

UNIVERSIDADE DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Desenvolvimento de novos materiais de revestimento superisolantes

Maria de Fátima de Jesus Leal Júlio dos Santos

Orientadores: Doutora Laura Maria de Ramos da Costa Ilharco de Almeida Santos
Lic. Luís Miguel Cardoso da Silva
Co-Orientadora: Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia de Materiais

Qualificação atribuída pelo júri: Aprovada com Distinção



UNIVERSIDADE DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Desenvolvimento de novos materiais de revestimento superisolantes

Maria de Fátima de Jesus Leal Júlio dos Santos

Orientadores: Doutora Laura Maria de Ramos da Costa Ilharco de Almeida Santos

Lic. Luís Miguel Cardoso da Silva

Co-Orientadora: Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Materiais

Júri

Presidente: Doutor Paulo António Firme Martins, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Vogais:

Doutor Rui Manuel Amaral de Almeida, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Doutora Laura Maria de Ramos da Costa Ilharco de Almeida Santos, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Doutora Luísa Maria Rocha Durães, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

INSTITUIÇÕES FINANCIADORAS

Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)

Saint-Gobain Weber Portugal

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de argamassas térmicas de revestimento usando aerogéis híbridos de sílica como agregados, de forma a atingir um balanço entre condutibilidades térmicas muito baixas e resistências mecânicas aceitáveis para aplicação em parede exterior (resistência à compressão $R_c \geq 0,4$ MPa). Com esta finalidade, foram desenhados propositadamente aerogéis à base de sílica, destinados à incorporação numa formulação de argamassa otimizada pela *Saint-Gobain Weber Portugal S.A.* Foram desenvolvidas três sínteses de aerogéis híbridos de sílica com finalidades distintas: máxima hidrofobicidade, boas propriedades mecânicas e muito baixa massa volúmica associada a custos reduzidos de produção. Os aerogéis foram preparados por um processo sol-gel a dois passos, utilizando co-precusores inorgânicos (tetraetoxissilano e silicato de sódio aquoso) e orgânicos (hexametildissilazano, dimetildietoxissilano e metiltrimetoxissilano), com modificação orgânica durante e após a síntese (com hexametildissilazano). Foram optimizadas as condições necessárias à obtenção de materiais monolíticos, com secagem à pressão atmosférica e minimizando as quantidades de precusores orgânicos.

Um aerogel resultante de cada síntese foi selecionado para incorporar na formulação ligante, com o teor de 50 % (em massa) de aerogel α superhidrofóbico ($\theta \sim 154^\circ$), aerogel β com área superficial muito elevada ($S_{BET} \sim 1496 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e boa resistência mecânica para obtenção de uma curva granulométrica, e aerogel γ de massa volúmica muito baixa ($\rho_e \sim 139 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e estrutura de poros diferenciada, concebido para ter menor impacto económico e ambiental.

Os aerogéis e as argamassas foram caracterizados detalhadamente por determinação da massa volúmica envelope, microscopia eletrónica de varrimento e transmissão, isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 , medição dos ângulos de contacto da água, medição da condutibilidade térmica e da resistência mecânica e por espectroscopia de infravermelho em modo de reflectância difusa. Demonstrou-se a importância do balanço baixa massa volúmica/resistência mecânica/estrutura porosa do aerogel nas propriedades da argamassa.

As argamassas de revestimento produzidas correspondem aos objetivos propostos. Além de uma condutibilidade térmica baixa ($\lambda \sim 0,05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), que cumpre os requisitos da norma EN 998-1 para argamassas térmicas T1, possuem resistência mecânica adequada à aplicação no exterior em camada única ($R_c > 1$ MPa). Há ainda potencial para baixar a condutibilidade térmica sem grande prejuízo da resistência mecânica, aumentando o teor em aerogel.

PALAVRAS-CHAVE: aerogéis de sílica, aerogéis híbridos, aerogéis subcríticos, argamassas de revestimento térmicas, condutibilidade térmica, resistência mecânica.

ABSTRACT

The present work aimed the development of thermal renders using hybrid silica aerogels as aggregates, in order to achieve a balance between very low thermal conductivity and mechanical resistance acceptable for application in external walls (compression resistance $R_c > 0.4$ MPa). With this goal, silica-based aerogels were designed on purpose to be incorporated in a binder matrix, optimized by *Saint-Gobain Weber Portugal S.A.* Three syntheses routes of hybrid silica-based aerogels with distinctive objectives were developed: maximum hydrophobicity, good mechanical properties and very low density associated with low production costs. The aerogels were prepared by a two-step sol-gel process, using inorganic (tetraethoxysilane and aqueous sodium silicate) and organic (hexamethyldisilazane, dimethyldiethoxysilane and methyltrimethoxysilane) co-precursors, with organic modification during and post-synthesis (with hexamethyldisilazane). The necessary conditions to obtain monolithic materials dried at ambient pressure were optimized, and the quantities of organic precursors minimized.

One aerogel resulting from each synthesis was selected to be incorporated in the binder matrix, with aerogel:powder formulation mass ratio of 1:1: superhydrophobic aerogel α ($\theta \sim 154^\circ$), aerogel β with very high specific surface area ($S_{\text{BET}} \sim 1496 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) and mechanical resistance to endure obtaining a granulometric curve, and aerogel γ with very low density ($\rho_e \sim 139 \text{ kg.m}^{-3}$) and distinctive pore structure, designed to be low-cost and eco-friendly.

The aerogels and renders were characterized in detail by envelope density measurements, scanning and transmission electron microscopy, N_2 adsorption-desorption isotherms, measurement of water contact angles, thermal conductivity and mechanical resistance, and by diffuse reflectance infrared spectroscopy. The relevance of the aerogel low density and also of its mechanical resistance and pore structure on the properties of the render were established.

The developed renders correspond to the proposed objectives. In addition to low thermal conductivity ($\lambda \sim 0.05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) that complies with the requirements of EN 998-1 for T1 thermal mortars, they present adequate mechanical strength for application on external building walls in a single layer ($R_c > 1$ MPa). There is still potential for decreasing the thermal conductivity without significant loss in mechanical resistance, by increasing the aerogel content.

KEY-WORDS: silica aerogels, hybrid aerogels, subcritical aerogels, thermal renders, thermal conductivity, mechanical resistance.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora e amiga Professora Laura Ilharco. Em maio de 2012 juntei-me ao seu laboratório sem sequer imaginar que o meu percurso por lá teria a duração de dez anos e que ganharia uma amiga para a vida! Agradeço muito a oportunidade de integrar o seu grupo de investigação único e de me ter apresentado, com paixão, o fascinante mundo da investigação científica. Agradeço a completa disponibilidade, dedicação, partilha de conhecimento, paciência e supervisão científica próxima. Agradeço o forte incentivo ao pensamento crítico e por me desafiar sempre a ser melhor. Sei que sentiu sempre comigo todo o entusiasmo, mas também todas as preocupações. Agradeço a confiança e autonomia em mim depositadas, que me fizeram crescer, não só cientificamente. Mas acima de tudo, sou muito grata pela amizade que construímos e pelo amor. Obrigada pela longa espera e por estar sempre presente. Não podia ter tido melhor orientadora!

À Professora Inês Flores-Colen, minha co-orientadora, agradeço a oportunidade de integrar o seu grupo de investigação e o grande projeto que me iniciou no mundo da investigação e das argamassas térmicas e que contribuiu muito para a minha formação académica e profissional. Obrigada pela amizade e pelas palavras amigas imediatas, pelos inúmeros conselhos, por estar sempre presente e por acreditar sempre nas minhas capacidades.

Ao Engenheiro Luís da *Weber Saint-Gobain*, meu co-orientador, agradeço todas as conversas construtivas e toda a partilha de conhecimentos. Agradeço o estar sempre disponível e interessado para responder às minhas questões.

À minha querida amiga Professora Ana Rosa, sou muito grata pela bonita amizade e pela paz que sempre me transmitiu. Obrigada pelas horas e horas de conversa, sem nunca se cansar de me ouvir. Pelos valiosos conhecimentos que me transmitiu e pela ajuda infinita no laboratório e fora dele. Quando recordo os bons momentos desta etapa, de partilha e cumplicidade, está sempre presente.

Ao Luís, meu colega de trabalho que rapidamente se tornou amigo para a vida. Obrigada pela amizade, pelo apoio, pelo carinho, pela partilha, ajuda e por todas as ideias inspiradoras.

À Alexandra e ao Ricardo, agradeço todo o apoio constante que me deram, discussões científicas e bons momentos. Agradeço todas as palavras amigas e o carinho.

Ao meu amigo António. Começamos juntos esta aventura, e que aventura! Obrigada por tudo o que me ensinaste e pela paciência. Obrigada por estares sempre presente, pelas conversas, pela partilha de opiniões e pela amizade sincera.

À minha amiga Ana. Digo muitas vezes que o melhor do doutoramento foi as pessoas boas e bonitas que trouxe à minha vida. E tu, és sem dúvida uma delas! Ter-te conhecido e fazer parte da tua vida traz cor à minha! Tantos desabafos, conversas e palavras sinceras. Foste fundamental para o meu equilíbrio durante estes anos.

Este trabalho foi realizado no CQFM e no CERis do Instituto Superior Técnico, onde me foram disponibilizados todos os meios materiais para a sua concretização. Agradeço aos meus colegas que me acompanharam neste percurso, e por criarem um excelente ambiente de trabalho, onde houve espaço para aprendizagem e boa disposição.

Um agradecimento especial ao Sr. Leonel. Obrigada pelo apoio indispensável no laboratório de construção, pelos ensinamentos e partilha tão bonita de histórias de vida

Ao Professor Gaspar Martinho, um agradecimento muito especial por todo o carinho e motivação constante.

Agradeço também o apoio financeiro pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pela *Saint-Gobain Weber Portugal* S.A. através de uma bolsa de doutoramento (SFRH/BDE/112796/2015). Agradeço ainda a toda a equipa da *Saint-Gobain Weber* a oportunidade de ter realizado este doutoramento em colaboração com a empresa.

Quero também expressar o meu agradecimento a algumas pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho:

Um muito obrigado à Doutora Isabel do *MicroLab* do Instituto Superior Técnico por estar sempre disponível e pela ajuda na interpretação das microfotografias de SEM.

À Professora Maria Helena Godinho e à Doutora Susete Fernandes da Universidade Nova de Lisboa, por toda a ajuda na medição dos ângulos de contacto da água.

À Engenheira Rosário Veiga e ao Engenheiro Bento Sabala do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, pela sempre rápida e atenciosa disponibilidade para os ensaios de resistência à compressão.

Ao Doutor Jorge Corker e à Doutora Ivânia Marques do Instituto Pedro Nunes pelas medições de condutibilidade térmica dos aerogéis.

E porque este trabalho não teria sido possível sem a minha família e é essencial dizer o que sinto, agradeço do fundo do meu coração às pessoas luz da minha vida:

Aos meus filhos Nônô e Afonso, por me ensinarem todos os dias que nada se faz sem amor. Por me ensinarem a escutar, a parar, a respeitar o tempo, a voltar ao que é essencial. São o motivo por que sonho, ambiciono e luto. Ser vossa Mãe é um privilégio! Ensinam-me sobre a tolerância, a compreensão e a procurar a melhor versão de tudo. São o melhor do meu mundo!

Ao Marcelo, meu querido marido, meu melhor amigo e melhor Pai! Obrigada por seres o ser humano maravilhoso que és, pelo coração bom que tens! Obrigada por confiares em mim, por me ensinares a acreditar em mim, por tu acreditares em mim e por dois anos de luta juntos para que pudesse terminar este trabalho. Obrigada pela liberdade que me dás para ser a pessoa que eu acho que devo ser mesmo quando falho. Concordamos e discordamos vezes sem conta, mas juntos fazemos uma grande equipa! Obrigada pela constante motivação e espaço para errar, aprender e acertar. Sei que o caminho é feito de desafios e barreiras para ultrapassar e sem ti, eu não teria nunca ultrapassado esta! Grata à vida por te ter a meu lado!

À minha mana! Não sei o que é a vida sem ti, e ainda bem. Como sobreviveria sem as nossas conversas infinitas e sem a tua força? Sem a luz ao fundo do túnel que só tu me sabes fazer ver? Suporte, amor, sem nunca questionares, sem nunca julgares. Obrigada por seres a

minha outra metade. Aos meus sobrinhos, Alicinha e Francisco. Pelo amor e pelos mimos, pelos abraços e pelas brincadeiras. Ao meu cunhado e amigo Vítor, pela calma que me transmite e pelo sempre “vai correr tudo bem”.

Às melhores amigas do mundo: as minhas! Joana, Jô e Xana, que sorte a minha de vos ter ao meu lado! Existem pessoas que nos enchem o coração de amor, de coragem, de mimo e de confiança. Que nos inspiram e nos mostram um mundo melhor, ou como nós o podemos tornar melhor. Obrigada pelo apoio incondicional, por estarem sempre presentes e pelo amor! Amigo Paulito obrigada pela calma que só tu sabes transmitir. Pelas palavras sempre sinceras e amigas. Seremos sempre uma família, até sermos velhinhos...

Aos meus queridos sogros Lena e Gil, e “mana” Carolina. Obrigada por estarem sempre presentes, pelo apoio incondicional, por me receberem sempre com um abraço, pelas palavras amigas, por se preocuparem e por me ouvirem sempre sem julgamentos.

À minha querida Avó, agradeço por estar sempre do meu lado. Pelo colo e pela segurança que sempre me transmitiu.

E agora, aos meus pilares: a minha Mãe e o meu Pai! Mãe amiga, confidente, supermulher! Tenha eu a tua capacidade de amar e cuidar de tudo e de todos! Pai guerreiro, amigo, inspirador! Obrigada por acreditarem sempre, por nunca duvidarem um segundo que fosse, por estarem sempre, sempre ao meu lado. Obrigada por tanto e por tudo!

“The little things?

The little moments?

They aren’t little.”

Jon Kabat-Zinn

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xviii

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

1

CAPÍTULO II. DESEMPENHO TÉRMICO MELHORADO COM AEROGÉIS DE SÍLICA

7

1. AEROGÉIS DE SÍLICA.....	7
1.1. Enquadramento.....	7
1.2. O processo sol-gel.....	10
1.2.1. Síntese a um ou dois passos	13
1.2.2. Envelhecimento e lavagem	14
1.2.3. Secagem.....	17
2. AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA	23
2.1. Método do co-precursor	23
2.2. Aerogéis com silicato de sódio.....	24
2.3. Principais propriedades e aplicações.....	28
2.4. Mercado dos aerogéis de sílica.....	31
3. AEROGÉIS DE SÍLICA NA CONSTRUÇÃO CIVIL	33
3.1. Propriedades-chave dos aerogéis de sílica para aplicação em construção	35
3.1.1. Estrutura porosa e massa volúmica	35
3.1.2. Condutibilidade térmica.....	37

3.1.3.	Propriedades acústicas	39
3.1.4.	Propriedades óticas	40
3.1.5.	Outras propriedades	40
3.2.	Materiais com aerogéis de sílica para isolamento térmico em edifícios	41
3.2.1.	Mantas, painéis e sistemas envidraçados	42
3.2.2.	Compósitos	45
4.	ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO TÉRMICAS COM AEROGÉIS DE SÍLICA	47
4.1.	Argamassas de revestimento térmicas	47
4.2.	Argamassas de revestimento térmicas com aerogéis de sílica.....	49
CAPÍTULO III. DESENVOLVIMENTO DE AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA ...		53
1.	MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	54
2.	AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA SUPERHIDROFÓBICOS (SÍNTESE 1).....	57
2.1.	Síntese	59
2.2.	A função do HMDZ como co-precursor	62
2.3.	A função do HMDZ como modificador pós-síntese	69
2.4.	A função do HMDZ como co-precursor e modificador pós-síntese	74
3.	AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA RESISTENTES (SÍNTESE 2).....	79
3.1.	Síntese	79
3.2.	Tempos de gelificação	81
3.3.	Massa volúmica envelope	82
3.4.	Estrutura molecular	84
3.5.	Ângulos de contacto da água.....	86
3.6.	Estrutura porosa e morfologia	87
3.7.	Resistência à moagem e peneiração	91
4.	AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA DE BAIXO CUSTO (SÍNTESE 3).....	93
4.1.	Síntese	93

4.2. Estrutura molecular	96
4.3. Morfologia e estrutura porosa.....	98
5. CONCLUSÕES	102

CAPÍTULO IV. DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO TÉRMICAS COM AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA105

1. PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO COM INCORPORAÇÃO DE AEROGÉIS DE SÍLICA.....	105
1.1. Constituição e caracterização da formulação.....	105
1.2. Incorporação dos aerogéis híbridos de sílica na formulação.....	107
1.2.1. Aerogéis selecionados para utilização como agregados	107
1.2.2. Preparação das argamassas à base de aerogel	110
2. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS TÉRMICAS À BASE DE AEROGEL.....	115
2.1. Estrutura molecular, estrutura porosa e morfologia	115
2.2. Desempenho térmico e mecânico.....	120
3. CONCLUSÕES	125

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS127

ANEXO A. ADSORÇÃO, ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE.....	133
ANEXO B. MODO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA EM IV	150
ANEXO C. CONDUTIBILIDADE TÉRMICA	161
ANEXO D. RESISTÊNCIA MECÂNICA: Curvas tensão-deformação	163

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
----------------------------------	-----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	<i>Brunauer, Emmet e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joiner e Halenda</i>
c	Constante de BET
CO ₂	Dióxido de carbono
DRIFT	Espectroscopia de infravermelho em modo de reflectância difusa
DMDES	Dimetildietoxissilano
EPS	Poliestireno expandido
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
HMDZ	Hexametildisilazano
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KBr	Brometo de potássio
LO	Componente longitudinal óptica
m	Massa
MTMS	Metiltrimetoxissilano
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ OH	Amónia
ORMOSIL	<i>Organic modified silica</i>
p	Pressão de equilíbrio em adsorção gás-sólido
P	Pressão aplicada
P _r	Porosidade
t_{env}	Tempo de envelhecimento
p_0	Pressão de vapor de saturação
P _{atm}	Pressão atmosférica
pH _{cond}	pH de condensação
pH _{hid}	pH de hidrólise
p/p_0	Pressão relativa de gás em equilíbrio com o adsorvido à superfície de um sólido
R	Razão de hidrólise
R _c	Resistência à compressão
x	

S	Área superficial específica
SS	Silicato de sódio
S_{BET}	Área superficial específica obtida pelo tratamento BET
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SiO_2	Sílica
T	Temperatura
T_{amb}	Temperatura ambiente
TEOS	Tetraetóxido de silício ou tetraetilortosilicato
t_g	Tempo de gelificação
TMCS	Cloro-trimetilsilano ou Triclorosilano
TMOS	Tetrametóxido de silício
TMS	Trimetoxissilano
TO	Componente transversal óptica
V_{ads}	Volume específico de gás adsorvido na superfície
V_p	Volume específico de poros
XPS	Poliestireno extrudido
ε	Deformação
ϕ_{BJH}	Diâmetro médio dos mesoporos obtido pelo tratamento BJH
λ	Condutibilidade térmica
v_{as}	Elongação antissimétrica
v_s	Elongação simétrica
θ	Ângulo de contacto da água
ρ_e	Massa volúmica envelope, densidade envelope ou densidade aparente
σ	Tensão
2-PrOH	Álcool isopropílico, isopropanol ou 2-propanol
$(SiO)_4$	Anel de siloxanos com 4 átomos de silício
$(SiO)_6$	Anel de siloxanos com 6 átomos de silício

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotografia de um aerogel de sílica inorgânico em pedaços, com representação esquemática de partículas de sílica primárias e secundárias. Adaptado de [37].....	9
Figura 2. Representação esquemática dos passos gerais da preparação de aerogéis pelo método sol-gel.....	12
Figura 3. O raio de curvatura dos istmos entre partículas (r_i) é negativo, pois o centro de curvatura está fora da fase sólida, ao contrário do das partículas (r). O material vai-se dissolver das partículas e os solutos vão-se redepositar nos istmos [26].	16
Figura 4. Representação esquemática de poro parcialmente preenchido, onde θ é o ângulo de contato, e efeito da tensão capilar na contração dos poros. Adaptado de [37].	18
Figura 5. Diagrama de fases para um composto puro e visão global dos diferentes percursos seguidos por cada uma das técnicas de secagem disponíveis. Adaptado de [37].	19
Figura 6. Introdução de grupos hidrofóbicos nas paredes dos poros e o efeito de encolhimento reversível depois de removido o líquido dos poros em condições subcríticas. Adaptado de [37].	22
Figura 7. Acidificação de uma molécula de silicato de sódio para produção de ácido silícico e reação com outra molécula de: A. Ácido silícico ou B. Silicato de sódio. Adaptado de [86]. ...	26
Figura 8. Visão global dos principais parâmetros estruturais de um sólido poroso.	29
Figura 9. Possíveis aplicações dos aerogéis de sílica.	30
Figura 10. (A) Principais produtores de aerogéis de sílica e (B) Patentes (concedidas ou pendentes) de aerogéis de sílica por localização.	33
Figura 11. Esquema das três sínteses estudadas: precursores utilizados e objetivo principal.	54
Figura 12. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com TEOS como precursor e HMDZ como co-precursor (série A), como modificador pós-síntese (série B) e como ambos (série A+B).....	60
Figura 13. Fotografias de alguns monólitos preparados com diferentes condições de síntese, conforme indicado.	62

Figura 14. Espectros DRIFT de amostras preparadas com diferentes concentrações de HMDZ como co-precursor: (A) envelhecidos durante 48h em solução residual, (B): envelhecidos durante 24h em solução residual + 24h numa mistura de TEOS, 2-PrOH e H ₂ O. Os espectros estão normalizados à banda de maior intensidade ($\nu_{\text{asSi-O-Si}}$ a $\sim 1078 \text{ cm}^{-1}$).	63
Figura 15. Estrutura esquemática de dois aerogéis híbridos, com razões molares HMDZ:TEOS de 0,011 (A) e 0,054 (B). Geometria otimizada por minimização de energia, com o programa <i>Chem 3D</i>	65
Figura 16. (A) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K dos aerogéis sintetizados utilizando HMDZ como co-precursor e diferentes soluções de envelhecimento; (B) Distribuições de tamanho de mesoporos obtidas através da análise BJH ao ramo de adsorção para as amostras A _a e A' _a	68
Figura 17. (A) Espectros DRIFT dos aerogéis modificados (amostras B _{b-t∞}), normalizados à banda da sílica $\nu_{\text{asSi-O-Si}}$ (a $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$); (B), (C) e (D) – regiões espectrais ampliadas.	69
Figura 18. Isotérmicas de adsorção-desadsorção dos aerogéis inorgânicos modificados (A) e distribuição do tamanho de mesoporos resultante da análise BJH efetuada ao ramo de adsorção para as amostras B _{b-t∞} (B).	73
Figura 19. Massa volúmica envelope (\blacklozenge) e ângulos de contacto da água (\blacktriangle) das amostras B _{0,214-t_x} em função do período de envelhecimento.	73
Figura 20. (A) Espectros DRIFT dos monólitos híbridos A _a -B _{b-t∞} . (normalizados à banda $\nu_{\text{asSi-O-Si}}$ a $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$) e região espectral entre 1000 e 700 cm^{-1} ampliada; (B) isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K das amostras A _a -B _b e A ₀ -B _b com a mesma quantidade total de HMDZ e ângulo de contacto da água para a amostra mais hidrofóbica desta série: A _{0,027} -B _{0,027-t∞}	75
Figura 21. (A) Espectros DRIFT: região de 1300-700 cm^{-1} , normalizada ao máximo da banda $\nu_{\text{asSi-O-Si}}$. (B) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K, das amostras A _{0,011} -B _{0,107-t₂₄} e A _{0,054} -B _{0,107-t₂₄}	77
Figura 22. Imagens de SEM das amostras A _a -B _{0,107-t₂₄} , como indicado na legenda, e amostra B _{0,214-t₂₄}	78
Figura 23. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com TEOS e DMDDES como co-precursos de sílica e HMDZ como modificador pós-síntese.	79
Figura 24. Fotografias dos monólitos secos: inorgânico (A ₀₍₄₎), inorgânico envelhecido em HMDZ (B ₀₍₄₎), híbrido com 0,2 de DMDDES envelhecido sem e com HMDZ no 2º passo do envelhecimento (A _{0,2(4)} e B _{0,2(4)} , respetivamente).	80

Figura 25. (A) Tempos de gelificação em função da duração do 1º passo, para X=1, Y=4 e 7; (B) Tempos de gelificação em função da razão molar H ₂ O:precursores de sílica (Y), para um período do 1º passo de 1 h a 60 °C.....	82
Figura 26. Variação da massa volúmica envelope em função da razão molar H ₂ O:precursores de sílica (Y). Os valores mínimos encontram-se destacados a cinzento.	82
Figura 27. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMDES como co-precursor em diferentes concentrações, para uma razão molar H ₂ O:precursores=7, sem modificação superficial com HMDZ.	84
Figura 28. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMDES como co-precursor em diferentes concentrações, para uma razão molar H ₂ O:precursores=7, modificados com HMDZ.	85
Figura 29. Ângulos de contacto da água em função do tempo para monólitos seleccionados. Fotografias correspondentes a t=0 e valores médios de θ nos primeiros 160 s.	87
Figura 30. Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K dos diferentes monólitos híbridos conforme indicado. Distribuição de tamanho de mesoporo correspondente, da análise BJH ao ramo de adsorção.	88
Figura 31. Imagens de SEM dos monólitos A ₀₍₇₎ , A _{0,2(7)} , A _{0,4(7)} , B ₀₍₇₎ , B _{0,2(7)} e B _{0,4(7)}	91
Figura 32. Populações e massas volúmicas <i>tap</i> dos granulados de diferentes dimensões obtidos por moagem do monólito B _{0,2(10)}	92
Figura 33. Policondensação do MTMS formando um polisilsesquioxano.	93
Figura 34. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com SS e MTMS como precursores de sílica e HMDZ como modificador pós-síntese.....	94
Figura 35. Fotografias dos monólitos secos: amostras S ₂ , S _{2(B)} , S ₁₀ e S _{10(B)}	95
Figura 36. Amostra de aerogel híbrido S ₅ com 4,5 cm de diâmetro e 2 cm de espessura. ...	96
Figura 37. Espectros DRIFT dos monólitos híbridos utilizando SS e MTMS como co-precursos em diferentes concentrações, sem modificação superficial com HMDZ.	96
Figura 38. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando SS e MTMS como co-precursos em diferentes concentrações, com modificação superficial com HMDZ. Comparação dos espectros da amostra S ₅ com e sem modificação.	97
Figura 39. Imagens de TEM para os aerogéis S ₂ , S _{2(B)} , S ₅ e S ₁₀	98
Figura 40. Imagem de SEM do aerogel híbrido S ₅	99

Figura 41. (A) Comparação das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K dos diferentes aerogéis híbridos conforme indicado. (B), (C) e (D) Isotérmicas das amostras S ₂ , S ₅ e S ₁₀ para observação da zona de baixas pressões.	100
Figura 42. Imagens de SEM de uma amostra de perlite expandida, observada por Papa, E., <i>et al.</i> ¹¹	106
Figura 43. Espectros DRIFT da carga leve perlite expandida e da formulação utilizada.	107
Figura 44. (A) Espectros DRIFT normalizados ao máximo da banda ν_{as} Si-O-Si a ~ 1079 cm ⁻¹ e (B) isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77K dos três aerogéis selecionados para incorporação na formulação.	108
Figura 45. Série de peneiros utilizada para separar as diferentes populações de grãos do aerogel β e curva granulométrica de incorporação do aerogel β na formulação.	111
Figura 46. Moagem do aerogel γ e mistura do aerogel com a formulação em pó.	112
Figura 47. Processo de produção das argamassas: (A) mistura de formulação, aerogel e água, (B) e (C) argamassa colocada em moldes para ensaio de condutibilidade térmica, (D) argamassa em moldes para ensaio de condutibilidade térmica e resistência à compressão.	113
Figura 48. Provetes cúbicos de 40 x 40 x 40 mm e cilíndricos com 60 mm de diâmetro e 20 mm de espessura, revestidos com película de polietileno para cura húmida.	114
Figura 49. Espectros DRIFT das argamassas I _{α} , II _{α} e III normalizados ao máximo da banda de maior intensidade: ν_{as} Si-O-Si a ~ 1091 cm ⁻¹	115
Figura 50. (A) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K da argamassa III, do aerogel α e das argamassas com este aerogel como agregado; (B) e (C) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N ₂ a 77 K da argamassa III, do aerogel β e das argamassas com este aerogel como agregado; (D) Isotérmica da argamassa III; (E) Distribuição de tamanho de mesoporos da análise BJH ao ramo de adsorção argamassa III, do aerogel β e das argamassas com este aerogel como agregado.	116
Figura 51. Microestrutura da argamassa I _{γ} por SEM: ampliações em zonas de matriz ligante e perlite.	119
Figura 52. Microestrutura da argamassa I _{γ} por SEM: ampliações em zonas de interface entre matriz ligante e aerogel.	120
Figura 53. Curvas tensão-deformação obtidas no ensaio de resistência à compressão aos 28 dias das argamassas produzidas.	122

Figura 54. Provetes de argamassas após ensaio de resistência à compressão: (A) e (B) I_{α} ; (C) e (D) I_{β}	124
Figura 55. Balanço condutibilidade térmica/resistência mecânica das argamassas: ■ I_{COM} ; ■ I_{α} ; ■ I_{β} ; ■ I_{γ}	125
Figura A 1. Classificação de isotérmicas de adsorção física, em fase gasosa (adaptado de [312]).....	135
Figura A 2. Isotérmica típica do Tipo II: (I) com “joelho” bem definido, (II) com “joelho” arredondado [270].....	139
Figura A 3. Curvas de V_{ads}/V_m em função de p/p_0 obtidas por aplicação da equação de BET (Equação 10) para diferentes valores de c : (A) $c=1$; (B) $c=10$; (C) $c=100$ e (D) $c=10000$ [270].	141
Figura A 4. Principais passos do preenchimento sucessivo de microporos e mesoporos durante a adsorção. A escala de pressões exemplifica o caso de N_2 a 77K (adaptado de [312]).	143
Figura A 5. Tipos de histerese observados em isotérmicas de adsorção física, classificados de acordo com a nomenclatura IUPAC [270].	144
Figura A 6. Isotérmicas de adsorção de N_2 correspondendo à adsorção em: (a) microporos estreitos (ultramicroporos), (b) microporos largos (supermicroporos) e superfície externa (c) microporos e mesoporos [312].	146
Figura A 7. Equipamento ASAP 2020 da <i>Micromeritics</i> .	148
Figura B 1. Esquema da montagem para reflectância difusa em IV (DRIFT): I_0 – radiação incidente; I_d – radiação dispersa; R – ranhura para bloquear a reflexão especular.....	152
Figura B 2. Espectros DRIFT das amostras A_a e A'_a desenvolvidas na síntese 1. Os espectros estão normalizados à banda de maior intensidade ($\nu_{as}Si-O-Si$ a $\sim 1078\text{ cm}^{-1}$).	153
Figura B 3. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral $1300-700\text{ cm}^{-1}$ para as amostras $A_{0,011}$ (A), $A'_{0,011}$ (B), $A_{0,021}$ (C), $A'_{0,021}$ (D), $A_{0,054}$ (E) e $A'_{0,054}$ (F).	154
Figura B 4. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral $1300-700\text{ cm}^{-1}$ para as amostras $B_{0,021-t_{\infty}}$ (A), $B_{0,054-t_{\infty}}$ (B), $B_{0,107-t_{\infty}}$ (C), $B_{0,214-t_{\infty}}$ (D), $B_{0,428-t_{\infty}}$ (E) e $B_{0,857-t_{\infty}}$ (F).....	156

Figura B 5. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 700-1300 cm^{-1} para as amostras $A_{0,0055}$ - $B_{0,0055}$ - t_{∞} (A), $A_{0,0105}$ - $B_{0,0105}$ - t_{∞} (B) e $A_{0,027}$ - $B_{0,027}$ - t_{∞} (C).....	157
Figura B 6. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 1300-700 cm^{-1} para as amostras $A_{0,011}$ - $B_{0,107}$ - t_{24} (A) e $A_{0,054}$ - $B_{0,107}$ - t_{24} (B).....	158
Figura B 7. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMEDES e TEOS como co-precursos em razões molares 0, 0,2 e 0,4, para razões molares água:precursos de 4, 7 e 10: (A), (B) e (C) amostras sem modificação superficial; (A1), (B1) e (C1) amostras modificadas com HMDZ.....	160
Figura D 1. Dispositivo de carga para a determinação da resistência à compressão.	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Gamas de valores típicos de propriedades de aerogéis de sílica [6-10].	28
Tabela 2. Comparação entre materiais isolantes convencionais e superisolantes [115,116].	32
Tabela 3. Trabalhos publicados recentemente utilizando mantas, painéis e sistemas envidraçados com aerogéis de sílica para isolamento térmico de edifícios.	43
Tabela 4. Trabalhos publicados sobre compósitos com aerogéis de sílica para isolamento térmico de edifícios.	46
Tabela 5. Requisitos definidos para uma argamassa térmica, de acordo com a norma EN 998-1.	48
Tabela 6. Trabalhos publicados relacionados com o desenvolvimento de argamassas com aerogéis de sílica para isolamento térmico em edifícios.	50
Tabela 7. Reagentes utilizados nas sínteses dos aerogéis de sílica.	54
Tabela 8. Identificação das amostras preparadas com TEOS como precursor e HMDZ como co-precursor e/ou como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.	61
Tabela 9. pH de condensação, tempo de gelificação de aerogéis utilizando HMDZ como co-precursor e diferentes soluções de envelhecimento. Parâmetros estruturais obtidos do espectro DRIFT: balanço lipofílico/hidrofílico e proporção de anéis de seis membros. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$ e diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH no ramo de adsorção.	66
Tabela 10. Sumário das propriedades estruturais avaliadas por desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} para os monólitos preparados com HMDZ como modificador pós-síntese. Ângulos de contacto da água correspondentes (θ).	70
Tabela 11. Massa volúmica envelope e parâmetros estruturais retirados das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K dos monólitos preparados com diferentes concentrações de HMDZ como modificador pós-síntese.	71
Tabela 12. Massa volúmica envelope, parâmetros estruturais retirados das isotérmicas de adsorção, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos, ângulo de contacto da água e balanço lipofílico/hidrofílico das amostras A_a - B_b - t_∞ . Para comparação, as amostras A_a e B_b - t_∞ estão também incluídas.	76

Tabela 13. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos, ângulo de contacto da água e balanço lipofílico/hidrofílico das amostras $A_a-B_{0,107-t_{24}}$. Para comparação, a amostra $B_{0,214-t_{24}}$ foi também incluída.....	78
Tabela 14. Identificação das amostras preparadas com TEOS como precursor, DMDES como co-precursor e HMDZ como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.....	80
Tabela 15. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos obtido a partir do ramo de adsorção e ângulo de contacto da água para os monólitos híbridos.....	89
Tabela 16. Identificação das amostras preparadas com SS e MTMS como co-precursos e HMDZ como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.	95
Tabela 17. Massas volúmicas envelope dos aerogéis híbridos com SS e MTMS como precursores. Inclui as amostras S_0 e com modificação $S_{0(B)}$ para comparação.	99
Tabela 18. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros dos monólitos híbridos.....	102
Tabela 19. Constituição da formulação ligante otimizada pela <i>Saint-Gobain Weber</i>	106
Tabela 20. Características da perlite expandida utilizada como carga leve na formulação ligante ^[288,289,]	106
Tabela 21. Propriedades dos aerogéis selecionados para incorporação como agregados na formulação.	109
Tabela 22. Identificação e constituição das argamassas produzidas.....	111
Tabela 23. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$ e diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH no ramo de adsorção das argamassas térmicas produzidas.	118
Tabela 24. Massa volúmica envelope, condutibilidade térmica a 23°C e corrigida para 10°C em estado seco, resistência à compressão e módulo de elasticidade das argamassas estudadas.....	121

INTRODUÇÃO

Uma parte significativa do consumo de energia e das emissões de CO₂ nos países europeus deve-se ao aquecimento dos edifícios, em particular dos que possuem deficiente isolamento térmico, resultando num desperdício energético e no desconforto dos utilizadores. Nos últimos anos, a indústria da construção civil tem sofrido inúmeras alterações motivadas pela crescente preocupação de sustentabilidade, que tem sido acompanhada por rigorosas diretivas europeias (Diretivas 2012/27/EU e 2018/844/EU). Os requisitos mais exigentes dos regulamentos da União Europeia foram transpostos para a legislação Portuguesa (Decretos-Lei Nos. 80/2006; 118/2013 e 95/2019) e incentivam a procura de novos produtos e sistemas de isolamento com desempenho térmico melhorado. Estes regulamentos salientam ainda que a necessidade de uma maior espessura das soluções isolantes clássicas dificulta os procedimentos de aplicação e a compatibilidade geométrica na reabilitação de edifícios existentes. Uma vez que a construção portuguesa se encontra entre as mais ineficientes da União Europeia em termos energéticos e a reabilitação de edifícios é atualmente uma parte significativa do sector de construção português, diferentes materiais e soluções de revestimento com elevado desempenho térmico têm sido alvo de crescente investigação, visando a diminuição da incorporação de matérias-primas processadas e de gastos energéticos, bem como o impacte ambiental resultante da produção, utilização e destino do produto no fim da sua vida útil.

Ao nível das argamassas de revestimento tem surgido uma resposta crescente do mercado à integração de estratégias mais sustentáveis, uma vez que estas são o revestimento exterior mais utilizado em Portugal, segundo o Censos (Instituto Nacional de Estatística, 2011). Uma argamassa de revestimento é uma mistura de um ou mais ligantes inorgânicos ou orgânicos, agregados, água e, por vezes, adjuvantes e/ou adições. A introdução controlada de

agregados leves, adjuvantes e adições tem vindo a melhorar o desempenho de argamassas de revestimento industriais, possibilitando o aparecimento de soluções que permitam maximizar o isolamento térmico de elementos da construção. Os estudos mais recentes em argamassas térmicas, muitos ainda ao nível da investigação, procuram contribuir para um melhor desempenho global das paredes dos edifícios novos e reabilitados, minimizando os consumos de energia.

Além da baixa condutibilidade térmica, outras propriedades são cruciais na avaliação de um material isolante para utilização na indústria da construção, incluindo a resistência mecânica, comportamento ao fogo, adaptabilidade ao local do edifício, impactes ambientais, resistência à água, risco para a saúde humana, durabilidade e por último, mas provavelmente o mais importante nas decisões diárias, o custo do material. Estas características são conferidas não só pelo agregado, mas também pela matriz ligante. Por esta razão, as empresas de materiais isolantes e grupos de investigação têm colaborado ativamente para desenvolver revestimentos com condutibilidades térmicas o mais baixas possível, a um custo razoável, com o objetivo de promover elevado desempenho térmico em camadas finas compatíveis com diversos tipos de aplicação (reabilitação de fachadas, tratamento de pontes térmicas) e com características físicas e mecânicas adequadas.

Uma forma eficaz de reduzir a massa volúmica das argamassas e conseqüentemente a sua condutibilidade térmica, de modo a alcançar valores compatíveis com os requisitos da norma EN 998-1 ($\lambda \leq 0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para classe T1) para argamassas térmicas, consiste na incorporação de elevadas quantidades de agregados leves em substituição da areia, como grânulos de poliestireno expandido (massa volúmica de $30\text{-}60 \text{ kg.m}^{-3}$), cortiça expandida ($\sim 100 \text{ kg.m}^{-3}$) ou argila expandida ($\sim 400 \text{ kg.m}^{-3}$). Devido às muito baixas massas volúmicas e a um sistema fechado de poros, estes agregados apresentam condutibilidades térmicas baixas ($0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), conferindo baixa condutibilidade térmica à argamassa final. O efeito pode ser reforçado utilizando uma matriz ligante com elevada porosidade, por introdução de

cinzas volantes ou cal aérea em substituição do cimento. Mas estas argamassas apresentam limitações, como baixa resistência mecânica e fraco comportamento ao fogo. Deste modo, é pertinente a procura de alternativas à utilização daqueles materiais como agregados, assim como o aperfeiçoamento da matriz ligante.

Os aerogéis de sílica têm sido considerados, há muito tempo, como o exemplo mais fascinante de materiais sólidos nanoestruturados. Parece agora que uma enorme comercialização pode estar iminente, enquanto prosseguem os estudos de investigação fundamental. Em comparação com qualquer outro material conhecido, os aerogéis de sílica apresentam a maior porosidade (volume de poros até 99%) e a maior área superficial específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Devido à sua estrutura única de poros interconectados de pequenas dimensões (diâmetro inferior a 50 nm) e à sua baixa massa volúmica ($30\text{-}500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), os aerogéis de sílica estão entre os melhores isolantes conhecidos até à data (condutibilidade térmica abaixo de $0,03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Surgem assim como excelentes candidatos a agregados leves na formulação de argamassas de elevado desempenho térmico. Por outro lado, são materiais mecanicamente muito frágeis e particularmente caros. Consequentemente, para minimizar a sua concentração, são normalmente incorporados com outros co-agregados.

O processo mais comum de preparação de aerogéis é o processo sol-gel, que inclui três etapas principais: reações de hidrólise e condensação, envelhecimento e secagem. Este processo permite controlar de forma precisa a microestrutura de um gel, a área superficial específica, o volume total de poros e a sua dimensão média. A produção de aerogéis à base de sílica é feita por evaporação do solvente residual contido nos interstícios de um gel coloidal de sílica, de forma a minimizar a contração da rede devido às tensões capilares geradas nos poros pelo processo. A extração do solvente em condições supercríticas permite eliminar essas tensões. No entanto, devido às pressões e/ou temperaturas elevadas envolvidas, o processo torna-se demasiado perigoso e dispendioso para aplicações industriais ou comerciais. Além disso, os aerogéis obtidos nestas condições são habitualmente muito frágeis

do ponto de vista mecânico. A secagem controlada à pressão atmosférica permite a obtenção de materiais com as propriedades características de um aerogel sem necessidade de recorrer à extração supercrítica do solvente, tornando assim o processo mais seguro e menos dispendioso. Os parâmetros de síntese e de processo determinam a estrutura do aerogel, afetando as suas propriedades e, conseqüentemente, as suas aplicações. Por exemplo, o envelhecimento adequado do gel húmido, durante o qual as reações de condensação prosseguem, fortalecendo a rede, pode levar a aerogéis mecanicamente mais fortes.

Atualmente, argamassas com condutibilidades térmicas tão baixas quanto $0,028 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ só são conseguidas à custa de elevadas quantidades de aerogel (mais de 90% em volume) e têm como consequência fracas propriedades mecânicas, devido não só à fragilidade do aerogel e da matriz ligante como às interfaces entre o aerogel e a matriz. Logo, são geralmente utilizadas em sistemas de isolamento multicamada. As elevadas quantidades de aerogel também se traduzem numa argamassa mais dispendiosa devido ao custo elevado do próprio aerogel (síntese e secagem habitualmente supercrítica).

O desafio atual consiste não só na obtenção de revestimentos com condutibilidades térmicas muito baixas, mas também com resistências mecânicas aceitáveis para aplicação em exterior (resistência à compressão $\geq 0,4 \text{ MPa}$, definida pela norma EN 998-1). Atingir esse balanço é o objetivo deste trabalho, sempre com as preocupações adicionais de reduzir custos, aumentar segurança e conferir novas funcionalidades às argamassas, tais como hidrofobicidade controlada e durabilidade. Para tal, o presente trabalho de investigação foi dividido em duas fases: desenvolvimento de aerogéis híbridos à base de sílica (Capítulo III) e produção de argamassas de revestimento térmicas com os aerogéis desenvolvidos como agregados (Capítulo IV).

Começa-se por fazer, no Capítulo II, uma sólida e recente revisão bibliográfica acerca das bases teóricas fundamentais para a síntese de aerogéis de sílica e de aerogéis híbridos à base de sílica, e a sua relação com as propriedades finais; acerca dos fatores que se

consideram decisivos para a obtenção de argamassas de revestimento de elevado desempenho térmico e das soluções à base de aerogel desenvolvidas nos últimos anos para isolamento térmico em edifícios. Inclui uma breve análise do mercado dos aerogéis de sílica e das argamassas térmicas.

No Capítulo III descrevem-se as três sínteses desenvolvidas para aerogéis híbridos de sílica secos à pressão atmosférica com diferentes finalidades: aumentar a hidrofobicidade (síntese 1), melhorar as propriedades mecânicas (síntese 2) e reduzir os custos de produção (síntese 3). Para cada síntese foi feita uma escolha criteriosa dos co-precursos inorgânicos e orgânicos utilizados, não só com a finalidade de imprimir características distintas aos aerogéis, como também para garantir a segurança do processo e a diminuição da pegada ecológica, nomeadamente pela minimização das quantidades de precursores e/ou modificadores orgânicos. Com vista à otimização dos processos e no sentido de se obterem aerogéis monolíticos, foi feito um estudo sistemático das condições de síntese e realizada uma análise detalhada da influência dos parâmetros processuais e reacionais sobre a estrutura e propriedades dos aerogéis obtidos. Estes foram caracterizados em termos de estrutura molecular (por espectroscopia de infravermelho em reflectância difusa, DRIFT), morfologia (por microscopia eletrónica de varrimento e de transmissão), massa volúmica aparente, porosidade e estrutura de poros (isotérmicas de adsorção-desadsorção de nitrogénio a 77 K), medição de ângulos de contacto da água e medição de condutibilidade térmica. Justifica-se a seleção dos aerogéis a serem utilizados como agregados com base nas suas propriedades.

No Capítulo IV descreve-se a produção de argamassas de revestimento com incorporação dos aerogéis híbridos seleccionados na formulação ligante otimizada pela *Saint-Gobain Weber*. A incorporação dos aerogéis como agregados teve como finalidade conseguir argamassas com um bom compromisso entre baixa condutibilidade térmica e resistência mecânica aceitável para aplicação em exterior. Faz-se a comparação com uma argamassa de referência

produzida a partir da formulação ligante e uma argamassa produzida com um aerogel híbrido comercial, supercrítico. É descrita a caracterização das argamassas em estado seco quanto à massa volúmica, porosidade, estrutura molecular, condutibilidade térmica e resistência mecânica e estabelecem-se correlações entre as propriedades dos aerogéis e as propriedades finais das argamassas.

As principais conclusões do trabalho são apresentadas no Capítulo V, onde se perspetivam trabalhos futuros neste domínio.

As técnicas utilizadas na caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho são descritas detalhadamente nos anexos A a D.

DESEMPENHO TÉRMICO MELHORADO COM AEROGÉIS DE SÍLICA

1. AEROGÉIS DE SÍLICA

1.1. Enquadramento

Os últimos anos conduziram, indiscutivelmente, a um reaparecimento dos aerogéis. Desde a descoberta de “*Coherent expanded aerogels and jellies*” ^[1], em 1931, *Steven Kistler* rapidamente percebeu o potencial destes fascinantes materiais sólidos de baixa massa volúmica.

Ainda que desconhecidos para a maioria dos consumidores, os aerogéis despertam grande entusiasmo no meio científico e no mundo industrial em geral.

O termo “aerogel” foi introduzido por *Kistler*, para designar géis de sílica (inicialmente preparados por condensação em meio ácido de silicato de sódio aquoso) nos quais o líquido que impregna os poros é levado a condições supercríticas e retirado sem colapso da rede sólida do gel e com encolhimento muito moderado ^[1,2]. Tendo em conta os desenvolvimentos mais recentes na síntese de aerogéis pelo processo sol-gel ^[3], considera-se mais pragmático definir “materiais do tipo aerogel” em função das suas propriedades e não do seu método de secagem ^[4].

A aparência dos aerogéis desperta a atenção, devido à forma como a luz é dispersa pelo material, dando-lhes um aspeto transparente, semelhante à textura de uma nuvem. Mas são as extraordinárias propriedades dos aerogéis as responsáveis pelo persistente interesse no seu desenvolvimento: elevadas áreas superficiais específicas ($\geq 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), massas volúmicas muito baixas ($30\text{-}500 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$), tamanhos médios de poros muito pequenos (1-100 nm), porosidades extremamente elevadas ($\geq 95\%$), condutibilidades térmicas muito baixas ($0,01\text{-}0,02 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e transparência à luz visível. Tanto a transparência como a baixa

condutibilidade térmica são atribuídas aos constituintes sólidos finos e à estrutura porosa na região dos mesoporos: 2 a 50 nm, segundo a classificação da IUPAC ^[5,6]. Este conjunto de propriedades permite aos aerogéis de sílica pertencerem a uma classe diferenciada de materiais porosos ^[7-10], sendo possíveis candidatos a uma vasta gama de aplicações científicas e tecnológicas ^[11-13]. Apesar de todas estas vantagens, os aerogéis de sílica são altamente suscetíveis à fratura ou ao colapso da sua estrutura porosa durante o processo de secagem e são extremamente difíceis de produzir em larga escala, devido às suas fracas propriedades mecânicas ^[14]. Têm sido seguidas várias abordagens para melhorar as propriedades mecânicas dos aerogéis de sílica ^[15-17], resultando em produtos à base de sílica com capacidades adicionais, muito úteis para as indústrias da construção e dos transportes, incluindo a indústria aeronáutica e aeroespacial: maior leveza, isolamento térmico e acústico mais eficiente e capacidade de absorção de energia por impacto ^[18-20]. O controlo da hidrofobicidade dos aerogéis de sílica permite ainda um maior leque de aplicações em microeletrónica e deteção (sensores) ^[21]. Os aerogéis hidrofóbicos e superhidrofóbicos podem contribuir de forma eficiente para a solução de problemas ambientais, como por exemplo em operações de limpeza de derramamento de óleo ^[22-25].

O processo mais geral de preparação de aerogéis de sílica é o processo sol-gel, que inclui três etapas principais: reações de hidrólise e condensação, envelhecimento e secagem ^[26]. A hidrólise de precursores (geralmente alcóxidos de silício) e a condensação entre oligómeros hidrolisados são catalisadas, num co-solvente, com agitação e temperatura controladas. Os parâmetros de síntese e de processo determinam a microestrutura do aerogel, da qual resultam as suas propriedades ^[9,27]. Esta dependência encontra-se bem documentada na literatura ^[9,10,28,29,30].

Tradicionalmente, os aerogéis de sílica são secos convertendo previamente o líquido dos poros num fluido supercrítico, sendo necessárias elevadas pressões, e, dependendo do solvente, elevadas temperaturas ^[31,32]. Embora muito generalizada, a secagem supercrítica é

dispendiosa, demorada e frequentemente perigosa, tornando o processo difícil para uso industrial [33]. De forma a explorar comercialmente os aerogéis, ou materiais do tipo aerogel, são necessárias rotas de secagem alternativas. A secagem em condições subcríticas surge como uma hipótese para reduzir os custos e aumentar a segurança, superando parcialmente aquelas desvantagens [34,35].

Os aerogéis de sílica são sólidos celulares com uma rede esqueleto tipo “colar de pérolas”. Como indicado na Figura 1, os pontos fracos desta estrutura estão nas regiões entre partículas (“pescoços”) [36].

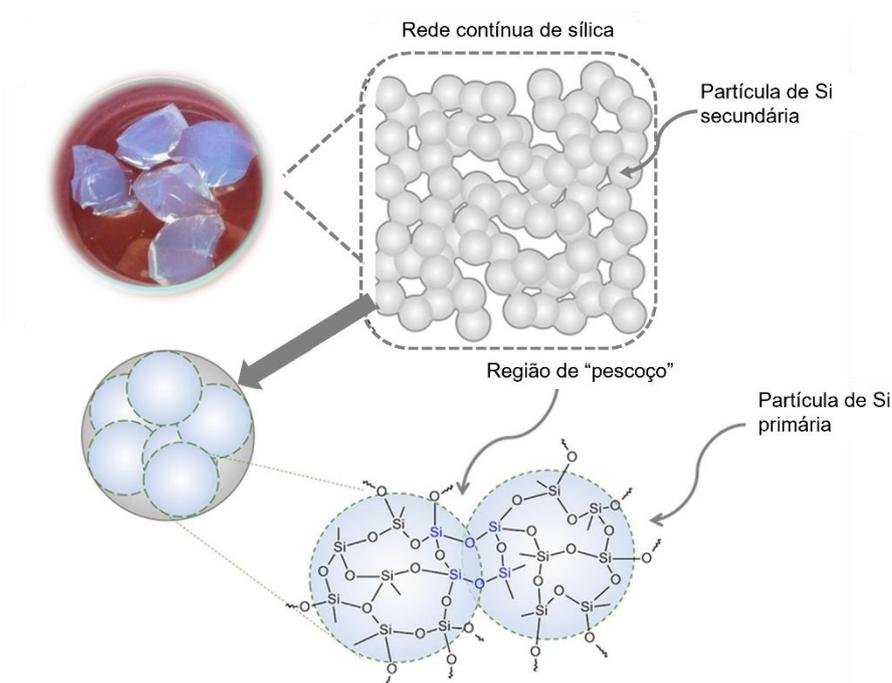


Figura 1. Fotografia de um aerogel de sílica inorgânico em pedaços, com representação esquemática de partículas de sílica primárias e secundárias. Adaptado de [37].

A investigação mais recente nestes materiais prossegue no sentido de facilitar as etapas de troca de solvente antes da secagem e de evitar a secagem supercrítica. Esses esforços conduzem a processos mais eficientes, necessários à produção em larga escala destes materiais, nomeadamente para aplicações em isolamento térmico.

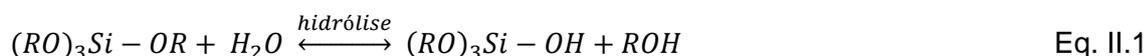
Compreender as implicações e as consequências de cada etapa do processo é de extrema importância para o desenvolvimento de aerogéis de sílica com finalidades bem definidas.

1.2. O processo sol-gel

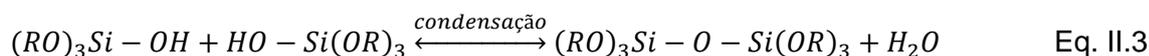
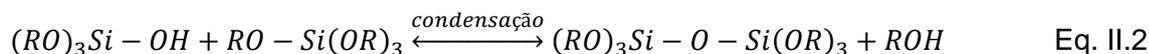
O processo sol-gel, conhecido há várias dezenas de anos ^[38], consiste na obtenção de uma rede sólida tridimensional de um óxido inorgânico, por reação química em solução, a temperaturas relativamente baixas. Para tal, partindo-se de precursores apropriados, produz-se um colóide – o *sol* – que pode gerar, por reações de polimerização inorgânica, uma estrutura rígida – o *gel* – a partir da qual é possível obter materiais vítreos ou cerâmicos. Este é um processo extremamente versátil. Além da variedade de óxidos inorgânicos, o controlo rigoroso dos fenómenos físicos e químicos envolvidos em cada passo do processo permite sintetizar desde cerâmicos densos a materiais muito porosos, que podem ser produzidos na forma de pós, grãos, filmes ou monólitos ^[26].

No caso da sílica, a rede inorgânica forma-se por reação de alcóxidos de silício e água num solvente orgânico. O primeiro passo é uma reação de hidrólise do precursor, que consiste na substituição dos grupos alcóxilo (OR) por grupos hidroxilo (OH), com formação de grupos silanol (Si-OH). Estas espécies químicas podem condensar, formando ligações siloxano (Si-O-Si), e continuar a reagir por um processo de polimerização inorgânica (policondensação), até estabelecerem uma rede tridimensional de sílica, amorfa, que ocupa todo o volume da amostra e imobiliza a fase fluida nos seus interstícios. Obtém-se assim um gel di ou multifásico, denominado alcogel quando o solvente orgânico é um álcool, pois o fluido que permanece dentro dos poros da rede é constituído maioritariamente por este.

A síntese do alcogel pode ser descrita em termos das reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício. O precursor começa por sofrer hidrólise parcial, por reação com a água na presença de um solvente mútuo e de um catalisador, de acordo com a Equação II.1:



Após a formação dos primeiros grupos silanol, pode-se iniciar o processo de condensação (libertando água ou álcool), com estabelecimento de ligações siloxano, de acordo com as Equações II.2 e II.3:



À medida que estas três reações prosseguem vão-se formando oligómeros de dimensões crescentes – agregados poliméricos ou coloidais – que evoluem até entrarem em contacto uns com os outros e formarem aglomerados. O ponto de gelificação corresponde ao aparecimento de um único aglomerado, em expansão, que coexiste com a fase coloidal (o sol), contendo ainda muitos aglomerados de menores dimensões, que se vão ligando à rede por um processo chamado envelhecimento.

O aspeto mais importante destas reações é que a rede tridimensional evolui sequencialmente, por condensação de espécies parcialmente hidrolisadas e/ou condensadas (e pela ocorrência das reações inversas de esterificação e despolimerização). Consequentemente, a microestrutura e a morfologia do gel são determinadas pela velocidade de crescimento dos aglomerados e pelo seu grau de interligação ou, mais especificamente, pelas velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação ^[39,40]. Estas dependem fortemente das condições de catálise e da quantidade relativa de água utilizada - razão de hidrólise, R (razão molar água/alcóxido de silício) ^[41], já que a água intervém na reação de hidrólise como reagente e na de condensação como produto.

A variedade de precursores apropriados, de possíveis composições da solução inicial e de parâmetros reacionais que afetam os diferentes passos do processo sol-gel constituem um elevado número de variáveis; além das condições de catálise e da razão de hidrólise, outros fatores que podem afetar a microestrutura e a química superficial do gel, e consequentemente as propriedades do material final, incluem a concentração do precursor, o tipo de solvente, a

temperatura e a ordem e/ou velocidade de adição dos compostos de partida ^[26,39]. Ou seja, a química do processo, apesar de aparentemente simples, é complexa e muito versátil.

Na Figura 2 representa-se esquematicamente o processo de preparação de aerogéis pelo método sol-gel.

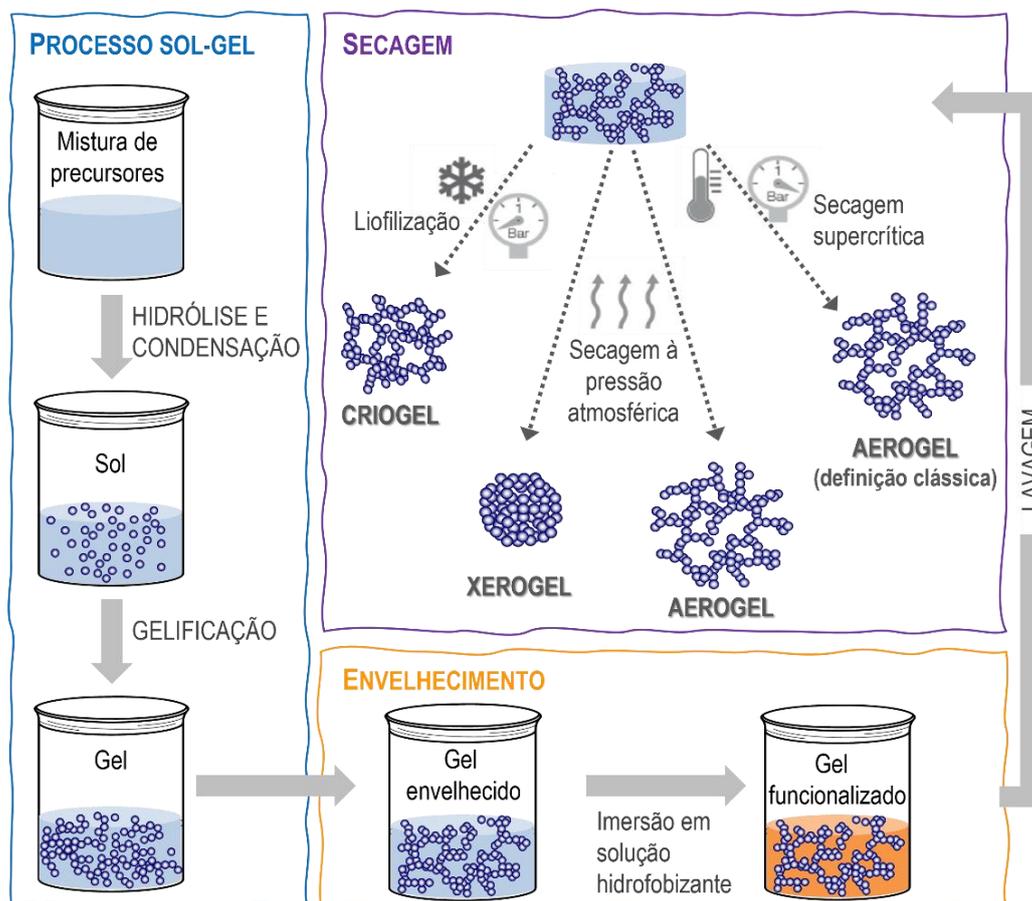


Figura 2. Representação esquemática dos passos gerais da preparação de aerogéis pelo método sol-gel.

O precursor mais indicado deve ser selecionado para cada sistema e para cada conjunto de parâmetros do processo, de forma a otimizar as propriedades pretendidas e os custos associados à sua produção. Entre os alcóxidos de silício, os mais exaustivamente estudados e mais baratos no mercado são o tetraetoxissilano, ou TEOS, e o tetrametoxissilano, ou TMOS. Neste trabalho, a escolha recaiu sobre o TEOS, que, por ter grupos alcóxido de

dimensões médias e não ramificados, apresenta cinéticas de hidrólise e condensação moderadas.

Consoante o processo de secagem, obtêm-se materiais com propriedades e designações diferentes (Figura 2). Em conformidade com outros autores ^[4,9], neste trabalho, a designação “aerogel” será utilizada atendendo às propriedades do material e não ao método utilizado para secagem.

1.2.1. Síntese a um ou dois passos

O processo sol-gel a um passo consiste em sintetizar um alcogel de sílica pela reação de policondensação hidrolítica de um alcóxido de silício dissolvido em álcool, com catálise ácida ou básica. Este método de síntese permite obter aerogéis com massas volúmicas entre 25 e 500 kg.m⁻³. Admitindo que as reações de hidrólise e condensação são completas, a reação global de conversão de um tetraalcoxissilano em SiO₂ pode ser descrita pela Equação II.4:



A influência dos diversos parâmetros de síntese nas propriedades dos materiais obtidos por este método foi extensivamente estudada ^[26,39,42-44]. Em resumo, concluiu-se que a razão de hidrólise deve ser bastante superior à requerida pela estequiometria da reação (ver Eq. II.4), sob pena de se obterem materiais muito frágeis; por outro lado, a concentração de monómeros em álcool deve ser a mínima que garanta a gelificação, para que a massa volúmica do material final seja a mais baixa possível, o que aumenta os tempos de gelificação. A quantidade e o tipo de catalisador são determinantes das propriedades físicas e óticas do material final: os aerogéis preparados com catálise ácida (geralmente ácido clorídrico, HCl) sofrem normalmente mais encolhimento durante a secagem supercrítica e podem ser menos transparentes do que os preparados com catalise básica (geralmente amónia, NH₄OH) ^[30,46].

Com a finalidade de baixar a massa volúmica e diminuir o tempo de preparação do gel foi desenvolvido um método de síntese a dois passos, com catálise ácida/básica ^[39,45]. No

primeiro passo, faz-se reagir o alcóxido de silício com água, na presença de um catalisador ácido, para formar um precursor de sílica parcialmente hidrolisado e parcialmente condensado. Começa por ocorrer um rápido consumo de água, uma vez que em meio ácido a velocidade da hidrólise é muito superior à da condensação; os monómeros parcialmente hidrolisados sofrem condensação subsequente que, em meio ácido, origina essencialmente cadeias lineares pouco ramificadas. No segundo passo, a reação de policondensação hidrolítica é terminada por adição de uma base. Nestas condições, a condensação é mais rápida que a hidrólise e os polímeros condensam mais rapidamente que os monómeros, originando partículas coloidais de sílica. Isto permite tempos de síntese mais curtos, uma vez que no segundo passo a condensação é acelerada pela presença dos pré-polímeros formados no primeiro ^[46,47]. Estas diferenças levam a alterações muito importantes no aerogel final. Além de menos densos, os aerogéis sintetizados a dois passos são geralmente mais transparentes, embora tenham menor resistência mecânica, pois a rede é constituída por uma mistura de polímeros lineares (resultantes da hidrólise incompleta em meio ácido) interligados. Apresentam, portanto, uma microestrutura intermédia entre a dos géis sintetizados a um passo com catálise ácida e com catálise básica.

1.2.2. Envelhecimento e lavagem

O estabelecimento de ligações na rede de sílica não termina no ponto de gelificação. A rede ainda tem alguma mobilidade, pelo que alguns grupos silanol vizinhos podem aproximar-se o suficiente para permitir que a condensação continue. Assim, se o gel fresco for mantido no líquido intersticial, a sua estrutura e as suas propriedades continuam a variar muito depois do ponto de gelificação, num processo conhecido como envelhecimento ^[26], que induz alterações estruturais, aumentando a rigidez dos géis ^[48].

O envelhecimento resulta da ocorrência, individual ou simultânea, de vários processos:

- O gel recém-formado contém uma elevada concentração de grupos silanol na superfície dos poros do material. Logo, as reações de policondensação (Eq. II.2 e Eq.

II.3) podem continuar a ocorrer, desde que haja grupos silanol vicinais suficientemente próximos para reagir. A sua velocidade depende da temperatura, da composição e do pH do meio, sendo possível acelerar o envelhecimento por escolha adequada destes parâmetros ^[49].

- O sol presente no interior da rede continua a ligar-se a esta. Isto pode causar o encolhimento espontâneo do gel (por estabelecimento de ligações ou interações entre partículas) e a expulsão do líquido dos poros. Este fenómeno é chamado de sinérese e continua enquanto a rede do gel exibir flexibilidade suficiente.
- A dissolução e reprecipitação de monómeros ou oligómeros de sílica levam ao engrossamento da textura do gel, o que faz aumentar o tamanho médio de poros, à custa da diminuição da área superficial. Este processo ocorre devido às diferenças de solubilidade entre partículas de raios de curvatura diferentes. A solubilidade é particularmente baixa para raios de curvatura negativos e, se estes forem positivos, diminui com o seu aumento. Assim, as partículas maiores vão crescer à custa da dissolução das mais pequenas; além disso, como as superfícies convexas são mais solúveis que as côncavas, vai haver dissolução do material das primeiras, que se vai redepositar nas superfícies de curvatura negativa (Figura 3); conseqüentemente, os istmos entre partículas crescem, podendo preencher completamente os poros mais pequenos. O resultado do desaparecimento das partículas e dos poros de menores dimensões é uma diminuição da curvatura média da fase sólida, acompanhada de diminuição da área interfacial e aumento do tamanho médio de poros ^[50]. Este processo é muito importante, pois leva a um aumento de resistência mecânica do gel sem contribuir para o seu encolhimento, além de garantir uma maior uniformidade da distribuição de tamanho de poro, o que ajuda a diminuir as tensões desenvolvidas no passo subsequente de secagem.

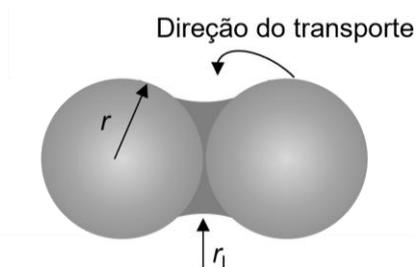


Figura 3. O raio de curvatura dos istmos entre partículas (r_1) é negativo, pois o centro de curvatura está fora da fase sólida, ao contrário do das partículas (r). O material vai-se dissolver das partículas e os solutos vão-se redepositar nos istmos ^[26].

Adicionar, neste passo, uma mistura de água e/ou alcóxidos de silício pode acelerar as reações à superfície e o processo de fortalecimento da rede ^[51,52]. Por outro lado, podem ser adicionadas soluções de envelhecimento com compostos orgânicos, de forma a não só fortalecer a rede, como também a torná-la hidrofóbica ^[53].

Além da composição do líquido dos poros, da temperatura e do pH, o tempo de envelhecimento é um dos parâmetros que pode afetar mais significativamente a microestrutura final. Se for suficientemente extenso, o encolhimento por secagem será menor, obtendo-se um gel com diâmetro médio e volume total de poros maiores, à custa de uma pequena variação na área superficial. Contudo, prolongando demasiado o envelhecimento, a área superficial diminui e o tamanho médio de poros continua a aumentar, apesar de haver pouca variação no volume total de poros ^[54]. Controlar o processo de envelhecimento é especialmente importante na preparação de monólitos ^[55].

Após o envelhecimento e antes da secagem, é conveniente remover a água residual contida nos poros, efetuando alguns ciclos de lavagem do gel com álcool puro. Embora este passo não seja inteiramente necessário, é de extrema importância, pois a água é dificilmente removida dos poros por secagem e a sua presença pode ter efeitos contrários e originar aerogéis opacos e densos ^[49].

1.2.3. Secagem

O passo final do processo sol-gel é especialmente importante na síntese de aerogéis de sílica. Este processo envolve a remoção do líquido existente no interior dos poros do gel, sem deformação da estrutura sólida, de modo a obter um aerogel seco com uma microestrutura quase idêntica à do gel fresco ^[56].

Independentemente do processo, a secagem está sempre associada a uma contração mais ou menos extensa da rede original de sílica, que depende do balanço entre a pressão de capilaridade exercida nas paredes dos poros pela tensão superficial do líquido que os preenche e o módulo elástico da matriz sólida (que se opõe ao encolhimento). É por isso um passo crítico onde há desenvolvimento de tensões capilares elevadas, que podem levar ao colapso da rede e ao aparecimento de fraturas no gel. A extensão do encolhimento não é fácil de prever, uma vez que tanto o módulo de elasticidade como o diâmetro médio dos poros (e, portanto, a pressão de capilaridade) variam durante o processo; além disso, existe geralmente uma distribuição de tamanho de poros (que contribui para o desenvolvimento de tensões) e o fluido dos poros é frequentemente reativo, pelo que a continuação das reações sol-gel durante a secagem pode fortalecer ou enfraquecer o gel ^[57].

Inicialmente, a interface líquido-vapor permanece na superfície exterior do sólido e este encolhe em quantidade igual à do volume de líquido evaporado. Quando o sólido se torna demasiado rígido para encolher, o líquido recolhe para o seu interior, deixando à superfície poros cheios de ar. Embora o ar invada os poros, persistem filmes contínuos de líquido a revesti-los, que suportam o fluxo para o exterior, de tal forma que a evaporação continua a ocorrer a partir da superfície do sólido. Finalmente, quando deixa de haver continuidade dos filmes, o líquido fica isolado em regiões no interior do sólido e a secagem só pode prosseguir por evaporação, seguida de difusão do vapor para o exterior. Se não houvesse interação entre as fases sólida e líquida, a evaporação deixaria a rede de poros exposta e inalterada. Contudo, as forças de adsorção e as forças capilares opõem-se à exposição da fase sólida, induzindo

o fluxo de líquido a partir do interior para substituir o que evapora. Quando o líquido disponível começa a ser insuficiente para revestir a interface sólido-vapor recém-exposta, desenvolvem-se meniscos curvos (Figura 4) que estão associados a uma pressão de capilaridade ($\Delta P_c = P_G - P_L$), onde P_G e P_L são as pressões exercidas pelas fases vapor e líquida sobre a interface, respetivamente. ΔP_c está relacionada com o raio de curvatura do menisco (r_c) e com a tensão interfacial líquido-vapor (γ_{LV}) através da equação de Laplace [57]:

$$\Delta P_c = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_c} \quad \text{Eq. II.5}$$

O raio do menisco depende do ângulo de contacto do líquido com a parede do poro (θ , definido na Figura 4) e do raio do poro, r_p , admitindo que é cilíndrico [58]:

$$r_c = -\frac{r_p}{\cos\theta} \quad \text{Eq. II.6}$$

Sendo o menisco côncavo (interações fortes entre o líquido e parede do poro), o centro de curvatura está na fase vapor, o raio de curvatura é negativo e $\Delta P_c > 0$. Deste modo, a pressão de capilaridade tem o sentido indicado na Figura 4, levando a uma contração da rede.

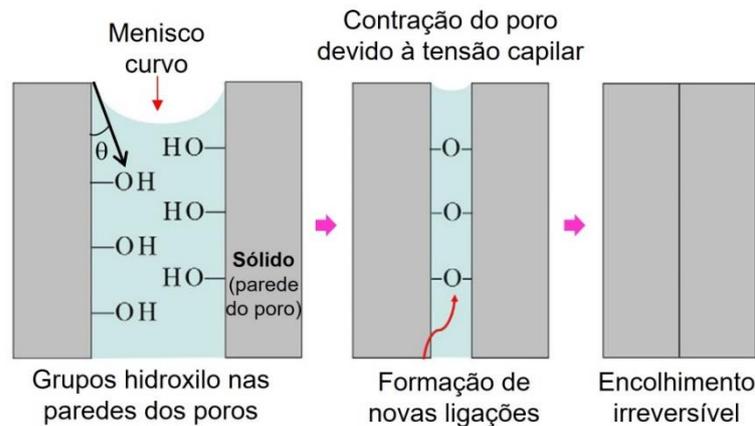


Figura 4. Representação esquemática de poro parcialmente preenchido, onde θ é o ângulo de contato, e efeito da tensão capilar na contração dos poros. Adaptado de [37].

Existem diferentes percursos através dos quais o líquido contido nos poros pode ser extraído. Os mais comuns estão indicados no diagrama de fases esquematizado na Figura 5: ¹⁾

liofilização, que exige contornar o ponto triplo; ²⁾ secagem supercrítica, que exige contornar o ponto crítico, e ³⁾ evaporação, que implica cruzar a curva de equilíbrio líquido-gás.

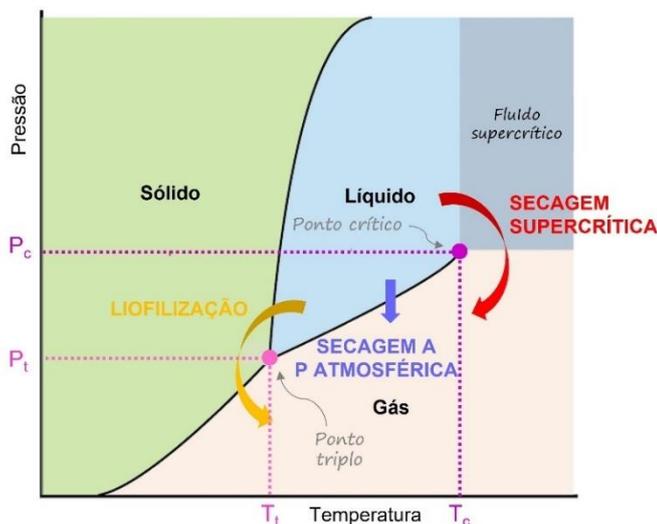


Figura 5. Diagrama de fases para um composto puro e visão global dos diferentes percursos seguidos por cada uma das técnicas de secagem disponíveis. Adaptado de [37].

1.2.3.1. Liofilização

A liofilização é um método simples para remoção do solvente do interior do gel. A disponibilidade no mercado de liofilizadores de diferentes capacidades torna esta técnica adequada para fins de produção. A interface líquido-vapor é eliminada por congelação do gel seguida de sublimação do solvente, permitindo obter criogéis com propriedades semelhantes às dos aerogéis correspondentes [59]. A liofilização é realizada sob vácuo. No entanto, é necessário ter em consideração que, quando um produto aquoso congela, podem formar-se núcleos de cristalização e, a partir deles, cristais de diferentes tamanhos e formas. As condições em que o processo é realizado determinam a qualidade da estrutura resultante do criogel: a velocidade de arrefecimento, a composição da fase líquida, o teor de água e a viscosidade do líquido são fatores decisivos para determinar a forma e tamanho dos cristais formados e o subsequente processo de sublimação. Os poros dos criogéis são deformados pelos cristais formados pelo congelamento do líquido [60]: os cristais grandes deixam uma estrutura relativamente aberta após a sublimação do líquido, enquanto os pequenos cristais

de gelo deixam espaços estreitos no aerogel seco. Em comparação com os aerogéis obtidos do mesmo gel, os criogéis têm em geral 20% menos porosidade e quase metade da área superficial específica. São necessários longos períodos de envelhecimento para fortalecer a estrutura sólida do gel. A troca do líquido dos poros por um solvente com baixo coeficiente de expansão e uma alta pressão de sublimação contribui para preservar a porosidade e a área de superfície específica [15].

1.2.3.2. Secagem supercrítica

A extração do solvente em condições supercríticas é ainda hoje o método de secagem mais generalizado na produção de aerogéis. A base deste método consiste em eliminar a interface líquido-vapor dentro dos poros, libertando a secagem das tensões capilares que lhe estão normalmente associadas e que são responsáveis pelo colapso da rede de sílica. Uma vez que as pressões de capilaridade responsáveis pelo encolhimento dependem da energia interfacial líquido-vapor, se a pressão e temperatura forem superiores ao ponto crítico do solvente, o gás e o líquido são indistinguíveis e a energia interfacial desaparece [10].

O dióxido de carbono é normalmente o solvente preferido na produção de aerogéis supercríticos: não é inflamável, não é tóxico nem explosivo e não exige condições de pressão e temperatura muito drásticas, pois a pressão e temperatura críticas são relativamente baixas em comparação com as de outros solventes orgânicos ($T_c=31,1$ °C e $P_c=7,38$ MPa). Em condições de temperatura e pressão às quais o dióxido de carbono é estável no estado líquido, pode substituir solventes orgânicos, como acetona ou etanol. Como a água tem baixa miscibilidade com o dióxido de carbono líquido, a água residual contida no gel é geralmente trocada por solventes orgânicos antes da secagem. Isto implica um aumento no tempo do processo e gastos adicionais de solventes. A troca de solvente orgânico por dióxido de carbono líquido é realizada numa autoclave. Uma vez substituído, eleva-se a temperatura e a pressão acima de T_c e P_c , respetivamente (Figura 5), e posteriormente o dióxido de carbono é extraído a temperatura constante. Apesar de permitir secar o gel com modificações

estruturais mínimas, esta é uma técnica que exige equipamento comparativamente dispendioso e envolve um passo de troca de solventes, o que a pode tornar incompatível com muitas aplicações.

1.2.3.3. Secagem à pressão atmosférica

A evaporação é o método mais óbvio para remover o solvente de um material poroso. O solvente dos poros é aquecido próximo da sua temperatura de ebulição e vaporiza. Este tipo de secagem pode ser realizado nas condições de pressão e temperatura ao longo de toda a linha de equilíbrio líquido-gás, do ponto triplo ao ponto crítico do solvente (Figura 5). Geralmente é realizada à pressão atmosférica, razão pela qual o processo é normalmente referido como secagem à pressão ambiente ^[10]. No entanto, é importante referir que este processo é moroso quando comparado com o anterior e, como já mencionado, a simples evaporação do solvente gera tensões capilares elevadas, que levam à contração da rede de sílica. Os grupos silanol residuais podem condensar, tornando o encolhimento irreversível por colapso da rede (ver Figura 4), e, muitas vezes, os géis fraturam durante a secagem. A estratégia para evitar o encolhimento consiste em minimizar o efeito da pressão capilar, quer por diminuição da tensão superficial do fluido nos poros, quer por aumento da resistência do gel fresco.

Uma forma eficiente para concretizar esta estratégia consiste na introdução de um passo de modificação superficial, conhecido como sililação. Este envolve a substituição dos grupos hidroxilo da superfície dos poros por grupos inertes e hidrofóbicos, trimetilsililo [-Si(CH₃)₃]. Esta modificação tem impulsionado a comercialização de aerogéis de sílica e continua a ser o centro de inúmeros estudos científicos ^[61,62]. O processo mais comum consiste em mergulhar o gel numa solução contendo um agente sililante.

O tratamento de hidrofobização não previne o colapso estrutural durante os estágios iniciais da secagem. Contudo, devido às repulsões entre grupos hidrofóbicos, induz um efeito de encolhimento reversível (*spring-back*) no final do processo de secagem, que permite ao gel

recuperar a maior parte do volume de poros original (Figura 6) ^[55,63]. Ou seja, a hidrofobização minimiza o encolhimento do gel por redução da tensão superficial do solvente e do ângulo de contacto entre este e a superfície da rede de sílica ^[64].

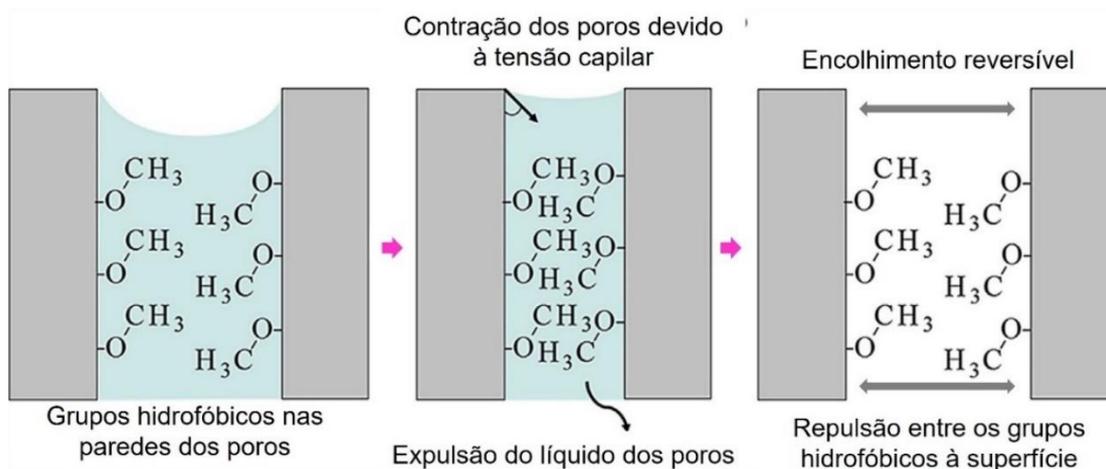


Figura 6. Introdução de grupos hidrofóbicos nas paredes dos poros e o efeito de encolhimento reversível depois de removido o líquido dos poros em condições subcríticas. Adaptado de ^[37].

No entanto, é importante referir que a substituição dos grupos hidroxilo por grupos hidrofóbicos volumosos à superfície dos poros pode levar a uma perda da área superficial e do volume total de poros do material ^[65].

São exemplos de agentes de sililação trimetilclorossilano [(CH₃)₃SiCl, TMCS], trimetilmetoxissilano [(CH₃)₃SiOCH₃, TMMS], hexametildissiloxano [(CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃, HMDS) ou hexametildissilazano [(CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃, HMDZ] ^[53,42]. O TMCS e o HMDZ são caracterizados pela sua elevada reatividade ^[66], permitindo uma rápida hidrofobização, embora a reação com o TMCS liberte ácido clorídrico (HCl). O HMDS tem a vantagem de não libertar produtos nocivos para o meio ambiente, mas apresenta baixa reatividade quando comparado com o HMDZ.

Pelas razões expostas, na primeira síntese de aerogéis desenvolvida neste trabalho (síntese 1) elegeu-se o agente de sililação HMDZ para modificação das redes de sílica, com o intuito de compreender o impacto da sua introdução na morfologia e propriedades finais dos

aerogéis. Uma vez entendido este papel, é possível conceber procedimentos de síntese para maximizar a hidrofobicidade ou a área superficial, ou minimizar a massa volúmica do aerogel híbrido final, conforme pretendido. Em toda esta pesquisa, esteve sempre presente a preocupação de utilizar as quantidades mínimas de HMDZ possíveis [53].

2. AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

A flexibilidade do processo sol-gel permite diversificar o desenvolvimento de materiais à base de aerogéis de sílica. Devido às condições suaves, uma das grandes vantagens deste processo é, sem dúvida, a possibilidade de sintetizar materiais híbridos, designados por ORMOSIL, onde são combinados grupos orgânicos e inorgânicos [39,49]. Um exemplo, é o processo de modificação pós-síntese por sililação, referido no parágrafo anterior, que não só permite reforçar as propriedades mecânicas dos aerogéis, como origina aerogéis híbridos. Uma solução alternativa consiste na co-gelificação de precursores inorgânicos e orgânicos (método do co-precursor).

2.1. Método do co-precursor

A modificação orgânica dos aerogéis de sílica pelo método do co-precursor consiste na promoção da co-gelificação do alcóxido de silício com precursores híbridos [19,67-71], tais como polidimetilsiloxano (PDMS) [72], metiltrimetoxissilano (MTMS), metiltriethoxissilano (MTES), dimetildimetoxissilano (DMDMS), dimetildiethoxissilano (DMDDES) ou 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) [73-77]. Existe uma vasta gama de possibilidades de fazer variar a composição e a estrutura dos materiais híbridos e, portanto, as suas propriedades: variar a composição química dos precursores, a razão molar e tipos de interações entre precursores orgânicos e inorgânicos, assim como a distribuição dos grupos orgânicos pela rede inorgânica [6,78]. Os co-precursos são selecionados consoante os objetivos pretendidos.

Dependendo da quantidade de HMDZ utilizada como co-precursor conseguem-se obter desde pós superhidrofóbicos [22] a monólitos muito densos e hidrofílicos com elevadas áreas superficiais específicas [53]. O MTMS, devido à substituição de um grupo silanol por $-CH_3$ em comparação com TMOS, leva à formação de monólitos hidrofóbicos, flexíveis e de baixa massa volúmica [79]. O GPTMS contém um anel de epóxido que polimeriza e reticula formando uma cadeia de óxido de polietileno. É conhecido como promotor de aderência na produção de filmes finos para aplicações óticas, mas o seu uso como co-precursor facilita a secagem à pressão ambiente na preparação de híbridos porosos [80]. O co-precursor metilado DMDES garante uma rede híbrida mais hidrofóbica e mais forte, devido aos polímeros em cadeia entrelaçados com a rede de sílica [81,82].

Na segunda síntese desenvolvida neste trabalho (síntese 2) procurou-se obter aerogéis híbridos com o melhor compromisso entre baixa massa volúmica e boa resistência mecânica. Para este fim, foram utilizados como co-precursos o TEOS e o DMDES em diferentes proporções. Este método permitiu sintetizar monólitos híbridos estáveis, secos à pressão atmosférica, que resistem à moagem mecânica sem libertação de poeiras e subsequente peneiração para obter grânulos com diferentes gamas de dimensões.

2.2. Aerogéis com silicato de sódio

Quando se considera um aerogel para utilização em ambiente industrial, um fator muito importante é o custo associado à sua produção e comercialização. Uma grande parte do custo final de síntese dos aerogéis é devida ao próprio precursor de sílica. Os agentes de hidrofobização geralmente vêm em segundo lugar, supondo que os solventes de lavagem e troca sejam totalmente reaproveitados e que o sistema opere com poucas perdas [10]. Como os alcóxidos de silício ainda são onerosos, existe a necessidade de utilizar um precursor alternativo de baixo custo, em combinação com um método de secagem rápido e menos dispendioso que a secagem supercrítica. Uma combinação de silicato de sódio aquoso e

secagem à pressão ambiente é talvez a rota mais promissora para a produção de aerogéis de sílica de baixo custo.

O silicato de sódio (ou metassilicato de sódio), Na_2SiO_3 , é muito solúvel em água. A solução aquosa saturada, também conhecida como água de vidro ou *waterglass*, é viscosa, com uma massa volúmica de $\sim 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ e tem um pH de 12-13. O silicato de sódio é sintetizado pela reação de areia de quartzo com hidróxido de sódio e/ou carbonato de sódio a temperatura e pressão elevadas. Dada a sua grande abundância e baixo custo, é talvez a fonte de sílica industrial menos dispendiosa. A natureza polar da molécula (pares de iões Si-O^- e Na^+) é responsável pela solubilidade em água e, por outro lado, evita a formação espontânea de agregados de sílica maiores ^[83]. Além disso, é fácil de manusear, não é inflamável e é quimicamente estável a longo prazo, sob condições de uso e armazenamento padrão.

Os aerogéis de sílica com silicato de sódio como precursor são normalmente sintetizados por um processo sol-gel. Para os aerogéis híbridos, pode-se distinguir entre a gelificação “convencional”, seguida de troca de solvente e hidrofobização, e o método de co-precursos. Neste último, o agente de modificação de superfície é adicionado ao silicato de sódio, durante a gelificação.

A gelificação seguida pela modificação superficial da rede é geralmente mais lenta. No entanto, é mais frequentemente utilizada na síntese de aerogéis à base de silicato de sódio secos à pressão atmosférica, porque apenas alguns agentes sililantes são miscíveis com soluções de silicato de sódio ou ácido silícico. Nos últimos anos, houve um desenvolvimento substancial na eficiência do processo: todas as técnicas desenvolvidas recentemente são muito mais rápidas e económicas ^[83]. O processo de secagem à pressão ambiente requer um período de tempo mais ou menos fixo e, portanto, oferece pouco potencial para acelerar a síntese. No entanto, as etapas de lavagem, troca de solvente e modificação de superfície, que consomem muito do tempo de síntese, têm sido objeto de desenvolvimentos recentes, que reduziram substancialmente o tempo total do processo: é exemplo o uso de uma troca de

solvente combinada com a hidrofobização, onde o gel fresco (hidrogel) é imerso numa mistura de uma solução de solvente (álcool isopropílico, hexano ou heptano) e TMCS [84].

O método do co-precursor oferece a vantagem de uma modificação de superfície ainda mais rápida e hidrofobicidade melhorada. Bhagat *et al.*, [85] desenvolveram um método de co-precursor *waterglass/HMDZ* para sintetizar pós de aerogel de sílica superhidrofóbicos, com um tempo total de preparação inferior a 5h. Este método foi modificado e otimizado mais recentemente por Júlio e Ilharco [22].

Os processos mais comuns para a gelificação de uma solução de silicato de sódio são: 1) a um passo, que consiste na acidificação ou neutralização parcial da solução de silicato de sódio por adição de um catalisador ácido, de modo a ajustar o pH a um valor entre 5 e 9; 2) a dois passos, que consiste na substituição dos iões de sódio, Na^+ , por protões, H^+ , por utilização de uma resina de troca iónica, obtendo-se assim uma solução de ácido silícico, seguida da adição de um catalisador básico para promover a gelificação.

Em ambos os casos a neutralização do silicato de sódio em ácido silícico, H_2SiO_3 , é seguida da condensação, com a formação inicial de espécies diméricas entre dois equivalentes de ácido silícico (Figura 7A) ou de um ácido silícico e outro de silicato de sódio (Figura 7B).

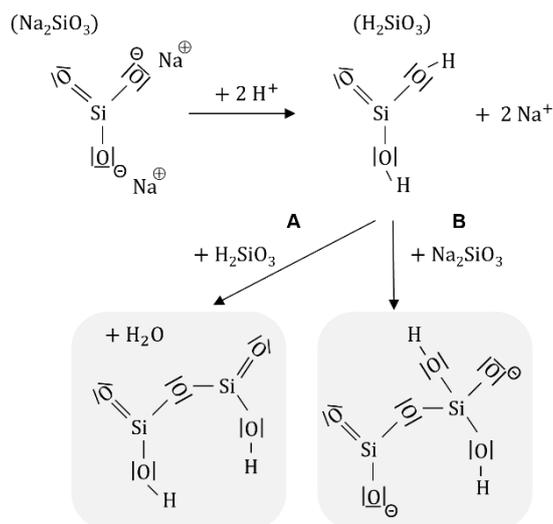


Figura 7. Acidificação de uma molécula de silicato de sódio para produção de ácido silícico e reação com outra molécula de: A. Ácido silícico ou B. Silicato de sódio. Adaptado de [86].

Não ocorre uma hidrólise real, mas a ativação de espécies precursoras de ácido silícico é controlada por química ácido-base simples, isto é, através da protonação parcial dos centros Si-O⁻. A formação de Si-OH livres e a superação de interações de repulsão electrostática entre espécies de sílica são pré-requisitos para a geração de policondensados de sílica maiores ou partículas coloidais, que por sua vez formam a rede de gel tridimensional.

A cinética das reações de condensação depende fortemente do valor do pH, uma vez que são governadas por interações eletrostáticas entre espécies moleculares e aglomerados iônicos: a pH > 10, ou seja, quando o silicato de sódio é a espécie predominante, as reações de condensação são lentas, pois as cargas negativas Si-O⁻ impedem a aproximação dos iões de silicato solvatados e também devido a um aumento da competição com a reação inversa (dissolução). Por outras palavras, as soluções de silicato de sódio não gelificam, a menos que se baixe o valor do pH. Além disso, a condensação de espécies Na₂SiO₃ entre elas ou com uma molécula de ácido silícico livre, como mostra a Figura 7B, é desfavorável. A dimerização de duas moléculas de ácido metassilícico (Figura 7A) tem uma menor energia de ativação. A pH < 4, o silicato de sódio existe maioritariamente na forma protonada, ou seja, como oligómeros de ácido silícico. As formas mais simples são o ácido metassilícico (H₂SiO₃) e a sua forma hidratada, ácido ortossilícico (H₄SiO₄). Mesmo a pH baixo, o ácido silícico tende a dimerizar (H₆Si₂O₇ do ácido ortossilícico e H₂Si₂O₅ do ácido metassilícico). Trímeros, como H₈Si₃O₁₀, são formados por adição de outra molécula de ácido silícico [87]. Acredita-se que a condensação gradual de pequenos oligómeros de ácido silícico produz principalmente estruturas semelhantes a anéis com três a seis átomos de silício e um maior número possível de ligações Si-O-Si [88]. A formação de agregados maiores de sílica é compensada pela dissolução, por causa da tremenda competição pelos grupos óxido protonados. Outro fator que ajuda a explicar as taxas de policondensação mais lentas a pH baixo é a falta de grupos Si-O⁻, que são melhores nucleófilos do que os grupos silanol livres. Deste modo, as formas estáveis quer a pH alto quer baixo são pequenos aglomerados moleculares. Assim, parece

plausível que as reações de condensação e, portanto, também a gelificação da sílica ocorra preferencialmente na faixa de pH entre 5 e 9.

O regime de pH intermédio é acessível de ambos os extremos. Ou seja, a neutralização parcial do silicato de sódio produz hidrogéis, da mesma forma que a adição de quantidades moderadas de base a soluções de ácido silícico.

A concentração de silicato de sódio, o pH do sol, o pH de gelificação, o tipo e concentração de iões presentes na solução, os tempos de envelhecimento e de lavagem, o tipo de solvente utilizado, a quantidade do modificador orgânico e duração da sililação, assim como a temperatura de secagem, são parâmetros fundamentais do processo que afetam as propriedades finais dos aerogéis à base de silicato de sódio secos à pressão atmosférica [89].

Na síntese de aerogéis híbridos de sílica não faria sentido economizar no precursor de sílica e compensar utilizando grandes quantidades de agentes de hidrofobização caros. Assim, é de extrema importância otimizar cada método de preparação para utilizar apenas a quantidade mínima de modificador orgânico necessária.

2.3. Principais propriedades e aplicações

Na Tabela 1 encontram-se gamas de valores típicos para as principais propriedades dos aerogéis híbridos à base de sílica (os valores exatos dependem das condições de preparação).

Tabela 1. Gamas de valores típicos de propriedades de aerogéis de sílica [6-10].

PROPRIEDADE	GAMA DE VALORES
Massa Volúmica Envelope	3-500 kg.m ⁻³
Área Superficial Específica	500-1200 m ² .g ⁻¹
Tamanho de Poros	1-100 nm
Porosidade	70-99,8 %
Condutibilidade Térmica	0,01-0,02 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Velocidade Longitudinal do Som	100-300 m.s ⁻¹
Constante Dielétrica	1-2
Índice de Refração	~1,05

As propriedades mais significativas são as baixas massas volúmicas e condutibilidades térmicas. Os valores das condutibilidades térmicas permitem classificar os aerogéis como materiais superisolantes ($\lambda \leq 0,02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [122]. O fundamento destas propriedades está na microestrutura dos aerogéis. Estes podem ser definidos por duas fases distintas, ou seja, a estrutura sólida e a estrutura porosa. São caracterizados por um conjunto de parâmetros como a fração e extensão característica de cada fase, a conectividade das duas fases, as características das interfaces, a estrutura molecular da rede sólida e a textura da estrutura porosa (Figura 8).

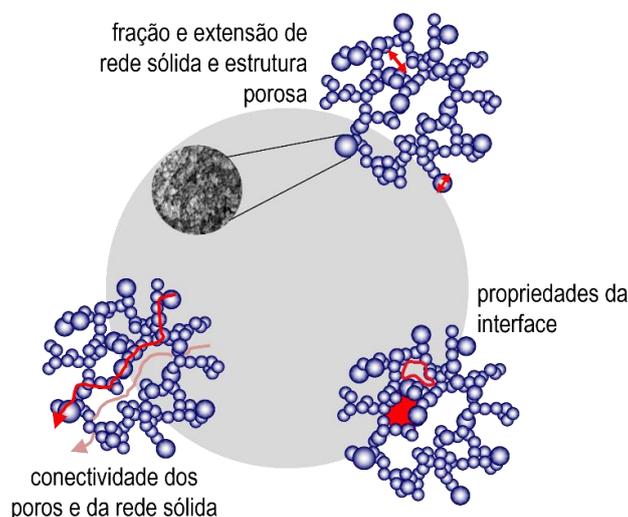


Figura 8. Visão global dos principais parâmetros estruturais de um sólido poroso.

A diversidade de propriedades interessantes e a possibilidade de preparar os aerogéis à base de sílica sob a forma de monólitos, grãos, pós, filmes ou fibras, torna-os extremamente versáteis [90]. O número e a variedade de aplicações são impressionantes (Figura 9).

Uma das primeiras aplicações dos aerogéis, nos anos 80, foi a detecção de partículas produzidas por efeito de *Cerenkov* [91], fazendo uso dos seus baixos índices de refração específicos. São também reconhecidos, há muitos anos, como excelentes catalisadores e suportes de catalisadores [92].

No conjunto das suas aplicações, o campo do isolamento térmico é, de longe, o mais significativo: materiais para a construção civil, desde janelas ^[93] a revestimentos ^[94], aplicações em condutas petroquímicas ^[95], indústria aeroespacial ^[96] e aeronáutica ^[19,97], roupas térmicas para bombeiros ^[98] e têxteis para proteção ^[99,100]. Têm sido explorados para aplicações biomédicas, como transportadores de medicamentos, enxertos ósseos sintéticos para medicina regenerativa e curativos para cicatrização de feridas ^[101-103]. Em aplicações ambientais, são utilizados como adsorventes de metais pesados ^[104] e sensores ^[105], agentes para tratamento de águas residuais ^[106] ou ingredientes inteligentes para aplicações alimentícias e novos materiais de embalagem ^[107,108]. Têm ainda sido exploradas sínteses de aerogéis a partir de polissacarídeos e proteínas, ou a partir de casca de arroz, papel reciclado, entre outros resíduos e subprodutos ^[109-113], contribuindo para a sua reutilização e valorização.



Figura 9. Possíveis aplicações dos aerogéis de sílica.

2.4. Mercado dos aerogéis de sílica

A aplicação dos aerogéis de sílica em isolamento térmico foi transferida com sucesso para o mercado. Os principais mercados são o isolamento de condutas (petróleo e gás), aeroespacial, isolamento industrial e isolamento de edifícios, sendo os Estados Unidos da América o maior consumidor, seguindo-se a Europa e a Ásia. Nenhuma outra aplicação dos aerogéis de sílica teve, até ao presente, um impacto tão significativo no mercado.

Os primeiros aerogéis de sílica comerciais seguiram o processo de *Kistler*, e foram produzidos pela *Monsanto Chemical Corp.*, Everett, MA. A *Cabot Corporation* e a *Aspen Aerogels* foram as duas indústrias pioneiras, oferecendo aerogéis em forma de grãos (*Lumira* e *Enova*) ou em forma de mantas flexíveis, respetivamente. Todos os da *Aspen Aerogels* são obtidos por secagem supercrítica^[10], mas a *Cabot Corporation* comercializa também aerogéis subcríticos (*Nanogel*). O aumento da produção destas duas companhias no início de 2000 foi seguido por um forte crescimento do mercado e pela entrada de novos produtores, principalmente asiáticos, nos últimos 5 anos. Entretanto, começaram a surgir empresas *startup* focadas na investigação e desenvolvimento de aerogéis de sílica e produtos à base de aerogel, entre elas a *Active Aerogels* (em Portugal), a *Enersens* ou a *Keey Aerogel* (em França).

O custo elevado dos aerogéis quando comparado com os materiais isolantes tradicionais é um fator limitante para a disseminação de produtos de desempenho melhorado com aerogéis. As causas são essencialmente os elevados custos envolvidos na síntese e nos processos de secagem e o ainda relativamente baixo volume de produção. Na Tabela 2 comparam-se preços, condutibilidades térmicas e durabilidade de materiais usados para isolamento convencional com aerogéis de sílica. Apesar do preço dos aerogéis, as baixas condutibilidades térmicas podem compensar, dependendo do tipo de aplicação e das condições ambientais em que funcionam, permitindo a sua utilização em espessuras mais reduzidas^[114,115].

No entanto, o custo dos aerogéis não é homogêneo e tem diminuído significativamente nos últimos anos. De acordo com vários estudos ^[116,117], a redução no preço do metro cúbico de aerogel até 2050 será de 50%. Como resultado da procura crescente e da diminuição de preço, o mercado global aumentou dez vezes desde 2003. Em 2019, o mercado global de aerogéis de sílica foi estimado em 701 milhões de dólares (EUA) e as projeções apontam para que atinja 1395,5 milhões em 2027, registando uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 9,3% neste período ^[118], para aplicações em isolamento de condutas (petróleo e gás), aeroespacial, isolamento industrial e de edifícios.

Tabela 2. Comparação entre materiais isolantes convencionais e superisolantes ^[115,116].

	Condutibilidade térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Inflamável	Vida útil (anos)	Custo do material ⁽¹⁾ (€ por m ³)
Isolamento convencional				
Cortiça	0,035 – 0,070	Não	-	373
Lã mineral	0,032 – 0,045	Não	>50	130
Lã de vidro	0,030 – 0,040	Não	>50	130
Poliestireno expandido (EPS)	0,029 – 0,037	Sim	>30	76
Poliestireno extrudido (XPS)	0,029 – 0,048	Sim	>30	203
Espuma à base de resina fenólica	0,021 – 0,025	Sim	>30	160
Espuma de poliuretano	0,021 – 0,025	Sim	>30	160
Superisolamento				
Mantas de aerogel de sílica	0,015 – 0,018	Não	>50	3260
Aerogel de sílica em grão	0,018 – 0,022	Não	>50	3000
Aerogel de sílica em pó	0,020 – 0,025	Não	>50	2700
Aerogel de sílica monolítico	0,012 – 0,014	Não	>50	(>10000)
Painéis de isolamento a vácuo (VIP*)	0,003 – 0,011	Não	>30	4500
Vidros a vácuo (VG†)	0,003 – 0,008	Não	>30	1500

⁽¹⁾ valores estimados para grandes quantidades produzidas.

A China é a principal produtora de aerogéis de sílica no mundo, e detém mais de metade das patentes relacionadas com a sua produção (Figura 10).

* Acrónimo da designação em inglês: *Vacuum insulation panels*

† Acrónimo da designação em inglês: *Vacuum glazing*

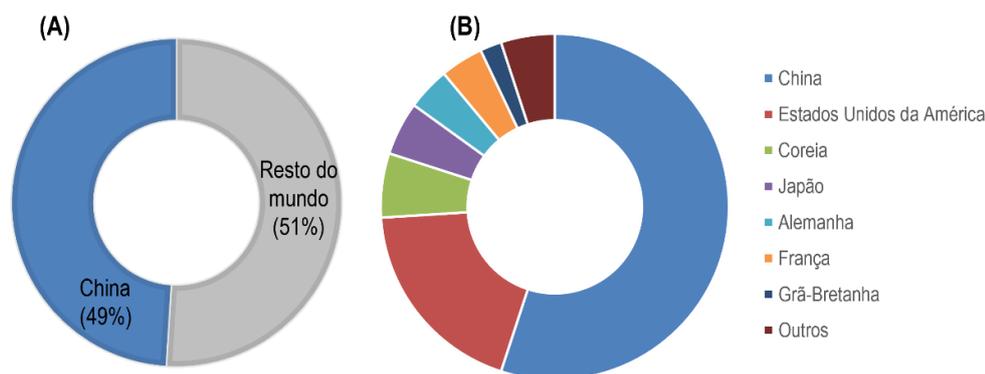


Figura 10. (A) Principais produtores de aerogéis de sílica e **(B)** Patentes (concedidas ou pendentes) de aerogéis de sílica por localização.

3. AEROGÉIS DE SÍLICA NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Uma parte significativa do consumo de energia e das emissões de CO₂ nos países europeus deve-se ao aquecimento dos edifícios, em particular dos que possuem deficiente isolamento térmico, resultando num elevado consumo de energia e desconforto dos utilizadores ^[119].

Nos últimos anos, o consumo global de energia em todo o mundo alterou a construção dos edifícios ^[120]. Em 2017, o setor da construção civil representava cerca de 36% do uso global de energia e cerca de 39% das emissões de CO₂ ^[121]. Da energia utilizada e gases de efeito de estufa emitidos, cerca de 83% e 72%, respetivamente, são devidos às operações de construção. Além da construção em si, a forma como o edifício funciona precisa de ser melhorada de forma a tornar o setor da construção civil mais sustentável. Para isso, o isolamento térmico é crucial em climas onde o aquecimento e/ou arrefecimento são necessários, principalmente enquanto não podem ser fornecidas fontes de energia renováveis abundantes ^[116]. A melhoria do desempenho de isolamento térmico dos edifícios é uma abordagem fundamental neste contexto ^[122].

Esta preocupação tem sido acompanhada por rigorosas diretivas europeias (Diretivas 2012/27/EU e 2018/844/EU ^[123,124]) em termos energéticos e ambientais. Os requisitos mais exigentes dos regulamentos da União Europeia foram transpostos para a legislação

Portuguesa (Decretos-Lei Nos. 80/2006; 118/2013 e 95/2019 ^[125-127]) e incentivam a procura de novos produtos e sistemas de isolamento com desempenho térmico melhorado. Estes regulamentos salientam ainda a necessidade de uma maior espessura das soluções isolantes clássicas, o que dificulta os procedimentos de aplicação e a compatibilidade geométrica na reabilitação de edifícios existentes.

De acordo com o Censos Nacionais de 2011 ^[128], a maioria dos edifícios portugueses (cerca de 70%) foi construída antes da década de 1990. Esta década é especificamente mencionada na literatura, pois foi a primeira em que começaram a ser obrigatórios requisitos significativos relacionados com o desempenho térmico dos edifícios ^[129]. De acordo com o Instituto Nacional de Estatística, a média dos edifícios portugueses tem cerca de 40 anos, e uma parte significativa apresenta necessidade de intervenções de reabilitação. De todos os edifícios existentes em Portugal, mais de 95% são maioritariamente residenciais. Os dados anteriores confirmam que a reabilitação de edifícios é atualmente uma parte significativa do setor da construção português, mostrando a necessidade de maior investimento neste setor, uma vez que os edifícios carecem de desempenho térmico adequado. Estas condições geram elevados níveis de consumo de energia e pobreza energética ^[130]. Neste contexto, o impacto das soluções construtivas aplicadas nos edifícios pode representar um contributo muito significativo na energia gasta, nos custos de funcionamento e, sobretudo, em efeitos adversos consideráveis nos utilizadores dos edifícios (por exemplo, desconforto interior). Além disso, sabendo que em Portugal a maioria dos revestimentos de fachadas são argamassas convencionais, sem requisitos térmicos, reforça-se a necessidade de soluções construtivas adequadas para a reabilitação ^[130].

Materiais à base de aerogel têm sido considerados como os isolantes mais promissores para utilização na construção civil, tanto em novos edifícios (residenciais ou industriais) como em reabilitação, detalhes arquitetónicos ou estruturas ultraleves ^[131-133]. Comparados com os

materiais de isolamento convencionais, atingem o mesmo isolamento com cerca de metade da espessura ^[115].

3.1. Propriedades-chave dos aerogéis de sílica para aplicação em construção

Entre as propriedades excepcionais dos aerogéis já discutidas ^[7,11,28], algumas são especialmente relevantes para aplicações relacionadas com a construção civil. Salientam-se a estrutura porosa e massa volúmica, condutibilidade térmica, propriedades acústicas e óticas. Neste parágrafo referem-se também os métodos de caracterização mais adequados para acesso a essas propriedades.

3.1.1. Estrutura porosa e massa volúmica

A rede de poros interconectada dos aerogéis de sílica é maioritariamente composta por mesoporos, com um tamanho médio de poro usualmente entre 20 e 40 nm ^[9]. No entanto, podem também conter poros na gama dos microporos (diâmetros inferiores a 2 nm) e/ou macroporos (diâmetros superiores a 50 nm) ^[5].

Conforme referido, a gama de tamanhos de poros no material final pode ser ajustada pelo processo sol-gel. Por exemplo, a presença de microporos torna-se predominante quando são utilizadas condições de catálise ácida, enquanto a adição de precursores de sílica modificados organicamente leva à formação de macroporos ^[9,53,134].

Geralmente, uma primeira inspeção visual e ao tato de um aerogel já fornece bastante informação sobre o material: se é transparente ou translúcido, se é quebradiço ou maleável, com que facilidade a amostra pode ser deformada ou até mesmo qual o som quando um pedaço do aerogel cai sobre a mesa. Esses testes simples podem dar uma ideia sobre a extensão da estrutura porosa (muito ou pouco espaço vazio), acerca da estrutura sólida presente, se a rede do aerogel é puramente inorgânica ou se contém fase orgânica e dar uma primeira pista sobre o seu comportamento mecânico. Mas a quantificação do volume de poros e da estrutura porosa é indispensável.

Devido à combinação de elevada porosidade com poros pequenos, a técnica mais convencional para caracterização da estrutura porosa e porosidade, porosimetria de intrusão de mercúrio, não é apropriada para aerogéis. Este método baseia-se na aplicação de pressão na rede sólida do material o que, no caso dos aerogéis, leva a grande compressão volumétrica e fissuração, originando valores incorretos de tamanho e volume de poros ^[135].

A técnica mais utilizada para a caracterização da porosidade total e da distribuição do tamanho de poros dos aerogéis é a análise de isotérmicas de adsorção-desadsorção de nitrogénio a 77 K ^[136], que opera a pressões relativas inferiores a 1 (em relação à pressão de saturação do N₂ a esta temperatura). A descrição detalhada desta análise encontra-se no Anexo A. No entanto, esta técnica também apresenta limitações, em particular ao avaliar amostras com estrutura relativamente flexível ^[137,138]. Devido a estas restrições, uma alternativa para estimar a porosidade e o tamanho médio dos poros dos aerogéis recorre aos valores de massa volúmica ^[139].

Estes materiais apresentam massas volúmicas envelope (massa de material por unidade de volume envolvente externo, ρ_e , geralmente referida como densidade envelope, ou apenas densidade, densidade aparente ou “*bulk*”) que variam entre 30 e 500 kg.m⁻³ ^[7]. A massa volúmica de esqueleto, ρ_s (da fase sólida) é muito superior, variando entre 1700 e 2200 kg.m⁻³ ^[140]. No entanto, valores mais baixos de ρ_s são esperados para aerogéis organicamente modificados ^[141], confirmando que esta propriedade depende fortemente das condições de síntese e dos precursores utilizados ^[142]. A massa volúmica de esqueleto pode ser obtida utilizando picnometria de hélio ^[140]. A massa volúmica envelope pode ser determinada por pesagem e medição das dimensões de pedaços regulares de aerogel. Se esta regularidade não puder ser alcançada, utiliza-se o método de destacamento, com um fluído que não penetra nos poros da amostra, permitindo determinar o seu volume envelope.

A porosidade total, P_t , pode ser calculada através da Equação II.7:

$$P_r = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_s}\right) \quad \text{Eq. II.7}$$

O volume total de poros, V_p , pode ser calculado pela Equação II.8:

$$V_p = \frac{1}{\rho_e} - \frac{1}{\rho_s} \quad \text{Eq. II.8}$$

Pode-se estimar o tamanho médio de poros através da Equação II.9, com o volume total de poros determinado pela Eq. II.8 e a área superficial específica (S) obtida através das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 :

$$\phi = \frac{4(V_p)}{S} \quad \text{Eq. II.9}$$

3.1.2. Condutibilidade térmica

A partir dos valores de condutibilidade térmica indicados na Tabela 2, podem tirar-se algumas conclusões sobre o desempenho de materiais de isolamento. Materiais isolantes convencionais apresentam valores de λ típicos na ordem de 0,030-0,040 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Isolamentos à base de espumas, como poliuretano ou resinas fenólicas têm valores de λ na gama de 0,020-0,030 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Os superisolantes são materiais de última geração, intrinsecamente diferentes das espumas convencionais e exibem condutibilidades térmicas abaixo de 0,020 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Este grupo compreende apenas três tipos de produtos (Tabela 2): aerogéis, painéis de isolamento a vácuo e vidros a vácuo.

Os painéis de isolamento a vácuo e os vidros a vácuo oferecem excelente resistência térmica porque a evacuação do material do núcleo poroso ou da cavidade envidraçada, respetivamente, resulta numa redução drástica do transporte de calor pelas moléculas gasosas. Os aerogéis, pelo contrário, são superisolantes não evacuados. A sua baixa condutibilidade térmica está correlacionada com a sua estrutura porosa.

O transporte térmico em aerogéis monolíticos de sílica resulta da sobreposição aditiva de três mecanismos de transferência de calor: condutibilidade em fase sólida (λ_S), condutibilidade em fase gasosa (λ_G) e transmissão radiativa (λ_R) [28, 143]:

$$\lambda_{Total} = \lambda_S + \lambda_G + \lambda_R \quad \text{Eq. II.10}$$

A condutibilidade térmica da fase sólida é uma propriedade intrínseca do material, que depende fortemente da massa volúmica envelope do aerogel e da estrutura da rede, assim como da sua composição química [143]. Como a fração de sólidos num aerogel é baixa e se encontra organizada numa rede tridimensional de partículas muito pequenas, o transporte térmico através da fração sólida do material ocorre por um percurso muito tortuoso e não é eficiente; λ_S pode ainda ser reduzida por controlo da massa volúmica envelope do aerogel.

A transferência de calor através da fase gasosa ocorre por condução, uma vez que o tamanho dos poros mais largos de um aerogel é comparável ao livre percurso médio das moléculas de nitrogénio e oxigénio (cerca de 70 nm, a PTN). Consequentemente, as moléculas de gás colidem com maior frequência com as paredes dos poros do que umas com as outras, transferindo a energia térmica para o sólido (com condutibilidade intrinsecamente baixa), o que resulta num coeficiente de *Knudsen* ≥ 1 [144,145]. A condutibilidade térmica referente à fase gasosa é extremamente dependente da estrutura de poros do aerogel, pois será mais elevada em poros maiores. Como o diâmetro médio dos poros varia com a massa volúmica dos aerogéis, λ_G apresenta também uma forte dependência desta grandeza [146]. O volume total de poros também influencia a condutibilidade térmica dos aerogéis: a combinação de tamanhos de poros menores com grandes volumes de poros leva a uma diminuição de λ_G [146]. Diferentes abordagens podem ser aplicadas para a redução de λ_G , como a evacuação do aerogel ou o controlo do tamanho dos poros na região dos mesoporos [137].

Finalmente, a componente radiativa do transporte térmico, λ_R , é desprezável para materiais opticamente espessos à temperatura ambiente [147], mas pode tornar-se um termo significativo

a temperaturas elevadas ^[143]. Uma forma simples de a eliminar consiste em adicionar ao aerogel opacificadores de infravermelho (compostos capazes de absorver ou dispersar a radiação infravermelha), que não comprometam a integridade mecânica do material nem aumentem sua condutibilidade sólida, como por exemplo TiO₂ ou fibras de sílica e alumina ^[148].

Para aerogéis em grãos ou pós o transporte térmico é alterado ^[122], uma vez que a sobreposição aditiva das componentes da condutibilidade térmica deixa de ser válida. Nestes casos a transferência de calor através da fase sólida é reduzida relativamente ao seu valor intrínseco, devido às resistências de contacto entre grãos adjacentes, ao passo que a condução através da fase gasosa é aumentada pela presença de interstícios entre os grãos.

Muito recentemente, a dependência da massa volúmica foi explorada por Iswar *et al.* ^[149], que desafiaram a compreensão da comunidade científica sobre o transporte de calor em aerogéis: grânulos de aerogel de sílica secos à pressão ambiente são relativamente densos ($\rho \leq 290 \text{ kg.m}^{-3}$), mas superisolantes ($\lambda \sim 0,015 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

A condutibilidade térmica pode ser determinada por diferentes metodologias, que geralmente podem ser divididas em duas categorias: métodos em estado estacionário, que avaliam as propriedades térmicas estabelecendo uma diferença de temperatura que permanece constante ao longo do tempo; e métodos em estado transiente, que avaliam o processo de dissipação de energia da amostra, dependente do tempo ^[150]. Para a determinação da condutibilidade térmica de aerogéis, os métodos amplamente utilizados são o *Guarded Hot Plate* (GHP) ^[151-153], no caso de estado estacionário, e o *Transient Plane Source* (TPS) ^[154-156], no caso de estado transiente. Estes encontram-se descritos em maior detalhe no Anexo C.

3.1.3. Propriedades acústicas

Assim como o isolamento térmico, o isolamento acústico em materiais de revestimento para edifícios é também de extrema importância, tanto em termos isolamento de ruído como de

absorção do som ^[157]. As propriedades acústicas dos aerogéis de sílica estão intimamente relacionadas com as suas propriedades de isolamento térmico: a elevada porosidade leva a que a velocidade longitudinal de propagação do som nestes meios seja baixa. Velocidades do som e massas volúmicas baixas conjugam-se, originando uma baixa impedância acústica (que é o produto das duas quantidades) ^[158]. A velocidade longitudinal de propagação do som é tipicamente da ordem de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, o que torna estes materiais adequados para isolamento acústico ^[159].

3.1.4. Propriedades óticas

Os aerogéis de sílica apresentam propriedades óticas entre transparente e translúcido, dependendo da sua estrutura interna, como resultado da dispersão de *Rayleigh*, que acontece devido à sua rede mesoporosa e ao tamanho (na ordem dos micrómetros) das imperfeições da sua superfície externa ^[97]. Devido a um índice de refração muito próximo de 1, a luz visível pode atravessá-los sem perdas refletivas apreciáveis ou efeitos de refração ^[160].

As propriedades óticas dos aerogéis podem ser influenciadas pela mudança dos parâmetros do processo sol-gel, como os precursores, a razão molar entre os precursores, o valor de pH da solução inicial, a adição de surfactantes e os parâmetros do envelhecimento ^[161]. Estas propriedades são mais relevantes quando utilizados em sistemas envidraçados como janelas em multicamadas e janelas de aerogel ^[93,171] ou até em painéis solares ^[162,163].

3.1.5. Outras propriedades

É ainda de esperar que materiais com poros tão pequenos sejam excelentes isolantes elétricos. Adicionalmente, a baixa massa volúmica leva a uma constante dielétrica quase tão baixa como a do ar: entre 1 e 2, para porosidades superiores a 70% ^[164].

Por outro lado, como consequência das porosidades elevadas e baixas massas volúmicas, apresentam valores de resistência à compressão (R_c) e resistência à tração (R_T) muito baixos,

assim como um módulo de Young[‡] muito baixo que é responsável pela sua elevada capacidade de deformação [36,165,166]. Na realidade, os aerogéis de sílica podem ser elasticamente comprimidos: por exemplo, pelas tensões a que ficam sujeitos quando se estuda a estrutura porosa através de isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ a 77K [167,168].

Os aerogéis de sílica apresentam ainda outras propriedades vantajosas para aplicações em construção: não são inflamáveis, não são tóxicos e são de fácil eliminação no final da vida útil quando comparados com outros produtos de isolamento existentes no mercado [10,90].

3.2. Materiais com aerogéis de sílica para isolamento térmico em edifícios

As envolventes dos edifícios (coberturas e fachadas) são compostas por diferentes componentes estruturais e funcionais, como paredes, telhados e janelas. Cada uma desempenha um papel significativo na eficiência energética global. Para melhorar o desempenho energético dos edifícios, estão a ser desenvolvidos novos materiais e soluções que permitam obter o melhor isolamento térmico possível, sem aumentar a espessura da sua envolvente, pois este aumento apresenta um impacto negativo nas áreas dos edifícios [169].

É dado um foco especial aos elementos transparentes [170], como as janelas que normalmente são a parte mais fraca da envolvente térmica do edifício [171]. Dadas as boas propriedades óticas dos aerogéis, as janelas de aerogel têm sido consideradas, desde a década de 1980 [172], como uma opção translúcida para a construção de sistemas de fenestração [173].

Os produtos à base de aerogel para isolamento térmico diferem na forma como o aerogel é incorporado no material, sistema ou elemento para isolamento: aerogéis monolíticos, ou seja, grandes blocos de aerogel homogéneos (dimensões da ordem dos cm); aerogéis finamente fragmentados, com diâmetros típicos abaixo de 1 cm para grãos e 1 mm para pós; materiais

[‡] Também conhecido como módulo de elasticidade longitudinal. É a constante de proporcionalidade entre a tensão nominal (σ = força aplicada/área inicial da secção reta) e a extensão nominal (ϵ = variação de comprimento/comprimento inicial) provocada por aplicação de uma força de tração uniaxial à amostra, no regime elástico [166].

compósitos formados por camadas de aerogel homogêneas ou heterogêneas com pelo menos um aditivo incorporado na matriz do gel (por exemplo, durante a síntese) ou adicionado ao gel numa segunda etapa, como fibras e mantas ou também por uma modificação de superfície subsequente.

Os materiais à base de aerogel que têm sido desenvolvidos e testados em aplicações na construção civil incluem mantas, painéis, sistemas envidraçados, grãos incorporados em materiais à base de cimento (por exemplo, betão), em argamassas e revestimentos.

3.2.1. Mantas, painéis e sistemas envidraçados

A aplicação de mantas de aerogel na indústria da construção é relativamente recente; porém, já foram aplicadas em projetos onde existem restrições de espaço e massa e em serviços técnicos de isolamento térmico, como tubagens e/ou dutos ^[174-176]. As mantas de aerogel em matriz flexível, por exemplo com fibras, e os painéis de aerogel captaram atenção crescente nos últimos anos, por possuírem melhor desempenho mecânico do que o aerogel, sem comprometer as suas excelentes propriedades de isolamento térmico. Alguns dos trabalhos desenvolvidos com esses materiais para aplicação em edifícios encontram-se na Tabela 3 e bem documentados em vários artigos ^[177-182].

As mantas de aerogel desenvolvidas são na sua maioria reforçadas com matrizes de fibras de vidro, algumas para serem utilizadas como núcleo de painéis de isolamento a vácuo ^[178,181, 185-187].

A influência da humidade relativa foi estudada por vários autores, uma vez que tem um impacto no desempenho de isolamento térmico das mantas de aerogel. *Nocentini et al.* ^[186] sintetizaram e caracterizaram uma manta de aerogel de sílica e fibras de vidro seca por aquecimento em micro-ondas. Este processo foi desenvolvido e patenteado pela *Enersens* ^[183], para acelerar o processo de secagem. As mantas estudadas apresentam massas volúmicas baixas (110 kg.m^{-3}) e elevadas porosidades (90%), muito semelhantes aos valores

obtidos para o aerogel de sílica, áreas superficiais específicas baixas ($210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mas valores de condutibilidade térmica na gama do superisolamento ($\sim 0,021 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), mesmo em ambientes húmidos. As propriedades mecânicas foram também avaliadas, apresentando uma resistência à compressão e à tração melhores do que o aerogel de sílica (Tabela 3); no entanto, são ainda inferiores às exigidas pelas normas de aplicação^[184]. Para serem aplicadas em edifícios, estas mantas precisam ser coladas à parede ou inseridas num sistema de multicamada (por exemplo, ETICS[§]).

Tabela 3. Trabalhos publicados recentemente utilizando mantas, painéis e sistemas envidraçados com aerogéis de sílica para isolamento térmico de edifícios.

	$\rho_e \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	$\lambda \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	$R_T \text{ (kPa)}$	$R_c \text{ (kPa)}$
MANTAS				
Feltro de fibra de vidro com aerogel de sílica ^[178]	110	0,0043	-	-
Agulhas de fibra de vidro com aerogel de sílica ^[185]	195	0,0156	15,2	38,6
Fibras de vidro e aerogel de sílica ^[186]	110	0,0147	0,8	58,5
Manta de aerogel reforçada com fibras de vidro ^[181]	-	0,014	-	80
Tecido em poliéster com aerogel de sílica ^[187]	135,8	0,025	-	-
SISTEMAS ENVIDRAÇADOS				
	$\rho_e \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	$\lambda \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	Transmissão da luz	
Grãos de aerogel de sílica entre vidros duplos ^[188]	-	0,023	0,17-0,50	
Grãos de aerogel de sílica entre vidros duplos ^[189]	1000	0,020-0,026	0,14-0,33	
Sistema envidraçado de policarbonato preenchido com grãos de aerogel de sílica ^[190]	-	0,018-0,020	0,42-0,61	
Aerogel monolítico entre dois painéis de vidro ^[170]	-	0,020	0,69	

Tem sido avaliado o desempenho térmico de mantas de aerogel comerciais (da *Aspen Aerogels* e da *Cabot Corporation*) quando submetidas a ciclos de compressão mecânica em vários ambientes de diferentes humidades^[191]. Os testes mostraram que, após 20 ciclos de compressão-descompressão, a variação dos valores de condutibilidade térmica foi inferior a

[§] Acrónimo da designação em inglês, *External Thermal Insulation Composite System*

5%, confirmando as excelentes propriedades de isolamento destes materiais. No entanto, quando se aumenta a umidade relativa de 0 para 90%, o valor de condutibilidade térmica aumenta cerca de 15%, mostrando que o desempenho térmico destas mantas é mais afetado pela umidade do que pela resistência mecânica. Outros autores estudaram a influência da umidade sobre o desempenho de mantas de aerogel ^[180,181,192], observando o mesmo efeito negativo na condutibilidade térmica com o aumento da umidade relativa. Assim, deve ser dada especial atenção às condições em que estas mantas são aplicadas. Embora a maior parte do trabalho com mantas de aerogel tenha sido realizada em escala laboratorial, já existem alguns estudos focados na aplicação em larga escala destes materiais ^[177,193,194].

Um estudo recente ^[195] compara o desempenho térmico de uma manta de aerogel de sílica e fibras de vidro com quatro materiais de isolamento comuns (EPS, XPS, espuma de poliuretano e fibras de vidro). Os resultados experimentais mostraram que, para o mesmo valor de condutibilidade térmica, a manta de aerogel aplicada numa parede de betão apresenta a menor espessura de isolamento (3,7 mm) quando comparada com os outros materiais (espuma de poliuretano - 38 mm, XPS - 44 mm, fibra de vidro - 45 mm ou EPS - 70 mm). Uma solução diferente é proposta por *Masera et al.*, ^[187] que projetaram um sistema composto por um tecido em poliéster impregnado com aerogel. Trata-se de um papel de parede têxtil à base de aerogel para reabilitação (7 mm de espessura), com a desvantagem de apenas ser recomendado para interior e de ser necessária camada de proteção.

Sistemas de envidraçamento com aerogéis de sílica atingiram o mercado nos últimos anos, como janelas em multicamada e vidros de aerogel. Estes sistemas são estruturalmente semelhantes aos vidros duplos, mas com aerogéis de sílica na cavidade entre os vidros, em vez de vácuo. Na Tabela 3 encontram-se as principais propriedades de alguns sistemas envidraçados com aerogéis de sílica estudados na literatura. Os aerogéis utilizados são monolíticos ou em forma de grânulos (transparentes e com valores baixos de condutibilidade térmica). A primeira escolha para esta aplicação recaiu em grãos de aerogel, devido à fraca

resistência mecânica do aerogel monolítico e à facilidade de preenchimento da cavidade do sistema de envidraçamento [188,196,197]. No entanto, os aerogéis monolíticos apresentam melhor transparência, o que os torna mais adequados para aplicações que exigem visão direta através das janelas [198,199]. Apesar de esforços realizados para aumentar a produção de aerogéis monolíticos [200], estes ainda são pequenos (14 a 14 cm) para serem aplicados em janelas. Assim, os grãos de aerogel permanecem a melhor opção para sistemas de envidraçamento à base de aerogel. Contudo, é importante ter em conta a influência do tamanho dos grãos utilizados: menor tamanho de grão ($\phi < 0,5$ mm) geralmente produz menor valor de λ , mas leva a menor transmitância de luz visível do que grãos maiores (3-5 mm) [196]. *Valachova et al.*, [201] sugeriram ainda inserir aerogel não apenas entre as unidades de vidro, mas também nas câmaras do caixilho da janela.

Apesar de já existirem algumas soluções no mercado, existem ainda melhorias a serem alcançadas neste campo.

3.2.2. Compósitos

Devido à versatilidade dos aerogéis de sílica, têm vindo a ser desenvolvidos novos materiais compósitos, incorporando os aerogéis em diversas matrizes cimentícias e não-cimentícias. Alguns dos estudos mais recentes são apresentados na Tabela 4. As argamassas de revestimento, dada a importância fundamental no presente trabalho, serão tratadas no capítulo seguinte.

A combinação de aerogéis de sílica e outros materiais de enchimento (*fillers*) com matrizes cimentícias conduz à redução da condutibilidade térmica, enquanto mantém a resistência mecânica dos compósitos à base de cimento [202,203,204]. Ainda de base cimentícia, tem sido alvo de estudo o betão de elevado desempenho, por controlo da quantidade de aerogel de sílica incorporada e das condições de armazenamento do material final [205]. Estão também a ser desenvolvidas espumas de betão reforçadas com aerogéis de sílica com potencial como isolantes térmicos em estruturas de edifícios [206-209].

Tabela 4. Trabalhos publicados sobre compósitos com aerogéis de sílica para isolamento térmico de edifícios.

	Teor em aerogel	ρ_e (kg.m^{-3})	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	R_c (MPa)
MATRIZ CIMENTÍCIA				
Base cimentícia com aerogel de sílica como <i>filler</i> [202]	5% (massa)	1003	0,32	18,6
Base cimentícia com aerogel de sílica como <i>filler</i> [203]	10% (vol.)	~800	~0,17	5,0
Base cimentícia com aerogel de sílica a substituir parte do cimento [204]	25% (vol.) 66% (vol.)		0,337 0,067	34,1 1,2
BETÃO				
Betão de elevado desempenho com grânulos de aerogel [205]	60% (vol.) da matriz	860	0,17	10
Espuma de betão reforçada com aerogel de sílica [206,207]	74% (vol.) da espuma 30,8% (vol.) da espuma	392 198	0,049 0,049	1,12 -
Betão com aerogel incorporado como agregado [208]	60% (vol.)	1183	0,18	-
Espuma de betão reforçada com aerogel de sílica [209]	-	310	0,086	0,78
MATRIZ NÃO-CIMENTÍCIA				
Compósito de perlite expandida e aerogel de sílica [210]	-	~85	0,030	-
Espuma de poliuretano e sílica [211]	-	37,9	0,028	0,486
Espuma de poliuretano com argila e aerogel de sílica [212]	-	25,7	0,028	0,0165
Compósito de perlite expandida e aerogel de sílica em matriz de cinzas volantes [213]	-	335	0,050	0,88

Um exemplo utilizando uma matriz não-cimentícia consiste no compósito em que os poros de perlite expandida são preenchidos com aerogel de sílica [210]. A adição do aerogel originou um aumento da população de mesoporos e de área superficial específica e consequente diminuição da condutibilidade térmica. Os aerogéis de sílica têm também sido incorporados em espumas de poliuretano, com o objetivo de reduzir a inflamabilidade destas, mantendo a sua baixa condutibilidade térmica e massa volúmica [211,212].

4. ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO TÉRMICAS COM AEROGÉIS DE SÍLICA

4.1. Argamassas de revestimento térmicas

Uma argamassa é uma mistura de um ou mais ligantes inorgânicos ou orgânicos, agregados, água e, por vezes, adjuvantes e/ou aditivos. Em argamassas tradicionais, o ligante mais comum é o cimento e o agregado mais comum é a areia. No entanto, o ligante pode ser um material diferente como sistemas de misturas de ligantes de base mineral ou geopolímeros [214,215].

No que diz respeito às argamassas de revestimento, tem surgido uma resposta crescente do mercado à integração de estratégias mais sustentáveis, uma vez que estas são o revestimento exterior mais utilizado em Portugal. De acordo com as últimas estatísticas nacionais, representam 84% das soluções de revestimento num total de 3.544.389 edifícios portugueses [128]. As argamassas de revestimento contribuem, como outro sistema de revestimento, para cumprir a função principal da fachada, que é a de barreira entre o ambiente interior e exterior. Em geral, as argamassas de revestimento devem proteger as paredes com boa aderência ao substrato e resistência mecânica para a função pré-definida; contribuir para a resistência à água das paredes, com um bom equilíbrio entre a absorção de água líquida e a cinética de secagem (permitindo a difusão do vapor de água); proporcionar o acabamento estético das paredes; garantir todas as funções por um período de tempo (durabilidade), com custos e ações de manutenção adequados; reduzir os impactos ambientais durante a produção, aplicação e/ou demolição, abordando a reciclagem e o reaproveitamento dos compostos de argamassa e das próprias argamassas no final de vida útil [216].

As argamassas com melhoria do desempenho térmico têm o mesmo procedimento de aplicação das argamassas convencionalmente aplicadas em edifícios. Para que uma argamassa seja classificada como térmica, é necessário cumprir o valor de condutibilidade térmica presente na norma EN 998-1 [217], conforme mostra a Tabela 5. A eficiência do isolamento térmico depende da sua condutibilidade térmica e da sua capacidade de manter

as propriedades térmicas durante um período de tempo ^[218]. A norma EN 998-1 estabelece os requisitos de desempenho final para os valores declarados para argamassas de revestimento com ligantes inorgânicos utilizadas em paredes (categorias de resistência à compressão, absorção de água e condutibilidade térmica). Para requisitos de durabilidade, a norma recomenda a verificação da aderência e da permeabilidade à água sob pressão (EN 1015-21 ^[219]), após ciclos climáticos, para argamassas de uma só camada.

A mesma norma define que, para argamassa térmicas, o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (μ) deve ser ≤ 15 , e a absorção capilar de água deve apresentar valor inferior a $0,40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-0,5}$ (W1) para aplicação no exterior. Quanto à reação ao fogo, quando a formulação contém uma fração mássica ou volúmica (a mais gravosa das duas) de materiais orgânicos acima de 1,0%, deve ser testada de acordo com a norma EN 13501-1 ^[220].

Tabela 5. Requisitos definidos para uma argamassa térmica, de acordo com a norma EN 998-1.

Propriedades com requisito a cumprir	Método de teste	Requisitos
Condutibilidade térmica, $\lambda_{10^\circ\text{C, seco}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	EN 1745, 4.2.2 ^[221]	T1: $\lambda \leq 0,10$ T2: $\lambda \leq 0,20$
Resistência à compressão (MPa)	EN 1015-11 ^[222]	CS I: 0,40 a 2,50 CS II: 1,50 a 5,0
Absorção capilar da água, C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	EN 1015-18 ^[223]	W1: $C \leq 0,40$
Coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (μ)	EN 1015-19 ^[224]	$\mu \leq 15$

Uma forma eficaz de reduzir a massa volúmica das argamassas e conseqüentemente a sua condutibilidade térmica, consiste na incorporação de elevadas quantidades de agregados leves em substituição da areia, como grânulos de poliestireno expandido (massa volúmica de $30\text{-}60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), cortiça expandida ($\sim 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ou argila expandida ($\sim 400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Devido às muito baixas massas volúmicas e a um sistema fechado de poros, estes agregados apresentam condutibilidades térmicas baixas ($0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), conferindo baixa condutibilidade térmica à argamassa final. O efeito pode ser reforçado utilizando uma matriz ligante com elevada porosidade, por introdução de cinzas volantes ou cal aérea em substituição do cimento ^[225,226].

O desafio atual consiste não só na obtenção de revestimentos com condutibilidades térmicas muito baixas ($\lambda \leq 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mas também com resistências mecânicas aceitáveis para aplicação em exterior ($R_c \geq 0,4 \text{ MPa}$), conforme a norma EN 998-1. Além destas propriedades, são também importantes o comportamento ao fogo, a adaptabilidade ao local do edifício, o impacto ambiental, a resistência à água, o risco para a saúde humana, a durabilidade e, por último, mas provavelmente o mais importante nas decisões diárias, o custo da solução construtiva durante a sua vida útil. Estas características são conferidas não só pelo agregado, mas também pela matriz ligante. Por esta razão, as empresas de materiais isolantes e grupos de investigação têm colaborado ativamente para desenvolver revestimentos com condutibilidades térmicas o mais baixas possível, a um custo razoável, com o objetivo de promover elevado desempenho térmico em camadas finas compatíveis com diversos tipos de aplicação (reabilitação de fachadas, tratamento de pontes térmicas) e com características físicas e mecânicas adequadas.

São exemplos o *webertherm aislone* [227], uma argamassa térmica à base de cal com poliestireno expandido como agregado, comercializada pela *Saint-Gobain Weber* ($\lambda \sim 0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e a *ecocork* [228], uma argamassa térmica à base de cal com cortiça como agregado, comercializada pela *Secil* ($\lambda \sim 0,090 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Mas estas argamassas apresentam limitações, como baixa resistência mecânica e baixa resistência ao fogo no caso do EPS.

4.2. Argamassas de revestimento térmicas com aerogéis de sílica

A incorporação de aerogéis de sílica em argamassas de revestimento, realizada inicialmente por *Stahl et al.* [229] levou ao desenvolvimento e introdução no mercado de argamassas de elevado desempenho térmico. O rápido crescimento da utilização de aerogéis à base de sílica neste domínio tem sido largamente justificado, não só pelas suas condutibilidades térmicas extremamente baixas [7,18,230-232] como pela resistência ao fogo, absorção sonora e reciclabilidade [233]. A Tabela 6 resume alguns dos trabalhos mais recentes publicados neste domínio.

Tabela 6. Trabalhos publicados relacionados com o desenvolvimento de argamassas com aerogéis de sílica para isolamento térmico em edifícios.

Referência	Aerogel utilizado como agregado	Matriz ligante	Teor em aerogel	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ_e (kg.m ⁻³)	R _c (MPa)
Ng et al. [234,235]	Aerogel de sílica comercial (P100 da Cabot Corporation)	Mistura de cimento e argilas calcinadas	70 (% volume)	0,25	-	1,7
Gomes, et al. [236]	Aerogel de sílica comercial (Kwark da Enersens)	Mistura de cimentos e gesso	50 (% massa)	0,035	138	-
Zhu et al. [237]	Aerogel de sílica comercial (P300 da Cabot Corporation)	Cimento	50 (% volume)	~0,2	1140	6,0
Al Zaidi et al. [238]	Aerogel de sílica comercial (Rem-Tech)	Mistura e cimento e cinzas volantes	60 (% volume)	0,833	-	31,05
Bostanci et al. [239]	Aerogel de sílica em pó comercial (ENSATE Insulation Technologies)	Mistura de cimento e escória granulada	0,3 (% massa)	0,89	-	29,24
Abbas et al. [240]	Aerogel de sílica (silicato de sódio extraído da casca de arroz como precursor, modificado com TMCS)	Cimento	62 (% volume)	0,327	1133	8,85
Pedroso et al. [241]	Aerogel de sílica comercial (Kwark da Enersens)	Mistura de cimentos e gesso	~37 (% massa)	0,029	160	0,227
Nosrat e Berardi [242]	Aerogel de sílica comercial (P300 da Cabot Corporation)	Cal	25-90 (% volume)	0,1136-0,0268	735-199	-
Buratti et al. [243,244]	Aerogel de sílica comercial (Cabot Corporation)	Cal	80 (% volume)	0,05	300	-
Westgate et al. [245]	Aerogel de sílica comercial (Aerogel UK)	Cal	49,5 (% volume)	0,1	682	-
Ibrahim et al. [114]	Aerogel de sílica hidrofóbico	Mistura de cimentos, cal e resina	-	0,026	120	-
Júlio et al. [232]	Aerogel de sílica (TEOS como precursor, modificado com HMDZ)	Mistura de cimento Portland e cinzas volantes	60 (% volume)	0,085	718	1,03
Wakili et al. [246]	Argamassa de revestimento comercial - Fixit		-	0,028	-	-

Duas observações são pertinentes: a maior parte dos aerogéis incorporados como agregados são aerogéis comerciais supercríticos e está omissa informação sobre as propriedades mecânicas das argamassas. As argamassas de revestimento com valores de condutibilidade térmica inferiores a $0,03 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ possuem na sua constituição ligantes à base de cal ou gesso, aerogel incorporado (quando indicado) num teor superior a 90 % (em volume) e apresentam baixa resistência mecânica. Por outro lado, as argamassas com ligante à base de cimento podem atingir valores de resistência à compressão superiores a 1 MPa, como é o caso das argamassas com aerogéis de sílica desenvolvidas pelo Instituto Superior Técnico [18,232,247].

Geralmente, uma baixa condutibilidade térmica está associada a uma baixa resistência mecânica, devido à co-dependência da conectividade da matriz (interface agregado-matriz ligante) e porosidade. Assim, argamassas de desempenho térmico melhorado são tendencialmente pobres em propriedades mecânicas, não podendo ser aplicadas em camadas únicas. São necessários acabamentos ou camadas de proteção adicionais, que podem afetar o sistema de isolamento ao longo do tempo [248].

Existem já no mercado algumas argamassas com aerogel: *FIXIT* [249] e *HAGATHERM* [250] na Suíça, *HECK AERO* [251], *XERAL* [252] e *Poraver* [253] na Alemanha, com valores declarados de condutibilidades térmicas entre $0,028$ e $0,048 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e de resistências à compressão entre $0,4$ e $0,5 \text{ MPa}$ [254]. Os estudos acerca do desempenho destas argamassas incidem principalmente sobre a condutibilidade térmica [114,246]. No entanto, são muito frágeis mecanicamente e, como tal, só são utilizadas com um acabamento reforçado, semelhante ao sistema composto de isolamento térmico para exterior (ETICS).

Finalmente, é importante referir que em nenhum estudo anterior ao presente trabalho foram desenvolvidos aerogéis subcríticos propositadamente para atuarem como agregados nas propriedades mecânicas e térmicas das argamassas, e todos os aerogéis comerciais são utilizados na forma de grãos muito frágeis.

DESENVOLVIMENTO DE AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

A primeira fase do presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de três sínteses de aerogéis híbridos à base de sílica, secos à pressão atmosférica, com diferentes finalidades: aumentar a hidrofobicidade (síntese 1), melhorar as propriedades mecânicas (síntese 2), e reduzir os custos de produção e a massa volúmica (síntese 3). Estas propriedades são especificamente pretendidas para, ao serem incorporados como agregados numa formulação ligante otimizada pela *Saint-Gobain Weber*, lhe possam transmitir um balanço entre condutibilidade térmica baixa e resistência mecânica adequada para aplicação de argamassa em exterior.

Com vista à otimização das sínteses e no sentido de se obterem aerogéis monolíticos, foi feito um estudo sistemático das condições de síntese, e realizada uma análise detalhada da influência dos parâmetros processuais e reacionais sobre a estrutura e propriedades dos aerogéis obtidos. Para cada síntese foi feita uma escolha criteriosa dos co-precusores orgânicos e inorgânicos, não só com a finalidade de imprimir características distintas aos aerogéis resultantes, mas também para garantir a segurança do processo e a diminuição da pegada ecológica, nomeadamente pela minimização das quantidades precusores e/ou modificadores orgânicos.

As sínteses são descritas nos parágrafos 2 (síntese 1), 3 (síntese 2) e 4 (síntese 3) e estão esquematizadas na Figura 11. Para incorporação na formulação foi selecionado o aerogel mais promissor obtido de cada síntese. Estes são designados por aerogel α (síntese 1), aerogel β (síntese 2) e aerogel γ (síntese 3).

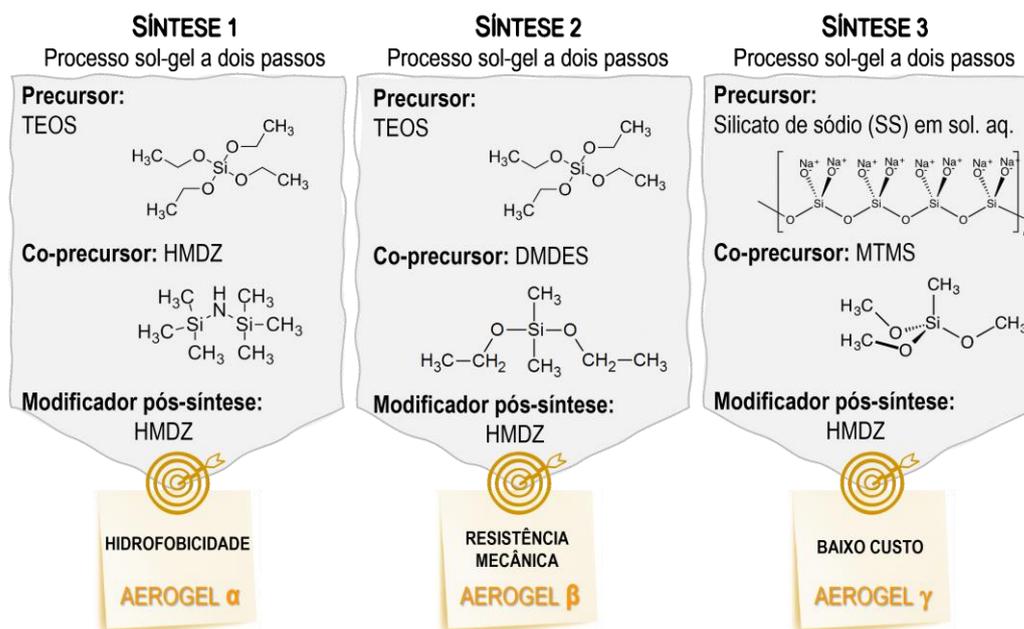


Figura 11. Esquema das três sínteses estudadas: precursores utilizados e objetivo principal.

1. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os reagentes utilizados nas sínteses dos aerogéis à base de sílica encontram-se listados na Tabela 7.

Tabela 7. Reagentes utilizados nas sínteses dos aerogéis de sílica.

Reagentes	Fabricante	Pureza	Função
TEOS	Aldrich	98%	Precursor inorgânico
SS	Aldrich	SiO ₂ ~26.5%	Precursor inorgânico
MTMS	Aldrich	98%	Co-precursor orgânico
DMEDES	Aldrich	97%	Co-precursor orgânico
HMDZ	Aldrich	99%	Co-precursor orgânico e/ou modificador superficial
H ₂ O	Destilada	-	Agente de hidrólise
2-PrOH	LabChem	99%	Solvente e solvente de lavagem
<i>n</i> -hexano	Carlo-Erba	95%	Solvente de lavagem e de diluição do HMDZ
HCl	Carlo-Erba	1,0 M, pa	Catalisador
NH ₄ OH	Merck	pa	Catalisador

Fez-se a caracterização dos materiais sintetizados por diversas técnicas, desde a escala macroscópica (por medição de massas volúmicas envelope e de ângulos de contacto da

água) até à molecular (por análise de espectros de infravermelho em modo de reflectância difusa), passando pela morfologia e microestrutura (por análise de imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento) e pela estrutura porosa (por análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K).

A massa volúmica envelope (massa por unidade de volume envolvente externo) dos materiais em forma de monólitos foi determinada pelo método de destacamento, com um fluido (*dry flow*) que não penetra nos poros da amostra, permitindo determinar o seu volume envelope. Utilizou-se um *Geopyc 1360* (da *Micromeritics*) com uma força de consolidação de 15 N e 15 ciclos de medida. As amostras foram previamente desgaseificadas (durante 24 horas a 40 °C) e a sua massa determinada com uma balança analítica. A massa volúmica (*tap*) dos aerogéis em grão e em pó foi calculada a partir do volume e respetiva massa. O volume foi determinado colocando o aerogel num tubo capilar graduado (5 mm de diâmetro) com 8 cm de altura e batendo cinco vezes numa superfície dura para compactar; a massa foi determinada utilizando uma balança analítica. Cada valor apresentado corresponde à média de três medidas.

Os ângulos de contacto da água foram medidos à temperatura ambiente (23 °C) colocando uma gotícula de água (2 µL) numa superfície lisa do monólito e fotografando com uma *Casio EX-F1 Exilim Pro*, após estabilização ($t=10$ s). As medições dos ângulos de contacto foram obtidas por análise dos instantâneos utilizando o *software ImageJ 1.45* s. A variação do ângulo de contacto ao longo do tempo (até 160 segundos) foi estudada para alguns aerogéis repetindo o processo de 10 em 10 segundos.

A morfologia de superfícies de fratura destes materiais foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento (FEG-SEM**), com um microscópio JEOL JSM-7001F a 10 keV. Dada a fraca condutividade elétrica da sílica, as superfícies foram previamente revestidas, por

** Acrónimo da designação em inglês, *Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy*.

pulverização, com uma fina camada de ouro, para evitar efeitos de acumulação de carga durante a observação.

A morfologia de alguns materiais foi também analisada por microscopia eletrónica em transmissão (TEM^{††}), com um microscópio Hitachi H-8100 a 200 kV, com um filamento de LaB6. Anteriormente à análise, as amostras foram finamente moídas, dispersas em etanol, colocadas numa grelha de cobre revestida a *Formvar* e deixadas para evaporar o solvente.

A estrutura de poros foi estudada por análise de isotérmicas de adsorção-desadsorção de nitrogénio, a 77K, obtidas com um ASAP 2020 (da *Micromeritics*). Estas traduzem a relação de equilíbrio, a 77 K, entre o volume específico de N₂ adsorvido (V_{ads}) e a pressão relativa^{‡‡} (p/p_0), tanto em adsorção como em desadsorção. As amostras foram previamente desgaseificadas, em duas fases, conforme detalhado no Anexo A, para garantir a completa remoção de compostos adsorvidos na superfície dos poros, evitando a densificação parcial do material. O tempo de equilíbrio para cada ponto foi de 15 segundos, para garantir boa reprodutibilidade das isotérmicas, embora em algumas tenha sido de 30 ou até 200 segundos^[255]. O tempo total de cada análise variou entre 24 e 130 horas. A área superficial específica e o volume total de poros foram calculados utilizando o modelo de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)^[256] e a distribuição de tamanho de mesoporos foi estimada usando o algoritmo *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH)^[257], admitindo que os poros têm uma forma cilíndrica^[136]. As limitações deste modelo para aerogéis de sílica são analisadas no Anexo A.

A estrutura molecular e a natureza química da superfície dos poros dos aerogéis foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* em modo de reflectância difusa (DRIFT^{§§}), utilizando um espectrómetro *Mattson RS1* com um selector *Specac*, na gama de 4000 a 500 cm⁻¹ (detetor de banda larga de telureto de mercúrio e

†† Acrónimo da designação em inglês, *Transmission Electron Microscopy*.

‡‡ Razão entre a pressão de trabalho uma vez atingido o equilíbrio (p) e a pressão de vapor de saturação (p_0) à mesma temperatura, que corresponde ao valor em que o N₂ condensa, formando um filme líquido na superfície externa do sólido.

§§ Acrónimo da designação em inglês, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*.

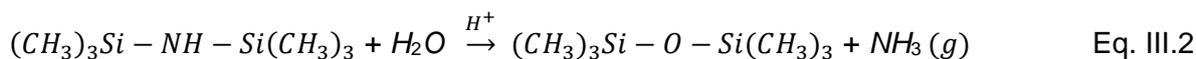
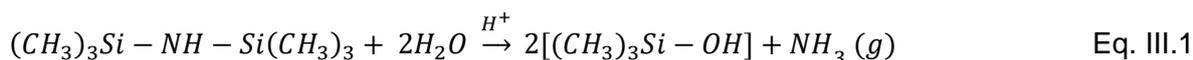
cádmio), com resolução de 4 cm^{-1} . Estes espectros correspondem à radiação infravermelha que é dispersa pela amostra, convertida em unidades de absorvência por aplicação da função de remissão *Kubelka-Munk* [258]. Cada espectro resulta da razão entre 500 varrimentos acumulados para a amostra e o mesmo número de varrimentos acumulados para uma matriz não absorvente (KBr moído, para espectroscopia de IV, da Aldrich). A preparação das amostras para análise por DRIFT consistiu em moer uma mistura de KBr e amostra nas proporções apropriadas para obter absorvência espectral na gama de aplicabilidade da transformação de *Kubelka-Munk*. Os fundamentos desta técnica encontram-se no Anexo B.

A condutibilidade térmica dos aerogéis foi determinada no Laboratório de Ensaio, Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes (Coimbra) com um equipamento TPS2500 (da *Hot Disk*), utilizando como material de referência uma manta de aerogel *Aspen Spaceloft*. Este método permite a medição de condutibilidade e difusividade térmica através do método da sonda plana transiente, segundo a metodologia definida na norma ISO 22007-2 [259].

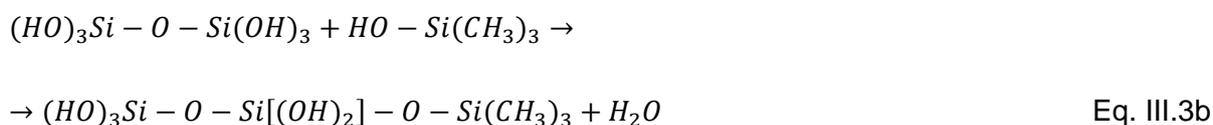
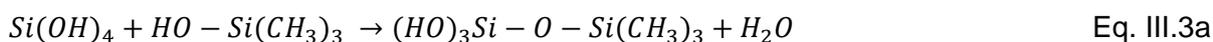
2. AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA SUPERHIDROFÓBICOS (SÍNTESE 1)

Os aerogéis híbridos de sílica superhidrofóbicos foram desenvolvidos por modificação da rede de sílica com hexametildissilazano (HMDZ) como agente de sililação e secos à pressão atmosférica. Foram sintetizados monólitos híbridos por um processo sol-gel a dois passos, utilizando TEOS como precursor de sílica, e exploradas diferentes abordagens na utilização de HMDZ, com o objetivo de compreender o seu papel na morfologia e propriedades finais: como co-precursor (adicionado no passo de condensação); como modificador orgânico pós-síntese (na solução de envelhecimento) e em ambos os papéis.

Quando adicionado como co-precursor, o HMDZ hidrolisa em solução aquosa para trimetilsilanol (TMS) ou para hexametildissiloxano (HMDS), como descrito pelas Eqs. III.1 e 2, respetivamente:

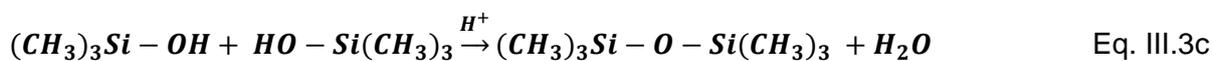


Estas reações neutralizam parcialmente o meio, devido à libertação de NH_3 , iniciando assim reações de condensação e co-condensação entre espécies inorgânicas e/ou organicamente modificadas em diferentes estágios de hidrólise e condensação, como descrito pelas equações II.1 e III.3a e 3b:



Estas reações prosseguem até à formação do ORMOSIL.

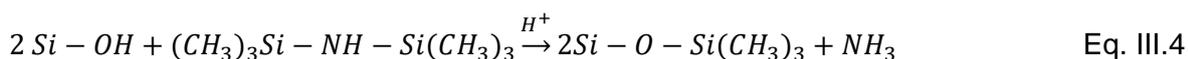
Outras reações de condensação podem ocorrer entre duas espécies HMDZ parcialmente hidrolisadas, com a formação de hexametildissiloxano (HMDS) ^[260]:



(lenta quando a concentração de espécies TMS é baixa). Se algum NH_3 ainda estiver presente, as reações inversas da Eq. III.1 e 2 podem regenerar o HMDZ.

As reações descritas pelas Eq. III.2 e Eq. III.3c, por outro lado, consomem HMDZ e TMS, respetivamente, o que faz com que não contribuam para a formação da rede ORMOSIL.

Como modificador pós-síntese, o HMDZ reage com os grupos silanol presentes à superfície dos poros, sendo proposta a reação geral ^[261,262]:



Este é um processo a dois passos ^[263]: 1) o HMDZ reage com o grupo silanol para formar a espécie trimetilsilil ligada à superfície e o intermediário reativo trimetilaminossilano; 2) o

trimetilaminossilano reage com outro grupo silanol presente, formando espécies trimetilsilil à superfície e libertando amoníaco. A reação é inicialmente rápida, sendo consumidos os grupos silanol não ligados por pontes de hidrogénio, tanto isolados como geminais [=Si(OH)₂]. Para tempos mais longos, a reação retarda devido à adsorção impedida do HMDZ em grupos geminais que já apresentam um hidroxilo sililado. Os grupos silanol vicinais ligados por pontes de hidrogénio [≡Si-OH...HO-Si≡] estão muito menos disponíveis.

2.1. Síntese

Os aerogéis híbridos foram sintetizados em forma de monólitos, de acordo com o procedimento esquematizado na Figura 12. Foram produzidas três séries de amostras (A, B e A+B). O HMDZ foi utilizado apenas como co-precursor na série A, apenas como modificador orgânico (pós-síntese) na série B e em ambos os papéis na série (A+B).

Em todas as sínteses, foi utilizado um processo sol-gel a dois passos que consiste em: ¹⁾ hidrólise ácida do TEOS (catalisada com HCl) e ²⁾ condensação em meio neutro a básico dos grupos silanol resultantes da hidrólise. No primeiro passo, o TEOS é previamente diluído em 2-PrOH e adicionada água destilada, gota a gota, com agitação vigorosa. A mistura reacional é acidificada com HCl 1M, dando início ao processo de hidrólise a um pH de 2,0. A solução coloidal ácida é colocada num recipiente fechado, aquecido a 60 °C, com agitação orbital a 120 rpm, durante 60 minutos. No segundo passo, a condensação é induzida por adição de uma solução de HMDZ em 2-PrOH, gota a gota, com agitação a 140 rpm (série A) ou por adição de uma solução aquosa de NH₄OH a 0,1 M (série B), para ajustar o pH a 7,0. As soluções resultantes são deixadas gelificar a 60 °C, sem agitação, iniciando-se o primeiro período de envelhecimento, em solução residual, com a duração de 24h.

Seguiu-se um passo de envelhecimento adicional, em diferentes condições:

- Para as amostras da série A: um segundo período de 24h em solução residual, seguido de lavagem com 2-PrOH - amostras designadas por A_a, onde o índice *a* indica a razão molar

HMDZ:TEOS utilizada; um segundo período de 24h em solução de TEOS, água e 2-PrOH, nas mesmas proporções utilizadas durante a síntese, seguido do passo de lavagem com 2-PrOH - amostras designadas por A'_a . Nestas amostras a variou entre 0,011 e 0,054.

- Para as amostras da série B: um segundo período de duração variável numa solução hidrofobizante de HMDZ e 2-PrOH, seguido de lavagem com 2-PrOH - amostras designadas por B_b-t_x , onde b indica a razão molar HMDZ:TEOS e x o período de envelhecimento em horas. Fez-se variar b entre 0,021 e 0,854 e x entre 4 e 70h para $b=0,214$.

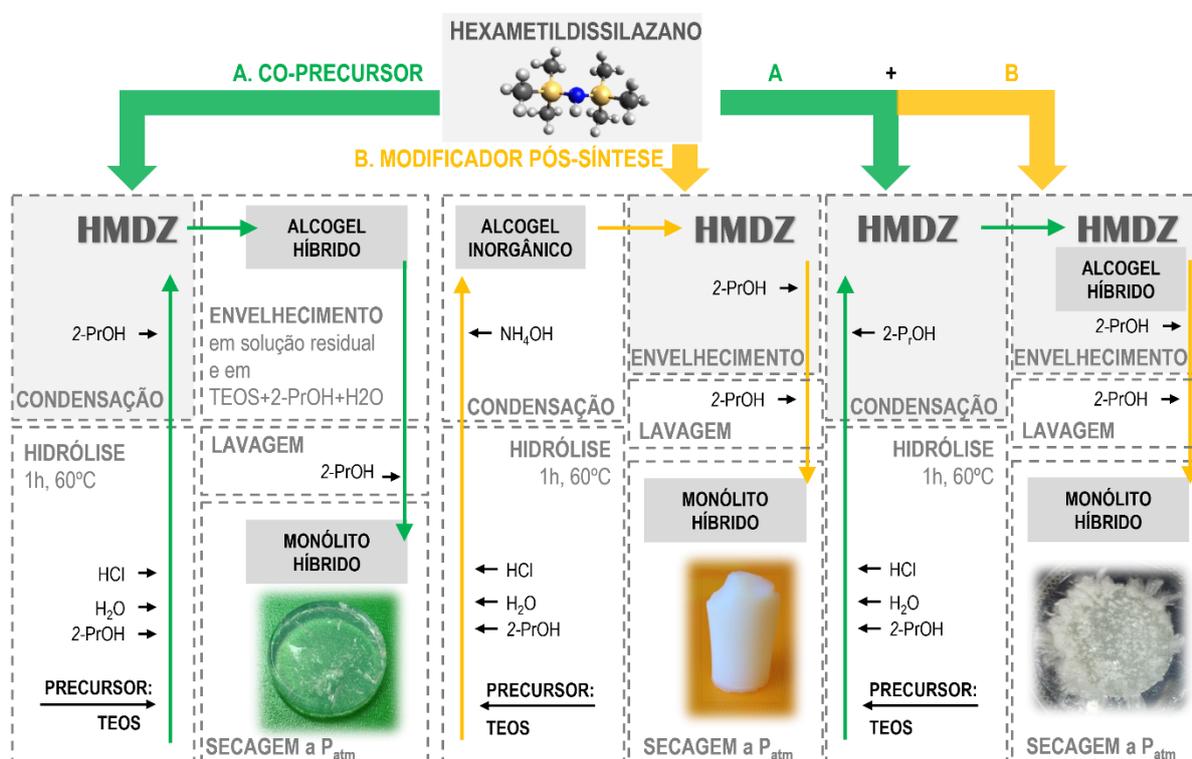


Figura 12. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com TEOS como precursor e HMDZ como co-precursor (série A), como modificador pós-síntese (série B) e como ambos (série A+B).

Procurou-se uma otimização das propriedades dos aerogéis utilizando HMDZ como co-precursor e como modificador pós-síntese, simultaneamente. Para tal, seguiu-se a síntese A_a e o envelhecimento B_b : amostras designadas por $A_a-B_b-t_x$, onde a e b se referem à razão molar HMDZ:TEOS durante a síntese e o envelhecimento, respetivamente.

Após o segundo passo de envelhecimento, o líquido dos poros é trocado por 2-PrOH, para lavagem, e os géis são secos à pressão atmosférica a 60 °C, numa atmosfera quase saturada de solvente, até que a sua perda de peso seja desprezável.

As amostras $A_a-B_b-t_\infty$ e B_b-t_∞ são distintas, uma vez que a hidrofobização não foi parada por lavagem e foram deixadas secar na solução de HMDZ.

As amostras encontram-se identificadas na Tabela 8 de acordo com os parâmetros de síntese estudados e a Figura 13 ilustra fotografias de alguns aerogéis híbridos secos.

Tabela 8. Identificação das amostras preparadas com TEOS como precursor e HMDZ como co-precursor e/ou como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.

AMOSTRA	HIDRÓLISE (razões molares)	CONDENSAÇÃO (razões molares)		ENVELHECIMENTO (2º PASSO) (razões molares)			
	TEOS:H ₂ O: 2-PrOH:HCl	TEOS: HMDZ	TEOS: NH ₄ OH		TEOS: 2-PrOH:H ₂ O	TEOS: HMDZ	
A _{0,011}	1:4:8,9:0,009	1:0,011	-	Solução residual	-	-	
A _{0,021}		1:0,021					
A _{0,054}		1:0,054					
A' _{0,011}		1:0,011		-	-	1:8,9:4	-
A' _{0,021}		1:0,021					
A' _{0,054}		1:0,054					
B _{0,021-t_∞}	1:4:9:0,009	-	1:0,009	-	-	1:0,021	
B _{0,054-t_∞}						1:0,054	
B _{0,107-t_∞}						1:0,107	
B _{0,214-t_∞}						1:0,214	
B _{0,428-t_∞}						1:0,428	
B _{0,857-t_∞}						1:0,857	
B _{0,214-t₄}						1:0,214	
B _{0,214-t₈}							
B _{0,214-t₁₄}							
B _{0,214-t₁₆}							
B _{0,214-t₂₄}							
B _{0,214-t₄₈}							
B _{0,214-t₇₀}							
A _{0,0055-B_{0,0055-t_∞}}							1:0,0055
A _{0,0105-B_{0,0105-t_∞}}	1:0,0105	1:0,0105					
A _{0,027-B_{0,027-t_∞}}	1:0,027	1:0,027					
A _{0,011-B_{0,107-t₂₄}}	1:0,011	1:0,107					
A _{0,054-B_{0,107-t₂₄}}	1:0,054						

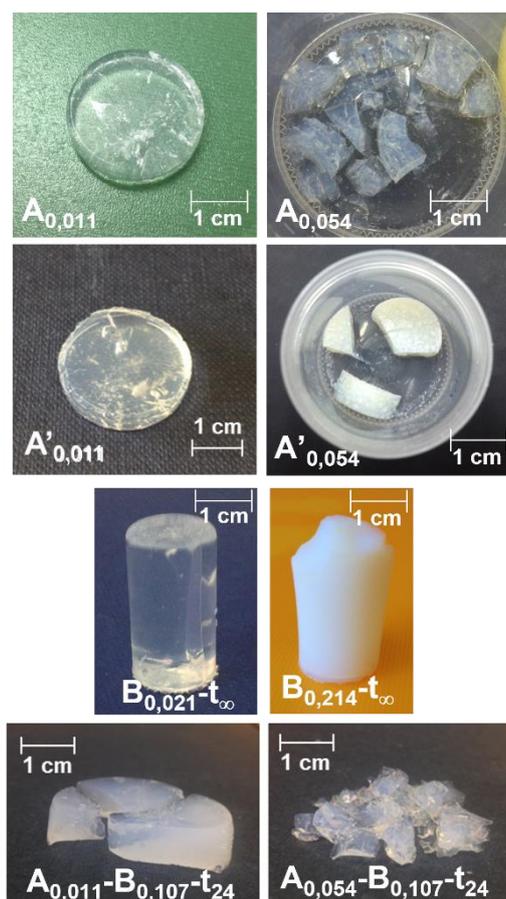


Figura 13. Fotografias de alguns monólitos preparados com diferentes condições de síntese, conforme indicado.

Para razões molares HMDZ:TEOS abaixo de 0,054 os monólitos são transparentes, passando a opacos para teores em HMDZ superiores, independentemente do segundo passo de envelhecimento.

2.2. A função do HMDZ como co-precursor

Para analisar o efeito do HMDZ quando este atua como co-precursor foram caracterizadas as amostras A_a e A'_a .

O efeito sobre a estrutura molecular foi comprovado por análise dos espectros DRIFT, na gama de números de ondas entre 4000 e 500 cm^{-1} , que se encontram sobrepostos na Figura B2 (Anexo B), normalizados ao máximo da banda de maior intensidade. A região do espectro onde se observam as principais diferenças (entre 1300 e 700 cm^{-1}) é comparada na Figura 14.

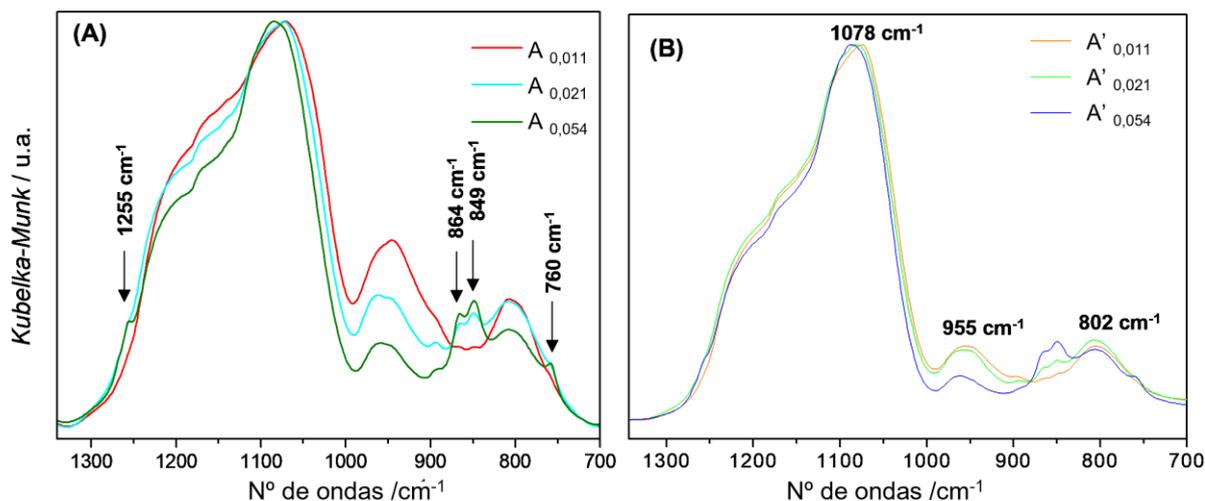


Figura 14. Espectros DRIFT de amostras preparadas com diferentes concentrações de HMDZ como co-precursor: (A) envelhecidos durante 48h em solução residual, (B): envelhecidos durante 24h em solução residual + 24h numa mistura de TEOS, 2-PrOH e H₂O. Os espectros estão normalizados à banda de maior intensidade ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ a $\sim 1078\text{ cm}^{-1}$).

Os espectros são característicos de uma rede híbrida de sílica [6]. A banda a $\sim 802\text{ cm}^{-1}$ resulta da elongação simétrica das pontes de oxigénio dos grupos siloxano (Si-O-Si), $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$. A banda dominante do espectro (com máximo a cerca de 1078 cm^{-1}) resulta da elongação antissimétrica dos mesmos grupos, $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$. A banda a $\sim 955\text{ cm}^{-1}$, resulta da elongação de ligações Si-O em que o oxigénio não estabelece pontes com outros átomos de silício (não ligado), $\nu\text{Si-O}_{\text{nl}}$, que inclui contribuições de ligações Si-O⁻ (pontes siloxano quebradas) e Si-OH (grupos silanol).

A substituição dos grupos OH por grupos O-Si(CH₃)₃ é comprovada pela presença, nos espectros, de picos devidos a modos vibracionais dos grupos trimetilsililo (Figura 14B): as bandas a 864 e 849 cm^{-1} são atribuídas a torções fora do plano dos mesmos grupos, aparecendo a elongação das ligações Si-C a 760 cm^{-1} . Estas bandas ganham definição e as suas intensidades relativas aumentam com o aumento do teor em HMDZ. Para uma razão molar HMDZ:TEOS=0,054, a amostra A_{0,054} apresenta um ombro bem definido a 1255 cm^{-1} , atribuído à deformação simétrica dos grupos metilo presentes nos grupos trimetilsililo [264].

A banda de alongação dos grupos silanol, $\nu\text{Si-O(H)}$, diminui à medida que o teor em HMDZ aumenta, o que sugere um rendimento de co-condensação mais elevado (Eq. III.3a e III.3b). Acima de uma certa razão molar HMDZ:TEOS (0,107), a presença de grupos $(\text{Si})-(\text{CH}_3)_3$ ligados covalentemente começa a impedir condensação adicional e não são obtidos monólitos.

Para retirar informação quantitativa dos espectros DRIFT, foi feita uma desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} , por um método de ajustamento de mínimos quadrados não linear^{***}, utilizando funções *Gaussianas*, mas tendo em conta as contribuições *Lorentzianas* das bandas relacionados com os grupos trimetilsililo. Os valores de χ^2 inferiores a 10^{-6} , aliados a coeficientes de correlação superiores a 0,999, asseguram a boa qualidade dos ajustes. Os perfis de desconvolução e as componentes obtidas para os espectros da Figura 14 apresentam-se na Figura B3 e Tabela B1 do Anexo B, respetivamente.

Nestes materiais, a estrutura molecular da sílica é determinada pelo processo de polimerização sol-gel: as reações de condensação começam por gerar dímeros e trímeros^[265], que formam espécies cíclicas contendo maioritariamente quatro ou seis átomos de silício ligados em ponte por ligações siloxano^[266]; estas, por condensação ulterior, originam as partículas primárias de sílica (aglomerados de anéis interligados), que, por formação de pontes siloxano entre elas, estabelecem a rede tridimensional. Assim, a estrutura amorfa da rede de SiO_2 é constituída por uma distribuição aleatória de unidades elementares tetraédricas (SiO_4), sem simetria de longo alcance, mas que apresenta ordem local, sobretudo por arranjo em anéis de siloxano de quatro – $(\text{SiO})_4$ e seis – $(\text{SiO})_6$ – membros^[47].

A banda dominante na região $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dos espectros, associada à vibração $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$, pode fornecer informação detalhada relativamente à estrutura, porque ocorre a frequências diferentes para os diferentes anéis. Por outro lado, o momento dipolar dinâmico desta vibração

^{***} Este foi realizado utilizando o módulo de *Peak Fitting* do programa ORIGIN (versão 7.0).

é oblíquo em relação ao plano que contém os três átomos envolvidos. Devido a acoplamento por interações de *Coulomb* de longo alcance, o modo desdobra em duas componentes óticas não completamente resolvidas: transversal (TO) e longitudinal (LO) [47,267]. Esta aparece como ombro da primeira para um número de ondas mais elevado. Deste modo, as quatro componentes *Gaussianas* ajustadas para a banda centrada a 1095-1079 cm^{-1} foram atribuídas tendo em consideração as componentes óticas do modo $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ (LO e TO) dos anéis de siloxano de quatro unidades ($(\text{SiO})_4$) e de seis unidades ($(\text{SiO})_6$) [268]. A proporção de anéis de siloxano de seis membros foi estimada através do somatório das áreas das componentes LO e TO correspondentes relativamente à área total da banda $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$. Os valores estimados encontram-se sumarizados na Tabela 9 e são superiores aos usualmente obtidos para xerogéis/aerogéis inorgânicos [47]. O aumento do teor em HMDZ resulta em redes ricas em unidades $(\text{SiO})_6$, menos tensionadas, que tendem a predominar à medida que a população de grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ligados covalentemente aumenta. Isto torna-se claro quando comparamos as estruturas otimizadas por minimização de energia das amostras $A_{0,011}$ e $A_{0,054}$ (Figura 15), que sugerem também que os grupos silano tendem a acumular-se à superfície dos poros.

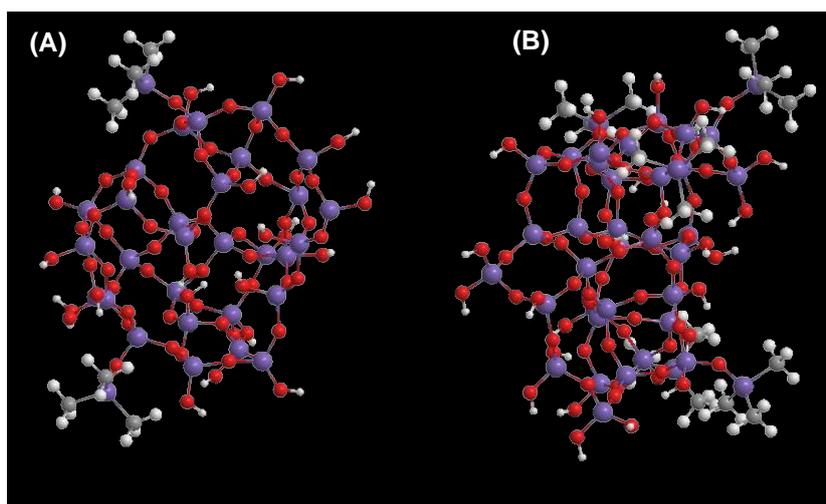


Figura 15. Estrutura esquemática de dois aerogéis híbridos, com razões molares HMDZ:TEOS de 0,011 (A) e 0,054 (B). Geometria otimizada por minimização de energia, com o programa *Chem 3D*.

O balanço lipofílico/hidrofílico (BLH) foi estimado a partir das áreas relativas de todas as componentes $-CH_3$ (*Lorentzianas*) versus a banda pertencente ao grupo silanol nesta região.

Os valores de BLH (Tabela 9) aumentam com o aumento do teor em HMDZ, mas são muito baixos, apontando para materiais muito hidrofílicos. Esta propriedade foi confirmada através da medição de ângulos de contacto da água: em amostras com baixa razão molar HMDZ:TEOS, a gotícula de água é instantaneamente absorvida, não sendo possível a medição do ângulo de contacto a $t=10$ s. Para cada concentração de HMDZ, a solução de envelhecimento é determinante das características estruturais finais. Nas amostras da série A'_a os anéis primários de seis membros são menos abundantes, as componentes de alongação dos grupos silanol nos espectros DRIFT tornam-se relativamente mais fracas, e o BLH é geralmente mais elevado, consistente com materiais menos hidrofílicos [269]. Por exemplo, os valores dos ângulos de contacto da água obtidos para as amostras $A_{0,054}$ e $A'_{0,054}$ são $21,2^\circ$ e $32,5^\circ$, respetivamente.

As propriedades relacionadas com a morfologia dos poros encontram-se sumarizadas na Tabela 9 e na Figura 16 para as duas séries de monólitos híbridos.

Tabela 9. pH de condensação, tempo de gelificação de aerogéis utilizando HMDZ como co-precursor e diferentes soluções de envelhecimento. Parâmetros estruturais obtidos do espectro DRIFT: balanço lipofílico/hidrofílico e proporção de anéis de seis membros. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$ e diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH no ramo de adsorção.

AMOSTRA	$A_{0,011}$	$A'_{0,011}$	$A_{0,021}$	$A'_{0,021}$	$A_{0,054}$	$A'_{0,054}$
pH_{cond}	6	6	7	7	8	8
t_g (min)	29	29	4	4	1,5	1,5
BLH ⁽¹⁾	0,04	0,06	0,17	0,16	0,40	2,61
$\%(SiO)_6$ ⁽²⁾	31,7	29,0	44,8	42,0	61,0	61,0
ρ_e (g.cm ⁻³)	0,99±0,02	0,60±0,01	0,614±0,003	0,406±0,005	0,55±0,01	0,376±0,009
S_{BET} ⁽³⁾ (m ² .g ⁻¹)	654±4	958±2	929±5	902±5	937±9	889±6
V_p (cm ³ .g ⁻¹)	0,42	1,17	0,99	1,61	1,16	1,61
Φ_{BJH} ⁽⁴⁾ (nm)	2,9	4,8	4,1	6,4	4,5	6,3

⁽¹⁾ $BLH = \Sigma A(CH_3) / A(vSi-O(H))$, onde A significa a área da banda em percentagem.

⁽²⁾ $\%(SiO)_6 = 100 \times [A(LO(SiO)_6) + A(TO(SiO)_6)] / [A(LO(SiO)_6) + A(TO(SiO)_6) + A(LO(SiO)_4) + A(TO(SiO)_4)]$.

⁽³⁾ determinada utilizando a isotérmica de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) [256].

⁽⁴⁾ avaliado pelo algoritmo de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) [257].

Os tempos de gelificação dependem do pH de condensação e variam muito com a razão molar HMDZ:TEOS ^[26]. Para pH=6 (amostras A_{0,011} e A'_{0,011}), as reações de co-condensação desaceleram e o tempo de gelificação é bastante longo (29 min).

Para relacionar a alteração de porosidade com a estrutura de poros dos materiais, procedeu-se à análise das isotérmicas de adsorção-desadsorção de nitrogénio a 77 K das diferentes amostras (Figura 16A). A sua observação visual permite inferir sobre o volume específico de poros (volume de poros por unidade de massa) do material, através do volume adsorvido no patamar próximo da pressão de vapor de saturação, e também sobre o tipo e estrutura dos poros, pela própria forma da isotérmica (Anexo A).

Obtém-se um xerogel denso ($\rho_e \sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$) ao envelhecer o gel com uma razão molar HMDZ:TEOS de 0,011 por (24+24) horas, em solução residual (Amostra A_{0,011}). Este apresenta uma isotérmica de adsorção-desadsorção de N₂ característica de um material microporoso (tipo I), com alguma condensação em mesoporos pequenos (diâmetro médio de ~3 nm), de acordo com a nomenclatura IUPAC ^[5]. À medida que o teor em HMDZ aumenta, os xerogéis passam a ser caracterizados por isotérmicas de N₂ do tipo IV, com ciclos de histerese entre os ramos de adsorção (ramo inferior) e desadsorção (ramo superior) do tipo H2. Estes ciclos resultam da ocorrência de condensação capilar em mesoporos ^[5,270] e revelam a presença deste tipo de poros em todas as amostras. Observa-se a diminuição da massa volúmica dos xerogéis (aumento do volume total de poros), o aumento da área superficial e da dimensão média dos mesoporos. Os incrementos em todas as propriedades são atenuados à medida que a razão molar HMDZ:TEOS aumenta. Ao contrário do que acontece à maioria dos aerogéis híbridos, estes monólitos são transparentes para razões molares HMDZ:TEOS abaixo de 0,054 (Figura 13), uma vez que os grupos sililados estão em tão baixas concentrações que não preenchem os poros. Uma transparência semelhante foi reportada por *Kanamori* para monólitos híbridos sintetizados com metiltrimetoxissilano, também secos em condições subcríticas ^[6,271].

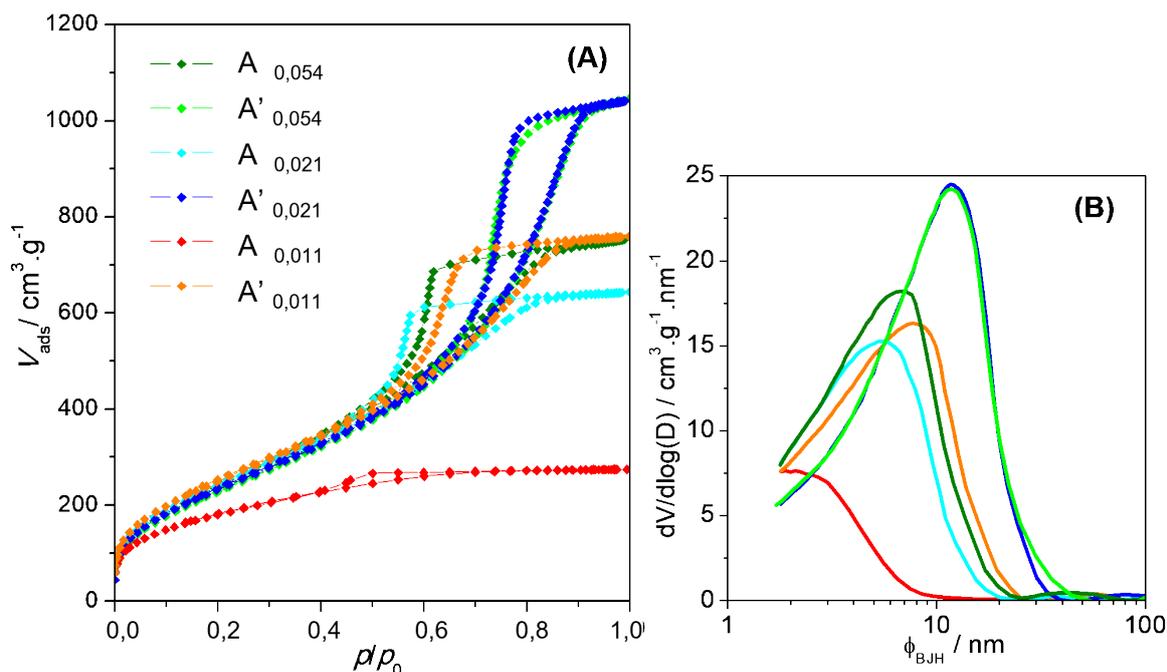


Figura 16. (A) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K dos aerogéis sintetizados utilizando HMDZ como co-precursor e diferentes soluções de envelhecimento; (B) Distribuições de tamanho de mesoporos obtidas através da análise BJH ao ramo de adsorção para as amostras A_a e A'_a .

Tal como acontece com a estrutura molecular, também as propriedades morfológicas dos monólitos são determinadas pelas condições de envelhecimento [55]. Alterando apenas o meio do segundo passo de envelhecimento (24h) para uma solução de TEOS+2-PrOH+água, obtêm-se aerogéis mais leves (muito mais porosos), com mesoporos maiores e menos hidrofílicos (série A'_a). Neste caso, todas as amostras apresentam isotérmicas de adsorção de N_2 do tipo IV com ciclos de histerese do tipo H2 (Figura 16A), características de materiais mesoporosos. As reações de condensação que ocorrem durante o segundo período de envelhecimento fortalecem a rede de sílica, reduzindo o encolhimento durante a secagem [272]. Por comparação das propriedades das amostras $A'_{0,021}$ e $A'_{0,054}$, é visível que as diferenças tendem a desaparecer à medida que o teor em HMDZ aumenta, sugerindo não ser necessário utilizar uma concentração elevada de HMDZ como co-precursor para obter aerogéis híbridos em forma de monólito, desde que sejam escolhidas as condições apropriadas de

envelhecimento. Por outro lado, mesmo essas baixas concentrações de HMDZ influenciam de forma significativa a estrutura dos monólitos híbridos.

2.3. A função do HMDZ como modificador pós-síntese

Quando o HMDZ atua apenas como modificador pós-síntese (amostras B_b-t_x), a estrutura do aerogel depende não só do teor em HMDZ na solução de envelhecimento, como do período de envelhecimento.

O primeiro efeito visível do aumento do teor em HMDZ é a transição de monólitos transparentes para translúcidos e opacos (Figura 13). Os espectros DRIFT dos monólitos deixados a secar sem passo de lavagem (Figura 17) permitem compreender o efeito drástico da concentração de HMDZ na estrutura dos aerogéis secos.

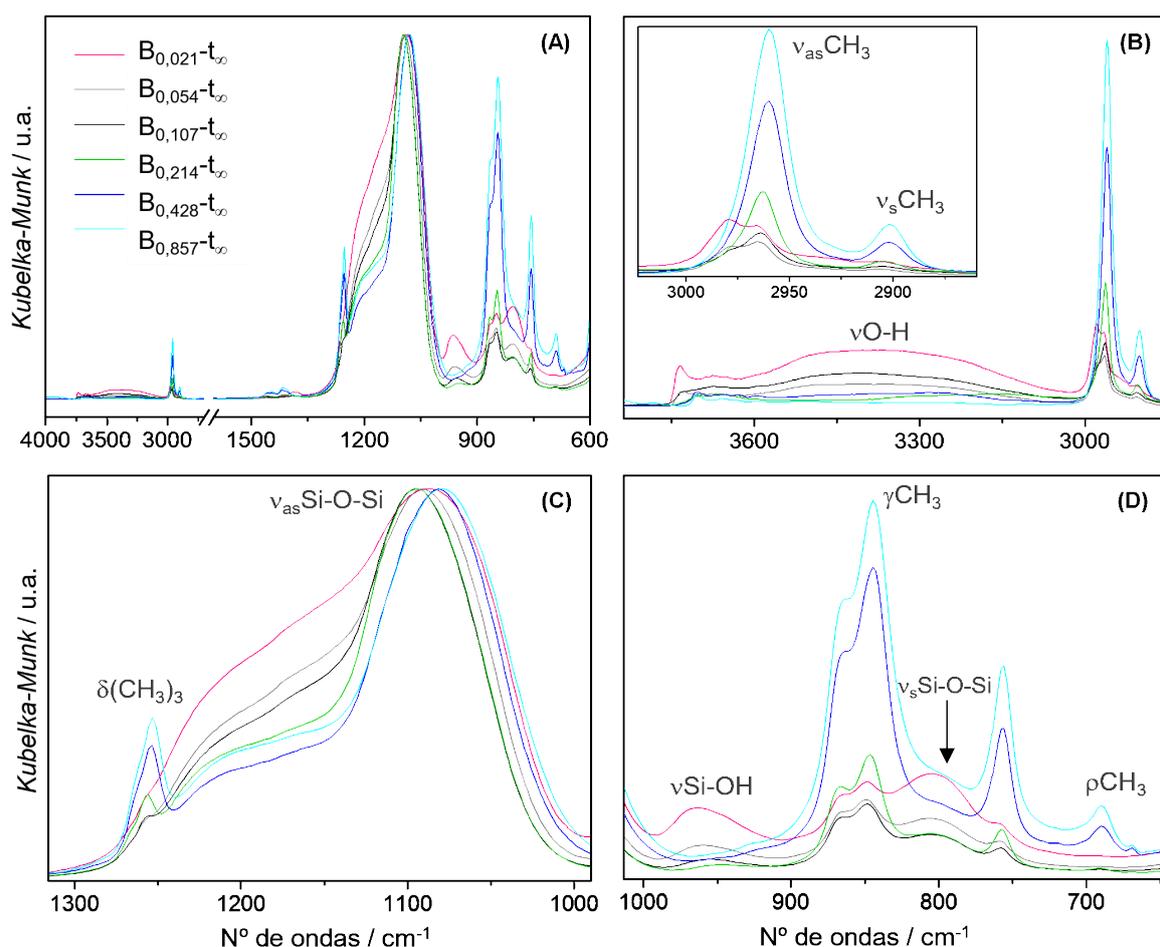


Figura 17. (A) Espectros DRIFT dos aerogéis modificados (amostras B_b-t_∞), normalizados à banda da sílica $\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ (a $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$); (B), (C) e (D) – regiões espectrais ampliadas.

As bandas atribuídas aos modos vibracionais dos grupos trimetilsililo, nomeadamente elongação antissimétrica e simétrica (a 2964 e 2900 cm^{-1}), deformação antissimétrica e simétrica (a 1440/1417 e 1253 cm^{-1}), torção fora do plano (a 863/844 cm^{-1}) e baloiço (a 690 cm^{-1}) aumentam com a concentração de HMDZ, sendo um sinal claro de uma hidrofobização mais eficiente da rede. Os ligeiros desvios de bandas em comparação com os espectros da série A_a são atribuídos aos grupos trimetilsililo que permanecem exclusivamente à superfície dos poros, num ambiente mais apolar. Para a concentração de HMDZ mais baixa (amostra $B_{0,021-t_\infty}$) algumas destas bandas parecem ser mais fortes, devido à sua sobreposição com as bandas da sílica, nomeadamente $\nu_s\text{Si-O-Si}$ (a 800 cm^{-1}). Simultaneamente, são induzidos alguns efeitos na rede inorgânica por hidrofobização: a banda $\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ desvia para números de onda mais baixos (de 1095 a 1079 cm^{-1}) e torna-se mais estreita.

Com o aumento do teor em HMDZ na solução de envelhecimento, a rede perde grupos silanol (condensação mais completa): as intensidades relativas das bandas mais largas a $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de elongação O-H, $\nu\text{O-H}$), 3600 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$ dos grupos livres), e 950 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O(H)}/\nu\text{SiO}^-$) diminuem.

A proporção de anéis siloxano de seis membros e o balanço lipofílico/hidrofílico foram estimados por desconvolução da região espectral $1300\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ (Figura B4 e Tabela B2 no Anexo B). Os resultados quantitativos da desconvolução encontram-se sumarizados na Tabela 10.

Tabela 10. Sumário das propriedades estruturais avaliadas por desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} para os monólitos preparados com HMDZ como modificador pós-síntese. Ângulos de contacto da água correspondentes (θ).

	AMOSTRA					
	$B_{0,021-t_\infty}$	$B_{0,054-t_\infty}$	$B_{0,107-t_\infty}$	$B_{0,214-t_\infty}$	$B_{0,428-t_\infty}$	$B_{0,857-t_\infty}$
$\Sigma A(\text{CH}_3)$	6,5	6,7	7,0	11,1	22,8	27,9
$\Sigma A(\text{Si-OH/Si-O}^-)$	3,9	2,3	1,0	-	-	-
BLH ⁽¹⁾	1,6	2,7	6,2	-	-	-
$\%(\text{SiO})_6$ ⁽²⁾	28,6	47,2	55,2	59,9	64,1	66,4
θ (°)	28,1	47,5	143,8	154,0	165,5	172,8

(¹) $BLH = \Sigma A(CH_3) / \Sigma A(\nu Si-O(H))$, onde A significa a área da banda em percentagem.

(²) $\%(SiO)_6 = 100 \times [A(LO(SiO)_6) + A(TO(SiO)_6)] / [A(LO(SiO)_6) + A(TO(SiO)_6) + A(LO(SiO)_4) + A(TO(SiO)_4)]$

Comprova-se o sucesso da hidrofobização pelo aumento das áreas relativas das bandas atribuídas aos modos vibracionais dos grupos CH_3 com o aumento do teor em HMDZ, associado a uma diminuição nas componentes relacionadas com os grupos silanol (diminuição da hidrofilicidade); estas tornam-se desprezáveis para razões molares HMDZ:TEOS iguais ou superiores a 0,214. Estas evoluções provocam um aumento drástico no BLH.

Os ângulos de contacto da água mostram que estes monólitos híbridos vão desde hidrofílicos a superhidrofóbicos à medida que o teor em HMDZ aumenta (Tabela 10). A superhidrofobicidade assegura uma elevada estabilidade destes aerogéis em ambientes húmidos e a não absorção de água. A proporção de anéis de siloxano de seis membros aumenta com a hidrofobização, provavelmente devido à quebra de algumas pontes siloxano em anéis de quatro membros à medida que ocorrem as reações de sililação, com a conversão para unidades de seis membros.

A concentração de HMDZ na solução de envelhecimento também influencia a massa volúmica envelope e a estrutura porosa dos aerogéis híbridos, como se pode observar na Tabela 11 e na Figura 18.

Tabela 11. Massa volúmica envelope e parâmetros estruturais retirados das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K dos monólitos preparados com diferentes concentrações de HMDZ como modificador pós-síntese.

AMOSTRA	ρ_e (g.cm ⁻³)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	$C_{BET}^{(1)}$	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	Φ_{BJH} (nm)
B _{0,021-t_∞}	0,418±0,006	671±3	34	1,59	8,0
B _{0,054-t_∞}	0,349±0,004	783±6	29	1,76	7,5
B _{0,107-t_∞}	0,308±0,003	715±8	16	1,93	8,6
B _{0,214-t_∞}	0,370±0,004	771±8	21	1,63	6,9
B _{0,428-t_∞}	0,403±0,006	593±7	14	1,50	7,7
B _{0,857-t_∞}	0,603±0,007	379±3	18	0,79	6,4

(¹) p/p_0 na faixa de aplicabilidade da equação de BET: 0,06-0,27

O aumento de concentração de HMDZ induz dois efeitos opostos: o encolhimento reversível (*spring-back*), que ocorre durante a secagem devido à repulsão entre grupos metilo na superfície dos poros, é responsável por uma diminuição na massa volúmica; a acumulação de grupos (-Si-(CH₃)₃) nos poros é responsável por um aumento na massa volúmica. Assim, o valor da massa volúmica apresenta um mínimo para um determinado valor de concentração de HMDZ (amostra B_{0,107-t_∞}).

Estes resultados são confirmados pela análise das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂: são todas do tipo IV com histerese do tipo H2, típicas de materiais mesoporosos, mas o volume total de poros aumenta com a concentração de HMDZ até um máximo para a amostra B_{0,107-t_∞}. Esta isotérmica em particular é ligeiramente diferente, uma vez que o patamar para as pressões mais elevadas não se encontra bem definido, sugerindo a presença de uma população de mesoporos maiores. Tal é confirmado pela distribuição de tamanho de mesoporos (Figura 18B), ou até mesmo macroporos^[5]. Todos os resultados obtidos para esta amostra apontam para uma estrutura mais aberta devido à repulsão entre os grupos orgânicos, que prevalece sobre o preenchimento dos poros. Os espectros de infravermelho na região $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ corroboram este efeito: a banda $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ degenerada apresenta duas componentes para valores de concentração de HMDZ muito baixos, a 2980 e 2964 cm⁻¹ (observado para as amostras B_{0,021-t_∞} e B_{0,054-t_∞} na Figura 17B): a primeira é inicialmente mais forte, invertendo para a amostra B_{0,054-t_∞}. Acima desta concentração apenas a componente a números de onda mais baixos aparece, correspondendo aos grupos metilo que estão a preencher os poros. Sem relação aparente, as oscilações no tamanho médio de mesoporos no intervalo 6,4-8,6 nm (estimado através do ramo de adsorção, utilizando o algoritmo BJH) e na área superficial específica no intervalo ~380~780 m².g⁻¹ (obtida através da equação de BET) são indicativos de uma mudança na forma dos poros à medida que estes ficam mais preenchidos com grupos orgânicos.

A concentração ótima de HMDZ na solução de envelhecimento é determinada pelo compromisso pretendido entre baixa massa volúmica e superhidrofobicidade.

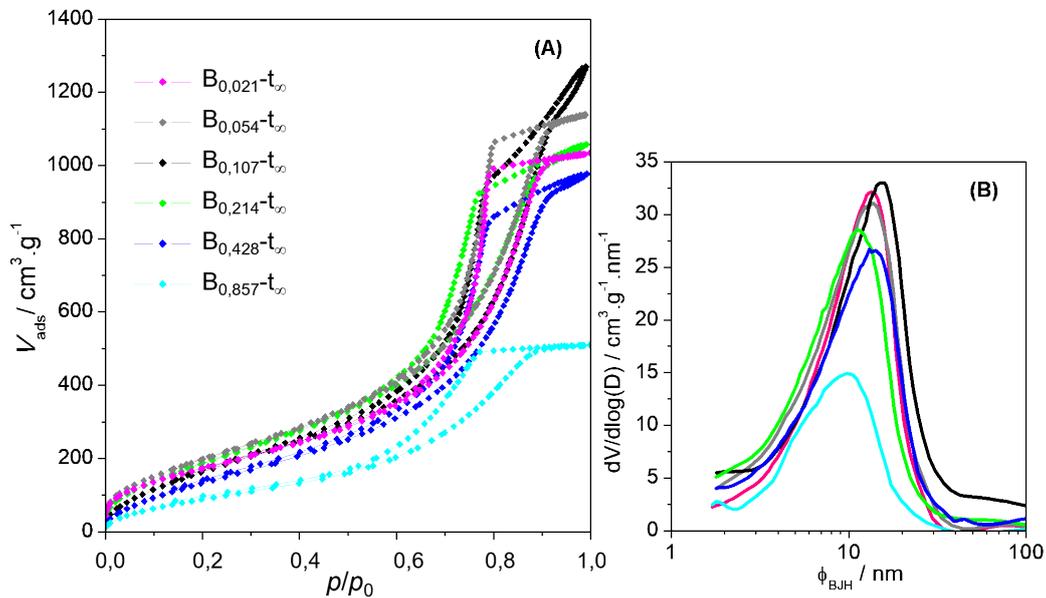


Figura 18. Isotérmicas de adsorção-desadsorção dos aerogéis inorgânicos modificados (A) e distribuição do tamanho de mesoporos resultante da análise BJH efetuada ao ramo de adsorção para as amostras B_b-t_∞ (B).

É expectável que, para uma dada concentração de HMDZ, o período de envelhecimento também influencie a possibilidade de obter aerogéis híbridos mais leves. Este efeito sobre a massa volúmica aparente dos aerogéis secos foi estudado para amostras preparadas com uma concentração de HMDZ que assegure uma hidrofobicidade muito elevada ($B_{0,214-t_x}$), variando o período de envelhecimento entre 4 h e t_∞ (Figura 19).

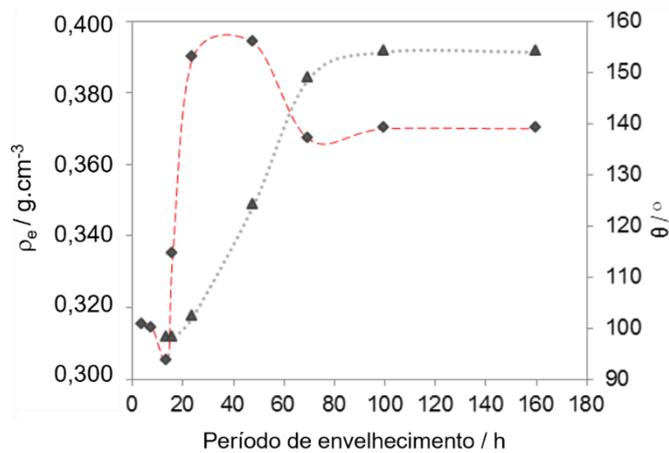


Figura 19. Massa volúmica envelope (\blacklozenge) e ângulos de contacto da água (\blacktriangle) das amostras $B_{0,214-t_x}$ em função do período de envelhecimento.

O valor mínimo da massa volúmica envelope ($\rho_e = 0,305 \text{ g.cm}^{-3}$) foi conseguido envelhecendo o monólito por um período de 16 horas numa solução de HMDZ correspondente a uma razão molar HMDZ:TEOS igual a 0,214, mas a amostra é pouco hidrofóbica. À medida que o período de envelhecimento é prolongado, um ganho na hidrofobicidade é acompanhado por um aumento na massa volúmica. Aproximadamente às 60 horas, atinge-se a superhidrofobicidade e são obtidos monólitos com massas volúmicas de $\sim 0,365 \text{ g.cm}^{-3}$. Não são necessários períodos de envelhecimento mais longos, uma vez que se atinge a estabilização (Figura 19).

Estes resultados provam que para otimizar o binómio baixa massa volúmica/superhidrofobicidade não são necessárias elevadas concentrações de HMDZ nem períodos de envelhecimento longos. Isto é consistente com o mecanismo proposto para a sililação, de acordo com o qual é esperado que a velocidade da reação diminua com o tempo à medida que o HMDZ difunde para grupos silanol geminais já parcialmente sililados ^[263]. Do ponto de vista industrial, são também convenientes períodos de envelhecimento curtos ^[55].

2.4. A função do HMDZ como co-precursor e modificador pós-síntese

As razões molares HMDZ:TEOS usadas para estudar a função do HMDZ quando utilizado em ambos os papéis são comparáveis às utilizadas em separado como co-precursor e como modificador pós-síntese (0,011, 0,021 e 0,054), metade adicionado no passo de condensação e a outra metade na solução de envelhecimento. Teve-se o cuidado de não exceder a razão molar total de 0,054, que assegura a formação de monólitos como co-precursor: amostras $A_{0,0055}\text{-}B_{0,0055}\text{-}t_\infty$, $A_{0,0105}\text{-}B_{0,0105}\text{-}t_\infty$ e $A_{0,027}\text{-}B_{0,027}\text{-}t_\infty$. As amostras foram deixadas secar sem lavagem (segundo tempo de envelhecimento de t_∞), para assegurar que todo o HMDZ permanecesse no gel. A Figura 20 e a Tabela 12 resumem a informação estrutural sobre estas amostras e comparam-nas com as obtidas para a mesma concentração de HMDZ como co-precursor e como modificador pós-síntese.

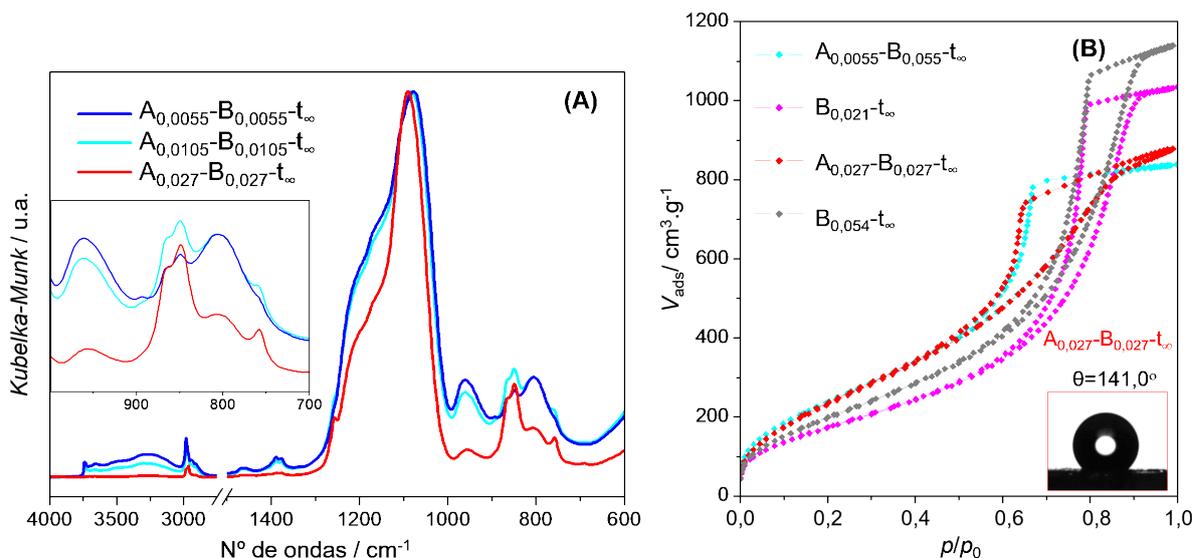


Figura 20. (A) Espectros DRIFT dos monólitos híbridos $A_a-B_b-t_\infty$. (normalizados à banda $\nu_{as}Si-O-Si$ a $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$) e região espectral entre 1000 e 700 cm^{-1} ampliada; (B) isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K das amostras A_a-B_b e A_0-B_b com a mesma quantidade total de HMDZ e ângulo de contacto da água para a amostra mais hidrofóbica desta série: $A_{0,027}-B_{0,027}-t_\infty$.

Como era de esperar, a evolução das intensidades relativas das bandas atribuídas aos grupos metilo segue a quantidade total de HMDZ, nomeadamente a $863/844\text{ cm}^{-1}$ (Figura 20A). Esta conclusão é confirmada pela análise quantitativa destes espectros na região $1300-700\text{ cm}^{-1}$ (Figura B5 e Tabela B3 no Anexo B), uma vez que o BLH estimado aumenta de 1,2 para 4,7 à medida que a razão molar total HMDZ:TEOS varia de 0,011 a 0,054 (Tabela 12). Os ângulos de contacto da água correlacionam bem ($27,5^\circ$ a $141,0^\circ$, respetivamente), mostrando que estes monólitos híbridos variam de hidrofílicos a muito hidrofóbicos, enquanto a massa volúmica envelope diminui. É também relevante comparar estas propriedades com as dos monólitos preparados utilizando a mesma quantidade total de HMDZ, mas apenas como co-precursor (amostras A_a) ou apenas como modificador pós-síntese (amostras B_b). Em termos de hidrofobicidade (BLH e ângulo de contacto da água), utilizar o HMDZ no papel duplo (série A_a-B_b) é vantajoso, uma vez que os grupos orgânicos já ligados à rede facilitam a difusão do banho de hidrofobização e assim a mesma quantidade total de HMDZ tem um rendimento de silição superior. O mesmo não é verdade em termos de massa volúmica, uma vez que os monólitos da série A_a-B_b são mais leves que os da série A_a , mas mais densos que os

correspondentes da série B_b. Assim, a quantidade utilizada como co-precursor contribui para a obtenção de xerogéis mais densos, apenas parcialmente compensado pelo envelhecimento em solução de HMDZ.

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ a 77 K (Figura 20B) e os valores morfológicos extraídos destas (Tabela 12) sublinham que, para uma solução de envelhecimento semelhante, a estrutura porosa do aerogel resultante é determinada pelo facto de a rede inicial ser híbrida ou inorgânica, observado por comparação das amostras A_{0,027}-B_{0,027} e B_{0,021}: o volume total de poros e a dimensão média de poros são mais elevadas e a área superficial específica mais baixa quando o gel fresco é inorgânico.

Tabela 12. Massa volúmica envelope, parâmetros estruturais retirados das isotérmicas de adsorção, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos, ângulo de contacto da água e balanço lipofílico/hidrofílico das amostras A_a-B_b-t_∞. Para comparação, as amostras A_a e B_b-t_∞ estão também incluídas.

AMOSTRA	ρ_e (g.cm ⁻³)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Φ_{BJH} (nm)	θ (°)	BLH
A _{0,0055} -B _{0,0055} -t _∞	0,512±0,006	1071±4	1,28	4,6	27,5	1,2
A _{0,0105} -B _{0,0105} -t _∞	0,472±0,006	934±7	1,29	5,0	-	1,6
A _{0,027} -B _{0,027} -t _∞	0,451±0,006	923±6	1,30	5,0	141,0	4,7
A _{0,011}	0,997±0,018	654±4	0,42	2,9	-	0,04
A _{0,021}	0,614±0,003	929±5	0,99	4,1	-	0,17
A _{0,054}	0,551±0,010	937±9	1,16	4,5	21,2	0,40
B _{0,021} -t _∞	0,418±0,006	671±3	1,59	8,0	28,1	1,6
B _{0,054} -t _∞	0,349±0,004	783±6	1,76	7,5	47,5	2,7

Por comparação das amostras com a mesma quantidade total de HMDZ (A_{0,0105}-B_{0,0105} e B_{0,021} ou A_{0,027}-B_{0,027} e B_{0,054}), observa-se que, se todo o HMDZ atuar como modificador pós-síntese, o resultado é uma rede híbrida mais leve com volume total de poros superior, poros maiores, e conseqüentemente áreas superficiais mais baixas. Isto deve-se a um efeito de sililação mais eficiente por uma solução mais concentrada.

Com base nestas observações, seguiu-se uma abordagem para preparar monólitos híbridos A_a-B_b com o objetivo de maximizar a hidrofobicidade e a área superficial específica, sem

aumentar significativamente a massa volúmica. A solução de envelhecimento que produz o valor mínimo de massa volúmica na série B_b foi utilizada para modificar as redes híbridas com diferentes concentrações de HMDZ e por um período de 24 h (amostras A_{0,011}-B_{0,107}-t₂₄ e A_{0,054}-B_{0,107}-t₂₄). As propriedades estruturais, morfológicas e físicas derivadas dos espectros de infravermelho e das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ (Figura 21) são comparadas na Tabela 13. O balanço lipofílico/hidrofílico foi estimado por desconvolução da região espectral 1300-700 cm⁻¹ (Figura B6 e Tabela B4 no Anexo B).

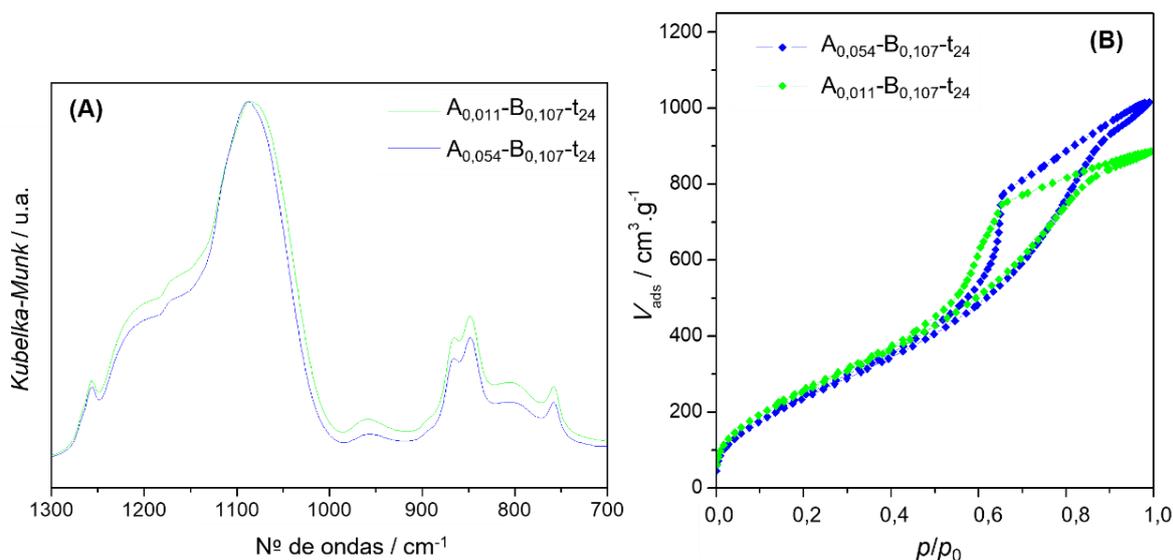


Figura 21. (A) Espectros DRIFT: região de 1300-700 cm⁻¹, normalizada ao máximo da banda $\nu_{\text{asSi-O-Si}}$. **(B)** Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ a 77 K, das amostras A_{0,011}-B_{0,107}-t₂₄ e A_{0,054}-B_{0,107}-t₂₄.

As massas volúmicas são similares às das amostras obtidas utilizando uma quantidade mais elevada de HMDZ como modificador pós-síntese durante 24 horas, e são quase insensíveis à quantidade de HMDZ utilizado como co-precursor. O efeito predominante do HMDZ na massa volúmica é como modificador pós-síntese. No entanto, é alcançada uma melhoria notável em termos de superhidrofobicidade e área superficial específica dos monólitos utilizando o HMDZ no papel duplo.

Tabela 13. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos, ângulo de contacto da água e balanço lipofílico/hidrofílico das amostras $A_a-B_{0,107-t_{24}}$. Para comparação, a amostra $B_{0,214-t_{24}}$ foi também incluída.

AMOSTRA	ρ_e (g.cm ⁻³)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	Φ_{BJH} (nm)	θ (°)	BLH
$A_{0,011}-B_{0,107-t_{24}}$	0,410±0,009	1013±7	1,36	4,9	143,9	5,1
$A_{0,054}-B_{0,107-t_{24}}$	0,409±0,006	968±6	1,56	5,7	151,1	7,3
$B_{0,214-t_{24}}$	0,397±0,003	777±8	2,2	9,1	102,2	3,8

A estrutura porosa é também influenciada pelo papel e quantidade de HMDZ: a isotérmica de N_2 da amostra $A_{0,054}-B_{0,107-t_{24}}$ (Figura 21) sobe rapidamente perto de $p/p_0=1$, indicando a presença de macroporos que contribuem para um volume total de poros mais elevado, com uma diminuição na área superficial específica [5]. Por outro lado, a amostra $B_{0,214-t_{24}}$ deve o seu elevado volume total de poros e a sua baixa área superficial à maior dimensão média de mesoporos. Aparentemente, quando o HMDZ atua como modificador pós-síntese numa estrutura fresca que já contém uma grande quantidade de grupos $-Si-(CH_3)$, os macroporos tendem a formar-se e permanecem após secagem subcrítica.

As imagens de microscopia eletrónica obtidas para superfícies de fratura (Figura 22) confirmam uma estrutura mais aberta e tridimensional nesta amostra.

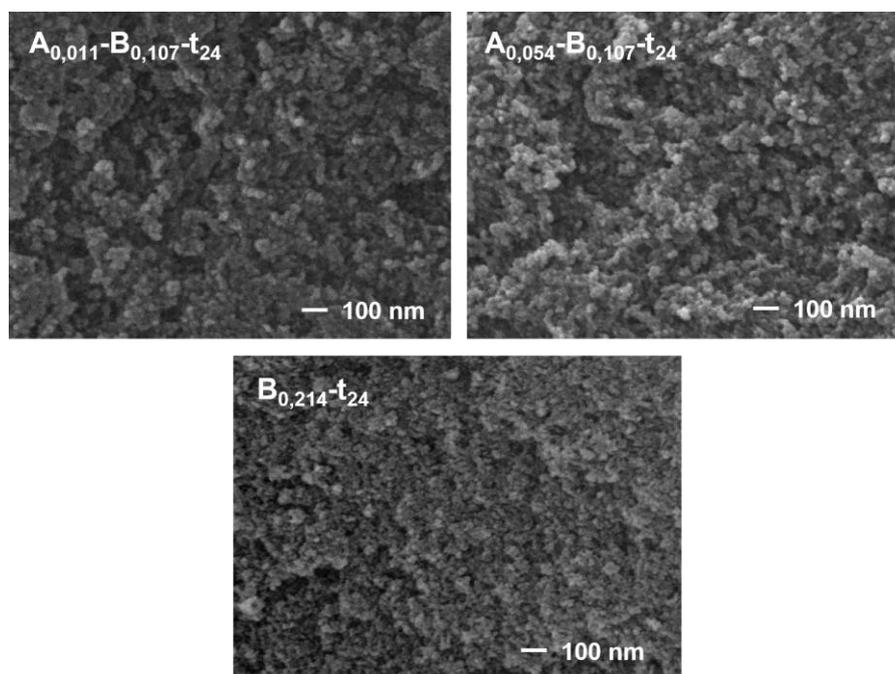


Figura 22. Imagens de SEM das amostras $A_a-B_{0,107-t_{24}}$, como indicado na legenda, e amostra $B_{0,214-t_{24}}$.

3. AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA RESISTENTES (SÍNTESE 2)

Os aerogéis híbridos de sílica resistentes foram desenvolvidos sob a forma de monólitos estáveis, secos à pressão atmosférica, por modificação da rede de sílica com DMDES. Pretende-se que sejam resistentes à moagem, sem libertação de poeiras, de modo a, por peneiração subsequente, gerarem populações de grânulos com diferentes gamas de dimensões. Para este fim, foram utilizados como co-precursos o TEOS e o DMDES em diferentes proporções, num processo sol-gel a dois passos. O co-precursor metilado garante uma rede híbrida mais hidrofóbica e mais forte, devido ao entrelaçamento entre a rede de sílica e a polimérica [273]. O gel foi sujeito a modificação superficial durante o envelhecimento, utilizando quantidades otimizadas de HMDZ como agente de sililação [274].

3.1. Síntese

O procedimento experimental está esquematizado na Figura 23.

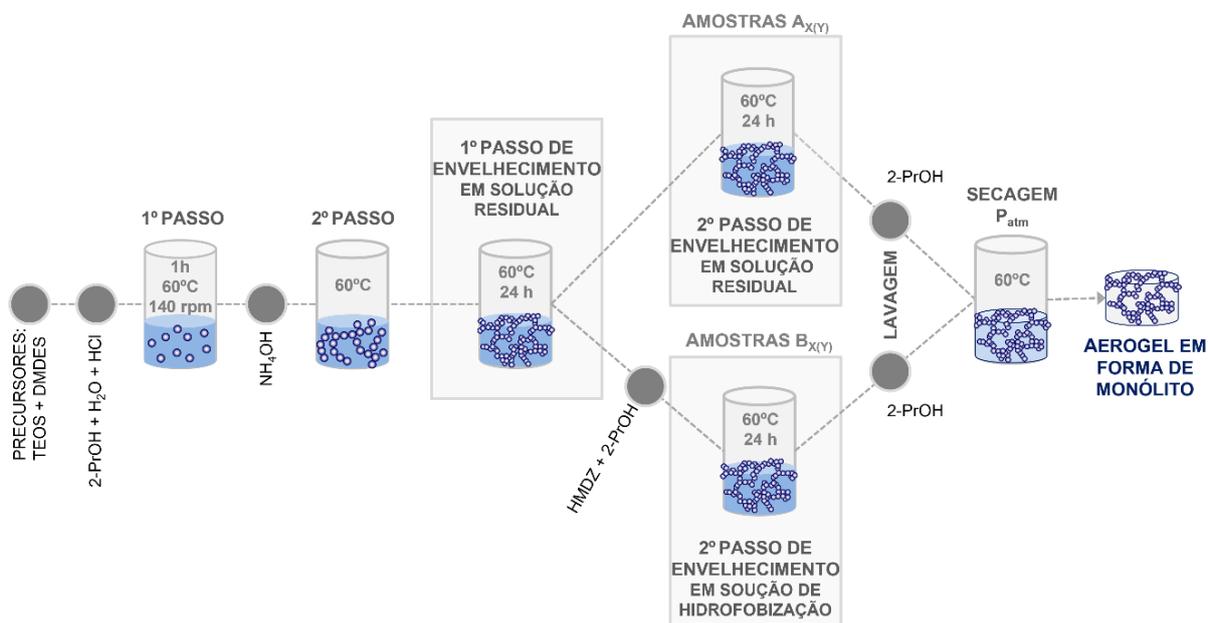


Figura 23. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com TEOS e DMDES como co-precursos de sílica e HMDZ como modificador pós-síntese.

Para a síntese dos aerogéis inorgânicos, o TEOS é previamente diluído em 2-PrOH e é adicionada água destilada, gota a gota, com agitação. A mistura reacional é acidificada com

HCl 1 M para se dar início do processo de hidrólise a pH igual a 2. O procedimento para as amostras híbridas é o mesmo, sendo os precursores de sílica misturas de TEOS e DMEDES em diferentes proporções molares. Para uma razão molar DMEDES:TEOS igual a 1, foram ensaiados vários períodos para o primeiro passo da síntese (1, 2, 4, 6, 8 e 24 h). As razões molares utilizadas na síntese e a identificação das amostras estão indicadas na Tabela 14.

Tabela 14. Identificação das amostras preparadas com TEOS como precursor, DMEDES como co-precursor e HMDZ como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.

Amostras	1º PASSO (razões molares)				2º PASSO (razão molar)	2º PASSO DO ENVELHECIMENTO (razão molar)
	DMEDES: TEOS (X)	H ₂ O:precursores (Y)	2-PrOH: precursores	HCl: precursores	NH ₄ OH: precursores	HMDZ: precursores
A _{0(Y)}	0	4, 5, 6, 7, 8, 10	9	0,009	0,009	-
B _{0(Y)}		4, 5, 6, 7, 8, 10				0,214
A _{0.2(Y)}	0,2	4, 5, 6, 7, 8, 10	9	0,009	0,009	-
B _{0.2(Y)}		4, 5, 6, 7, 8, 10				0,214
A _{0.4(Y)}	0,4	4, 5, 6, 7, 8, 10	9	0,009	0,009	-
B _{0.4(Y)}		4, 5, 6, 7, 8, 10				0,214
A _{0.6(Y)}	0,6	4, 5, 6, 7, 8, 10	9	0,009	0,009	-
B _{0.6(Y)}		4, 5, 6, 7, 8, 10				0,214
A _{1(Y)}	1,0	4, 7	9	0,009	0,009	-

Na Figura 24 são apresentadas fotografias de aerogéis resultantes desta síntese, preparados sob diferentes condições.

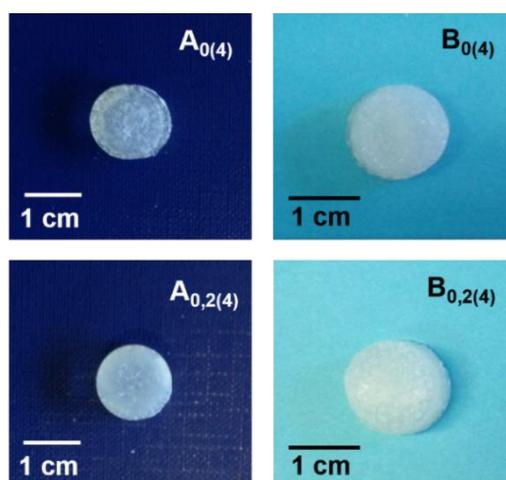


Figura 24. Fotografias dos monólitos secos: inorgânico (A₀₍₄₎), inorgânico envelhecido em HMDZ (B₀₍₄₎), híbrido com 0,2 de DMEDES envelhecido sem e com HMDZ no 2º passo do envelhecimento (A_{0,2(4)} e B_{0,2(4)}, respetivamente).

Os aerogéis inorgânicos (A_0) são os mais transparentes. De entre os híbridos, os envelhecidos em solução de HMDZ (B) são mais opacos e sofrem menor redução de volume durante a secagem.

3.2. Tempos de gelificação

O tempo de gelificação, medido após o instante de adição de NH_4OH , depende das razões molares água:precursores e DMDDES:TEOS. Como esperado, as soluções coloidais inorgânicas (amostras $A_{0(Y)}$) exibem tempos de gelificação muito curtos (t_g varia entre 1 e 3 min) e são quase insensíveis a Y no intervalo 4-10 (acima da razão estequiométrica da hidrólise), mostrando que a hidrólise está completa após 1 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [26]. Nas mesmas condições, sabe-se que o DMDDES puro apresenta uma constante de velocidade de hidrólise mais elevada [275,276], mas o impedimento estereoquímico e a presença de apenas dois grupos condensáveis são responsáveis por uma condensação mais lenta. De facto, o DMDDES puro hidrolisado com $Y=7$ demora cerca de 40 dias a gelificar nas mesmas condições. Por outro lado, quando $X=1$ (mistura equimolar de precursores) os tempos de gelificação tornam-se mais longos (superiores a 14 dias), diminuindo com o aumento de Y e com o período do 1º passo (Figura 25). Após 1 h a pH igual a 2, a hidrólise está completa e ocorreu condensação lenta com uma certa extensão [81]. Quanto mais longo o primeiro passo, mais significativa é a extensão da condensação até o meio ser neutralizado. Assim, a gelificação é mais rápida. Para um período suficientemente longo de hidrólise/condensação a baixo pH, é alcançado um equilíbrio, e os tempos de gelificação tendem para um valor constante. Para composições intermédias ($X=0,2, 0,4$ e $0,6$) e 1 h de hidrólise/condensação ácida, a dependência dos tempos de gelificação em Y está representada na Figura 25B.

Para $X=0,2$ e $0,4$, os tempos de gelificação diminuem ligeiramente com Y , mas são mais elevados do que para as soluções inorgânicas. As cadeias mais lineares e mais enlaçadas do polímero orgânico demoram mais a gelificar [81]. Para $X=0,6$, o t_g aumenta drasticamente para o mesmo valor de Y , sugerindo que a gelificação é determinada pela condensação impedida

do precursor orgânico. O t_g diminui à medida que a razão molar da água aumenta devido a um maior rendimento de hidrólise e a uma co-condensação mais extensa no momento da neutralização.

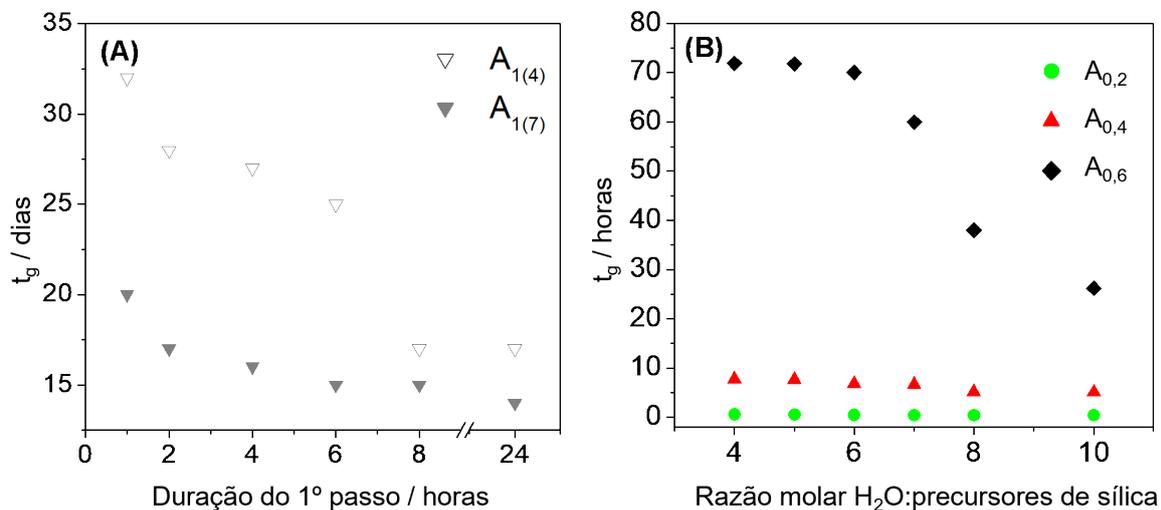


Figura 25. (A) Tempos de gelificação em função da duração do 1º passo, para $X=1$, $Y=4$ e 7 ; (B) Tempos de gelificação em função da razão molar H_2O :precursores de sílica (Y), para um período do 1º passo de 1 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Massa volúmica envelope

A Figura 26 apresenta as massas volúmicas envelope de todas as amostras sintetizadas em função de Y .

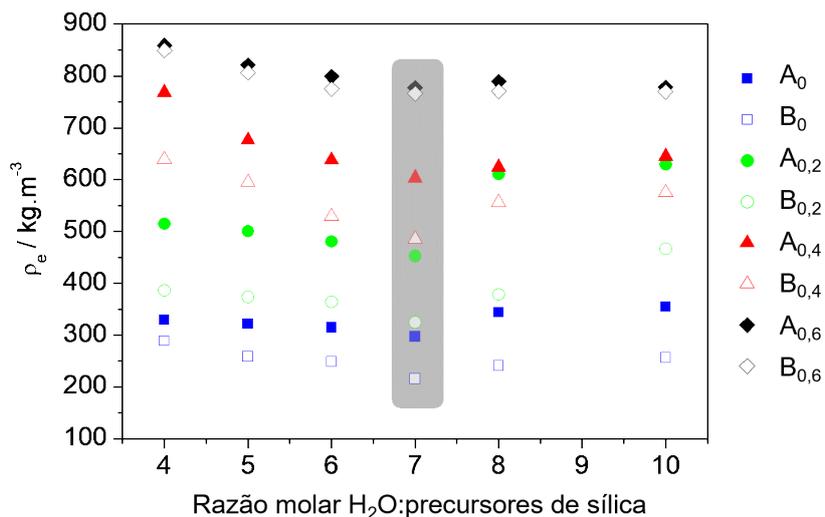


Figura 26. Variação da massa volúmica envelope em função da razão molar H_2O :precursores de sílica (Y). Os valores mínimos encontram-se destacados a cinzento.

Embora os tempos de gelificação das amostras inorgânicas ($A_{0(Y)}$) sejam pouco sensíveis à razão molar inicial água:TEOS, as massas volúmicas envelope apresentam um mínimo para $Y=7$. Isto poderá ser consequência do tipo de rede formada. Ao aumentar a razão molar da água entre 4 e 7 a taxa de hidrólise aumenta, aumentando a população de espécies totalmente hidrolisadas que começam a condensar em meio ácido. Após a neutralização, a reação predominante é a condensação (mecanismo básico) e existe tendência para se formar uma rede mais tridimensional e aberta, que diminui a massa volúmica. No entanto, ao aumentar a razão Y acima de 7, deixam de ser relevantes restrições de difusão e a reação de hidrólise torna-se independente do valor de Y . O seu papel é apenas importante nas reações de condensação, onde a água é um produto. Assim, o excesso de água promove a reação inversa, resultando numa dissolução parcial das cadeias de sílica, com formação de aglomerados mais densos [26]. Argumentos semelhantes são válidos para os materiais híbridos, uma vez que a hidrólise do DMDES é ainda mais eficiente do que a do TEOS. Resumindo, à medida que a razão molar água:precursores no 1º passo aumenta até 7, a massa volúmica envelope do material diminui, tanto para os monólitos inorgânicos como para os híbridos, com ou sem envelhecimento em HMDZ.

O co-precursor orgânico aumenta a massa volúmica envelope do monólito seco, devido à sua estrutura mais fechada com grandes frações de cadeias lineares [277]. Para valores de $X \geq 0,4$ os materiais deixam de ser considerados aerogéis (ρ_e acima de 450 kg.m^{-3}).

A maior disponibilidade e maior proximidade espacial dos grupos silanol para as reações de condensação durante o envelhecimento e secagem são responsáveis por uma maior redução de volume nas amostras $A_{X(Y)}$ quando comparadas com as $B_{X(Y)}$, originando consequentemente materiais mais densos. Assim, como esperado, os valores de massa volúmica mais baixos são obtidos para as amostras modificadas com HMDZ [53]. Isto é o resultado de uma modificação superficial eficiente dos alcogéis pelos grupos trimetilsililo antes da secagem. Para estes géis hidrofobizados, a redução do gel causada pela pressão capilar

é seguida por uma recuperação parcial de volume, devido à presença de grupos apolares inseridos na superfície durante o segundo período de envelhecimento. Estes grupos repelam-se uns aos outros durante a secagem ^[278], o que resulta num encolhimento reversível e, portanto, numa massa volúmica mais baixa. Este efeito diminui à medida que a quantidade de orgânico aumenta: para $X=0,6$ é insignificante, independentemente da razão molar água:precursores. Neste caso, a elevada massa volúmica dos grupos metilo provenientes do DMEDES na superfície dos poros torna o papel do banho de hidrofobização redundante.

3.4. Estrutura molecular

A influência das diferentes razões molares água:precursores (Y) na estrutura molecular dos monólitos secos não é significativa, como podemos observar pelos espectros DRIFT na Figura B7 do Anexo B. Nas Figura 27 e Figura 28 são comparados espectros selecionados de monólitos sintetizados com diferentes valores de X para $Y=7$, com e sem modificação superficial com HMDZ. Os espectros foram normalizados ao máximo da banda de maior intensidade: $\nu_{as}Si-O-Si$ a $\sim 1079\text{ cm}^{-1}$.

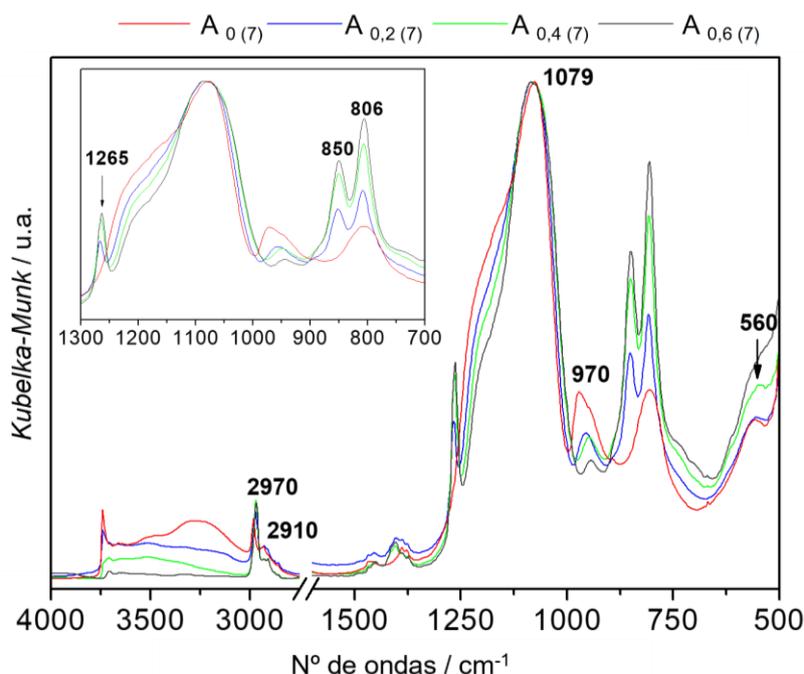


Figura 27. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMEDES como co-precursor em diferentes concentrações, para uma razão molar H_2O :precursores=7, sem modificação superficial com HMDZ.

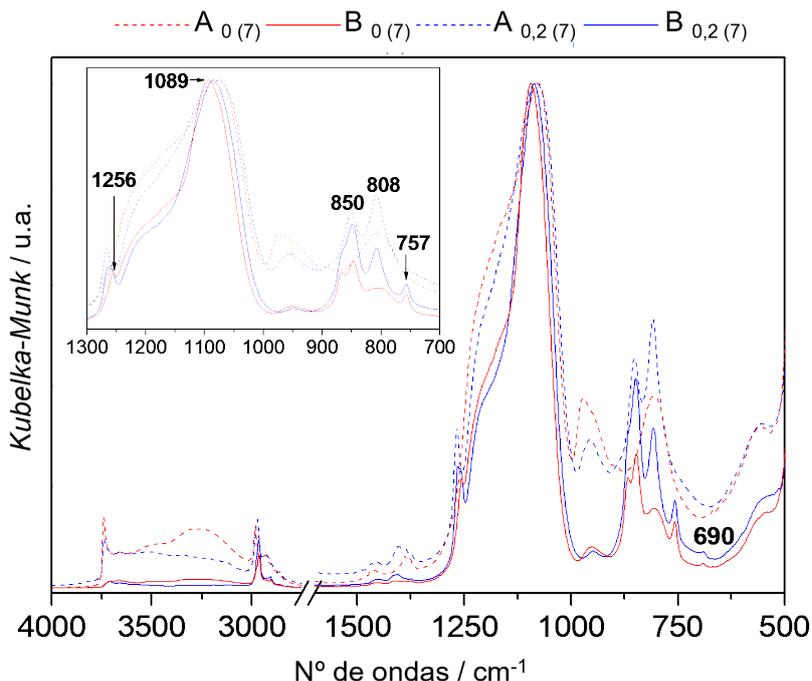


Figura 28. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMEDES como co-precursor em diferentes concentrações, para uma razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{precursores}=7$, modificados com HMDZ.

A banda a 950 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu\text{Si-OH}$, está parcialmente sobreposta com o mesmo modo para pontes siloxano quebradas ($\nu\text{Si-O}^{\cdot}$), a $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, nas amostras inorgânicas ($A_{0(\gamma)}$).

A modificação orgânica por co-condensação com DMEDES (amostras $A_{0,2(7)}$, $A_{0,4(7)}$ e $A_{0,6(7)}$) é eficiente. A prova disso é o aparecimento de uma banda forte atribuída à deformação dos grupos $\text{H}_3\text{C}-(\text{Si})-\text{CH}_3$ (a 1265 cm^{-1}), das bandas de alongação antissimétrica e simétrica dos grupos metilo (a 2970 e 2910 cm^{-1}), das deformações antissimétrica e simétrica dos grupos metilo (a 1403 e 1386 cm^{-1}) e das vibrações de torção fora do plano dos mesmos grupos (850 e 806 cm^{-1}). Esta última parece ser mais forte devido à sobreposição com a banda $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$, a 805 cm^{-1} . Aumentando a concentração de DMEDES, as intensidades relativas dos modos característicos dos grupos CH_3 aumentam, e as das bandas νOH (a $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) e $\nu\text{Si-OH}$ diminuem. Além disso, a banda $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ torna-se mais estreita (a largura a meia altura diminui $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ à medida que a concentração de DMEDES aumenta de 0 para 0,6) e, simultaneamente, uma pequena banda cresce a 560 cm^{-1} , correlacionada com a presença no

gel de anéis de siloxano formados por 4 átomos de silício, $((\text{SiO})_4)^{[279,280]}$ ou a defeitos da rede $^{[281]}$. Estas alterações indicam uma modificação significativa na estrutura da sílica com o aumento do co-precursor orgânico, favorecendo unidades cíclicas primárias mais pequenas e mais tensionadas $^{[47]}$, interconectadas com a rede híbrida.

Por modificação superficial pós-síntese com HMDZ (amostras $B_{X(Y)}$), são induzidos efeitos adicionais sobre a rede de sílica: a banda $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ desvia para números de onda mais baixos ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$) e torna-se mais estreita. As intensidades relativas das bandas correspondentes aos grupos silanol diminuem. Surgem ainda modos característicos dos grupos trimetilsililo: deformação (a 1256 cm^{-1}) e baloiço (a 690 cm^{-1}) $^{[53]}$.

Como não se pretendem massa volúmica envelope elevadas nem tempos de gelificação muito longos, foram selecionadas para caracterização mais completa apenas as misturas de precursores com $X=0,2$ e $0,4$. Para cada composição, foram considerados três valores de Y : 4, 7 e 10.

3.5. Ângulos de contacto da água

Não foi possível medir os ângulos de contacto dos monólitos inorgânicos hidrofílicos, uma vez que as gotículas de água são imediatamente absorvidas pelas suas superfícies após deposição.

A evolução no tempo dos ângulos de contacto das amostras híbridas para $Y=7$ é apresentada na Figura 29 e as médias dos valores nos primeiros 160 segundos para todas as amostras encontram-se na Tabela 15.

De acordo com as indicações dos espectros, a razão molar água:precursores não mostra ter influência na hidrofobicidade final das amostras híbridas. No entanto, à medida que a concentração de DMDES aumenta, as amostras $A_{X(Y)}$ passam de hidrofílicas a hidrofóbicas e logo a sua estabilidade à humidade atmosférica aumenta.

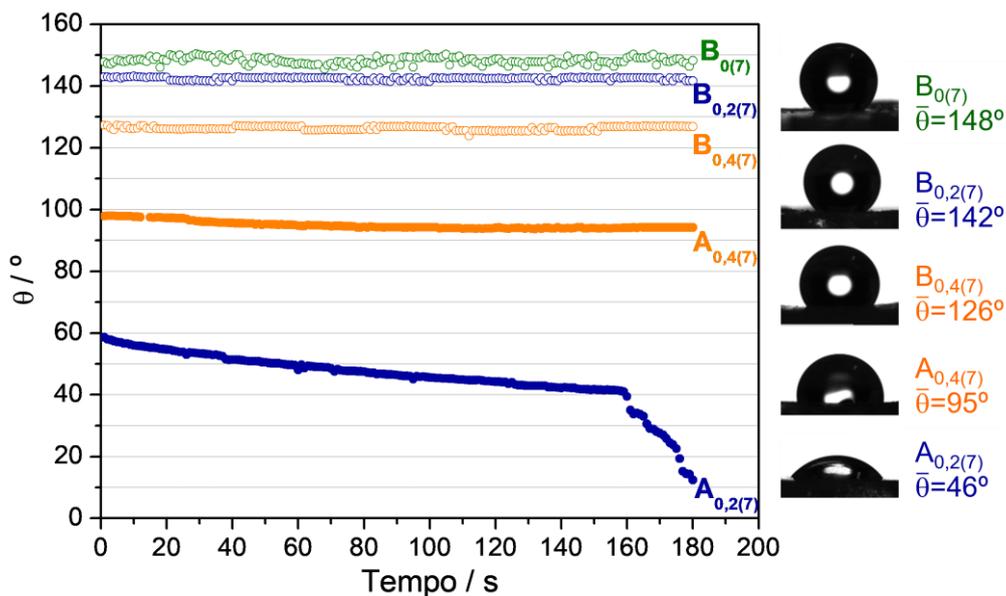


Figura 29. Ângulos de contacto da água em função do tempo para monólitos seleccionados. Fotografias correspondentes a $t=0$ e valores médios de θ nos primeiros 160 s.

Os valores de θ são muito mais elevados para as amostras $B_{X(Y)}$ correspondentes (acima de 120°), confirmando a eficiente hidrofobização com HMDZ. A estabilidade dos valores de θ com o tempo mostra que estas amostras são bastante estáveis à humidade. No entanto, contrariamente às amostras $A_{X(Y)}$, os ângulos de contacto diminuem ligeiramente com o aumento da concentração de DMDES, evidenciando que a hidrofobização pelos grupos trimetilsililo se torna menos eficiente quando a rede híbrida é rica em grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e pobre em grupos silanol superficiais. Deste modo, a concentração de DMDES não aumenta apenas a massa volúmica final, mas pode diminuir ou aumentar a hidrofobicidade, dependendo se o material é hidrofobizado ou não durante o envelhecimento.

3.6. Estrutura porosa e morfologia

A influência da concentração de DMDES na estrutura molecular da rede dos monólitos híbridos também se revela na estrutura porosa, como podemos observar pelas isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K (Figura 30) e nas suas propriedades físicas (Tabela 15).

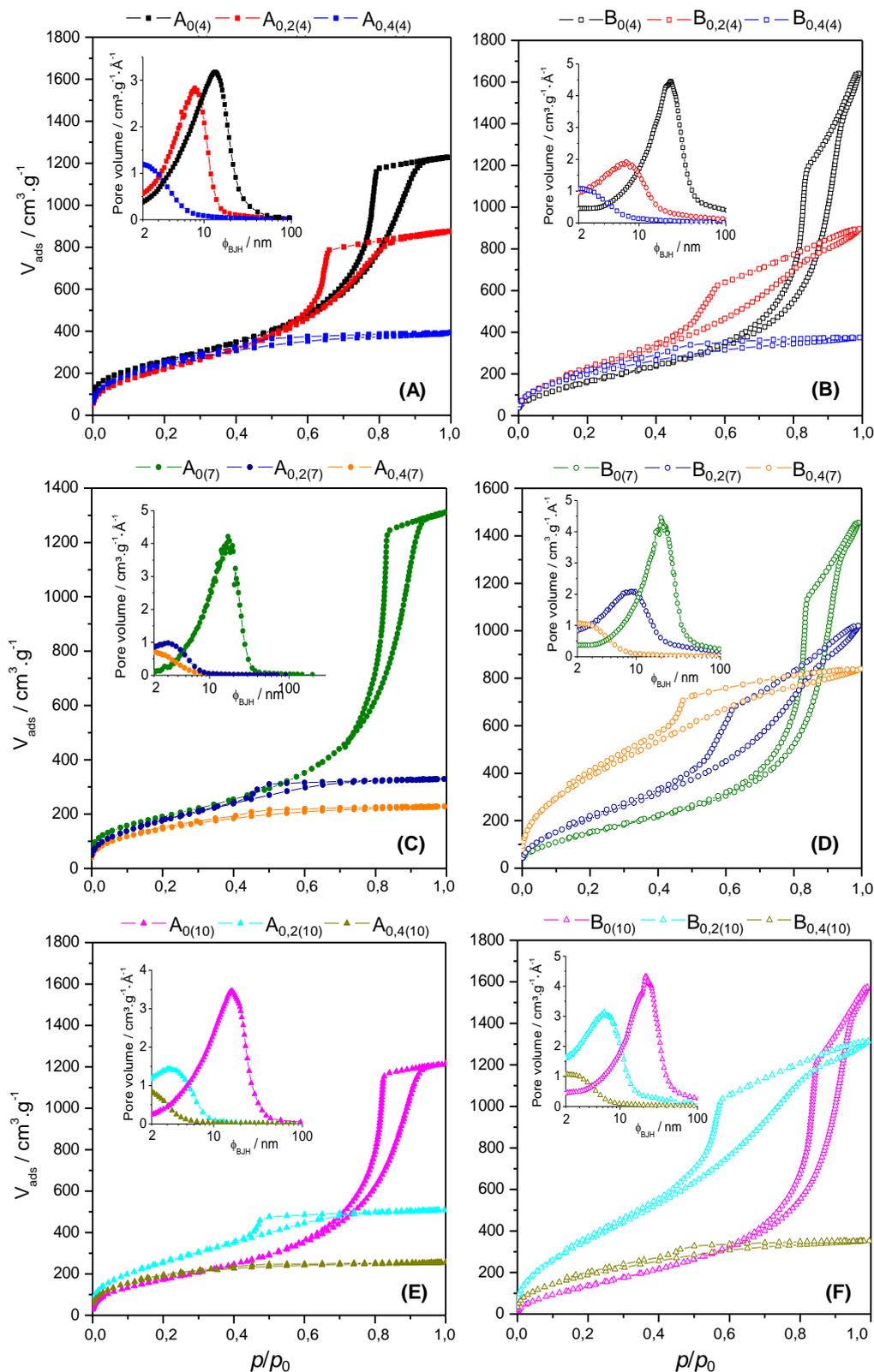


Figura 30. Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K dos diferentes monólitos híbridos conforme indicado. Distribuição de tamanho de mesoporo correspondente, da análise BJH ao ramo de adsorção.

Amostras inorgânicas e híbridas $A_{X(Y)}$ com teor em DMEDES abaixo de 0,4 exibem isotérmicas do tipo IV com ciclos de histerese do tipo H2, características de materiais mesoporosos. Para $X \geq 0,4$, a histerese é reduzida, indicação de condensação em mesoporos pequenos, o que torna estas isotérmicas mais parecidas com isotérmicas do tipo I, características de materiais microporosos [5]. Isto é observado especialmente para $Y=10$. O aumento do teor em DMEDES resulta numa rede híbrida mais fechada com mesoporos/microporos mais pequenos. Estas observações são consistentes com a diminuição no volume total de poros e com o aumento das massas volúmicas envelope, mudando de aerogéis inorgânicos para xerogéis híbridos, como podemos observar na Tabela 15.

Tabela 15. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$, diâmetro médio de mesoporos obtido a partir do ramo de adsorção e ângulo de contacto da água para os monólitos híbridos.

Amostras	$\rho_e / \text{kg.m}^{-3}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	$\Phi_{\text{BJH}} / \text{nm}$	$\theta / ^\circ$
$A_{0(4)}$	330 ± 7	950 ± 2	1,90	7,5	-
$A_{0,2(4)}$	515 ± 7	862 ± 7	1,40	5,4	-
$A_{0,4(4)}$	768 ± 12	890 ± 7	0,60	2,9	93 ± 1
$B_{0(4)}$	289 ± 3	696 ± 8	2,54	11,8	148 ± 1
$B_{0,2(4)}$	386 ± 8	903 ± 12	1,40	5,3	141 ± 1
$B_{0,4(4)}$	639 ± 6	769 ± 4	0,58	3,1	135 ± 1
$A_{0(7)}$	297 ± 4	699 ± 1	2,02	10,5	-
$A_{0,2(7)}$	453 ± 12	673 ± 4	0,51	3,1	$46^{(*)} \pm 9$
$A_{0,4(7)}$	603 ± 14	540 ± 4	0,35	2,8	95 ± 1
$B_{0(7)}$	216 ± 4	606 ± 8	2,21	11,6	148 ± 2
$B_{0,2(7)}$	325 ± 9	882 ± 8	1,60	6,0	142 ± 2
$B_{0,4(7)}$	485 ± 11	1541 ± 6	1,31	3,5	126 ± 1
$A_{0(10)}$	355 ± 4	668 ± 4	1,87	9,1	-
$A_{0,2(10)}$	629 ± 7	977 ± 5	0,80	3,3	$47^{(*)} \pm 9$
$A_{0,4(10)}$	645 ± 9	670 ± 9	0,39	2,6	97 ± 1
$B_{0(10)}$	257 ± 4	627 ± 9	2,39	11,1	146 ± 2
$B_{0,2(10)}$	467 ± 12	1496 ± 9	2,00	4,8	131 ± 1
$B_{0,4(10)}$	575 ± 8	736 ± 4	0,55	3,0	122 ± 1

(*) medido até 160 segundos.

As áreas superficiais específicas não seguem o padrão do volume total de poros, devido à mudança na forma dos poros à medida que o teor em DMEDES aumenta. Para a mesma

concentração de DMDES, existe uma razão molar água:precursores que corresponde a uma massa volúmica mínima ($Y=7$), embora o volume total de poros correspondente não seja máximo, sugerindo que a rede híbrida intrincada contém poros fechados.

O efeito da modificação com HMDZ reflete-se na forma das isotérmicas das amostras inorgânicas ($B_{0(Y)}$ vs $A_{0(Y)}$), uma vez que o patamar para as altas pressões relativas tende para valores mais elevados e não se encontra bem definido. Isto sugere a formação de uma população de mesoporos maiores ou até mesmo macroporos ^[275] após modificação com HMDZ, o que é confirmado pela distribuição de mesoporos (Figura 30). As áreas superficiais específicas diminuem devido a este aumento no tamanho médio de poros. Estas são as amostras com as massas volúmicas mais baixas (216 kg.m^{-3} para $Y=7$). O efeito do HMDZ também é observado através das isotérmicas das amostras híbridas $B_{X(Y)}$ embora em menor grau, devido à co-condensação do DMDES, como referido acima: a média do tamanho de poros aumenta moderadamente. O aumento significativo no volume total de poros e as áreas superficiais específicas indicam que, durante a modificação, novos pequenos poros poderão estar a ser formados.

Todos os resultados apresentados na Tabela 15 sugerem uma estrutura de poros mais aberta e tridimensional nas amostras hidrofobizadas ($B_{X(Y)}$). As imagens de SEM (Figura 31), na mesma escala de porosidade, confirmam que, quer nas amostras $A_{X(Y)}$, quer nas $B_{X(Y)}$, o aumento na concentração de DMDES resulta numa estrutura mais fechada.

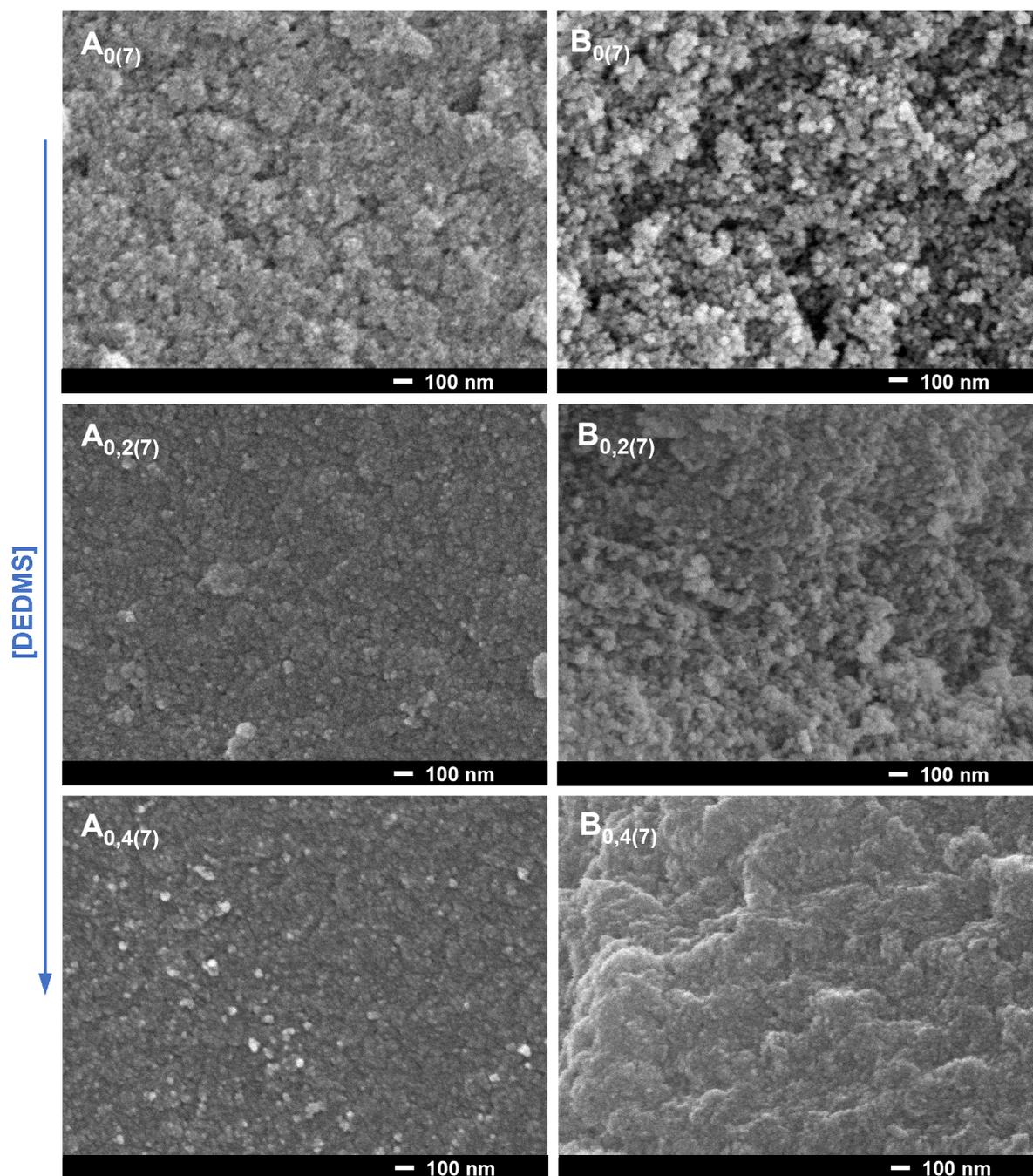


Figura 31. Imagens de SEM dos monólitos $A_{0(7)}$, $A_{0,2(7)}$, $A_{0,4(7)}$, $B_{0(7)}$, $B_{0,2(7)}$ e $B_{0,4(7)}$.

3.7. Resistência à moagem e peneiração

As amostras $B_{0,2(10)}$ e $B_{0,4(7)}$ apresentam as áreas superficiais mais elevadas devido a um elevado volume total de pequenos mesoporos. Exibem também propriedades semelhantes, uma vez que o efeito da baixa razão molar água:precursores é compensado pela elevada

razão molar DMDDES:TEOS. Para testar a resistência à moagem e obter uma distribuição do tamanho de grãos por peneiração, analisou-se a amostra que usa a menor quantidade de co-precursor orgânico na sua síntese (amostra B_{0,2(10)}). Por moagem em almofariz, não se observou libertação de pó. Para separar as populações de diferentes granulometrias foi utilizada uma série de peneiros com tamanhos de rede sucessivamente mais pequenos, desde 2 mm a 63 μm (Figura 32).

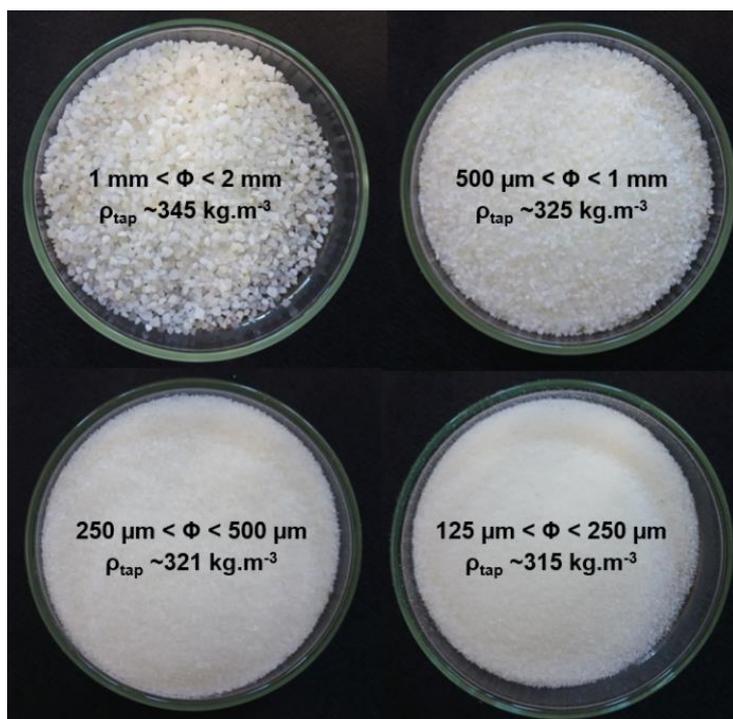


Figura 32. Populações e massas volúmicas *tap* dos granulados de diferentes dimensões obtidos por moagem do monólito B_{0,2(10)}.

As massas volúmicas *tap* são mais baixas que a massa volúmica envelope do monólito correspondente e diminuem com a diminuição dos grãos, uma vez que os volumes totais de interfaces se tornam mais significativos. Foi demonstrado que a condutibilidade térmica de um monólito é mais baixa que a do granulado correspondente devido a um fator de enchimento [282]. Pela mesma razão, os grãos mais pequenos do mesmo aerogel irão apresentar condutibilidades térmicas mais baixas, uma vez que o acondicionamento poderá ser mais eficiente, minimizando as dimensões dos espaços vazios [283]. Assim, embora essas

populações apresentem a mesma estrutura mesoporosa, os efeitos previstos nas propriedades de isolamento térmico do material final irão ser diferentes, dependendo do tipo de matriz onde serão incorporados.

4. AEROGÉIS HÍBRIDOS DE SÍLICA DE BAIXO CUSTO (SÍNTESE 3)

Os aerogéis híbridos de sílica de baixo custo foram desenvolvidos através da utilização de um precursor de sílica mais barato que os tetraalcoxissilanos: uma solução aquosa de silicato de sódio (SS). Para co-precursor orgânico optou-se por metiltrimetoxissilano (MTMS), em diferentes quantidades. Este foi selecionado porque o seu processo de polimerização sol-gel, já conhecido ^[79], conduz à formação de uma rede ORMOSIL tridimensional, na qual o grupo metilo (-CH₃) presente em cada monómero de MTMS se liga à estrutura da sílica, formando um polisilsesquioxano (Figura 33).

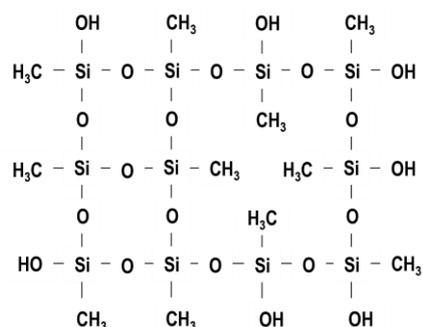


Figura 33. Policondensação do MTMS formando um polisilsesquioxano.

A ligação dos grupos metilo minimiza a coesão entre cadeias poliméricas e torna a estrutura híbrida mais leve e facilmente deformável ^[281,284]. Foi realizada modificação superficial durante o envelhecimento, utilizando HMDZ como agente de sililação.

4.1. Síntese

Os aerogéis híbridos à base de SS e MTMS foram sintetizados por um processo sol-gel a dois passos. O procedimento experimental encontra-se esquematizado na Figura 34.

Ambos os co-precursos são previamente preparados: ¹⁾ para remoção dos íons de sódio, uma solução de silicato de sódio (~8-9% SiO₂) é passada por uma resina de troca iónica (*Amberlite*), que foi acondicionada numa coluna de cromatografia. Nesta operação o pH da solução é alterado de 11-12 (solução de silicato de sódio comercial) para ~3-4 (ácido silícico); ²⁾ o MTMS é previamente diluído em 2-PrOH e é adicionada água destilada, com agitação. A mistura reacional é acidificada com HCl 1 M para se dar início ao processo de hidrólise a pH ~ 2. A solução ácida é fechada e aquecida a 50 °C, com agitação orbital a 120 rpm durante 30 min (razão molar de hidrólise MTMS:H₂O:2-PrOH:HCl=1:3,2:1,8:0,002).

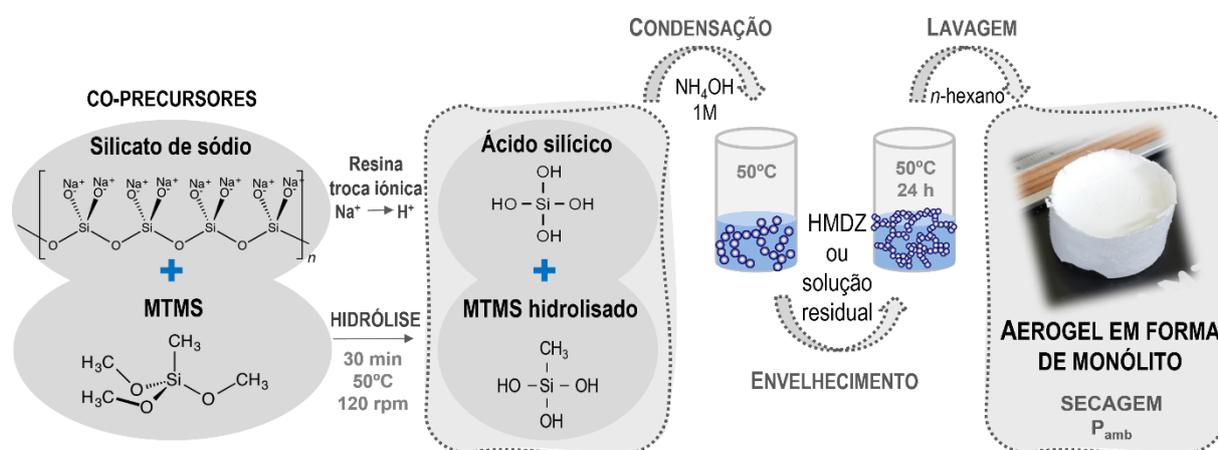


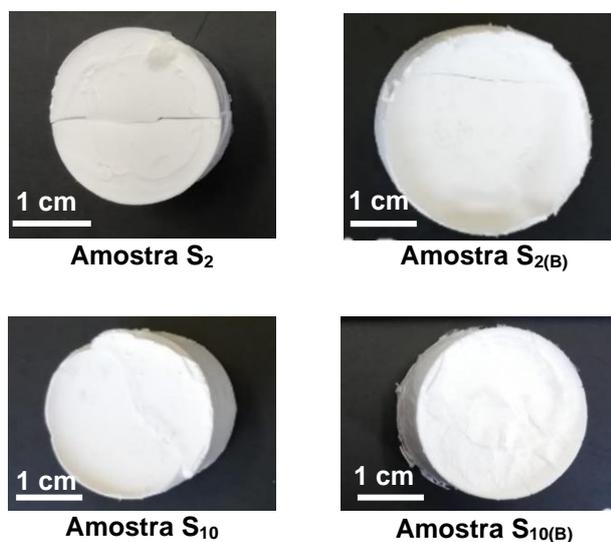
Figura 34. Esquema da preparação dos aerogéis híbridos à base de sílica com SS e MTMS como precursores de sílica e HMDZ como modificador pós-síntese.

As soluções de SS e de MTMS hidrolisado são misturadas em diferentes proporções molares, sempre com agitação. O pH da mistura é ajustado para 6-7 por adição de 300 µL de NH₄OH ~1 M, de forma a acelerar a condensação. Os sóis resultantes são homogéneos e são deixados gelificar. Deixam-se envelhecer em solução residual durante 24 h e são lavados com *n*-hexano. Em algumas amostras é realizado um envelhecimento por um segundo período de 24 h numa solução hidrofobizante com uma razão molar HMDZ:total de precursores de 0,015, seguido de lavagem com *n*-hexano. As amostras são identificadas como S_{X(B)}, onde X indica a razão molar MTMS:SS utilizada e B indica que existiu banho de HMDZ (Tabela 16).

Tabela 16. Identificação das amostras preparadas com SS e MTMS como co-precursos e HMDZ como modificador pós-síntese, de acordo com os parâmetros da síntese estudados.

Amostras	HIDRÓLISE DO MTMS (razões molares)	MTMS:SS (X) (razão molar)	CONDENSAÇÃO (razão molar)	ENVELHECIMENTO (razão molar)
	MTMS:H ₂ O:2-PrOH:HCl		NH ₄ OH: precursores	HMDZ: precursores
S ₀	-	0	0,002	-
S _{0(B)}				0,015
S ₂	1:3,2:1,8:0,002	2	0,002	-
S _{2(B)}				0,015
S ₅		5		-
S _{5(B)}		0,015		
S ₁₀		10		-
S _{10(B)}				0,015

Os aerogéis secos são muito semelhantes entre si: extremamente leves e deformáveis como espumas. Ao contrário dos aerogéis resultantes das sínteses 1 e 2, encolhem muito pouco durante a secagem. Os que são envelhecidos em solução de HMDZ (B) sofrem ainda menor redução de volume (Figura 35).

**Figura 35.** Fotografias dos monólitos secos: amostras S₂, S_{2(B)}, S₁₀ e S_{10(B)}.

As amostras S₀ e S₂ partem durante a secagem, mas à medida que aumenta o teor em MTMS, é possível obter amostras perfeitamente monolíticas e de maiores dimensões (Figura 36).



Figura 36. Amostra de aerogel híbrido S_5 com 4,5 cm de diâmetro e 2 cm de espessura.

4.2. Estrutura molecular

Os espectros dos aerogéis híbridos à base de MTMS encontram-se na Figura 37, normalizados ao máximo da banda de maior intensidade: $\nu_{as}Si-O-Si$ a $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$.

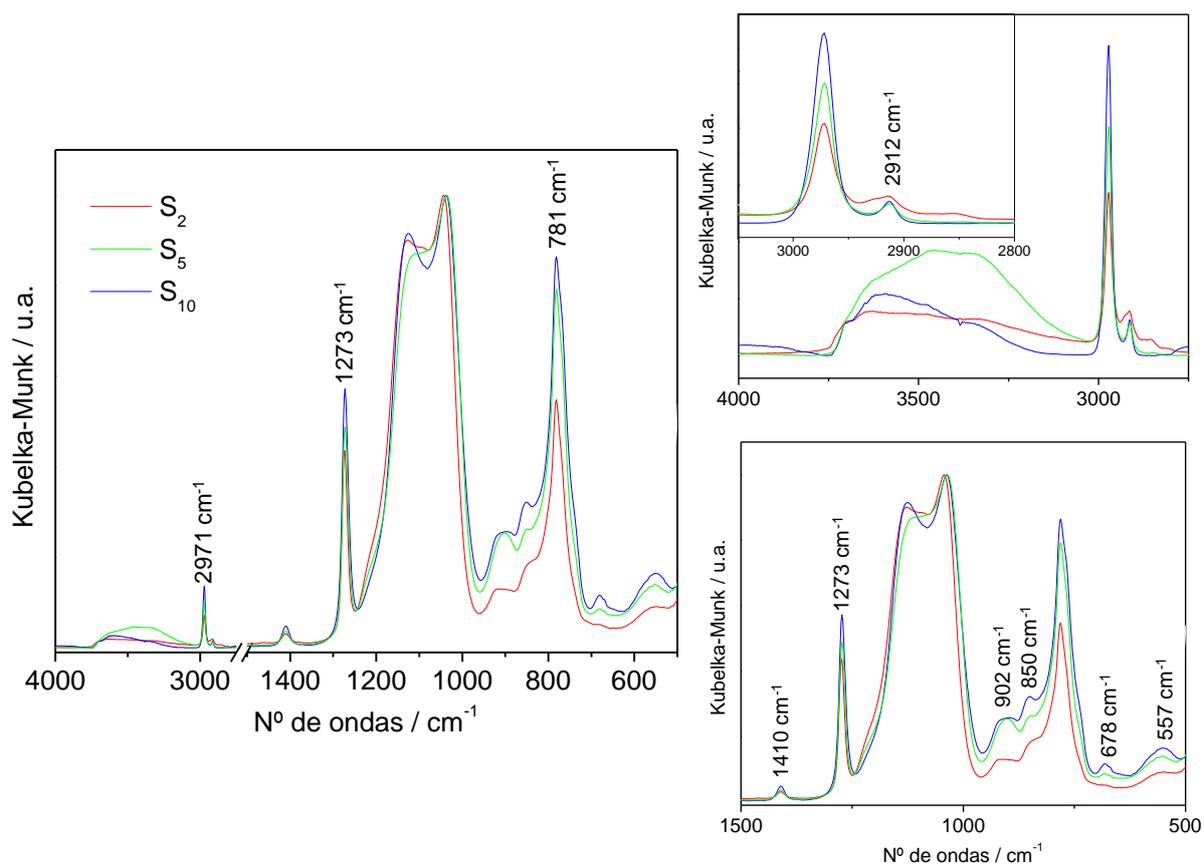


Figura 37. Espectros DRIFT dos monólitos híbridos utilizando SS e MTMS como co-precusores em diferentes concentrações, sem modificação superficial com HMDZ.

As bandas atribuídas à sílica estão desviadas relativamente às dos materiais produzidos nas sínteses 1 e 2, devido ao papel do MTMS na formação da rede: a vibração ν_s Si-O-Si surge a 850 cm^{-1} e as componentes da vibração ν_{as} Si-O-Si aparecem resolvidas (a 1035 e 1112 cm^{-1}); para a amostra mais rica em MTMS (S_{10}) as duas componentes são comparáveis sugerindo uma população equivalente de anéis de sílica de seis e de quatro membros. A banda a 902 cm^{-1} é atribuída ao modo ν Si-OH e a pequena banda a 557 cm^{-1} pode ser associada a anéis de siloxano de quatro membros ^[279] ou a defeitos estruturais ^[281].

A deformação simétrica dos grupos $-(\text{Si}-\text{CH}_3)$ surge como uma banda forte (a 1273 cm^{-1}), a deformação antissimétrica como uma banda fraca (a 1410 cm^{-1}), as elongações antissimétrica e simétrica aparecem a 2971 e 2912 cm^{-1} , e o modo de balanço a 678 cm^{-1} . A banda atribuída às torções fora do plano é forte e desviada para 781 cm^{-1} . Aumentando a concentração de MTMS, as intensidades relativas dos modos característicos dos grupos CH_3 aumentam, ao mesmo tempo que a pequena banda a 557 cm^{-1} , o que favorece a sua atribuição a anéis de sílica de pequenas dimensões ou a defeitos da rede.

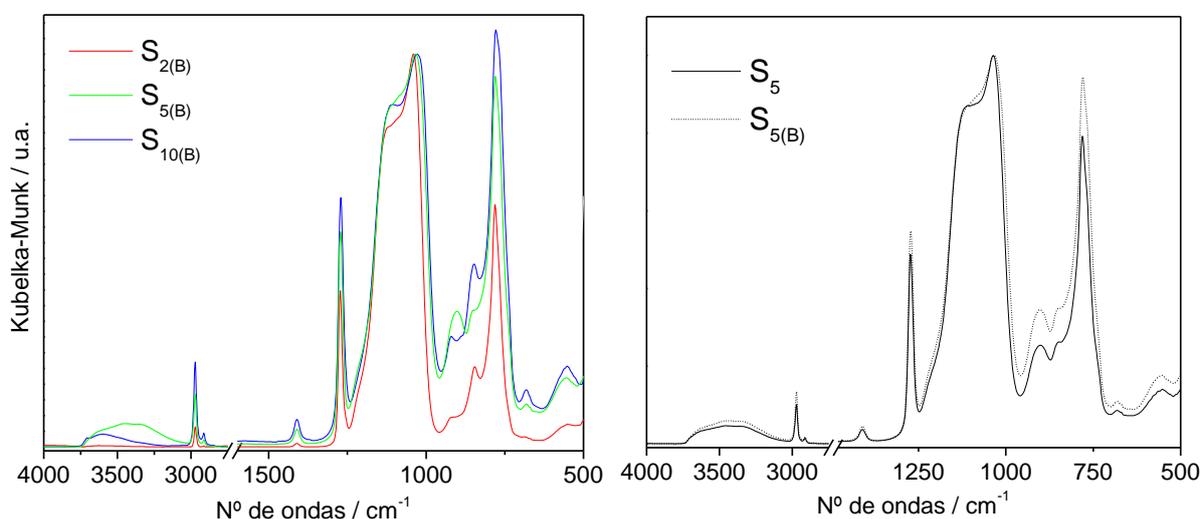


Figura 38. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando SS e MTMS como co-precusores em diferentes concentrações, com modificação superficial com HMDZ. Comparação dos espectros da amostra S_5 com e sem modificação.

Por modificação superficial pós-síntese com HMDZ (amostras $S_{X(B)}$), são induzidos poucos efeitos adicionais sobre a rede de sílica: aumentam as intensidades relativas das bandas correspondentes aos grupos trimetilsililo ^[53] e da banda de defeito da rede (Figura 38). Na banda $\nu_{as}Si-O-Si$ a componente a maiores números de ondas deixa de estar resolvida, o que significa que a população de anéis de maiores dimensões diminui. O rendimento de sililação parece baixo, o que pode ser explicado pela já elevada hidrofobicidade do gel fresco.

4.3. Morfologia e estrutura porosa

As nanopartículas primárias de sílica (~5-10 nm de diâmetro) unidas em rede esqueleto tipo “colar de pérolas” podem ser visualizadas nas micrografias de TEM (Figura 39), para as amostras com menor concentração de MTMS (S_2). A modificação pós-síntese com HMDZ abre a estrutura, mas não de modo significativo.

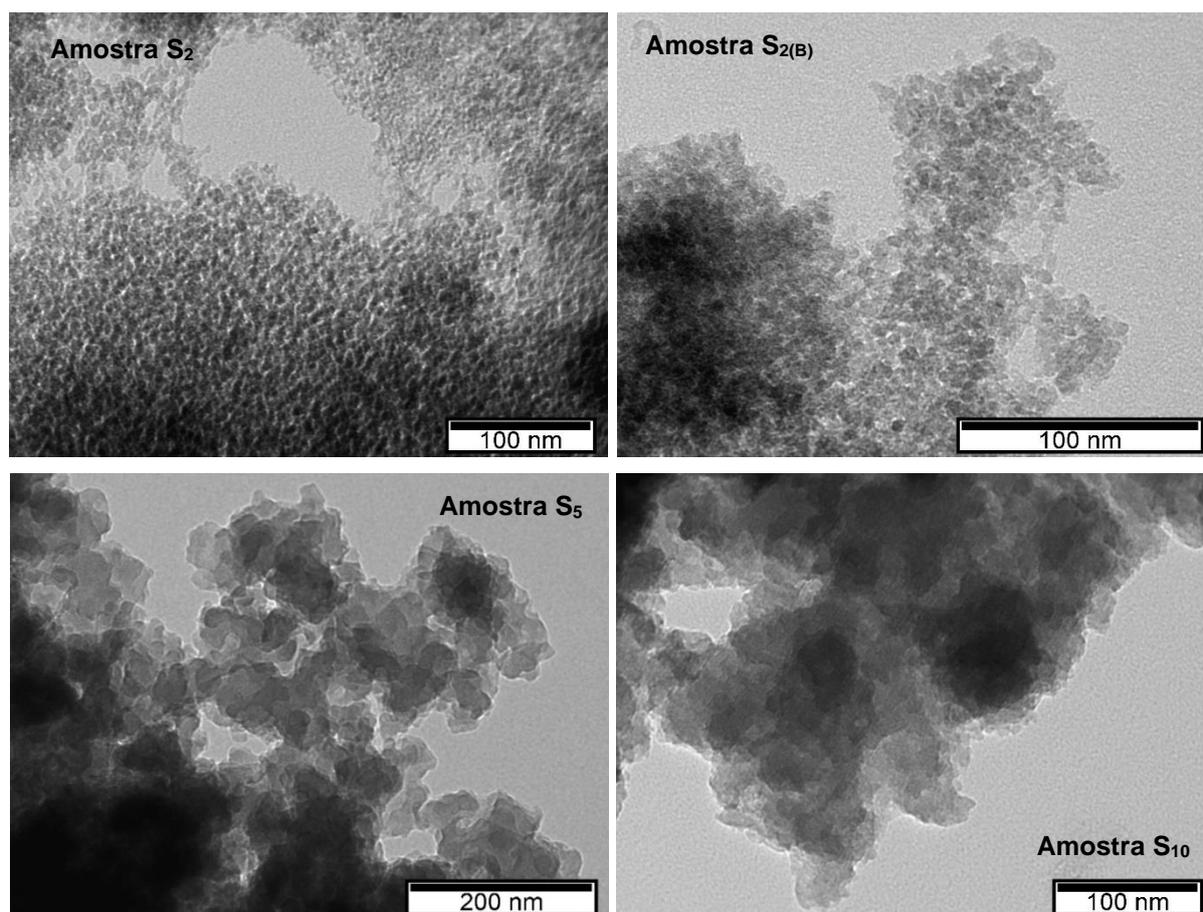


Figura 39. Imagens de TEM para os aerogéis S_2 , $S_{2(B)}$, S_5 e S_{10} .

À medida que o teor em MTMS aumenta (amostras S₅ e S₁₀), os aerogéis exibem morfologias diferentes, com tamanhos de poros maiores e observam-se estruturas nebulosas e difusas, com pequenas unidades interligadas [61]. A imagem de SEM na Figura 40 mostra claramente a formação de uma estrutura secundária constituída por agregados de partículas primárias, com dimensões da ordem de 5 a 10 μm.

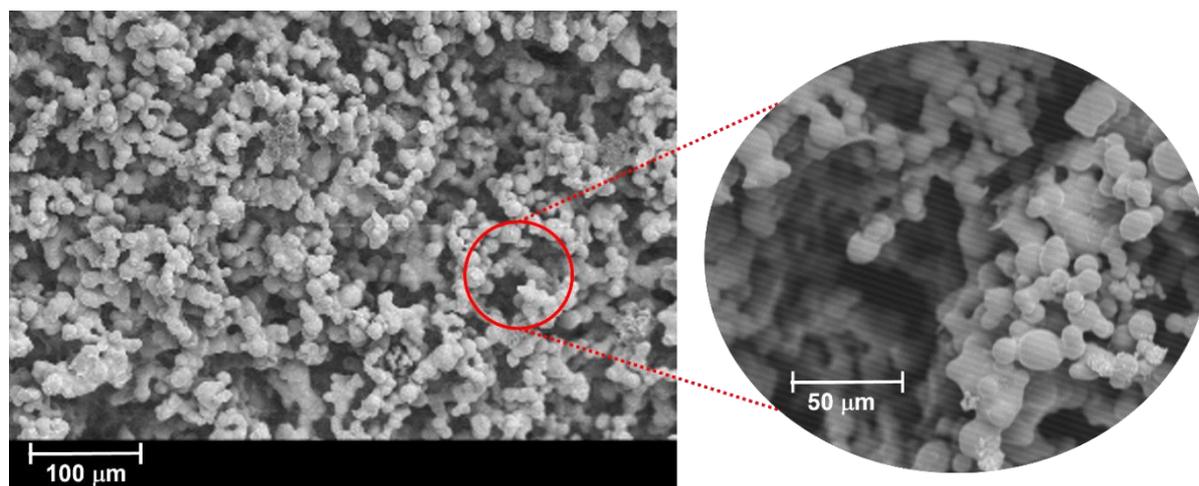


Figura 40. Imagem de SEM do aerogel híbrido S₅.

Além disso, são visíveis na estrutura secundária poros da ordem dos micrómetros, também observados em aerogéis exclusivamente de MTMS [285]. Estas estruturas são consistentes com os baixos valores de massa volúmica envelope (Tabela 17) e elevadas porosidades (Tabela 18).

Tabela 17. Massas volúmicas envelope dos aerogéis híbridos com SS e MTMS como precursores. Inclui as amostras S₀ e com modificação S_{0(B)} para comparação.

Amostras	ρ_e (kg.m ⁻³)	Amostras	ρ_e (kg.m ⁻³)
S ₀	245 ± 6	S _{0(B)}	202 ± 4
S ₂	194 ± 3	S _{2(B)}	179 ± 3
S ₅	139 ± 3	S _{5(B)}	135 ± 3
S ₁₀	131 ± 2	S _{10(B)}	130 ± 4

As massas volúmicas envelope diminuem significativamente à medida que o teor em MTMS aumenta. Por outro lado, a hidrofobização não provoca uma diminuição expressiva da massa

volúmica e o seu efeito é menos notado para redes mais ricas em MTMS. Foi observado para géis derivados de MTMS que as pressões capilares durante a evaporação do solvente são fracas [285]. Assim, a utilização do co-precursor MTMS aumenta a resistência do gel ao encolhimento durante a secagem à pressão atmosférica, tornando redundante uma etapa de modificação superficial [286]. Em concordância, os resultados do presente trabalho para estes aerogéis híbridos mostram que a sililação traz pequeno ganho em termos de hidrofobicidade e por outro lado torna a síntese mais morosa e acresce aos custos. Deste modo, e como o principal objetivo desta síntese é a obtenção de aerogéis de baixo custo, foi abandonada a etapa de modificação com HMDZ. Foram selecionadas para uma caracterização mais completa as amostras sem modificação pós-síntese.

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 estão presentes na Figura 41.

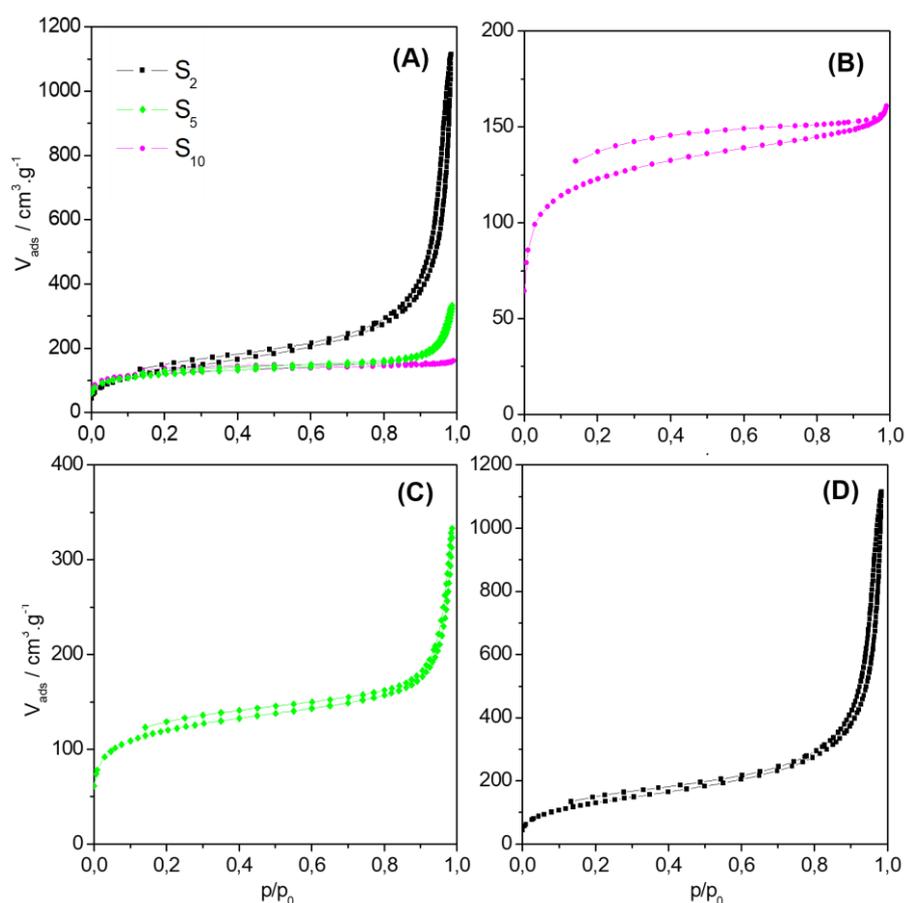


Figura 41. (A) Comparação das isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K dos diferentes aerogéis híbridos conforme indicado. (B), (C) e (D) Isotérmicas das amostras S_2 , S_5 e S_{10} para observação da zona de baixas pressões.

Todos os aerogéis apresentam isotérmicas de adsorção do tipo IIb, sem patamar definido para altas pressões relativas com ligeira histerese tipo H3, o que indica a presença de mesoporos [5]. As isotérmicas dos aerogéis S₂ e S₅ sobem rapidamente perto de $p/p_0=1$, sugerindo a coexistência de macroporos. Um aumento essencialmente vertical indica ainda que estes macroporos poderão ser muito largos [5].

Contudo, os ciclos de histerese não fecham completamente a baixa p/p_0 . As causas experimentais mais referidas na literatura são uma desgaseificação pouco eficiente ou tempos de equilíbrio para aquisição de cada ponto insuficientes [255,287]. De forma a examinar estas possíveis fontes de erro, o programa de desgaseificação foi modificado (como descrito no Anexo A) e o tempo de equilíbrio foi aumentado até 200 segundos por ponto, resultando num tempo total de análise de ~130 h. Admite-se que os 200 segundos sejam suficientes para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado [270], mesmo que uma rede intrincada de poros possa dificultar a entrada das moléculas de nitrogénio. Uma vez que as isotérmicas se mantiveram inalteradas, foi possível concluir que a histerese aberta a baixa pressão não teve causa experimental. Ciclos de histerese idênticos foram referenciados para aerogéis monolíticos com TMOS como precursor [138], aerogéis em pó com silicato de sódio como precursor [22] e aerogéis monolíticos com MTMS como precursor [285]. Uma vez que estes aerogéis são estruturas pouco rígidas, deformáveis, a causa estrutural para a histerese aberta pode residir em compressões e expansões da rede em diferentes estágios da adsorção e da desadsorção. Curiosamente, o aerogel mais modificado organicamente (S₁₀), que se espera seja o mais compressível, é o mais afetado (Figura 41B).

Como detalhado no Anexo A, a aplicabilidade da equação de BET baseia-se nos valores do parâmetro c^{+++} , ajustado para cada isotérmica. Para os aerogéis híbridos S₂ e S₅, o parâmetro c tem valores 69 e 72, respetivamente, que garantem a validade deste modelo, utilizado para a determinação da área superficial (Tabela 18). A extração do V_p e das distribuições de

+++ Constante de BET.

tamanho de poros das isotérmicas é dificultada pela deformação do aerogel durante a análise de adsorção ^[136], pelo que foram estimados a partir das equações II.8 e II.9, respetivamente.

Para o aerogel S₁₀ o valor de c é negativo, o que indica que o material é pouco mesoporoso e, portanto, o modelo BET não é válido ^[5]. Para este aerogel a área superficial específica foi determinada a partir de um único ponto de pressão relativa ($p/p_0 = 0,3$).

Tabela 18. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros dos monólitos híbridos.

Amostras	ρ_e (kg.m ⁻³)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p ^(a) (cm ³ .g ⁻¹)	Φ ^(b) (nm)
S ₂	194 ± 3	474 ± 7	6,85	58
S ₅	139 ± 3	396 ± 7	6,64	67
S ₁₀	131 ± 2	400 ± 8	7,08	71

^(a) volume total de poros calculado a partir da massa volúmica (Eq. II.8): ρ_0 =densidade esqueleto, aproximada de 1,80 g.cm⁻³ para amostras com MTMS ^[61]

^(b) diâmetro médio dos poros calculado a partir da Eq.II.9

Os valores das áreas superficiais específicas e dos diâmetros médios de poros corroboram as observações por TEM e SEM: apesar de muito porosos, estes aerogéis são na sua maioria macroporosos entre partículas secundárias com uma estrutura mesoporosa aberta, apresentando assim áreas superficiais baixas.

Caracteristicamente, os aerogéis de sílica apresentam grande quantidade de microporos e mesoporos, e assim áreas superficiais específicas elevadas. No entanto, aerogéis à base de MTMS com uma quantidade significativa de macroporos apresentam áreas superficiais específicas mais baixas ^[284].

5. CONCLUSÕES

Das três sínteses desenvolvidas resultaram aerogéis híbridos de sílica, sob a forma de monólitos, secos à pressão atmosférica, com um conjunto amplo de propriedades.

Os aerogéis desenvolvidos pela síntese 1 são transparentes, utilizam quantidades mínimas de HMDZ, e podem variar desde xerogéis densos e vítreos a aerogéis superhidrofóbicos. O

HMDZ pode atuar como co-precursor, como modificador pós-síntese ou em ambos os papéis. Quando o HMDZ atua apenas como co-precursor, obtêm-se xerogéis muito densos e hidrofílicos com elevadas áreas superficiais específicas. Quando o HMDZ atua como modificador pós-síntese, são obtidos aerogéis superhidrofóbicos. Para cada razão molar HMDZ:TEOS, foram estabelecidas correlações entre o período de envelhecimento na solução hidrofobizante e a massa volúmica ou a hidrofobicidade. O efeito de envelhecimento numa solução hidrofobizante até secagem completa é duplo, uma vez que os grupos trimetilsililo que permanecem ligados à superfície dos poros contribuem para um aumento da hidrofobicidade, mas também aumentam a massa volúmica do gel. No entanto, se o líquido dos poros for substituído por um solvente após 24h, a hidrofobização é eficiente, mas as moléculas orgânicas são removidas e o gel resulta mais leve. Pode-se tirar vantagem do melhor de cada função, utilizando o HMDZ nos dois papéis: como co-precursor e como modificador pós-síntese, para se obterem aerogéis superhidrofóbicos com áreas superficiais específicas elevadas. O procedimento desta síntese pode ser ajustado, dependendo se a ênfase for em diminuir a massa volúmica, aumentar a área superficial específica ou maximizar a superhidrofobicidade. Em termos de superhidrofobicidade o aerogel mais promissor será o $B_{0,214-t_{\infty}}$.

Na procura de aerogéis mais resistentes, foi utilizado um processo sol-gel a dois passos para uma mistura de TEOS e DMDDES, com modificação superficial com HMDZ durante o envelhecimento e secagem à pressão atmosférica (Síntese 2). Foi possível obter monólitos extremamente hidrofóbicos, com áreas superficiais específicas elevadas, tamanho de mesoporos controlável, e suficientemente fortes para moer e peneirar em várias gamas de tamanhos de grãos. A razão molar DMDDES:TEOS, a razão molar água:total de precursores e um segundo período de envelhecimento numa solução de HMDZ em 2-propanol ditam as propriedades finais dos monólitos secos. Uma vez que todos os aerogéis resultantes desta

síntese são resistentes, o aerogel que corresponde a um melhor compromisso entre área superficial muito elevada e mínima quantidade de co-precursor orgânico é o B_{0,2(10)}.

A última síntese explorada (síntese 3) teve como principal objetivo o desenvolvimento de aerogéis híbridos de sílica de baixo custo, com um processo passível de sofrer *scale-up*, através da utilização de uma solução aquosa de silicato de sódio e MTMS como co-precusores, em diferentes proporções, e secos à pressão atmosférica. Foram desenvolvidos aerogéis híbridos de morfologia e propriedades muito distintas dos anteriores: muito leves, com estrutura essencialmente macroporosa e, como tal, com áreas superficiais baixas, sendo comparados a espumas de sílica porosas e abertas. A modificação superficial foi estudada durante o envelhecimento utilizando quantidades otimizadas de HMDZ como agente de sililação, mas não compensou nas propriedades finais. A dispensa deste passo de síntese permite reduzir ainda mais o custo destes aerogéis. Corresponde a um bom compromisso entre baixa massa volúmica e baixa quantidade de co-precursor orgânico o aerogel S₅.

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO TÉRMICAS COM AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

1. PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO COM INCORPORAÇÃO DE AEROGÉIS DE SÍLICA

A segunda fase do presente trabalho teve como objetivo a produção de argamassas de revestimento com incorporação dos aerogéis híbridos desenvolvidos como agregados, que lhes confirmam um bom compromisso entre baixa condutibilidade térmica e resistência mecânica aceitável para aplicação em parede.

Foi utilizada uma formulação otimizada pela *Saint-Gobain Weber* e selecionado um aerogel resultante de cada síntese: um aerogel α superhidrofóbico, desenvolvido na síntese 1 ($B_{0,214-t_2}$), um aerogel β resistente, desenvolvido na síntese 2 ($B_{0,2(10)}$), e um aerogel γ de produção menos dispendiosa, desenvolvido na síntese 3 (S_5).

1.1. Constituição e caracterização da formulação

A formulação de argamassa concebida pela *Saint-Gobain Weber* tem como base uma matriz de ligantes ternários (cimento de aluminato de cálcio, cimento Portland e gesso), de forma a obter uma presa rápida e menos dependente de dosagens de água elevadas que conduzem, inevitavelmente, a tempos de presa longos. Para garantir massa volúmica e condutibilidade térmica baixas, a formulação contém uma concentração elevada de carga leve (perlite expandida) e, para aumentar a coesão interna, uma resina re-dispersável. Finalmente, integra um conjunto de outros adjuvantes, com maior relevo para o éter de celulose, capaz de conferir comportamento reológico à argamassa e capacidade de retenção de água durante o processo de aplicação. A composição detalhada não pode ser descrita por motivos de confidencialidade industrial, mas a constituição geral encontra-se na Tabela 19.

Tabela 19. Constituição da formulação ligante otimizada pela *Saint-Gobain Weber*.

FINALIDADE	CONSTITUINTE	% em massa total de pó
Ligante mineral	Sistema ternário (cimento Portland + cimento de aluminato de cálcio + gesso)	35
Carga leve	Perlite expandida	53
Adjuvantes	Resina + acelerador de presa + introdutor de ar + hidrófugos	12

Uma vez que a formulação em pó é constituída maioritariamente por perlite expandida, é de esperar que as propriedades conferidas à argamassa sejam fortemente influenciadas pela sua estrutura. É formada por grânulos extremamente leves, de baixa área superficial específica, maioritariamente sílica e alumina, como se verifica pelas propriedades incluídas na Tabela 20.

Tabela 20. Características da perlite expandida utilizada como carga leve na formulação ligante [288, 289].

Perlite expandida	
Composição química	SiO ₂ ~73%
	Al ₂ O ₃ ~17%
	K ₂ O ~5%
	Na ₂ O ~3%
Granulometria (μm)	1-150
ρ _e (kg.m ⁻³)	144
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	1,83

Não foi possível obter isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ da perlite expandida nem da formulação em pó, o que sugere que a sua estrutura de poros será constituída maioritariamente por poros fechados de grandes dimensões, não acessíveis. De facto, esta hipótese é confirmada por imagens de SEM (Figura 42).

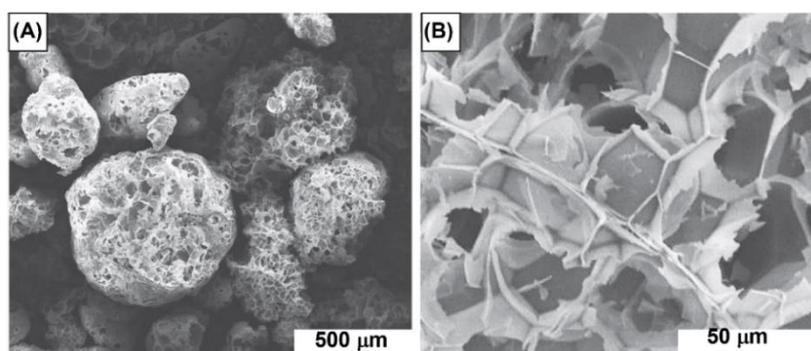


Figura 42. Imagens de SEM de uma amostra de perlite expandida, observada por Papa, E., *et al.* [290].

A elevada percentagem de perlite expandida na formulação é visível nos espectros DRIFT da Figura 43. Os dois espectros são dominados pela banda larga com máximo a 1029 cm^{-1} para a perlite e a 1141 cm^{-1} para a formulação, atribuída aos modos $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ e $\nu_{\text{as}}\text{Al-O-Al}$ dos principais constituintes da perlite expandida, parcialmente sobrepostos ^[291].

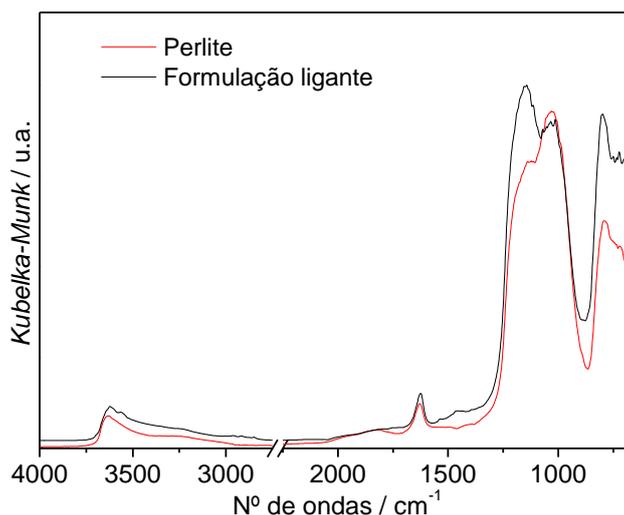


Figura 43. Espectros DRIFT da carga leve perlite expandida e da formulação utilizada.

A banda larga na região espectral entre 3750 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} é atribuída ao modo de alongação dos grupos O-H, e inclui contribuições dos diferentes grupos hidroxilo envolvidos numa variedade de ligações de hidrogénio. A banda a $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ na perlite e a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ na formulação resulta da alongação simétrica das pontes de oxigénio dos grupos siloxano (Si-O-Si), $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$. A presença de água adsorvida é confirmada pela banda de deformação correspondente, a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$.

1.2. Incorporação dos aerogéis híbridos de sílica na formulação

1.2.1. Aerogéis selecionados para utilização como agregados

A seleção dos aerogéis a serem utilizados como agregados na formulação anterior baseou-se nas suas propriedades, de forma a poderem ser correlacionadas com o desempenho das argamassas finais: o aerogel α pela superhidrofobicidade, o aerogel β pela área superficial muito elevada e possível controlo de granulometria devido à sua resistência mecânica e o

aerogel γ por apresentar menor impacto ambiental e económico em termos de síntese e também pela leveza e estrutura de poros diferenciada das anteriores. Para comparação, foi ainda incorporado um aerogel comercial hidrofóbico e supercrítico, disponível em grânulos de dimensão não controlável (aerogel *Kwark* da *Enersens*) [292], designado por COM.

Na Figura 44 são comparados os espectros DRIFT e as isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77K dos três aerogéis selecionados. As suas propriedades relevantes estão resumidas na Tabela 21.

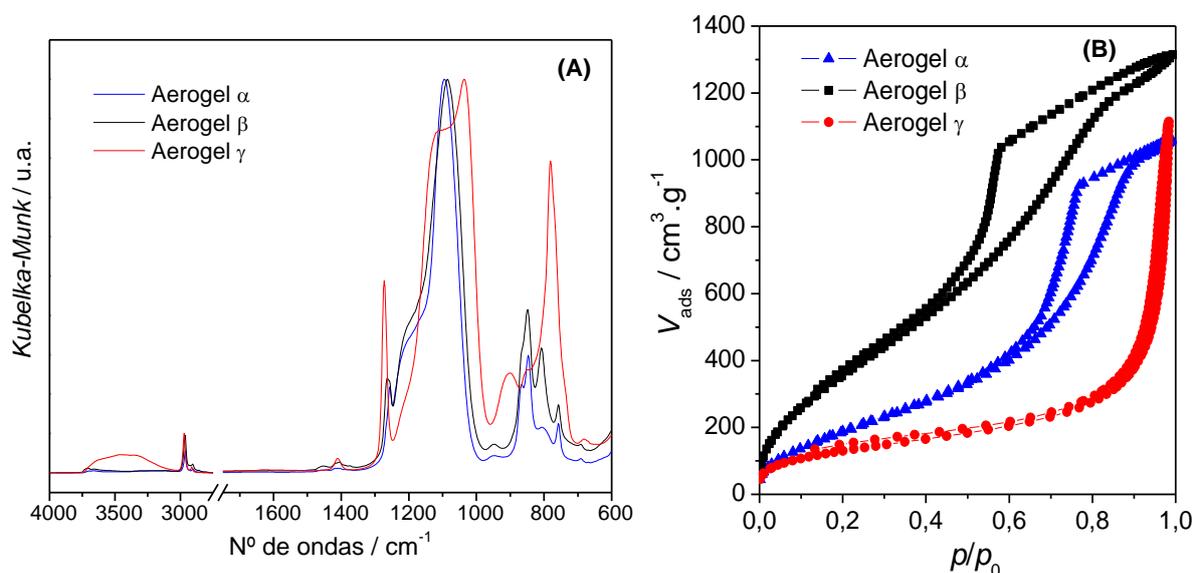


Figura 44. (A) Espectros DRIFT normalizados ao máximo da banda ν_{as} Si-O-Si a $\sim 1079\text{ cm}^{-1}$ e (B) isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77K dos três aerogéis selecionados para incorporação na formulação.

As estruturas moleculares dos aerogéis α , β e γ são características de redes híbridas de sílica, conforme a análise no Capítulo III, sendo as dos aerogéis α e β muito semelhantes. A hidrofobicidade do aerogel α é superior, como provam o ângulo de contacto da água e a impossibilidade de calcular o valor de BLH.

Os aerogéis α e β exibem isotérmicas de adsorção do tipo IV com ciclos de histerese bem pronunciados, do tipo H2, característicos de sistemas corpusculares com uma rede de poros de formas não definidas. O aerogel γ apresenta uma isotérmica do tipo IIb com ciclo de histerese tipo H3, sem patamar a elevadas pressões relativas. Infere-se que os aerogéis α e

β são mesoporosos, enquanto o aerogel γ é essencialmente macroporoso. Contudo, o aerogel β possui uma área superficial específica muito elevada, devido à menor dimensão média dos mesoporos.

Na Tabela 21 inclui-se uma comparação de preços estimados em escala laboratorial, assumindo a reutilização dos solventes, para os aerogéis α , β e γ e preço comercial para o aerogel COM. Os custos à escala laboratorial não são encorajadores, devido às baixas quantidades de reagentes envolvidas, mas no *scale-up* do processo podem ser reduzidos de um fator de dez. Do ponto de vista económico, o aerogel γ apresenta grande potencial para produção em larga escala.

Tabela 21. Propriedades dos aerogéis selecionados para incorporação como agregados na formulação.

	AEROGEL α	AEROGEL β	AEROGEL γ	AEROGEL COM	
Precusores de sílica utilizados na síntese	TEOS + HMDZ	TEOS + DMDES	SS + MTMS	-	
Forma em que foi incorporado	Grãos de forma irregular sem controlo de granulometria	Grãos de forma esférica com ϕ 100-250 μm	Grãos de forma irregular sem controlo de granulometria	Grãos de forma irregular muito frágeis e sem controlo de granulometria	
ρ_e ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	370	460	139	120	
S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	771	1496	396	698	
V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	1,6	2,0	6,6 ⁽¹⁾	2,5	
ϕ (nm)	6,9	4,8	67 ⁽²⁾	11,2	
θ (°)	154	131	142	155	
λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0,034	0,030	0,040	0,018	
Custo	($\text{€}/\text{m}^3$)	54000	56000	5050	3000 ⁽³⁾
	($\text{€}/\text{kg}$)	140	120	36	25

⁽¹⁾ estimado a partir da equação II.8

⁽²⁾ estimado a partir da equação II.9

⁽³⁾ vendido em grandes quantidades

Os aerogéis α e β apresentam condutibilidades térmicas semelhantes às de outros aerogéis híbridos de sílica subcríticos ^[293]. São superiores à do aerogel híbrido comercial, devido às suas massas volúmicas mais elevadas. Como referido no Capítulo II, a condutibilidade térmica de um material poroso depende não só da sua massa volúmica, mas também da porosidade,

estrutura dos poros e tamanho médio dos poros ^[294]. Assim, embora o aerogel α seja mais leve que o aerogel β , este último apresenta um maior volume de poros ($V_p \sim 2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) de dimensões mais pequenas ($\phi \sim 4,8 \text{ nm}$), prevalecendo este efeito sobre a massa volúmica, o que leva a um valor mais baixo de condutibilidade térmica.

Os aerogéis γ e COM apresentam massas volúmicas muito semelhantes, mas valores de condutibilidade térmica muito diferentes. A condutibilidade mais elevada do aerogel γ deve-se a uma estrutura porosa mista: maioritariamente macroporosa entre partículas secundárias com uma estrutura mesoporosa aberta. De facto, este aerogel pode ser comparado à cortiça expandida em termos de massa volúmica e condutibilidade térmica ($\rho_{\text{cortiça}} \sim 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e $\lambda_{\text{cortiça}} \sim 0,05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Contudo, possui outras características que o distinguem, como uma área superficial muito superior à da cortiça, proveniente da sua estrutura mesoporosa aberta. Valores semelhantes de condutibilidade térmica foram reportados para outros aerogéis à base de MTMS ^[281].

1.2.2. Preparação das argamassas à base de aerogel

Para referência, foi preparada uma argamassa apenas a partir da formulação ligante, utilizando o mesmo método de mistura e a mesma dimensão de amostras. Dado o papel significativo da água no desempenho das formulações ^[295,296], estabeleceu-se uma relação inicial, em massa, de 1:1 (água:formulação ligante em pó), a qual foi ajustada durante as amassaduras. Como o grupo *Saint-Gobain Weber* produz argamassas térmicas, as proporções iniciais de formulação em pó e agregados leves foram suportadas por esse conhecimento de base industrial. Os diferentes aerogéis foram incorporados na proporção aerogel:formulação em pó de 1:1 (em massa). As argamassas são identificadas como I_x onde X indica o aerogel utilizado (α , β , γ ou COM). Os aerogéis α e β foram também incorporados na proporção 1:2 (aerogel:formulação ligante em pó), sendo as argamassas correspondentes designadas por II_x. A argamassa de referência é designada por III. A identificação e constituição das argamassas produzidas encontra-se na Tabela 22.

Tabela 22. Identificação e constituição das argamassas produzidas.

		COMPOSIÇÃO				
		Aerogel:formulação (massa)	Aerogel (% massa)	Aerogel (% volume)	H ₂ O:formulação (massa)	H ₂ O:pó total (massa)
ARGAMASSAS	I _α	1:1	50	~73	1,6	0,8
	I _β			~69		
	I _γ	1:1	50	~88	2	1
	I _{COM}	1:1	50	~89	3,2	1,6
	II _α	1:2	33	~57	1,2	0,8
	II _β			~52		
	III	-	-	-	1	1

Os aerogéis, em forma de monólito, são moídos em almofariz antes da sua incorporação na formulação ligante: o aerogel α em grãos de tamanhos não definidos; o aerogel β moído é peneirado utilizando uma série de peneiros com tamanhos de rede sucessivamente mais pequenos (de 2 mm a 63 μm), para separar as diferentes populações de grãos, e incorporado na formulação de acordo com a curva granulométrica apresentada na Figura 45; o aerogel γ em grãos de tamanhos não controláveis e uma grande parte em pó fino (Figura 46). O aerogel comercial é formado por grãos de tamanho e forma indefinidos, que durante a amassadura se desfazem em grãos mais pequenos e pó fino.

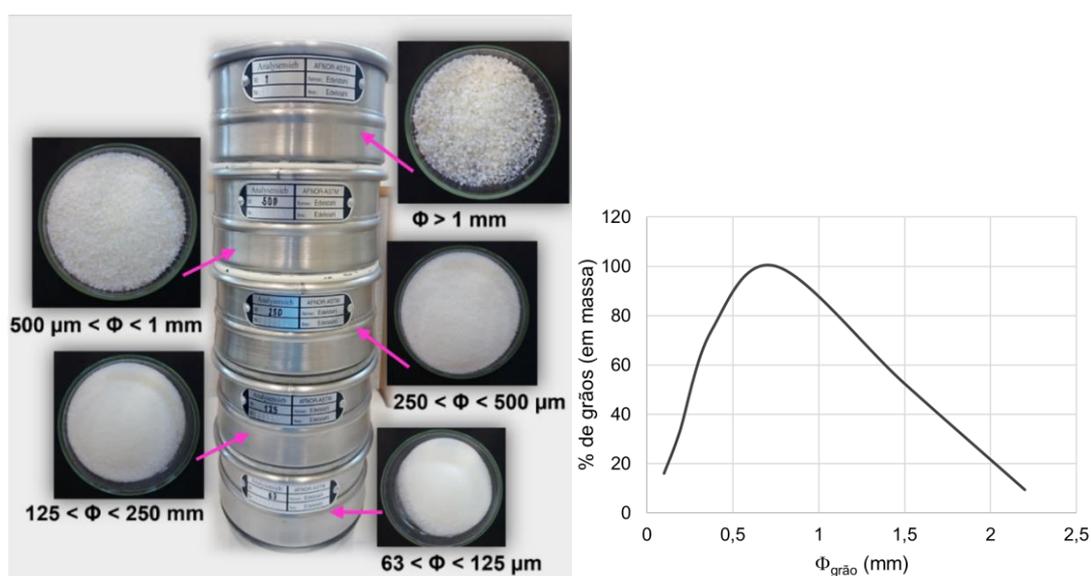


Figura 45. Série de peneiros utilizada para separar as diferentes populações de grãos do aerogel β e curva granulométrica de incorporação do aerogel β na formulação.



Figura 46. Moagem do aerogel γ e mistura do aerogel com a formulação em pó.

As argamassas foram produzidas seguindo sempre o mesmo método: misturou-se a formulação em pó com o aerogel e adicionou-se toda a água da amassadura ao recipiente da mistura. A proporção da água foi ajustada para cada amassadura, como indicado na Tabela 22, o que merece algumas considerações. A proporção da água necessária depende da fração de granulometria fina dos agregados, da sua hidrofobicidade, da matriz ligante e dos agentes orgânicos, como o éter de celulose. Uma vez que a formulação ligante é a mesma em todas as argamassas e a proporção de aerogel também, a proporção de água depende essencialmente das características do aerogel, nomeadamente hidrofobicidade e granulometria. Por exemplo, foi necessária uma quantidade muito elevada de água para se conseguir uma boa mistura com o aerogel comercial. Este, por ser muito frágil, desfaz-se em pedaços mais pequenos e pó fino à medida que se vai misturando. Ainda, como é muito hidrofóbico e leve, provoca uma nuvem de pó durante a mistura, o que leva a pôr em questão a quantidade efetiva de aerogel incorporada.

Todos os componentes foram misturados manualmente, sendo o tempo de mistura um parâmetro essencial: 1 minuto de mistura seguido de 30 segundos de repouso + 1 minuto de mistura seguido de 30 segundos de repouso + 1 minuto de mistura ^[297].

Após a mistura, cada argamassa foi colocada em dois tipos de moldes: cúbicos de 40 x 40 x 40 mm, para ensaios de resistência à compressão, e cilíndricos com 60 mm de diâmetro e 20 mm de espessura, para ensaios de condutibilidade térmica (Figura 47). Estes moldes foram adaptados para escala reduzida, tendo em consideração correlações com provetes de tamanho normalizado ^[298]. Foram produzidas 2 réplicas de cada amostra para cada ensaio.

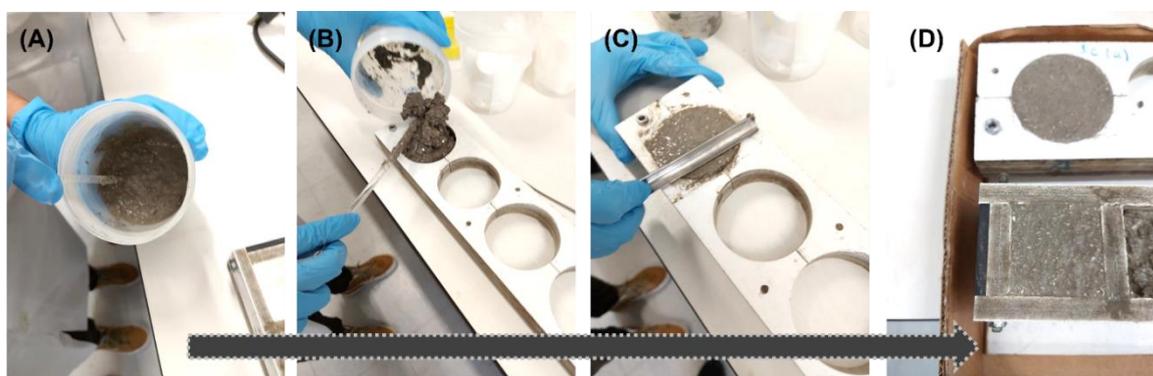


Figura 47. Processo de produção das argamassas: (A) mistura de formulação, aerogel e água, (B) e (C) argamassa colocada em moldes para ensaio de condutibilidade térmica, (D) argamassa em moldes para ensaio de condutibilidade térmica e resistência à compressão.

O processo de cura consistiu em revestir os moldes cheios com película de polietileno durante sete dias, para cura húmida, realizada numa câmara com condições controladas de temperatura e humidade relativa (20 ± 2 °C e 65 ± 5 %) (Figura 48); após este período, a película foi retirada. Os provetes foram desmoldados após 14 dias de cura e permaneceram na câmara até 28 dias após a produção, seguindo a norma EN 1015-11 ^[222].

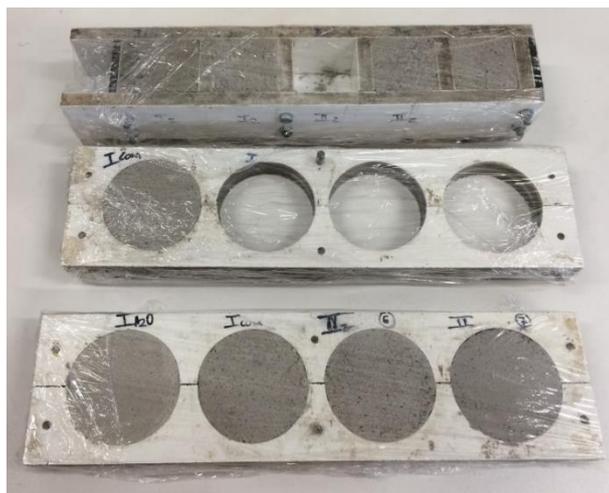


Figura 48. Provetes cúbicos de 40 × 40 × 40 mm e cilíndricos com 60 mm de diâmetro e 20 mm de espessura, revestidos com película de polietileno para cura húmida.

As argamassas produzidas foram caracterizadas no estado endurecido, após 28 dias de cura, em termos de estrutura molecular (por espectroscopia de infravermelho em reflectância difusa, DRIFT), morfologia (por microscopia eletrónica de varrimento, SEM), massa volúmica envelope, porosidade e estrutura de poros (isotérmicas de adsorção-desadsorção de N₂ a 77 K), condutibilidade térmica e resistência à compressão.

Para avaliar a condutibilidade térmica das argamassas no estado seco após 28 dias de cura, foi utilizado o ISOMET 2114 da *Applied Precision* [299]. Os detalhes da medição da condutibilidade térmica encontram-se no Anexo C.

Para os ensaios de resistência à compressão, seguiu-se a norma EN 1015-11 [222], utilizando um equipamento Form+Test (modelo 505/200/10 DM1), com célula de carga de 200 kN (a uma velocidade de travessão de 0,5 mm.min⁻¹), no Núcleo de Revestimentos e Isolantes do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC, Lisboa). Estes ensaios permitiram obter as curvas tensão-deformação das amostras e o valor máximo de resistência à compressão. O módulo de elasticidade foi calculado com base na região linear das curvas (Anexo D), correspondente ao regime de deformação elástica [300].

2. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS TÉRMICAS À BASE DE AEROGEL

2.1. Estrutura molecular, estrutura porosa e morfologia

Na Figura 49 são comparados os espectros das duas argamassas com incorporação do aerogel α em percentagens diferentes e da argamassa III. Os espectros das argamassas à base de aerogel são bastante diferentes do da argamassa de referência, porque predomina a estrutura molecular do aerogel híbrido, detetada pela presença das bandas características dos modos CH_3 (elongação antissimétrica, deformação simétrica, torção fora do plano a 2960, 1256, 846 cm^{-1} , respetivamente). A banda a 1091 cm^{-1} , atribuída a $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$, é mais estreita que a da argamassa de referência, que está desviada para menor número de ondas.

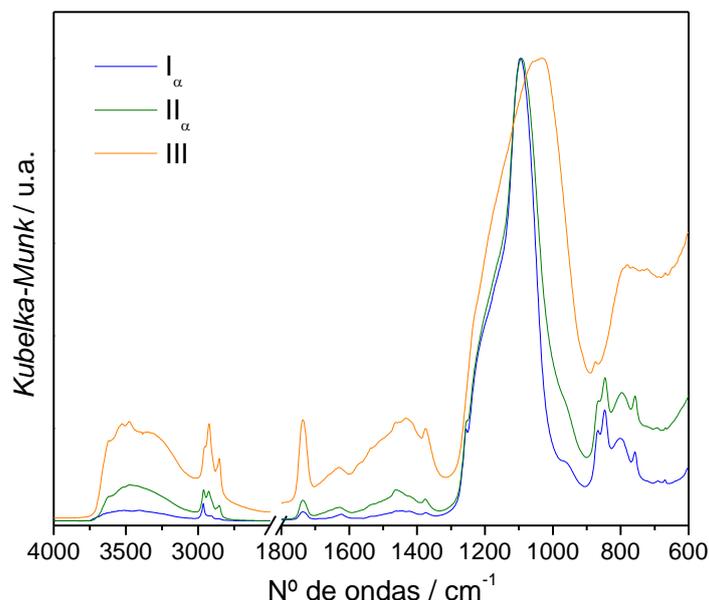


Figura 49. Espectros DRIFT das argamassas I_α , II_α e III normalizados ao máximo da banda de maior intensidade: $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ a $\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$.

A região espectral entre 3750 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} é dominada pela banda larga atribuída ao modo de elongação dos grupos $-\text{OH}$, e inclui contribuições de diferentes grupos hidroxilo da matriz ligante e água adsorvida, envolvidos numa variedade de ligações de hidrogénio. Tem maior intensidade relativa no caso da argamassa de referência (III) e da II_α , que contém metade da proporção em massa de aerogel. São também visíveis bandas relativas à hidratação da matriz ligante: o ombro a $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ pode estar relacionado com a formação de

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[301] (modo $(\nu_s \text{SiO}_4^-)$, a banda a 1736 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu \text{C}=\text{O}$, e a banda a 1465 cm^{-1} atribuída a grupos carbonato $(\nu_{as} \text{CO}_3^{2-})$ ^[302,303]. Estas são mais intensas no espectro da argamassa de referência. A maior hidrofobicidade das argamassas com aerogel confere-lhes uma maior estabilidade em ambientes húmidos o que, em teoria, poderá garantir uma maior velocidade de secagem e durabilidade ^[242].

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 das argamassas com aerogel são apresentadas na Figura 50. Para comparação, a figura contém também a isotérmica do aerogel incorporado e a isotérmica da argamassa III.

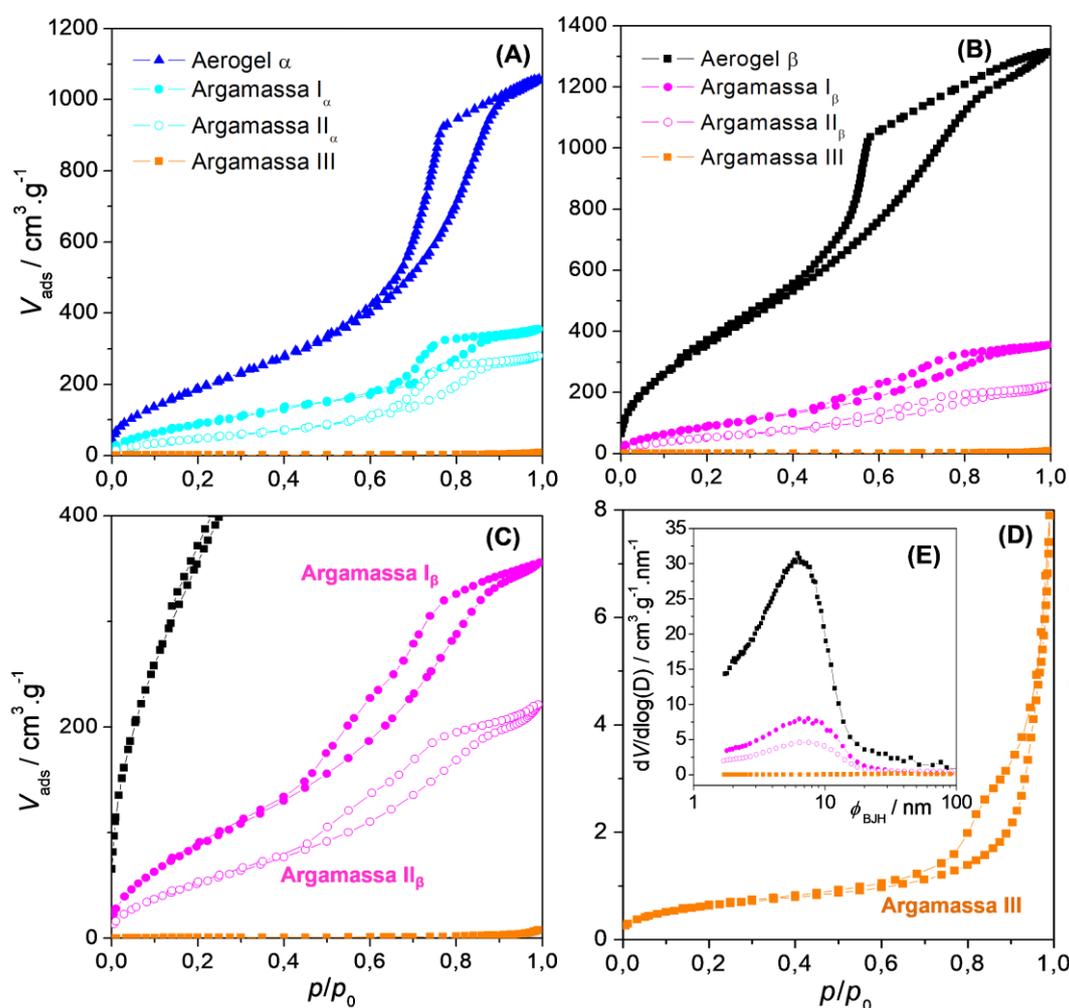


Figura 50. (A) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K da argamassa III, do aerogel α e das argamassas com este aerogel como agregado; (B) e (C) Isotérmicas de adsorção-desadsorção de N_2 a 77 K da argamassa III, do aerogel β e das argamassas com este aerogel como agregado; (D) Isotérmica da argamassa III; (E) Distribuição de tamanho de mesoporos da análise BJH ao ramo de adsorção argamassa III, do aerogel β e das argamassas com este aerogel como agregado.

A primeira evidência através da observação das isotérmicas é o volume total de poros das argamassas, drasticamente mais baixo que o do aerogel utilizado, mas ainda assim mais elevado que o da argamassa de referência. Esta isotérmica pode ser classificada como tipo II, embora com adsorção de nitrogénio muito baixa para pressões relativas abaixo do ponto de inflexão. É quase reversível, sendo necessária uma ampliação para se observar alguma histerese, sugerindo que a argamassa III é muito pouco porosa na gama dos mesoporos [5]. Esta observação é confirmada pela distribuição de tamanho de poros (Figura 50E).

As isotérmicas das argamassas com aerogel seguem o andamento da isotérmica do aerogel incorporado. Como os aerogéis são hidrofóbicos, não intervêm nas reações da matriz ligante e a sua estrutura porosa é preservada durante a mistura. As isotérmicas são do tipo II com ciclos de histerese H3, o que permite classificá-las como de tipo IIb, apresentando uma estrutura de poros maioritariamente aberta [136]. Assim, pode-se afirmar que a estrutura porosa das argamassas é determinada pela estrutura do aerogel. A isotérmica da argamassa com o aerogel β apresenta ainda a particularidade de ter duas etapas no ramo de desadsorção, o que pode dar maior informação acerca da estrutura dos poros: a primeira etapa refere-se à condensação capilar em mesoporos (p/p_0 entre 0,7 e 0,8) e a segunda a efeitos de bloqueio de poros (p/p_0 entre 0,5 e 0,6). Este comportamento é consistente com uma estrutura que compreende tanto mesoporos abertos, provenientes do aerogel, como fechados [304], dificilmente acessíveis, formados durante a amassadura e/ou cura.

A estrutura porosa da argamassa reflete-se na porosidade total, na área superficial específica e em propriedades finais como a massa volúmica. As massas volúmicas envelope, os resultados da análise das isotérmicas de N₂ pela equação de BET [256], e o diâmetro médio de poros estimado pelo método BJH [257] ao ramo de adsorção encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23. Massa volúmica envelope, área superficial específica, volume total de poros no ponto $p/p_0=0,98$ e diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH no ramo de adsorção das argamassas térmicas produzidas.

Argamassa	ρ_e (kg.m ⁻³)	S_{BET} (g.m ⁻²)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	Φ_{BJH} (nm)
III	349	2	0,01	22,6
I _α	375	291	0,51	6,7
II _α	399	197	0,43	6,9
I _β	402	369	0,55	5,2
II _β	408	218	0,34	5,3
I _γ	553	-	-	-
I _{COM}	188	281	1,24	16,2

Todas as argamassas produzidas são leves, de acordo com a norma EN 998-1 ($\rho \leq 1300$ kg.m⁻³). A incorporação de aerogéis híbridos é responsável por um aumento considerável do volume total de poros relativamente à formulação, com diminuição do tamanho médio de poro, do que resulta um aumento significativo da área superficial específica. No entanto, o volume de poros da argamassa com o aerogel comercial (I_{COM}) é muito superior ao das restantes argamassas, sugerindo a presença de uma população maior de macroporos pequenos. Isto pode ter sido induzido à formulação pelo próprio aerogel, mas também pode ser atribuído à razão água:formulação ligante elevada utilizada nesta argamassa [305].

É necessário analisar com precaução a distribuição de tamanho de mesoporos estimada pelo algoritmo de BJH ao ramo de adsorção das isotérmicas das argamassas, já que este assume que os mesoporos são cilíndricos [257]. As argamassas apresentam distribuições de tamanhos de mesoporos largas, centradas à volta do diâmetro médio de mesoporos do aerogel correspondente (Figura 50E).

Devido à estrutura de poros maioritariamente fechada e macroporosa (proveniente da perlite expandida e aerogel γ , respetivamente), a microestrutura da argamassa I_γ foi estudada por microscopia eletrónica de varrimento (imagens de SEM apresentadas na Figura 51), numa escala que fornece informação mais significativa. As imagens de SEM mostram uma boa mistura e ligação entre todos os constituintes da argamassa.

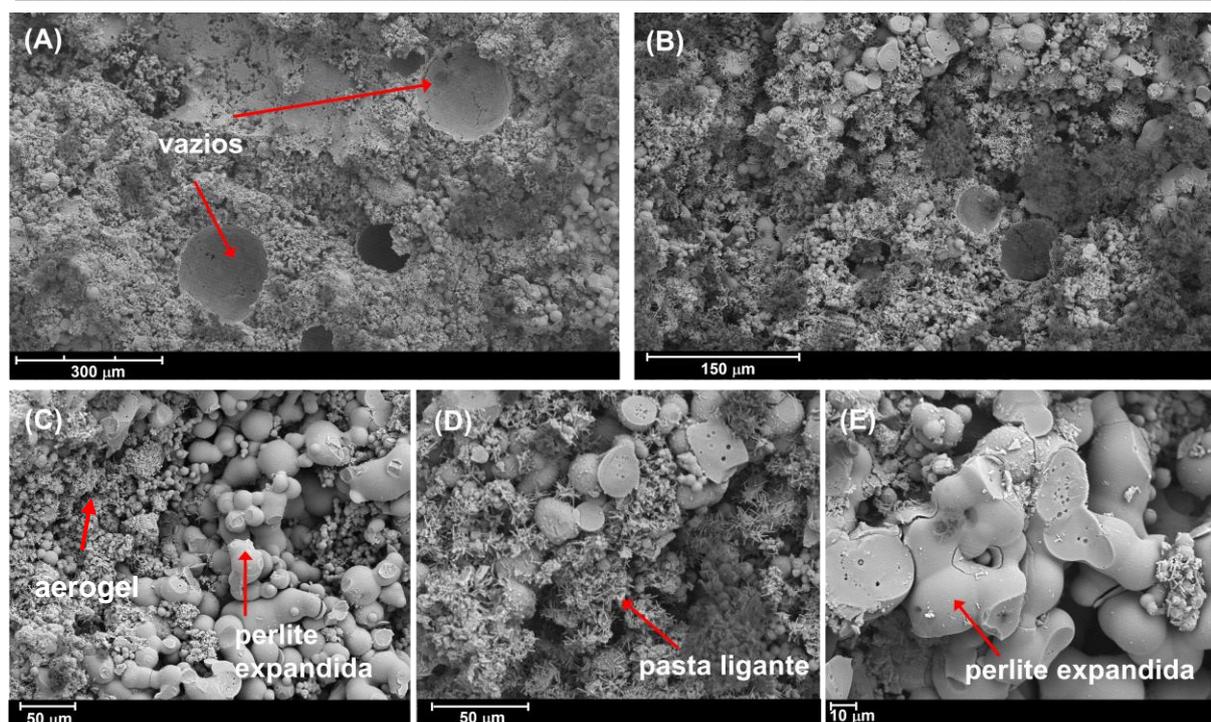


Figura 51. Microestrutura da argamassa I_7 por SEM: ampliações em zonas de matriz ligante e perlite.

A estrutura desta argamassa com perlite expandida e aerogel híbrido de sílica pode ser descrita como sendo constituída por partículas esféricas e aglomerados arredondados organizados numa microestrutura mais fechada, com a presença de grandes vazios (Figura 51A). A presença de aditivos, como o éter de celulose, tem efeito tensioativo capaz de gerar poros de dimensões consideráveis [232,247]. Como a perlite é composta por partículas finas, é comum admitir-se a hipótese de ocorrência de aglomeração durante a preparação e mistura das amostras [289].

As imagens presentes na Figura 52 mostram que o aerogel incorporado é estável durante a hidratação da matriz ligante, sendo visíveis zonas de interface aerogel-pasta ligante sem criação de fendas (Figura 52A). De facto, são bem visíveis macroporos entre partículas secundárias muito grandes e bem definidas (efeito do MTMS na estrutura do aerogel [285]) e agregados destas (Figura 52C e Figura 52D)

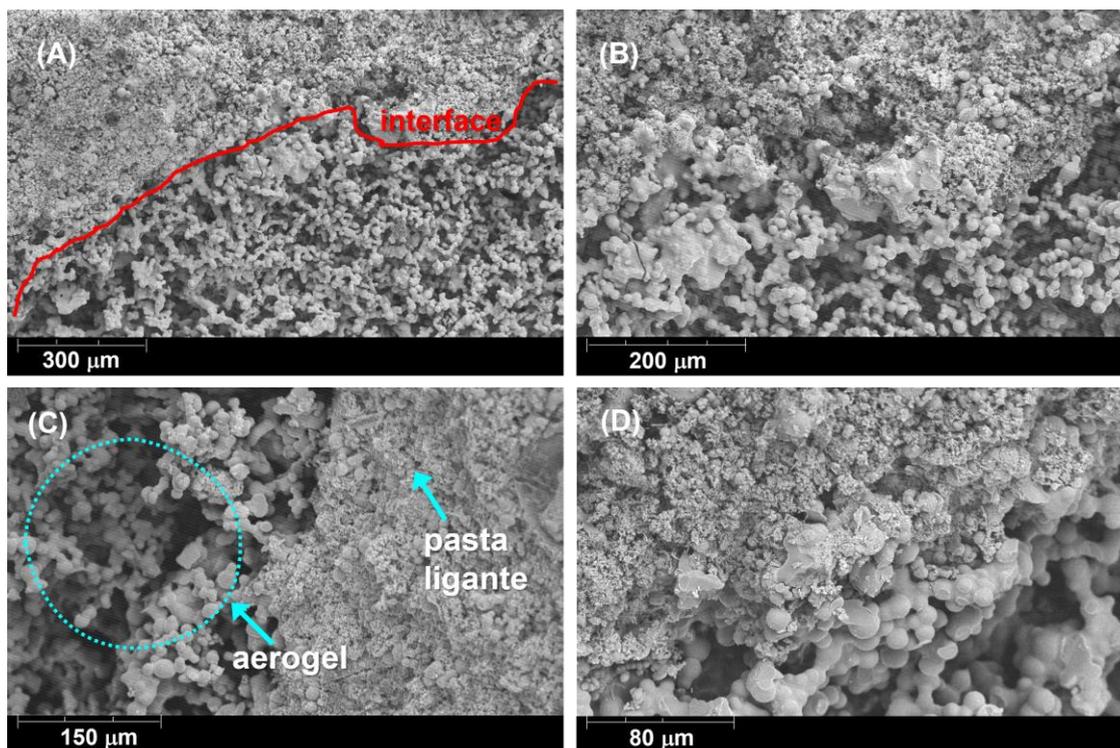


Figura 52. Microestrutura da argamassa I₇ por SEM: ampliações em zonas de interface entre matriz ligante e aerogel.

Em resumo, as modificações significativas introduzidas na porosidade total das argamassas devem-se à estrutura porosa única dos aerogéis híbridos de sílica. De um modo geral, a distribuição de poros/formação de estrutura da argamassa é função da distribuição de partículas, da sua porosidade interna e da geração de poros devido à presença de tensoactivos e, até certo ponto, da percentagem de água utilizada na amassadura.

2.2. Desempenho térmico e mecânico

O desempenho térmico e mecânico das argamassas à base de aerogel foi avaliado pelas medições de condutibilidade térmica e análise das curvas de tensão-deformação provenientes do ensaio de resistência à compressão aos 28 dias. Os parâmetros analisados encontram-se na Tabela 24. Os valores de $\lambda_{23^{\circ}\text{C},\text{seco}}$ indicados resultam da média das leituras realizadas para os dois provetes.

A argamassa de referência é, por si só, uma argamassa térmica ($\lambda \sim 0,0675 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) com resistência aceitável para aplicação em exterior ($R_c \sim 1,58 \text{ MPa}$). Tanto a argamassa de referência como todas as argamassas à base de aerogel produzidas podem ser classificadas como T1 ($\lambda \leq 0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) segundo a norma EN 998-1 [217].

De um modo geral, observa-se que a incorporação dos aerogéis desenvolvidos neste trabalho, em percentagens ligeiramente abaixo das consideradas na literatura [242,243], conduz a valores de massa volúmica superiores à da argamassa III, mas também a valores de condutibilidade térmica mais baixos, evidenciando a contribuição da estrutura mesoporosa dos aerogéis na avaliação desta propriedade. Simultaneamente, não se verifica prejuízo crítico no desempenho mecânico (Tabela 24). Excetua-se a argamassa produzida com aerogel comercial, cuja baixa resistência mecânica ($R_c \sim 0,16 \text{ MPa}$) seria impeditiva de uma utilização no exterior sem camada adicional de proteção.

Tabela 24. Massa volúmica envelope, condutibilidade térmica a 23°C e corrigida para 10°C em estado seco, resistência à compressão e módulo de elasticidade das argamassas estudadas.

Argamassas	ρ_e (kg.m^{-3})	$\lambda_{23^\circ\text{C,seco}}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\lambda_{10^\circ\text{C,seco}}^{(a)}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$R_c^{(b)}$ (MPa)	$E_{\text{mod}}^{(c)}$ (MPa)
III	349	0,0702	0,0675	1,58	105,6
I $_{\alpha}$	375	0,0569	0,0547	0,65	24,4
II $_{\alpha}$	399	0,0630	0,0606	1,12	42,3
I $_{\beta}$	402	0,0584	0,0562	1,07	42,4
II $_{\beta}$	408	0,0635	0,0611	1,41	100,0
I $_{\gamma}$	553	0,0674	0,0648	1,42	54,0
I _{COM}	188	0,0530	0,0509	0,16	4,29 ^(d)

(a) Valor corrigido para 10°C, segundo a ISO 10456 [306] (Anexo C).

(b) Valor de $\sigma_{\text{máx}}$ da curva tensão-deformação (Figura 53)

(c) Declive da curva tensão-deformação na região de deformação elástica (região linear entre $0,2 < \sigma < 0,4$).

(d) Declive da curva tensão-deformação na região de deformação elástica (região linear entre $0,04 < \sigma < 0,08$).

Os aerogéis α e β conduzem a argamassas com condutibilidades térmicas muito idênticas ($0,0547$ e $0,0562 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para as argamassas I $_{\alpha}$ e I $_{\beta}$, respetivamente): embora o aerogel α seja mais leve, o aerogel β apresenta um maior volume de poros de dimensões mais pequenas, prevalecendo sobre a massa volúmica (já era visível no valor de λ dos aerogéis).

A incorporação do aerogel γ é responsável por valores de condutibilidade térmica um pouco superiores ($0,0648 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a argamassa I_γ). Isto deve-se à maior compactidade da argamassa (que leva ao aumento da componente λ_s) e à sua macroporosidade (que leva ao aumento da componente λ_G). Esta última depende da macroporosidade do aerogel incorporado, mas também dos efeitos tensioativos mencionados anteriormente. Apesar de o aerogel γ ser o menos denso, a sua fina granulometria leva a um aumento de massa volúmica da argamassa durante a amassadura.

Os valores da resistência à compressão correspondem ao máximo das curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 53 e variam da seguinte forma: $R_c(I_{COM}) < R_c(I_\alpha) < R_c(I_\beta) < R_c(I_\gamma)$.

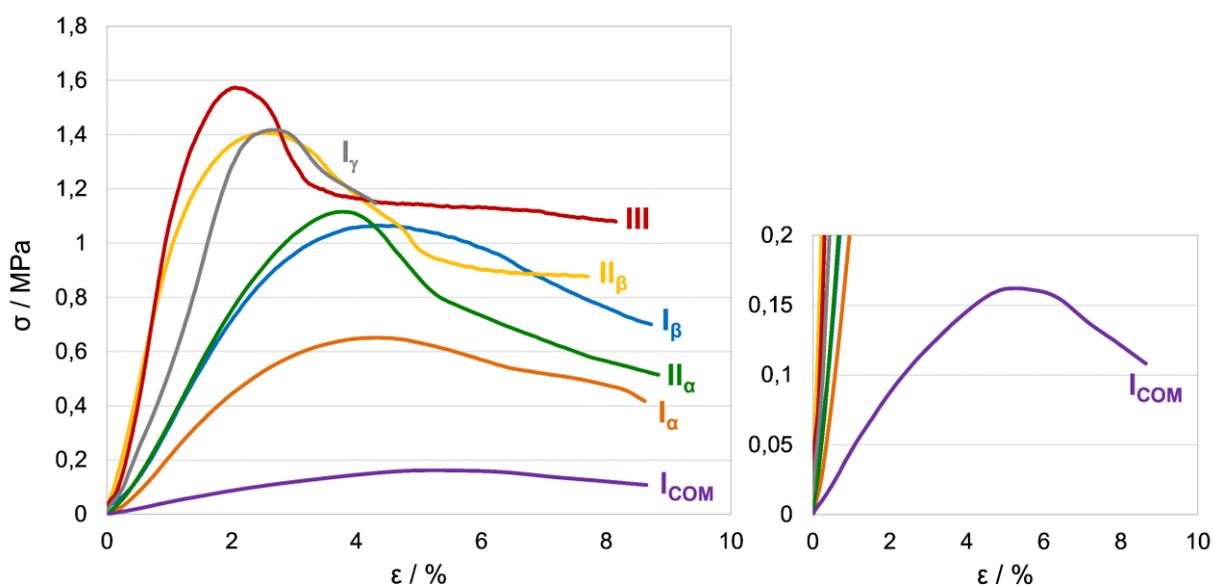


Figura 53. Curvas tensão-deformação obtidas no ensaio de resistência à compressão aos 28 dias das argamassas produzidas.

A resistência mecânica é função da porosidade da argamassa, mas também das ligações formadas entre componentes (por exemplo, a presença de polímero pode aumentar as resistências mesmo que a porosidade seja maior). Sendo a proporção em massa de

aerogel:formulação de 1:1, é admissível que a resistência do próprio aerogel tenha um papel importante no comportamento mecânico das argamassas.

A baixa resistência da argamassa com aerogel comercial como agregado ($R_c \sim 0,16$ MPa), pode ser explicada pelo elevado volume total de poros (baixa massa volúmica) da argamassa e pela fragilidade deste aerogel. As argamassas com incorporação dos aerogéis subcríticos desenvolvidos neste trabalho apresentam resistências à compressão muito superiores, enquadrando-se na categoria CSI ($R_c \geq 0,4$ MPa) da norma EN 998-1 [217]. De entre as três argamassas com a mesma percentagem de aerogel em massa (50 %), a I_α é a que apresenta o valor de resistência mais baixo ($R_c \sim 0,65$ MPa), devido à fragilidade do aerogel e à falta de controlo da sua granulometria: grânulos maiores poderão estar na origem de argamassa mais fracas devido a menores superfícies de interação matriz-agregado. A maior resistência do aerogel β associada ao controlo da granulometria origina uma argamassa I_β mais resistente ($R_c \sim 1,07$ MPa). A argamassa I_γ apresenta um valor de resistência à compressão ainda mais elevado ($R_c \sim 1,42$ MPa), provocada por uma mistura mais compacta devida à granulometria fina do aerogel e à sua rede polimérica híbrida. O valor de R_c diminui com a percentagem de aerogel incorporado (R_c (argamassas II) $>$ R_c (argamassas I)).

As formas das curvas tensão-deformação estão intimamente associadas ao mecanismo interno de microfissuração [307]. Estas curvas, obtidas em ensaios de resistência à compressão (Figura 53), exibem inicialmente regiões lineares, correspondentes a um regime elástico. Os valores dos módulos de elasticidade das argamassas incluídos na Tabela 24 mostram que a de referência (III) é a menos deformável elasticamente. Em termos de aplicabilidade, é conveniente baixar o módulo de Young, o que se consegue através da incorporação dos aerogéis. As curvas tensão-deformação perdem a linearidade à medida que a tensão aplicada se aproxima do valor máximo de tensão ($\sigma_{m\acute{a}x}$), o que corresponde ao desenvolvimento de micro e macro fissuras. O ramo descendente está associado à extensão das fissuras existentes nos provetes [308].

Para a argamassa III, o declive no ramo descendente é muito acentuado. No entanto, com a incorporação dos aerogéis, principalmente em maior percentagem (argamassas I), as curvas são mais extensas: a rotura sob compressão é mais gradual e com maior deformação, ou seja, mais dúctil. Um comportamento semelhante é observado em argamassas cimentícias com incorporação de plásticos como agregados [307,309,310].

O declive correspondente ao regime elástico segue, em geral, a mesma tendência do valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$. Contudo, a argamassa I $_{\gamma}$, que possui um valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ semelhante à I $_{\beta}$ (1,42 vs 1,41 MPa) apresenta um declive muito inferior (54 vs 100 MPa). De facto, o aerogel γ é mais deformável devido à rede polimérica híbrida e, quando incorporado na formulação, dá origem a uma argamassa com maior capacidade de deformação elástica.

A Figura 54 mostra a tipologia de rotura dos provetes das argamassas I $_{\alpha}$ e I $_{\beta}$ após o ensaio de resistência à compressão. As fissuras iniciais desenvolvem-se nas superfícies carregadas (na parte superior ou inferior das amostras). Com o aumento da carga aplicada, as fendas propagam-se verticalmente ao longo das extremidades dos provetes, até à fratura. Os provetes da argamassa I $_{\beta}$ exibem fendas de larguras relativamente mais pequenas que as da argamassa I $_{\alpha}$, consistentes com a sua maior resistência.

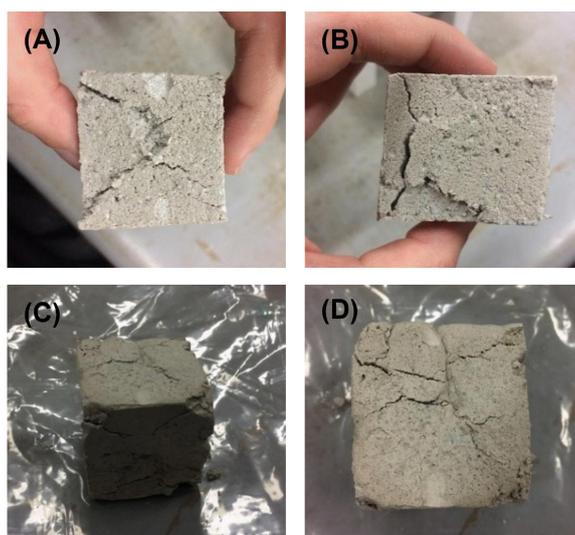


Figura 54. Provetes de argamassas após ensaio de resistência à compressão: (A) e (B) I $_{\alpha}$; (C) e (D) I $_{\beta}$.

Recorrendo a estudos recentes mencionados na Tabela 6 do Capítulo II ^[241-246], é notória a grande diferença entre as resistências mecânicas alcançadas com os aerogéis desenvolvidos neste trabalho e as de argamassas superisolantes com aerogéis de sílica em percentagens semelhantes (em volume). Além disso, são poucos os trabalhos que fazem referência ao valor da resistência mecânica. Excetua-se Pedroso *et al.* ^[241], cuja argamassa apresenta um excelente valor de λ ($\sim 0,029 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mas exibe valores de resistência à compressão muito baixos ($\sim 0,23 \text{ MPa}$), para uma proporção de aerogel comercial de $\sim 37\%$ (em massa) ou 90% (em volume).

3. CONCLUSÕES

As argamassas com incorporação dos aerogéis desenvolvidos neste trabalho apresentam desempenho térmico melhorado (classe T1, $\lambda \leq 0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e cumprem largamente os requisitos mínimos para a resistência à compressão, enquadrando-se na categoria CSI ($R_c \geq 0,4 \text{ MPa}$) da norma EN 998-1. Tal é bem patente na correlação entre a condutibilidade térmica e a resistência mecânica das argamassas produzidas com aerogel na proporção aerogel:formulação em pó de 1:1 (em massa), apresentada na Figura 55.

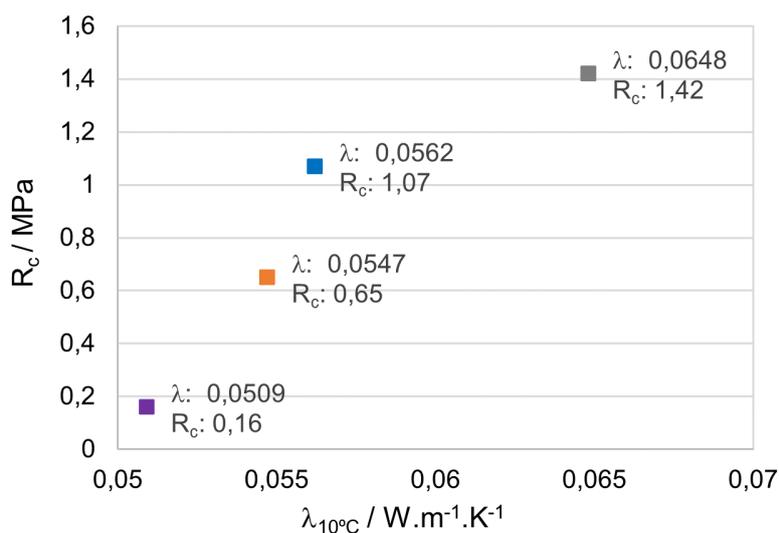


Figura 55. Balanço condutibilidade térmica/resistência mecânica das argamassas: ■ I_{com}; ■ I_α; ■ I_β; ■ I_γ.

A argamassa com o aerogel comercial supercrítico (I_{COM}) apesar de apresentar uma condutibilidade térmica mais baixa, possui uma resistência mecânica insuficiente para aplicação em parede sem proteção adicional.

A solução I_{β} apresenta o melhor balanço condutibilidade térmica baixa/resistência mecânica aceitável, demonstrando a vantagem de se utilizar um aerogel híbrido subcrítico em vez de um comercial supercrítico. O aerogel β possui excelente resistência mecânica, e pode ser utilizado com uma curva granulométrica conhecida, como qualquer agregado tradicional; isto permite uma boa distribuição dos grãos no seio da matriz ligante. Como consequência, confere maior resistência mecânica à argamassa, mantendo a estrutura mesoporosa, que é a chave para melhorar o desempenho térmico da mesma.

A argamassa I_{γ} , apesar de apresentar um valor de condutibilidade térmica superior, possui a resistência mecânica mais elevada. É uma argamassa interessante do ponto de vista económico e ambiental, uma vez que a síntese do aerogel γ é a menos dispendiosa e a etapa de sililação pode ser evitada.

Conclui-se ainda que as argamassas com estes aerogéis como agregados apresentam capacidade de deformabilidade superior, e, portanto, têm menor propensão a fissurar. Consegue-se aperfeiçoar o seu comportamento dúctil por incorporação de aerogéis sintetizados para o efeito. A hidrofobicidade controlada induzida pelos aerogéis permite uma boa trabalhabilidade durante a amassadura e garante a estabilidade da argamassa em ambientes húmidos.

CONCLUSÕES

Com o presente trabalho procurou-se contribuir para o conhecimento da utilização de aerogéis de sílica como agregados em argamassas de revestimento para isolamento térmico de edifícios. Questionou-se de que forma as propriedades-chave dos aerogéis de sílica podem influenciar o desempenho final da argamassa e se existirá uma propriedade preponderante para a sua função. O trabalho realizado consistiu no desenvolvimento e caracterização de aerogéis híbridos à base de sílica, desenhados intencionalmente, destinados à incorporação como agregados numa formulação ligante otimizada pela *Saint-Gobain Weber*.

Foram desenvolvidas três sínteses de aerogéis híbridos à base de sílica por um processo sol-gel a dois passos, com secagem subcrítica. Cada uma das sínteses originou uma variedade de materiais com um conjunto amplo de propriedades. Destacam-se a superhidrofobicidade do aerogel α desenvolvido na síntese 1, a área superficial muito elevada e boa resistência mecânica do aerogel β desenvolvido na síntese 2, que possibilita um controlo granulométrico, e a massa volúmica muito baixa e estrutura de poros diferenciada do aerogel γ desenvolvido na síntese 3, que foi concebida para ter menor impacte ambiental e económico.

Os aerogéis desenvolvidos pela síntese 1 são transparentes, utilizam quantidades mínimas do modificador orgânico hexametildissilazano, e podem variar desde xerogéis densos e vítreos a aerogéis superhidrofóbicos. O papel do hexametildissilazano nesta síntese foi otimizado e verificou-se que: quando este atua apenas como co-precursor, obtêm-se xerogéis muito densos e hidrofílicos com elevadas áreas superficiais específicas; quando este atua como modificador pós-síntese, são obtidos aerogéis superhidrofóbicos; e quando utilizado em ambos os papéis retira-se vantagem do melhor de cada função e obtêm-se aerogéis superhidrofóbicos com áreas superficiais específicas elevadas. Verificou-se ainda que, para

otimizar o binómio baixa massa volúmica/superhidrofobicidade destes aerogéis não são necessárias elevadas concentrações de hexametildissilazano nem períodos de envelhecimento longos, o que é conveniente do ponto de vista ambiental e industrial. Deste conjunto de materiais foi selecionado o aerogel α , que corresponde a um bom compromisso entre superhidrofobicidade ($\theta \sim 154^\circ$) e baixa quantidade de co-precursor orgânico.

Na síntese 2 foram utilizados como co-precusores tetraetoxissilano e dimetildietoxissilano, com modificação superficial do alcolgel com hexametildissilazano durante o envelhecimento. Sintetizaram-se monólitos muito hidrofóbicos, com áreas superficiais específicas elevadas e suficientemente fortes para serem moídos e peneirados em várias gamas de tamanhos de grãos. A razão molar dimetildietoxissilano:tetraetoxissilano, a razão molar água:total de precursores e um segundo período de envelhecimento numa solução de hexametildissilazano em 2-propanol ditam as propriedades finais dos monólitos secos. Foi selecionado o aerogel β , que corresponde a um bom compromisso entre área superficial muito elevada ($1496 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e mínima quantidade de co-precursor orgânico.

Na síntese 3 desenvolveram-se aerogéis híbridos de sílica de baixo custo, por um processo passível de sofrer *scale-up*, através da utilização de uma solução aquosa de silicato de sódio e metiltrimetoxissilano como co-precusores em diferentes proporções. Os aerogéis híbridos apresentam morfologia e propriedades muito distintas dos anteriores: muito leves, com estrutura essencialmente macroporosa e, como tal, com áreas superficiais baixas, sendo comparados a espumas de sílica porosas e abertas. A dispensa de modificação superficial permitiu reduzir ainda mais o custo destes aerogéis. Dentre eles, o aerogel γ corresponde a um bom compromisso entre baixa massa volúmica ($139 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e baixa quantidade de co-precursor orgânico.

As argamassas produzidas com incorporação dos aerogéis α , β e γ (razão em massa aerogel:formulação em pó de 1:1) apresentam desempenho térmico melhorado (classe T1,

$\lambda \leq 0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e cumprem largamente os requisitos para a resistência à compressão, enquadrando-se na categoria CSI ($R_c \geq 0,4 \text{ MPa}$) da norma EN 998-1.

Cada um dos aerogéis desenvolvidos tem vantagens e desvantagens nas propriedades que induz sobre a argamassa final. Entre as várias soluções alcançadas é necessário encontrar um balanço das propriedades do aerogel a utilizar como agregado para conseguir um compromisso entre as propriedades térmicas e mecânicas das argamassas finais:

- **Balanço massa volúmica/hidrofobicidade:** a superhidrofobicidade ($\theta \sim 155^\circ$) e baixa massa volúmica (120 kg.m^{-3}) do aerogel comercial (COM) originam argamassas térmicas ($\lambda \sim 0,0509 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e fracas ($R_c \sim 0,16 \text{ MPa}$); a superhidrofobicidade ($\theta \sim 154^\circ$) e massa volúmica superior (370 kg.m^{-3}) do aerogel α produzem argamassas térmicas com valor de λ semelhante ($0,0547 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) mas mais resistentes ($R_c \sim 0,65 \text{ MPa}$). Assim, a hidrofobicidade do aerogel mostrou ser um parâmetro essencial na mistura da argamassa, mas precisa ser acompanhada por um valor maior de massa volúmica que permita obter uma boa resistência mecânica da argamassa.
- **Balanço massa volúmica/área superficial específica:** a massa volúmica elevada do aerogel β (460 kg.m^{-3}) faz com que este seja resistente à moagem sem libertação de poeiras, e à subsequente peneiração, de modo a ser utilizado de acordo com uma curva granulométrica, conferindo uma maior resistência à argamassa ($R_c \sim 1,07 \text{ MPa}$). A área superficial específica muito elevada deste aerogel ($1496 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) permite manter a sua baixa condutibilidade térmica ($0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) quando moído, de forma a não prejudicar a condutibilidade térmica da argamassa ($0,0562 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Assim, o controlo da granulometria do aerogel mostrou ser um parâmetro essencial para determinar a resistência mecânica da argamassa e para isso o aerogel tem que ser um pouco mais denso; por outro lado, para manter a condutibilidade térmica baixa é fundamental que apresente uma estrutura mesoporosa com elevada área superficial específica.

- **Balanço massa volúmica/condutibilidade térmica:** a estrutura muito leve (139 kg.m^{-3}), essencialmente macroporosa e, como tal, com área superficial baixa do aerogel γ ($396 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) faz com que este apresente um valor de λ superior ($0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ao dos outros aerogéis desenvolvidos. Este conduz a uma argamassa mais densa (553 kg.m^{-3}) com um valor de condutibilidade térmica superior ($0,0648 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mas com resistência mecânica elevada ($R_c \sim 1,42 \text{ MPa}$). De massa volúmica semelhante (120 kg.m^{-3}), mas com estrutura mesoporosa ($698 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) o aerogel COM origina argamassas mais leves (188 kg.m^{-3}) e mais isolantes ($\lambda = 0,0509 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mas muito mais fracas do ponto de vista mecânico ($R_c \sim 0,16 \text{ MPa}$). A argamassa I_γ (1:1 em massa de aerogel e formulação ligante) deve a sua resistência à compactidade da argamassa. Quando incorporados, ambos os aerogéis γ e COM permanecem na sua maioria em forma de pó. Contudo, o aerogel γ é menos hidrofóbico, necessitando de menor quantidade de água para a amassadura, e tem um comportamento mais deformável que o frágil aerogel COM. Estas duas características conduzem a uma argamassa mais compacta.

Este balanço de propriedades mostrou ser fundamental para a aplicação de aerogéis híbridos de sílica como agregados em argamassas de revestimento com desempenho melhorado.

A argamassa que apresenta o melhor balanço condutibilidade térmica baixa/resistência mecânica aceitável para aplicação ($0,0562 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} / 1,07 \text{ MPa}$) é a I_β (1:1 em massa de aerogel β e formulação ligante) e a mais interessante do ponto de vista económico e ambiental é a I_γ .

Efetivamente, as argamassas desenvolvidas neste trabalho são térmicas, mas não são superisolantes. Contudo, compensam pelas propriedades mecânicas, que permitem a sua aplicação em revestimentos exteriores numa única camada, prescindindo de camadas de proteção. Apresentam ainda vantagens relativamente à argamassa com o aerogel comercial

supercritico, que, apesar da quantidade elevada de aerogel (~89% em volume), não consegue ser superisolante ($\lambda = 0,0530 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e é mecanicamente muito fraca ($R_c \sim 0,16 \text{ MPa}$). Exibem potencial para melhoramento da condutibilidade térmica por aumento da quantidade de aerogel incorporado, com pouco prejuízo da resistência mecânica das mesmas.

Como conclusão final, saliente-se que a formulação ligante concebida pela *Saint-Gobain Weber* é já excelente, uma vez que, sem outros agregados leves, resulta numa argamassa de referência (argamassa III) cujas propriedades são difíceis de melhorar ($\lambda = 0,0675 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $R_c \sim 1,58 \text{ MPa}$). O papel dos aerogéis desenvolvidos foi o de baixar a condutibilidade térmica da argamassa resultante, sem prejuízo significativo da resistência mecânica, o que os aerogéis comerciais não conseguem. É importante referir que em nenhum outro estudo foram desenvolvidos aerogéis propositadamente para atuarem como agregados nas propriedades mecânicas e térmicas das argamassas, e todos os aerogéis comerciais são utilizados na forma de grãos, muito frágeis.

PERSPETIVAS FUTURAS

Embora as argamassas desenvolvidas com a incorporação dos aerogéis α , β e γ (com a razão em massa de aerogel:formulação em pó de 1:1) correspondam aos objetivos em termos de desempenho térmico melhorado e propriedades mecânicas, será conveniente caracterizá-las quanto à capilaridade e permeabilidade ao vapor, para completar a caracterização constante da norma EN 998-1. Será também interessante realizar testes de reação ao fogo, uma vez que estas têm potencial para um comportamento melhorado conferido pelo agregado aerogel de sílica. Finalmente, seria muito vantajoso realizar a aplicação das argamassas em parede, para ensaios de durabilidade. São teoricamente promissoras, graças à hidrofobicidade controlada que lhes é conferida pelo agregado, comprovada pelos espectros de infravermelho.

As propriedades e o preço do aerogel γ tornam-no o mais apelativo numa perspetiva industrial. Já que o seu custo se deve quase exclusivamente ao do precursor orgânico metiltrimetoxissilano, seria interessante explorar esta síntese (síntese 3) com menor quantidade deste precursor (por exemplo, utilizando uma razão molar MTMS:SS entre 2 e 5).

O caminho para a obtenção de argamassas verdadeiramente superisolantes passa por testar a incorporação de percentagens de aerogel um pouco superiores a 50% (em massa), sem prejuízo do comportamento mecânico. Existe margem para tal, uma vez que as argamassas com aerogel existentes no mercado e em trabalhos recentes de investigação excedem este valor de incorporação.

O mundo fascinante do desenvolvimento de aerogéis e de materiais à base de aerogel encontra-se em plena ascensão. O impacto destes materiais na sociedade e, conseqüentemente, na economia tornar-se-á cada vez mais perceptível nos próximos anos. Pode-se concluir, sem dúvida, que os aerogéis de sílica continuarão a conquistar posição no mercado do isolamento térmico. No entanto, para fazê-lo de forma mais eficaz, são necessárias tecnologias de produção avançadas e totalmente integradas. O sucesso passa por muito trabalho laboratorial quase invisível, mas indispensável, e por uma forte interligação investigação-indústria.

ADSORÇÃO, ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

1. ADSORÇÃO FÍSICA

1.1. Aspectos gerais

O termo “adsorção” é universalmente entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes na interface entre duas fases: no presente contexto, uma dessas fases é necessariamente um sólido e a outra um gás. A adsorção física é um fenómeno superficial, em que as moléculas do gás (adsorvido) são retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças intermoleculares (de *Van der Waals* e/ou pontes de hidrogénio), formando uma única camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas ^[5,311]. Desde que não exista ligação química, o processo é sempre chamado de adsorção física.

Uma isotérmica de adsorção em fase gasosa traduz a relação de equilíbrio, a temperatura constante, entre o volume de gás adsorvido por unidade de massa de sólido (V_{ads}) e a sua pressão relativa (p/p_0 , onde p é a pressão do gás em equilíbrio com o sólido e p_0 a sua pressão de vapor à temperatura da experiência) ^[5]:

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad \text{Eq. A.1}$$

Em contrapartida, “desadsorção” refere-se ao processo inverso da acumulação de moléculas na interface gás-sólido, ou seja, à diminuição da quantidade adsorvida. Um ciclo de histerese surge quando as curvas que traduzem a adsorção e a desadsorção não coincidem, como discutido posteriormente.

Em 1985, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) publicou uma classificação de isotérmicas de adsorção, utilizada desde então, e propôs classificar os poros em função da sua largura interna ^[5]. A largura dos poros é definida como o seu diâmetro (para poros cilíndricos ou esféricos) ou como a distância entre paredes opostas (para poros “tipo

fenda”). Assim, são definidos como microporos os poros de largura interna inferior a 2 nm, mesoporos os poros de largura interna entre 2 e 50 nm e macroporos os poros de largura interna superior a 50 nm. Na gama dos microporos o intervalo pode ser subdividido em: inferior a ~0,7 nm (ultramicroporo) e entre 0,7 e 2 nm (supermicroporo).

As técnicas de adsorção de gases permitem, naturalmente, determinar apenas o volume de poros abertos. A porosidade fechada não pode ser calculada, mas pode ser estimada se se souber a massa volúmica real do material. A porosidade é definida como a razão entre o volume de poros e vazios e o volume ocupado pelo sólido. Nem sempre é fácil distinguir entre porosidade e rugosidade, pelo que uma definição simples consiste em considerar um sólido como sendo poroso se as irregularidades da superfície forem mais profundas do que largas [312].

A quantidade de gás adsorvido em função da pressão (ou pressão relativa p/p_0) pode ser medida por métodos volumétricos, métodos gravimétricos, calorimetria, assim como por uma combinação de técnicas [313,314,315]. No entanto, os métodos mais utilizados são os volumétricos (manométricos) e gravimétricos [313]: o método gravimétrico envolve a medição da assimilação do gás pelo adsorvente (por determinação direta do aumento de massa) para o estudo da adsorção de gases à temperatura ambiente; o método volumétrico baseia-se na medição da quantidade de gás removido da fase gasosa a baixas temperaturas (geralmente à temperatura de ebulição do adsorvido).

Nitrogénio (a 77 K) é considerado o gás padrão para a determinação da área superficial e análise de tamanho de poros por adsorção de gases [5,316], não só devido ao acesso a equipamento comercial e a *software* fáceis de utilizar como ao facto de se conseguir nitrogénio líquido a baixo custo. Este gás é geralmente preferido para a caracterização de materiais essencialmente mesoporosos.

1.2. Classificação de isotérmicas de adsorção física, em fase gasosa

As isotérmicas de adsorção experimentais são normalmente apresentadas em forma de gráfico e exibem configurações características para os diversos sistemas gás-sólido. Estas formas são bastante importantes, uma vez que fornecem informações preliminares sobre a estrutura dos poros do adsorvente, mesmo antes de efetuar quaisquer cálculos. Com algumas exceções, as isotérmicas de adsorção física, medidas em fase gasosa, podem agrupar-se em nove grupos (representados na Figura A 1) com base numa classificação recente e alargada da IUPAC [312]. Outras formas de isotérmicas de adsorção experimentais são por vezes encontradas na literatura, podendo ser interpretadas como uma combinação de dois (ou mais) dos nove tipos propostos, sendo classificadas de isotérmicas compostas.

Os seis Tipos I, II, III, IV, V e VI são similares aos propostos por *Brunauer, Deming, Deming e Teller*, os quais são usualmente referidos como classificação BDDT [317] ou classificação de *Brunauer* [318].

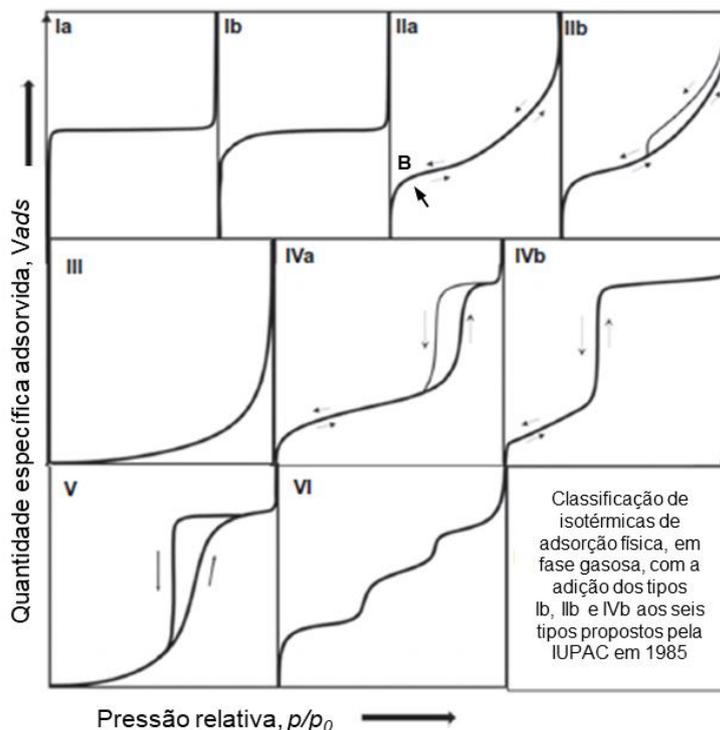


Figura A 1. Classificação de isotérmicas de adsorção física, em fase gasosa (adaptado de [312]).

As isotérmicas do Tipo Ia e Ib são reversíveis e côncavas relativamente ao eixo das pressões relativas. Aumentam abruptamente a baixas pressões relativas e tendem para um valor limite de V_{ads} . As isotérmicas deste tipo são características de sólidos essencialmente microporosos e com áreas superficiais externas mínimas. O valor limite de V_{ads} depende sobretudo do volume acessível dos microporos, correspondendo ao completo preenchimento de uma camada monomolecular adsorvida nas suas paredes. O Tipo Ia corresponde ao preenchimento de microporos estreitos, enquanto o Tipo Ib indica a presença de microporos mais largos.

A isotérmica de Tipo II apresenta uma inflexão e corresponde à adsorção num material não poroso ou com macroporos. O ponto B, assinalado no início da região quase linear, é indicativo do preenchimento completo da primeira camada e do início de formação da multicamada. A isotérmica de Tipo IIa traduz um mecanismo de adsorção em monocamada-multicamada sem restrições (ausência de histerese de adsorção). Alguns materiais apresentam isotérmicas do Tipo II, mas com um ciclo de histerese estreito. Como será detalhado mais à frente, este ciclo resulta da condensação capilar entre partículas (geralmente dentro de um agregado não-rígido), confirmando a presença de mesoporos. Este formato de isotérmica é referido como Tipo IIb.

A isotérmica do Tipo III é convexa em relação ao eixo das pressões relativas em toda a gama de valores de p/p_0 . Corresponde a um mecanismo de adsorção em materiais não porosos ou macroporosos, em que as interações gás-sólido são fracas, aumentando uma vez adsorvidas as primeiras moléculas. Este tipo de isotérmica não apresenta o ponto B, porque a adsorção de moléculas em camadas superiores se inicia antes da primeira estar completamente preenchida. Estas isotérmicas não são comuns.

As isotérmicas dos Tipos IVa e IVb têm uma parte inicial semelhante à do Tipo II e um patamar de saturação característico de adsorção a pressões relativas elevadas, embora este possa ser curto e reduzido a um ponto de inflexão. As isotérmicas do Tipo IVa, muito mais comuns

que as do Tipo IVb, caracterizam-se pelo aparecimento de um ciclo de histerese associado à condensação capilar nos mesoporos. As isotérmicas do Tipo IVb são completamente reversíveis e são obtidas para algumas estruturas mesoporosas ordenadas.

O mecanismo de adsorção da isotérmica do Tipo V caracteriza-se por uma interação gás-sólido fraca, como no caso da isotérmica de Tipo III, mas em sólidos microporosos e mesoporosos. São isotérmicas pouco vulgares.

Finalmente, a isotérmica do Tipo VI corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada em escada. É observada em sólidos não porosos de superfícies uniformes, definindo cada patamar o completo preenchimento de uma camada.

2. INTERPRETAÇÃO CLÁSSICA DE ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO FÍSICA

A interpretação das isotérmicas de adsorção tem sido realizada utilizando vários modelos. Todos têm como base as fracas interações entre as moléculas de gás e a superfície sólida e cada modelo foi desenvolvido a partir das suas próprias hipóteses.

2.1. O modelo de *Langmuir*

O primeiro modelo de adsorção gás-sólido, limitado à adsorção em monocamada, foi proposto por *Irving Langmuir* ^[319,320]. Segundo este modelo, a superfície do sólido consiste numa rede de centros ativos equivalentes, onde se estabelece um equilíbrio dinâmico: a velocidade de adsorção (condensação) das moléculas provenientes da fase gasosa em centros ativos livres é igual à velocidade de desadsorção (evaporação) das moléculas dos centros ativos ocupados.

Sendo θ a fração de centros ocupados, b o coeficiente de condensação (i.e. a fração de moléculas incidentes que realmente condensam na superfície por unidade de área), Z_m o número de centros ativos por unidade de área da superfície e ω a frequência de oscilação da

molécula perpendicularmente à superfície, e tendo em conta que a evaporação é um processo ativado, o equilíbrio dinâmico traduz-se por:

$$k_{ads} b p (1 - \theta) = Z_m \theta \omega \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq. A.2}$$

em que ΔH_{ads} é a entalpia de adsorção, k_{ads} é a constante cinética de adsorção, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Sendo V_m o volume específico do gás necessário para cobrir toda a superfície com uma camada monomolecular adsorvida (capacidade de monocamada), a equação anterior pode ser escrita na forma:

$$\theta = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{k_{ads} b p}{k_{ads} b p + Z_m \omega \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right)} = \frac{B p}{1 + B p} \quad \text{Eq. A.3}$$

onde B é uma medida da constante de equilíbrio do processo de adsorção-desadsorção ($B = b k_{ads} \exp(-\Delta H_{ads}/RT) / Z_m \omega$).

Utilizando pressões relativas, a equação de *Langmuir* pode escrever-se:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{(B p_0)(p/p_0)}{1 + (B p_0)(p/p_0)} \quad \text{Eq. A.4}$$

Linearizando:

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}} = \frac{1}{(B p_0) V_m} + \frac{p/p_0}{V_m} \quad \text{Eq. A.5}$$

Nos sólidos microporosos (isotérmica do Tipo I), os poros podem ser tão estreitos que não acomodam mais do que uma camada, correspondendo o patamar ao equilíbrio dinâmico descrito pelo modelo de *Langmuir*. Nesse caso, o ajuste dos resultados experimentais de adsorção à Equação A.5 permite obter a capacidade da monocamada e convertê-la na área específica do sólido (S) através de:

$$S = \frac{V_m}{v_m} a_m N_A \quad \text{Eq. A.6}$$

sendo v_m o volume molar de N_2 referido às mesmas condições de pressão e temperatura que V_m , a_m a área média de uma molécula de gás adsorvido numa monocamada completa e N_A o número de Avogadro.

2.2. O modelo de *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*

O modelo de *BET* é uma extensão do modelo de *Langmuir* para a adsorção em multicamada [256,321,322]. Além de grande importância histórica, surgiu para permitir a interpretação do ponto correspondente ao completo preenchimento da primeira camada (Ponto B nas Figuras A 1 e A 2). A equação de *BET* continua a ser extremamente útil para estimar áreas superficiais específicas de adsorventes, catalisadores, pigmentos e muitos outros materiais porosos [270,323-326].

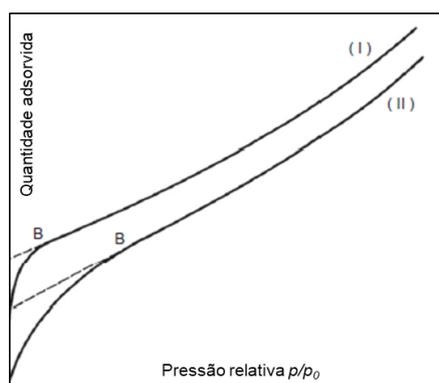


Figura A 2. Isotérmica típica do Tipo II: (I) com “joelho” bem definido, (II) com “joelho” arredondado [270].

O modelo de *BET* original envolve uma série de pressupostos que permitem a extensão da teoria cinética de *Langmuir* à formação de um número infinito de camadas adsorvidas para a pressão de saturação, p_0 . Permitiu a dedução de uma equação para a isotérmica de adsorção (a equação *BET*), que possui carácter Tipo II [270].

De acordo com o mecanismo de *BET*, o equilíbrio dinâmico para adsorção em camadas subsequentes traduz-se por: a velocidade de condensação das moléculas gasosas em centros ativos livres de uma determinada camada ($i-1$) é igual à velocidade de evaporação das moléculas dos centros ativos ocupados da camada seguinte (i). Ou seja:

$$k_{ads} b_i p \theta_{i-1} = Z_m \theta_i \omega_i \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}^i}{RT}\right) \quad \text{Eq. A.7}$$

Admitindo então que, para a segunda camada e todas as subsequentes, as condições de condensação são semelhantes (isto é, não há interação lateral entre as moléculas de gás adsorvido nem locais de adsorção preferencial, pelo que $\omega_{i-1}=\omega_i$ e $b_{i-1}=b_i$) e que a entalpia de adsorção é igual à de condensação do gás (ΔH_{cond}) é possível obter, para N camadas adsorvidas:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^N i \theta_i}{\sum_{i=0}^N \theta_i} = \frac{c(p/p_0)}{1-(p/p_0)} \times \frac{1-(N+1)(p/p_0)^N + N(p/p_0)^{N+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{N+1}} \quad \text{Eq. A.8}$$

correspondendo c a:

$$c = \frac{b_1 \omega_i}{b_i \omega_1} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}\right) \quad \text{Eq. A.9}$$

Admitindo, finalmente, que não há limite para o número de camadas que se podem adsorver ($N \rightarrow \infty$), para $p=p_0$ o gás condensa formando um líquido à superfície do sólido. Nestas condições, obtém-se a forma mais simples e mais utilizada da equação de *BET*, que traduz a isotérmica de adsorção:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1-p/p_0) \times [1+(c-1)p/p_0]} \quad \text{Eq. A.10}$$

Outras equações desenvolvidas por *Brunauer, Emmett e Teller* baseiam-se em modelos mais complexos ^[256]. No entanto, as equações correspondentes raramente são utilizadas para determinação de áreas superficiais devido ao elevado número de cálculos e parâmetros envolvidos.

O valor de V_m na equação de *BET* permite, por aplicação da Equação 6, determinar a área superficial específica do sólido. Para tal, a equação da isotérmica é convertida numa forma linear:

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{V_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad \text{Eq. A.11}$$

sendo as constantes c e V_m determinadas por ajuste desta equação aos resultados experimentais de adsorção, para valores de p/p_0 que contenham normalmente o ponto correspondente ao completo preenchimento da primeira camada (ponto B).

A equação de *BET* (Equação A.10) reproduz isotérmicas de forma diferente (sobretudo na região de baixas pressões), consoante o valor da constante c (Figura A 3).

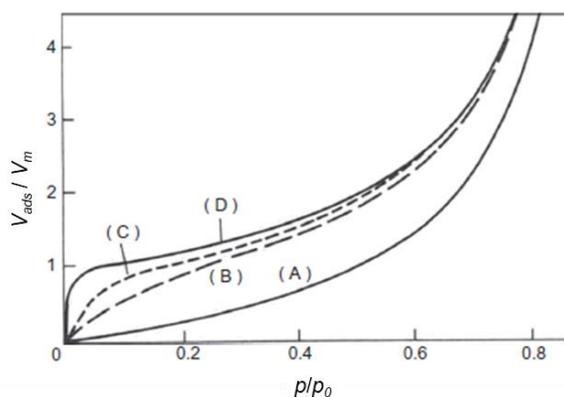


Figura A 3. Curvas de V_{ads}/V_m em função de p/p_0 obtidas por aplicação da equação de BET (Equação 10) para diferentes valores de c : (A) $c=1$; (B) $c=10$; (C) $c=100$ e (D) $c=10000$ [270].

É evidente que a forma do “joelho” (isto é, na vizinhança de $V_{ads}/V_m=1$) depende do valor de c , tornando-se mais acentuado quando c aumenta. Para $0 < c < 2$, a equação resulta numa curva sem ponto de inflexão com a forma de uma isotérmica do Tipo III. Valores de $c > 2$ resultam em isotérmicas do Tipo II ou IV. À medida que c aumenta há um aumento da adsorção na região de baixas pressões, aproximando-se a curva de uma isotérmica do Tipo I (para $c > 100$). Por este motivo, a equação de BET só é aplicável a isotérmicas do Tipo II ou do Tipo IV se $50 < c < 100$ e se o ajuste dos dados experimentais pela Equação A.11 for linear na região de pressões relativas de aplicabilidade. Valores de $c > 100$ ou negativos indicam a presença de microporos e, nesse caso, o valor obtido para a área superficial específica é uma aproximação e pode ser utilizado em termos comparativos [312].

Uma análise confiável da linearização das isotérmicas por aplicação da equação de *BET* requer um certo número de pontos experimentais: 10 é considerado um número mínimo na gama de pressões relativas utilizáveis (normalmente $0,01 < p/p_0 < 0,30$). No entanto, não é aconselhável ajustar a "melhor" linha reta sobre qualquer intervalo de p/p_0 . A localização e extensão da região linear depende não só do sistema e da temperatura da experiência, como do tipo de isotérmica (Tipo II ou IV). A linearização deve estar sempre localizada em redor do ponto B. No entanto, a seleção da gama de pressões apropriada implica muitas vezes algum grau de incerteza e várias gamas de pressões podem parecer adequadas ^[327].

3. AVALIAÇÃO DE MICROPOROSIDADE E MESOPOROSIDADE

A adsorção em microporos é dominada quase inteiramente por interações entre as moléculas do gás e as paredes dos poros, sendo estes preenchidos por um processo contínuo (isto é, sem transição de fase). O preenchimento dos microporos mais estreitos ocorre a pressões relativas baixas. Este processo foi denominado por "preenchimento primário de microporos" e envolve alguma distorção da isotérmica de adsorção. O preenchimento de microporos mais largos pode ocorrer numa gama um pouco maior de p/p_0 e pode estender-se à multicamada.

Por outro lado, a adsorção em mesoporos depende não só da interação moléculas de gás-parede dos poros, mas também de interações entre as próprias moléculas de gás. Isto leva à ocorrência de adsorção em multicamada e a condensação capilar (nos poros, a $p/p_0 > 0,2$): as paredes dos poros estão cobertas por uma multicamada adsorvida quando começa a condensação nos poros (Figura A 4).

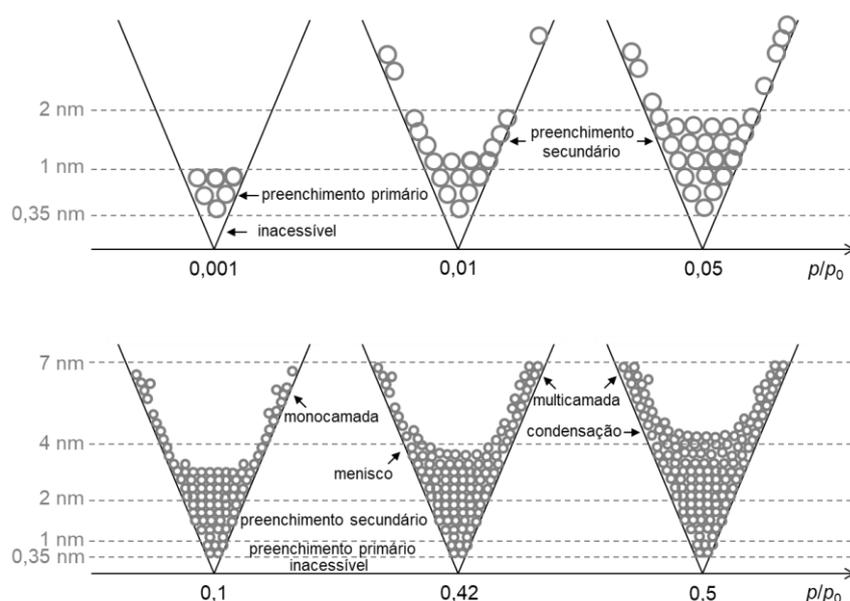


Figura A 4. Principais passos do preenchimento sucessivo de microporos e mesoporos durante a adsorção. A escala de pressões exemplifica o caso de N_2 a 77K (adaptado de ^[312]).

A condensação capilar é frequentemente acompanhada de um ciclo de histerese, o que pode apresentar dificuldades na análise do tamanho de poros. Contudo, se interpretada corretamente, fornece informações muito importantes acerca da estrutura e rede de poros, o que é crucial para uma compreensão textural abrangente de materiais porosos. Um ciclo de histerese pode ser observado devido a condensação capilar em poros individuais, em rede de poros conectados, ou no sistema completo de poros desordenados em materiais porosos não homogêneos ^[328]. Os ciclos de histerese que aparecem em isotérmicas de adsorção em multicamada a pressões relativas superiores a 0,4 são indicação da presença de mesoporos (embora não excluam a presença de microporos) e resultam do facto da proximidade das moléculas adsorvidas no interior dos poros favorecer a condensação capilar (durante a adsorção) e de a geometria de evaporação (durante a desadsorção) ser diferente da de condensação ^[270]. Podem ainda surgir ciclos de histerese de baixa pressão ($p/p_0 < 0,4$) em isotérmicas de todos os tipos, os quais podem ser atribuídos à dilatação de estruturas pouco rígidas. Caso estejam presentes, implicam que se verifique a reprodutibilidade e exatidão das

medições. A forma da histerese associada à ocorrência de condensação capilar pode ainda dar informação sobre a morfologia dos mesoporos.

Foi proposta pela IUPAC uma classificação empírica dos ciclos de histerese (Figura A 5), na qual a forma da histerese está correlacionada com a textura do adsorvente.

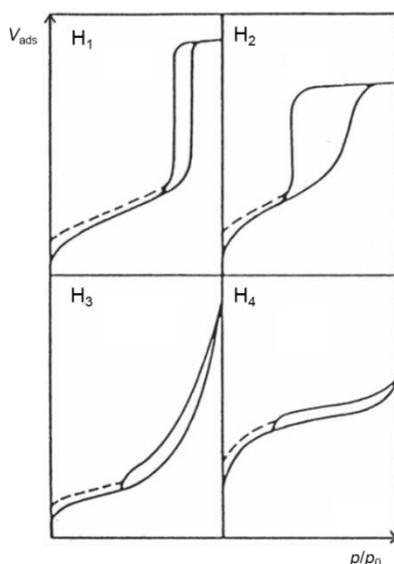


Figura A 5. Tipos de histerese observados em isotérmicas de adsorção física, classificados de acordo com a nomenclatura IUPAC [270].

A histerese tipo H1, alongada e bastante estreita, com ramos de adsorção e de desadsorção quase paralelos, é característica de poros cilíndricos abertos, sendo normalmente obtida para adsorventes com distribuição de poros uniformes. Em contraste, a de tipo H2 é larga, com um patamar longo e quase horizontal e com um ramo de desadsorção íngreme. É característica de sistemas corpusculares, onde a forma e a distribuição de tamanhos de poros não é bem definida. Os tipos H3 e H4 não possuem um patamar a elevadas pressões relativas: o tipo H3 é característico de partículas com a forma de placas e o tipo H4 aparece normalmente em isotérmicas de Tipo I, sendo característico de adsorção em poros com a forma de fendas.

A distribuição de tamanho de poros é também muito importante para o estudo da estrutura porosa de um material. No caso de existirem mesoporos, o fenómeno de condensação capilar permite a determinação desta distribuição a partir dos resultados de adsorção e desadsorção.

Para poros cilíndricos, pode ser explicado por aplicação da equação de *Kelvin* modificada [329,330]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma \cos(\theta)}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad \text{Eq. A.11}$$

onde γ é a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contacto do líquido com a parede dos poros, R a constante dos gases perfeitos, $\Delta\rho$ a diferença entre a massa volúmica do líquido condensado e do gás ($\rho_l - \rho_g$), r_p o raio do poro e t_c a espessura de uma monocamada adsorvida formada antes da condensação capilar. A ocorrência de condensação capilar é esperada enquanto o ângulo de contacto estiver abaixo dos 90° . Assume-se usualmente um ângulo de contacto de 0° no caso da adsorção de nitrogénio a 77 K.

Esta equação fornece assim uma relação entre o diâmetro de poros e a pressão à qual ocorre a condensação capilar: prevê que a condensação nos poros se desloque para pressões relativas mais elevadas à medida que o diâmetro dos poros e a temperatura aumentam. Consequentemente, a equação de *Kelvin* modificada serve de base para vários métodos de análise de mesoporos, dos quais o mais utilizado é o método de *Barrett-Joyner-Halenda (BJH)* [257].

Considera-se o esvaziamento progressivo de poros cilíndricos cheios de condensado, por sucessivos decréscimos da pressão relativa, abaixo de $p/p_0=0,95$ (à qual todos os poros estão preenchidos). A cada decréscimo de pressão corresponde, simultaneamente, o esvaziamento de uma classe de poros e a diminuição da espessura (t) do filme de líquido que fica adsorvido nas paredes dos poros. Esta espessura pode ser calculada pela equação de *Harkins e Jura* [331]:

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. A.12}$$

onde os valores numéricos são valores estatísticos que dizem respeito ao nitrogénio, podendo variar consoante o gás utilizado.

Embora possa ser aplicado aos ramos de adsorção e desadsorção, este método pode dar resultados completamente distintos nos dois casos. Um grande número de autores recorre ao ramo de desadsorção ^[332]. No entanto, este ramo pode ser afetado por efeitos de bloqueio de poros (por exemplo, quando as extremidades dos poros são mais estreitas que o seu interior), originando distribuições de tamanhos de poros muito estreitas e erradas. Por esta razão, alguns autores defendem que o ramo de adsorção é preferível, a menos que se tenha a certeza de que aqueles efeitos não estão presentes ^[333]. Ou seja, o método de *BJH* dá apenas uma aproximação da distribuição de tamanho de mesoporos, devido às incertezas da aplicação da equação de *Kelvin* a sistemas complexos de poros, raramente cilíndricos. Além disso, no caso de amostras compressíveis (como, por exemplo materiais porosos de baixa massa volúmica), que podem sofrer contração significativa, tanto durante a adsorção como durante a desadsorção ^[255], a distribuição de tamanho de poros obtida diz respeito a um material parcialmente comprimido. De qualquer forma, este método não é dependente de um software específico e conseqüentemente permite um maior controlo do investigador sobre o processamento dos resultados obtidos.

Como referido anteriormente, uma isotérmica típica de Tipo I apresenta um patamar longo, quase horizontal, que se estende até $p/p_0 \rightarrow 1$ (Figura A 6a). Neste caso, o volume adsorvido a pressões relativas próximas da saturação ($p/p_0=0,95$) dá uma medida do volume específico de microporos (V_p (mic)).

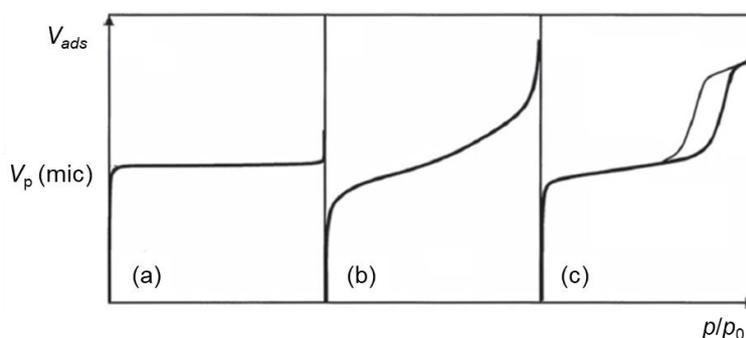


Figura A 6. Isotérmicas de adsorção de N_2 correspondendo à adsorção em: (a) microporos estreitos (ultramicroporos), (b) microporos largos (supermicroporos) e superfície externa (c) microporos e mesoporos ^[312].

No entanto, alguns adsorventes microporosos são compostos por pequenas partículas aglomeradas, possuindo uma superfície externa considerável. Estes materiais apresentam isotérmicas compostas, sem patamar definido (Figura A 6b). A presença de mesoporos é também detetada pelo aparecimento de um ciclo de histerese com um patamar de saturação final (Figura A 6c). Nos dois últimos casos, o volume de microporos pode ser estimado por vários métodos. Entre os métodos empíricos, que são os mais usuais, destacam-se: o método *da curva t* ^[270], em que o volume de microporos pode ser obtido por comparação com uma isotérmica de referência (de um material de natureza química semelhante, não poroso, e com superfície externa comparável), por representação do volume adsorvido em função da espessura estatística t (Eq. A.12) do filme de gás adsorvido no sólido de referência; o método de *Dubinin-Raduskevich* (DR) ^[334], em que se assume uma distribuição de tamanho de poros do tipo gaussiana, que pode ser usado para extrapolação dos resultados de adsorção, mas não fornece uma estimativa totalmente confiável do volume de microporos; o método de *Horvath-Kawazoe* (HK) ^[335], que assume a presença de microporos tipo fenda entre camadas.

4. ADSORÇÃO DE NITROGÉNIO A 77 K

As isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K são geralmente obtidas pelo método volumétrico: uma quantidade conhecida de gás é introduzida num volume limitado que contém o adsorvente, a temperatura constante. À medida que ocorre a adsorção, a pressão (nesse volume) diminui até o equilíbrio ser estabelecido. A quantidade de gás adsorvido a cada pressão de equilíbrio é dada como a diferença entre a quantidade de gás admitida e a quantidade de gás necessária para preencher o espaço em redor do adsorvente, isto é, o espaço morto. A isotérmica de adsorção é geralmente construída ponto a ponto, pela introdução de quantidades sucessivas de gás através de uma técnica de dosagem volumétrica e aplicação da lei dos gases perfeitos. O volume do espaço morto deve ser conhecido com precisão, por calibração prévia.

Antes dos ensaios de adsorção é necessário desgaseificar a amostra, por aquecimento sob vácuo, para remoção de quaisquer impurezas, gases ou vapores adsorvidos. A temperatura e a velocidade a que a desgaseificação é efetuada devem ser cuidadosamente escolhidas, pois os resultados podem vir alterados se a amostra variar durante este processo.

Com a ajuda de equipamentos comerciais de fácil utilização e processamento de dados, é possível utilizar a adsorção de nitrogénio a 77 K para um controlo de qualidade rotineiro ou para caracterização e investigação de novos materiais. Um dos equipamentos mais utilizados para o efeito é o ASAP 2020 da *Micromeritics* (Figura A 7).

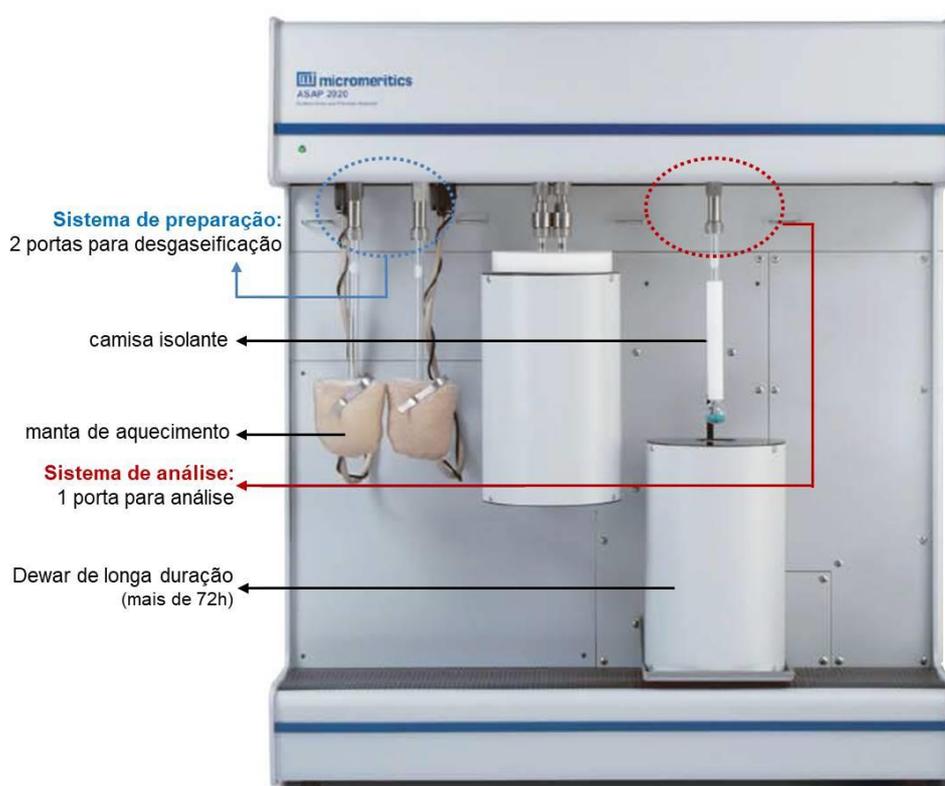


Figura A 7. Equipamento ASAP 2020 da *Micromeritics*.

O equipamento ASAP 2020 usa dois sistemas de vácuo independentes, um para preparação de amostras (desgaseificação) e outro para análise. Um sistema de desgaseificação de duas portas fornece desgaseificação totalmente automática com perfis de tempo e de aquecimento controlados e o *dewar* de longa duração combinado com uma camisa isolante asseguram um

perfil térmico constante ao longo de toda a análise. Devido a estas características, este equipamento permite que a preparação e a análise de diferentes amostras sejam feitas simultaneamente. Além disso, sistemas independentes eliminam completamente a possibilidade de contaminação cruzada entre a desgaseificação e a análise.

4.1. Desgaseificação dos materiais desenvolvidos

Antes dos ensaios de adsorção as amostras desenvolvidas neste trabalho foram desgaseificadas em duas fases, por aquecimento lento sob vácuo (10 μ mHg), para remover quaisquer gases e vapores adsorvidos. O tempo de equilíbrio para cada ponto foi de 15 segundos, para garantir boa reprodutibilidade das isotérmicas, embora em algumas tenha sido de 30 ou até mesmo de 200 segundos. O tempo total de cada análise variou entre 24 e 130 horas. As condições das desgaseificações das amostras foram cuidadosamente escolhidas e encontram-se na Tabela A1.

Tabela A 1. Condições de desgaseificação dos materiais desenvolvidos no presente trabalho.

	Fase de evacuação (1,0 °C/min e 5,0 mmHg/s)	Fase de aquecimento (1,0 °C/min)	$t_{\text{equilíbrio}}$ (s)
Síntese 1			
Amostras A _a e A' _a	60 min a 30°C	1200 min a 40 °C	15
Amostras B _{b-t_x}			
Amostras A _a -B _{b-t_x}			
Síntese 2			
Amostras A _{X(Y)}	60 min a 40°C	1200 min a 60 °C	30
Amostras B _{X(Y)}			30
Síntese 3			
Amostras S _{X(B)}	60 min a 40°C	1200 min a 60°C	30
Amostras S ₅ e S ₁₀			200
Argamassas			
	60 min a 40°C	1200 min a 60°C	15

MODO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA EM IV

O modo de reflectância difusa é particularmente adequado à obtenção de espectros de amostras sólidas rugosas ou divididas, que dispersam a radiação incidente. Não foi desenvolvido exclusivamente para a gama do infravermelho, tendo larga utilização em UV-Vis. Em IV é geralmente referido por DRIFT, acrónimo da designação inglesa “*diffuse reflectance infrared Fourier transform*”.

Quando um feixe de luz IV incide numa amostra de um material granular ou em pó, fracamente absorvente e suficientemente espessa para evitar transmissão de luz (de espessura infinita), penetra nas primeiras camadas e sofre inúmeras mudanças de direção. Estas resultam de reflexão, refração e dispersão aleatória na superfície das várias partículas, constituindo no seu conjunto o processo de difusão de luz. A luz atenuada que emerge da amostra após a repetição destes processos é dirigida em todas as direções e constitui a reflectância difusa. Esta depende das dimensões das partículas e da penetração efetiva para fornecer um espectro representativo de toda a amostra.

Foram propostas diversas teorias sobre a difusão de luz em partículas finamente divididas, mas a de *Kubelka-Munk* ^[258] é a mais reconhecida e utilizada. Esta teoria parte de três pressupostos que simplificam muito o problema: a radiação difusa é distribuída isotropicamente, as partículas na camada irradiada estão distribuídas aleatoriamente e são de dimensões muito inferiores à espessura da amostra, e finalmente a reflexão especular é desprezável. Nestas condições, definindo a reflectância absoluta da amostra (R_{∞}) como a razão entre a intensidade da radiação difusa (I_d) e a do feixe incidente (I_0):

$$R_{\infty} = \frac{I_d}{I_0} \quad \text{Eq. B.1}$$

É possível derivar a seguinte relação ^[258]:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Eq. B.2}$$

Onde k é o coeficiente de absorção molar e s o coeficiente de dispersão molar. A função $f(R_{\infty})$ é designada por função de remissão de *Kubelka-Munk* para luz difusa. Em rigor, depende da razão entre os coeficientes de absorção e de dispersão e não dos seus valores absolutos. Os espectros em unidades de *Kubelka-Munk* são comparáveis a espectros em unidades de absorvência.

A Eq. B.2 foi verificada para um elevado número de sistemas e é muito utilizada para a quantificação de dados de reflectância difusa, desde que o método de calibração seja escolhido cuidadosamente [336]. Contudo, os resultados experimentais desviam-se significativamente da teoria de *Kubelka-Munk* quando a razão $k/s > 0,13$ [337]. Do ponto de vista experimental, não é usualmente possível obter R_{∞} , medindo-se a reflectância da amostra relativamente a um material de referência (R'_{∞}). A preparação de amostras para DRIFT é muito simples: basta misturar o pó da amostra com uma matriz não absorvente (normalmente um sal inorgânico, como brometo de potássio - KBr), usada também como referência, reduzir a um pó fino e colocar a mistura no porta-amostras adequado. Neste caso, a função de remissão é proporcional à concentração da amostra. A diluição e as dimensões das partículas são aspetos importantes, para garantir que o tratamento de *Kubelka-Munk* seja válido: por um lado, quer k quer s são funções das dimensões das partículas e por outro a concentração da amostra deve ser suficientemente baixa para que R'_{∞} não seja muito inferior a 30%.

Estão comercializados diversos modelos de acessórios para DRIFT, contendo como elemento essencial um espelho integrador em forma de calote esférica, colocado sobre a amostra para recolha da luz difundida, como se mostra na Figura B1.

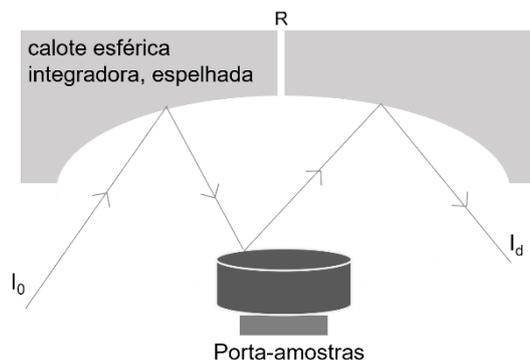


Figura B 1. Esquema da montagem para reflectância difusa em IV (DRIFT): I_0 – radiação incidente; I_d – radiação dispersa; R – ranhura para bloquear a reflexão especular.

Os espectros em unidades de *Kubelka-Munk* podem ainda aparecer distorcidos em algumas gamas de frequência, se não for eliminada a luz proveniente da reflexão especular [337]. Por exemplo, duas bandas com reflectâncias absolutas (R_∞) de 0,001 e 0,1 têm, em unidades de *Kubelka-Munk*, intensidades de 499 e 4,05, respetivamente. Considerando a existência de 5% de componente especular, as reflectâncias absolutas das duas bandas passam a ser 0,0095 e 0,095 e a relação de intensidades vem completamente alterada: respetivamente 8,84 e 2,52. Para evitar este tipo de distorções, é importante que o acessório de reflectância difusa possua um bloqueador da reflexão especular (R na Figura B1).

No presente trabalho foi utilizado um seletor *Specac* com bloqueador de radiação especular, num espectrómetro FTIR *Mattson Research Series 1*, um detetor de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) de banda larga (gama entre 4000 e 500 cm^{-1}), arrefecido com nitrogénio líquido. Foi utilizada a resolução de 4 cm^{-1} .

1. Espectros DRIFT de aerogéis desenvolvidos na Síntese 1

Os espectros dos aerogéis A_a e A'_a desenvolvidos pela síntese 1 são comparados na Figura B2.

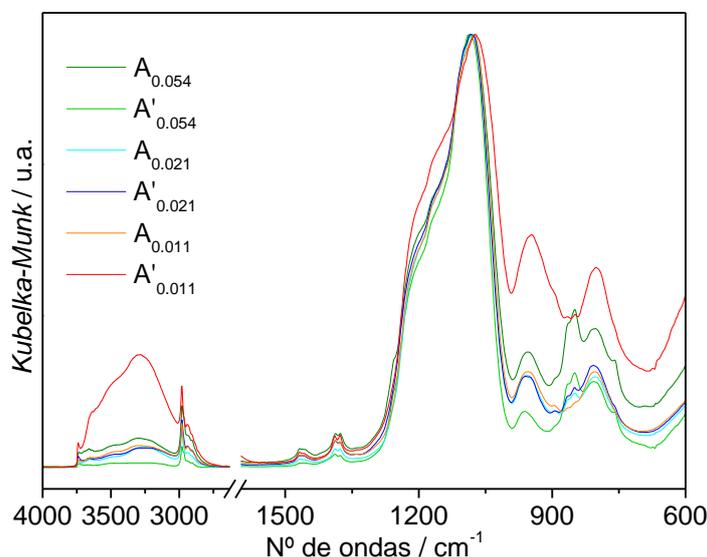


Figura B 2. Espectros DRIFT das amostras A_a e A'_a desenvolvidas na síntese 1. Os espectros estão normalizados à banda de maior intensidade ($\nu_{\text{asSi-O-Si}}$ a $\sim 1078 \text{ cm}^{-1}$).

1.1. Desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1}

Foi feita uma desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} , por um método de ajustamento de mínimos quadrados não linear, utilizando o módulo de *Peak Fitting* do programa ORIGIN (versão 7.0). Foram utilizadas funções *Gaussianas* para todas as componentes, exceto para as relacionadas com os grupos metilo, que foram consideradas *Lorentzianas*. Não foram feitas correções de linha de base e não foram impostas restrições às posições e larguras das bandas. As posições das bandas foram confirmadas pela segunda derivada dos espectros. Os valores de χ^2 inferiores a 10^{-6} , aliados a coeficientes de correlação superiores a 0,999, asseguram a boa qualidade dos ajustes.

Os perfis de desconvolução e as componentes obtidas para os espectros das amostras A_a e A'_a são apresentados nas Figura B3 e Tabela B1, respetivamente.

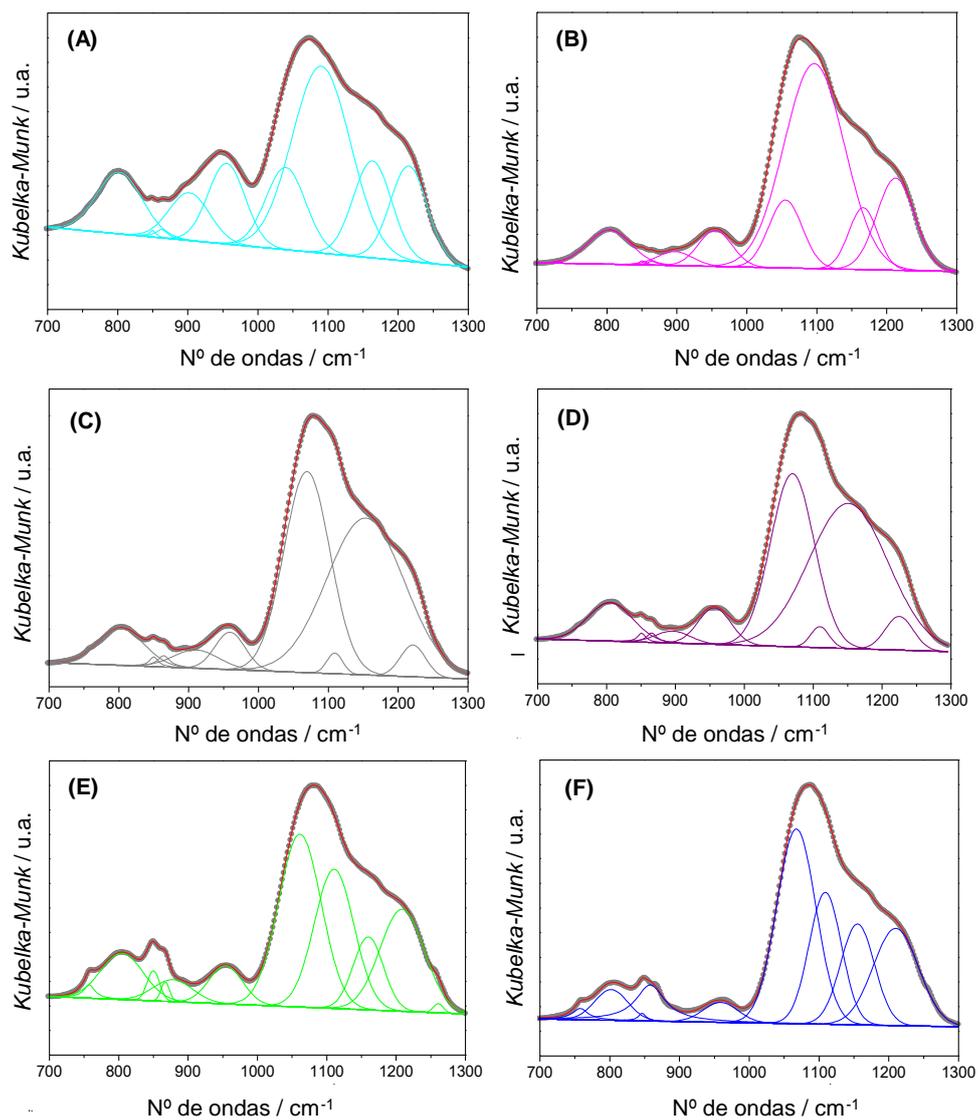


Figura B 3. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 1300-700 cm⁻¹ para as amostras A_{0,011} (A), A'_{0,011} (B), A_{0,021} (C), A'_{0,021} (D), A_{0,054} (E) e A'_{0,054} (F).

Tabela B 1. Componentes obtidas pela desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} para as amostras das séries A_a e A'_a .

Amostra	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuições					
	(área %)						
	$A_{0,011}$	$A_{0,021}$	$A_{0,054}$	$A'_{0,011}$	$A'_{0,021}$	$A'_{0,054}$	
Séries A_a e A'_a	-	-	757 (0,87)	-	-	757 (1,06)	ρCH_3
	802 (9,54)	802 (6,37)	804 (7,99)	803 (6,34)	805 (7,21)	802 (4,38)	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
	849 (0,20)	849 (0,47)	849 (1,54)	850 (0,19)	850 (0,46)	846 (0,38)	γCH_3
	862 (0,49)	864 (0,78)	867 (0,67)	864 (0,23)	865 (0,59)	858 (6,38)	γCH_3
	902 (6,57)	910 (3,15)	878 (3,51)	897 (2,14)	896 (1,74)	959 (2,99)	$\nu\text{Si-O}^-$
	955 (10,17)	959 (4,24)	954 (5,22)	954 (5,22)	956 (4,99)	-	$\nu\text{Si-O(H)}$
	1039 (11,13)	1069 (35,01)	1061 (30,08)	1055 (9,83)	1069 (31,70)	1067 (32,77)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₆]
	1090 (37,17)	1109 (1,24)	1110 (22,45)	1096 (53,34)	1109 (1,62)	1108 (18,35)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₄]
	1163 (12,67)	1153 (45,68)	1160 (8,92)	1166 (7,68)	1151 (47,70)	1155 (14,74)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₄]
	1215 (12,05)	1221 (3,03)	1208 (18,38)	1212 (15,01)	1224 (3,96)	1210 (18,94)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₆]
	-	-	1261 (0,37)	-	-	-	δCH_3
	$A[\nu\text{Si-OH}]$	16,75	7,39	8,73	7,36	6,74	2,99
$A[\text{CH}_3]$	0,69	1,26	3,44	0,42	1,05	7,8	

Os perfis de desconvolução e as componentes obtidas para os espectros das amostras da série B_b-t_∞ são apresentados na Figura B4 e na Tabela B2.

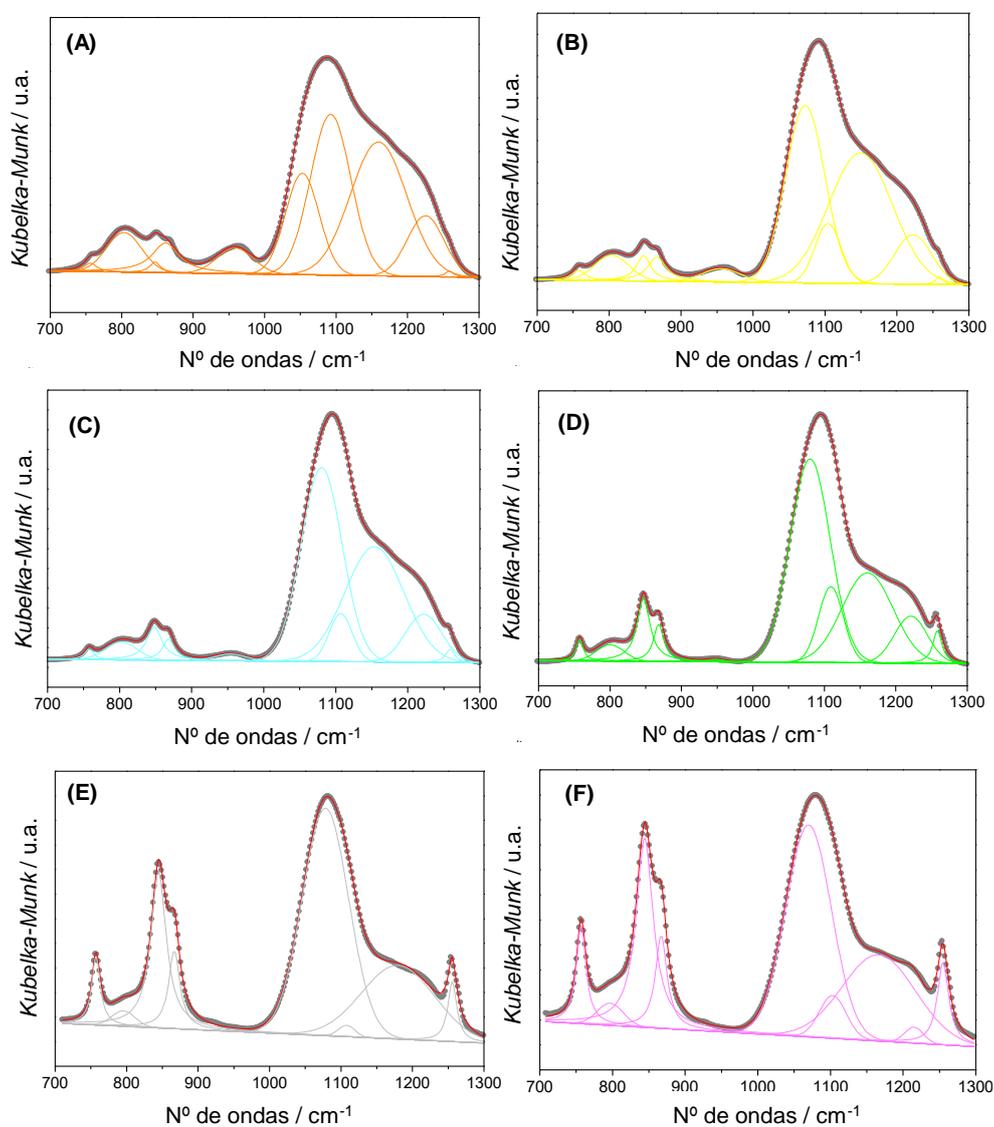


Figura B 4. Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 1300-700 cm^{-1} para as amostras $B_{0,021-t_\infty}$ (A), $B_{0,054-t_\infty}$ (B), $B_{0,107-t_\infty}$ (C), $B_{0,214-t_\infty}$ (D), $B_{0,428-t_\infty}$ (E) e $B_{0,857-t_\infty}$ (F).

Tabela B 2. Componentes obtidas pela desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} para as amostras da série B_b-t_∞ .

Amostra	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuições					
	(área /%)						
Série B_b-t_∞	$B_{0,021-t_\infty}$	$B_{0,054-t_\infty}$	$B_{0,107-t_\infty}$	$B_{0,214-t_\infty}$	$B_{0,428-t_\infty}$	$B_{0,857-t_\infty}$	
	756 (0,65)	757 (0,87)	757 (0,69)	757 (1,85)	757 (3,95)	756 (4,86)	ρCH_3
	803 (5,88)	803 (4,03)	802 (2,85)	800 (2,36)	795 (3,18)	796 (2,07)	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
	846 (0,68)	847 (2,51)	848 (3,76)	846 (6,29)	844 (13,03)	844 (17,15)	γCH_3
	861 (4,95)	866 (2,98)	868 (1,92)	868 (2,95)	866 (5,80)	867 (5,88)	γCH_3
	958 (3,96)	956 (2,36)	954 (1,04)	949 (0,21)	949 (0,33)	-	$\nu\text{Si-O(H)}$
	1052 (14,46)	1072 (32,45)	1080 (40,26)	1080 (42,79)	1076 (42,37)	1069 (42,19)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₆]
	1092 (27,64)	1104 (7,22)	1106 (5,58)	1109 (9,86)	1107 (1,83)	1103 (1,75)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₄]
	1159 (32,02)	1149 (38,68)	1153 (34,19)	1160 (24,07)	1167 (22,89)	1166 (21,18)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₄]
	1225 (9,46)	1222 (8,52)	1222 (8,85)	1221 (8,09)	1218 (1,82)	1215 (1,11)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₆]
1258 (0,29)	1259 (0,38)	1258 (0,86)	1258 (2,19)	1255 (4,78)	1255 (3,82)	δCH_3	
A[$\nu\text{Si-OH}$]	3,96	2,36	1,04	0,21	0,33	-	
A[CH_3]	6,27	6,35	6,37	11,09	22,78	27,9	

Os perfis de desconvolução e as componentes obtidas para os espectros das amostras da série $A_a-B_b-t_\infty$ são apresentados na Figura B5 e na Tabela B3.

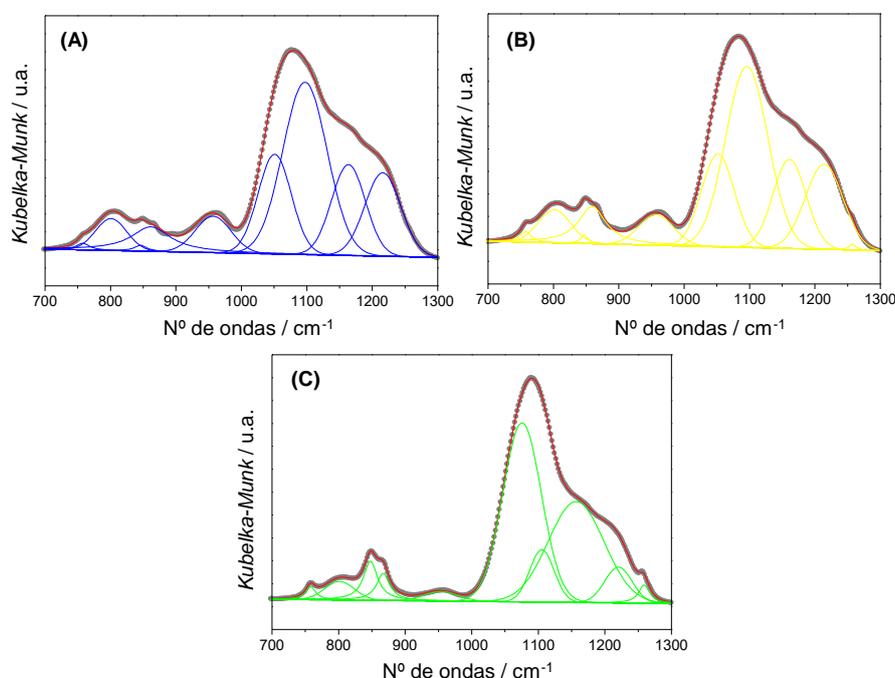
**Figura B 5.** Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 700-1300 cm^{-1} para as amostras $A_{0,0055-t_\infty}$ (A), $A_{0,0105-t_\infty}$ (B) e $A_{0,027-t_\infty}$ (C).

Tabela B 3. Componentes obtidas pela desconvolução da região espectral entre 700 e 1300 cm^{-1} para as amostras da série A_a-B_b-t_∞.

Amostra	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (área /%)	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (área /%)	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (área /%)	Atribuições
	A _{0,0055} -B _{0,0055} -t _∞	A _{0,0105} -B _{0,0105} -t _∞	A _{0,027} -B _{0,027} -t _∞	
Série A _a -B _b -t _∞	757 (0,59)	757 (0,82)	757 (1,08)	ρCH_3
	801 (4,79)	801 (5,13)	801 (3,15)	$\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$
	846 (0,51)	847 (0,44)	847 (4,59)	γCH_3
	861 (6,36)	859 (6,93)	866 (3,00)	γCH_3
	956 (6,21)	957 (5,11)	954 (1,86)	$\nu\text{Si-O(H)}$
	1051 (15,84)	1051 (14,68)	1075 (39,65)	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₆]
	1097 (36,61)	1095 (36,92)	1106 (7,33)	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₄]
	1163 (14,75)	1161 (14,22)	1156 (32,11)	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₄]
	1216 (14,34)	1214 (15,47)	1220 (5,62)	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₆]
	-	1257 (0,27)	1259 (1,59)	δCH_3
	A[$\nu\text{Si-OH}$]	6,21	5,11	1,85
A[CH_3]	7,46	8,20	8,68	

Os perfis de desconvolução e as componentes obtidas para os espectros das amostras A_a-B_{0,107}-t₂₄ são apresentados na Figura B6 e na Tabela B4, respetivamente.

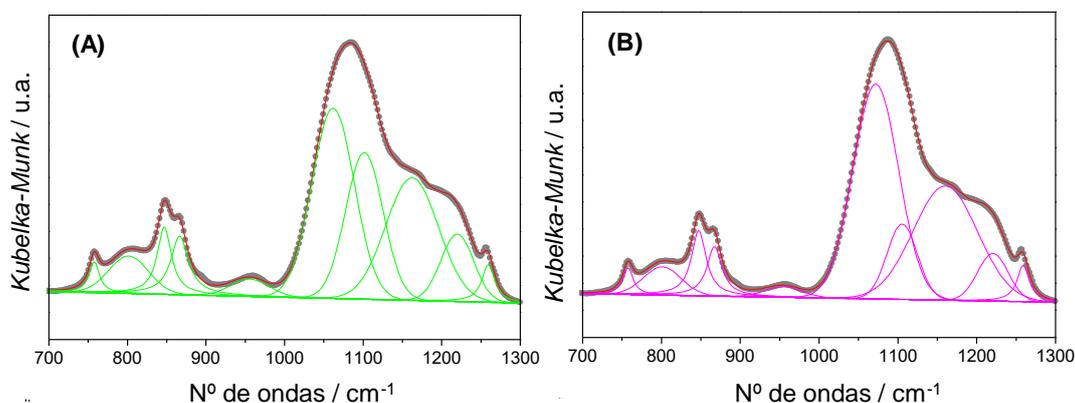
**Figura B 6.** Desconvolução dos espectros DRIFT na região espectral 1300-700 cm^{-1} para as amostras A_{0,011}-B_{0,107}-t₂₄ (A) e A_{0,054}-B_{0,107}-t₂₄ (B).

Tabela B 4. Componentes obtidas pela desconvolução da região espectral entre 1300 e 700 cm^{-1} para as amostras da série $A_a\text{-}B_{0,107\text{-}t_{24}}$.

Amostra	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (área /%)	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (área /%)	Atribuições
	$A_{0,011\text{-}B_{0,107\text{-}t_{24}}}$	$A_{0,054\text{-}B_{0,107\text{-}t_{24}}}$	
Série $A_a\text{-}B_{0,107\text{-}t_{24}}$	757 (1,61)	757 (1,54)	ρCH_3
	801 (5,23)	800 (4,13)	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
	846 (4,97)	847 (5,44)	γCH_3
	866 (5,31)	867 (4,24)	γCH_3
	955 (2,35)	955 (1,53)	$\nu\text{Si-O(H)}$
	1061 (28,44)	1071 (37,84)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₆]
	1101 (19,27)	1105 (8,84)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [TO (SiO) ₄]
	1162 (22,64)	1160 (28,38)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₄]
	1219 (7,78)	1220 (5,64)	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$ [LO (SiO) ₆]
		1259 (2,39)	1259 (2,43)
A[$\nu\text{Si-OH}$]	2,35	1,53	
A[CH_3]	11,88	11,21	

2. Espectros DRIFT de aerogéis desenvolvidos na Síntese 2

A Figura B7 apresenta os espectros DRIFT das amostras desenvolvidas na Síntese 2.

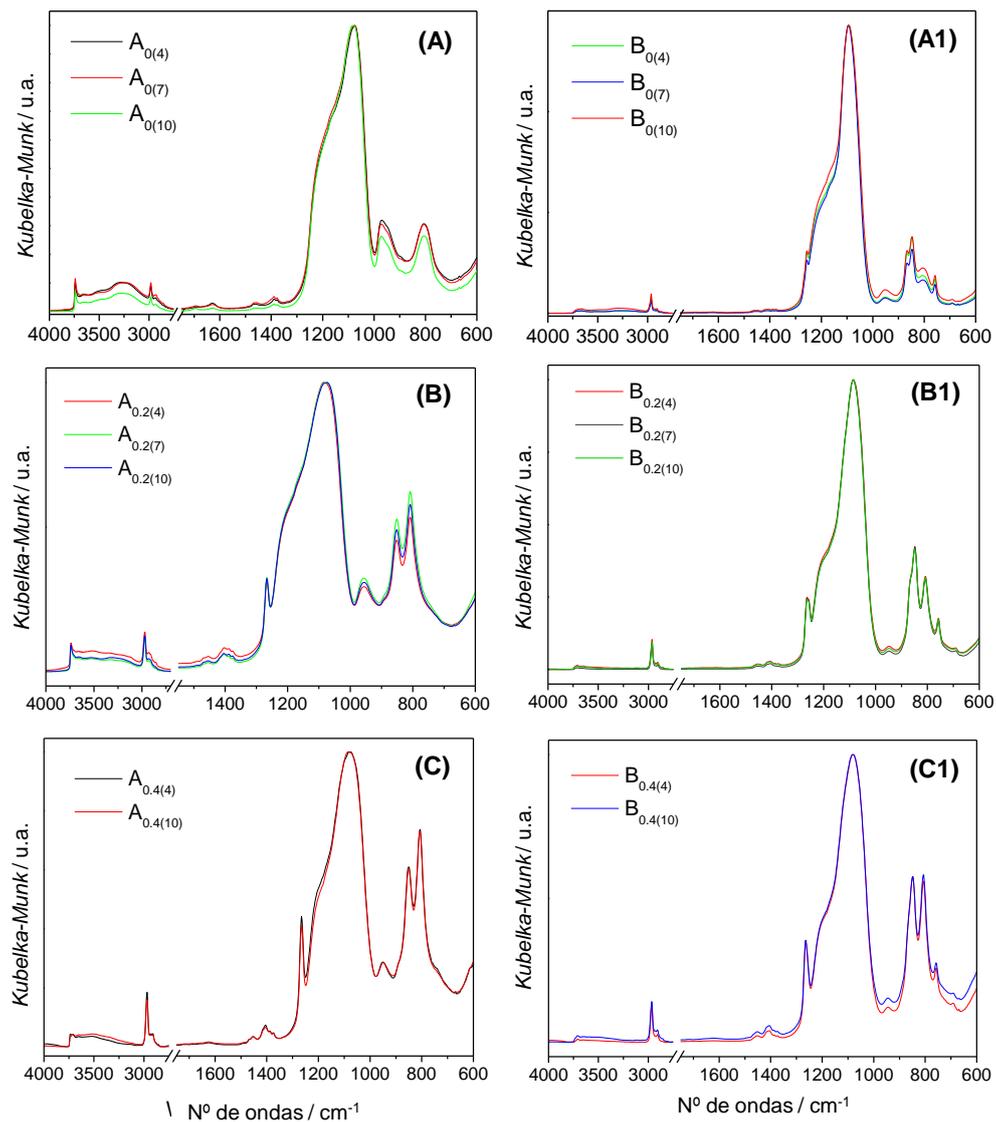


Figura B 7. Espectros DRIFT dos monólitos utilizando DMEDES e TEOS como co-precursos em razões molares 0, 0,2 e 0,4, para razões molares água:precursos de 4, 7 e 10: (A), (B) e (C) amostras sem modificação superficial; (A1), (B1) e (C1) amostras modificadas com HMDZ.

ANEXO C

CONDUTIBILIDADE TÉRMICA

A condutibilidade térmica pode ser determinada por diferentes metodologias, que geralmente podem ser divididas em duas categorias: métodos em estado estacionário, que avaliam as propriedades térmicas estabelecendo uma diferença de temperatura que permanece constante ao longo do tempo; e métodos em estado transitório, que avaliam o processo de dissipação de energia da amostra, dependente do tempo ^[150]. Para a determinação da condutibilidade térmica de aerogéis, os métodos amplamente utilizados são o *Guarded Hot Plate* (GHP) ^[151,152,153], no caso de estado estacionário, e o *Transient Plane Source* (TPS) ^[154,155,156], no caso de estado transiente.

O equipamento e os procedimentos para o método GHP são descritos em diferentes normas: ASTM C177 ^[338], Norma Europeia EN 12667 ^[339] e Norma Internacional ISO 8302 ^[340]. Embora este método seja amplamente utilizado, a técnica apresenta alguns inconvenientes, como a necessidade de amostras de controlo e geralmente tempos de análise muito longos ^[150]. O método TPS, especialmente as variantes “*Hot Disk*”, é adotado para caracterização rápida de propriedades térmicas ^[341,342]. As normas ASTM D7984 ^[343] e ISO 22007-2 ^[344] definem os equipamentos e procedimentos para esta metodologia. Para este método, são necessários dois pedaços de amostra semelhantes e que apresentem um lado inteiramente plano ^[345], o que por vezes é bastante desafiante para amostras de aerogéis.

Relativamente à EN 998-1 ^[217], a classe T1, para argamassas térmicas, é estabelecida como a mais exigente, com condutibilidade térmica máxima, a 10 °C e em estado seco ($\lambda_{10^{\circ}\text{C, seco}}$), de 0,100 W.m⁻¹.K⁻¹. O princípio de medição do equipamento baseia-se na análise da resposta da temperatura da amostra aos impulsos de fluxo de calor, onde o fluxo de calor é excitado pelo aquecimento elétrico da resistência, presente no interior das sondas e em contato térmico

direto com a amostra. Para as medições, foi utilizada uma sonda plana com uma faixa de medição entre 0,04 e 0,3 W.m⁻¹.K⁻¹ [299]. Previamente à medição, as amostras foram secas a 60°C até não existir perda de massa. Os procedimentos de ensaio seguiram as indicações da ASTM D5930 [346], considerando também o trabalho de Gomes M.G., *et al.* [236,347], referindo-se aos métodos de sonda transiente.

Como os testes foram realizados à temperatura ambiente de ~23 °C, a conversão da temperatura para 10 °C seguiu os procedimentos descritos na ISO 10456 [348]. A conversão dos valores térmicos de um conjunto de condições (λ_1 , W.m⁻¹.K⁻¹) para outro conjunto de condições (λ_2 , W.m⁻¹.K⁻¹) é realizada seguindo as Equações C.1 e C.2. Na Eq. C.1 o coeficiente de conversão de temperatura (f_T , K⁻¹) é dado no anexo A da ISO 10456 [348], sendo adotado o valor para betão leve de 0,003 K⁻¹.

$$\lambda_2 = \lambda_1 \cdot F_T \cdot F_m \cdot F_a \quad \text{Eq. C.1}$$

Onde F_T : fator de correção de temperatura (Eq. C.2)

F_m : fator de conversão de humidade (considerado estável e igual a 1)

F_a : factor de conversão de envelhecimento (considerado estável e igual a 1)

$$F_T = e^{f_T \cdot (T_2 - T_1)} \quad \text{Eq. C.2}$$

Onde T_1 , e T_2 : temperaturas do primeiro e segundo conjunto de condições.

ANEXO D

RESISTÊNCIA MECÂNICA: Curvas tensão-deformação

O ensaio de resistência à compressão consistiu em aplicar uma carga uniformemente à velocidade de 0,5mm/min, até à rotura do provete. A aplicação da carga é feita subindo o prato, de modo a pressionar o provete entre os dois pratos da máquina (Figura D 1). Neste tipo de ensaio registam-se as curvas Força (N) *versus* Deslocamento (ΔL , mm).

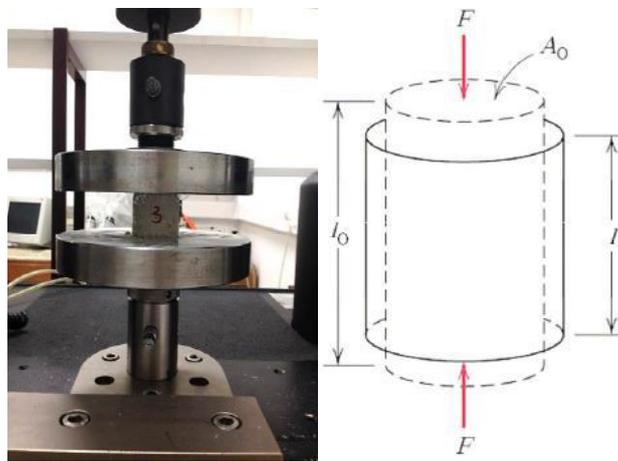


Figura D 1. Dispositivo de carga para a determinação da resistência à compressão.

O valor da resistência à compressão, R_c , é obtido através da equação:

$$R_c = \frac{F_c}{A_0} \quad \text{Eq. D.1}$$

onde:

R_c é a resistência à compressão (MPa);

F_c é a carga máxima na rotura (N);

A_0 é a da secção transversal inicial do provete (mm^2).

As curvas Força (N) *versus* Deslocamento (ΔL , mm) são convertidas em curvas Tensão (σ , MPa) *versus* Extensão ou Deformação (ε , %) ^{‡‡} dividindo a carga F por A_0 :

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Eq. D.2}$$

A extensão obtém-se dividindo a variação de comprimento ΔL (mm) pelo comprimento inicial do provete, L_0 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad \text{Eq. D.3}$$

No regime elástico, a tensão e a deformação possuem uma relação linear e a Lei de Hooke pode ser aplicada:

$$\sigma = E_{mod} \times \varepsilon \quad \text{Eq. D.4}$$

onde E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (declive da reta tensão *versus* extensão). O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca do material, estando relacionado com a sua rigidez: quanto maior o módulo de elasticidade maior é a rigidez do material ^[349].

À medida que o material é deformado além desta zona linear, a tensão deixa de ser proporcional à deformação (a Lei de Hooke deixa de ser válida), ocorrendo uma deformação permanente e não recuperável, ou deformação plástica.

Normalmente este ensaio ocorre até a rotura do material (ensaio destrutivo) e há que dar especial atenção à preparação dos provetes: a superfície tem de ser extremamente lisa e isenta de defeitos.

^{‡‡} *Tensão* é definida genericamente como a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área e *deformação* é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando submetido a um esforço qualquer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kistler, S. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* 127, **1931**, 741. DOI: 10.1038/127741a0.
- [2] Alemán J., Chadwick, A.V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R.G., Kratochvíl, P., Meisel, I., Mita, I., Moad, G., Penczek, S., Stepto, R.F.T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* 79, **2007**, 1801-1829. DOI: 10.1351/pac200779101801.
- [3] Sarawade, P.B., Kim, J.-K., Kim, H.-K., Kim, H.-T. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure. *Appl. Surf. Sci.* 254, **2007**, 574-579. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.06.063.
- [4] Vareda, J.P., Lamy-Mendes, A., Durães, L. A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends. *Microporous Mesoporous Materials*, 258, **2018**, 211-216. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.09.016.
- [5] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, **1985**, 603-619. DOI: 10.1515/iupac.57.0007.
- [6] Kanamori, K. Hybrid Aerogels. In: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (Eds.) Springer International Publishing: Switzerland, 2016; 1-22. ISBN: 978-3-319-32101-1.
- [7] Fricke, J. Aerogels and their applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148, **1992**, 356-362. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80644-1.
- [8] Hüsing, N., Schubert, U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angew. Chem. Int.* 37, **1998**, 22-45. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37.

[9] Pierre, A.C, Rigacci, A. SiO₂ aerogels. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. et al.; Eds.; Springer Science+Business Media: New York, 2011; 21-45. ISBN: 978-1-4419-7477-8.

[10] Zhao, S. Aerogels. In: *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*, Levy, D., Zayat, M., (Eds.) Wiley VCH: Weinheim, 2015, 519-574. ISBN: 978-3-527-33486-5.

[11] Pierre, C.A., Pajonk, M.G. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.* **102**, 4243-4265. DOI: 10.1021/cr0101306.

[12] Maleki, H., Durães, L., García-González, C.A., Gaudio, P., Portugal, A., Mahmoudi, M. Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. *Adv. Colloid Interfac.* **236**, **2016**, 1-27. DOI: 10.1016/j.cis.2016.05.011.

[13] Martinez, R.G., Goiti, E., Reichenauer, G., Zhao, S., Koebel, M., Barrio, A. Thermal assessment of ambient pressure dried silica aerogel composite boards at laboratory and field scale. *Energ. Buildings* **128**, **2016**, 111-118. DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.06.071.

[14] Woignier, T., Primera, J. Alaoui, A., Etienne, P., Despeyris, F., Calas-Etienne, S. Mechanical Properties and Brittle Behavior of Silica Aerogels. *Gels* **1**(2), **2015**, 256-275. DOI: 10.3390/gels1020256.

[15] Maleki, H., Durães, L., Portugal, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *J. Non-Cryst. Solids* **385**, **2014**, 55-74. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017.

[16] Fidalgo, A., Farinha, J.P.S., Martinho, J.M.G., Ilharco, L.M. Flexible hybrid aerogels prepared under subcritical conditions. *J. Mater. Chem. A* **1**, **2013**, 12044-12052. DOI: 10.1039/c3ta12431b.

[17] Ciriminna, R., Fidalgo, A., Béland, F., Pandarus, V., Ilharco, L.M., Pagliaro, M. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.* **113**, **2013**, 6592-6620. DOI: 10.1021/cr300399c.

-
- [18] Júlio, M.F., Soares, A., Ilharco, L.M., Flores-Colen, I., de Brito, J. Silica-based aerogels as aggregates for cement-based thermal renders. *Cement Concrete Comp.* 72, **2016**, 309-318. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.013.
- [19] Randall, J.P., Meador, M.A.B., Jana, S.C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, **2011**, 613-626. DOI: 10.1021/am200007n.
- [20] Strobach, E., Bhatia, B., Yang, S., Zhao, L., Wang, E.N. High temperature annealing for structural optimization of silica aerogels in solar thermal applications. *J. Non-Cryst. Solids* 462, **2017**, 72-77. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.009.
- [21] Wang, C.T., Wu, C.L., Chen, I.C., Huang, Y.H. Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films. *Sens. Actuators B* 107, **2005**, 402-410. DOI: 10.1016/j.snb.2004.10.034.
- [22] Júlio, M.F., Ilharco, L.M. Superhydrophobic hybrid aerogel powders from waterglass with distinctive applications. *Micropor. Mesopor. Mat.* 199, **2014**, 29-39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.056.
- [23] Rao, A.V., Pajonk, G.M., Nadargi, D.Y., Koebel, M.M. Superhydrophobic and flexible Aerogels. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. et al. (Eds.) Springer Science+Business Media: New York, 2011, 79-101. ISBN: 978-1-4419-7477-8.
- [24] Perdigoto, M.L.N., Martins, R.C., Rocha, N., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L., Patrício, R., Durães, L. Application of hydrophobic silica-based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 380, **2012**, 134-140. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.04.062.
- [25] Qin, G., Yao, Y., Wei W., Zhang, T. Preparation of hydrophobic granular silica aerogels and adsorption of phenol from water. *Appl. Surf. Sci.* 208, **2013**, 806-811. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.05.066.

-
- [26] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1990. ISBN: 978-0-08-057103-4.
- [27] Mena, B., Mena, F., Aiolfi-Guimaraes, C., Sharts, O. Silica-based nanoporous sol-gel glasses: From bioencapsulation to protein folding studies. *Int. J. Nanotechnol.* **7**, **2010**, 1-45. DOI: 10.1504/IJNT.2010.029546.
- [28] Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M.H. Silica aerogel; synthesis, properties, and characterization. *J. Mater. Process. Technol.*, **199**, **2008**, 10-26. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.
- [29] Azum, N., Rub, M.A., Khan, A., Khan, A.A.P., Asiri, A.M. Aerogel applications and future aspects (Chapter 19), In: *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*, Khan, A.A.P. et al., (Eds), Elsevier, 2021, 357-367. ISBN: 978-0-12-820732-1
- [30] Pierre, A.C., Pajonk, G.M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem Rev* **102**, **2002**, 4243-4265. DOI: 10.1021/cr0101306.
- [31] Błaszczczyńska, T., Ślosarczyk, A., Morawski, M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. *Procedia Engineering* **57**, **2013**, 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
- [32] García-González, C.A., Camino-Rey, M.C., Alnaief, M., Zetzl, C., Smirnova, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *J. Supercrit. Fluid.* **66**, **2012**, 297-306. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.026.
- [33] Dowson, M., Grogan, M., Birks, T., Harrison, D., Craig, S. Streamlined life cycle assessment of transparent silica aerogel made by supercritical drying. *Appl. Energ.* **97**, **2012**, 396-404. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.047.
- [34] Aravind P.R., Shajesh, P., Soraru, G.D., Warriar, K.G.K. Ambient pressure drying: a successful approach for the preparation of silica and silica based mixed oxide aerogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54**, **2010**, 105-117. DOI: 10.1007/s10971-010-2164-2.

-
- [35] Wang, J., Wei, Y., Hea, W., Zhang, X. A versatile ambient pressure drying approach to synthesize silica-based composite aerogels. *RSC Adv.* 4, **2014**, 51146-51155. DOI: 10.1039/C4RA10607E.
- [36] Ma, H.-S., Roberts, A.P., Prevost, J.-H., Jullien, R., Scherer, G.W. Mechanical structure-property relationship of aerogels. *J Non-Cryst Solids* 277, **2000**, 127-141. DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00288-X.
- [37] Montes, S.; Maleki, H. Aerogels and their applications, In: *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, Chapter 12, Elsevier, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-813357-6.00015-2.
- [38] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 26, **1968**, 62-69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [39] Livage, J., Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, **1992**, 11-19. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80422-3.
- [40] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* 18, **1988**, 259-341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [41] Kamiya, K.; Iwamoto, Y.; Yoko, T.; Sakka, S. Hydrolysis and condensation reactions of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ related to silica fiber drawing. *J. Non-Cryst. Solids* 100, **1988**, 195-200. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90016-6.
- [42] Klein, L.C., Garvey, G.J. Kinetics of the sol/gel transition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 38-39, **1980**, 45-50. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90392-0.
- [43] Pope, E.J.A., Mackenzie, J.D. Sol-gel processing of silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, **1986**, 185-198. DOI: 10.1016/s0022-3093(86)80078-3.
- [44] Li, Z., Zhao, S., Koebel, M.M., Malfait, W.J. Silica aerogels with tailored chemical functionality. *Materials and Design* 193, **2020**, 108833. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108833.

-
- [45] Pajonk, G.M, Transparent silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* 225, **1998**, 307-314. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00131-8.
- [46] Fidalgo, A., Rosa, M.E., Ilharco, L.M. Chemical Control of Highly Porous Silica Xerogels: Physical Properties and Morphology. *Chem. Mater.* 15, **2003**, 2186-2192. DOI:10.1021/cm031013p.
- [47] Fidalgo, A., Ilharco, L.M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. *Chem. Eur. J.* 10, **2004**, 392-398. DOI: 10.1002/chem.200305079.
- [48] Einarsrud, M.A., Nilsen, E., Rigacci, A., Pajonk, G.M., Buathier, S., Valette, D., Durant, M., Chevalier, P., Nitz, P., Ehrburger-Dolle, F. Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes. *J. Non-Cryst. Solids* 285, **2001**, 1-7. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00423-9.
- [49] Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of Sol-Gel Process, in: *The Sol-Gel Handbook*, Levy, D. and Zayat, M. editors, Wiley-VCH, Germany, 2015, 24-25. ISBN: 978-3-527-33486-5.
- [50] Davis, P.J.; Desphande, R.; Smith, D.M.; Brinker, C.J.; Assink, R.A. Pore Structure Evolution in Silica-Gel During Aging/Drying. IV. Varying Pore Fluid pH. *J. Non-Cryst. Solids* 167, **1994**, 295-306. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90252-6.
- [51] Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P.R., Rajesh Kumar, S., Krishna Pillai, P., Warriar, K.G.K. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. *Microporous Mesoporous Mater* 91, **2006**, 286-292. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.11.051.
- [52] Estella, J., Echeverría, J.C., Laguna, M., Garrido, J.J. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous Mesoporous Mater.* 102, **2007**, 274-282. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.01.007.

-
- [53] Júlio, M.F., Ilharco, L.M. Ambient Pressure Hybrid Silica Monoliths with Hexamethyldisilazane: From Vitreous Hydrophilic Xerogels to Superhydrophobic Aerogels, *ACS Omega* 2, **2017**, 5060-5070. DOI: 10.1021/acsomega.7b00893.
- [54] Sakka, S., Kamiya, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 48, **1982**, 31-46. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90244-7.
- [55] Iswar, S., Malfait, W.J., Balog, S., Lattuada, M., Koebel, M.M. Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 241, **2017**, 292-302. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.11.037.
- [56] Bisson, A., Rigacci, A., Lecomte, D., Rodier, E., Achard, P. Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques. *Progress in Drying Technologies*, 21(4), **2003**, 593-628. DOI: 10.1081/DRT-120019055.
- [57] Scherer, G.W., Haereid, S., Nilsen, E., Einarsrud, M.A. Shrinkage of Silica Gels Aged in TEOS. *J. Non-Cryst. Solids* 202, **1996**, 42-5. DOI: 10.1016/0022-3093(96)00136-6.
- [58] Hench, L.L., West, J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, **1990**, 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003.
- [59] Hyun, S.H., Kim, T.Y., Kim, G.S., Park, H.H. Synthesis of low-*k* porous silica films via freeze drying. *J. Mater. Sci. Lett.* 19, **2000**, 1863-1866. DOI: 10.1023/A:1006775213914.
- [60] Deville, S., Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Adv. Eng. Mater.* 10(3), **2008**, 155-169. DOI: 10.1002/adem.200700270.
- [61] Malfait W.J., Zhao, S., Verel, R., Iswar, S., Rentsch, D., Fener, R., Zhang, Y., Milow, B., Koebel, M.M. Surface Chemistry of Hydrophobic Silica Aerogels. *Chem. Mater.* 27, **2015**, 6737-6745. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02801.

[62] Rao, A.P., Rao, A.V., Pajonk, G.M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents. *Applied Surface Science* 253, **2007**, 6032-6040. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.12.117.

[63] Stojanovic, A., Comesaña, S.P., Rentsch, D., Koebel, M.M., Malfait, W.J. Ambient pressure drying of silica aerogels after hydrophobization with mono-, di- and tri-functional silanes and mixtures thereof. *Microporous Mesoporous Mater.* 284, **2019**, 289-295. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.038.

[64] Smith, D.M., Scherer, G.W., Anderson, J.M. Shrinkage during drying of silica gel. *J. Non-Cryst. Solids* 188, **1995**, 191-206. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00187-5.

[65] Anderson, A.M., Carroll, M.K. Hydrophobic silica aerogels: review of synthesis, properties, and applications. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M.A. et al. (Eds.) Springer Science+Business Media: New York, 2011, 47-77. ISBN: 978-1-4419-7477-8.

[66] Mahadik, D., Rao, A.V., Rao, A.P., Wagh, P., Ingale, S., Gupta, S.C. Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 356, **2011**, 298-302. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.12.088.

[67] Li, M., Jiang, H., Dong, X., Hai, O., Zheng, W. Low density and hydrophobic silica aerogels dried under ambient pressure using a new co-precursor method. *J. Non-Cryst. Solids* 452, **2016**, 187-193. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.001.

[68] Leventis, N., Sotiriou-Leventis, C., Zhang, G., Rawashdeh, A.-M.M. Nanoengineering strong silica aerogels, *Nano Lett.* 2, **2002**, 957-960. DOI: 10.1021/nl025690e.

[69] Karamikamkar, S., Naguib, H.E., Park, C.B. Advances in precursor system for silica-based aerogel production toward improved mechanical properties, customized morphology, and multifunctionality: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 276, **2020**, 102101. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102101.

-
- [70] Wong, J.C.H., Kaymak, H., Brunner, S., Koebel, M.M. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous Mesoporous Mater.* 183, **2014**, 23-29. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.029.
- [71] Rao, A.V, Kalesh, R.R. Organic surface modification of TEOS-based silica aerogels synthesized by coprecursor and derivatization methods. *J Sol Gel Sci Technol* 30, **2004**, 141-14. DOI: 10.1023/B:JSST.0000039498.61813.9e.
- [72] Kramer, S.J., Rubio-Alonso, F., Mackenzie, J.D. Organically modified silicate aerogels "Aeromosils", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 435, **1996**, 295-300. DOI: 10.1557/PROC-435-295.
- [73] Hayase, G., Kanamori, K., Nakanishi, K. New flexible aerogels and xerogels derived from methyltrimethoxysilane/dimethyldimethoxysilane co-precursors. *J. Mater. Chem.* 21, **2011**, 17077-17079. DOI: 10.1039/c1jm13664j.
- [74] Shimizu, T., Kanamori, K., Nakanishi, K. Silicone-based organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *Chem. Eur J.* 23, **2017**, 5176-5187. DOI: doi.org/10.1002/chem.201603680.
- [75] Morales-Florez, V., Piñero, M., Braza, V., Mesa, M.M., Esquivias, L., Rosa-Fox, N. Absorption capacity, kinetics and mechanical behaviour in dry and wet states of hydrophobic DEDMS/TEOS-based silica aerogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81, **2017**, 600-610. DOI: 10.1007/s10971-016-4203-0.
- [76] Hegde, N.D., Hirashima, H., Rao, A.V. Two-step sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor. *J. Porous Mater.* 14, 2007, 165-171. DOI: 10.1007/s10934-006-9021-2.
- [77] Shajesh, P., Smitha, S., Aravind, P.R., Warriar, K.G.K., Synthesis, structure, and properties of cross-linked $R(\text{SiO}_{1.5})/\text{SiO}_2$ ($R = 3\text{-glycidoxypropyl}$) porous organic inorganic hybrid networks dried at ambient pressure. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, **2009**, 691-697. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.023.

-
- [78] Rao A.V., Pajonk, G.M., Bhagat, S.D., Barboux, P. Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type R_nSiX_{4-n} . *J. Non-Cryst. Solids* 350, **2004**, 216-223. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.034
- [79] Rao, A.V., Bhagat, S.D., Hirashima H., Pajonk, G.M. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *J Colloid Interface Sci* 300, **2006**, 279-285. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.044.
- [80] Smitha, V.S., Azeez, P.M.A., Warriar, K.G., Nair, B.N., Hareesh, U.N.S. Transparent and hydrophobic MTMS/GPTMS hybrid aerogel monoliths and coatings by sol-gel method: a viable remedy for oil-spill cleanup. *Chemistry Select* 3, **2018**, 2989-2997. DOI: 10.1002/slct.201702967.
- [81] Wang, F., Liu, J., Luo, Z., Zhang, Q., Wang, P., Liang, X., Li, C., Chen, J. Effects of dimethyldiethoxysilane addition on the sol-gel process of tetraethylorthosilicate, *J. Non-Cryst. Solids* 353, **2007**, 321-326. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.033.
- [82] Júlio, M.F., Ilharco, L.M. Hydrophobic granular silica-based aerogels obtained from ambient pressure monoliths, *Materialia* 9, **2020**, 100527. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100527.
- [83] Minju, N., Balagopal, N., Savithri, S. Sodium silicate-derived aerogels: effect of processing parameters on their applications. *RSC Adv.* 11, **2021**, 15301. DOI: 10.1039/D0RA09793D.
- [84] Hwang, S.-W., Kim, T.-Y., Hyun, S.-H. Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient drying. *Micropor. Mesopor. Mater.* 130, **2010**, 295-302. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.11.024.
- [85] Bhagat, S. D., Kim, Y.-H., Suh, K.-H., Ahn, Y.-S., Yeo, J.-G., Han, J.-H. Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels. *Micropor. Mesopor. Mater.* 112, **2008**, 504-509. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.030.

-
- [⁸⁶] Rao, A.V., Pajonk, G.M., Bangi, U.K.H., Rao, A.P., Koebel, M.M. Sodium Silicate Based Aerogels via Ambient Pressure Drying. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. *et al.* (Eds.) Springer Science+Business Media: New York, 2011, 103-124. ISBN: 978-1-4419-7477-8.
- [⁸⁷] Icopini, G. A., Brantley, S. L., Heaney, P. J. Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69(2), **2005**, 293-303. DOI: 10.1016/j.gca.2004.06.038.
- [⁸⁸] West, J.K., Hench, L.L. A PM3 Molecular-orbital models of silica rings and their vibrational spectra. *J. Am. Ceramic Soc.* 78 (4), **1995**, 1093-1096. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90391-3.
- [⁸⁹] Rao, A. P., Rao, A.V., Bangi, U.K.H. Low thermal conductive, transparent and hydrophobic ambient pressure dried silica aerogels with various preparation conditions using sodium silicate solutions. *J. Sol-gel Sci. Technol.* 47, **2008**, 85-94. DOI: 10.1007/s10971-008-1746-8.
- [⁹⁰] Gurav, J.L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E.S., Nadargi, D.Y. Silica aerogel: synthesis and applications. *J. Nanomater.* 2010, **2010**, 409310. DOI: 10.1155/2010/409310.
- [⁹¹] Poelz, G., *Aerogels*, editado por Fricke, F., Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [⁹²] Murphy, E.F., Schmid, L., Bürgi, T., Maciejewski, M., Günter, D., Schneider, M. Nondestructive Sol-Gel Immobilization of Metal(salen) Catalysts in Silica Aerogels and Xerogels. *Chem.Mater.* 13, **2001**, 1296. DOI: 10.1021/cm001187w.
- [⁹³] Buratti, C., Belloni, E., Merli, F., Zinzi, M. Aerogel glazing systems for building applications: A review. *Energy and Buildings* 231, **2021**, 110587. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110587.
- [⁹⁴] Jelle, B.P., Baetens, R., Gustavsen, A. Aerogel insulation for building applications. In: *The Sol-Gel Handbook*, Levy, D., Zayat, M., (Eds) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, 1385-1412. ISBN: 978-3-527-33486-5.
- [⁹⁵] Akimov, Y.K. Fields of application of aerogels. *Instrum. Exp. Tech.* 46, **2003**, 287-299, DOI: 10.1023/A:1024401803057.

-
- [⁹⁶] Wordsworth, R., Kerber, L., Cockell, C. Enabling Martian habitability with silica aerogel via the solid-state greenhouse effect. *Nat Astron.* 3, **2019**, 898-903. DOI: 10.1038/s41550-019-0813-0.
- [⁹⁷] Bheekhun, N., Talib, A.R.A., Hassan, M.R. Aerogels in Aerospace: An Overview. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013, **2013**, 406065. DOI: 10.1155/2013/406065.
- [⁹⁸] Shaid, A., Wang, L., Padhye, R., Bhuyian, M.R. Aerogel nonwoven as reinforcement and batting material for firefighter's protective clothing: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 87, **2018**, 95-104. DOI: 10.1007/s10971-018-4689-8.
- [⁹⁹] McNeil, S.J., Gupta, H. Emerging applications of aerogels in textiles. *Polymer testing* 106, **2022**, 107426. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107426.
- [¹⁰⁰] Krzemińska, S., Greszta, A., Rózanski, A., Safandowska, M., Okrasa, M. Effects of heat exposure on the properties and structure of aerogels for protective clothing applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 285, **2019**, 43-55. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.052.
- [¹⁰¹] García-González, C.A., Budtova, T., Durães, L., Erkey, C., Gaudio, P.D., Gurikov, P., Koebel, M., Liebner, F., Neagu, M., Smirnova, I. An Opinion Paper on Aerogels for Biomedical and Environmental applications. *Molecules* 24, **2019**, 1815. DOI:10.3390/molecules24091815.
- [¹⁰²] Ferreira-Gonçalves, T., Constantin C., Neagu, M., Reis, C.P., Sabri, F., Simón-Vázquez, R. Safety and efficacy assessment of aerogels for biomedical applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 144, **2021**, 112356. DOI: 10.1016/j.biopha.2021.112356.
- [¹⁰³] Ahmad, V., Ahmad, A., Khan, S.A., Ahmad, A., Abuzinadah, M.F., Karim, S., Jamal, Q.M.S. Biomedical applications of aerogel (Chapter 3), In: *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*, Khan, A.A.P. et al., (Eds), Elsevier, 2021, 33-48. ISBN: 978-0-12-820732-1.

-
- [104] Vareda, J.P., Durães, L. Efficient adsorption of multiple heavy metals with tailored silica aerogel-like materials. *Environ. Technol.* 40, **2019**, 529-541. DOI: 10.1080/09593330.2017.1397766.
- [105] Amonette, J.E., Matyás, J. Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review. *Microporous Mesoporous Materials* 250, **2017**, 100-119. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.055.
- [106] Ganesamoorthy, R., Vadivel V.K., Kumar, R., Kushwaha O.S., Mamane, H. Aerogels for water treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 129713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129713.
- [107] Manzocco, L., Mikkonen, K.S., García-González, C.A. Aerogels as porous structures for food applications: Smart ingredients and novel packaging materials. *Food Structure* 28, **2021**, 100188. DOI: 10.1016/j.foostr.2021.100188.
- [108] Zhu, F. Starch based aerogels: production, properties and applications, *Trends Food Sci. Technol.* 89, **2019**, 1-10. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.05.001.
- [109] Lee, K., Shabnam, L., Faisal, S.N., Gomes, V.G. Aerogel from fruit biowaste produces ultracapacitors with high energy density and stability. *J. Energy Storage* 27, **2020**, 101152. DOI: 10.1016/j.est.2019.101152.
- [110] Quraishi, S., Martins, M., Barros, A.A., Gurikov, P., Raman, S.P., Smirnova, I., Duarte, A.R.C., Reis, R.L. Novel non-cytotoxic alginate–lignin hybrid aerogels as scaffolds for tissue engineering. *J. Supercrit. Fluids* 105, **2015**, 1-8. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.12.026.
- [111] Abbas, N., Khalid, H.R., Ban, G., Kim, H.T., Lee, H.K. Silica aerogel derived from rice husk: An aggregate replacer for lightweight and thermally insulating cement-based composites. *Constr. Build. Mater.* 195, **2019**, 312-322. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.227.

-
- [112] Yue, X., Zhang, T., Yang, D., Qiu, F., Li, Z. Hybrid aerogels derived from banana peel and wastepaper for efficient oil absorption and emulsion separation. *J. Clean. Prod.* 199, **2018**, 411-419. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.181.
- [113] Groult, S., Budtova, T. Tuning structure and properties of pectin aerogels. *European Polymer Journal* 108, **2018**, 250-261. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.048.
- [114] Ibrahim, M., Biwole, P.H., Achard, P., Wurtz, E., Ansart, G. Building envelope with a new aerogel-based insulating rendering: Experimental and numerical study, cost analysis, and thickness optimization. *Appl. Energy* 159, **2015**, 490-501. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.090.
- [115] Ganobjak, M., Brunner, S., Wernery, J. Aerogel materials for heritage buildings: Materials, properties and case studies. *Journal of Cultural Heritage* 42, **2020**, 81-98. DOI: 10.1016/j.culher.2019.09.007.
- [116] Koebel, M.M., Wernery, J., Malfait, W.J. Energy in buildings - Policy, materials and solutions. *MRS Energy Sustain.* 4, **2017**. DOI: 10.1557/mre.2017.14.
- [117] Wernery, J., Mancebo, F., Malfait, W.J., O'Connor, M., Jelle, B.P. The economics of thermal superinsulation in buildings. *Energy & Buildings* 253, **2021**, 111506. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111506.
- [118] Silica Aerogel Market Global Research Report: By Form (Blanket, Panel, Monolith, Others), The Application (Oil & Gas, Building Insulation, Industrial Insulation, Aerospace & Defense, Automobile And Others) - Forecast Till 2030 ID: MRFR/CnM/0382-HCR, February 2021.
- [119] Ibrahim, M., Biwole, P.H., Achard, P., Wurtz, E. Aerogel-based materials for improving the building envelope's thermal behavior: A brief review with a focus on a new aerogel-based rendering. In: Sharma A., Kar, S.K. (Eds.), *Energy Sustainability Through Green Energy*, Springer India, New Delhi, 2015, 163-188.

-
- [120] Santos, P. Energy efficiency of light-weight steel-framed buildings. In: *Energy Efficient Buildings*, E.H. Yap (Ed.), IntechOpen, London, UK, 2017, 35-60. ISBN: 978-953-51-2876-2.
- [121] Abergel, T., Dean, B., Dulac, J., Hamilton, I. 2018 Global Status Report - Towards a zero-emission, efficient and resilient buildings and construction sector. *International Energy Agency (IEA), for the Global Alliance for Buildings and Construction*, 2018.
- [122] Koebel, M.M., Rigacci, A., Achard, P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63, **2012**, 315-339. DOI: 10.1007/s10971-012-2792-9.
- [123] European Commission, *Directive 2018/844/EU on the energy performance of buildings*, Brussels, Belgium, 2018.
- [124] European Commission, *Directive 2012/27/EU on energy efficiency*, Brussels, Belgium, 2012.
- [125] Assembleia da República, Decreto-Lei Nº 80/2006: Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios. Diário da República, Lisboa, Portugal, 2006.
- [126] Assembleia da República, Decreto-Lei Nº 118/2013: Sistema de Certificação Energética dos Edifícios, o Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Habitação e o Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Comércio e Serviços. Lisboa, Portugal, 2013.
- [127] Assembleia da República, Decreto-Lei Nº 95/2019: Regime aplicável à reabilitação de edifícios ou frações autónomas (6ª alteração ao DL 118/2013), Lisboa, 2019.
- [128] Instituto Nacional de Estatística - Estatísticas da Construção e Habitação:2019. Lisboa, INE, 2020. Disponível: <https://www.ine.pt/xurl/pub/443821545>. ISBN 978-989-25-0541-1.
- [129] Canha da Piedade, A., Braga, A., Moret Rodrigues, A. *Térmica de Edifícios*. Lisboa, Portugal. ORION, 2009. ISBN: 9789728620134.

-
- [130] Horta, A., Gouveia, J.P., Schmidt, L., Sousa, J.C., Palma, J., Simões, S. Energy poverty in Portugal: Combining vulnerability mapping with household interviews. *Energy and Buildings* 203, **2019**, 109423. DOI: 10.1016/j.enbuild.2019.109423.
- [131] Berardi, U. Aerogel-enhanced insulation for building applications. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, F. Pacheco-Torgal et al (Eds), 2nd Ed., Elsevier, Woodhead Pub: Duxford, **2019**, Chapter 17.
- [132] Berardi, U. Aerogel-enhanced systems for building energy retrofits: Insights from a case study, *Energy Build.* 159, **2018**, 370-381. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.10.092.
- [133] Riffat, S.B., Qiu, G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings, *Int. J. Low-Carbon Technol.* 8, **2012**, 1-6. DOI: 10.1093/ijlct/cts001.
- [134] Lamy-Mendes, A., Girão, A.V.V., Silva, R.F.F., Durães, L. Polysilsesquioxane based silica aerogel monoliths with embedded CNTs, *Microporous Mesoporous Mater.* 288, **2019**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109575.
- [135] Pirard, R., Alié, C., Pirard, J.P. Specific Behavior of Sol-Gel Materials in Mercury Porosimetry: Collapse and Intrusion. In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (Eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham. 2018. DOI:10.1007/978-3-319-32101-1_136.
- [136] Reichenauer, G. Structural Characterization of Aerogels. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. et al.; Eds.; Springer Science+Business Media: New York, 2011; Pág. 449-498.
- [137] Reichenauer, G., Scherer, G.W. Effects upon nitrogen sorption analysis in aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 236 (2), **2001**, 385-386. DOI: 10.1006/jcis.2000.7419.
- [138] Reichenauer, G., Scherer, G.W. Nitrogen sorption in aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* 285, **2001**, 167-174. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00449-5.

-
- [139] Torres, R.B., Vareda, J.P., Lamy-Mendes, A., Durães, L. Effect of different silylation agents on the properties of ambient pressure dried and supercritically dried vinyl-modified silica aerogels, *J. Supercrit. Fluids* 147, **2019**, 81-89. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.02.010.
- [140] Ayral, A., Phalippou, A., Woignier, T. Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry. *J. Materials Science* 27, **1992**, 1166-1170. DOI: 10.1007/BF01142014.
- [141] Hüsing, N., Schubert, U., Mezei, R., Fratzl, P., Riegel, B., Kiefer, W., Kohler, D., Mader, W. Formation and Structure of Gel Networks from $\text{Si}(\text{OEt})_4/(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$ Mixtures ($\text{NR}'_2 = \text{NH}_2$ or $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). *Chem. Mater.* 11 (2), **1999**, 451-457. DOI: 10.1021/cm980756l.
- [142] Woignier, T., Phalippou, J. Skeletal density of silica aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* 93 (1), **1987**, 17-21. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80024-8.
- [143] Koebel, M.M., Rigacci, A., Achard, P. Aerogels for Superinsulation: A Synoptic View. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. *et al.*; Eds.; Springer Science+Business Media: New York, 2011; pp 607-633.
- [144] Lu, X., Arduini-Schuster, M.C., Kuhn, J., Nilsson, O., Fricke, J., Pekala, R.W. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science* 255 (5047), **1993**, 971-972. DOI: 10.1126/science.255.5047.971.
- [145] Reichenauer, G., Heinemann, U., Ebert, H.P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 300, **2007**, 204-210. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.01.020.
- [146] Tang, G.H., Bi, C., Zhao, Y., Tao, W.Q. Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel: Factors, models, and outlook. *Energy* 90, **2015**, 701-721. DOI: 10.1016/j.energy.2015.07.109.
- [147] Groult, S., Budtova, T. Thermal conductivity/structure correlations in thermal super-insulating pectin aerogels. *Carbohydr. Polym.* 196, **2018**, 73-81. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.026.

-
- [148] Fricke, J., Lu, X., Wang, P., Büttner, D., Heinemann, U. Optimization of monolithic silica aerogel insulants. *Int. J. Heat Mass Transf.* 35 (9), **1992**, 2305-2309. DOI: 10.1016/0017-9310(92)90073-2.
- [149] Iswar, S., Galmarini, S., Bonanomi, L., Wernery, J., Roumeli, E., Nimalshantha, S., Ishai, A.M.B., Lattuada, M., Koebel, M.M., Malfait, W.J. Dense and strong, but superinsulating silica aerogel. *Acta Materialia* 213, **2021**, 116959. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116959.
- [150] Zhao, D., Qian, X., Gu, X., Jajja, S.A., Yang, R. Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials. *J. Electron. Packag.* 138 (4), **2016**, 040802. DOI: 10.1115/1.4034605.
- [151] Wernery, J., Ben-Ishai, A., Binder, B., Brunner, S. Aerobrick - An aerogel-filled insulating brick, *Energy Procedia* 134, **2017**, 490-498. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.607.
- [152] Yang, W., Liu, J., Wang, Y., Gao, S. Experimental study on the thermal conductivity of aerogel-enhanced insulating materials under various hygrothermal environments. *Energy Build.* 206, **2020**, 109583. DOI: 10.1016/j.enbuild.2019.109583.
- [153] Hayase, G., Kugimiya, K., Ogawa, M., Kodera, Y., Kanamori, K., Nakanishi, K. The thermal conductivity of polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels with varied pore sizes for practical application as thermal superinsulators. *J. Mater. Chem. A* 2 (18), **2014**, 6525-6531. DOI: 10.1039/C3TA15094A.
- [154] Gupta, P., Singh, B., Agrawal, A.K., Maji, P.K. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application. *Mater. Des.* 158, **2018**, 224-236. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.08.031.
- [155] Chen, Y., Li, D., Xie, X.-Q., Gao, Y., He, Y.-L. Theoretical modeling and experimental validation for the effective thermal conductivity of moist silica aerogel. *Int. J. Heat Mass Transf.* 147, **2020**, 118842. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118842.

-
- [156] Wu, X., Zhong, K., Ding, J., Shen, X., Cui, S., Zhong, Y., Ma, J., Chen, X., Facile synthesis of flexible and hydrophobic polymethylsilsesquioxane based silica aerogel via the co-precursor method and ambient pressure drying technique. *J. Non. Cryst. Solids* 530, **2020**, 119826. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119826.
- [157] Merli, F., Anderson, A.M., Carroll, M.K., Buratti, C. Acoustic measurements on monolithic aerogel samples and application of the selected solutions to standard window systems. *Appl. Acoust.* 142, **2018**, 123-131. DOI: 10.1016/j.apacoust.2018.08.008.
- [158] Forest, L., Gibiat, V., Woignier, T. Biot's theory of acoustic propagation in porous media applied to aerogels and alcogels. *J Non-Cryst Solids* 225, **1998**, 287-292. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00325-1.
- [159] Mazrouei-Sebdani, Z., Begum, H., Schoenwald, S., Horoshenkov, K.V., Malfait, W.J. A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications. *J Non-Cryst Solids* 562, **2021**, 120770. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770.
- [160] Athmuri, K., Marinov, V. Optically transparent and structurally sound silica aerogels: insights from a process study. *Adv. Mater. Sci.* 12, **2012**, 5-16. DOI: 10.2478/v10077-012-0001-8.
- [161] Emmerling, A., Petricevic, R., Beck, A., Wang, P., Scheller, H., Fricke, J. Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* 185, **1995**, 240-248. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00021-6.
- [162] Dowson, M., Pegg, I., Harrison, D., Dehouche, Z. Predicted and in situ performance of a solar air collector incorporating a translucent granular aerogel cover. *Energy Build.* 49, **2012**, 173-187. DOI: 10.1016/j.enbuild.2012.02.007.
- [163] Li, Q., Zhang, Y., Wen, Z.-X., Qiu, Y. An evacuated receiver partially insulated by a solar transparent aerogel for parabolic trough collector. *Energy Convers. Manag.* 214, **2020**, 112911. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112911.

-
- [164] Kawakami, N., Fukumoto, Y., Kinoshita, T., Suzuki, K., Inoue, K.-I. Preparation of highly porous silica aerogel thin film by supercritical drying. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, **2000**, L182-L184. DOI: 10.1143/JJAP.39.L182.
- [165] Woignier, T., Phalippou, J. Scaling law variation of the mechanical properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquee* 4, **1989**, 179-184. DOI: 10.1051/jphyscol:1989429.
- [166] Lu, H., Luo, H., Leventis, N. Mechanical characterization of aerogels. In: *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A. *et al.*; Eds.; Springer Science+Business Media: New York, 2011; pp 499-506.
- [167] Scherer, G.W., Smith, D.M., Qiu, X., Anderson, J.M. Compression of aerogels. *J Non-Cryst Solids* 186, **1995**, 316-320. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00074-7.
- [168] Fricke, J., Emmerling, A., Aerogels - Recent progress in production techniques and novel applications. *J Sol-Gel Sci Technol* 13, **1998**, 299-303. DOI: 10.1023/A:1008663908431.
- [169] Ng, S., Jelle, B.P., Sandberg, L.I.C., Gao, T., Wallevik, Ó.H. Experimental investigations of aerogel-incorporated ultra-high-performance concrete. *Constr. Build. Mater.* 77, **2015**, 307-316. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.064.
- [170] Buratti, C., Moretti, E., Belloni, E., Zinzi, M. Experimental and numerical energy assessment of a monolithic aerogel glazing unit for building applications. *Appl. Sci.* 9, **2019**, 5473. DOI: 10.3390/app9245473.
- [171] Buratti, C., Moretti, E., Glazing systems with silica aerogel for energy savings in buildings. *Appl. Energy* 98, **2012**, 396-403. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.03.062.
- [172] Berardi, U. Development of glazing systems with silica aerogel. *Energy Procedia* 78, **2015**, 394-399. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.11.682.

-
- [173] Garnier, C., Muneer, T., McCauley, L. Super insulated aerogel windows: Impact on daylighting and thermal performance. *Build. Environ.* 94, **2015**, 231-238. DOI: 10.1016/j.buildenv.2015.08.009.
- [174] Baetens, R.; Jelle, B.P.; Gustavsen, A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review. *Energy Build.* 43, **2011**, 761-769. DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.12.012.
- [175] Nosrati, R.H., Berardi, U. Hygrothermal characteristics of aerogel-enhanced insulating materials under different humidity and temperature conditions. *Energy Build.* 158, **2018**, 698-711.
- [176] Chen, K., Neugebauer, A., Goutierre, T., Tang, A., Glicksman, L., Gibson, L.J. Mechanical and thermal performance of aerogel-filled sandwich panels for building insulation. *Energy Build.*, 76, **2014**, 336-346. DOI:10.1016/j.enbuild.2014.02.041.
- [177] Ibrahim, M., Nocentini, K., Stipetic, M., Dantz, S., Caiazzo, F.G., Sayegh, H., Bianco, L. Multi-field and multi-scale characterization of novel super insulating panels/systems based on silica aerogels: Thermal, hydric, mechanical, acoustic, and fire performance. *Build. Environ.* 151, **2019**, 30-42. DOI: 10.1016/J.BUILDENV.2019.01.019.
- [178] Liang, Y., Wu, H., Huang, G., Yang, J., Wang, H. Thermal performance and service life of vacuum insulation panels with aerogel composite cores. *Energy Build.* 154, **2017**, 606-617. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.08.085.
- [179] Yang, J., Wu, H., Xu, X., Huang, G., Xu, T., Guo, S., Liang, Y. Numerical and experimental study on the thermal performance of aerogel insulating panels for building energy efficiency. *Renew. Energy* 138, **2019**, 445-457. DOI: 10.1016/j.renene.2019.01.120.
- [180] Berardi, U., Nosrati, R.H. Long-term thermal conductivity of aerogel-enhanced insulating materials under different laboratory aging conditions. *Energy* 147, **2018**, 1188-1202.
- [181] Lakatos, Á. Stability investigations of the thermal insulating performance of aerogel blanket. *Energy Build.* 139, **2019**, 506-516. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.12.029.

-
- [182] Lamy-Mendes, A., Pontinha, A.D.R., Alves, P., Santos, P., Durães, L. Progress in silica aerogel-containing materials for buildings' thermal Insulation. *Constr. Build. Mater.* 286, **2021**, 122815. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122815.
- [183] Bonnardel, P.A., Chausson, S. Process for producing aerogels by dielectric heating, Patente WO2015132418 A1, 2015.
- [184] EN 13162, "Thermal insulation products for buildings - Factory made mineral wool (MW) products – Specification". Eur. Comm. Stand., 2012.
- [185] Joly, M., Bourdoukan, P., Ibrahim, M., Stipetic, M., Dantz, S., Nocentini, K., Aulagnier, M., Caiazza, F.G., Fiorentino, B. Competitive high-performance aerogel based composite material for the European insulation market. *Energy Procedia* 122, **2017**, 859-864. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.450.
- [186] Nocentini, K., Achard, P., Biwole, P., Stipetic, M. Hygro-thermal properties of silica aerogel blankets dried using microwave heating for building thermal insulation. *Energy Build.* 158, **2018**, 14-22. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.10.024.
- [187] Masera, G., Wakili, K.G., Stahl, T., Brunner, S., Galliano, R., Monticelli, C., Aliprandi, S., Zanelli, A., Elesawy, A. Development of a super-insulating, aerogel based textile wallpaper for the indoor energy retrofit of existing residential buildings. *Procedia Eng.* 180, **2017**, 1139-1149. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.274.
- [188] Gao, T., Ihara, T., Grynning, S., Jelle, B.P., Lien, A.G. Perspective of aerogel glazings in energy efficient buildings. *Build. Environ.* 95, **2016**, 405-413. DOI: 10.1016/j.buildenv.2015.10.001.
- [189] Yang, Y., Wu, H., Yang, L., Xu, T., Ding, Y., Fu, P. Thermal and daylighting performance of aerogel glazing system in large atrium building under cooling-dominant climates. *Energy Procedia* 158, **2019**, 6347-6357. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.273.

-
- [190] Moretti, E., Zinzi, M., Carnielo, E., Merli, F. Advanced polycarbonate transparent systems with aerogel: preliminary characterization of optical and thermal properties. *Energy Procedia* 113, **2017**, 9-16. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.04.003.
- [191] Hoseini, A., Malekian, A., Bahrami, M., Deformation and thermal resistance study of aerogel blanket insulation material under uniaxial compression. *Energy Build.* 130, **2016**, 228-237. DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.08.053.
- [192] Guo, H., Cai, S., Li, K., Liu, Z., Xia, L., Xiong, J. Simultaneous test and visual identification of heat and moisture transport in several types of thermal insulation. *Energy* 197, **2020**, 117137. DOI: 10.1016/j.energy.2020.117137
- [193] Berardi, U., Ákos, L. Thermal bridges of metal fasteners for aerogel-enhanced blankets. *Energy Build.* 185, **2019**, 307-315. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.12.041.
- [194] Kosny, J., Fontanini, A.D., Shukla, N., Fallahi, A., Watts, A., Trifu, R., Ganapathysubramanian, B. Thermal performance analysis of residential attics containing high performance aerogel-based radiant barriers. *Energy Build.* 158, **2018**, 1036-1048. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.10.081.
- [195] Huang, H., Zhou, Y., Huang, R., Wu, H., Sun, Y., Huang, G., Xu, T. Optimum insulation thicknesses and energy conservation of building thermal insulation materials in Chinese zone of humid subtropical climate. *Sustainable Cities Society* 52, **2020**, 101840. DOI: 10.1016/j.scs.2019.101840.
- [196] Gao, T., Jelle, B.P., Ihara, T., Gustavsen, A. Insulating glazing units with silica aerogel granules: The impact of particle size. *Appl. Energy* 128, **2014**, 27-34. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.04.037.
- [197] Gao, T., Jelle, B.P., Gustavsen, A., Building integration of aerogel glazings. *Procedia Eng.* 145, **2016**, 723-728. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.04.090.

-
- [198] Zinzi, M., Rossi, G., Anderson, A.M., Carroll, M.K., Moretti, E., Buratti, C. Optical and visual experimental characterization of a glazing system with monolithic silica aerogel. *Sol. Energy* 183, **2019**, 30-39. DOI: 10.1016/j.solener.2019.03.013.
- [199] Zheng, D., Chen, Y., Liu, Y., Li, Y., Zheng, S., Lu, B. Experimental comparisons on optical and thermal performance between aerogel glazed skylight and double-glazed skylight under real climate condition. *Energy Build.* 222, **2020**, 110028. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110028.
- [200] Bhuiya, M.M.H., Anderson, A.M., Carroll, M.K., Bruno, B.A., Ventrella, J.L., Silberman, B., Keramati, B. Preparation of monolithic silica aerogel for fenestration applications: scaling up, reducing cycle time, and improving performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, **2016**, 6971-6981. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00769.
- [201] Valachova, D., Zdrzilova, N., Panovec, V., Skotnicova, I. Using of Aerogel to Improve Thermal Insulating Properties of Windows. *Civ. Environ. Eng.* 14, **2018**, 2-11. DOI: 10.2478/cee-2018-0001.
- [202] Hanif, A., Diao, S., Lu, Z., Fan, T., Li, Z. Green lightweight cementitious composite incorporating aerogels and fly ash cenospheres - Mechanical and thermal insulating properties. *Constr. Build. Mater.* 116, **2016**, 422-430. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.134.
- [203] Zeng, Q., Mao, T., Li, H., Peng, Y. Thermally insulating lightweight cement-based composites incorporating glass beads and nano-silica aerogels for sustainably energy-saving buildings. *Energy Build.* 174, **2018**, 97-110. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.06.031.
- [204] Lu, J., Jiang, J., Lu, Z., Li, J., Niu, Y., Yang, Y. Pore structure and hardened properties of aerogel/cement composites based on nanosilica and surface modification. *Constr. Build. Mater.* 245, **2020**, 118434. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118434.
- [205] Fickler, S., Milow, B., Ratke, L., Schnellenbach-Held, M., Welsch, T. Development of high-performance aerogel concrete. *Energy Procedia* 78, **2015**, 406-411. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.11.684.

-
- [206] Liu, S., Zhu, K., Cui, S., Shen, X., Tan, G. A novel building material with low thermal conductivity: Rapid synthesis of foam concrete reinforced silica aerogel and energy performance simulation. *Energy Build.* 177, **2018**, 385-393. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.08.014.
- [207] Li, P., Wu, H., Liu, Y., Yang, J., Fang, Z., Lin, B. Preparation and optimization of ultra-light and thermal insulative aerogel foam concrete. *Constr. Build. Mater.* 205, **2019**, 529-542. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.212.
- [208] Wang, Y., Huang, J., Wang, D., Liu, Y., Zhao, Z., Liu, J. Experimental investigation on thermal conductivity of aerogel-incorporated concrete under various hygrothermal environment. *Energy* 188, **2019**, 115999. DOI: 10.1016/j.energy.2019.115999.
- [209] Yoon, H.S., Lim, T.K., Jeong, S.M., Yang, K.H. Thermal transfer and moisture resistances of nano-aerogel-embedded foam concrete. *Constr. Build. Mater.* 236, **2020**, 117575. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117575.
- [210] Jia, G., Li, Z., Liu, P., Jing, Q. Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composite as building thermal insulation material. *J. Non. Cryst. Solids* 482, **2018**, 192-202. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.047.
- [211] Li, M.E., Wang, S.X., Han, L.X., Yuan, W.J., Cheng, J.B., Zhang, A.N., Zhao, H.B., Wang, Y.Z. Hierarchically porous SiO₂/polyurethane foam composites towards excellent thermal insulating, flame-retardant and smoke-suppressant performances. *J. Hazard. Mater.* 375, **2019**, 61-69. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.065.
- [212] Stazi, F., Urlietti, C., Di Perna, C., Chiappini, G., Rossi, M., Tittarelli, F. Thermal and mechanical optimization of nano-foams for sprayed insulation. *Constr. Build. Mater.* 201, **2019**, 828-841. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.177.
- [213] Chen, F., Zhang, Y., Liu, J., Wang, X., Chu, P.K., Chu, B., Zhang, N. Fly ash based lightweight wall materials incorporating expanded perlite/SiO₂ aerogel composite: Towards low

thermal conductivity. *Constr. Build. Mater.* 249, **2020**, 118728. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118728.

[²¹⁴] Kurdowski, W. *Cement and Concrete Chemistry*, Springer, Dordrecht, 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-7945-7

[²¹⁵] Akers, D.J. Building Materials. In: *Building Design and Construction Handbook*, Merritt, F.S., Ricketts, J.T. (Eds.), McGraw-Hill New York, NY, USA, 2001. ISBN: 0-07-041999-6.

[²¹⁶] Flores-Colen, I., Brito, J. de: Renders. In: *Materials for Construction and Civil Engineering. Science, Processing, and Design*. Gonçalves, M.C, Margarido, F. (Eds.), Springer, Switzerland, 2015, 53-122. DOI:10.1007/978-3-319-08236-3.

[²¹⁷] EN 998-1, Specification for Mortar for Masonry – Part 1: Rendering and Plastering Mortar, Comité Européen de Normalisation, Brussels, 2010.

[²¹⁸] Anh, L.D.H., Pásztor, Z. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials. *Journal of Building Engineering* 44, **2021**, 102604. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102604.

[²¹⁹] EN 1015-21, Methods of test for mortar for masonry - Part 21: Determination of the compatibility of one-coat rendering mortars with substrates. Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2003.

[²²⁰] EN 13501-1: 2009: Fire classification of construction products and building elements. Part 1 - Classification using test data from reaction to fire tests. CEN, Brussels, Belgium, 2009.

[²²¹] EN 1745: 2012 - Masonry and masonry products. Methods for determining thermal properties. Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2012.

[²²²] EN 1015-11: 1999 - Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 1999.

[223] EN 1015-18: 2002 - Methods of test for mortar for masonry - Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2002.

[224] EN 1015-19: 1998/A1 - Methods of test for mortar for masonry - Part 19: Determination of water vapour permeability of hardened rendering and plastering mortars. Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2004.

[225] Soares, A., Flores-Colen, I., de Brito, J. Advancements in Silica Aerogel-Based Mortars, Chapter 4. In: D'Alessandro, A., Materazzi, A.L., Ubertini, F. (Eds) Nanotechnology in Cement-Based Construction, Jenny Stanford Publishing, Boca Raton, 2020, 67-100. DOI: 10.1201/9780429328497.

[226] Adhikary, S.K., Ashids, D.K., Rudzionis, Z. Aerogel based thermal insulating cementitious composites: A review. *Energy & Buildings* 245, **2021**, 111058. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111058

[227] Weber Saint-Gobain, "Ficha técnica *WeberTherm Aislone*", Aveiro, Portugal.

[228] Secil, "Ficha técnica *Ecocork Lime*", Lisboa, Portugal.

[229] Stahl, Th., Brunner, S., Zimmermann, M., Ghazi Wakili, K. Thermo-hygric properties of a newly developed aerogel-based insulation rendering for both exterior and interior applications. *Energy and Buildings* 44, **2012**, 114-117. DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.09.041.

[230] Koebel, M.M., Rigacci, A., Achard, P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63, **2012**, 315-339. DOI: 10.1007/s10971-012-2792-9.

[231] Riffat, S.B., Qiu, G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings, *Int. J. Low-Carbon Technol.* 8, **2012**, 1-6. DOI: 10.1093/ijlct/cts001.

[232] Júlio, M.F., Soares, A., Ilharco, L.M., Flores-Colen, I., de Brito, J. Aerogel-based renders with lightweight aggregates: correlation between molecular/pore structure and performance. *Constr. Build. Mater.* 124, **2016**, 485-495. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.103.

[233] Cuce, E., Cuce, P.M., Wood, C.J, Riffat, S.B. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: a comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 34, **2014**, 273-299. DOI: 10.1016/j.rser.2014.03.017.

[234] Ng, S., Jelle, B.P., Zhen, Y., Wallevik, Ó.H. Effect of storage and curing conditions at elevated temperatures on aerogel-incorporated mortar samples based on UHPC recipe. *Constr. Build. Mater.* 106, **2016**, 640-649. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.162.

[235] Ng, S., Jelle, B.P., Staehli, T. Calcined clays as binder for thermal insulating and structural aerogel incorporated mortar. *Cem. Concr. Compos.* 72, **2016**, 213-221. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.007.

[236] Gomes, M.G., Flores-Colen, I., Silva, F., Pedroso, M. Thermal conductivity measurement of thermal insulating mortars with EPS and silica aerogel by steady-state and transient methods. *Constr. Build. Mater.* 172, **2018**, 696-705. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.162.

[237] Zhu, P., Brunner, S., Zhao, S., Griffa, M., Leemann, A., Toropovs, N., Malekos, A., Koebel, M.M., Lura, P. Study of physical properties and microstructure of aerogel-cement mortars for improving the fire safety of high-performance concrete linings in tunnels. *Cem. Concr. Compos.* 104, **2019**, 103414. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103414.

[238] Al Zaidi, A.K.A., Demirel, B., Atis, C.D., Effect of different storage methods on thermal and mechanical properties of mortar containing aerogel, fly ash and nano-silica. *Constr. Build. Mater.* 199, **2019**, 501-507. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.052.

[239] Bostanci, L., Synergistic effect of a small amount of silica aerogel powder and scrap rubber addition on properties of alkali-activated slag mortars. *Constr. Build. Mater.* 250, **2020**, 118885. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118885.

[240] Abbas, N., Khalid, H.R., Ban, G., Kim, H.T., Lee, H.-K.K. Silica aerogel derived from rice husk: An aggregate replacer for lightweight and thermally insulating cement-based

composites. *Constr. Build. Mater.* 195, **2019**, 312-322. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.227.

[²⁴¹] Pedroso, M., Flores-Colen, I., Silvestre, J.D., Gomes, M.G., Silva, L., Ilharco, L.M. Physical, mechanical, and microstructural characterisation of an innovative thermal insulating render incorporating silica aerogel. *Energy Build.* 211, **2020**, 109793. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.109793.

[²⁴²] Nosrati, R.H., Berardi, U. Hygrothermal characteristics of aerogel-enhanced insulating materials under different humidity and temperature conditions. *Energy Build.* 158, **2018**, 698-711. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.09.079.

[²⁴³] Buratti, C., Moretti, E., Belloni, E., Agosti, F. Development of innovative aerogel-based plasters: preliminary thermal and acoustic performance evaluation. *Sustainability* 6, **2014**, 5839-5852. DOI: 10.3390/su6095839.

[²⁴⁴] Buratti, C., Merli, F., Moretti, E. Aerogel-based materials for building applications: Influence of granule size on thermal and acoustic performance. *Energy Build.* 152, **2017**, 472-482. DOI:10.1016/j.enbuild.2017.07.071.

[²⁴⁵] Westgate, P., Paine, K., Ball, R.J. Physical and mechanical properties of plasters incorporating aerogel granules and polypropylene monofilament fibres. *Constr. Build. Mater.* 158, **2018**, 472-480. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.177.

[²⁴⁶] Wakili, K.G., Dworatzky, C., Sanner, M., Sengespeick, A., Paronen, M., Stahl, T. Energy efficient retrofit of a prefabricated concrete panel building (Plattenbau) in Berlin by applying an aerogel-based rendering to its façades. *Energy Build.* 165, **2018**, 293-300. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.01.050.

[²⁴⁷] Soares, A., Júlio, M.F., Flores-Colen, I., Ilharco, L.M., de Brito, J. EN 998-1 performance requirements for thermal aerogel-based renders. *Construction and Building Materials* 179, **2018**, 453-460. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.197.

-
- [248] Parracha, J.L., Borsoi, G., Flores-Colen, I., Veiga, R., Nunes, L. Impact of natural and artificial ageing on the properties of multilayer external wall thermal insulation systems. *Construction and Building Materials* 317, **2022**, 125834. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125834.
- [249] Fixit 222 Aerogel Hochleistungsdaemmputz 2020. <https://www.fixit.ch/>
- [250] HAGA AG Naturbaustoffe, 2018. https://www.haganatur.ch/portfolio_page/hagatherm-waermedaemmputz-typ-aerogel/
- [251] Wall-system. HECK AERO 2020. <https://www.wall-systems.com/de/download>
- [252] Interbran Baustoff GmbH. XERAL SP 028. Thermal insulating plaster 2020. <https://www.xeral.com/>
- [253] Poraver 2020. https://www.poraver.com/en/aerogel_thermal_insulating_render/
- [254] Karim, A.N., Johansson, P., Sasic Kalagasidis, A. Knowledge gaps regarding the hygrothermal and long-term performance of aerogel-based coating mortars. *Construction and Building Materials* 314, **2022**, 125602. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125602.
- [255] Reichenauer, G., Scherer, G.W. Nitrogen adsorption in compliant materials. *J. Non-Cryst. Solids* 277, **2000**, 162-172. DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00304-5.
- [256] Brunauer, S. P.H., Emmett, E., Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, **1938**, 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [257] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, **1951**, 373-380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- [258] Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 12, **1931**, 12, 593-601.

[259] ISO 22007-2: 2015 - Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method," Geneve - Switzerland, 2015.

[260] Seguin, K., Dallas, A.J., Weineck, G. Rationalizing the mechanism of HMDS degradation in air and effective control of the reaction byproducts. *Proc. of SPIE* 6922, **2008**, 1-12. DOI: 10.1117/12.772998.

[261] Hertl, W., Hair, M.L. Reaction of hexamethyldisilazane with silica. *J. Phys. Chem.* 76, **1971**, 2181-2185. DOI: 10.1021/j100683a020.

[262] Slavov, S.V., Sanger, A.R., Chuang, K.T. Mechanism of silation of silica with hexamethyldisilazane. *J. Phys. Chem. B* 104, **2000**, 983-989. DOI: 10.1021/jp991715v.

[263] Gun'ko, V.M., Vedamuthu, M.S., Henderson, G.L., Blitz, J.P. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. *J. Colloid and Interface Science* 228, **2000**, 157-170. DOI: 10.1006/jcis.2000.6934.

[264] Bellamy, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall, London, 1975, 21-26.

[265] Sakka, S., Kozuka, H., Adachi, T., Stability of solutions, gels and glasses in the sol-gel glass synthesis. *J. Non-Cryst. Solids* 102, **1988**, 263-268. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90141-X.

[266] Kamiya, K., Dohkai, T., Wada, M., Hashimoto, T., Matsuoka, J., Nasu, H.H. X-ray diffraction of silica gels made by sol-gel method under different conditions. *J. Non-Cryst. Solids* 240, **1998**, 202-211. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00701-7.

[267] Galeener, F.L. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Phys. Rev. B* 20, **1979**, 4382. DOI: 10.1103/PhysRevB.19.4292.

[268] Kamiya, K., Iwamoto, Y., Yoko, T., Sakka, S. Hydrolysis and condensation reactions of Si(OC₂H₅)₄ related to silica fiber drawing. *J. Non-Cryst. Solids* 100, **1988**, 195-200. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90016-6.

-
- [269] Marmur, A., Della Volpe, C., Siboni, S., Amirfazli, A., Drelich, W. Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology. *Surf. Innov.* 5, **2017**, 3-8. DOI: 10.1680/jsuin.17.00002.
- [270] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982.
- [271] Kanamori, K. Organic-inorganic hybrid aerogels with high mechanical properties via organotrialkoxysilane-derived sol-gel process. *J. Chem. Soc. Japan* 119, **2011**, 16-22. DOI: 10.2109/jcersj2.119.16.
- [272] Scherer, G.W. Recent progress in drying of gels. *J. Non-Cryst. Solids* 147, **1992**, 363-374. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80645-3.
- [273] Wang, F., Liu, J., Luo, Z., Zhang, Q., Wang, P., Liang, X., Li, C., Chen, J. Effects of dimethyldiethoxysilane addition on the sol-gel process of tetraethylorthosilicate, *J. Non-Cryst. Solids* 353, **2007**, 321-326. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.033.
- [274] Júlio, M.F., Ilharco, L.M. Hydrophobic granular silica-based aerogels obtained from ambient pressure monoliths, *Materialia* 9, **2020**, 100527. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100527.
- [275] Schmidt, H., Scholze, H, Kaiser, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *J. Non-Cryst. Solids* 63, **1984**, 1-11. DOI: 10.1016/0022-3093(84)90381-8.
- [276] Pouxviel, J.C., Boilot, J.P., Beloeil, J.C., Lallemand, J.Y. NMR study of the sol/gel polymerization. *J. Non-Cryst. Solids* 89, **1987**, 345-360. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80277-6.
- [277] Sugahara, Y., Okada, S., Kuroda, K., Kato, C. ²⁹Si-NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane. *J. Non-Cryst. Solids* 139, **1992**, 25-34. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80802-6.

-
- [278] Rao, A.P., Rao, A.V. Improvement in optical transmission of the ambient pressure dried hydrophobic nanostructured silica aerogels with mixed silylating agents. *J. Non-Cryst. Solids* 355, **2009**, 2260-2271. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.016.
- [279] Yoshino, H., Kamiya, K., Nasu, H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 126, **1990**, 68-78. DOI: 10.1016/0022-3093(90)91024-L.
- [280] Hayakawa, S., Hench, L.L. AM1 study on infra-red spectra of silica clusters modified by fluorine. *J. Non-Cryst. Solids* 262, **2000**, 264-270. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00664-X.
- [281] Durães, L., Maia, A., Portugal, A. Effect of additives on the properties of silica-based aerogels synthesized from methyltrimethoxysilane (MTMS). *J. of Supercritical Fluids* 106, **2015**, 85-92. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.06.020.
- [282] Sletnes, M., Jelle, B.P., Risholta, B. Feasibility study of novel integrated aerogel solutions, *Energy Procedia* 132, **2017**, 327-332. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.740.
- [283] Linhares, T., Pessoa de Amorim, M.T., Durães, L. Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications. *J. Mater. Chem. A* 7, **2019**, 22768-22802. DOI: 10.1039/c9ta04811a.
- [284] Bhagat, S.D., Oh, C.-S., Kim, Y.-H., Ahn, Y.-S., Yeo, J.-G. Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying. *Microporous Mesoporous Materials* 100, **2007**, 350-355. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.026.
- [285] Durães, L., Ochoa, M., Rocha, N., Patrício, R., Duarte, N., Redondo, V., Portugal, A. Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels. *J Nanosci Nanotechnol* 12, **2012**, 6828-6834. DOI: 10.1166/jnn.2012.4560.
- [286] Vareda, J.P., Matias, T., Durães, L. Facile preparation of ambient pressure dried aerogel-like monoliths with reduced shrinkage based on vinyl-modified silica networks. *Ceramics International* 44, **2018**, 17453-17458. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.213.

-
- [287] Silvestre-Albero, A.M., Juárez-Galán, J.M., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F. Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact? *J. Phys. Chem. C* 116, **2012**, 16652-16655. DOI: 10.1021/jp305358y.
- [288] SIL-CELL, Silbrico Corporation. Technical Datasheet. COMPTOIR de MINERAUX & MATIERES PREMIERES, Paris, France. <http://www.cmp.fr>
- [289] Silva, L.M., Ribeiro, R.A., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M. Role of lightweight fillers on the properties of a mixed-binder mortar. *Cement Concrete Composites* 32, **2010**, 19-24. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.07.003.
- [290] Papa, E., Medri, V., Murri, A.N., Laghi, L., De Aloysio, G., Bandini, S., Landi, E. Characterization of alkali bonded expanded perlite. *Construction and Building Materials* 191, **2018**, 1139-1147. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.086.
- [291] Kaufhold, S., Hein, M., Dohrmann, R., Ufer, K. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* 59, **2012**, 29-39. DOI: 10.1016/j.vibspec.2011.12.012.
- [292] Enersens, "Product data sheet: Aerogel kwark," Disponível em: <http://enersens.fr/en/home/>
- [293] Liu, R., Wang, J., Du, Y., Liao, J., Zhang, X. Phase-separation induced synthesis of superhydrophobic silica aerogel powders and granules. *Journal of Solid-State Chemistry* 279, **2019**, 120971. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.120971.
- [294] Ebert, H.P. Thermal Properties of Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.), *Aerogels Handbook*, Springer Science+Business Media, New York, 2011, 537-564. ISBN: 978-1-4419-7477-8.
- [295] Kismi, M., Saint-Arroman, J.-C., Mounanga, P. Minimizing water dosage of superplasticized mortars and concretes for a given consistency. *Construction and Building Materials*, 28, **2012**, 747-758. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.10.056.

[296] Fernandes, V., Silva, L., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A. Evaluation of mixing and application process parameters of single-coat mortars. *Cement Concrete Research*, 35, **2005**, 836-841. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.026.

[297] Flores-Colen, I., Ilharco, L.M., Júlio, M.F., Soares, A., Martinho, J.N.G., de Brito, J. Argamassas térmicas de revestimento com aerogel subcrítico à base de sílica e co-agregados naturais leves - Patente de Invenção Nacional Nº 108864 (2019).

[298] Silva, A., Soares, A., Flores-Colen, I., de Brito, J. Mechanical characteristics of lightweight mortars on small-scale samples. *J. Test. Eval.* 44, **2016**, 1-12.

[299] Applied Precision Ltd., Isomet 2114 Thermal properties analyzer user's guide, Version 120712. Applied Precision, Bratislava, Slovakia, Tech. Rep., 2019.

[300] Wong, J., Kaymak, H., Brunner, S., Koebel, M.M. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous Mesoporous Materials* 183, **2014**, 23-29. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.029.

[301] Mollah, M.Y.A., Lu, F., Cocke, D.L. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type-V. *Sci. Total Environ.* 224, **1998**, 57-68. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.012.

[302] Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, **1999**, 742-748. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x.

[303] Lecomte, I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., Cloots, R. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, **2006**, 3789-3797. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.021.

[304] Van Der Voort, P., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Benjelloun, M., Van Baver, E., De Jong, K.P., Weckhuysen, B.M., Vansant, E.F. Studies in Surface Science and Catalysis in: A. Sayari,

M. Jaroniec (Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, 45-52. DOI: 10.1016/S0167-2991(99)80316-4.

[305] Demirbogča, R. Thermo-mechanical properties of sand and high-volume mineral admixtures. *Energy Build.* 35, **2003**, 435-439. DOI: 10.1016/S0378-7788(02)00159-7.

[306] ISO 10456: 2007 - Building materials and products - Hygrothermal properties - Tabulated design values and procedures for determining declared and design thermal values," Geneve - Switzerland, 2007.

[307] Aocharoen, Y., Chotickai, P. Compressive mechanical properties of cement mortar containing recycled high-density polyethylene aggregates: Stress-strain relationship. *Case Studies in Construction Materials* 15, **2021**, e00752. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00752.

[308] Lakshani, M.M.T., Jayathilaka, T.K.G.A., Thamboo, J.A. Experimental investigation of the unconfined compressive strength characteristics of masonry mortars. *J. Build. Eng.* 32, **2020**, 101558. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101558.

[309] Silva, A.M., Brito, J., Veiga, R. Incorporation of fine plastic aggregates in rendering mortars. *Constr. Build. Mater.* 71, **2014**, 226-236. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.026.

[310] Wang, R., Meyer, C. Performance of cement mortar made with recycled high impact polystyrene. *Cem. Concr. Compos.* 34, **2012**, 975-981. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.06.014.

[311] Dabrowski, A. Adsorption from theory to practice. *Adv. Coll. Interface Sci.* 93, **2001**, 135-224. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

[312] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. 2nd ed., Academic Press, Oxford, 2014. ISBN: 978-0-12-598920-6.

[³¹³] Sel, O., Brandt, A., Wallacher, D., Thommes, M., Smarsly, B. Pore hierarchy in mesoporous silicas evidenced by in-situ SANS during nitrogen physisorption. *Langmuir* 23, **2007**, 23, 4724-4727. DOI: 10.1021/la063715+.

[³¹⁴] Vargas-Florencia, D., Furó, I., Corkery, R. W. Pore morphology and interconnectivity in a mesoporous/macroporous polyhedral silica foam material. *Langmuir* 24, **2008**, 4827-4832. DOI: 10.1021/la702318y.

[³¹⁵] Mascotto, S., Wallacher, D., Brandt, A., Hauss, T., Thommes, M., Zickler, G.A., Funari, S.S., Timmann, A., Smarsly, B.M., Analysis of microporosity in ordered mesoporous hierarchically structured silica by combining physisorption with in situ small-angle scattering (SAXS and SANS). *Langmuir* 25, **2009**, 12670-12681. DOI: 10.1021/la9013619.

[³¹⁶] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004. ISBN: 978-1-4020-2303-3.

[³¹⁷] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, **1940**, 1723-1732. DOI: 10.1021/ja01864a025.

[³¹⁸] Brunauer, S. The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press, Oxford, 1945.

[³¹⁹] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, **1916**, 2221-2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.

[³²⁰] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, **1918**, 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.

[³²¹] Brunauer, S., Emmett, P.H. The surface area of iron synthetic ammonia catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 57, **1935**, 1754-1755. DOI: 10.1021/ja01312a503.

[³²²] Emmett, P.H., Brunauer, S. The use of low temperature van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 59, **1937**, 1553-1564. DOI: 10.1021/ja01287a041.

[323] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

[324] ISO 9277:2010 (E), 2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method.

[325] Mel'gunov M.S., Ayupov, A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Micropor. Mesopor. Mat.* 243, **2017**, 147-153. DOI:10.1016 /j.micromeso.2017.02.019.

[326] Lapham, D.P., Lapham, J.L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *Int. J. Pharmaceutics* 530, **2017**, 364-376. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.08.003.

[327] Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F. Characterization of Porous Solids VII. Studies in Surface Science and Catalysis. In: Llewellyn, P. *et al.*, (Eds.) Volume 160. Elsevier, Amsterdam, 2007.

[328] Thommes, M. Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials, *in*: Nanoporous Materials: Science and Engineering. Lu, G.Q., Zhao, X.S. (Eds), Imperial College Press, Oxford, 2004.

[329] Halsey, G.D. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J. Chem. Phys.* 16, **1948**, 931-937. DOI: 10.1063/1.1746689.

[330] Barnes, G., Gentle, I., *Interfacial Science: An Introduction*. 2nd ed., Oxford University Press, 2011.

[331] Harkins, W.D., Jura, G., Surfaces of solids. XII: An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. *J. Amer. Chem. Soc.* 66, **1944**, 1362-1366. DOI: 10.1021/ja01236a047.

-
- [332] Karatum, O., Steiner, S. A., Griffin, J. S., Shi, W., Plata, D. L. Flexible, mechanically durable aerogel composites for oil capture and recovery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, **2016**, 8, 215-224. DOI: 10.1021/acsami.5b08439.
- [333] Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Micropor. Mesopor. Mat.* 60, **2003**, 60, 1-17. DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [334] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, **1947**, 331-333.
- [335] Horvath, G., Kawazoe, K. J. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Chem. Eng. Japan* 16, **1983**, 470-475. DOI: 10.1252/jcej.16.470.
- [336] Krivácsy, Z., Hlavay, J. Comparison of calibration methods in quantitative diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Talanta* 42, **1995**, 613-620. DOI: 10.1016/0039-9140(95)01458-N.
- [337] Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*, Springer-Berlag, New York, 1969.
- [338] ASTM C177-19, Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.
- [339] EN 12667, Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Products of high and medium thermal resistance, *Prod. High Mediu. Therm. Resist.*, 2007.
- [340] ISO 8302:1991, Thermal insulation-determination of steady-state thermal resistance and related properties-guarded hot plate apparatus, ISO, 1991.

[341] Gustafsson, S.E., Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum.* 62, **1991**, 797-804. DOI: 10.1063/1.1142087.

[342] Zheng, Q., Kaur, S., Dames, C., Prasher, R.S. Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials. *Int. J. Heat Mass Transf.* 151, **2020**, 119331. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119331.

[343] ASTM D7984-16: Standard Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument. ASTM Int. West Conshohocken, PA, 2016.

[344] ISO 22007-2:2015: Plastics Determination of thermal conductivity and diffusivity Part 2: Transient plane source (hot disk) method. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2015.

[345] Afriyie, E.T., Karami, P., Norberg, P., Gudmundsson, K. Textural and thermal conductivity properties of a low-density mesoporous silica material. *Energy Build.* 75, **2014**, 210-215. DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.02.012.

[346] ASTM D5930-09, Thermal Conductivity of Plastics by Means of a Transient Line source Technique, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 2009.

[347] Gomes, M.G., Flores-Colen, I., Manga, L., Soares, A., de Brito, J. The influence of moisture content on the thermal conductivity of external thermal mortars. *Construction and Building Materials* 135, **2017**, 279-286. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.166.

[348] ISO 10456:2007: Building materials and products - Hygrothermal properties - Tabulated design values and procedures for determining declared and design thermal values. Geneva, Switzerland, 2007.

[349] Smith, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. Mc. Graw-Hill de Portugal Lda., Lisboa, 1998.