mechanical properties and low obtention costs. As such, the aim of this dissertation was to develop biocomposites with cellulose mixed with biopolymers and composites consisting solely of cellulose, with potential application in the textile industry. The production of composites from textile waste contributes to the development of sustainable processes since it reduces the consumption of raw materials and allows waste that would otherwise be discarded to have a new function. To this end, waste from the textile industry was used to obtain 100% recycled cotton, which was later served as a reinforcing material in the different composites synthesised. The biocomposites with cellulose fibre mixed with biopolymers followed procedures that varied the amount used of biopolymers (chitosan and collagen) and of the cross-linking agent (genipin). The physical and mechanical properties of the biocomposites were analysed, including the density, the thermal insulation and the strength of the samples. Thus, it was possible to obtain a cellulose/chitosan biocomposite crosslinked with genipina with low density ($0,0789 \text{ g/cm}^3$) and excellent thermal insulation capacity ($k= 0,0100 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$). For the production of aerogels, the influence of different silica precursors, such as tetraethylorthosilicate (TEOS), methyltrimethoxysilane (MTMS) and sodium silicate, the drying temperature, a solvent exchange step, the percentage of cotton and the introduction of a blowing agent were investigated. Different tests were conducted to ascertain the mechanical and physical-chemical properties of the aerogels in order to define the optimum processing conditions. Thus, the use of sodium silicate precursor and sodium bicarbonate as a blowing agent made it possible to obtain structures with density values ranging from $0,0549$ to $0,161 \text{ g/cm}^3$, porosities between $83,8$ and $94,2\%$ and thermal conductivity values in the range of $0,0224$ - $0,0491 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$. Finally, the aerogels synthesis process was scaled up so that it could be incorporated into a textile substrate using the lamination technique. In short, it was possible to obtain cellulose composites through biotechnological processes and more sustainable synthesis techniques, with interesting characteristics for textile applications, such as thermal and acoustic insulation.

KEYWORDS: Aerogel; biocomposite; cellulose; sustainability.

ÍNDICE

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xiv
1. Introdução	1
1.1 Motivação e enquadramento	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Entidade de acolhimento	3
2. Estado da arte	4
2.1 Celulose – Caraterização e Propriedades	4
2.1.1 Algodão.....	6
2.2 Reaproveitamento de resíduos têxteis para produção de compósitos	6
2.3 Biocompósitos	7
2.3.1 Constituição dos biocompósitos	7
2.3.1.1 Biopolímeros	8
2.3.1.1.1. Quitosano.....	9
2.3.1.1.2 Colagénio	11
2.3.2 <i>Crosslinking</i> / processo de reticulação	11
2.3.3 Propriedades dos biocompósitos e a sua aplicabilidade	12
2.4 Aerogéis.....	15
2.4.1 Produção de aerogéis	16
2.4.1.1 Composição	16
2.4.1.2 Etapas de produção	17
2.4.1.2.1 Processo sol-gel	18
2.4.1.2.2 Envelhecimento do gel e troca de solvente	18

2.4.1.2.3	Etapa de secagem.....	19
2.4.1.2.4	Modificação da superfície dos géis.....	20
2.4.2	Agentes de expansão.....	21
2.4.3	Aplicações dos aerogéis na indústria têxtil.....	21
3.	Materiais & Métodos	25
3.1	Materiais & Reagentes.....	25
3.2	Nomenclatura	26
3.3	Métodos de obtenção dos biocompósitos.....	27
3.3.1	Procedimento 1 - biocompósito celulose/quitosano.....	27
3.3.2	Procedimento 2 - biocompósito celulose/quitosano/colagénio.....	28
3.4	Métodos de obtenção dos aerogéis.....	28
3.4.1	Procedimento 1 – aerogel de celulose com TEOS/MTMS	28
3.4.2	Procedimento 2 – aerogel de celulose com silicato de sódio.....	29
3.4.3	Procedimento 3 – aerogel de celulose com silicato de sódio e um agente de expansão.....	30
3.5	Técnicas de caracterização das estruturas obtidas.....	30
3.5.1	Dimensionamento	31
3.5.2	Densidade	31
3.5.3	Porosidade	32
3.5.4	Condutividade térmica.....	32
3.5.5	Ângulo de contacto.....	34
3.5.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>	35
3.5.7	Resistência mecânica	36
3.5.8	Resistência à lavagem	37
3.6	Incorporação num substrato têxtil.....	38
4.	Resultados & Discussão	38
4.1	Caraterização dos biocompósitos.....	39
4.1.1	Avaliação da densidade	39
4.1.2	Estudo da reticulação e da resistência/coesão	40
4.1.3	Avaliação do isolamento térmico	41

4.2	Caraterização dos aerogéis.....	43
4.2.1	Aerogéis produzidos pelo Procedimento 1	43
4.2.1.1	Avaliação da densidade e da porosidade	43
4.2.1.2	Estudo da condutividade térmica.....	45
4.2.1.3	Avaliação do grau de hidrofobicidade	46
4.2.1.4	Estudo da tenacidade	47
4.2.1.5	Identificação das bandas caraterísticas por FTIR.....	49
4.2.2	Aerogéis produzidos pelo Procedimento 2	50
4.2.2.1	Avaliação da densidade e da porosidade	51
4.2.2.2	Estudo da condutividade térmica.....	52
4.2.2.3	Avaliação do grau de hidrofobicidade	54
4.2.2.4	Estudo da tenacidade	55
4.2.2.5	Identificação das bandas caraterísticas por FTIR.....	56
4.2.3	Aerogéis produzidos pelo Procedimento 3.....	57
4.2.3.1	Avaliação da densidade e da porosidade	57
4.2.3.2	Estudo da condutividade térmica.....	60
4.2.3.3	Avaliação do grau de hidrofobicidade	61
4.2.3.4	Estudo da tenacidade	62
4.2.3.5	Identificação das bandas caraterísticas por FTIR.....	63
4.2.4	Resistência à lavagem dos aerogéis obtidos pelos diferentes procedimentos.....	64
4.2.5	<i>Scale up</i> dos aerogéis.....	64
4.2.6	Incorporação do aerogel num substrato têtil	66
5.	Conclusão & Perspetivas futuras	67
	Referências Bibliográficas	69
	Anexo 1 – Solução PBS	82
	Anexo 2 – Temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo	82
	Anexo 3 – Exemplos de Cálculo	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura química da celulose [9].....	4
Figura 2. Representação esquemática das ligações de hidrogénio intra- e intermoleculares nas cadeias de celulose [11].....	5
Figura 3. Estrutura química do quitosano e da quitina [9].	10
Figura 4. Representação da hidrólise do geniposídeo para produzir genipina, adaptada de [54].	12
Figura 5. Diagrama esquemático das principais propriedades dos biocompósitos [18], [20].	13
Figura 6. Classificação dos aerogéis de acordo com a sua composição [84]–[87].	15
Figura 7. Esquema representativo do processo de síntese de aerogéis.	17
Figura 8. <i>W. MATHIS AG</i> (CH-8155).	27
Figura 9. Paquímetro.	31
Figura 10. Estrutura da câmara térmica e da placa de aquecimento para medir a temperatura de superfície das amostras.	33
Figura 11. Ecrã da câmara térmica <i>Flir</i> sem e com amostra, respetivamente.	33
Figura 12. Tensiómetro <i>Biolin Scientif Attension</i>	34
Figura 13. Exemplo do ângulo de contacto da superfície externa de uma das amostras estudadas. .	35
Figura 14. Espectrofotómetro <i>Perkin-Elmer Spectrum 100</i>	36
Figura 15. Equipamento utilizado para avaliar a resistência mecânica das estruturas obtidas.	36
Figura 16. Exemplo de uma amostra submetida ao teste de tenacidade.	37
Figura 17. <i>W. Mathis Labomat BFA24 90503</i>	37
Figura 18. Prensa térmica utilizada na etapa de laminação.	38
Figura 19. Exemplos dos biocompósitos sintetizados: a) BC_Q_1; b) BC_Q_2; c) BC_Q_3; d) BC_Q_4; e) BC_Q/C_1; f) BC_Q/C_4.	40
Figura 20. Temperatura da superfície dos biocompósitos ao longo do tempo.	42
Figura 21. Exemplos de aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.	43
Figura 22. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras obtidas pelo Procedimento 1.	44
Figura 23. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 1.	45
Figura 24. Valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidas pelo Procedimento 1.	48

Figura 25. Espectro transmissão de FTIR de uma amostra (50_S) obtida pelo Procedimento 1.	49
Figura 26. Exemplo de hidrogéis obtidos pelo Procedimento 2 com: a) 6% de algodão; b) 3% de algodão; c) 2% de algodão.	50
Figura 27. Exemplos de aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.	50
Figura 28. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras obtidas pelo Procedimento 2.	51
Figura 29. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 2.	52
Figura 30. Valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidas pelo Procedimento 2.	55
Figura 31. Espectro transmissão de FTIR de amostras obtidas pelo Procedimento 2.	56
Figura 32. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 1% de bicarbonato de sódio.	57
Figura 33. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 2% de bicarbonato de sódio.	58
Figura 34. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 4% de bicarbonato de sódio.	58
Figura 35. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 3.	60
Figura 36. Espectro transmissão de FTIR de amostras obtidas pelo Procedimento 3.	63
Figura 37. Exemplo de uma amostra obtida na laminação.	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de diferentes fontes de celulose.....	5
Tabela 2. Propriedades dos biopolímeros colagénio e quitosano.....	9
Tabela 3. Exemplos de precursores de sílica utilizados na produção de aerogéis de sílica.	17
Tabela 4. Exemplos de aerogéis produzidos com celulose e o seu potencial de aplicação.	22
Tabela 5. Quantidade de quitosano e de genipina utilizados na produção de biocompósitos celulose/quitosano.	27
Tabela 6. Quantidade de quitosano e de colagénio utilizados na produção de biocompósitos celulose/quitosano/colagénio.....	28
Tabela 7. Percentagem de algodão e volume dos reagentes utilizados nos ensaios para o Procedimento 1.....	29
Tabela 8. Percentagem de algodão e volume dos reagentes utilizados nos ensaios para o Procedimento 2.....	29
Tabela 9. Valores das diferentes condições experimentais estudadas para o Procedimento 2.	30
Tabela 10. Valores das diferentes condições experimentais estudadas para o Procedimento 3.	30
Tabela 11. Valores da densidade obtidos para os diferentes biocompósitos produzidos.	39
Tabela 12. Valores da densidade e da porosidade, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.	43
Tabela 13. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.....	46
Tabela 14. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-padrão, para os aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.	47
Tabela 15. Valores da densidade e da porosidade, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.	51
Tabela 16. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.....	53
Tabela 17. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-parão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.....	54
Tabela 18. Valores da densidade e da porosidade, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.	59

Tabela 19. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.....	61
Tabela 20. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.....	62
Tabela 21. Comparação entre os valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidos no Procedimento 2 e 3.....	62
Tabela 22. Valores obtidos para a densidade, a porosidade, a condutividade térmica e o ângulo de contacto para os diferentes procedimentos.	65
Tabela 23. Solução de PBS (1,00 L) [124].	82
Tabela 24. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 1 ao longo do tempo.....	82
Tabela 25. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 2 ao longo do tempo.....	83
Tabela 26. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 3 ao longo do tempo.....	83
Tabela 27. Fração mássica e densidade dos componentes presentes na solução precursora para o Procedimento 1.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>
FA	Formaldeído
GA	Gluteraldeído
PVA	Poli(vinil álcool)
TMOS	Tetrametoxisilano
TriEOS	Trietoxisilano
TEOS	Tetraetoxisilano
MTMS	Metiltrimetoxisilano
SS	Silicato de Sódio
ETES	Etiltriethoxisilano
TMES	Trimetiletoxosilano
DMCS	Dimetilclorosilano
DMDC	Dimetildiclorosilano
TMCS	Trimetilclorosilano
HMDZ	Hexametildisilazano
HMDSO	Hexametildisiloxano
isoBTES	Isobutiltriethoxisilano
SSC	Secagem supercrítica
SPA	Secagem à pressão ambiente
FD	<i>Freeze-drying</i> / liofilização
PBS	Solução Tampão de Fosfato
EtOH	Etanol
ρ_a	Densidade aparente do aerogel
Φ	Porosidade
$\rho_{\text{esqueleto}}$	Densidade do esqueleto do aerogel
Q	Calor transferido
k	Condutividade térmica

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se as principais motivações, o enquadramento e os objetivos desta dissertação. É também apresentada uma breve contextualização da entidade na qual o trabalho de investigação foi realizado.

1.1 Motivação e enquadramento

A indústria têxtil é essencial para o fornecimento de produtos importantes na vida quotidiana de toda a população e ocupa uma posição de destaque no comércio global de mercadorias entre países, desempenhando, deste modo, um papel vital na geração de empregos e na economia mundial [1].

O rápido crescimento populacional e da qualidade de vida, bem como a consequente necessidade de satisfazer as necessidades dos consumidores, conduziu a um crescimento exponencial da indústria têxtil. Este desenvolvimento levou a um esgotamento dos recursos naturais do planeta e resultou numa degradação dos ecossistemas, o que originou uma grave crise ambiental.

A cadeia de produção de produtos têxteis gera graves problemas ecológicos, causados principalmente pelo grande consumo de energia, de água e de recursos fósseis e naturais, assim como o longo período de degradação de materiais não biodegradáveis [2]. A constante utilização de materiais poliméricos de fontes petroquímicas para a fabricação dos mais diversos produtos, provoca uma acumulação enorme de resíduos sólidos em aterros e emerge como um dos maiores desafios que a indústria têxtil enfrenta atualmente. Estes resíduos descartados são fonte de contaminação dos solos, da água e do ar e contribuem para a extinção de várias formas de vida animal e vegetal, além de comprometerem a vida da população em geral [2].

A reflexão sobre os impactos negativos provocados no meio ambiente, levou a uma alteração do comportamento desta indústria, bem como dos consumidores, no sentido de priorizar a sustentabilidade e de promover medidas sociopolíticas que não comprometam os sistemas ecológicos.

Como resposta, a indústria têxtil tem procurado abordagens e processos mais sustentáveis, priorizando a utilização de materiais de fontes naturais e derivados, que possam ser degradados mais facilmente, em comparação com os materiais à base de petróleo. A produção de compósitos a partir de biopolímeros que sejam facilmente decompostos quando devolvidos ao meio ambiente é uma alternativa que visa contornar os problemas referidos anteriormente. Estes são materiais abundantes, renováveis e não-

petrolíferos e apresentam uma grande aplicabilidade na indústria têxtil, graças às suas capacidades de isolamento térmico e acústico, à sua hidrofobicidade, à sua flexibilidade e à sua resistência a lavagens e ao manuseamento.

Do ponto de vista químico, a celulose é um biopolímero que se destaca pelas suas propriedades hidrofóbicas, pela sua biodegradabilidade e biocompatibilidade e pela presença de grupos hidroxilo reativos [3]. O algodão, sendo utilizado como fonte de celulose, para além de apresentar as características descritas previamente, apresenta-se como um material com elevada durabilidade e resistência à tração, para além de ser uma fibra bastante leve, absorvente e permeável [4], [5].

A utilização de algodão como material de reforço e/ou misturada com uma matriz biopolimérica é uma alternativa interessante para a produção de compósitos que se apresentam como substitutos viáveis dos seus homólogos sintéticos.

1.2 Objetivos

Esta dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento de biocompósitos com fibra de celulose misturada com biopolímeros, assim como a produção de compósitos sustentáveis constituídos unicamente por celulose (aerogéis), com propriedades físicas e químicas adequadas para aplicação na indústria têxtil. A produção destes compósitos foi feita utilizando processos biotecnológicos e técnicas sustentáveis de produção química sem recurso a compostos tóxicos, que para além de garantir a viabilidade do produto final, asseguram a sustentabilidade do processo produtivo destes materiais.

Assim, os objetivos deste trabalho experimental podem ser sistematizados:

- 1.** Obtenção do material de reforço dos compósitos (algodão) a partir de resíduos têxteis.
- 2.** Desenvolvimento de biocompósitos com fibra de celulose misturada com biopolímeros e de compósitos constituídos unicamente por celulose através de processos sustentáveis.
- 3.** Caracterização das propriedades físicas e químicas das estruturas obtidas
 - a)** Avaliação dos biocompósitos em termos de densidade, condutividade térmica e resistência.
 - b)** Avaliação dos aerogéis em termos de densidade, porosidade, condutividade térmica, resistência mecânica, ângulo de contacto (grau de hidrofobicidade), composição química por análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) e resistência à lavagem.

4. Avaliação das melhores condições de processamento dos aerogéis.

- a)** Seleção das melhores condições de processamento;
- b)** Processo de *scale up* da síntese dos aerogéis;
- c)** Combinação das estruturas obtidas do processo de *scale up* com um substrato têxtil através da técnica de laminação;
- d)** Avaliação das propriedades físicas das estruturas obtidas no ponto 3) em termos de resistência à lavagem.

1.3 Entidade de acolhimento

Esta dissertação foi realizada no Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário (CITEVE).

O CITEVE é uma organização privada de utilidade pública sem fins lucrativos, sediada em Vila Nova de Famalicão, que tem como objetivo apoiar a indústria têxtil e do vestuário através da inovação e do desenvolvimento tecnológico.

A empresa foi fundada em 1989 e tem, desde então, trabalhado e mantido uma relação bastante próxima com diversas empresas do setor, oferecendo serviços que incluem ensaios laboratoriais, certificação de produtos, consultoria e formação técnica e tecnológica, bem como serviços de investigação e de desenvolvimento de produtos [6].

O CITEVE possui uma equipa de profissionais altamente qualificados, que inclui engenheiros têxteis, químicos, designers e especialistas da área e é um importante parceiro cuja primordial missão é "apoiar o desenvolvimento da capacidade inovadora das Empresas, através do desenvolvimento e da difusão do conhecimento científico e da tecnologia, da valorização da criatividade e do suporte instrumental à definição e implementação de políticas públicas" [6].

Entre as diversas áreas de especialização do CITEVE que incluem a inovação em tecidos e materiais têxteis e a produção inteligente, a empresa é reconhecida pelas suas políticas assentes na economia circular que promovem a sustentabilidade em toda a cadeia de valor da indústria têxtil e do vestuário, contribuindo de forma ativa para um futuro mais responsável e sustentável [6].

2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é apresentado o enquadramento teórico desta dissertação que inclui uma análise detalhada do estado da arte. A seguinte revisão bibliográfica descreve as propriedades dos biocompósitos produzidos com biopolímeros, assim como o potencial de aplicação destas estruturas. Para além disso, é feita uma descrição das etapas de produção de aerogéis, assim como a sua aplicabilidade na indústria têxtil.

2.1 Celulose – Caracterização e Propriedades

A celulose foi descoberta pelo químico Anselme Payen, em 1838, quando este a isolou de um material vegetal e determinou a sua fórmula química - $(C_6H_{10}O_5)_n$ (onde o n apresenta-se como o grau de polimerização [7]–[9]).

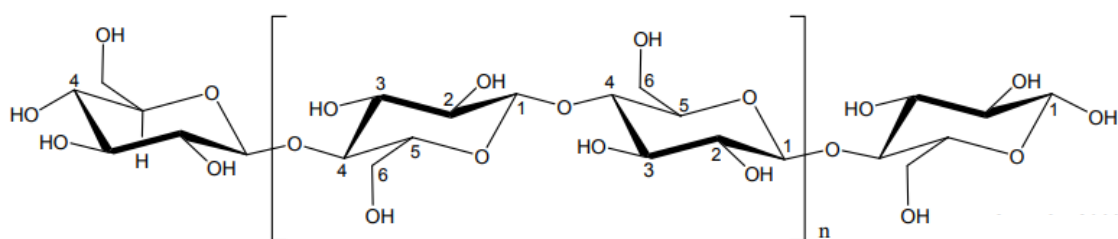


Figura 1. Representação da estrutura química da celulose [9].

A celulose resulta de uma cadeia linear de unidades β -D-glucopirranose que condensam através de ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4). Este composto orgânico é insolúvel em água e na vasta maioria dos solventes orgânicos, é hidrofóbico (ângulo de contacto de 20°-30°) e biodegradável [7].

A Figura 1 apresenta a estrutura química da celulose. Os grupos funcionais –OH (hidroxilo) estão presentes ao longo de toda a macromolécula e têm uma elevada tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio intra- e intermoleculares, exemplificadas na Figura 2 [10]–[12]. As ligações intermoleculares (entre os grupos hidroxilo de cadeias adjacentes) conferem à celulose flexibilidade e elasticidade, ao passo que as ligações intramoleculares (entre os grupos hidroxilo da mesma cadeia) conferem rigidez à macromolécula [10]–[12].

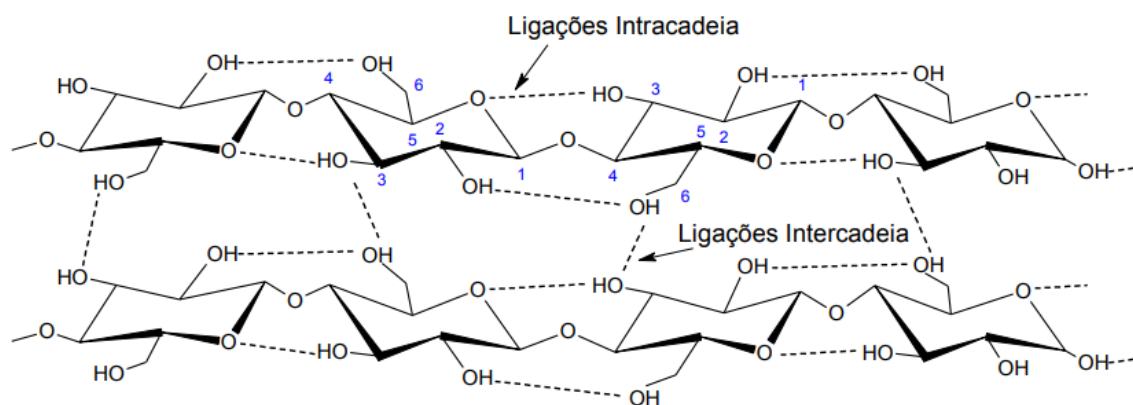


Figura 2. Representação esquemática das ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares nas cadeias de celulose [11].

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e desempenha uma função de suporte estrutural. Este polissacarídeo pode ser encontrado em fibras de plantas, árvores, vários tipos de algas, fungos, animais marinhos (tunicados) e pode ser produzido por algumas bactérias [3], [8]. A celulose utilizada na indústria é obtida primordialmente da polpa da madeira e do algodão, cujo teor de celulose encontra-se detalhado na Tabela 1 [7].

Tabela 1. Composição química de diferentes fontes de celulose.

Material	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lenhina (%)	Extratos (%)
Madeira	43-47	25-35	16-24	2-8
Juta	71	14	13	2
Algodão	93-96	2	1	0,4
Rami	76	17	1	6
Sisal	73	14	11	2
Cânhamo	70	22	6	2

Como uma das substâncias mais importantes da Terra, este biopolímero desempenha um papel fundamental na vida humana, fornecendo uma base para uma ampla variedade de produtos e de tecnologias modernas. A celulose e os seus derivados podem ser utilizados na produção de papel e de cartão, de têxteis, de produtos farmacêuticos, de biocombustíveis, entre outros [3], [7].

O interesse pela síntese de novos derivados a partir de celulose e as suas aplicações não é novo e muitos investigadores dedicam-se atualmente a este assunto. Isto deve-se ao facto de ser o composto orgânico mais comum na natureza, de apresentar alta biodegradabilidade e biocompatibilidade, de ser proveniente de fonte renovável e a sua toxicidade ser praticamente nula [3].

2.1.1 Algodão

O algodão é uma fibra natural vegetal que cresce em plantas do género *Gossypium* que pertence à família *Malvaceae* [4]. É composto por celulose (93-96%), proteínas (1,3%), substâncias de pectina (0,9%), cinzas (1,2%), ceras e substâncias gordurosas (0,6%), açúcares (0,3%) e outros componentes (0,9%) [13].

Relativamente às suas propriedades mecânicas, o algodão apresenta-se como um material bastante resistente e com alta durabilidade – as suas fibras apresentam elevada resistência à tração, às lavagens e ao uso prolongado – e, para além disto, é uma fibra bastante leve, confortável, absorvente e permeável. A força das fibras de algodão deve-se à rigidez da cadeia de celulose [5]. Estudos demonstraram que as fibras de algodão apresentam uma resistência à tração de 287-800 MPa, 3-10% de capacidade de alongamento e 7-25% de absorção de humidade [4], [5].

Esta fibra natural é bastante utilizada nas mais diversas indústrias, principalmente na indústria têxtil. Nos últimos anos, impulsionado pela crescente consciência ecológica e a necessidade de explorar recursos renováveis, o interesse por produtos e materiais inovadores, à base de celulose, que sejam sustentáveis, aumentou exponencialmente. A estrutura e as características versáteis do algodão aqui descritas, tornam este material ideal para o desenvolvimento de novos compósitos e materiais com propriedades promissoras para serem aplicados na indústria têxtil, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas já relatadas e ao seu baixo custo de obtenção.

2.2 Reaproveitamento de resíduos têxteis para produção de compósitos

A indústria têxtil apresenta-se como uma das indústrias mais poluentes do mundo, gerando anualmente enormes volumes de resíduos que, na sua maioria, são enviados para aterros ou incinerados, resultando num enorme impacto ambiental [14].

A utilização de resíduos têxteis como matéria-prima para a produção de produtos de valor acrescentado apresenta-se como uma abordagem vantajosa a nível ambiental, uma vez que contribui para a diminuição do problema da gestão dos resíduos. Assim, o reaproveitamento destes materiais permite à indústria têxtil um avanço no sentido do desenvolvimento de uma cadeia de abastecimento mais sustentável e socialmente responsável, assente em princípios da economia circular ao valorizar subprodutos têxteis [14]–[17].

A utilização de algodão 100% reciclado para o desenvolvimento de compósitos sustentáveis permite reduzir o consumo de matérias-primas e, como tal, diminuir o consumo de recursos naturais, para além

de proporcionar vantagens económicas para a indústria têxtil, uma vez que o reaproveitamento de subprodutos permite às empresas criar fluxos de receitas e explorar o crescente mercado de produtos sustentáveis [14]–[17].

A reutilização de resíduos têxteis para produzir produtos de valor acrescentado é uma prática ambientalmente significativa, contudo apresenta certos desafios que necessitam de ser superados. Estes incluem o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem eficientes e economicamente viáveis e ainda a promoção da sensibilização por parte dos consumidores [14]–[17].

2.3 Biocompósitos

A produção de compósitos com materiais sintéticos ou de base petroquímica, apesar de permitir obter produtos finais com excelentes propriedades mecânicas, tais como, resistência e flexibilidade, apresentam várias desvantagens, nomeadamente um grande impacto ambiental. Isto acontece porque os polímeros pelos quais são constituídos apresentam um elevado tempo de degradação no meio ambiente e a sua consequente acumulação em aterros sanitários representa um grave problema ambiental [18].

Deste modo, têm sido efetuadas muitas tentativas para procurar desenvolver compósitos com materiais de origem renovável e sustentável, que se apresentem competitivos de um ponto de vista funcional, em relação aos compósitos sintéticos comumente utilizados. A síntese de compósitos deste tipo promove uma redução da atual dependência de combustíveis fósseis e permite uma melhor gestão do fim de vida destes materiais, devido à sua natureza biodegradável [19], [20].

Esta dissertação procurou desenvolver e produzir, através de técnicas de produção química sustentáveis, biocompósitos a partir de fibras de origem vegetal e biopolímeros de origem biológica com propriedades mecânicas equivalentes às dos produtos sintéticos de origem petroquímica, para serem aplicados na indústria têxtil.

2.3.1 Constituição dos biocompósitos

Os compósitos são materiais constituídos por dois ou mais componentes distintos, com propriedades ou fases diferentes, que interagem sinergicamente, formando um novo material com propriedades distintas e, muitas vezes, superiores às dos componentes originais [19].

Por sua vez, os biocompósitos são materiais que combinam as propriedades dos compósitos com materiais biodegradáveis, biocompatíveis, de fonte renovável e vastamente disponíveis. A definição comumente aceita para biocompósitos define que, pelo menos um dos constituintes deve ser obtido a partir de materiais de origem biológica, tais como, fibras naturais ou biopolímeros [18], [19].

Estes materiais apresentam características bastante vantajosas, como baixa densidade, alta tenacidade e propriedades de resistência aceitáveis, apresentando-se, deste modo, como bons competidores para os compósitos sintéticos fabricados de forma tradicional.

Geralmente, estes biocompósitos são constituídos por uma matriz contínua (polímero) e um material robusto de reforço (normalmente, de natureza fibrosa) que pode ser, por exemplo, algodão, linho, cânhamo, fibras de madeira reciclada ou resíduos do papel, entre outros [19].

O material de reforço confere força e rigidez e são as suas características que influenciam, ultimamente, o comportamento/propriedades do produto final [19]. A seleção da fibra a utilizar depende do tipo de biocompósito que se pretende obter, entre os critérios mais comuns para a escolha do material de reforço apresentam-se a rigidez, a estabilidade térmica, a aderência à matriz e os custos de processamento [19]. A matriz tem o poder de manter o material/fibras juntas e confere ao biocompósito capacidade de proteger contra danos mecânicos. As matrizes podem ser polímeros de origem naturais (biopolímeros), como é o caso do amido, do quitosano e do colagénio ou polímeros de origem fóssil (são frequentemente usados polímeros termoplásticos como o polietileno, o polipropileno, o poliestireno e o cloreto de polivinilo) [19].

2.3.1.1 Biopolímeros

Os biopolímeros são uma categoria de materiais funcionais bastante interessantes e adequados a diversas aplicações. Provenientes de fontes naturais (matérias-primas renováveis ou microrganismos de vários tipos), o interesse por estes materiais aumentou significativamente, pois apresentam-se como potenciais substitutos dos mais comuns polímeros sintéticos [21].

Estes materiais são biocompatíveis, apresentam uma baixa pegada de carbono e são ecologicamente sustentáveis. Estudos demonstraram que os biopolímeros são capazes de se decompor 10 a 20 vezes mais rápido do que os polímeros sintéticos convencionais, sem produzir resíduos perigosos que comprometam o meio ambiente, evitando assim a acumulação de materiais fósseis em aterros [21], [22].

Na Tabela 2 encontram-se sumarizadas algumas das características dos biopolímeros utilizados na produção de biocompósitos desta dissertação.

Tabela 2. Propriedades dos biopolímeros colagénio e quitosano.

Biopolímeros	Estrutura	Fonte	Propriedades		
			Solubilidade	Biomédica	Estabilidade
Colagénio	3 cadeias polipeptídicas que se entrelaçam para formar uma estrutura helicoidal tripla (cada cadeia é composta por cerca de 1000 aminoácidos ou mais) [23], [24]	Proteína do corpo de vertebrados (pele, tendões, ossos, córneas, dentina, fibrocartilagem, grandes vasos, intestino, útero, derme, placenta) [24]	Insolúvel em água; solúvel em soluções com pH ácido [24]	Biodegradável, biocompatível, baixa toxicidade [24]	Pouca resistência mecânica, térmica e enzimática [24]
Quitosano	Polissacarídeo linear semi-cristalino composto pelas unidades estruturais glucosamina e N-acetilglucosamina unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ [25]	Desacetilação parcial da quitina [25]	Solúvel em meio ácido aquoso (ácido acético, ácido fórmico, ect.) [26],[27]; insolúvel em água, solventes orgânicos e bases [28]	Não tóxico, não imunogénico, não carcinogénico, biocompatibilidade, antimicrobiano, antibacteriano, antifúngico [26]	Baixa resistência mecânica e térmica [29]

2.3.1.1.1. Quitosano

O quitosano é um biopolímero cuja atividade biológica – propriedades antibacterianas e antifúngicas – encontra-se amplamente investigada e documentada. O quitosano é encontrado de forma natural apenas em certos fungos, sendo que a vasta maioria do quitosano utilizado é derivado do processo de desacetilação da quitina – $(C_8H_{13}O_5N)_n$ – um polissacarídeo natural extremamente abundante [30], [27]. A quitina é um dos principais componentes estruturais presentes nas carapaças e nos exosqueletos de crustáceos e de insetos [27], mas também pode ser encontrada em alguns cogumelos, nas paredes celulares de certas algas verdes e em leveduras [25]. A Figura 3 apresenta a estrutura química do quitosano e da quitina.

A quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza, a seguir à celulose. Apesar da sua vasta biodisponibilidade, a quitina apresenta uma aplicabilidade bastante reduzida, uma vez que é altamente hidrofóbica e é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em ácidos diluídos [26], [27].

Assim, uma das formas de solucionar este problema consiste na desacetilação parcial da quitina, que resulta no quitosano, um biopolímero solúvel em soluções ácidas [27]. O ácido acético é um dos solventes mais eficientes na dissolução de quitosano, sendo um dos mais utilizados atualmente para este efeito [31].

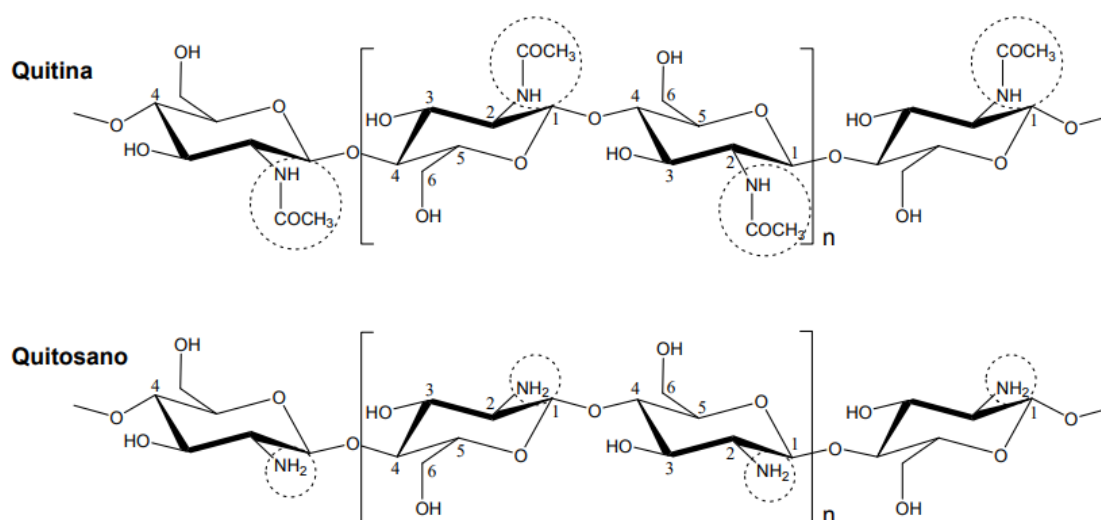


Figura 3. Estrutura química do quitosano e da quitina [9].

O quitosano apresenta excelentes propriedades biológicas, tais como a sua excelente biocompatibilidade, não toxicidade, biodegradabilidade, atividade hemostática e atividade antimicrobiana [27]. Deste modo, tem sido aplicado no domínio da biomedicina [32], na agricultura como fertilizante [33], nos alimentos como estabilizador e espessante [34] e no tratamento de águas como permutador de iões [35]. Para além disso, é bastante promissor na produção de biocompósitos que se apresentem como alternativas bastante interessantes para os seus homólogos sintéticos [29].

A celulose e o quitosano são dois biopolímeros com uma estrutura molecular semelhante – estrutura molecular linear de cadeia rígida altamente funcionalizada – contudo, apresentam propriedades e funcionalidades específicas que podem ser combinadas de forma útil para a obtenção de produtos com características bastante interessantes [30]. As propriedades mecânicas de reforço, hidrofobicidade, estruturação e baixa densidade tornam a celulose excelente para ser combinada com as propriedades do quitosano descritas previamente [30], [36].

Foram desenvolvidos, até à data, várias estruturas e formas de compósitos de celulose-quitosano, como esponjas [37], [38], aerogéis [39]–[41], hidrogéis e filmes [42], membranas [43] e fibras [44], [45].

2.3.1.1.2 Colagénio

O colagénio é uma proteína fibrosa encontrada em vários tecidos no corpo de organismos vivos, responsável pela integridade estrutural dos mesmos [46].

Considerado uma proteína biocompatível, biodegradável e com baixa toxicidade, os materiais produzidos com colagénio têm sido intensivamente estudados e aplicados em várias áreas, nomeadamente na engenharia de tecidos [24], [47], na medicina regenerativa [48], [49] e na área da cosmética [50]–[52]. Quando extraído e utilizado na indústria, as propriedades iniciais deste biopolímero são reduzidas, nomeadamente as propriedades mecânicas e químicas (resistência mecânica, elasticidade, estabilidade térmica e enzimática) [53]. De forma a contornar este problema, o colagénio, sendo bastante versátil e compatível, pode ser misturado/conjugado com outros biomateriais, como a celulose e o quitosano, que apresentam outras propriedades e, cuja interação, permitem o desenvolvimento de produtos com propriedades melhoradas [24].

Para além disto, os biopolímeros podem ser submetidos a um processo de reticulação para que estes apresentem um melhor desempenho e as suas possíveis aplicações sejam expandidas [53].

2.3.2 *Crosslinking*/processo de reticulação

Os biocompósitos desenvolvidos para aplicação têxtil devem apresentar uma elevada estabilidade e uma forte resistência mecânica para que consigam suportar lavagens e manipulações diárias. Deste modo, a modificação da estrutura química de biopolímeros, com o intuito de melhorar as suas propriedades iniciais ou mesmo conferir-lhes propriedades funcionais extra, é uma atividade vastamente pesquisada e explorada.

De todos os métodos utilizados para melhorar as propriedades dos biopolímeros, o método químico de *crosslinking* com agentes sintéticos é o mais comumente utilizado [24].

O *crosslinking*/processo de reticulação é um processo que envolve a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas dos polímeros e dos agentes de reticulação [28]. Este processo tem como objetivo a modificação de certas propriedades dos biopolímeros, para que estes apresentem uma maior estabilidade química e térmica, integridade estrutural, permeabilidade, entre outros [28].

Os agentes de reticulação são substâncias que contêm grupos funcionais reativos capazes de permitir a formação de novas ligações inter- ou intracadeias poliméricas [28]. Alguns dos agentes de reticulação mais utilizados atualmente são o formaldeído (FA) e o glutaraldeído (GA) [53]. A utilização de agentes sintéticos, como o FA e o GA, permitem que este processo seja relativamente simples, rápido e pouco dispendioso [24], contudo, estes agentes de reticulação apresentam uma elevada citotoxicidade, o que é incompatível com os princípios de sustentabilidade ambiental.

Assim, a procura por agentes de reticulação de origem natural e biocompatíveis que formem produtos reticulados estáveis foi crucial para promover práticas de síntese mais sustentáveis.

A genipina é um composto químico cristalino obtido do seu composto de origem, o geniposídeo, um dos principais princípios ativos presentes no fruto da *Gardenia Jasminoides Ellis*, representados na Figura 4 [54].

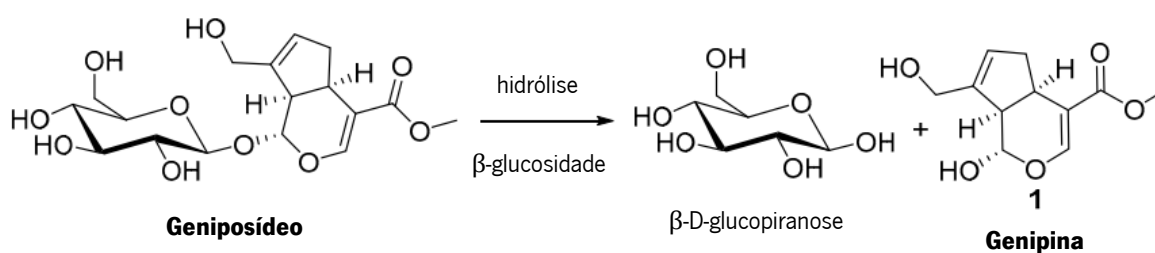


Figura 4. Representação da hidrólise do geniposídeo para produzir genipina, adaptada de [54].

Este composto natural ganhou uma atenção significativa devido à sua baixa toxicidade [54], biocompatibilidade e capacidade de atuar como agente *crosslinking*, quando reage com compostos que contenham grupos amina, como é o caso do quitosano e do colagénio [55]. A literatura reporta que a genipina é cerca de 5000-10000 menos citotóxica que o glutaraldeído [56].

Quando reage com os grupos amina presentes nos aminoácidos ou nas proteínas, é formado um pigmento azul [57], tornando possível monitorizar visualmente a reação de reticulação da genipina.

2.3.3 Propriedades dos biocompósitos e a sua aplicabilidade

Os biocompósitos apresentam propriedades interessantes de serem aplicadas em várias indústrias, listadas na Figura 5 [18], [20].

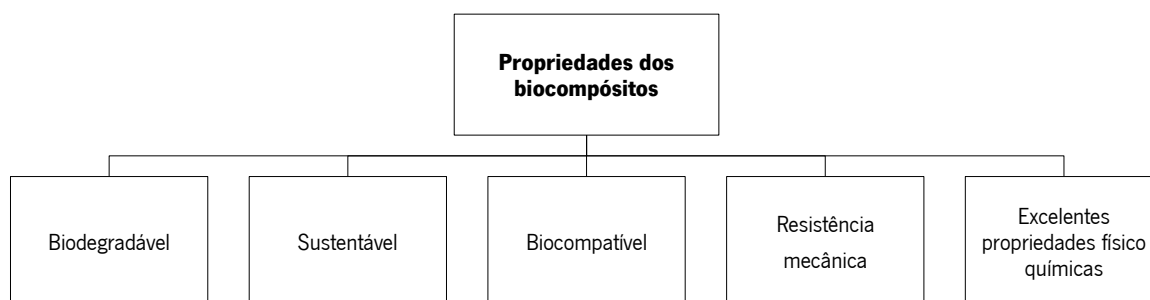


Figura 5. Diagrama esquemático das principais propriedades dos biocompósitos [18], [20].

A sua resistência mecânica, a grande disponibilidade das suas matérias-primas, as suas propriedades de biodegradabilidade e de biocompatibilidade, assim como os baixos custos envolvidos no seu processamento, são características bastante valiosas e fizeram aumentar a demanda pelo desenvolvimento de compósitos a partir de fibras naturais e de biopolímeros [18].

Os biocompósitos reforçados com fibras naturais podem ser aplicados em diferentes áreas nomeadamente, na indústria automóvel [58], na produção de embalagens [59], [60], na área medicinal [61], na construção [62], na produção de materiais isolantes [63], entre outros [18].

É certo que as propriedades mecânicas dos biocompósitos variam bastante tendo em conta a técnica de processamento utilizada e o tipo de fibras de reforço empregues na sua produção. Contudo, uma análise detalhada da literatura permite aferir que uma escolha correta de biopolímeros e de materiais de reforço, torna possível a obtenção de biocompósitos com excelentes propriedades mecânicas, tais como, elevada resistência à tração e flexibilidade. Estas características físicas são bastante interessantes para a indústria têxtil, pois podem permitir o desenvolvimento de produtos com uma excelente durabilidade e uma estrutura bastante resistente que, para além das suas propriedades mecânicas atraentes, permitem contribuir para o desenvolvimento de técnicas sustentáveis, que têm como principal objetivo a preservação do meio ambiente.

A utilização dos biopolímeros de celulose, colagénio e quitosano e da genipina como agente de reticulação na produção de diferentes compósitos para diferentes aplicações já foi reportada na literatura por diversos autores. Nanofibras de celulose, colagénio e genipina foram utilizados na área da engenharia de tecidos para produzir ligamentos/tendões artificiais [64]. Para além disto, foram produzidas esponjas de quitosano/seda reticulada com genipina para serem aplicadas na área da engenharia de cartilagem [65]. Num outro estudo, foram produzidos *scaffolds* de colagénio/quitosano reticulados com genipina para regeneração de cartilagem [66]. Ainda, foram desenvolvidos aerogéis com características superoleofóbicas para a separação de óleo/água, feito a partir de quitosano e celulose nanofibrilada, através de secagem pelo método de liofilização [67]. Pomari *et al.* estudaram o efeito da introdução de

nanocristais de celulose em hidrogéis de quitosano reticulados com genipina, para desenvolver um produto para futuras aplicações biomédicas que seja biocompatível, biodegradável e de baixa toxicidade [68]. Os nanocristais de celulose permitiram obter hidrogéis com maior resistência, demonstrando assim ser um promissor agente de reforço em estruturas deste tipo, para além de ser não tóxico [68].

Hage *et al.* produziram um biocompósito com propriedades de tenacidade, isolamento térmico e resistência à chama utilizando fibras de celulose provenientes de resíduos têxteis, quitosano e a hidróxido de alumínio. Estes obtiveram biocompósitos com valores de condutividade térmica entre 0,07 e 0,09 W/m °C e densidades entre 0,270 e 0,299 g/cm³ [69].

Na indústria têxtil, o quitosano já foi utilizado para introduzir características interessantes nos têxteis, nomeadamente propriedades antibacterianas, antiestáticas, controlo de odores e proteção UV [70]. Geralmente, a utilização deste biopolímero nesta indústria passa pela produção de fio através da mistura de fibras de quitosano e de algodão, como demonstra o estudo desenvolvido por Lam *et al.* [71].

Após uma análise aprofundada da literatura, pode-se afirmar que a utilização do quitosano e do colagénio como matriz polimérica e a celulose como fibra de reforço, bem como a utilização da genipina como agente de reticulação que permite a formação de novas ligações inter- ou intracadeias poliméricas, na preparação de materiais biocompósitos com propriedades de resistência mecânica e térmica, para aplicação em têxteis técnicos é algo inovador.

2.4 Aerogéis

Os aerogéis são materiais sólidos extremamente leves e porosos ($> 90\%$) com uma estrutura tridimensional de baixa densidade ($0,003\text{-}0,5 \text{ g/cm}^3$) e uma elevada área de superfície ($100\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$) [72], [73].

A sua estrutura única e propriedades mecânicas têm um potencial significativo para uma ampla gama de aplicações em diferentes áreas. A sua baixa condutividade térmica, a sua resistência à chama e humidade e a sua capacidade de isolamento térmico e acústico [74], fazem com que estes materiais sejam excelentes para aplicação em materiais de construção [75], [76], na refrigeração [77], na produção de embalagens de conservação de alimentos e de bebidas [78], [79], na indústria têxtil [80], entre outros. A sua elevada área superficial permite que sejam utilizados na remoção de contaminantes da água [81] e na separação de óleos [82], [83]. Para além disto, podem ser utilizados na produção de sensores [84], na medicina [85] e até mesmo em aplicações aeroespaciais [86].

Tendo em conta a composição e a natureza dos materiais utilizados na sua produção, os aerogéis podem dividir-se em três categorias: orgânicos, inorgânicos e híbridos (Figura 6) [84]–[87].

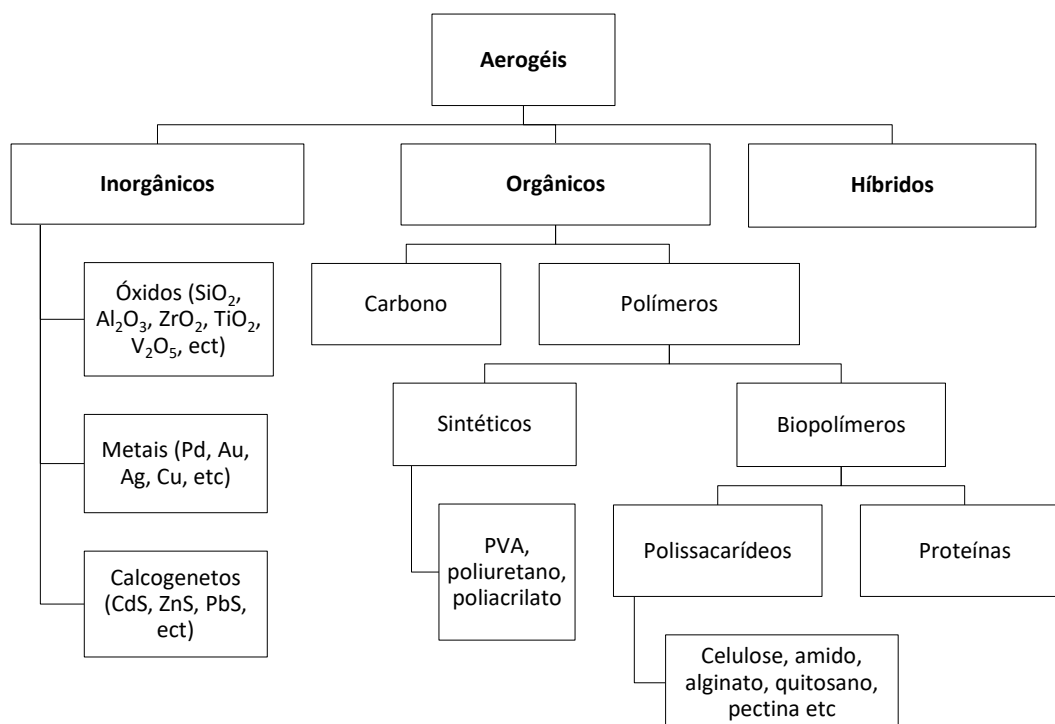


Figura 6. Classificação dos aerogéis de acordo com a sua composição [84]–[87].

Os aerogéis inorgânicos, nomeadamente os aerogéis de sílica, são a classe de aerogéis mais amplamente explorada [88]. Apesar das suas propriedades físicas e químicas serem bastante notáveis, estes aerogéis

são compostos por reagentes sintéticos potencialmente tóxicos e prejudiciais para o meio ambiente e para o ser humano.

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de reduzir o consumo de produtos sintéticos, tornou urgente o desenvolvimento de aerogéis com materiais mais sustentáveis e processos de síntese mais simples e ecológicos, que assentem nos princípios da química verde [85], [89].

Assim, procurou-se desenvolver aerogéis com polímeros de origem natural, como a celulose, que combinem a baixa densidade, a alta porosidade e a baixa condutividade térmica típicas destes materiais, com as propriedades já descritas deste biopolímero [73].

Os aerogéis de celulose são ultraleves, ecológicos e renováveis e tornaram-se um grande objeto de estudo por vários investigadores [73]. Contudo, estes apresentam algumas fragilidades em termos de propriedades mecânicas, tais como, a baixa resistência e a pouca tenacidade, o que acaba por limitar o seu potencial de aplicação [90]. De forma a contornar estes problemas, a combinação de diferentes compostos na preparação de aerogéis híbridos permite a obtenção de materiais com propriedades e funcionalidades aprimoradas [84]. Geralmente, são compostos por uma matriz inorgânica combinada com polímeros orgânicos ou outros materiais, que são introduzidos no processo “sol-gel” e apresentam-se como o objeto de estudo desta dissertação.

2.4.1 Produção de aerogéis

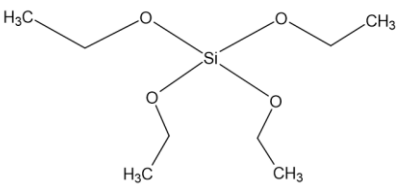
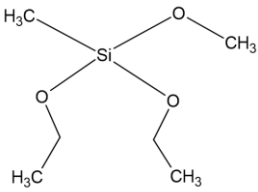
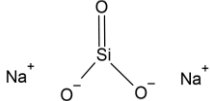
2.4.1.1 Composição

De modo a produzir um aerogel é necessário um precursor, um catalisador (ácido ou base) e um agente hidrolisante.

O precursor é o material de partida para o processo “sol-gel” e influencia a composição, a estrutura tridimensional e as propriedades do produto final.

Os precursores de sílica são os mais frequentemente usados para a produção de aerogéis. Assim, a maioria dos trabalhos experimentais utilizam compostos alcóxidos, como é o caso do Tetrametoxisilano (TMOS), do Trietoxisilano (TriEOS), do Tetraetoxisilano (TEOS) e do Metiltrimetoxisilano (MTMS) [91]. Alguns investigadores focaram-se no desenvolvimento de aerogéis de sílica utilizando sais de silicato relativamente baratos, ao invés dos típicos alcóxidos, como é o caso do silicato de sódio [92]. A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de precursores de sílica mais utilizados e a sua estrutura química.

Tabela 3. Exemplos de precursores de sílica utilizados na produção de aerogéis de sílica.

Precursor	Abreviação	Estrutura
Tetraetoxissilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	TEOS	
Metiltrimetoxissilano $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$	MTMS	
Silicato de sódio Na_2SiO_3	SS	

2.4.1.2 Etapas de produção

O método geralmente aceite para a produção de aerogéis inclui os seguintes passos: (i) preparação da solução inicial, (ii) gelificação, (iii) envelhecimento do gel/troca de solvente (opcional) e (iv) secagem. A esquematização deste processo encontra-se ilustrada na Figura 7.

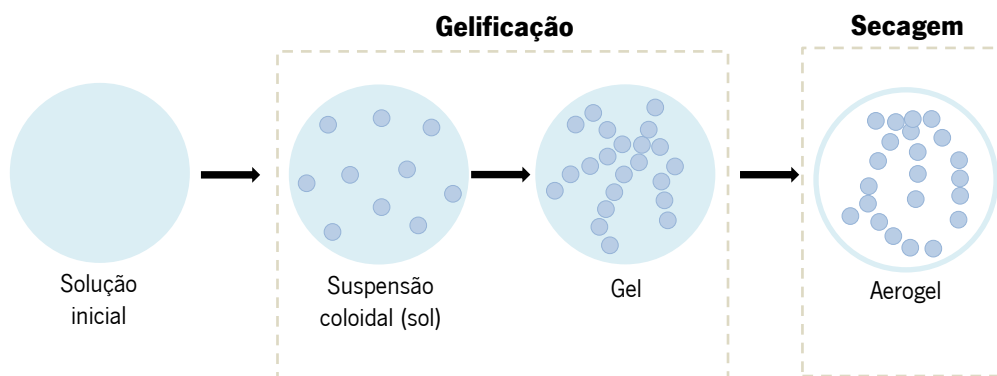


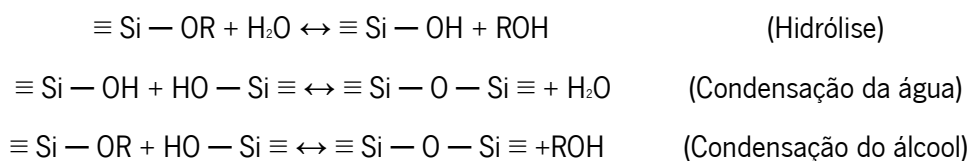
Figura 7. Esquema representativo do processo de síntese de aerogéis.

2.4.1.2.1 Processo sol-gel

A gelificação é a etapa mais crucial na produção de aerogéis, pois é responsável pela obtenção da estrutura porosa dos aerogéis e, deste modo, define a morfologia final dos aerogéis [73].

O processo “sol-gel” é definido pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como um “Processo através do qual uma rede é formada a partir de uma solução, onde ocorre uma mudança progressiva do(s) precursor(es) líquido(s) para um sol, para um gel e por fim, na maioria dos casos, para uma rede seca” [93]. Assim, o processo “sol-gel” inicia-se com um meio líquido homogêneo onde se forma uma suspensão coloidal (sol) que é transformada num gel sólido por meio de um processo de gelificação controlado. Ao longo deste processo, para os aerogéis inorgânicos, a formação das partículas de sol na solução precursora acontece devido às reações de hidrólise e policondensação dos precursores de sílica na presença de um catalisador [80], [94]. Para os aerogéis orgânicos com biopolímeros, a gelificação ocorre devido à agregação da suspensão coloidal [80], [94].

No Esquema 1, é apresentada a reação química “sol-gel” para precursores de sílica, onde a hidrólise e a condensação ocorrem de forma paralela.



Esquema 1. Reações químicas no processo “sol-gel” para precursores de sílica [91].

2.4.1.2.2 Envelhecimento do gel e troca de solvente

O processo de envelhecimento do aerogel e a troca de solvente são duas etapas adicionais que permitem o fortalecimento do gel, para que, durante a etapa de secagem à pressão ambiente, o encolhimento e o risco do colapso dos poros seja menor [95]. Assim, o processo de envelhecimento refere-se ao envelhecimento do gel na sua solução original durante um certo período para, posteriormente, se realizar a etapa de secagem. Um estudo feito por Iswar *et al.* demonstrou o efeito da etapa de envelhecimento na preservação da estrutura porosa de um aerogel de sílica (TEOS) durante o processo de secagem à pressão ambiente. Estes avaliaram diferentes tempos de envelhecimento (de 2 até 24 horas) a diferentes temperaturas (55, 65 e 75 °C) de um gel na sua solução original e concluíram que a densidade dos aerogéis de sílica diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento (para todas as temperaturas estudadas) [95].

A troca de solvente envolve a substituição do solvente inicial por outro que apresente uma taxa de evaporação maior, como é o caso do etanol e da acetona, para que no processo de secagem o efeito das forças capilares seja menor e, como tal, seja preservada a estrutura tridimensional porosa do aerogel [96].

2.4.1.2.3 Etapa de secagem

Após o processo “sol-gel”, tem-se uma matriz sólida tridimensional que se encontra suspensa num solvente. Este produto é submetido a uma secagem, onde será removido o solvente líquido, de modo a obter-se uma estrutura sólida altamente porosa – aerogel [88]. A eliminação do solvente deve ser feita de modo a não provocar o colapso dos poros e sem danificar de forma drástica a rede estrutural [86]. O processo de secagem é bastante delicado e complexo uma vez que a estrutura é bastante frágil e pode ser feito usando o método de secagem supercrítica, liofilização e pressão ambiente [97]. O método de secagem resulta em materiais com classificações diferentes: aerogéis, criogéis e xerogéis, respetivamente [87]. Contudo, para simplificação, o nome “aerogel” é usado como uma designação genérica para descrever tanto criogéis como xerogéis [98].

A secagem supercrítica envolve o uso de um fluido supercrítico, como é o caso do CO₂, que irá penetrar nas partículas do aerogel e dissolver o solvente líquido presente no gel. Posteriormente, o solvente é submetido a altas pressões e temperaturas, até atingir um estado supercrítico, onde será possível removê-lo sem colocar em causa a integridade da estrutura porosa tridimensional. Como não existe a interface líquido-vapor, este método evita a ação de forças capilares e, como tal, conserva a estrutura e a porosidade do gel [88], [94], [97].

Outro método de secagem onde a interface líquido-vapor não existe e, portanto, a ação de forças capilares é evitada, é a liofilização/ *freeze-drying* [88]. Nesta técnica de secagem, o gel húmido é congelado a temperaturas abaixo da temperatura de congelação do solvente para que, em seguida, este seja eliminado por sublimação a baixas pressões (o solvente passa para o estado gasoso no vácuo e a sua remoção não compromete a estrutura do aerogel) [94], [97], [99].

Na secagem à pressão ambiente, a tensão superficial entre o líquido e o vapor não pode ser evitada [88]. Neste processo, o solvente líquido evapora lentamente, deixando para trás um material sólido extremamente poroso. Este processo é feito à pressão ambiente e com temperaturas que podem variar entre a temperatura ambiente e os 200 °C [99]. Quando a secagem é realizada à pressão ambiente e não existe modificação da superfície ou troca de solvente, os géis encolhem até cerca de 1/8 do seu volume inicial devido ao colapso dos poros [97]. Assim, a secagem feita por este método requer muitas

vezes uma longa troca de solventes, de modo a reduzir a ação das forças capilares na nanoestrutura, ou de uma modificação da superfície com o intuito de reforçar a estrutura. O processo de modificação da superfície pode ser realizado com recurso a agentes de sililação ou co-precusores (processo detalhado no tópico 2.4.1.2.4) [94], [97].

Os métodos de secagem acima descritos apresentam vantagens e limitações e a sua comparação direta é difícil de precisar, uma vez que os diferentes artigos de produção de aerogéis utilizam diferentes tipos de precursores, diferentes condições de gelificação e diferentes tempos de envelhecimento.

Contudo, é notório que o método mais vantajoso de ser explorado é a secagem à pressão ambiente, uma vez que é um processo mais simples e apresenta baixos custos. Para além disso, não necessita da utilização de equipamentos potencialmente perigosos, como equipamentos de altas pressões.

Assim, nesta dissertação decidiu-se explorar a utilização deste método de secagem na produção dos compósitos constituídos unicamente por celulose (aerogéis), uma vez que esta técnica permite garantir uma maior sustentabilidade do processo produtivo destes materiais.

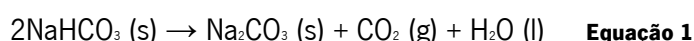
2.4.1.2.4 Modificação da superfície dos géis

Existem dois métodos para a modificação da superfície dos géis [94], [97]:

- a)** Método com co-precusores: o agente modificador de superfície é adicionado à solução antes do processo de gelificação. Este agente tem pelo menos um grupo orgânico ligado ao átomo de sílica central (organosilanos), como é o caso do MTMS, do Etiltriatoxisilano (ETES), do Trimetiletoxisilano (TMES), do Dimetilclorosilano (DMCS), do Dimetildiclorosilano (DMDC), entre outros.
- b)** Método de derivatização da superfície: é obtido o gel e, posteriormente, este é submetido a várias trocas de solvente e a um banho que contém um agente de sililação que atua como modificador de superfície. Estes introduzem grupos silano que reagem com os grupos hidroxilo presentes na superfície do gel, formando ligações covalentes que modificam as propriedades superficiais do aerogel. Tipicamente, estes agentes tornam a superfície dos aerogéis hidrofóbicas. O Trimetilclorosilano (TMCS), o Hexametildisilazano (HMDZ) e o Hexametildisiloxano (HMDSO) são alguns exemplos de agentes de sililação.

2.4.2 Agentes de expansão

A utilização de agentes de expansão pode ser bastante interessante na produção de compósitos. Estes permitem aumentar a estrutura porosa e, em alguns casos, melhorar as propriedades de isolamento térmico dos materiais [100]. O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é um dos agentes de expansão mais comumente utilizados, pois apresenta um baixo custo, é fácil de se obter e é ecológico [101]. Quando aquecido, o bicarbonato de sódio decompõe-se e produz dióxido de carbono (CO_2) e água, como demonstra a Equação 1 [102]:



A libertação do CO_2 permite a criação de bolhas e, como tal, expande o material e permite obter estruturas porosas [101]. Um estudo realizado por Fauzi *et al.* avaliou o efeito do uso do bicarbonato de sódio como agente de expansão na produção de uma esponja de epóxi [102]. Estes analisaram que a adição de bicarbonato permitiu produzir esponjas com uma maior porosidade e maior resistência à compressão [102].

Para além disto, a introdução de bicarbonato de sódio na produção de aerogéis de celulose pode melhorar a resistência à chama destes materiais. Farooq *et al.* produziram aerogéis a partir de nanofibras de celulose incorporados com bicarbonato de sódio. A presença deste componente não afetou a condutividade térmica das estruturas finais, mas aumentou a sua resistência à chama [103].

2.4.3 Aplicações dos aerogéis na indústria têxtil

O isolamento térmico e acústico, as propriedades de hidrofobicidade e a resistência à chama apresentam-se como propriedades bastante úteis e com enorme potencial de aplicabilidade na indústria têxtil. Deste modo, na Tabela 4, encontra-se uma análise detalhada à literatura de modo a avaliar os processos/métodos de secagem que são atualmente utilizados na produção de aerogéis de celulose que apresentem as propriedades descritas previamente, bem como os materiais escolhidos para a sua síntese (precursores) e as suas características mecânicas (densidade, porosidade e condutividade térmica).

Tabela 4. Exemplos de aerogéis produzidos com celulose e o seu potencial de aplicação.

Aplicação	Descrição	Método de secagem ¹	Precursor	Caraterísticas mecânicas			Referência
				Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Condutividade térmica (W/m °C)	
Isolamento térmico, hidrofobicidade e flexibilidade	Os aerogéis de sílica são demasiado frágeis e o seu manuseamento provoca danos na estrutura. A adição de nanofibras de celulose (abundantes na natureza e com excelentes propriedades mecânicas) permitiu combater este problema e produzir um aerogel com boa flexibilidade e superhidrofóbico.	SSC	MTMS	0,020	-	0,015	[104]
Isolamento térmico	Foi utilizado algodão como matriz para melhorar a flexibilidade do aerogel de sílica. As fibras de algodão foram incorporadas no processo “sol-gel”.	SPA	SS	0,13	-	0,017	[105]
Isolamento térmico e acústico e regulação da humidade	Aerogéis de sílica reforçados com fibras algodão obtidas a partir de resíduos da indústria têxtil. Para que a estrutura final fosse hidrofóbica, estes adicionaram como co-precursor isoBTES (Isobutiltrietoxisilano) e realizaram uma etapa de sililação com HMDZ.	SPA	TEOS (co-precursor isoBTES)	-	-	0,021	[106]
Isolamento sonoro	Aerogéis de sílica reforçados com fibras de celulose provenientes de resíduos de papel.	FD	MTMS	0,15	-	0,041	[107]

¹SSC – Secagem supercrítica; SPA – Secagem à pressão ambiente; FD – *Freeze-drying*/liofilização

Isolamento térmico e hidrofobicidade	Aerogel a partir de nanofibras de celulose impregnados com partículas de sílica. Este foi preparado imergindo o aerogel de celulose numa solução de sílica com diferentes concentrações do precursor TEOS. Após o processo de gelificação, procedeu-se ao envelhecimento da superfície usando TMCS.	SPA	TEOS	0,067-0,16	91,6-96,5	-	[108]
Isolamento térmico	Aerogéis de sílica reforçados com fibras de celulose utilizando como precursor TEOS. Fez-se uma etapa extra de hidrofobização mergulhando o aerogel num banho com um agente de sililação (HMDZ).	SSC/SPA	TEOS	0,11-0,13	-	0,015-0,018	[109]
Hidrofobicidade	Aerogel altamente poroso produzido a partir de <i>whiskers</i> de celulose e sílica através do método de co-precursor. Os <i>whiskers</i> de celulose apresentam uma estrutura rígida e são geralmente extraídos da celulose nativa através da hidrólise utilizando uma solução aquosa de um ácido inorgânico, como o ácido sulfúrico. Estes foram dispersos numa solução alcalina que, posteriormente, foi adicionada a uma solução que continha o precursor de sílica TEOS. Em seguida, fizeram uma troca de solvente utilizando hexano e modificaram a superfície através do agente de sililação TMCS.	SPA	TEOS	0,14-0,15	-	0,035-0,039	[110]

A substituição de materiais de base petroquímica por produtos recicláveis e de origem natural tem sido cada vez mais explorada, bem como a procura de novas técnicas de processamento mais verdes e sustentáveis. A indústria têxtil, como uma das indústrias mais relevantes do mundo, tem-se confrontado com os movimentos de consciencialização ambiental e, de modo a diminuir a sua pegada ecológica, tem procurado abordagens e processos mais sustentáveis para a obtenção de diversos materiais [111]. A baixa densidade, a alta porosidade e a baixa condutividade térmica dos aerogéis são propriedades desejáveis de serem aplicadas na indústria têxtil [80]. Assim, o desenvolvimento de aerogéis a partir de celulose alinha-se com os princípios da química verde e apresenta-se como uma abordagem sustentável, eficiente e económica.

Em suma, os aerogéis de sílica reforçados com celulose apresentam-se como uma nova geração de aerogéis híbridos que combinam as propriedades características da celulose, como a biocompatibilidade e biodegradabilidade, com as propriedades convencionais dos aerogéis de sílica [108]. Contudo, algumas das técnicas de síntese reportadas na literatura apresentam desvantagens, tais como, etapas de secagem dispendiosas que necessitam de equipamentos potencialmente perigosos, inúmeras etapas de trocas de solvente, utilização de reagentes tóxicos, entre outros.

Um dos objetivos desta dissertação consiste no desenvolvimento de aerogéis sustentáveis para aplicação têxtil a partir de materiais renováveis e de origem natural, que minimizem ou eliminem o uso de substâncias tóxicas e a produção de resíduos perigosos, através de um processo de síntese mais simples e que gere menos resíduos.

Deste modo, foi definida uma estratégia de produção simples e eficiente, para a produção de aerogéis, utilizando reagentes mais baratos e acessíveis, como é o caso de precursores de sais de silicato e, como fonte de celulose, algodão 100% reciclado a partir de resíduos têxteis. A etapa final de produção culmina na etapa de secagem, que será realizada à pressão ambiente que, como já referido anteriormente, apresenta-se como a opção mais viável e apropriada para a produção em larga escala, uma vez que consiste numa técnica simples e que apresenta custos operacionais mais baixos.

Assim, a valorização de resíduos têxteis e a escolha criteriosa de métodos de produção eficientes e simples, apresentam-se como um avanço significativo no desenvolvimento de materiais sustentáveis com vastas possibilidades de aplicação.

3. MATERIAIS & MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se descritos os materiais e as metodologias utilizados para cumprir os objetivos propostos, assim, é feita uma identificação dos reagentes/materiais utilizados e, posteriormente, faz-se uma descrição detalhada dos métodos utilizados para desenvolver os biocompósitos e os aerogéis. Em seguida, encontram-se descritas as técnicas de caracterização físico-químicas e mecânicas das estruturas obtidas, bem como os equipamentos utilizados para este efeito. Para além disto, é apresentada a nomenclatura utilizada para descrever os compósitos sintetizados.

Na produção dos biocompósitos, utilizaram-se dois procedimentos diferentes, um para produzir biocompósitos de celulose/quitosano e outro para produzir biocompósitos de celulose/quitosano/colagénio. Nestes dois procedimentos, as variáveis estudadas foram a quantidade adicionada de biopolímeros e do agente de reticulação nas diferentes formulações.

Na síntese de aerogéis, realizaram-se três procedimentos diferentes, nos quais se estudou diferentes variáveis e qual o seu efeito nas propriedades nas estruturas obtidas. Assim, avaliaram-se diferentes parâmetros, tais como, temperatura de secagem, percentagem mássica de algodão no compósito final, efeito de uma etapa de troca de solvente, diferentes precursores e, por fim, avaliou-se o impacto da adição de um agente expensor. No caso dos aerogéis, determinaram-se as condições ótimas de processamento, de modo a realizar-se um *scale up* do processo para, finalmente, proceder-se à incorporação destas estruturas num substrato têxtil através da técnica de laminação.

No caso dos biocompósitos, os ensaios realizados foram singulares, não havendo réplicas das amostras, uma vez que o trabalho se encontrava num estado inicial de desenvolvimento. No caso dos aerogéis, todos os ensaios foram efetuados em triplicado.

3.1 Materiais & Reagentes

Tanto para a produção dos biocompósitos como dos aerogéis, foi utilizado como material de reforço o algodão. Esta matéria-prima foi obtida a partir de uma malha crua 100% algodão, utilizando processos mecânicos de trituração de tecidos. Este processo iniciou-se utilizando o equipamento *StarCut Cutting System* que permite cortar a malha para obter substratos têxteis de menores e, em seguida, fez-se a desfibrilação através de cinco módulos de desfibrilação para a obtenção de fibra de algodão reciclada, através do equipamento *Cadette Waste Pulling Machine*.

Para a obtenção dos biocompósitos utilizou-se algodão 100% reciclado, água destilada, ácido acético glacial (CH_3COOH , $\geq 99,7\%$, *Fisher Scientific*), colagénio (colagénio bovino hidrolisado proveniente de resíduos da indústria alimentar, disponibilizado pelo Projeto Integrado be@t), quitosano (*ChitoClear* cg1600), genipina ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$, 98%, *BLDpharm*), cloreto de sódio (NaCl , $\geq 99,5\%$, *Honeywell*), cloreto de potássio (KCl , *Panreac*), hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4 , *Sigma-Aldrich*) e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , $\geq 99,5\%$, *Sigma-Aldrich*).

Por sua vez, para a produção dos aerogéis utilizou-se algodão 100% reciclado, água destilada, ácido acético glacial (CH_3COOH , $\geq 99,7\%$, *Fisher Scientific*), TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 97%, *TCI*), MTMS ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$, 97%, *Thermo Scientific*), etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, *Carlo Erba*), silicato de sódio (Na_2SiO_3 , *Sigma-Aldrich*), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , *Margão*) e hidróxido de amónio (NH_4OH , amoníaco em solução 32%, *Merck*).

3.2 Nomenclatura

Relativamente à nomenclatura utilizada, para uma interpretação mais simples, utilizou-se a sigla BC para se referir aos biocompósitos de celulose, seguido de Q para o caso dos biocompósitos produzidos unicamente por celulose e quitosano ou Q/C para os biocompósitos produzidos com celulose e os dois polímeros de estudo, quitosano e colagénio.

Para os compósitos produzidos unicamente por celulose (aerogéis), a nomenclatura utilizada para o Procedimento 1 inicia-se com o número 50 ou 80, tendo em conta a temperatura de secagem do aerogel e, em seguida, a letra S, para os aerogéis não submetidos a um processo de troca de solvente, ou C, para os aerogéis submetidos a um processo de troca de solvente. Para o Procedimento 2, utilizou-se primeiramente a sigla 1 M, 2 M ou 3 M dependendo da concentração da solução de silicato de sódio utilizada, seguido de 2%, 3% ou 6%, que representam a percentagem mássica de algodão no aerogel final. Por exemplo, 1M_2% significa que foi utilizada uma solução de silicato de sódio de 1 M e o aerogel final apresenta uma percentagem mássica de algodão de 2%. Para o Procedimento 3, a primeira sigla 1%, 2% ou 4% representa a percentagem mássica de bicarbonato de sódio no compósito final, a seguinte sigla 1 M, 2 M e 3 M representa a concentração da solução de silicato de sódio utilizada e a última sigla, 3% ou 6%, representa a percentagem mássica de algodão no compósito. Por exemplo, o aerogel 4%_1M_6% apresenta uma percentagem de bicarbonato de sódio no compósito final de 4%, foi utilizada uma solução de silicato de sódio de 1 M e contém uma percentagem mássica de algodão de 6%.

Para todas as amostras, o número final presente na nomenclatura refere-se ao número do ensaio.

3.3 Métodos de obtenção dos biocompósitos

3.3.1 Procedimento 1 - biocompósito celulose/quitosano

Inicialmente, o quitosano foi dissolvido em 20 mL de uma solução de ácido acético de 1% (v/v). Esta solução foi mantida em agitação até o biopolímero estar bem dissolvido. Num molde, adicionou-se o material de reforço (1 g de algodão 100% reciclado) e a solução de quitosano preparada previamente. Paralelamente, dissolveu-se uma certa quantidade de genipina em 4 mL de uma solução de ácido acético de 1% (v/v). Esta preparação foi sonicada usando o equipamento *SonoSwiss PRESET SW3H* durante 5 min e, em seguida, foi adicionada à mistura de quitosano+algodão. Misturou-se manualmente a solução obtida (quitosano+algodão+genipina) e deixou-se repousar durante 1 h à temperatura ambiente. A secagem do biocompósito celulose/quitosano foi realizada a 80 °C numa placa de Petri utilizando o equipamento *W. Mathis AG* (CH-8155), representado na Figura 8. A variável de estudo do Procedimento 1 consistiu na quantidade do biopolímero e do agente de reticulação adicionada aos biocompósitos produzidos. Estes valores encontram-se detalhados na Tabela 5.



Figura 8. *W. MATHIS AG* (CH-8155).

Tabela 5. Quantidade de quitosano e de genipina utilizados na produção de biocompósitos celulose/quitosano.

Nomenclatura	Razão molar	$m_{\text{quitosano}}$ (g)	m_{genipina} (g)
	(quitosano:genipina)		
BC_Q_1	10:1	0,200	0,0290
BC_Q_2	8:1	0,0250	0,00440
BC_Q_3	8:1	0,0855	0,0150
BC_Q_4	8:1	0,0456	0,00800

A quantidade de quitosano e de genipina adicionada teve por base uma razão molar definida no estudo levado a cabo por Pomari *et al.*, onde foram produzidos hidrogéis a partir de nanocristais de celulose, quitosano e genipina [68].

3.3.2 Procedimento 2 - biocompósito celulose/quitosano/colagénio

A síntese dos biocompósitos celulose/quitosano/colagénio foi realizada seguindo os passos do Procedimento 1, com a exceção da adição de uma certa quantidade do biopolímero colagénio à solução de quitosano e ácido acético 1% (v/v). Para este método, fixou-se a quantidade do agente de reticulação em 1 mg. Este agente foi dissolvido numa Solução Tampão de Fosfato (PBS, pH 7,4), tendo em conta o estudo realizado por Mathew *et al.*, onde foram produzidas redes fibrosas biocompatíveis de celulose e colagénio, utilizando como reticulador a genipina, para a produção de ligamentos/tendões artificiais [64]. A preparação da solução PBS encontra-se detalhada no Anexo 1. A variável de estudo do Procedimento 2 consistiu na quantidade adicionada de cada biopolímero na preparação dos biocompósitos, que se encontra detalhada na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidade de quitosano e de colagénio utilizados na produção de biocompósitos celulose/quitosano/colagénio.

Nomenclatura	Razão molar	m _{quitosano} (g)	m _{colagénio} (g)
	(colagénio:quitosano)		
BC_Q/C_1	9:1	0,0140	0,126
BC_Q/C_2	3:1	0,0140	0,0420
BC_Q/C_3	1:1	0,0140	0,014
BC_Q/C_4	9:1	0,142	1,28
BC_Q/C_5	3:1	0,142	0,426
BC_Q/C_6	1:1	0,142	0,142

3.4 Métodos de obtenção dos aerogéis

3.4.1 Procedimento 1 – aerogel de celulose com TEOS/MTMS

Conforme a metodologia adaptada de Linhares *et al.*, produziram-se aerogéis utilizando TEOS como precursor, MTMS como co-precursor e ácido acético e hidróxido de amónio como catalisadores das reações sol-gel [106]. Assim, preparou-se uma solução inicial que contém TEOS, MTMS, EtOH, H₂O e

CH₃COOH. Esta mistura foi deixada a hidrolisar durante 22 h à temperatura ambiente. Posteriormente, preparou-se uma solução de 1 M de hidróxido de amónio e adicionou-se à solução anterior enquanto se encontrava em agitação. Colocou-se o algodão nos moldes e verteu-se a solução precursora preparada previamente. As quantidades dos reagentes encontram-se detalhadas na Tabela 7. Deixou-se a mistura envelhecer no molde à temperatura ambiente até se formar um gel (1 h). Paralelamente, produziram-se aerogéis que, após o processo de gelificação, foram submetidos a uma troca de solvente com EtOH durante uma 1 h. Por fim, a etapa de secagem foi realizada utilizando o equipamento *W. Mathis AG* (CH8155) (Figura 8) a uma temperatura de 50 °C ou de 80 °C.

Para o Procedimento 1 foi avaliada a influência da temperatura de secagem e de uma etapa de troca de solvente.

Tabela 7. Percentagem de algodão e volume dos reagentes utilizados nos ensaios para o Procedimento 1.

Algodão (%)	Volume (mL)					
	Água	Etanol	TEOS	MTMS	Ácido acético	Hidróxido de amónia (1 M)
2	18,5	2,50	45,5	18,0	0,274	0,360

3.4.2 Procedimento 2 – aerogel de celulose com silicato de sódio

No Procedimento 2, procurou-se substituir o precursor utilizado previamente por um mais barato, eficiente e ecológico, como são o caso dos precursores de sais de silicato [98]. Deste modo, prepararam-se soluções com diferentes concentrações de silicato de sódio (1 M, 2 M e 3 M) e decidiu-se variar a percentagem de algodão no compósito final (2%, 3% e 6%), para averiguar a sua influência nas propriedades finais. Na Tabela 8 apresentam-se detalhadas as quantidades de cada reagente utilizado. Neste método, manteve-se o tempo de gelificação (1 h), não se efetuou troca de solvente e a etapa de secagem foi realizada a uma só temperatura (50 °C).

Tabela 8. Percentagem de algodão e volume dos reagentes utilizados nos ensaios para o Procedimento 2.

Algodão (%)	Volume (mL)			
	Água	Etanol	Solução de silicato de sódio	Ácido acético
2	40,0	30,0	10,0	0,200
3	25,0	18,8	6,25	0,125
6	12,5	9,40	3,10	0,00600

As diferentes variáveis estudadas pelo Procedimento 2 encontram-se detalhadas na Tabela 9.

Tabela 9. Valores das diferentes condições experimentais estudadas para o Procedimento 2.

	Limite inferior	Limite intermédio	Limite superior
Percentagem mássica de algodão (%)	2	3	6
Concentração da solução de silicato de sódio (M)	1	2	3

3.4.3 Procedimento 3 – aerogel de celulose com silicato de sódio e um agente de expansão

Neste procedimento, pretendeu-se avaliar o efeito da adição de um agente de expansão nas propriedades físicas do aerogel. Os aerogéis foram preparados seguindo o Procedimento 2, com a adição de uma certa quantidade de bicarbonato de sódio à solução inicial. Para além disto, a etapa de secagem foi realizada a uma temperatura de 80 °C, para que a reação de decomposição do NaHCO_3 (descrita na Equação 1) se desencadeie, como sugere o estudo realizado por Fauzi *et al.* [102].

Para o Procedimento 3, foram avaliadas três variáveis de estudo que se encontram detalhadas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores das diferentes condições experimentais estudadas para o Procedimento 3.

	Limite inferior	Limite intermédio	Limite superior
Percentagem mássica de algodão (%)	3	-	6
Concentração da solução de silicato de sódio (M)	1	2	3
Percentagem mássica de NaHCO_3 (%)	1	2	4

3.5 Técnicas de caracterização das estruturas obtidas

Avaliou-se as características mecânicas e as propriedades físico-químicas, tanto dos biocompósitos como dos aerogéis, através de diversas técnicas de caracterização, nomeadamente dimensionamento das amostras, densidade, porosidade, condutividade térmica, ângulo de contacto, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR), resistência mecânica e resistência à lavagem. Em seguida apresentam-se detalhadas as técnicas de caracterização utilizadas.

3.5.1 Dimensionamento

A massa (g) das estruturas foi obtida utilizando uma balança digital (*A&D Company FZ-3000i*) e as dimensões das amostras foram medidas com recurso a um paquímetro (*VITO Digital Caliper*), representado na Figura 9.



Figura 9. Paquímetro.

Para determinar a espessura da amostra, L_x (m), fizeram-se 5 medições em diferentes sítios da mesma, uma vez que estas apresentam uma estrutura irregular. O valor da espessura resulta de uma média destes diferentes valores. O volume da amostra, V , é calculado através da multiplicação da espessura da amostra pela sua área.

3.5.2 Densidade

A determinação da densidade dos aerogéis é fundamental, pois este parâmetro influencia diretamente as propriedades físicas e mecânicas das estruturas finais, tais como a porosidade, a condutividade térmica e a tenacidade. Deste modo, a sua otimização pode permitir obter propriedades específicas nos aerogéis com diferentes potenciais de aplicabilidade, tais como isolamento térmico e acústico.

Assim, a densidade aparente do aerogel, ρ_a (g/cm³), é calculada através da Equação 2 [112]:

$$\rho_a = \frac{m_{aerogel}}{v_{aerogel}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,

$m_{aerogel}$ (g) corresponde à massa do aerogel;

$v_{aerogel}$ (cm³) corresponde ao volume do aerogel.

3.5.3 Porosidade

Na síntese de aerogéis, uma das características mais avaliadas e exploradas é a alta porosidade destas estruturas. Este traço característico dos aerogéis apresenta um enorme potencial de aplicação nas mais diversas áreas e a sua determinação assume uma grande relevância na investigação científica destes materiais.

Assim, a porosidade dos aerogéis, ϕ (%), é calculada através da Equação 3 [112]:

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

Onde,

ρ_a é a densidade aparente do aerogel calculada através da Equação 2;

$\rho_{esqueleto}$ (g/cm³) corresponde à densidade do esqueleto do aerogel e é calculada através da Equação 4 [112]:

$$\rho_{esqueleto} = \frac{1}{\sum \frac{x_{reagente}}{\rho_{reagente}}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

$x_{reagente}$ corresponde à fração mássica dos reagentes presentes na solução inicial;

$\rho_{reagente}$ (g/cm³) corresponde à massa volúmica dos reagentes presentes na solução inicial.

3.5.4 Condutividade térmica

A determinação da condutividade térmica dos compósitos é bastante relevante, uma vez que se refere à capacidade de conduzir o calor através da sua superfície e, assim, permite avaliar as propriedades de isolamento térmico das estruturas [98].

Para determinar a condutividade térmica utilizou-se uma câmara térmica (*F//i*) para medir a temperatura de superfície da amostra quando colocada em cima de uma placa de aquecimento (*CAT*) com uma temperatura fixa. Esta estrutura é visualizada na Figura 10. A temperatura da superfície dos compósitos foi registada de 20 em 20 s durante 2 min.

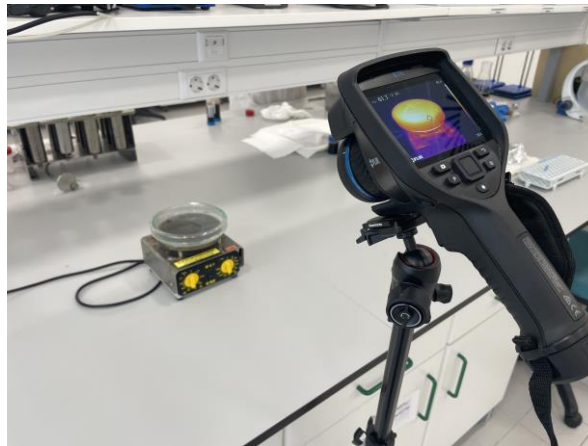


Figura 10. Estrutura da câmara térmica e da placa de aquecimento para medir a temperatura de superfície das amostras.

Na Figura 11 é possível observar o ecrã da câmara térmica que indica a temperatura inicial da placa (88,8 °C) e, posteriormente, a temperatura de superfície de uma das amostras (amostra 50_S_3) em estudo ao fim de 2 min (40,1 °C).

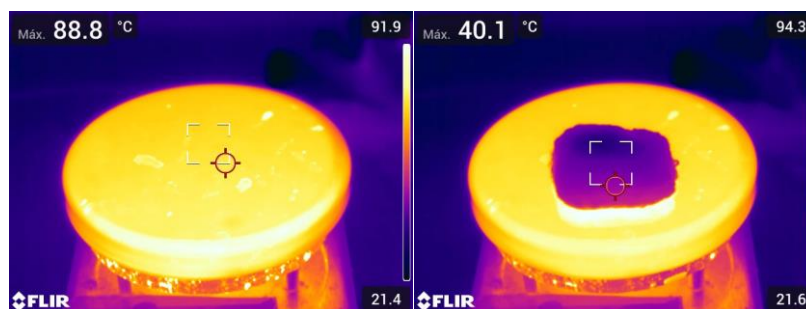


Figura 11. Ecrã da câmara térmica *Flir* sem e com amostra, respetivamente.

É possível com as medições efetuadas calcular o calor transferido, Q (kJ), através da Equação 5 [98]:

$$Q = m \times c \times \Delta T \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

m (kg) corresponde à massa da amostra;

c (kJ/kg °C) é a capacidade térmica específica do material;

ΔT (°C) corresponde à diferença entre a temperatura de superfície da amostra ao fim de 2 min e a temperatura ambiente (25 °C).

Finalmente, a condutividade térmica (W/m °C) é calculada através da Equação 6 [98]:

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

Onde,

Q (kJ) representa o calor transferido e é calculado pela Equação 6;

L_x (m) corresponde à espessura da amostra;

A_{superfície} (m²) corresponde à área da amostra;

ΔT (°C) corresponde a diferença da temperatura entre a placa de aquecimento e a temperatura de superfície da amostra ao fim de 2 min;

Δt (s) corresponde ao período durante o qual foi realizada a medição.

3.5.5 Ângulo de contacto

A hidrofobicidade refere-se à capacidade de um material de repelir a água, assim, aerogéis com propriedades hidrofóbicas podem atuar como barreira na regulação de humidade e apresentam uma melhor capacidade de manter a sua integridade estrutural e, como tal, apresentam uma maior durabilidade. Desta forma, a obtenção de estruturas hidrofóbicas deste tipo detém um significativo potencial para aplicação no contexto têxtil.

A afinidade dos aerogéis em relação à água foi averiguada de modo a determinar o grau de hidrofobicidade dos mesmos e, para isso, foram medidos os ângulos de contacto destas estruturas através do tensiómetro *Biolin Scientific Attension*, apresentado na Figura 12.



Figura 12. Tensiómetro *Biolin Scientific Attension*.

Este equipamento apresenta um sistema de imagem de alta resolução e um *software* de processamento de imagem. Assim, a técnica utilizada para a medição deste ângulo foi o da gota sésil, onde uma gota de água de 4 μL (volume definido pelo utilizador) é dispensada na superfície dos compósitos com a ajuda da pipeta incorporada no equipamento. Este processo foi realizado pelo menos 4 vezes para cada amostra. O ângulo de contacto, θ , é o ângulo que a gota faz com a superfície da amostra (Figura 13) e é medido automaticamente pelo *software*.

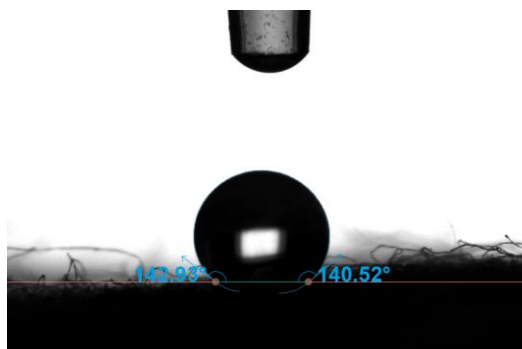


Figura 13. Exemplo do ângulo de contacto da superfície externa de uma das amostras estudadas.

3.5.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. Esta ferramenta analítica permite identificar e caracterizar compostos químicos com base na absorção de radiação infravermelha pela amostra em diferentes comprimentos de onda. Assim, estes dados geram um espectro de infravermelho, que é analisado na forma de gráfico de transmitância por comprimento de onda [113].

A determinação da estrutura química e dos grupos funcionais nos aerogéis através desta técnica é crucial para compreender o processo de formação destes materiais, pois permite obter informações à cerca das ligações e interações dos diferentes componentes utilizados. A estrutura química e os grupos funcionais presentes nos aerogéis foi determinada através desta técnica não destrutiva e os espectros de FTIR foram obtidos para as diferentes amostras, através do espectrofotómetro FTIR *Spectrum 100*, representado na Figura 14. Os ensaios foram realizados na gama de 4000 a 650 cm^{-1} .

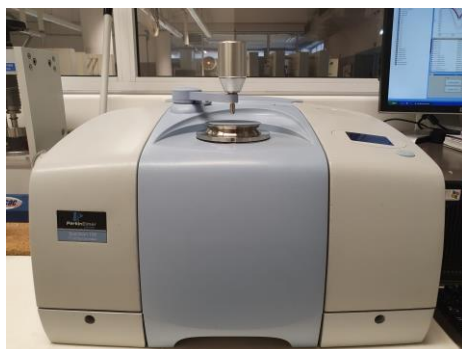


Figura 14. Espectrofotômetro *Perkin-Elmer Spectrum 100*.

3.5.7 Resistência mecânica

O ensaio que avalia a resistência mecânica dos compósitos mediu o comportamento das estruturas quando uma força de deformação é aplicada. Assim, de modo a determinar as propriedades mecânicas das amostras, avaliou-se o ponto de ruptura das amostras utilizando o dinamômetro *Hounsfield H5K-S* representado na Figura 15. As amostras de aerogéis apresentam dimensões que rondam os 5-6 cm, deste modo, a distância das garras foi fixada em 3 cm, com uma pré-tensão de 2 N e uma velocidade de ensaio de 100 mm/min.



Figura 15. Equipamento utilizado para avaliar a resistência mecânica das estruturas obtidas.

A Figura 16 apresenta o estado final de uma amostra submetida a este método de avaliação das propriedades mecânicas.



Figura 16. Exemplo de uma amostra submetida ao teste de tenacidade.

3.5.8 Resistência à lavagem

A avaliação da resistência à lavagem das estruturas obtidas apresenta-se como um dos parâmetros mais importantes de ser analisado. Como tal, esta etapa foi realizada com recurso ao equipamento *W. Mathis Labomat* BFA24 90503, representado na Figura 17. A etapa de lavagem foi feita a 40 °C com 25 rpm, durante 30 min, com um gradiente de 3 °C/min. O processo foi realizado em copos de 200 mL, nos quais as amostras foram mergulhadas numa solução de detergente não fosfatado 0,1% aquoso.



Figura 17. *W. Mathis Labomat* BFA24 90503.

3.6 Incorporação num substrato têxtil

A otimização do processo de síntese de aerogéis teve como seguimento o processo de *scale up*, que consistiu no aumento de escala da produção dos aerogéis. Para tal, foi preparado um volume final da solução quatro vezes superior ao volume dos ensaios anteriores, ou seja, um volume de 200 mL da solução precursora. Estes aerogéis resultantes do processo de *scale up* foram incorporados num substrato têxtil com recurso à técnica de laminação, através de uma prensa térmica, representada na Figura 18. Para este processo foi necessário a utilização de um adesivo térmico (ABE 008 20 150) que permitisse a ligação entre o substrato têxtil e a superfície dos aerogéis. Esta técnica foi realizada a 130 °C e a uma pressão de 3 bar durante 10 s.



Figura 18. Prensa térmica utilizada na etapa de laminação.

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos ao longo desta dissertação. Após a produção dos diferentes compósitos, procedeu-se à caracterização das amostras com o objetivo de estudar quais as estruturas obtidas que apresentam propriedades possíveis de serem aplicadas na indústria têxtil. Deste modo, a discussão dos resultados obtidos é dividida em duas partes, nomeadamente, uma primeira onde são apresentados e analisados os resultados das caracterizações físico-químicas e mecânicas realizadas para os biocompósitos, e uma segunda onde são discutidos os resultados relativos à caracterização dos aerogéis.

4.1 Caraterização dos biocompósitos

O principal objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de biocompósitos reforçados com fibras de algodão provenientes de resíduos têxteis, utilizando como ligante os biopolímeros quitosano e colagénio e um agente de reticulação, a genipina.

4.1.1 Avaliação da densidade

O estudo das propriedades dos biocompósitos iniciou-se com a avaliação da densidade dos materiais produzidos com diferentes formulações. Estes valores apresentam-se detalhados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores da densidade obtidos para os diferentes biocompósitos produzidos.

Nomenclatura	ρ_{aerogel} (g/cm ³)
BC_Q_1	0,197
BC_Q_2	0,0822
BC_Q_3	0,0789
BC_Q_4	0,296
BC_Q/C_1	0,0758
BC_Q/C_2	0,0764
BC_Q/C_3	0,0727
BC_Q/C_4	0,628
BC_Q/C_5	0,550
BC_Q/C_6	0,460

Os valores de densidade obtidos encontram-se entre 0,0727-0,628 g/cm³. Hage *et al.* produziram biocompósitos utilizando como aglutinante o quitosano e como material de reforço as fibras de resíduos têxteis. Estes autores pretendiam obter um material com propriedades isolantes e com resistência à chama e obtiveram valores de densidade entre os 0,27 e os 0,30 g/cm³ e de condutividade térmica entre os 0,07 e os 0,09 W/m °C [69]. Deste modo, pode-se afirmar que os valores obtidos para a densidade encontram-se dentro dos valores já reportados na literatura. Dos diferentes ensaios realizados destacam-se as amostras BC_Q_3, BC_Q/C_1, BC_Q/C_2 e BC_Q/C_3 que apresentam valores de densidade inferiores, em comparação com os valores obtidos para os restantes biocompósitos. Para além disto, constatou-se que os ensaios que apresentam maiores quantidades de colagénio (BC_Q/C_4, BC_Q/C_5 e BC_Q/C_6) exibiram piores resultados para este parâmetro e, como tal, pode-se concluir

que a introdução de colagénio fez aumentar a densidade das estruturas obtidas. Esta observação pode ser justificada pelo facto deste biopolímero apresentar uma maior densidade que o quitosano o que, por consequência, afetou negativamente este fator. Contudo, é importante ressaltar a dificuldade de estabelecer uma comparação direta entre a densidade destes dois biopolímeros, uma vez que este valor varia tendo em conta as fontes de origem e o processo de obtenção. Em específico, sendo o colagénio utilizado neste estudo proveniente de resíduos da indústria alimentar, a determinação das suas propriedades é um processo bastante difícil.

4.1.2 Estudo da reticulação e da resistência/coesão

Neste estudo, utilizou-se um agente de reticulação de origem biológica e não tóxico, que introduz ligações cruzadas flexíveis, para que os biomateriais sejam reticulados [64]. Na Figura 19 podem ser visualizados os diferentes biocompósitos obtidos.

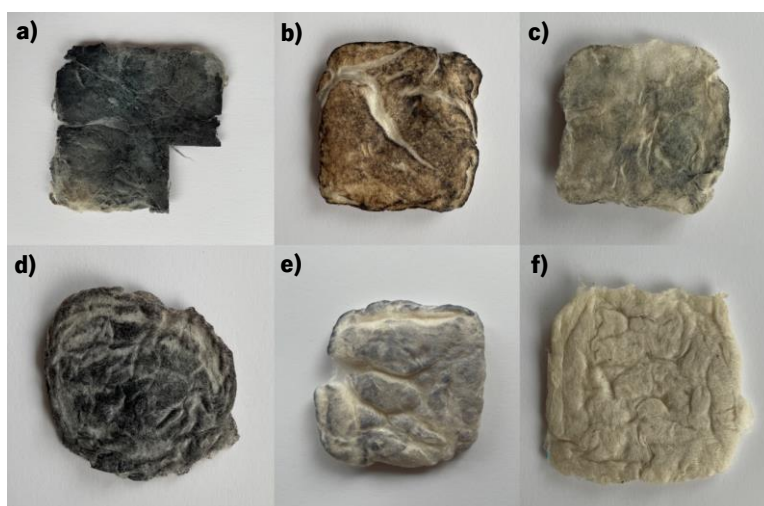


Figura 19. Exemplos dos biocompósitos sintetizados: a) BC_Q_1; b) BC_Q_2; c) BC_Q_3; d) BC_Q_4; e) BC_Q/C_1; f) BC_Q/C_4.

Através da Figura 19 foi possível fazer uma análise relativamente ao grau da reação de reticulação e observar a influência das diferentes formulações na coesão e nas propriedades de resistência das estruturas obtidas.

Durante a reação de reticulação observou-se o aparecimento de cor azul na superfície dos biocompósitos. A coloração azul que surge está associada à polimerização da genipina induzida pelo radical de oxigénio, bem como a reação do agente de reticulação com os grupos amina presentes nos biopolímeros [65], [68]. A coloração azul foi mais intensa nos biocompósitos que apresentam maiores

quantidades deste agente de reticulação, como é o caso do BC_Q_1, o que significa que uma maior concentração de genipina, favorece a reticulação de mais grupos amina [66].

Para os diferentes ensaios, variou-se a concentração de genipina para avaliar a influência da sua concentração nas estruturas finais. Os resultados obtidos demonstraram que o agente de reticulação utilizado foi eficiente na reticulação dos grupos amina da celulose, do quitosano e/ou colagénio, mesmo quando presente em baixas concentrações. Para além disso, observou-se que a dissolução da genipina na solução de ácido acético de 1% (v/v) e na solução de PBS foi eficiente para ambas as soluções e, como tal, esta variável não influenciou as propriedades finais dos biocompósitos.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que as amostras BC_Q_1 e BC_Q_3 demonstraram uma resistência notável. Em contrapartida, as amostras BC_Q/C_1, BC_Q/C_2 e BC_Q/C_3 apresentaram estruturas extremamente frágeis e pouco coesas e as amostras BC_Q/C_4, BC_Q/C_5 e BC_Q/C_6, apesar de demonstrarem uma estrutura coesa, apresentaram valores de densidade bastante elevados e uma consistência pegajosa.

A resistência obtida para os biocompósitos BC_1_1 e BC_Q_3 deve-se por um lado à formação de fortes ligações intermoleculares entre os biopolímeros através de reticulação química, que permitem obter materiais estáveis e com alta resistência [65]. Sabe-se que a quantidade de pontos de reticulação está diretamente relacionada com a quantidade original de grupos amina livres nas estruturas e que a proporção de grupos amina na cadeia molecular do quitosano é bastante superior ao número de grupos amina presentes na cadeia molecular do colagénio [66]. Assim, este facto pode explicar o porquê dos biocompósitos produzidos com maiores quantidades de quitosano demonstraram uma maior estabilidade e resistência. Por outro lado, este fenómeno pode ser causado pela própria natureza dos biopolímeros utilizados. É amplamente reconhecido que a celulose e o quitosano apresentam na sua estrutura molecular um elevado número de grupos hidroxilo funcionais nas suas cadeias, onde podem ocorrer fortes interações intermoleculares o que, consequentemente, resulta em materiais com excelentes propriedades mecânicas [65].

4.1.3 Avaliação do isolamento térmico

Para determinar as propriedades de inflamabilidade e capacidade de isolamento dos biocompósitos, utilizou-se uma técnica (descrita no tópico 3.5.4) que avalia a capacidade de resistência ao calor das estruturas produzidas. Para isso, estudou-se o comportamento das amostras quando colocadas sobre

uma placa de aquecimento com uma temperatura de superfície de cerca de 90 °C e averiguou-se se estas atuavam como barreira ao calor, isto é, se inibiam a propagação do mesmo.

Assim, o perfil da temperatura de superfície dos biocompósitos ao longo do tempo encontra-se apresentado na Figura 20.

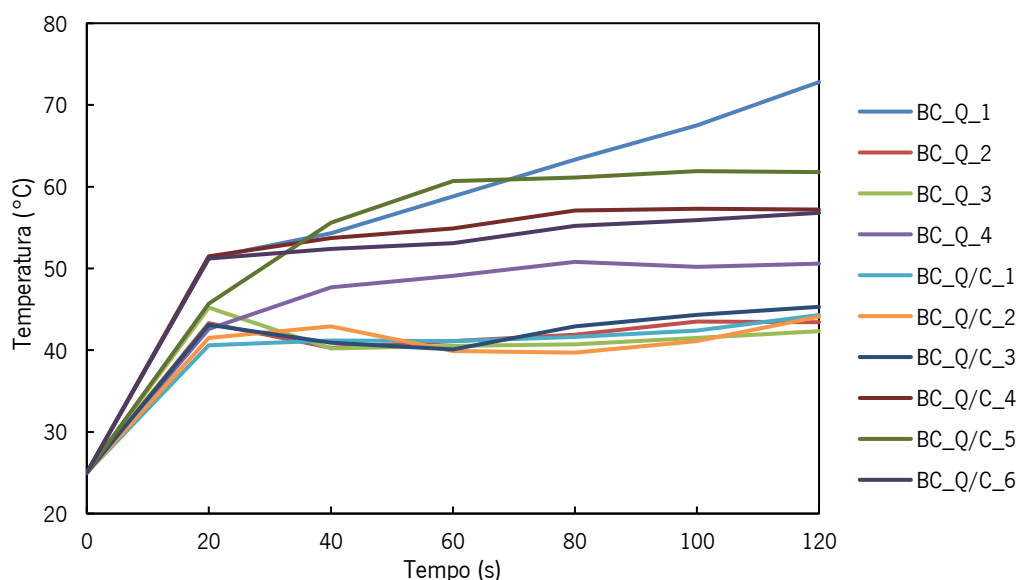


Figura 20. Temperatura da superfície dos biocompósitos ao longo do tempo.

Pela Figura 20 observa-se que, no geral, as amostras estabilizaram a sua temperatura de superfície por volta dos 60 s e que a maioria das amostras atingiram temperaturas bastante elevadas. Destaca-se novamente a amostra BC_Q_3, que demonstrou um comportamento estável ao longo do teste realizado e apresentou o valor de temperatura de superfície mais baixo no fim do ensaio (42,3 °C após 120 s).

Como tal, pode-se afirmar que estes valores dependem bastante da densidade do material. Procedeu-se à caracterização dessa amostra em termos de condutividade térmica, obtendo-se um valor de 0,0100 W/m °C. Desta forma, como reportado no estudo mencionado anteriormente, realizado por Hage *et al.*, pode-se considerar este material um bom isolante [69].

Em suma, foi desenvolvido um compósito leve ($\rho = 0,0789 \text{ g/cm}^3$) com propriedades isolantes, com valores de condutividade térmica de 0,0100 W/m °C e boas propriedades mecânicas, características valiosas para aplicação na indústria têxtil. Este estudo demonstrou a vantagem de utilizar o quitosano como material ligante, para o desenvolvimento de um material de alto desempenho composto por fibras de algodão reciclado. Assim, o processo de síntese desenvolvido para obtenção destes biocompósitos permitiu obter resultados promissores, através de um método de produção simples, eficaz e capaz de ser replicado em larga escala.

4.2 Caraterização dos aerogéis

Os aerogéis são materiais com baixa densidade e alta porosidade, caraterizados pela sua baixa condutividade térmica e propriedades de isolamento térmico. Em seguida, são apresentados os valores obtidos para as diferentes técnicas de caraterização realizadas para os três procedimentos elaborados.

4.2.1 Aerogéis produzidos pelo Procedimento 1

No Procedimento 1, foi avaliada a influência **a)** da temperatura de secagem e **b)** de uma etapa extra de troca de solvente com EtOH durante 1 h nas estruturas finais obtidas.

A caraterização das propriedades dos aerogéis foi realizada através de vários ensaios e os valores obtidos apresentam-se ao longo das próximas páginas.

Na Figura 21 encontra-se exemplos de aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.



Figura 21. Exemplos de aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.

4.2.1.1 Avaliação da densidade e da porosidade

Na Tabela 12 são evidenciadas as médias e os respetivos desvios-padrão para os valores da densidade e da porosidade dos diferentes ensaios realizados.

Tabela 12. Valores da densidade e da porosidade, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.

Temperatura de secagem (°C)	Troca de solvente	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)
50	Sem troca	$0,0621 \pm 0,0236$	$92,9 \pm 2,69$
	Com troca	$0,0852 \pm 0,0590$	$90,3 \pm 6,73$
80	Sem troca	$0,153 \pm 0,0984$	$82,6 \pm 11,2$
	Com troca	$0,154 \pm 0,0882$	$82,4 \pm 10,1$

Este método de produção permitiu obter aerogéis com valores de densidade entre os 0,0621 e os 0,154 g/cm³ e de porosidade entre os 82,6% e os 92,9%. Estes valores encontram-se na gama de valores reportados na literatura presente na Tabela 4.

A Figura 22 apresenta a relação da densidade e da porosidade para este procedimento.

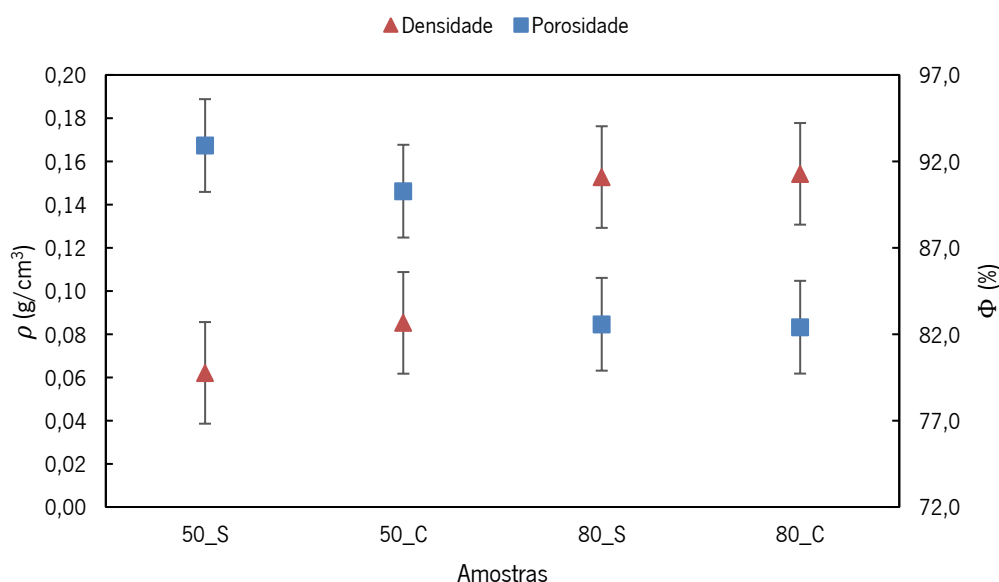


Figura 22. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras obtidas pelo Procedimento 1.

Pela análise da Figura 22 e da Tabela 12, foi possível verificar que, para este método de síntese de aerogéis, uma temperatura de secagem de 50 °C permite obter estruturas com menor densidade e maior porosidade, em comparação com uma temperatura de 80 °C. Assim, tanto para os compósitos com e sem etapa de troca de solvente, uma temperatura de secagem mais baixa beneficiou as estruturas finais, pois permitiu um aumento significativo da porosidade (aumento de cerca de 10%) e uma diminuição dos valores da densidade. Para além disso, observou-se que a etapa de troca de solvente, para uma temperatura de secagem de 50 °C, contribuiu negativamente para estes dois parâmetros estudados, isto é, deu-se um aumento da densidade e uma diminuição da porosidade. Por sua vez, para uma secagem a 80 °C, esta etapa não afetou de forma significativa nenhum dos parâmetros. Era expectável que esta etapa extra contribuísse para reduzir a tensão superficial provocada por forças capilares durante a secagem e, consequentemente, preservasse a estrutura tridimensional e afetasse positivamente a densidade e a porosidade [96]. Contudo, os resultados obtidos não são os esperados. Esta situação pode ser explicada pelo facto de a solução inicial já conter etanol e, como tal, pode-se supor que teria sido benéfico utilizar um outro solvente de igual baixa toxicidade, que não estivesse presente na solução inicial e cujo ponto de evaporação fosse ainda mais baixo.

4.2.1.2 Estudo da condutividade térmica

A condutividade térmica dos compósitos foi determinada observando o seu comportamento e temperatura de superfície quando exposto a uma fonte de calor, isto é, avaliando a eficácia do material a conduzir energia térmica (calor) através do seu volume [98]. Quando o material apresenta uma baixa condutividade térmica, este pode ser considerado um bom isolante, no caso de um material com condutividade térmica alta, este é considerado um bom condutor. Assim, seguindo o procedimento descrito na secção 3.5.4, traçou-se o perfil de temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo, quando submetidos a uma placa de aquecimento com uma temperatura média de 90 °C, como representado na Figura 23.

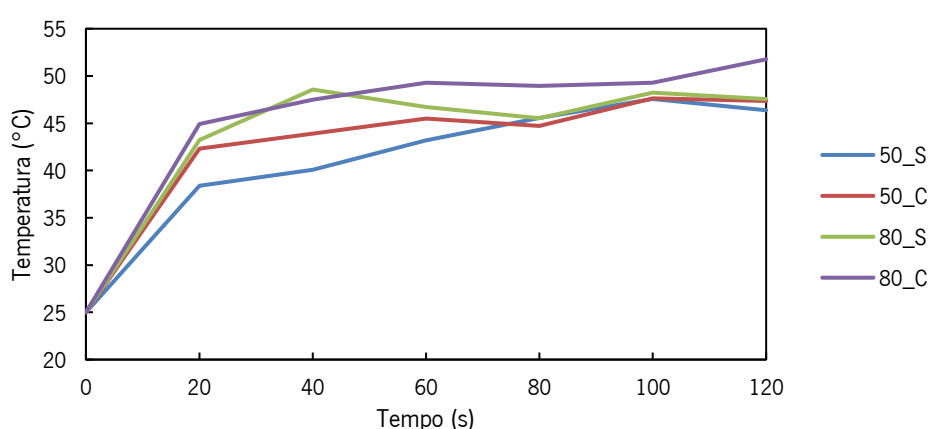


Figura 23. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 1.

Pela interpretação da Figura 23, pode-se afirmar que os diferentes ensaios estabilizaram a sua temperatura por volta dos 60 s, sendo que os aerogéis cuja etapa de secagem foi realizada a 50 °C, apresentaram um melhor comportamento, isto é, no fim do ensaio, estas amostras apresentaram uma temperatura de superfície inferior em comparação com as restantes. Os valores da temperatura de superfície dos aerogéis produzidos pelo Procedimento 1 ao longo do tempo encontram-se detalhados na Tabela 24 presente no Anexo 2.

Na Tabela 13 são apresentados os valores médios da condutividade térmica e os respetivos desvios-padrão obtidos para os diferentes ensaios realizados.

Tabela 13. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.

Temperatura de secagem (°C)	Etapas de troca de solvente	k (W/m °C)
50	Sem troca	0,0486 ± 0,0453
	Com troca	0,0613 ± 0,0282
80	Sem troca	0,139 ± 0,106
	Com troca	0,134 ± 0,0873

Pela interpretação da Tabela 13, pode-se constatar que se produziram aerogéis com valores de condutividade térmica entre os 0,0486 e os 0,139 W/m °C e que estes encontram-se dentro dos valores esperados (Tabela 4).

Pela análise do gráfico da Figura 23, pode-se afirmar que o método de secagem com uma temperatura mais baixa demonstrou ser favorável para o parâmetro da condutividade térmica e que a etapa de troca de solvente não afetou significativamente estes valores.

Em suma, a técnica de secagem à pressão ambiente apresentou-se como um método de secagem capaz de preservar a estrutura tridimensional, sem provocar um encolhimento drástico dos materiais resultantes. Para além disso, verificou-se que a etapa de troca de solvente, para além de fazer aumentar o consumo de reagentes e o custo final de produção, não apresentou uma influência positiva nas características físicas dos compósitos finais e, por isso, foi descartada no Procedimento 2.

4.2.1.3 Avaliação do grau de hidrofobicidade

A determinação do grau de hidrofobicidade dos aerogéis obtidos foi fundamental para avaliar o seu potencial de aplicabilidade na indústria têxtil.

A utilização de precursores alcoxisilanos do tipo TEOS produz aerogéis com propriedades hidrofílicas, uma vez que apresentam na sua superfície grupos silanóis (Si-OH) que são a principal fonte de hidrofiliabilidade [114], o que pode representar uma desvantagem quando aplicados em substratos têxteis. Assim, para este procedimento foi importante a introdução de um co-precursor que conferisse propriedades de hidrofobicidade às estruturas finais.

A substituição dos grupos hidrofílicos Si-OH por grupos não-polares Si-R (onde R = alquila ou arila), permite alterar a natureza hidrofílica dos aerogéis e inibir a sua afinidade com a água [114], [115]. Neste caso, foi utilizado como co-precursor o MTMS, que contém um grupo alquila não hidrolisável ligado ao átomo central de silício, de modo a produzir aerogéis hidrofóbicos [97], [106].

O grau de hidrofobicidade das estruturas obtidas foi avaliado através da medição dos ângulos de contacto com recurso à técnica da gota séssil. Assim, uma superfície é considerada altamente hidrofílica quando o ângulo de contacto é próximo de 0° , hidrofóbica quando o ângulo de contacto é superior a 90° e altamente hidrofóbica quando este é superior a 150° [97].

Na Tabela 14 encontram-se expressos os valores do ângulo de contacto dos diferentes ensaios realizados.

Tabela 14. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-padrão, para os aerogéis obtidos pelo Procedimento 1.

Amostra	θ ($^\circ$)
50_S	$120 \pm 8,65$
50_C	$116 \pm 8,16$
80_S	$123 \pm 10,9$
80_C	$124 \pm 6,93$

As amostras exibiram todas um comportamento hidrofóbico, com ângulos de contacto iguais ou superiores a 116° . Os valores obtidos estão dentro da gama do expectável, como se pode confirmar pelo estudo realizado por Nguyen *et al.*, onde obtiveram aerogéis a partir de MTMS e de fibras de celulose provenientes de resíduos do papel com ângulos de contacto a rondar os 143° [116].

Assim, observa-se na Tabela 14 que os resultados obtidos estão em concordância com a literatura existente e pode-se concluir que a utilização do MTMS permitiu produzir aerogéis com excelentes propriedades hidrofóbicas. Os diferentes ensaios apresentaram o mesmo comportamento hidrofóbico, com ângulos de contacto bastante semelhantes e, mais uma vez, a etapa de troca de solvente não afetou as propriedades finais das estruturas, pois não melhorou nem piorou a hidrofobicidade das mesmas.

4.2.1.4 Estudo da tenacidade

Relativamente à resistência mecânica dos aerogéis de sílica reforçados com fibras de algodão, sabe-se que a utilização de TEOS como precursor origina aerogéis com baixa resistência estrutural, assim a adição do co-precursor MTMS permite também conferir flexibilidade e resistência às estruturas finais [106]. O MTMS é um composto silano que contém um grupo metilo (CH_3) ligado ao átomo central de silício. A utilização de MTMS como co-precursor diminui as ligações na rede de sílica, uma vez que este composto silano pode condensar apenas em três pontos, em vez de quatro como é o caso do TEOS e do TMOS. Assim, a presença do grupo metilo contribui para reduzir a rigidez do aerogel, melhorando

assim a sua flexibilidade e as propriedades mecânicas dos materiais obtidos, pois reduz as ligações Si-O-Si por molécula e introduz um grupo de ligação flexível alquilo. [117] A influência do MTMS na flexibilidade das estruturas finais é comprovada em estudos realizados por Kanamori *et al.* onde o MTMS foi utilizado na preparação de aerogéis. Estes observaram que os aerogéis conseguiam ser dobrados completamente e comprimidos sem provocar danos na estrutura, isto é, os materiais demonstraram um comportamento elástico [118].

Os ensaios de tenacidade permitiram avaliar a resistência dos materiais e foi determinada através do parâmetro da força aplicada no ponto de rotura das amostras. Estes valores estão demonstrados na Figura 24.

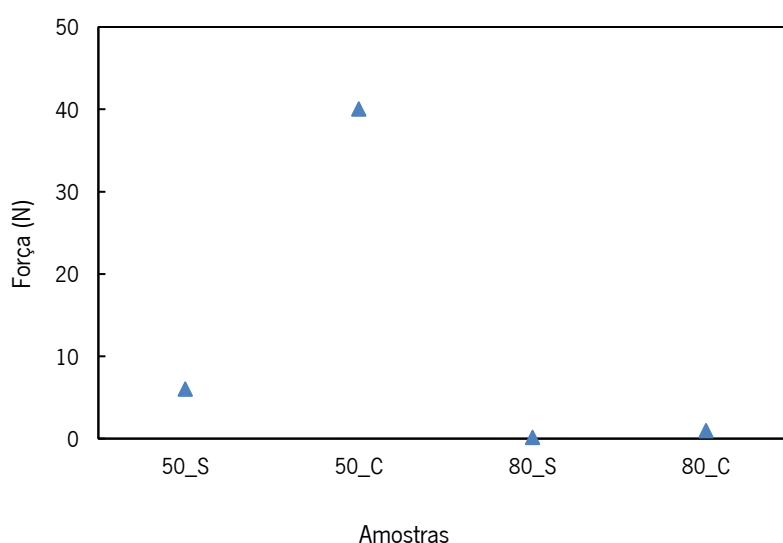


Figura 24. Valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidas pelo Procedimento 1.

Pela Figura 24 observa-se que os valores obtidos são bastante dispersos. A amostra que apresentou uma maior resistência foi a 50_C, que suportou uma força de 40 N. Em contrapartida, as amostras 80_S e 80_C apresentaram uma resistência mecânica praticamente nula. Estes valores não são expectáveis, uma vez que se esperava obter estruturas com melhor resistência mecânica, como demonstrou o estudo elaborado por Magalhães, onde foram obtidos aerogéis produzidos com fibra de algodão reciclado que suportaram forças superiores a 20 N [98]. Os ensaios para avaliar a tenacidade das amostras foram realizados de forma independente (em apenas uma réplica), assim, como o Procedimento 1 originou algumas amostras com algumas inconsistências nas estruturas, uma possível má escolha dos exemplares utilizados na realização deste teste de caracterização pode ter afetado os resultados obtidos e explicam a inconsistência dos mesmos. Note-se que em ensaios normalizados são utilizados

10 réplicas para a obtenção destes parâmetros. Desta forma, não foi possível retirar-se nenhuma conclusão em relação à influência das diferentes condições na resistência mecânica das amostras.

4.2.1.5 Identificação das bandas caraterísticas por FTIR

A composição química dos aerogéis foi avaliada e, como tal, foram identificados os grupos funcionais dos aerogéis produzidos através da Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de *Fourier* (FTIR), uma técnica comumente utilizada para a caraterização de materiais poliméricos.

O perfil dos grupos funcionais dos compósitos produzidos pelo Procedimento 1 foram investigados por espectroscopia na região do infravermelho, na região $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, apresentada na Figura 25.

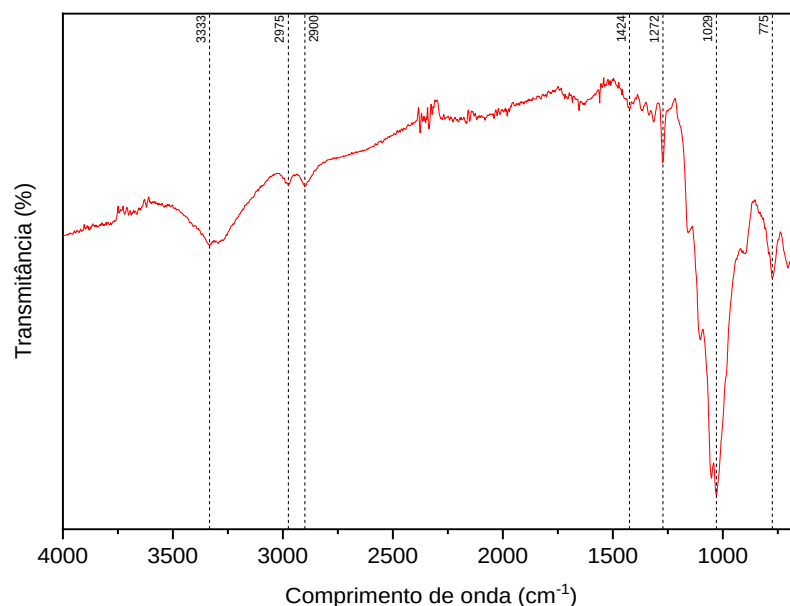


Figura 25. Espectro transmissão de FTIR de uma amostra (50_S) obtida pelo Procedimento 1.

Tipicamente, as bandas de absorção caraterísticas das fibras de algodão apresentam picos em $3450\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$, 2900 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e $1100\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ [119]. Assim, através do gráfico da Figura 25 verifica-se que o espectro FTIR obtido apresenta semelhanças com o espectro FTIR do algodão.

Verificou-se, analisando o espectro de infravermelho, a presença de uma banda larga e intensa na região de $3450\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$, provocada pela presença de grupos hidroxilos na celulose [106], [120]. Assim, o pico em 3333 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento do grupo OH [106], [120].

As bandas presentes entre $2830\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de alongamento do grupo CH [106], [81]. Estas demonstram o comportamento hidrofóbico das amostras, sendo que os

picos em 2975 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica de alongamento e à vibração antissimétrica de alongamento, respetivamente [106], [81].

O pico em 1424 cm^{-1} corresponde à vibração do grupo $-\text{CH}_2$ da celulose [120],[110]. O pico em 1370 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento das ligações C-H e C-O [112]. O pico em 1029 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação do grupo CH [121]. Por outro lado, este pico pode confirmar a rede de sílica, pois um pico amplo e forte perto deste comprimento de onda (1090 cm^{-1}) corresponde à vibração de alongamento antissimétrica de Si-O-Si [106], [122], [112]. O pico em 1270 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica de deformação da ligação C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ [81]. O pico em 750 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica de alongamento da ligação Si-C e/ou à vibração de alongamento de O-Si-O resultante da hidrólise de MTMS [112], [114].

4.2.2 Aerogéis produzidos pelo Procedimento 2

Como foi referido anteriormente, a temperatura de secagem escolhida para este procedimento foi de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e não se realizou uma etapa de troca de solvente.

Para o Procedimento 2, foi avaliado **a)** a influência da percentagem mássica de algodão nos compósitos finais (2%, 3% ou 6%) e **b)** o comportamento de um novo precursor (silicato de sódio), bem como a influência da sua concentração (1 M, 2 M e 3 M).

Nas Figuras 26 e 27, encontram-se exemplos de amostras obtidas pelo Procedimento 2.

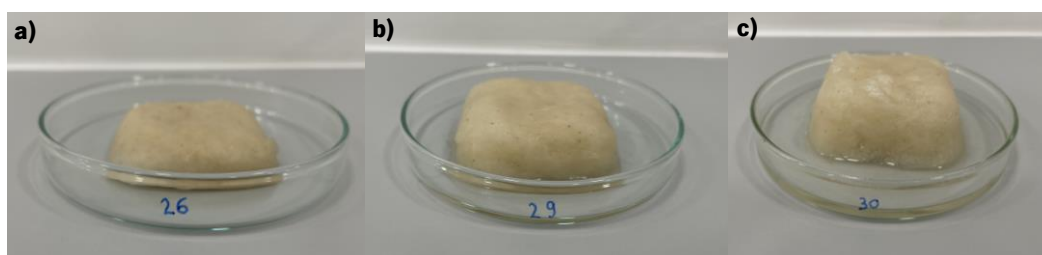


Figura 26. Exemplo de hidrogéis obtidos pelo Procedimento 2 com: a) 6% de algodão; b) 3% de algodão; c) 2% de algodão.



Figura 27. Exemplos de aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.

4.2.2.1 Avaliação da densidade e da porosidade

Na Tabela 15 são apresentados os valores médios e os respectivos desvios-padrão dos valores da densidade e da porosidade para as amostras obtidas pelo Procedimento 2.

Tabela 15. Valores da densidade e da porosidade, com o respectivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.

Na ₂ SiO ₃ (M)	Algodão (%)	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)
1	6	0,101 ± 0,00128	89,4 ± 0,135
	3	0,0916 ± 0,0451	90,4 ± 4,80
	2	0,137 ± 0,0199	85,4 ± 2,12
2	6	0,0705 ± 0,00641	92,6 ± 0,669
	3	0,0759 ± 0,0140	92,1 ± 1,46
	2	0,0881 ± 0,0130	90,8 ± 1,36
3	6	0,142 ± 0,0344	85,4 ± 3,54
	3	0,211 ± 0,0204	78,1 ± 2,11
	2	0,268 ± 0,0898	72,3 ± 9,28

Os valores da densidade e da porosidade para o Procedimento 2, variaram entre 0,0705-0,268 g/cm³ e entre 72,3-92,6%, respectivamente. Os valores obtidos encontram-se dentro dos valores expectáveis reportados na literatura presentes na Tabela 4.

O gráfico presente na Figura 28 apresenta a relação da densidade e da porosidade para este procedimento.

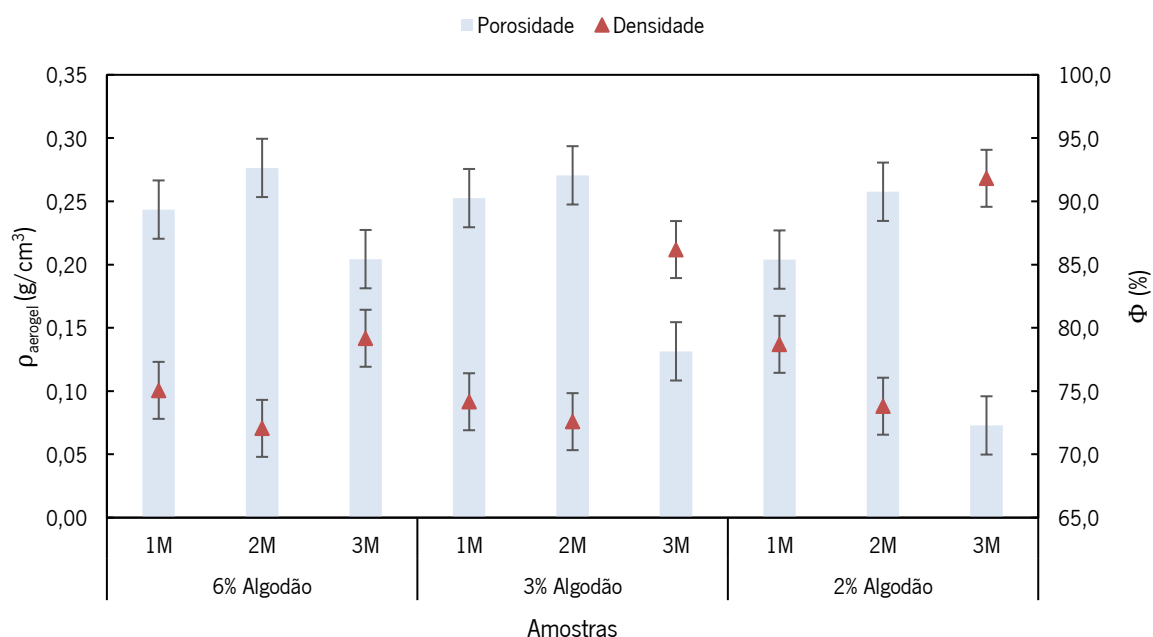


Figura 28. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras obtidas pelo Procedimento 2.

Analisando a Figura 28, verifica-se que as percentagens mássicas de algodão 3% e 6% apresentaram valores de densidade e de porosidade, na generalidade, bastante semelhantes e a percentagem mássica de algodão de 2% demonstrou um pior desempenho em relação às restantes percentagens. Para uma mesma concentração do silicato de sódio, esta quantidade de algodão desfavoreceu os parâmetros estudados, isto é, aumentou a densidade e diminuiu a porosidade das estruturas obtidas. Assim, para o Procedimento 3 foi descartada a percentagem mássica de algodão de 2%.

Relativamente à concentração da solução do precursor, independentemente da percentagem mássica de algodão, os melhores valores para a densidade e porosidade são obtidos para uma concentração de solução de silicato de sódio de 2 M. A concentração de 3 M foi a que teve um pior desempenho e gerou aerogéis com porosidades bastante inferiores e densidades mais elevadas, para todas as percentagens mássicas de algodão estudadas. A ocorrência deste fenómeno pode ser explicado pela relação entre a concentração da solução de silicato de sódio e a sua densidade, uma vez que as soluções com concentrações mais elevadas apresentam uma densidade superior. Como tal, era expectável que os aerogéis produzidos com a solução de silicato de sódio de 3 M apresentassem uma densidade superior em comparação com aqueles produzidos a partir de soluções menos concentradas. Assim, através dos resultados obtidos, realça-se que percentagens mais altas de algodão e concentrações mais baixas de silicato de sódio favorecem as estruturas obtidas em termos de densidade e porosidade.

4.2.2.2 Estudo da condutividade térmica

Para determinar a condutividade térmica dos aerogéis, analisou-se novamente o perfil da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo quando submetidos a uma placa de aquecimento com uma temperatura média de 90 °C, que pode ser observado na Figura 29.

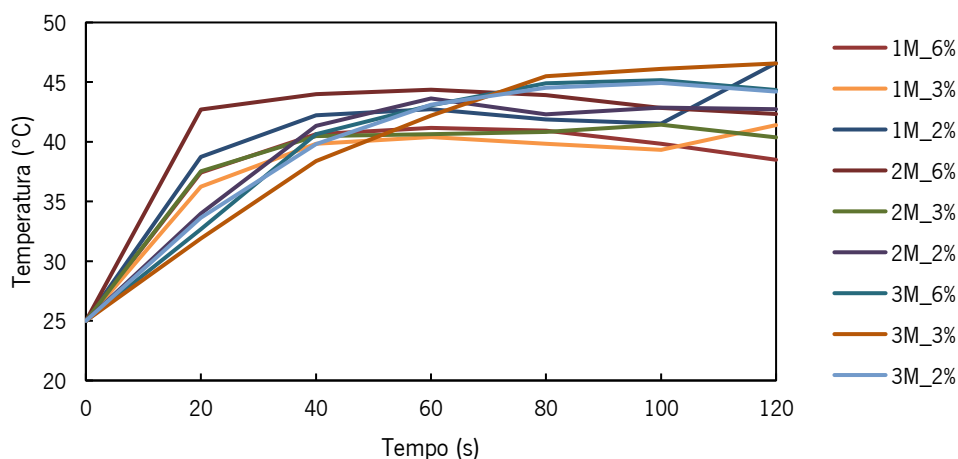


Figura 29. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 2.

Pela análise da Figura 29, pode-se afirmar que os diferentes ensaios estabilizaram a sua temperatura por volta dos 80 s. O ensaio 1M_6% foi o que apresentou um melhor comportamento, com uma temperatura de superfície de 38,5 °C após 120 s. Todos os valores obtidos por este procedimento foram inferiores ao melhor resultado obtido no Procedimento 1 (46,4 °C após 120 s). Os valores da temperatura de superfície dos aerogéis produzidos pelo Procedimento 2 ao longo do tempo encontram-se detalhados na Tabela 25 presente no Anexo 2. Este comportamento de maior eficácia na condução da energia térmica através do seu volume, traduz-se em valores mais baixos de condutividade térmica para todas as amostras obtidas em comparação às amostras obtidas anteriormente. Isto pode ser observado na Tabela 16, onde se encontram apresentados os valores médios e os respetivos desvios-padrão para a condutividade térmica dos ensaios realizados para este procedimento.

Tabela 16. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.

Na₂SiO₃ (M)	Algodão (%)	k (W/m °C)
1	6	0,0271 ± 0,00730
	3	0,0206 ± 0,00198
	2	0,0232 ± 0,00445
2	6	0,0322 ± 0,00436
	3	0,0435 ± 0,0138
	2	0,0381 ± 0,0123
3	6	0,0210 ± 0,00409
	3	0,0322 ± 0,0109
	2	0,0275 ± 0,0160

Como se pode observar na Tabela 16, no Procedimento 2, a condutividade térmica já teve um comportamento mais irregular entre os diferentes ensaios e, como tal, não foi possível fazer uma relação direta deste parâmetro com os valores da percentagem mássica de algodão e da concentração de silicato de sódio utilizados na solução precursora. A irregularidade dos resultados pode ser explicada por erros experimentais que afetaram os valores obtidos, nomeadamente discrepâncias na temperatura ambiente aquando da realização dos ensaios, visto que algumas medições foram realizadas em dias diferentes e, possivelmente, falta de uniformidade na temperatura da superfície da placa de aquecimento.

Contudo, sabe-se que os melhores valores da condutividade térmica foram obtidos para os ensaios 1M_3% e 3M_6% (0,0206 e 0,0210 W/m °C, respetivamente), denotando novamente que percentagens

mássicas de algodão mais altas favorecem não só a densidade e a porosidade, como também a condutividade térmica.

As diferenças entre os valores da condutividade térmica para os diferentes ensaios no Procedimento 2 não se apresenta drástica e a gama de valores obtida (0,0206 e 0,0435 W/m °C) encontra-se dentro do esperado e reportado na literatura. Para além disso, como os valores da condutividade térmica são inferiores aos valores obtidos no Procedimento 1, pode-se afirmar que a alteração do precursor TEOS pelo silicato de sódio, permitiu obter aerogéis com densidades e porosidades semelhantes às obtidas anteriormente e melhorou a condutividade térmica das estruturas obtidas.

4.2.2.3 Avaliação do grau de hidrofobicidade

O grau de hidrofobicidade das estruturas obtidas foi avaliado através da medição do ângulo de contacto e estes encontram-se detalhados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-parão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 2.

Amostra	θ (°)
1M_6%	119 ± 16,1
1M_3%	121 ± 11,0
1M_2%	132 ± 3,84
2M_6%	141 ± 10,3
2M_3%	120 ± 24,5
2M_2%	132 ± 5,63
3M_6%	124 ± 7,40
3M_3%	124 ± 14,1
3M_2%	129 ± 21,5

Apesar dos excelentes ângulos de contacto obtidos, as amostras apresentaram irregularidades na superfície, isto é, continham zonas hidrofóbicas, com ângulos de contacto superiores a 140 °C, no caso da amostra 2M_6%, e zonas hidrofílicas onde a gota era rapidamente absorvida.

Isto pode ser explicado pelo facto dos precursores de sal, como é o caso do silicato de sódio, não conterem nenhum grupo apolar, logo as estruturas obtidas não vão apresentar carácter hidrofóbico. Para se produzir aerogéis hidrofóbicos, que se apresentem como bons reguladores da humidade, utilizando como precursor o silicato de sódio é necessário, geralmente, uma etapa de modificação da superfície após a gelificação, através de agente de sililação [97].

4.2.2.4 Estudo da tenacidade

Na Figura 30 estão expressos os valores da força aplicada para o ponto de rotura dos diferentes ensaios obtidos para este procedimento.

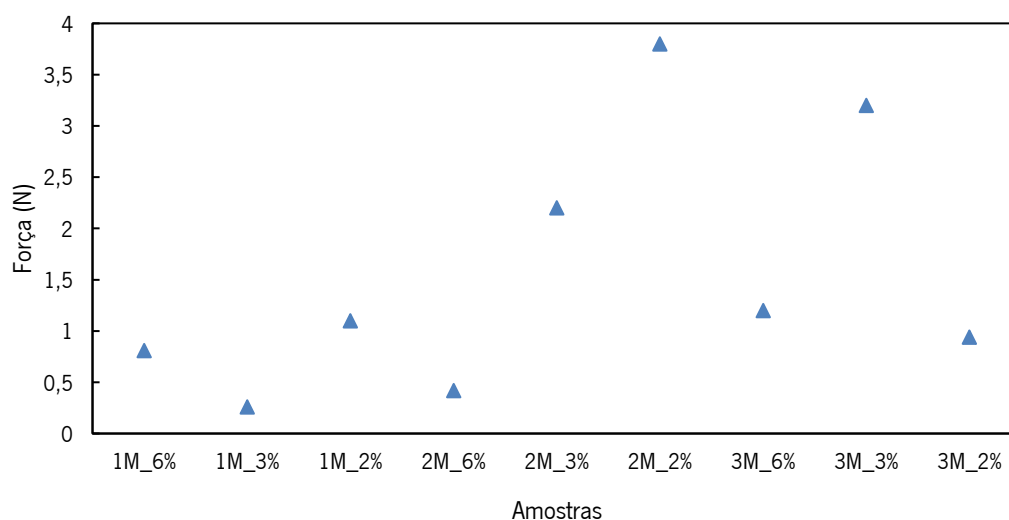


Figura 30. Valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidas pelo Procedimento 2.

Os valores obtidos para a força de rotura foram novamente bastante baixos e dispersos e, como tal, não foi possível retirar-se nenhuma conclusão em relação à influência das diferentes condições na resistência mecânica das estruturas obtidas. Contudo, pela Figura 30, destacam-se as amostras 2M_2%, 3M_3% e 2M_3%, que suportaram uma força de 3,80 N, 3,20 N e 2,20 N, respetivamente.

Através destas técnicas de caracterização, pode-se afirmar que a substituição do precursor de sílica TEOS e do co-precursor MTMS, por um precursor mais barato, menos tóxico e mais sustentável, como é o caso do silicato de sódio, permitiu obter aerogéis com propriedades semelhantes. Assim, a alteração do precursor não comprometeu a qualidade das estruturas obtidas em termos de porosidade, densidade e resistência mecânica e, inclusive, permitiu melhorar a condutividade térmica das mesmas, com a única desvantagem de não ter sido possível a obtenção de estruturas completamente hidrofóbicas.

4.2.2.5 Identificação das bandas caraterísticas por FTIR

Analisou-se o perfil dos grupos funcionais dos compósitos produzidos para este procedimento (1M_3%, 2M_3% e 3M_3%) através da espectroscopia na região do infravermelho com recurso à técnica FTIR, apresentada na Figura 31.

No contexto dos aerogéis produzidos com silicato de sódio e reforçados com fibras de algodão, a análise FTIR pode fornecer informações relevantes sobre os grupos funcionais presentes nos compósitos finais, bem como as possíveis alterações químicas que possam ter ocorrido durante os processos de síntese para as diferentes condições.

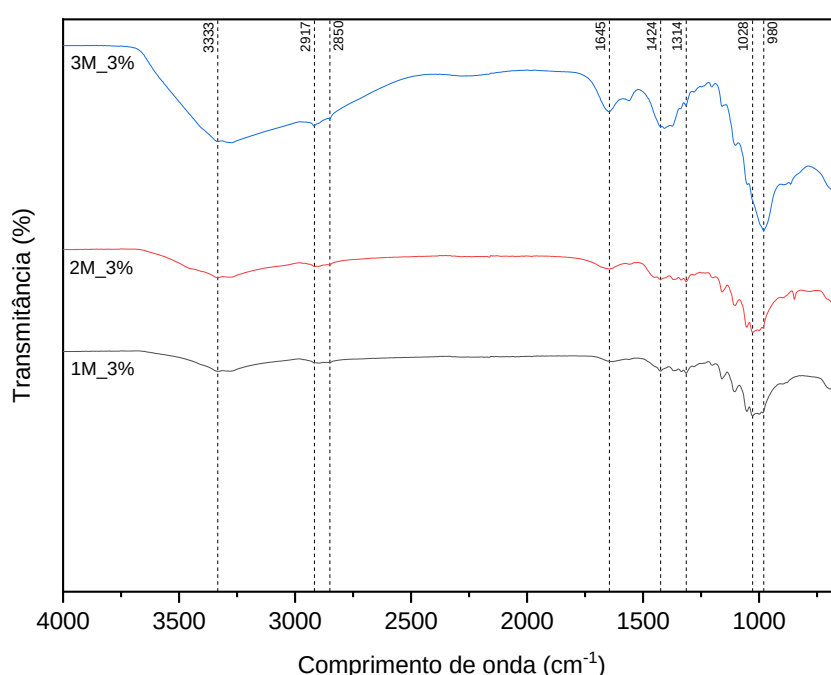


Figura 31. Espectro transmissão de FTIR de amostras obtidas pelo Procedimento 2.

Para os aerogéis produzidos pelo Procedimento 2, o espectro FTIR obtido apresentou, novamente, os mesmos picos de absorção que o espectro FTIR obtido para fibras de algodão. Para além disso, verificou-se que para as diferentes amostras, as curvas apresentaram comportamentos semelhantes e, assim, conclui-se que não ocorreram alterações químicas dentro das diferentes condições estudadas.

Assim, o pico de absorção a 3333 cm⁻¹ corresponde à vibração de alongamento do grupo OH [106], [120]. O pico de absorção a 2917 cm⁻¹ corresponde às vibrações do grupo CH e o pico de absorção a 2850 cm⁻¹ corresponde às vibrações de alongamento simétrico do grupo CH [106], [81]. O pico em 1645 cm⁻¹ corresponde à vibração de alongamento do grupo OH envolvido nas ligações de

hidrogénio intra- e intermoleculares da celulose [110]. O pico em 1424 cm^{-1} corresponde à vibração do grupo $-\text{CH}_2$ da celulose [120], [110]. O pico em 1314 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento das ligações C-H e C-O [112]. O pico em 1028 cm^{-1} para as amostras 1M_3% e 2M_3% e em 980 cm^{-1} para a amostra 3M_3% correspondem à vibração de deformação do grupo CH [121].

Deste modo, conclui-se que os grupos funcionais presentes nos compósitos sintetizados pelo Procedimento 2 são associados à presença do principal componente, a celulose.

4.2.3 Aerogéis produzidos pelo Procedimento 3

No Procedimento 3, foi avaliada a influência da adição de um agente expensor nas estruturas finais obtidas. O aspeto físico das amostras foi bastante semelhante das amostras obtidas pelo Procedimento 2.

4.2.3.1 Avaliação da densidade e da porosidade

Os gráficos presentes nas Figuras 32, 33 e 34 apresentam a relação da densidade e da porosidade para este procedimento.

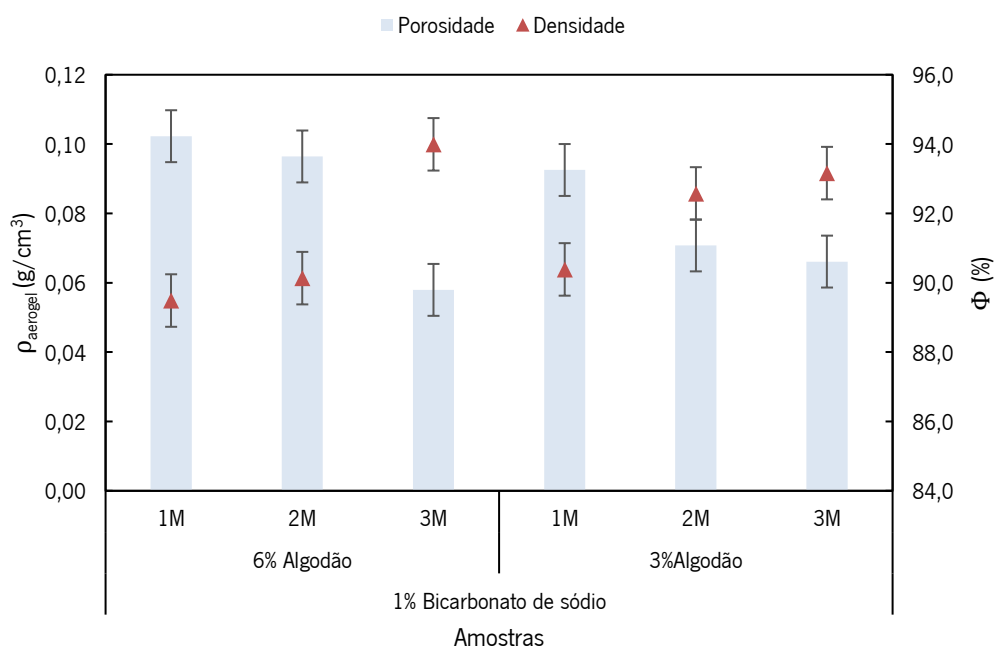


Figura 32. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 1% de bicarbonato de sódio.

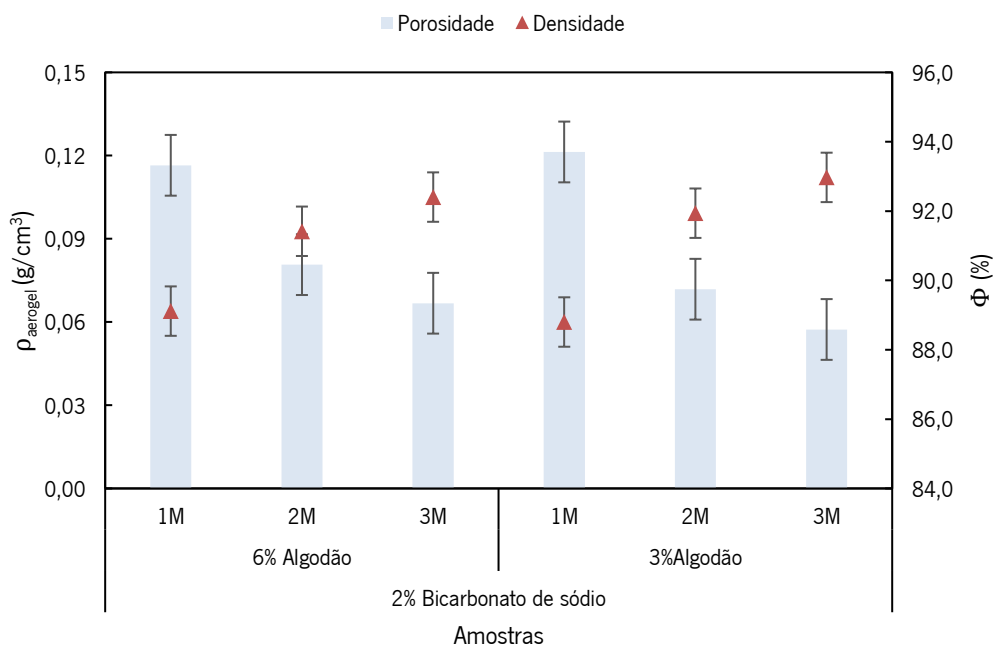


Figura 33. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 2% de bicarbonato de sódio.

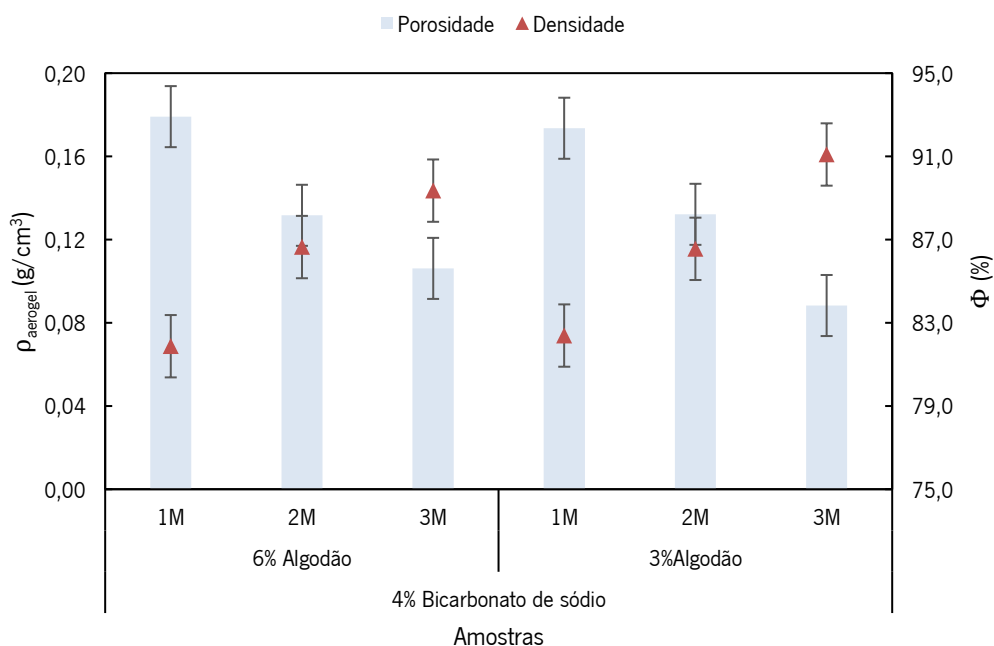


Figura 34. Gráfico que relaciona os valores da densidade e da porosidade das amostras com 4% de bicarbonato de sódio.

Na Tabela 18 encontram-se as médias e os respectivos desvios-padrão para os valores da densidade e da porosidade obtidos para os diferentes ensaios.

Tabela 18. Valores da densidade e da porosidade, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.

NaHCO ₃ (%)	Na ₂ SiO ₃ (M)	Algodão (%)	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)
4	1	6	0,0687 ± 0,0255	92,9 ± 2,63
		3	0,0739 ± 0,0222	92,4 ± 2,30
	2	6	0,116 ± 0,00199	88,2 ± 0,121
		3	0,116 ± 0,0366	88,2 ± 3,73
	3	6	0,146 ± 0,0356	85,6 ± 3,56
		3	0,161 ± 0,0433	83,8 ± 4,33
2	1	6	0,0639 ± 0,0188	93,3 ± 1,97
		3	0,0600 ± 0,0177	93,7 ± 1,86
	2	6	0,0927 ± 0,00840	90,5 ± 0,864
		3	0,0992 ± 0,0176	89,8 ± 1,82
	3	6	0,105 ± 0,0236	89,3 ± 2,40
		3	0,111 ± 0,0182	88,6 ± 1,85
1	1	6	0,0549 ± 0,0153	94,2 ± 1,61
		3	0,0613 ± 0,0225	93,3 ± 2,38
	2	6	0,0613 ± 0,0279	93,6 ± 2,89
		3	0,0858 ± 0,00676	91,1 ± 0,703
	3	6	0,999 ± 0,0116	89,8 ± 1,18
		3	0,0916 ± 0,0232	90,6 ± 2,38

Através do Procedimento 3, obtiveram-se aerogéis com densidades entre 0,0549-0,161 g/cm³ e porosidades entre 83,8-94,2%. Os valores da densidade e da porosidade obtidos são ligeiramente melhores que os obtidos no Procedimento 2, o que significa que a introdução de um agente de expansão permitiu melhorar, na maioria dos ensaios, as propriedades físicas dos aerogéis (densidade e porosidade).

Como se pode observar pelas Figuras 32, 33 e 34 e pela Tabela 18, a densidade e a porosidade apresentam valores bastante semelhantes entre si. Assim, não foi possível fazer grandes avaliações sobre a influência da fração mássica do algodão analisando estes dois parâmetros. Por sua vez, observa-se que a concentração de silicato de sódio 3 M apresentou um desempenho inferior e gerou aerogéis com porosidades mais baixas e densidades mais elevadas, para ambas as percentagens mássicas de algodão, o que está em concordância com os resultados obtidos no Procedimento 2. Independentemente da quantidade do agente de expansão adicionado e da percentagem mássica de algodão, os melhores valores de densidade e de porosidade foram obtidos quando utilizada uma concentração do precursor

de 1 M. Assim, pode-se afirmar que uma concentração mais baixa de silicato de sódio beneficia as estruturas finais, resultado concordante com os obtidos previamente.

Relativamente à quantidade de agente de expansão adicionado, como os valores são bastante próximos entre si, não foi possível avaliar qual a sua influência direta nas estruturas obtidas, para além de se saber que a sua introdução permite melhorar as propriedades de densidade e de porosidade em relação ao Procedimento 2, que não apresentava agente de expansão.

4.2.3.2 Estudo da condutividade térmica

Na Figura 35 apresenta-se o comportamento dos aerogéis ao longo do tempo (a placa de aquecimento apresentou uma temperatura média de 90 °C).

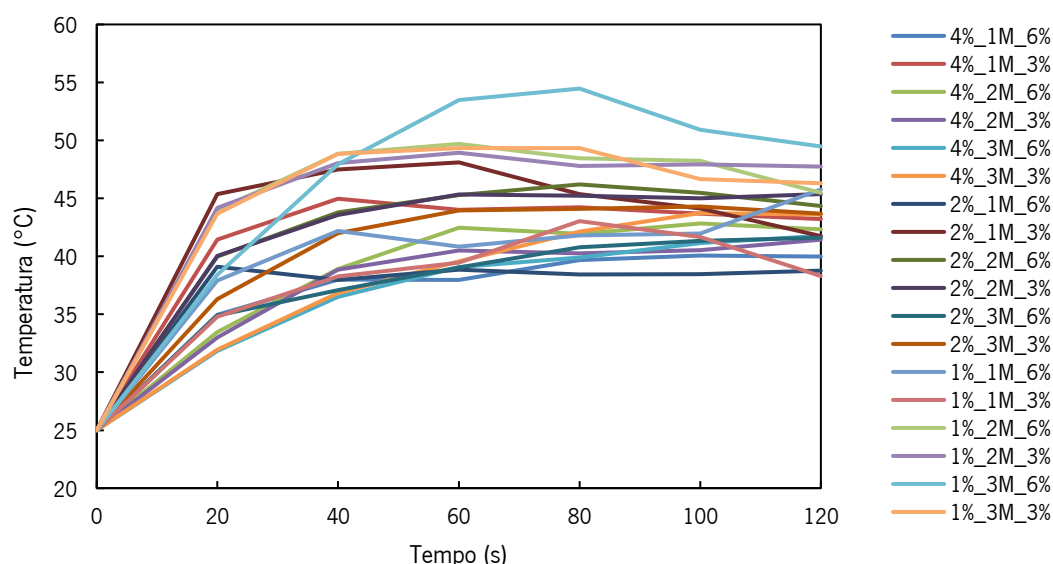


Figura 35. Ilustração gráfica da temperatura de superfície dos aerogéis ao longo do tempo para o Procedimento 3.

Pela análise da Figura 35 pode-se afirmar que a maioria dos ensaios estabilizaram a sua temperatura por volta dos 40 s. O comportamento dos diferentes ensaios foi bastante semelhante, contudo destacam-se os ensaios 2%_1M_6% e 1%_1M_3% com temperaturas de superfície ao fim de 120 s de 38,8 °C e 38,3 °C, respetivamente. Os valores da temperatura de superfície dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3 encontram-se expressos na Tabela 26 presente no Anexo 2.

Na Tabela 19 são apresentados os valores obtidos para a condutividade térmica, com os respetivos desvios-padrão, para as amostras obtidas para este procedimento.

Tabela 19. Valores da condutividade térmica, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.

NaHCO ₃ (%)	Na ₂ SiO ₃ (M)	Algodão (%)	k (W/m °C)
4	1	6	0,0293 ± 0,0144
		3	0,0334 ± 0,0100
	2	6	0,0300 ± 0,00882
		3	0,0420 ± 0,0128
	3	6	0,0224 ± 0,00585
		3	0,0491 ± 0,0143
2	1	6	0,0298 ± 0,00564
		3	0,0372 ± 0,0128
	2	6	0,0237 ± 0,00427
		3	0,0367 ± 0,0146
	3	6	0,0255 ± 0,0146
		3	0,0327 ± 0,0110
1	1	6	0,0349 ± 0,00801
		3	0,0464 ± 0,0272
	2	6	0,0437 ± 0,00864
		3	0,0408 ± 0,0168
	3	6	0,0349 ± 0,0145
		3	0,0243 ± 0,00851

Como se pode observar, os valores obtidos para o Procedimento 3 são bastante semelhantes ao Procedimento 2, o que indica que a introdução do agente de expansão não afetou a condutividade térmica das estruturas finais. O estudo realizado por Farooq *et al.* pretendia obter aerogéis de nanofibras de celulose com propriedades de resistência à chama e, como tal, estes avaliaram a introdução de bicarbonato de sódio para este efeito. Os resultados obtidos permitiram observar que, apesar das propriedades de resistência à chama terem melhorado significativamente após a adição do bicarbonato de sódio, os valores da condutividade térmica permaneceram praticamente inalterados [103]. Deste modo, os resultados obtidos para este parâmetro encontram-se em concordância com os já reportados na literatura.

4.2.3.3 Avaliação do grau de hidrofobicidade

Analizou-se igualmente os ângulos de contacto dos aerogéis para avaliar o grau de hidrofobicidade dos mesmos. Estes valores encontram-se detalhados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores do ângulo de contacto, com o respetivo desvio-padrão, dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3.

Amostra	θ (°)	Amostra	θ (°)	Amostra	θ (°)
4%_1M_6%	125 ± 13,3	2%_1M_6%	135 ± 1,07	1%_1M_6%	132 ± 1,65
4%_1M_3%	131 ± 3,65	2%_1M_3%	123 ± 3,21	1%_1M_3%	137 ± 1,19
4%_2M_6%	130 ± 12,1	2%_2M_6%	143 ± 4,77	1%_2M_6%	135 ± 11,1
4%_2M_3%	129 ± 4,64	2%_2M_3%	133 ± 6,17	1%_2M_3%	131 ± 10,5
4%_3M_6%	129 ± 3,63	2%_3M_6%	136 ± 14,9	1%_3M_6%	120 ± 13,9
4%_3M_3%	122 ± 8,11	2%_3M_3%	130 ± 8,21	1%_3M_3%	132 ± 8,34

Foram obtidas na superfície dos compósitos zonas bastante hidrofóbicas com ângulos de contacto iguais ou superiores a 120 °C, bem como zonas hidrofílicas que absorviam completamente a gota, para todas as amostras. O comportamento de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade dos aerogéis obtidos pelo Procedimento 3 assemelha-se ao comportamento já reportado no procedimento anterior. Este facto era expectável, uma vez que o bicarbonato de sódio é um composto químico solúvel em água e como não se apresenta como uma substância hidrofóbica, a sua introdução na solução precursora não afeta as propriedades de hidrofobicidade das estruturas finais.

4.2.3.4 Estudo da tenacidade

Realizou-se o ensaio de avaliação da resistência mecânica para avaliar se a incorporação do agente expensor conferiu alguma resistência às amostras. Assim, a Tabela 21 apresenta os valores obtidos previamente para o Procedimento 2 e os valores obtidos no Procedimento 3.

Tabela 21. Comparação entre os valores da força aplicada no ponto de rotura das amostras obtidos no Procedimento 2 e 3.

Amostra	Procedimento 2	Procedimento 3		
		1% NaHCO₃	2% NaHCO₃	4% NaHCO₃
1M_6%	0,810 N	1,80 N	2,00 N	2,30 N
1M_3%	0,260 N	2,10 N	2,00 N	3,70 N
2M_6%	0,420 N	2,30 N	2,40 N	3,10 N
2M_3%	2,20 N	1,80 N	2,90 N	12,0 N
3M_6%	1,20 N	2,00 N	2,10 N	2,10 N
3M_3%	3,20 N	3,40 N	4,70 N	8,50 N

Pela análise da Tabela 21, pode-se afirmar que a introdução do agente de expansão melhorou a resistência mecânica de todos os ensaios. Sendo que quanto maior a sua quantidade no aerogel (4%), mais se nota este efeito.

Assim, conclui-se que a introdução de um agente de expansão contribuiu para fortalecer as estruturas dos aerogéis e, de um modo geral, a resistência mecânica dos mesmos. Tal facto pode ser comprovado através de estudos onde se utilizou agentes de expansão na produção de aerogéis, como é o caso do estudo levado a cabo por Cen *et al.*, onde a lenhina foi utilizada como agente de expansão e de reforço estrutural permitindo, assim, melhorar significativamente a resistência mecânica dos aerogéis [123].

4.2.3.5 Identificação das bandas caraterísticas por FTIR

As curvas do espectro FTIR obtidas para as diferentes amostras produzidas pelo Procedimento 3 encontram-se representadas na Figura 36.

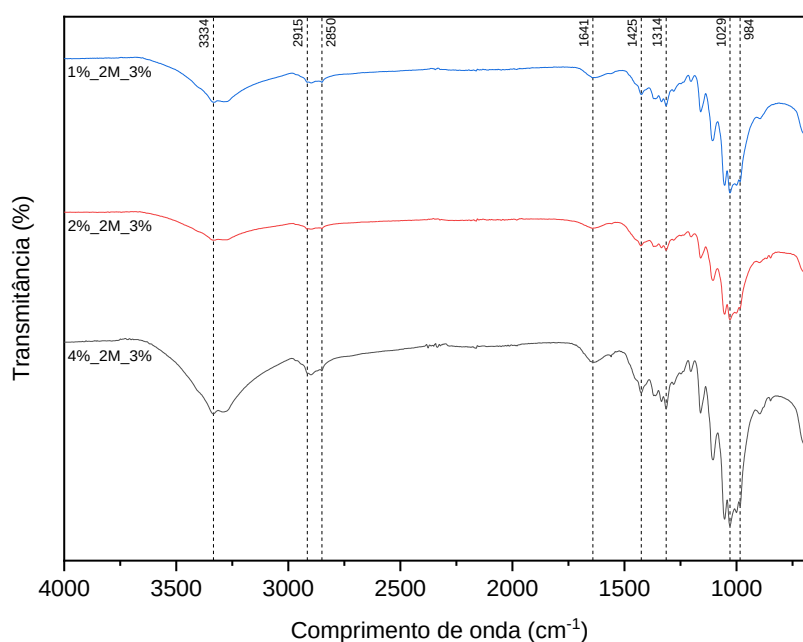


Figura 36. Espectro transmissão de FTIR de amostras obtidas pelo Procedimento 3.

O comportamento das curvas obtidas para este procedimento apresenta-se semelhante ao comportamento do Procedimento 2. Assim, a introdução de um agente de expansão não alterou a composição química das estruturas obtidas. Novamente observa-se que os picos de absorção obtidos se assemelham aos picos de absorção tipicamente obtidos para as fibras de algodão.

4.2.4 Resistência à lavagem dos aerogéis obtidos pelos diferentes procedimentos

Finalmente, procedeu-se à etapa de lavagem das estruturas obtidas nos diferentes procedimentos. Esta etapa foi a mais abrasiva e permitiu distinguir de forma evidente quais das estruturas obtidas apresentam um maior potencial de serem aplicadas na indústria têxtil, nomeadamente têxteis lar e vestuário.

Para o Procedimento 1, todas as amostras resistiram à etapa de lavagem e mantiveram a sua estrutura original, sem encolhimento das mesmas. Isto explica-se graças ao caráter hidrofílico das estruturas e à resistência mecânica proporcionada pelo MTMS [97], [106].

As amostras realizadas a partir do Procedimento 2, não apresentaram nenhuma resistência e desintegraram-se todas.

Por fim, para o Procedimento 3, as amostras 4%_2M_3% e 4%_3M_3% resistiram à etapa de lavagem e, apesar da sua estrutura ter sofrido alguns danos, conseguiram preservar a sua integridade estrutural de forma substancial. Por sua vez, as amostras 4%_1M_3%, 4%_2M_6%, 2%_2M_3% e 2%_3M_3% resistiram à lavagem, mas o aerogel apresentou danos significativos na sua estrutura. Como é observável na Tabela 21, os resultados obtidos para a etapa de lavagem estão em concordância com os resultados obtidos para o estudo da tenacidade, uma vez que as amostras que conseguiram resistir à etapa de lavagem sem danos substanciais na sua estrutura, correspondem às amostras que apresentaram maior resistência mecânica, isto é, cuja força aplicada no ponto de rotura foi superior. Deste modo, pode-se concluir que aerogéis com uma fração mássica mais baixa de algodão (2%) apresentam estruturas com piores valores de densidade, porosidade e condutividade térmica, para além de exibirem uma resistência mecânica inferior. Como tal, ao serem submetidos à etapa de lavagem, não apresentam resistência suficiente e desintegram-se. Adicionalmente, observou-se que uma concentração mais elevada de bicarbonato de sódio (4%) permite obter estruturas com maior resistência mecânica e, consequentemente, com maior capacidade de resistência à lavagem.

4.2.5 *Scale up* dos aerogéis

Em suma, os diferentes procedimentos permitiram obter aerogéis com valores de densidade, de porosidade e de condutividade térmica dentro da gama dos já reportados na literatura. A Tabela 22 apresenta os diferentes valores obtidos para estes parâmetros nos três procedimentos realizados.

Tabela 22. Valores obtidos para a densidade, a porosidade, a condutividade térmica e o ângulo de contacto para os diferentes procedimentos.

	ρ_{aerogel} (g/cm ³)	Φ (%)	k (W/m °C)	θ
Procedimento 1	0,0621-0,154	82,6-92,9	0,0486-0,139	116°-124°
Procedimento 2	0,0705-0,268	72,3-92,6	0,0206-0,0425	119°-141°
Procedimento 3	0,0549-0,161	83,8-94,2	0,0224-0,0491	120°-143°

Neste trabalho experimental, através de um processo simples, sem recurso a equipamentos e técnicas de processamento perigosas, com o reaproveitamento de resíduos têxteis que promovem práticas assentes na economia circular, conseguiu-se produzir aerogéis com estruturas resistentes e com valores de densidade, de porosidade e de condutividade térmica concordantes com os valores obtidos em estudos relacionados com este assunto.

Convencionalmente, a preparação de aerogéis de sílica reforçados com fibras de algodão, utilizando como precursores compostos alcóxidos, como é o caso do TEOS e o MTMS, permite obter estruturas com uma boa porosidade, bastante hidrofóbicas e com uma excelente resistência à lavagem. Contudo, como estes alcóxidos apresentam um alto custo e a sua utilização apresenta certos riscos, a sua substituição foi fundamental.

Assim, foi avaliada a utilização de silicato de sódio como substituto do TEOS e MTMS. Este precursor permitiu produzir estruturas com porosidades e densidades semelhantes às obtidas no Procedimento 1 e melhorou os valores da condutividade térmica, em contrapartida, as amostras obtidas não se apresentaram totalmente hidrofóbicas e, como tal, a maioria das amostras não resistiu à etapa de lavagem. Para além disso, observou-se que a introdução de um agente de expansão, para além de ter melhorado no geral os valores da porosidade e densidade, conferiu aos aerogéis uma resistência mecânica extra que permitiu obter amostras com resistência à lavagem (com e sem estrutura preservada).

Tendo em conta os resultados obtidos, decidiu-se produzir à larga escala – processo *scale up* – os aerogéis obtidos pelo Procedimento 3 que apresentaram resistência à lavagem e viram a sua estrutura preservada, como é o caso dos ensaios 4%_2M_3% e 4%_3M_3%. Para tal, foi preparado um volume final da solução quatro vezes superior ao volume dos ensaios anteriores, ou seja, foi preparado 200 mL da solução precursora inicial.

4.2.6 Incorporação do aerogel num substrato têxtil

Os aerogéis resultantes do processo de *scale up* foram incorporados num substrato têxtil com recurso à técnica de laminação das duas faces das amostras utilizando uma prensa térmica. Para tal, foi utilizado um adesivo térmico que permitiu a ligação entre o substrato têxtil e a superfície dos aerogéis. A estrutura obtida encontra-se representada na Figura 37.



Figura 37. Exemplo de uma amostra obtida na laminação.

Após a laminação, as amostras obtidas foram submetidas a uma etapa de lavagem para verificar a resistência das mesmas, replicando as condições descritas no tópico 3.5.8, isto é, realização de um ciclo de lavagem a 40 °C com 25 rpm, durante 30 min, com um gradiente de 3 °C/min, utilizando uma solução de detergente não fosfatado 0,1% aquoso.

De uma forma geral, as amostras mantiveram a sua estrutura e as condições de laminação permitiram uma adesão eficaz entre os diferentes materiais.

5. CONCLUSÃO & PERSPETIVAS FUTURAS

O reaproveitamento de resíduos têxteis, como o algodão reciclado, apresenta-se como um avanço crucial no desenvolvimento de métodos de produção sustentáveis de materiais com propriedades interessantes de serem aplicadas nas mais diversas indústrias, nomeadamente na têxtil. Esta abordagem não só promove a conservação de recursos naturais valiosos, como também combate a problemática do desperdício têxtil que representa um grande impacto ambiental. Assim, a criação de novos materiais utilizando como base resíduos reciclados, não só impulsiona a eficiência industrial, como se apresenta como um modelo notável da economia circular.

Deste modo, através de uma técnica de produção eficaz e sustentável, produziram-se biocompósitos com fibra de celulose misturada com biopolímeros e de compósitos constituídos unicamente por celulose (aerogéis), utilizando como material de reforço algodão 100% reciclado.

Relativamente aos biocompósitos produzidos com biopolímeros, testaram-se diferentes concentrações de quitosano, de colagénio e do agente de reticulação. Os resultados obtidos permitiram concluir que a genipina foi eficaz na reticulação dos grupos amina dos diferentes biopolímeros e, como tal, apresentou-se como um excelente agente de reticulação, mesmo em baixas quantidades. Para além disto, denotou-se que a adição do biopolímero colagénio afetou a coesão e densidade das estruturas obtidas, sendo que os biocompósitos de celulose produzidos apenas com quitosano demonstraram propriedades físicas superiores. Em suma, foi possível obter estruturas com excelentes propriedades de isolamento, sendo que se obteve ensaios que apresentaram baixa densidade ($0,0789 \text{ g/cm}^3$) e baixa condutividade térmica ($0,0100 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$).

Na produção de aerogéis foram testados três procedimentos diferentes, de modo a avaliar diferentes parâmetros, tais como, temperatura de secagem, etapa de troca de solvente, comportamento de diferentes precursores, percentagem mássica de algodão e adição de um agente de expansão. Assim, foi fundamental a avaliação das propriedades mecânicas e físico-químicas, para averiguar as melhores condições de processamento.

No Procedimento 1, a produção de aerogéis utilizando como precursor TEOS e como co-precursor MTMS, permitiu obter estruturas com baixa densidade ($0,0621\text{-}0,154 \text{ g/cm}^3$), alta porosidade ($82,6\text{-}92,9\%$), baixa condutividade térmica ($0,0486\text{-}0,139 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$) e propriedades hidrofóbicas ($\theta \geq 116^\circ$). Através desta técnica de produção, foi possível verificar que uma temperatura de secagem mais baixa beneficiou as propriedades físicas e mecânicas e que a etapa de troca de solvente afetou negativamente as estruturas.

Em seguida, no Procedimento 2 foi utilizado como precursor o silicato de sódio e avaliou-se a influência da sua concentração, bem como a percentagem mássica do algodão nas estruturas obtidas. Em comparação com o Procedimento 1, obtiveram-se, no geral, valores semelhantes de densidade e porosidade ($0,0705\text{--}0,268\text{ g/cm}^3$ e $72,3\text{--}92,6\%$, respetivamente), contudo os materiais obtidos apresentaram um comportamento de isolamento térmico bastante superior, com valores de condutividade térmica entre $0,0206$ e $0,0425\text{ W/m }^\circ\text{C}$. A substituição do precursor e co-precursor, dois alcoxisilanos, por um precursor de sal afetou negativamente as propriedades hidrofóbicas dos aerogéis e, como tal, a superfície apresentou zonas com afinidade para a água.

Para o Procedimento 3, averiguou-se a influência da adição de um agente de expansão nos aerogéis. Observou-se que este método se apresentou como o mais adequado para obter aerogéis com melhores propriedades em termos de densidade, porosidade, condutividade térmica, resistência mecânica e resistência à lavagem. Assim, definiram-se as condições ótimas de produção e composição dos aerogéis para, em seguida, se proceder ao *scale up* dos mesmos. Selecionou-se como precursor o silicato de sódio, por apresentar um baixo custo e ser mais ecológico e decidiu-se incorporar o agente de expansão, pois este permitiu melhorar a tenacidade e resistência das amostras.

Através da técnica de laminação, incorporou-se os aerogéis da etapa *scale up* num substrato têxtil e averiguou-se o comportamento destas estruturas quando submetidas a uma etapa de lavagem. Concluiu-se que o aerogel manteve a sua estrutura e, como tal, pode-se afirmar que o processo de *scale up* e de laminação foram bem-sucedidos. Em suma, através dos resultados obtidos, pode-se afirmar que se obtiveram compósitos, através de técnicas de síntese sustentáveis, com características interessantes de serem aplicadas na indústria têxtil, nomeadamente o isolamento térmico e acústico, regulação de humidade e propriedades de respirabilidade.

Futuramente, em relação aos biocompósitos produzidos a partir de biopolímeros, seria interessante averiguar a replicabilidade dos ensaios, uma vez que estes foram realizados de forma independente. Para além disso, poderia ser interessante explorar novos biopolímeros cujas propriedades permitissem obter estruturas mais coesas, uma vez que se verificou que a introdução do colagénio não foi vantajosa nas estruturas finais. Relativamente aos aerogéis, numa perspetiva futura, dentro dos procedimentos elaborados, seria valioso explorar a influência da etapa de envelhecimento, variando assim os tempos de reação e, no caso dos aerogéis produzidos com silicato de sódio, seria interessante averiguar a introdução de um agente de sililação, de modo a obter estruturas totalmente hidrofóbicas. Ainda, a exploração de diferentes fontes de sílica naturais e renováveis provenientes de subprodutos, tais como, as cascas de arroz, apresenta-se como uma abordagem promissora para a síntese de aerogéis de sílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Koszewska, M. (2018). Circular Economy — Challenges for the Textile and Clothing Industry. *Autex Research Journal*, 18(4), 337–347. <https://doi.org/10.1515/aut-2018-0023>
- [2] Desore, A., & Narula, S. A. (2018). An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. *Environment, Development and Sustainability*, 20, 1439–1459. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-9949-1>
- [3] Aziz, T., Farid, A., Haq, F., Kiran, M., Ullah, A., Zhang, K., Li, C., Ghazanfar, S., Sun, H., Ullah, R., Ali, A., Muzammal, M., Shah, M., Akhtar, N., Selim, S., Hagagy, N., Samy, M., & Al Jaouni, S. K. (2022). A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. *Polymers*, 14(15), 3206. <https://doi.org/10.3390/polym14153206>
- [4] Varghese, A. M., & Mittal, V. (2018). Surface modification of natural fibers. Em *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, 115–155. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100970-3.00005-5>
- [5] Rizal, S., H. P. S., A. K., Oyekanmi, A. A., Gideon, O. N., Abdullah, C. K., Yahya, E. B., Alfatah, T., Sabaruddin, F. A., & Rahman, A. A. (2021). Cotton Wastes Functionalized Biomaterials from Micro to Nano: A Cleaner Approach for a Sustainable Environmental Application. *Polymers*, 13(7), 1006. <https://doi.org/10.3390/polym13071006>
- [6] CITEVE, “Sobre o CITEVE.” Consultado em 24/03/2023, disponível em: <https://www.citeve.pt/citeve/confianca#Sobre>
- [7] Sundarraj, A. A., & Ranganathan, T. V. (2018). A review on cellulose and its utilization from agro-industrial waste. *Drug Invention Today*, 10(1).
- [8] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- [9] Martins, I. M. G. (2008). *Preparação e caracterização de novos biocompósitos baseados em amido termoplástico*. [Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro].
- [10] Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., & Rubira, A. F. (2009). Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, 32(3), 661–671. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000300010>

- [11] Souza, L. M. S (2017). *Preparação de filmes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose: estudo das propriedades físico-químicas na associação com o herbicida glifosato*. [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia].
<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/20549>
- [12] Morgado, D. L. (2009). *Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose*. [Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo].
<https://doi.org/10.11606/T.75.2009.tde-25022010-152850>
- [13] Foulk, J. A. (2004). High Volume Instrument and Glucose Analysis of Acid Treated, Rinsed, and/or Heated and Autoclaved Cotton Fibers. *Clothing and Textiles Research Journal*, 22(4), 178–184. <https://doi.org/10.1177/0887302x0402200403>
- [14] Serra, A., Serra-Parareda, F., Vilaseca, F., Delgado-Aguilar, M., Espinach, F. X., & Tarrés, Q. (2021). Exploring the Potential of Cotton Industry Byproducts in the Plastic Composite Sector: Macro and Micromechanics Study of the Flexural Modulus. *Materials*, 14(17), 4787. <https://doi.org/10.3390/ma14174787>
- [15] Patti, A., Cicala, G., & Acierno, D. (2020). Eco-Sustainability of the Textile Production: Waste Recovery and Current Recycling in the Composites World. *Polymers*, 13(1), 134. <https://doi.org/10.3390/polym13010134>
- [16] Chen, X., Memon, H. A., Wang, Y., Marriam, I., & Tebyetekerwa, M. (2021). Circular Economy and Sustainability of the Clothing and Textile Industry. *Materials Circular Economy*, 3(1). <https://doi.org/10.1007/s42824-021-00026-2>
- [17] Boström, M., & Micheletti, M. (2016). Introducing the Sustainability Challenge of Textiles and Clothing. *Journal of Consumer Policy*, 39(4), 367–375. <https://doi.org/10.1007/s10603-016-9336-6>
- [18] Syduzzaman, M., Al Faruque, M. A., Bilisik, K., & Naebe, M. (2020). Plant-Based Natural Fibre Reinforced Composites: A Review on Fabrication, Properties and Applications. *Coatings*, 10(10), 973. <https://doi.org/10.3390/coatings10100973>
- [19] Fowler, P. A., Hughes, J. M., & Elias, R. M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1781–1789. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2558>
- [20] John, M., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>

- [21] Srivastava, A., Srivasatva, A. K., Singh, A., Singh, P., Verma, S., Vats, M., & Sagadevan, S. (2022). Biopolymers as renewable polymeric materials for sustainable development - an overview. *Polimery*, 67(5), 185–196. <https://doi.org/10.14314/polimery.2022.5.1>
- [22] Li, C., Wu, J., Shi, H., Xia, Z., Jugal Kishore Sahoo, Yeo, J., & Kaplan, D. L. (2021). Fiber-Based Biopolymer Processing as a Route toward Sustainability. *Advanced Materials*, 34(1), 1-27. <https://doi.org/10.1002/adma.202105196>
- [23] Gelse, K. (2003). Collagens — structure, function, and biosynthesis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55(12), 1531–1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>
- [24] Geanaliu-Nicolae, R. E., & Andronescu, E. (2020). Blended Natural Support Materials — Collagen Based Hydrogels Used in Biomedicine. *Materials*, 13(24), 5641. <https://doi.org/10.3390/ma13245641>
- [25] Croisier, F., & Jérôme, C. (2013). Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*, 49(4), 780–792. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>
- [26] Ravi Kumar, M. N. V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1–27. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(00)00038-9)
- [27] Singh, R., Shitiz, K., & Singh, A. (2017). Chitin and chitosan: biopolymers for wound management. *International Wound Journal*, 14(6), 1276–1289. <https://doi.org/10.1111/iwj.12797>
- [28] Gonsalves, A. de A., Araújo, C. R. M., Soares, N. A., Goulart, M. O. F., & Abreu, F. C. de. (2011). Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, 34(7), 1215–1223. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000700021>
- [29] H.p.s, A. K., Saurabh, C. K., A.s., A., Nurul Fazita, M. R., Syakir, M. I., Davoudpour, Y., Rafatullah, M., Abdullah, C. K., M. Haafiz, M. K., & Dungani, R. (2016). A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydrate Polymers*, 150, 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>
- [30] Strnad, S., & Zemljič, L. F. (2023). Cellulose–Chitosan Functional Biocomposites. *Polymers*, 15(2), 425. <https://doi.org/10.3390/polym15020425>
- [31] Kim, K. M., Son, J. H., Kim, S.-K., Weller, C. L., & Hanna, M. A. (2006). Properties of Chitosan Films as a Function of pH and Solvent Type. *Journal of Food Science*, 71(3), 119–124. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb15624.x>

- [32] Satitsri, S., & Muanprasat, C. (2020). Chitin and Chitosan Derivatives as Biomaterial Resources for Biological and Biomedical Applications. *Molecules*, 25(24), 5961. <https://doi.org/10.3390/molecules25245961>
- [33] Li, K., Xing, R., Liu, S., & Li, P. (2020). Chitin and Chitosan Fragments Responsible for Plant Elicitor and Growth Stimulator. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(44), 12203–12211. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05316>
- [34] No, H. K., Meyers, S. P., Prinyawiwatkul, W., & Xu, Z. (2007). Applications of Chitosan for Improvement of Quality and Shelf Life of Foods: A Review. *Journal of Food Science*, 72(5), R87–R100. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00383.x>
- [35] Wang, M., Ma, Y., Sun, Y., Hong, S. Y., Lee, S. K., Yoon, B., Chen, L., Ci, L., Nam, J.-D., Chen, X., & Suhr, J. (2017). Hierarchical Porous Chitosan Sponges as Robust and Recyclable Adsorbents for Anionic Dye Adsorption. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18302-0>
- [36] Zemljič, L. F., Strnad, S., Šauperl, O., & Stana-Kleinschek, K. (2009). Characterization of Amino Groups for Cotton Fibers Coated with Chitosan. *Textile Research Journal*, 79(3), 219–226. <https://doi.org/10.1177/0040517508093592>
- [37] Liu, C., Yu, J., You, J., Wang, Z., Zhang, M., Shi, L., & Zhuang, X. (2021). Cellulose/Chitosan Composite Sponge for Efficient Protein Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(25), 9159–9166. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01133>
- [38] Kim, U. J., Kimura, S., & Wada, M. (2019). Highly enhanced adsorption of Congo red onto dialdehyde cellulose-crosslinked cellulose-chitosan foam. *Carbohydrate Polymers*, 214, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.058>
- [39] Liu, Q., Yu, H., Zeng, F., Li, X., Sun, J., Li, C., Lin, H., & Su, Z. (2021). HKUST-1 modified ultrastability cellulose/chitosan composite aerogel for highly efficient removal of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117402. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117402>
- [40] Yan, Z., Lin, B., Yao, Z., & Hu, J. (2021). Combination of an Asphalt Stabilizer and a Cellulose–Chitosan Composite Aerogel Used for the Separation of Oil-Water Mixtures Containing Asphalt. *ACS Omega*, 6(44), 29588–29595. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03782>

- [41] Li, D., Tian, X., Wang, Z., Guan, Z., Li, X., Qiao, H., Ke, H., Luo, L., & Wei, Q. (2020). Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123127.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123127>
- [42] He, M., Chen, H., Zhang, X., Wang, C., Cheng, X., Xue, Y., Wang, J., Zhou, P., & Zhao, Q. (2018). Construction of novel cellulose/chitosan composite hydrogels and films and their applications. *Cellulose*, 25(3), 1987–1996. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1683-9>
- [43] Weng, R., Huang, X., Liao, D., Xu, S., Peng, L., & Liu, X. (2020). A novel cellulose/chitosan composite nanofiltration membrane prepared with piperazine and trimesoyl chloride by interfacial polymerization. *RSC Advances*, 10(3), 1309–1318.
<https://doi.org/10.1039/c9ra09023a>
- [44] Jin, X., Liu, X., Liu, Q., & Li, Y. (2015). Manufacture and performance of ethylamine hydroxyethyl chitosan/cellulose fiber in N-methylmorpholine N-oxide system. *Reactive and Functional Polymers*, 91-92, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.04.008>
- [45] Zhang, Y., & Wang, Y. (2022). Electrospun Cellulose-Acetate/Chitosan Fibers for Humic-Acid Removal: Improved Efficiency and Robustness with a Core-Sheath Design. *Nanomaterials*, 12(8), 1284. <https://doi.org/10.3390/nano12081284>
- [46] Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009). Collagen Structure and Stability. *Annual Review of Biochemistry*, 78(1), 929–958.
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
- [47] Geahchan, S., Baharlouei, P., & Rahman, A. (2022). Marine Collagen: A Promising Biomaterial for Wound Healing, Skin Anti-Aging, and Bone Regeneration. *Marine Drugs*, 20(1), 61.
<https://doi.org/10.3390/md20010061>
- [48] Felician, F. F., Xia, C., Qi, W., & Xu, H. (2018). Collagen from Marine Biological Sources and Medical Applications. *Chemistry & Biodiversity*, 15(5), 1700557.
<https://doi.org/10.1002/cbdv.201700557>
- [49] Ramshaw, J. A. M. (2015). Biomedical applications of collagens. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 104(4), 665–675.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33541>

- [50] Li, G. Y., Fukunaga, S., Takenouchi, K., & Nakamura, F. (2005). Comparative study of the physiological properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate as cosmetic materials. *International Journal of Cosmetic Science*, 27(2), 101–106. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.2004.00251.x>
- [51] Sionkowska, A., Adamiak, K., Musiał, K., & Gadomska, M. (2020). Collagen Based Materials in Cosmetic Applications: A Review. *Materials*, 13(19), 4217. <https://doi.org/10.3390/ma13194217>
- [52] Avila Rodríguez, M. I., Rodríguez Barroso, L. G., & Sánchez, M. L. (2017). Collagen: A review on its sources and potential cosmetic applications. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 17(1), 20–26. <https://doi.org/10.1111/jocd.12450>
- [53] Yan, L.-P., Wang, Y. J., Ren, L., Wu, G., Caridade, S. G., Fan, J.-B., Wang, L. Y., Ji, P. H., Oliveira, J. M., Oliveira, J. T., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2010). Genipin-cross-linked collagen/chitosan biomimetic scaffolds for articular cartilage tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 95A(2), 465–475. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32869>
- [54] Tacias-Pascacio, V. G., García-Parra, E., Vela-Gutiérrez, G., Virgen-Ortiz, J. J., Berenguer-Murcia, Á., Alcántara, A. R., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). Genipin as An Emergent Tool in the Design of Biocatalysts: Mechanism of Reaction and Applications. *Catalysts*, 9(12), 1035. <https://doi.org/10.3390/catal9121035>
- [55] Sampaio, G. Y. H., Fook, A. C. B. M., Fideles, T. B., Cavalcanti, M. E. R. R. M., & Fook, M. V. L. (2014). Biodegradable Chitosan Scaffolds: Effect of Genipin Crosslinking. *Materials Science Forum*, 805, 116–121. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.805.116>
- [56] Mu, C., Zhang, K., Lin, W., & Li, D. (2012). Ring-opening polymerization of genipin and its long-range crosslinking effect on collagen hydrogel. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101A(2), 385–393. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34338>
- [57] Lee, S. W., Lim, J. M., Bhoo, S. H., Paik, Y. S., & Hahn, T. R. (2003). Colorimetric determination of amino acids using genipin from Gardenia jasminoides. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 267–274. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(03\)00023-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00023-0)
- [58] Huda, M. S., Drzal, L. T., Ray, D., Mohanty, A. K., & Mishra, M. (2008). Natural-fiber composites in the automotive sector. In *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, 221-268. <https://doi.org/10.1533/9781845694593.2.221>

- [59] Nurul Fazita, M. R., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., Mohamad Haafiz, M. K., Saurabh, C., Hussin, M., & H.P.S., A. (2016). Green Composites Made of Bamboo Fabric and Poly (Lactic) Acid for Packaging Applications – A Review. *Materials*, 9(6), 435.
<https://doi.org/10.3390/ma9060435>
- [60] Ren, P., Shen, T., Wang, F., Wang, X., & Zhang, Z. (2009). Study on Biodegradable Starch/OMMT Nanocomposites for Packaging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 17(3), 203–207. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0139-6>
- [61] Jouyandeh, M., Vahabi, H., Rabiee, N., Rabiee, M., Bagherzadeh, M., & Saeb, M. R. (2021). Green composites in bone tissue engineering. *Emergent Materials*.
<https://doi.org/10.1007/s42247-021-00276-5>
- [62] Triantafillou, T. (Eds.). (2016). *Textile Fibre Composites in Civil Engineering*. 1^a Edição. Woodhead Publishing.
- [63] Hafizulhaq, F., Abral, H., Kasim, A., Arief, S., & Affi, J. (2018). Moisture Absorption and Opacity of Starch-Based Biocomposites Reinforced with Cellulose Fiber from Bengkoang. *Fibers*, 6(3), 62. <https://doi.org/10.3390/fib6030062>
- [64] Mathew, A. P., Oksman, K., Pierron, D., & Harmand, M. F. (2012). Biocompatible Fibrous Networks of Cellulose Nanofibres and Collagen Crosslinked Using Genipin: Potential as Artificial Ligament/Tendons. *Macromolecular Bioscience*, 13(3), 289–298.
<https://doi.org/10.1002/mabi.201200317>
- [65] Silva, S. S., Motta, A., Rodrigues, M. T., Karina, A., Gomes, M. E., Mano, J. F., Reis, R. L., & Migliaresi, C. (2008). Novel Genipin-Cross-Linked Chitosan/Silk Fibroin Sponges for Cartilage Engineering Strategies. *Biomacromolecules*, 9(10), 2764–2774.
<https://doi.org/10.1021/bm800874q>
- [66] Yan, L. P., Wang, Y. J., Ren, L., Wu, G., Caridade, S. G., Fan, J.-B., Wang, L. Y., Ji, P. H., Oliveira, J. M., Oliveira, J. T., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2010). Genipin-cross-linked collagen/chitosan biomimetic scaffolds for articular cartilage tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 95A(2), 465–475. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32869>
- [67] Zhang, H., Li, Y., Shi, R., Chen, L., & Fan, M. (2018). A robust salt-tolerant superoleophobic chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel for highly efficient oil/water separation. *Carbohydrate Polymers*, 200, 611–615. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.071>

- [68] Pomari, A. A. do N., Montanheiro, T. L. do A., de Siqueira, C. P., Silva, R. S., Tada, D. B., & Lemes, A. P. (2019). Chitosan Hydrogels Crosslinked by Genipin and Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Production and Characterization. *Journal of Composites Science*, 3(3), 84. <https://doi.org/10.3390/jcs3030084>
- [69] El Hage, R., Khalaf, Y., Lacoste, C., Nakhl, M., Lacroix, P., & Bergeret, A. (2018). A flame retarded chitosan binder for insulating miscanthus/recycled textile fibers reinforced biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(13), 47306. <https://doi.org/10.1002/app.47306>
- [70] Li, J., Tian, X., Hua, T., Fu, J., Koo, M., Chan, W., & Poon, T. (2021). Chitosan Natural Polymer Material for Improving Antibacterial Properties of Textiles. *ACS Applied Bio Materials*, 4(5), 4014–4038. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00078>
- [71] Lam, N. Y. K., Zhang, M., Guo, H., Ho, C. P., & Li, L. (2016). Effect of fiber length and blending method on the tensile properties of ring spun chitosan–cotton blend yarns. *Textile Research Journal*, 87(2), 244–257. <https://doi.org/10.1177/0040517516629141>
- [72] Budtova, T. (2019). Cellulose II aerogels: a review. *Cellulose*, 26(1), 81–121. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2189-1>
- [73] Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers*, 10(6), 623. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>
- [74] Guo, W., Wang, X., Zhang, P., Liu, J., Song, L., & Hu, Y. (2018). Nano-fibrillated cellulose-hydroxyapatite based composite foams with excellent fire resistance. *Carbohydrate Polymers*, 195, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.063>
- [75] Śłosarczyk, A., Vashchuk, A., & Klapiszewski, Ł. (2022). Research Development in Silica Aerogel Incorporated Cementitious Composites — A Review. *Polymers*, 14(7), 1456. <https://doi.org/10.3390/polym14071456>
- [76] Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A. (2011). Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, 43(4), 761–769. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.012>
- [77] Yue, X., Wu, H., Zhang, T., Yang, D., & Qiu, F. (2022). Superhydrophobic waste paper-based aerogel as a thermal insulating cooler for building. *Energy*, 245, 123287–123287. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123287>

- [78] Mellinas, C., Ramos, M., Jiménez, A., & Garrigós, M. C. (2020). Recent Trends in the Use of Pectin from Agro-Waste Residues as a Natural-Based Biopolymer for Food Packaging Applications. *Materials*, 13(3), 673. <https://doi.org/10.3390/ma13030673>
- [79] de Oliveira, J. P., Bruni, G. P., Fabra, M. J., da Rosa Zavareze, E., López-Rubio, A., & Martínez-Sanz, M. (2019). Development of food packaging bioactive aerogels through the valorization of *Gelidium sesquipedale* seaweed. *Food Hydrocolloids*, 89, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.047>
- [80] McNeil, S. J., & Gupta, H. (2022). Emerging applications of aerogels in textiles. *Polymer Testing*, 106, 107426. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107426>
- [81] Rafieian, F., Hosseini, M., Jonoobi, M., & Yu, Q. (2018). Development of hydrophobic nanocellulose-based aerogel via chemical vapor deposition for oil separation for water treatment. *Cellulose*, 25(8), 4695–4710. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1867-3>
- [82] Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2014). Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 6337–6342. <https://doi.org/10.1039/c4ta00743c>
- [83] John G. Reynolds, Paul R. Coronado,. (2001). Hydrophobic Aerogels for Oil-Spill Cleanup? Intrinsic Absorbing Properties. *Energy Sources*, 23(9), 831–843. <https://doi.org/10.1080/009083101316931906>
- [84] Yang, J., Li, Y., Zheng, Y., Huo, L., Zheng, Z., Chen, X., & Liu, W. (2019). Versatile Aerogels for Sensors. *Small*, 15(41), 1902826–1902826. <https://doi.org/10.1002/smll.201902826>
- [85] Nita, L. E., Ghilan, A., Rusu, A. G., Neamtu, I., & Chiriac, A. P. (2020). New Trends in Bio-Based Aerogels. *Pharmaceutics*, 12(5), 449. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12050449>
- [86] Du, A., Zhou, B., Zhang, Z., & Shen, J. (2013). A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. *Materials*, 6(3), 941–968. <https://doi.org/10.3390/ma6030941>
- [87] Alwin, S., & Sahaya Shajan, X. (2020). Aerogels: promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 9(2). <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00168-4>
- [88] Patel, R., Purohit, N., & Suthar, A. (2009). An Overview of Silica Aerogels. *International Journal of ChemTech Research CODEN*, 1(4), 1052–1057.

- [89] Zaman, A., Huang, F., Jiang, M., Wei, W., & Zhou, Z. (2020) Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. *Energy and Built Environment*, 1(1), 60–76. <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2019.09.002>
- [90] He, C., Huang, J., Li, S., Meng, K., Zhang, L., Chen, Z., & Chen, Z. (2018). Mechanically Resistant and Sustainable Cellulose-Based Composite Aerogels with Excellent Flame Retardant, Sound-Absorption, and Superantiwetting Ability for Advanced Engineering Materials. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6(1), 927–936. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03281>
- [91] Linhares, T., Pessoa de Amorim, M. T., & Durães, L. (2019). Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(40), 22768–22802. <https://doi.org/10.1039/c9ta04811a>
- [92] Bangi, U. K. H., Venkateswara Rao, A., & Parvathy Rao, A. (2008). A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient-pressure drying. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 035006. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035006>
- [93] Gold, V. (2019). *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [94] Dorcheh, A. S., & Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1), 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
- [95] Iswar, S., Malfait, W. J., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M., & Koebel, M. M. (2017). Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.037>
- [96] Toivonen, M. S., Antti Kaskela, Rojas, O. J., Kauppinen, E. I., & Olli Ikkala. (2015). Ambient-Dried Cellulose Nanofibril Aerogel Membranes with High Tensile Strength and Their Use for Aerosol Collection and Templates for Transparent, Flexible Devices. *Advanced Functional Materials*, 25(42), 6618–6626. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502566>
- [97] Anderson, A. M., & Carroll, M. K. (2011). Hydrophobic Silica Aerogels: Review of Synthesis, Properties and Applications. Em *Aerogels Handbook*, 47–77. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_3
- [98] Magalhães, B. (2022). *Utilização de resíduos industriais para a produção de estruturas porosas para aplicação têxtil*. [Tese de Mestrado, Universidade do Minho].

- [99] Şahin, İ., Özbakır, Y., İnönü, Z., Ulker, Z., & Erkey, C. (2017). Kinetics of Supercritical Drying of Gels. *Gels*, 4(1), 3. <https://doi.org/10.3390/gels4010003>
- [100] El Khezraji, S., Ben youcef, H., Belachemi, L., Lopez Manchado, M. A., Verdejo, R., & Lahcini, M. (2023). Recent Progress of Non-Isocyanate Polyurethane Foam and Their Challenges. *Polymers*, 15(2), 254. <https://doi.org/10.3390/polym15020254>
- [101] Luo, D., Pei, X., Fu, H., Yang, X., Long, S. Y., Zhang, L., & Gong, W. (2021). Modification of sodium bicarbonate and its effect on foaming behavior of polypropylene. *e-Polymers*, 21(1), 366–376. <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0032>
- [102] Fauzi, M. S., Lan, D. N. U., Osman, H. & Ghani, S. A. (2015). Effect of Sodium Bicarbonate as Blowing Agent on Production of Epoxy Shape Memory Foam using Aqueous Processing Method. *Sains Malaysiana*, 44(6), 869-874. <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2015-4406-13>
- [103] Farooq, M., Sipponen, M. H., Seppälä, A., & Österberg, M. (2018). Eco-friendly Flame-Retardant Cellulose Nanofibril Aerogels by Incorporating Sodium Bicarbonate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(32), 27407–27415. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04376>
- [104] Hayase, G., Kanamori, K., Abe, K., Yano, H., Maeno, A., Kaji, H., & Nakanishi, K. (2014). Polymethylsilsesquioxane-Cellulose Nanofiber Biocomposite Aerogels with High Thermal Insulation, Bendability, and Superhydrophobicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 9466–9471. <https://doi.org/10.1021/am501822y>
- [105] Rezaei, E., & Moghaddas, J. (2016). Thermal Conductivities Of Silica Aerogel Composite Insulating Material. *Advanced Materials Letters*, 7(4), 296–301. <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6178>
- [106] Linhares, T., Carneiro, V. H., Merillas, B., Pessoa de Amorim, M. T., & Durães, L. (2022). Textile waste-reinforced cotton-silica aerogel composites for moisture regulation and thermal/acoustic barrier. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(3), 574–588. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05808-x>
- [107] Feng, J., Le, D. K., Nguyen, S. T., Tan, V., Jewell, D., & Duong, H. M. (2016). Silica cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.052>
- [108] Fu, J., He, C., Wang, S., & Chen, Y. (2018). A thermally stable and hydrophobic composite aerogel made from cellulose nanofibril aerogel impregnated with silica particles. *Journal of Materials Science*, 53(9), 7072–7082. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2034-9>

- [109] Jaxel, J., Markevicius, G., Rigacci, A., & Budtova, T. (2017). Thermal superinsulating silica aerogels reinforced with short man-made cellulose fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.018>
- [110] Li, M., Jiang, H., Xu, D., & Yang, Y. (2017). A facile method to prepare cellulose whiskers–silica aerogel composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 83(1), 72–80. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4384-1>
- [111] Chen, H. L., & Burns, L. D. (2006). Environmental Analysis of Textile Products. *Clothing and Textiles Research Journal*, 24(3), 248–261. <https://doi.org/10.1177/0887302x06293065>
- [112] Jiang, S., Zhang, M., Li, M., Liu, L., Liu, L., & Yu, J. (2020). Cellulose nanofibril (CNF) based aerogels prepared by a facile process and the investigation of thermal insulation performance. *Cellulose*, 27(11), 6217–6233. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03224-4>
- [113] Magalhães, S., Goodfellow, B. J., & Nunes, A. (2021). FTIR spectroscopy in biomedical research: how to get the most out of its potential. *Applied Spectroscopy Reviews*, 56(8-10), 869–907. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1946822>
- [114] Çok, S. S., Koç, F., Dudás, Z., & Gizli, N. (2022). The Methyl Functionality of Monolithic Silica Xerogels Synthesized via the Co-Gelation Approach Combined with Surface Silylation. *Gels*, 9(1), 33–33. <https://doi.org/10.3390/gels9010033>
- [115] Luo, K. H., Yan, M., Chang, C. A., Weng, C. W., & Yeh, J. (2023). Effect of Silicone Modifier on the Physical Properties of Flexible Silica Aerogels. *Polymers*, 15(9), 2043–2043. <https://doi.org/10.3390/polym15092043>
- [116] Nguyen, S. T., Feng, J., Le, N. T., Le, A. T. T., Hoang, N., Tan, V. B. C., & Duong, H. M. (2013). Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(51), 18386–18391. <https://doi.org/10.1021/ie4032567>
- [117] Randall, J. P., Meador, M. A. B., & Jana, S. C. (2011). Tailoring Mechanical Properties of Aerogels for Aerospace Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(3), 613–626. <https://doi.org/10.1021/am200007n>
- [118] 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. <https://doi.org/10.1002/adma.200602457>

- [119] Guimarães, B. M. G. (2014). *Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais espécies de Malvaceae*. [Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.100.2014.tde-22042014-230234>
- [120] Shamskar, K. R., Heidari, H., & Rashidi, A. (2016). Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. *Industrial Crops and Products*, 93, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.044>
- [121] Li, Y., He, X., & Liu, P. (2023). Hydrophobic Aerogel from Cotton Pulp: Reusable Adsorbents for Oil/Organic Solvent-Water Separation. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(6), 2380–2387. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02768-3>
- [122] Cakmak, O. K., Hassan, K. T., Wang, J., Han, X., & Šiller, L. (2021). Synthesis of sodium silicate-based silica aerogels with graphene oxide by ambient pressure drying. *Journal of Porous Materials*, 28(5), 1545–1552. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01103-2>
- [123] Cen, Q., Chen, S., Yang, D., Zheng, D., & Qiu, X. (2023). Full Bio-Based Aerogel Incorporating Lignin for Excellent Flame Retardancy, Mechanical Resistance, and Thermal Insulation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(11), 4473–4484. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07652>
- [124] St. John's Laboratory. (2023). *How to prepare Phosphate Buffered Saline (PBS)*. Consultado em 27/04/2023, disponível em: <https://stjohnslabs.com/how-to-prepare-phosphate-buffered-saline-pbs/>

ANEXO 1 – SOLUÇÃO PBS

A preparação de 1,00 L de uma Solução Tampão de Fosfato (pH = 7,4) inicia-se com a adição de 800 mL de água destilada e, em seguida, o cloreto de sódio (NaCl), o fosfato de sódio (KCl), o hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) e o dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4). A quantidade dos reagentes a adicionar encontra-se expressa na Tabela 23. Em seguida, adiciona-se água destilada até perfazer 1,00 L e acerta-se o pH da solução para que este seja 7,4 [124].

Tabela 23. Solução de PBS (1,00 L) [124].

Reagente	Quantidade (g)
NaCl	8,00
KCl	0,200
Na_2HPO_4	1,44
KH_2PO_4	0,200

ANEXO 2 – TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DOS AEROGÉIS AO LONGO DO TEMPO

Tabela 24. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 1 ao longo do tempo.

Amostra	Tempo (s)					
	20	40	60	80	100	120
50_S	38,4	40,1	43,2	45,6	47,6	46,4
50_C	42,3	43,9	45,5	44,7	47,6	47,4
80_S	43,2	48,6	46,7	45,5	48,2	47,6
80_C	44,9	47,5	49,3	48,9	49,3	51,8

Tabela 25. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 2 ao longo do tempo.

Amostra	Tempo (s)					
	20	40	60	80	100	120
1M_6%	37,4	40,6	41,2	40,9	39,8	38,5
1M_3%	36,2	39,8	40,4	39,8	39,3	41,4
1M_2%	38,7	42,2	42,7	41,9	41,5	46,6
2M_6%	42,7	44,0	44,4	43,9	42,8	42,3
2M_3%	37,5	40,5	40,6	40,8	41,4	40,4
2M_2%	34,0	41,3	43,6	42,3	42,9	42,7
3M_6%	32,7	40,6	43,1	44,9	45,2	44,3
3M_3%	31,9	38,4	42,2	45,5	46,1	46,6
3M_2%	33,6	39,8	43,1	44,5	44,9	44,2

Tabela 26. Temperatura de superfície dos aerogéis para o Procedimento 3 ao longo do tempo.

Amostra	Tempo (s)					
	20	40	60	80	100	120
4%_1M_6%	35,0	38,0	38,0	39,7	40,1	40,0
4%_1M_3%	41,4	45,0	44,0	44,2	43,7	43,2
4%_2M_6%	33,5	38,9	42,5	41,9	42,8	42,3
4%_2M_3%	33,0	38,8	40,5	40,3	40,5	41,4
4%_3M_6%	31,8	36,5	39,1	39,9	41,1	41,8
4%_3M_3%	31,9	36,8	39,6	42,1	43,7	43,6
2%_1M_6%	39,1	38,0	38,8	38,4	38,5	38,8
2%_1M_3%	45,4	47,5	48,1	45,4	44,1	41,7
2%_2M_6%	40,0	43,8	45,3	46,2	45,5	44,3
2%_2M_3%	40,1	43,6	45,3	45,2	45,0	45,4
2%_3M_6%	34,9	37,1	39,0	40,8	41,3	41,6
2%_3M_3%	36,3	42,0	44,0	44,1	44,3	43,7
1%_1M_6%	37,9	42,2	40,8	41,8	42,0	45,8
1%_1M_3%	34,8	38,3	39,5	43,0	41,7	38,3
1%_2M_6%	44,0	48,8	49,7	48,5	48,2	45,5
1%_2M_3%	44,2	48,0	48,9	47,8	47,9	47,7
1%_3M_6%	38,4	47,9	53,5	54,5	50,9	49,5
1%_3M_3%	43,7	48,8	49,3	49,3	46,7	46,4

ANEXO 3 – EXEMPLOS DE CÁLCULO

CÁLCULO DA DENSIDADE APARENTE

Para calcular a densidade de uma amostra, é necessário a massa (m), a área (A) e a espessura média (L_x).

Em seguida, utilizando como título exemplificativo a amostra 50_C_3, onde $m = 1,53$ g, $A = 3,28 \times 10^2 \text{ mm}^2$ e $L_x = 13,3$ mm, demonstra-se como se calculou a densidade dos aerogéis.

Primeiramente, calculou-se o volume da amostra (V):

$$V = A \times L_x \Leftrightarrow V = 3,28 \times 10^2 \times 13,3 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V = 4,35 \times 10^4 \text{ mm}^3 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V = 43,5 \text{ cm}^3$$

Em seguida, foi calculada a densidade aparente do aerogel (ρ_a):

$$\rho_a = m/V \Leftrightarrow \rho_a = 1,53/43,5 \Leftrightarrow \rho_a = 0,0352 \text{ g/cm}^3$$

CÁLCULO DA POROSIDADE

De modo a calcular a porosidade dos aerogéis, é necessário calcular a densidade do esqueleto do aerogel, que corresponde à da densidade dos reagentes presentes na solução precursora. Assim, para o Procedimento 1, foi utilizada uma solução que continha algodão 100% reciclado, TEOS, MTMS, água destilada, etanol e ácido acético. Na Tabela 27 são apresentados os valores da fração mássica de cada material/reagente, bem como a sua densidade.

Tabela 27. Fração mássica e densidade dos componentes presentes na solução precursora para o Procedimento 1.

Reagente/Material	Fração mássica	Densidade (g/cm³)
Algodão	0,0200	1,14
TEOS	0,230	0,940
MTMS	0,0320	0,955
Água destilada	0,470	0,997
Etanol	0,00500	0,789
Ácido acético	0,0200	1,05

Assim, a densidade do esqueleto (g/cm³) foi calculada da seguinte forma:

$$\rho_e = \frac{1}{\sum \frac{x_{reagente}}{\rho_{reagente}}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \rho_e = \frac{1}{\frac{0,0200}{1,14} + \frac{0,230}{0,940} + \frac{0,0320}{0,955} + \frac{0,470}{0,997} + \frac{0,00500}{0,789} + \frac{0,0200}{1,05}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \rho_a = 0,876 \text{ g/cm}^3$$

Finalmente, a porosidade foi calculada pela seguinte equação:

$$\Phi = (1 - \rho_a/\rho_e) \times 100 \Leftrightarrow$$

$$\Phi = (1 - 0,0352/0,876) \times 100 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Phi = 95,9 \%$$

CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O cálculo da condutividade térmica é feito com os valores da temperatura de superfície do aerogel ao fim de 120 s (ΔT_1) e a diferença entre a temperatura média da superfície da placa de aquecimento e a temperatura da superfície do aerogel (ΔT_2).

Assim, calculou-se inicialmente a transferência de calor no material, sabendo que a capacidade específica do algodão, c , foi considerada 1,30 kJ/kg °C, da seguinte forma:

$$Q = m \times c \times \Delta T_1 \Leftrightarrow$$

$$Q = 0,00153 \times 1,30 \times (45,4 - 25,0) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Q = 0,0406 \text{ kJ} = 40,6 \text{ J}$$

Por fim, foi calculada a condutividade térmica (W/m °C) seguindo a equação:

$$k = \frac{Q \times L_x}{\Delta t \times \Delta T_2 \times A} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow k = \frac{40,6 \times 13,3 \times 10^{-3}}{120 \times 47,4 \times 3,28 \times 10^{-6}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow k = 0,0288 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$$