

UNIVERSIDADE D COIMBRA

Eliana Maria Simões Fernandes

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS COM AEROGÉIS DE SÍLICA E BORRACHA DE PNEU RECICLADA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Dissertação no âmbito de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Doutora Ana Dora Rodrigues Pontinha, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019

Eliana Maria Simões Fernandes

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS COM AEROGÉIS DE SÍLICA E BORRACHA DE PNEU RECICLADA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Dissertação no âmbito de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Doutora Ana Dora Rodrigues Pontinha, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães Doutora Ana Dora Rodrigues Pontinha

Instituições:

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

ISISE – Instituto para a Sustentabilidade e Inovação em Estruturas de Engenharia, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Financiamento:

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do COMPETE enquadrado no projeto PTDC/ECI-EGC/32061/2017 – Tyre4BuildIns– Recycled Tyre Rubber Resin-Bonded for Building Insulation Systems Towards Energy Efficiency, desenvolvido pelo consórcio do Instituto para a Sustentabilidade e Inovação em Estruturas de Engenharia (ISISE) e do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, Universidade de Coimbra

Cofinanciado por: POCI-01-0145-FEDER-032061



Agradecimentos

Esta dissertação marca a conclusão de uma das etapas mais importantes da minha vida. Este é o meu agradecimento a todos aqueles que me apoiaram e estiveram presentes, nos bons e maus momentos.

Começo por agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Luísa Durães, pelo apoio, acompanhamento e sugestões de melhoria que foi fornecendo ao longo de toda a dissertação e à Doutora Dora Pontinha, pelos conselhos e conhecimentos transmitidos e pela enorme amizade inesperada que floresceu no decorrer da realização da dissertação.

Agradeço à Alyne Lamy-Mendes e à Joana Ramos pelas suas disponibilidades para a realização dos testes e para as pontuais dúvidas que apareciam.

Agradeço ao Luís Parente por toda a paciência que teve para mim ao longo deste último ano, por estar sempre presente para me fazer companhia e para guiar a minha mente quando começava a colapsar; à Mafalda Aguiar, que apesar da distância que surgiu entre nós neste último ano devido a incompatibilidades de tempo, não esqueço a nossa amizade de longa data, nem de todo o apoio e companhia; à Ana Rita Tavares, pelas horas e mais horas que passei na sua companhia a fazer os infindáveis trabalhos, por toda a ajuda que me deu nestes últimos anos e por todas as vezes que me encaminhaste na direção correta, à Beatriz Oliveira pela amizade que se iniciou como simples colegas de quarto, que passou para apoio incondicional e passeios para ir comer gulodices; à Ângela Morgado por seres a melhor madrinha de curso que podia pedir, pelo apoio que deste nos primeiros anos do curso e por estares sempre disponível quando precisei.

E como o melhor fica para o fim, agradeço à minha família, porque sem eles nada disto seria possível. Aos meus pais por estarem lá quando precisei, por me apoiarem e por todos os sacrifícios que tiveram de fazer para que eu terminasse este curso. Aos meus avós maternos por terem sempre acreditado em mim, por me apoiarem e terem sempre um miminho à minha espera. E ao meu irmão, em que não é preciso palavras para nos entendermos, que me animou nos momentos mais controversos e que sempre foi um bom ombro para desabafar. Amo-vos e estou-vos imensamente agradecida por tudo.

Resumo

A presente dissertação teve como objetivo a síntese de compósitos de aerogel de sílica com borracha de pneu reciclada para isolamento térmico de edifícios. As propriedades alvo para esta aplicação passam por uma baixa massa volúmica *bulk* e condutividade térmica e elevada manuseabilidade, preferencialmente sem fraturar. Sendo assim, é necessário sintetizar o aerogel, e utilizar um material ligante para o aglutinar com a borracha. O agente ligante usado foi um elastómero, que corresponde às propriedades pretendidas. O aerogel foi sintetizado com base nos precursores tetraetilortossilicato (TEOS) e metiltrimetoxisilano (MTMS). Como alternativas de ligantes foram considerados o *OKM ELAX*, um poliuretano flexível comercial, e o *Sylgard*, um elastómero de silicone.

O estudo do potencial de aplicação de aerogel a nível da construção civil tem-se baseado na incorporação deste em cimentos e gessos, de modo a melhorar as propriedades térmicas e mecânicas destes. A inovação do presente trabalho consiste na incorporação de um resíduo existente em excesso no nosso planeta, a borracha de pneu, num novo isolamento térmico para aplicar nas estruturas metálicas dos edifícios *LSF*. Este *design* é inovador considerando o estado de arte nesta área.

A síntese dos aerogéis/xerogéis foi feita recorrendo à tecnologia sol-gel, com catálise em dois passos e com secagem à pressão ambiente (APD). Foram implementadas variações nas proporções dos precursores e modificações de superfície dos mesmos. Após a obtenção dos aerogéis/xerogéis, passou-se à incorporação destes, juntamente com as partículas de borracha de pneu, num compósito final, com recurso aos ligantes referidos anteriormente. Os compósitos obtidos foram submetidos a caracterização química, mecânica e térmica, de modo a avaliar, de entre os parâmetros considerados, quais os compósitos que cumprem os requisitos necessários para a aplicação proposta.

Numa fase inicial, conclui-se que a utilização do *Sylgard* como ligante não seria aplicável uma vez que este apresenta baixa reticulação na presença da borracha de pneu, devido ao conteúdo de enxofre nesta.

A análise FTIR revelou que o aerogel/xerogel elaborado com MTMS apresenta ainda picos residuais para grupos Si-OH, o que demonstra que as reações de condensação foram incompletas, e que as modificações de superfície aplicadas após a gelificação foram eficazes no sentido de que aumentarem a hidrofobicidade dos materiais.

Através do microscópio ótico foi possível verificar que os compósitos com granulometria pequena são os que apresentam um aspeto mais homogéneo, com melhor dispersão das partículas de aerogel e de borracha de pneu na matriz do ligante. Revelou ainda uma boa adesão entre os componentes da matriz.

Conclui-se assim que compósitos de *OKM* ELAX obtidos com a incorporação de xerogéis sintetizados com os precursores de TEOS e de TEOS/ MTMS (50:50), (sem modificação de superfície), e utilizando partículas de granulometria entre os 0.25-1.00 mm para o xerogel e a borracha de pneu, são os que apresentam melhores propriedades chave, nomeadamente compósitos leves ($\rho_{\text{bulk}} \approx 270 \text{ kg.m}^{-3}$), isolantes ($k \approx 66 \text{ mW.m}^{-1}$.K⁻¹) e flexíveis (E $\approx 105.3 \text{ kPa}$), sendo estes, de todas as amostras estudadas neste trabalho, os que mais se aproximam dos requisitos necessários para a aplicação nas estruturas metálicas dos edifícios *LSF*.

Palavras chave: Aerogel, Sílica, Borracha de Pneu, Edifícios, Isolamento Térmico

Abstract

The present dissertation aimed for the synthesis of silica aerogel compounds with recycled tire rubber for thermal insulation of buildings. The target properties for this application are low density and thermal conductivity and high handling capacity, preferably without fracturing. Therefore, it is necessary to synthesize an aerogel, and use a binder to agglutinate it with the rubber. The binder used was an elastomer, which corresponds to the desired properties. The aerogel was synthesized based on the tetraethylorthosilicate (TEOS) and methyltrimethoxysilane (MTMS) precursors. As binder alternatives, the OKM ELAX, a commercial flexible polyurethane, and the Sylgard, a silicone elastomer, were considered.

The study of the potential of aerogel application in the construction industry has been based on its incorporation in cement and plaster, in order to improve their thermal and mechanical properties. The innovation of the present work is the incorporation of an excess residue on our planet, the tyre rubber, in a new thermal insulation to apply to the metal structures of LSF buildings. This design is innovative considering the state of art in this area.

The synthesis of aerogels/xerogels was done using sol-gel technology, with two step catalysis and ambient pressure drying (APD). Variations in precursor proportions and surface modifications were implemented. After obtaining the aerogels / xerogels, they were incorporated, together with the tyre rubber particles, into a final composite, using the aforementioned binders. The composites obtained were subjected to chemical, mechanical and thermal characterization, in order to evaluate, among the considered parameters, which composites meet the necessary requirements for the proposed application.

At an early stage, it was concluded that the use of Sylgard as a binder would not be applicable as it has low cross-linking capacity in the presence of tyre rubber due to the sulfur content in it.

The FTIR analysis revealed that MTMS aerogel/xerogel still has residual peaks for Si-OH groups, which shows that the condensation reactions were incomplete, and that the surface modifications applied after gelation were effective in increasing the hydrophobicity of the materials.

Through the optical microscope it was possible to verify that the composites with small particle size have the most homogeneous appearance, with better dispersion of aerogel and tyre rubber particles in the binder matrix. It also revealed a good adhesion between the matrix components. It is therefore concluded that OKM ELAX composites obtained by incorporating xerogels synthesized with TEOS and TEOS+MTMS (50:50) precursors, (without surface modification), and using particle size between 0.25-1.00 mm for xerogel and tyre rubber, have the best key properties, namely they are lightweight ($\rho_{bulk} \approx 270 \text{ kg.m}^{-3}$), insulating (k $\approx 66 \text{ mW.m}^{-1}$.K⁻¹) and flexible (E $\approx 105 \text{ kPa}$) composites. Of all the samples studied in this work, these are the ones that most closely meet the requirements for the application in the metal structures of LSF buildings.

Keywords: Aerogel, Silica, Tyre Rubber, Buildings, Thermal Insulation

Índice

Agradecim	entosi
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de F	igurasix
Índice de T	abelasxi
Acrónimos	xiii
Nomenclat	uraxv
1. Introdu	ıção1
1.1. O	bjetivo1
1.2. M	otivações1
1.3. O	rganização da Dissertação2
2. Fundar	nentos Teóricos
2.1. Eo	lifícios em estrutura leve de aço5
2.1.1.	Constituintes e estrutura dos edifícios em LSF5
2.1.2.	Desempenho térmico das construções em LSF7
2.2. A	erogéis de sílica11
2.2.1.	A Tecnologia sol-gel11
2.2.2.	Propriedades e aplicações dos aerogéis de sílica17
2.3. Be	prracha de pneu reciclada19
2.4. Es	stado de arte
3. Parte E	Experimental
3.1. M	ateriais25
3.2. Pr	eparação do gel25
3.3. Ei	velhecimento
3.4. M	odificação do Gel26
3.4.1.	Modificação com MTMS em hexano26
3.4.2.	Modificação com TMCS e HMDSO em hexano26
3.5. Se	ecagem do Gel
3.6. Tı	ratamento da borracha
3.7. Pr	eparação dos compósitos borracha-aerogel
3.7.1.	<i>OKM ELAX</i>
3.7.2.	Sylgard
3.8. Su	umário dos compósitos sintetizados
3.9. Ca	aracterização dos Materiais
3.9.1.	Indicadores de desempenho dos aerogéis/xerogéis
	vii

3.9.2.	Estudo da estrutura química dos aerogéis/xerogéis	. 30		
3.9.3.	Comportamento termomecânico dos aerogéis/xerogéis	. 31		
3.9.4.	Observação da estrutura dos aerogéis/xerogéis	. 32		
4. Resultad	los obtidos e discussão	. 33		
4.1. Obs	servações laboratoriais	. 33		
4.2. Ind	icadores de desempenho dos aerogéis/xerogéis	. 36		
4.3. Est	udo da estrutura química dos aerogéis/xerogéis	. 42		
4.3.1.	FTIR	. 42		
4.4. Con	nportamento termomecânico dos aerogéis/xerogéis	. 44		
4.4.1.	Análise térmica	. 44		
4.4.2.	Teste de compressão	. 45		
4.5. Obs	servação da estrutura dos aerogéis/xerogéis	. 49		
5. Conclus	ões e Perspetivas Futuras	. 53		
Referências	Bibliográficas	. 55		
ANEXO A -	Cálculo do aumento da percentagem mássica da estrutura de sílica com os	<i>c</i> 1		
diferentes sis	stemas de precursores	. 61		
ANEXO B –	Amostras obtidas com utilização do <i>Sylgard</i>	. 63		
ANEXO C – reticulação	Amostras obtidas com utilização do OKM ELAX, com separação antes da	. 65		
ANEXO D -	Amostras obtidas com utilização do OKM ELAX, com separação depois da			
reticulação		. 69		
ANEXO E -	Indexação de bandas dos espetros de FTIR	. 73		
ANEXO F -	ANEXO F – Cálculo do módulo de Young			
ANEXO G –Informações de segurança dos compostos				

Índice de Figuras

Figura 1 - Materiais utilizados na construção de uma parede em LSF (retirado de Santos,
2017). (1) – Gesso cartonado, (2) – Perfil de aço, (3) – Lã de rocha, (4) - OSB, (5) –
Poliestireno expandido
Figura 2 - Estrutura da construção em LSF (retirado de Perfisa, 2018)6
Figura 3 – Classificação da construção em LSF de acordo com a localização das camadas
térmicas de isolamento (adaptado de Rodrigues et al., 2018). Construção em estrutura (a) fria,
(b) híbrida, (c) quente
Figura 4 – Pontes térmicas existentes para os três tipos de paredes da LSF, sob as mesmas
condições (adaptado de Atsonios et al., 2018)
Figura 5 – Unidade estrutural dos precursores de sílica. (a) - TMOS, (b) - TEOS, (c) -
MTMS, (d) - MTES
Figura 6 – Taxa de envelhecimento relativo em função do tempo para dois mecanismos: (a)
transporte de material para a região dos pescoços entre as partículas e posterior condensação;
(b) dissolução de partículas pequenas e precipitação em maiores. (adaptado de Dorcheh et al.,
2008)
Figura 7 - Processo esquemático das variações PT de: (a) HTSCD e (b) LTSCD (adaptado
de Dorcheh et al., 2008)
Figura 8 - Gel desenformado após fase de envelhecimento
Figura 9 – Aerogel/xerogel sintetizado, nas gamas de tamanho de (a) 0.25-1.00 mm e (b)
≥1.00 mm
Figura 10 – Resíduos de borracha de pneu, nas gamas de tamanhos de (a) 250-1000 µm e
(b) 1000-2400 µm
Figura 11 - Mistura de aerogel/xerogel e resíduos de borracha em massa para preparar o
compósito final, numa proporção de 1:1 em massa – á esquerda, lote de tamanho de partícula
mais pequena; à direita, lote de tamanho de partícula maior
Figura 12 - Géis após envelhecimento. (a) - TEOS, (b) - TEOS+MTMS, (c) - MTMS33
Figura 13 – Compósitos com Sylgard não reticulados
Figura 14 - Massa volúmica bulk e condutividade térmica dos compósitos sintetizados
unicamente com OKM ELAX, borracha e aerogel, para granulometria: (a) - pequena, (b) -
grande
Figura 15 - Massa volúmica bulk e condutividade térmica dos compósitos sintetizados com
xerogéis de TEOS, TEOS+MTMS e MTMS (sem modificação) e borracha, para
granulometria: (a) - pequena, (b) - grande
Figura 16 - Massa volúmica bulk e condutividade térmica dos compósitos sintetizados com
aerogéis/xerogéis de TEOS (sem modificação, com modificação A e com modificação B) e
borracha, para granulometria: (a) - pequena, (b) - grande
Figura 17 - Massa volúmica bulk e condutividade térmica dos compósitos sintetizados com
aerogéis/xerogéis TEOS+MTMS (sem modificação e com modificação A) e borracha, para
granulometria: (a) - pequena, (b) - grande40
Figura 18 - Correlação entre a massa volúmica bulk e a condutividade térmica dos
compósitos41

5 5 1 1 F 5 5 1 1	
Figura 20 - Espectros de FTIR dos aerogéis das formulações 1 e 2 com modificação A. (v-	-
vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento	С
assimétrica, δ - vibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -	
vibração de deformação assimétrica (torção), v_{β} - vibração de deformação no plano)	3
Figura 21 – Termogramas para o OKM e borracha de pneu reciclada: a) TGA, b) DSC 4	4
Figura 22 - Diagramas de tensão/deformação obtidos nos testes de compressão com célula	L
de 3 kN	7
Figura 23 - Fotos ilustrativas do teste de compressão: (a) - início do teste, (b) - final do	
teste, (c) – amostra após remoção de carga 4	8
Figura 24 - Diagrama de tensão/deformação com recuperação para a amostra CB_GP com	l
célula de 3 kN 4	9
Figura 25 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_SL_CM_GP para	
ampliações de: a) x4; b) x10 4	9
Figura 26 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_SL_CM_GG para	
ampliações de: a) x4; b) x10 5	0
Figura 27 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_MB_SL_CM_GP para	
ampliações de: a) x4; b) x10 5	0
Figura 28 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_MB_SL_CM_GP para	
ampliações de: a) x4; b) x10 5	1

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condutividades térmicas médias de materiais de isolamento (Cuce et al., 2014,
Martins et al., 2016)
Tabela 2 - Propriedades dos aerogéis de sílica (Dorcheh et al., 2008, Riffat et al., 2013)17
Tabela 3 - Características dos aerogéis de sílica e respetivas aplicações (Gurav et al., 2010,
Riffat et al., 2013, Schmidt et al., 1998, Maleki et al., 2014)
Tabela 4 - Trabalhos da literatura que utilizam compósitos com aerogel de sílica para
isolamento térmico de edifícios
Tabela 5 – Descrição da nomenclatura dos compósitos: PX_MX'_SX"_GX"'_CX""29
Tabela 6 – Características observáveis dos materiais sintetizados
Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização do OKM e da borracha por TGA/DSC45
Tabela 8 - Resultados obtidos no teste de compressão dos compósitos sintetizados com
célula de 50 N
Tabela 9 - Resultados obtidos nos testes de compressão com a célula de 3 kN47

Acrónimos

AIC	Betão com aerogel incorporado (Aerogel Incorporated Concrete)
APD	Secagem evaporativa ou à pressão ambiente (Ambient Pressure Drying) Borracha butílica (Butyl Pubber)
DK	
СВ	Carbono negro (<i>Carbon Black</i>)
DMCS	Dimetildiclorosilano (Dymethildicholorosilane)
DSC EPS	Varredura diferencial de calorimetria (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) Poliestireno expandido (<i>Expanded Polystyrene</i>)
EtOH	Etanol (<i>Ethanol</i>)
FAC	Cenosferas de cinzas volantes (Fly-ash Cenosphere)
FC-SA FD	Betão celular e aerogel de sílica (<i>Foam Concrete reinforced Silica</i> <i>Aerogel</i>) <i>Freeze-Drying</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GEE	Gases efeito de estufa
HMDSO	Hexametildissiloxano (Hexamethyldisiloxane)
HMDZ	Hexametildisilazano (Hexamethyldisilazane)
HTSCD	Secagem supercrítica a alta temperatura (<i>High Temperature</i> Supercritical Drying)
LSF	Estrutura Leve de Aço (<i>Ligntweight Steel Frames</i>)
LTSCD	Secagem supercrítica a baixa temperatura (<i>Low Temperature</i> Supercritical Drying)
MTES	Metiltrietoxisiliano (Methyltriethoxysilane)
MTMS	Metiltrimetoxisilano (Methyltrimethosilane)
NR	Borracha natural (Natural Rubber)
PCM	Materiais com mudança de fase (Phase Changing Materials)
PDMS	Polidimetilsiloxano (Polydimetylsiloxane)
PU	Poliuretano (Polyurethane)
RHA	Cinzas de casca de arroz (Rice Husk Ashes)
OSB	Painel de Tiras de Madeira Orientadas (Oriented Strand Board)
SBR	Borracha de estireno butadieno (Styrene Butadiene Rubber)
SCD	Secagem supercrítica (Supercritical Drying)

SR	Borracha sintética (Synthetic Rubber)
TEOS	Tetraetilortossilicato (Tetraethylorthosilicate)
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
TMOS	Tetrametilortossilicato (Tetramethylorthosilicate)
VG	Vidraça a vácuo (Vacuum Glass)
VIP	Painéis de isolamento a vácuo (Vacuum Insulation Panels)
XPS	Poliestireno extrudido (Extruded Polystyrene)

Nomenclatura

$A_{\rm s}$	Área de superfície	m^2/g
E	Módulo de Young	kPa
З	Porosidade	%
k	Condutividade térmica	$mW.m^{-1}.K^{-1}$
М	Massa molar	g.mol ⁻¹
hobulk	Massa volúmica bulk	kg.m ⁻³
S	Razão molar de solvente/precursor	mol/mol

1. Introdução

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho de mestrado foi o desenvolvimento de compósitos de aerogel de sílica com resíduos de borracha de pneu reciclada para isolamento térmico de edifícios. A tecnologia sol-gel aplicada tem por base os precursores tetraetilortossilicato (TEOS) e metiltrimetoxisilano (MTMS). Para melhorar as propriedades de durabilidade dos aerogéis de sílica e sua interação com a borracha e também para garantir menor encolhimento aquando da etapa de secagem à pressão ambiente (APD), os aerogéis passam por uma modificação da sua superfície de modo a produzir aerogéis hidrofóbicos. Para a síntese do compósito final, são utilizadas duas granulometrias distintas de aerogel e de borracha de pneu (250-1000 μ m, \geq 1000 μ m), sendo as partículas destes componentes unidas recorrendo a um poliuretano comercial.

Pretende-se que os compósitos sintetizados exibam valores baixos de densidade e de condutividades térmica, sejam mecanicamente resistentes e de fácil adaptação para isolamento térmico da parte metálica de estruturas leves de aço (*Lightweight steel frames*, LSF). A avaliação das propriedades foi feita através da medida da massa volúmica *bulk*, condutividade térmica, estrutura química, análise térmica e teste de compressão.

1.2. Motivações

Com o constante desenvolvimento económico e social, a sociedade tem focado uma atenção crescente na problemática do consumo de energia. O setor da construção apresenta uma importância vital na nossa sociedade e é o contribuinte maioritário para o desenvolvimento socioeconómico em cada país, o que justifica a preocupação crescente em tornar os edifícios o mais sustentáveis possível. A indústria da construção consome materiais e energia, sendo uma das principais causas da poluição e da depleção de recursos. Os edifícios representam cerca de 20 a 40 % do consumo total de energia, dependendo do pais, e são responsáveis por cerca de um terço das emissões de gases de efeito de estufa (GEE) a nível mundial (Berardi, 2017). Em termos gerais, podem ser identificadas três categorias para o consumo de energia a nível residencial, nomeadamente, aquecimento, arrefecimento e iluminação. A fração do consumo de energia dedicado a atingir o critério de conforto térmico é substancial e varia ente 55 a 74 %, de acordo com o clima a considerar (Santos *el al.*, 2011).

Apresentando-se como a maior e mais fragmentada indústria, o setor da construção enfrenta enormes desafios aquando da demanda por sustentabilidade. Para atingir um

desenvolvimento sustentável ao nível da construção, é necessário ter em atenção problemas ambientais, socioeconómicos e culturais. A construção sustentável assegura uma utilização mais económica de matérias-primas finitas e reduzidas, e acima de tudo previne a acumulação de poluentes e resíduos ao longo do ciclo de vida completo do edifício. Assim sendo, o uso de materiais ecológicos, metodologias de construção mais limpas, minimização e otimização do uso de energia, entre outros, são passos importantes para o bem-estar ambiental e promoção do desenvolvimento sustentável.

Estima-se que a produção de resíduos na Europa ronda os 1.43 mil milhões de toneladas por ano, e que se encontra a aumentar com taxas comparáveis às do crescimento económico (Martínez *et al.*, 2013). Consequentemente, a redução de resíduos e a reciclagem são elementos muito importantes na gestão de resíduos porque ajudam na preservação dos recursos naturais e reduzem a necessidade de aterros.

A motivação deste trabalho é, portanto, proporcionar uma diminuição do consumo energético em edifícios LSF, através do melhoramento do isolamento térmico da sua estrutura metálica usando compósitos de aerogel. Ao reciclar borracha de pneu através da incorporação da mesma no compósito final, contribui-se para a preservação dos recursos naturais e para o desenvolvimento de edifícios mais sustentáveis.

Os propósitos expostos no parágrafo anterior enquadram-se no âmbito do projeto *Tyre4BuildIns - Recycled tyre rubber resin-bonded for building insulation systems towards energy efficiency* (PTDC/ECI-EGC/32061/2017). Neste projeto pretende-se a síntese de compósitos com aerogel de sílica e borracha de pneu reciclada com posterior avaliação do desempenho destes para isolamento térmico de edifícios.

1.3. Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos que resumem o trabalho desenvolvido.

O capítulo dois descreve os edifícios em estrutura leve de aço (LSF), a nível dos seus constituintes e do desempenho térmico destes. Posteriormente, no mesmo capítulo, são apresentados os aerogéis/xerogéis de sílica, particularmente a sua síntese através da tecnologia sol-gel e as suas propriedades e aplicações. São igualmente apresentadas a constituição e propriedades relevantes da borracha de pneu reciclada. Na parte final deste capítulo encontrase resumido o estado da arte, que reflete os desenvolvimentos mais relevantes relativamente aos materiais em causa neste trabalho.

O capítulo três retrata a parte experimental, onde estão descritos todos os procedimentos experimentais adotados para a síntese dos compósitos. É também apresentado o sumário dos compósitos sintetizados bem como as técnicas de caracterização aplicadas aos mesmos.

O capítulo quatro compreende a apresentação dos resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos.

Por fim, no capítulo cinco são apresentadas as conclusões deste trabalho e propostas de trabalho futuro com base nos resultados obtidos no presente trabalho.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Edifícios em estrutura leve de aço

Nos últimos anos, grande parte do consumo de energia no mundo deve-se às necessidades de climatização de edifícios, sendo estes responsáveis pela emissão de 40% de gases de estufa. A tendência atual no setor da construção é, assim, direcionada para técnicas integradas que têm de cumprir vários requisitos em termos de ecoeficiência, segurança, saúde e conforto, sem negligenciar aspetos económicos (Atsonios *et al.*, 2018).

As estruturas leves são produtos físicos ou partes destes que permitem obter uma determinada funcionalidade técnica com um peso mais baixo do que geralmente é obtido através de outros meios. Isto pode ser implementado através da utilização de menos material ou oferecendo mais funcionalidade ou funcionalidade melhorada através de estruturas mais leves (Herrmann *et al.*, 2018).

2.1.1. Constituintes e estrutura dos edifícios em LSF

Os edifícios em estrutura leve de aço, ou *lightweight steel framed buildings* (LSF), são muito comuns nos Estados Unidos da América, Austrália e Japão, e estão a começar a surgir na Europa (Rodrigues *et al.*, 2018). Esta categoria de edifícios é apresentada como sendo um sistema de construção a seco, que consiste na utilização de três materiais principais, que são aplicados nas paredes (figura 1) e lajes: perfis de aço moldadas a frio para suporte de carga, painéis de revestimento (como por exemplo, painéis de madeira orientadas (OSB) e gesso cartonado), e materiais de isolamento (lã de rocha e poliestireno expandido). Posteriormente, outros materiais são necessários para unir e fixar partes da estrutura, como por exemplo, parafusos auto-perfurantes; também se usam membranas impermeáveis ao ar e água e camadas de acabamento (Santos, 2017).



Figura 1 - Materiais utilizados na construção de uma parede em LSF (retirado de Santos, 2017). (1) – Gesso cartonado, (2) – Perfil de aço, (3) – Lã de rocha, (4) - OSB, (5) – Poliestireno expandido.

Assim, a estrutura dos edifícios em LSF é feita recorrendo a materiais de construção a seco ancorados em a estrutura de metal. A estrutura de metal consiste na repetição de perfis de aço verticais, denominadas *studs*, e perfis horizontais, designadas *runners*. Este esqueleto é construído numa grelha retangular para suportar as paredes, o telhado e o pavimento ancorado na armação, como se pode observar na figura 2 (Atsonios *et al.*, 2018). Com o intuito de evitar problemas de humidade do solo, um edifício em LSF necessita de um piso térreo, normalmente em betão, sendo o trabalho de fundação feito recorrendo a métodos convencionais. Dada a leveza característica das construções em LSF, a dimensão da fundação é usualmente mais pequena (Soares *et al.*, 2017).



Figura 2 - Estrutura da construção em LSF (retirado de Perfisa, 2018).

Quanto ao método de construção da estrutura de LSF, este pode dividir-se em construção por perfis, painéis e modular. A construção por perfis apresenta elevada flexibilidade e consiste na montagem dos elementos no local do edifício, o que exige um trabalho mais intensivo. No entanto, é útil para os casos em que a pré-fabricação da estrutura não seja possível (Grubb *et al.*, 2001). Na construção por painéis ocorre a pré-fabricação dos elementos em duas dimensões, nomeadamente dos painéis das paredes, pavimentos e das armações do telhado, que são posteriormente transportados para o local de construção para serem montados (Soares *et al.*, 2017). Além disso, alguns materiais de acabamento podem também ser aplicados na fábrica, para diminuir perdas de tempo no local de construção. Na construção modular, os elementos são pré-fabricações em módulos de três dimensões, que são transportados para o local já com todos os acabamentos internos e acessórios em ordem. Esta construção é muito eficaz, possibilitando várias configurações de disposição das unidades modulares (Grubb *et al.*, 2001). A pré-fabricação dos componentes de LSF com métodos industriais tem um potencial elevado para melhorar o processo de construção (por exemplo, aumentar o controlo de qualidade e velocidade de construção).

A aplicação da construção LSF em edifícios residenciais tem aumentado nos últimos anos, muito possivelmente devido às vantagens que esta apresenta em comparação com uma construção tradicional, mais pesada (Rodrigues *et al., 2018*). A construção em LSF apresenta inúmeras vantagens, nomeadamente, baixo peso com elevada resistência mecânica, elevada flexibilidade arquitetónica, construção rápida com poucas perturbações no local, grande potencial para reciclagem e reutilização, alto potencial para *retrofitting*, manuseio e transporte económico e qualidade superior. Contudo, apesar das vantagens enumeradas, a baixa massa térmica das construções em LSF pode ser desvantajosa para algumas circunstâncias de funcionamento e climas, originando problemas relacionados com o conforto dos habitantes do edifício, nomeadamente sobreaquecimento (principalmente durante o Verão) e flutuações de temperatura (Rodrigues *et al., 2018*). Do ponto de vista ambiental, este sobreaquecimento pode conduzir a um maior gasto em energia para arrefecimento. A eficiência energética de um edifício está relacionada com a menor utilização de energia possível para fornecer as mesmas condições térmicas internas, ou seja, o quão bem um edifício responde a mudanças no ambiente externo a fim de manter as condições térmicas internas confortáveis (Soares *et al., 2017*).

2.1.2. Desempenho térmico das construções em LSF

Em relação ao comportamento térmico, os elementos de uma construção em LSF são usualmente classificados de acordo com a localização das camadas térmicas de isolamento, em construção de estrutura fria, híbrida e quente (figura 3). Na construção de estrutura fria, o isolamento térmico é colocado dentro da parede entre os *studs* metálicos, iso_{ter1}. Na construção híbrida, o isolamento térmico é colocado na superfície externa e no interior da parede, entre os *studs* metálicos, iso_{ter1} e iso_{ter2}, respetivamente. Por último, na construção com estrutura quente, todo o isolamento térmico é colocado fora da estrutura metálica, na superfície externa da parede, iso_{ter1} (Rodrigues *et al., 2018*).



Figura 3 – Classificação da construção em LSF de acordo com a localização das camadas térmicas de isolamento (adaptado de Rodrigues *et al.*, 2018). Construção em estrutura (a) fria, (b) híbrida, (c) quente.

Nas paredes dos edifícios em LSF, a estrutura de aço possibilita a existência de pontes térmicas elevadas, devido à alta condutividade térmica do metal. As pontes térmicas conduzem a transferência de calor multidimensional, que resulta em um gradiente de temperatura não homogéneo dentro da parede, e cujo impacto no desempenho térmico deve ser levado em conta nos estudos de energia deste tipo de construção (Atsonios *et al.*, 2018). O gráfico da temperatura da superfície sobre a largura da parede a uma altura média é chamado de perfil de temperatura. Na figura 4 este encontra-se representado para as três possíveis localizações das camadas térmicas de isolamento em construções LSF, e onde se pode verificar que a estrutura quente é a que apresenta menos pontes térmicas. Este perfil depende de vários fatores, como a configuração dos *studs*, os materiais utilizados na construção da parede e da diferença de temperatura interna/externa. Assim, o principal desafio é a medição da transmitância térmica total da parede, U_{global} , incluindo o efeito das pontes térmicas devido aos repetidos *studs* metálicos que se encontram na zona central da parede. Este valor é essencial para a avaliação da transferência de energia térmica numa parede em LSF.



Figura 4 – Pontes térmicas existentes para os três tipos de paredes da LSF, sob as mesmas condições (adaptado de Atsonios et al., 2018).

O desempenho térmico de uma construção em LSF pode ser melhorado através da redução das pontes térmicas e recorrendo à implementação de elementos com baixa transmitância térmica, o que deve ser acompanhado das devidas estratégias de ventilação e boas técnicas solares passivas. Atualmente estão a ser desenvolvidas e empregues várias estratégias para aumentar a capacidade térmica de armazenamento dos elementos das construções LSF, sendo dada atenção particular à incorporação de materiais com mudança de fase (PCM). O uso adequado destes materiais apresenta elevado potencial na conservação de energia no setor da construção (Soares *et al.*, 2017).

Na tabela 1 encontram-se resumidas as condutividades térmicas dos isolamentos usualmente empregues na construção de edifícios.

Material	Condutividade térmica (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Aerogel de sílica	12 - 20
Aerogel orgânico	12 - 20
Celulose	40 - 50
Cortiça	40 - 50
Espuma de gesso	20
Espuma de melamina	35
Espuma fenólica	18
Lã de rocha	34 - 45
Lã de vidro	31 - 43
Painéis de isolamento a vácuo (VIP)	3 – 11
Painel de Tiras de Madeira Orientadas (OSB)	130
Poliestireno expandido (EPS)	29 - 55
Poliestireno extrudido (XPS)	29 - 48
Poliuretano (PU)	20 - 29
Vidraça a vácuo (VG)	3 - 8

Tabela 1 - Condutividades térmicas médias de materiais de isolamento (Cuce et al., 2014, Martins et al., 2016).

Os sistemas de isolamento podem ser classificados como tradicionais, *state-of-the-art* e materiais futuros. Os isolamentos tradicionais compreendem os materiais naturais, materiais de fibra inorgânica e de espuma orgânica. Os materiais de isolamentos *state-of-the-art* são os que apresentam uma menor condutividade térmica. Desta categoria fazem parte os painéis de isolamento a vácuo e os aerogéis. Como materiais futuros consideram-se os materiais de isolamento a vácuo, isolamento a gás e nanomateriais de isolamento, uma vez que ainda só foram descobertos e usados em laboratório por causa da sua complexidade na preparação e alto custo (Guo *et al.*, 2019).

2.2. Aerogéis de sílica

Os aerogéis representam soluções para isolamento térmico *state-of-the-art*, como foi referido. Desde que os aerogéis foram descobertos, diversas definições para os mesmos foram apresentadas, sendo que, no entanto, nenhuma é aceite universalmente. A primeira definição foi proposta por Samuel Stephens Kistler, em 1932, aquando da formulação do primeiro aerogel de sílica, e esta mantém-se ainda uma das mais atuais (Vareda *et al.*, 2018). Kistler formulou a ideia que um aerogel é "um gel em que o líquido foi substituído por ar, com um encolhimento moderado da estrutura sólida" (Kistler, 1931).

Os aerogéis podem ser constituídos por várias substâncias, nomeadamente dióxido de silício, óxido de alumínio, outros óxidos de metais de transição, entre outros, sendo que, no entanto, os mais comumente sintetizados são os aerogéis de sílica, que se apresentam como monólitos com propriedades muito aliciantes.

Os aerogéis de sílica são materiais nanoestruturados, amorfos, com propriedades únicas, como elevada área de superfície específica e porosidade, muito baixa densidade, condutividade térmica e constante dielétrica e baixo índice de refração (Maleki *et al.*, 2014).

2.2.1. A Tecnologia sol-gel

A tecnologia sol-gel é uma via comum de processamento em solução para a síntese de materiais porosos. Apresenta vários aspetos vantajosos, como ser simples, económica, efetiva e reprodutível, e possibilitar a preparação de produtos com elevada homogeneidade e qualidade, especialmente óxidos de metal ou metaloides, com dimensões das unidades estruturais muito pequenas e uniformes, e várias morfologias de produto (monólitos, filmes, fibras, flocos, partículas) (Gurav *et al.*, 2010).

O processamento sol-gel de materiais à base de sílica baseia-se na síntese de uma rede sólida inorgânica nanoestruturada, através de reações em meio líquido, que resultam num processo de polimerização, sustentado pela criação de pontes de siloxano (\equiv Si-O-Si \equiv) entre átomos de silício que advêm de precursores. Um precursor é o composto inicial que contém o elemento de interesse para a rede que se pretende formar. Este tem de ser solúvel ou miscível no meio da reação e suficientemente reativo para promover a formação do gel. Como precursores podem ser usados sais, óxidos, hidróxidos, alcóxidos, complexos, acilatos e aminas, sendo, no entanto, os alcóxidos os mais comummente utilizados para o caso dos materiais de sílica.

A transformação contínua de uma solução num gel constitui o processo de gelificação, enquanto que a mudança abrupta da fase líquida para a sólida é denominada de transição solgel (Aegerter *et al.*, 2011, Gurav *et al.*, 2010). Existem vários parâmetros a ter em consideração e que influenciam o processamento sol-gel, nomeadamente a reatividade do alcóxido de metal, a proporção água/alcóxido, o pH da solução, temperatura, natureza do solvente utilizado, grau de diluição da solução e possível presença de aditivos (Gurav *et al.*, 2010).

A síntese de aerogéis de sílica pode ser dividida em três etapas fundamentais (Dorcheh *et al.*, 2008): preparação, envelhecimento e secagem do gel. Procedimentos adicionais podem ainda ser realizados de modo a modificar a estrutura do produto final, como trocas de solvente, modificações de superfície e tratamentos térmicos.

Preparação do gel

Atualmente, a maioria dos aerogéis de sílica são preparados recorrendo a alcóxidos de silício como precursores. Os mais utilizados são 0 tetrametilortossilicato (tetramethylorthosilicate, TMOS) e o tetraetilortossilicato (tetraethylorthosilicate, TEOS). A síntese sol-gel com alcóxidos evita a formação de sais indesejáveis como produtos secundários, permitindo assim um maior grau de controlo do produto final e dispensa de etapas de lavagem para remover esses sais (Maleki et al., 2014). Podem ainda ser adicionados co-precursores, como por exemplo o metiltrimetoxisilano (methyltrimethoxysilane, MTMS) ou o metiltrietoxisilano (methyltriethoxysilane, MTES), de forma a aumentar a hidrofobicidade do aerogel. A unidade estrutural de base da sílica destes compostos encontra-se representada na figura 5.



Figura 5 - Unidade estrutural dos precursores de sílica. (a) - TMOS, (b) - TEOS, (c) - MTMS, (d) - MTES.

Os géis de sílica são sintetizados por hidrólise e condensação dos precursores. O processo pode ser catalisado por um ácido, uma base ou por ácido e base (catálise em dois passos), que promovem maiores velocidade de gelificação (Aegerter *et al.*, 2011, Gurav *et al.*, 2010). De facto, a forma final da rede de sílica depende do pH da solução. Com pH baixo, ou seja, recorrendo apenas a uma catálise por ácido, as partículas de sílica tendem a formar uma cadeia linear com baixa densidade de *crosslinking*, o que origina um gel mole, reversível, e que pode ser dissolvido na solução. A pH neutro ou alcalino, o polímero fica mais ramificado e com maior número de ligações cruzadas (Dorcheh *et al.*, 2008, Maleki *et al.*, 2014).

Em geral, na hidrólise o precursor reage com a água num meio alcoólico ácido, de acordo com a equação 1. A condição crítica é a razão de silício para água (Si:H₂O), uma vez que irá influenciar o quão completa é a reação (Cuce *et al.*, 2014, Gurav *et al.*, 2010).

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + 4ROH$$

Seguidamente, o sol é formado por sucessivas reações de condensação do precursor hidrolisado (equação 2), com a criação de pontes siloxano; o sol origina, por policondensação, uma rede sólida nanoestruturada (Gurav *et al.*, 2010, Vareda *et al.*, 2018).

 \equiv Si(OH) + (OH)Si $\equiv \Rightarrow \equiv$ Si - O - Si $\equiv +H_2O$

Quando se atinge o ponto de gel, considera-se que as reações de hidrólise e de condensação estão completas. O processo de gelificação pode ocorrer numa ampla escala de tempo, *i.e.* segundos, minutos, horas ou dias (Dorcheh *et al.*, 2008, Maleki *et al.*, 2014).

Envelhecimento

O processo de envelhecimento tem por objetivo fortalecer o esqueleto sólido criado anteriormente, de modo a que o encolhimento durante o processo de secagem seja mínimo (Dorcheh *et al*, 2008, Aegerter *et al.*, 2011).

No momento em que a solução atinge o ponto de gel, a sílica polimerizada ocupa o volume total da solução. No entanto, a estrutura do gel ainda contém uma quantidade significativa de grupos alcóxido e silanol que não reagiram. Os processos de hidrólise e condensação continuam ainda por algum tempo e fortalecem a estrutura de sílica. Estes podem ser controlados através do valor de pH, concentração de precursor e conteúdo em água da solução de cobertura (Baetens *et al*, 2011).

Durante esta etapa podem operar dois mecanismos distintos, que podem afetar a estrutura e propriedades do gel, nomeadamente: a) a dissolução de sílica da superfície das

partículas secundárias e sua reprecipitação na região de ligação entre estas (pescoços), e b) a dissolução de partículas pequenas e precipitação em maiores (mecanismo de *Oswald*) (Aegerter *et al.*, 2011, Baetens *et al*, 2011). Estes mecanismos operam simultaneamente, mas a velocidades diferentes ao longo do tempo, como se pode observar na figura 6.



Tempo de envelhecimento relativo

 Figura 6 – Taxa de envelhecimento relativo em função do tempo para dois mecanismos: (a) transporte de material para a região dos pescoços entre as partículas e posterior condensação; (b) dissolução de partículas pequenas e precipitação em maiores. (adaptado de Dorcheh *et al.*, 2008)

O processo de envelhecimento mais comum envolve apenas a solução contida nos poros, mas a adição de uma mistura de álcool e novos monómeros à estrutura sólida de sílica também pode ser usada para aumentar o grau de *crosslinking*. Assim, o gel envelhecido apresenta uma maior rigidez.

O envelhecimento é controlado por difusão, sendo a velocidade do processo afetada pela espessura do gel. Logo, o tempo necessário aumenta proporcionalmente com a espessura do gel, limitando a produção expedita dos aerogéis (Baetens *et al*, 2011).

Normalmente, a espessura dos pescoços, o tamanho médio dos poros e a densidade aparente do gel aumentam com o tratamento de envelhecimento. Assim, se esta etapa for adequadamente controlada, estas alterações morfológicas podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas do aerogel final, bem como a sua permeabilidade a líquidos (Aegerter *et al.*, 2011).

Após o envelhecimento do gel, é conveniente que toda a água existente dentro dos poros seja removida antes da secagem, o que pode ser alcançado através de uma lavagem do gel com o álcool da síntese. Qualquer água restante no gel não irá ser removida eficientemente na secagem supercrítica e irá originar um aerogel muito denso (Baetens *et al.*, 2011).

Secagem

A secagem é a etapa final e mais crítica no processo de formação de aerogéis, na qual o gel deve ser libertado do líquido existente nos poros, sendo esta governada pela pressão capilar. O encolhimento dos géis durante a secagem é originado pela pressão capilar, P_c , que pode ser representada por:

$$P_{\rm c} = \frac{-\gamma_{\rm lv}}{(r_{\rm p} - \delta)}$$

Em que, δ é a espessura do líquido adsorvida na superfície dos poros, γ_{lv} a tensão de superfície do líquido e r_p o raio do poro, que pode ser obtido por:

$$r_{\rm p} = \frac{2 V_{\rm p}}{S_{\rm p}}$$

onde V_p e S_p são o volume e a área de superfície do poro, respetivamente (Dorcheh *et al.*, 2008).

O menisco gerado nos poros pelas forças de tensão de superfície tende a aproximar as superfícies (encolhimento) aquando da evaporação do líquido. Estas forças podem atuar de tal maneira que levam ao colapso dos poros, e consequentemente, da estrutura. Além disso, nos géis com poros mais pequenos este efeito é mais significativo, pelo que estes géis têm a tendência a fragmentar e encolher bastante durante a secagem (Gurav *et al.*, 2010).

Para a secagem dos aerogéis, três abordagens podem ser consideradas: secagem supercrítica (SCD), que exige ultrapassar o ponto crítico do solvente, secagem evaporativa ou à pressão ambiente (APD), que implica atravessar a curva de equilíbrio líquido-gás, e *freeze-drying* (FD), que implica circundar o ponto triplo (Aegerter *et al.*, 2011).

O produto resultante dos géis pode ser classificado de acordo com as condições de secagem aplicadas. Normalmente, com uma secagem supercrítica, o impacto na estrutura porosa do gel é mínimo, possibilitando a obtenção de aerogéis monolíticos altamente porosos; a secagem à pressão ambiente sem tratamento de superfície e/ou envelhecimento específico resulta num produto final denso e fragmentado, denominado de xerogel; com o *freeze-drying*, a estrutura também sofre algumas modificações, particularmente devido ao crescimento de cristais do solvente utilizado, o que provoca a fragmentação do gel, originando um aerogel fragmentado ou até mesmo um pó, designado por criogel (Aegerter *et al.*, 2011, Vareda *et al.*, 2018).

A secagem supercrítica é mais dispendiosa e complexa que as restantes, e pode ser dividida em dois métodos: a alta temperatura (HTSCD) e baixa temperatura (LTSCD). O método HTSCD foi o primeiro método empregue na secagem de aerogéis de sílica e consiste em colocar o gel com o solvente da síntese numa autoclave, onde ocorre o aumento gradual da temperatura e, consequentemente, da pressão, até ultrapassar o ponto crítico do solvente utilizado. As condições supercríticas são depois mantidas por um determinado período de tempo. Numa fase seguinte, o fluido é lentamente ventilado a temperatura constante, provocando uma queda de pressão. Assim que a pressão ambiente é atingida, o recipiente é arrefecido até à temperatura ambiente. Desta forma, a curva de equilíbrio gás-líquido não é atravessada durante o processo. É importante referir que neste método, devido às temperaturas elevadas, a utilização de solventes alcoólicos conduz a reações de rearranjo na estrutura do gel, ou seja, a superfície do aerogel é novamente esterificada, formando-se grupos alcóxidos e tornando-se hidrofóbica e estável quando exposta à humidade ambiente por curtos períodos. No método LTSCD, o solvente presente no gel antes da secagem é substituído por um fluído cujo ponto crítico seja próximo da temperatura ambiente, sendo o dióxido de carbono o mais utilizado. Neste método, o gel com excesso de solvente é colocado numa autoclave e dióxido de carbono supercrítico é bombeado em contínuo para o recipiente com o gel, aumentando a pressão e provocando o arraste e dissolução do solvente alcoólico. Este método apresenta a vantagem de possibilitar que a secagem ocorra a baixas temperaturas (≈ 40 °C) e pressões moderadas (\approx 80 bar). Estes dois métodos podem ser comparados recorrendo à figura 7 (Dorcheh et al., 2008).



Figura 7 - Processo esquemático das variações PT de: (a) HTSCD e (b) LTSCD (adaptado de Dorcheh et al., 2008).

A secagem à pressão ambiente é menos dispendiosa quando comparada com os processos de HTSCD e de LTSCD, e ocorre em duas fases fundamentais, quando se pretende que o encolhimento do gel seja reduzido. Em primeiro deve proceder-se à modificação química da superfície do gel, através da substituição dos H de grupos hidroxilo por grupos funcionais hidrofóbicos. Depois segue-se a secagem à pressão ambiente. Existem vários compostos capazes de alterar as propriedades da superfície do gel, nomeadamente silanos com grupos hidrofóbicos, tais como o metiltrimetoxisilano (MTMS), hexametildisilazano (HDMZ), dimetildiclorosilano (DMCS), entre outros (Gurav *et al.*, 2010). Este processo designa-se por sililação e confere ao aerogel uma superfície com características hidrofóbicas permanentes.

A secagem ocorre por evaporação da fase líquida à pressão ambiente, que se inicia com um período de aquecimento, em que a perda de volume por parte do gel iguala com a do líquido evaporado, à medida que o solvente livre se move continuamente para a superfície externa devido às forças capilares. Num período seguinte, o transporte de vapor por difusão é mais relevante (Jelle *et al.*, 2015). Com a evaporação contínua do líquido dos poros, as forças de capilaridade criam grandes tensões na estrutura sólida do gel, que acabam por causar o colapso dos poros e da estrutura quando a superfície do gel não sofreu sililação prévia.

No *freeze-drying*, o líquido existente nos poros é congelado e posteriormente sublimado sob vácuo. Neste método, a etapa de envelhecimento tem de ser estendida, para estabilizar a estrutura do gel, e o solvente tem de ser substituído por um com baixo coeficiente de expansão e elevada pressão de sublimação (Cuce *et al.*, 2014, Gurav *et al.*, 2010).

2.2.2. Propriedades e aplicações dos aerogéis de sílica

O elevado potencial dos aerogéis de sílica deve-se às suas propriedades excecionais. São constituídos por uma estrutura interna ramificada de cadeias de sílica com um elevado número de poros preenchidos com ar, sobretudo mesoporos. Devido à sua elevada porosidade, os aerogéis de sílica exibem propriedades físicas, térmicas, óticas e acústicas invulgares, o que proporciona um leque enorme de possíveis aplicações (Baetens *et al.*, 2011). As propriedades mais relevantes e respetivos valores típicos encontram-se descritos na tabela 2.

Porosidade	80 - 99.8%
Diâmetro dos poros	1 – 100 nm
Densidade	$100 - 350 \text{ kg/m}^3$
rea de superfície especifica	$500 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$
Condutividade térmica	$0.012 - 0.025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Índice de refração	1.0 - 1.05
Resistência térmica	500 °C
Resistência à tração	16 kPa
Velocidade do som	100 - 300 m/s

Tabela 2 - Pro	priedades do	s aerogéis de	e sílica (Dorcheh et al	2008.	Riffat et al	2013).
					,		
Assim, os aerogéis de sílica são adequados para várias aplicações no âmbito comercial e *high-tech*, nomeadamente em gestão de resíduos, para sorção de gás e confinamento de resíduos radiativos, isolamento térmico e acústico, experiências com lasers, deteção de partículas nucleares (Cherenkov), catalisadores, sensores químicos, componentes de aparelhos eletrónicos, condensadores e aplicações aeroespaciais, nomeadamente para isolamento em fatos espaciais, revestimento de janelas e habitáculos e isolamento em veículos de exploração espacial.

As características mais relevantes dos aerogéis de sílica encontram-se resumidas na tabela 3, bem como a aplicação que estas mais favorecem.

~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~		~ ~			
Schmidt et al., 1998, Maleki et al., 2014).					
Tabela 3 - Características dos aerogéis de sílica e respetivas	s aplicações (Gurav	<i>et al.</i> , 20	010, Riffat <i>e</i>	et al.,	2013,

Característica	Aplicação
 Bom isolante térmico; Resistente a temperaturas elevadas; Transparente; 	 > Isolamento de edifícios; > Isolamento de automóveis e veículos espaciais; > Aparelhos solares:
> Leve;	 Armazenadores de energia; Catalizadores;
 Elevada área de superfície específica; Várias composições; 	 > Sensores químico; > Filtros para poluentes gasosos; > Transporte de pigmentos;
 Transparente; Baixo índice de refração; Várias composições; 	 > Sistemas óticos leves; > Painéis para janelas; > Detetores de Cherenkov; > Fibras óticas;
 Baixa velocidade do som; 	 Compartimentos à prova de som; Isolamento sonoro de edifícios e maquinaria;
 Elástico; Leve; 	 Absorvedor de energia; Captador de partículas com hipervelocidade;
 Baixa constante dielétrica; 	 Dielétricos em circuitos integrados;
 Elevada força dielétrica; 	 Elétrodos de vácuo;
 Elevada área de superfície específica. 	Condensadores.

Contudo, estas aplicações por vezes encontram-se limitadas pela fragilidade e natureza higroscópica que os aerogéis de sílica possuem. Torna-se então necessária a síntese de aerogéis mais robustos, mas que mantenham as suas propriedades excecionais.

Atualmente, já se encontram em prática algumas soluções para aperfeiçoar as propriedades mecânicas dos aerogéis de sílica, que passam pelo reforço estrutural, recorrendo à utilização de precursores de sílica flexíveis na estrutura do gel de sílica, revestimento da estrutura de sílica através de *cross-linking* da superfície com um polímero, e incorporação de (nano)fibras no sol precursor do aerogel de sílica (Maleki *et al.*, 2014).

No entanto, o maior desenvolvimento e produção de aerogéis apresenta ainda um grande entrave, o seu elevado custo associado. Assim, este pode ser reduzido através da síntese de compósitos de aerogéis com materiais reciclados, que já não apresentem utilidade atual. Neste trabalho optou-se pela incorporação de resíduos de borracha de pneu no compósito de aerogel de sílica.

2.3. Borracha de pneu reciclada

A borracha de pneu é um dos resíduos mais significativos e tem sido alvo de grande preocupação no mundo. Estima-se que, nos países desenvolvidos, é descartado um pneu de carro por pessoa, e, consequentemente, cerca de 1000 milhões de pneus chegam ao fim do seu tempo de vida útil anualmente (Colom *et al.*, 2007). A eliminação inadequada dos pneus pode, em alguns casos, representar uma potencial ameaça à saúde humana (por exemplo, risco de incêndio e refúgio para roedores ou outras pragas, como mosquitos) e aumentar os riscos ambientais. A maioria dos países tem recorrido ao aterro para a eliminação de pneus usados, mas o espaço limitado e o potencial de reutilização apresentado por este resíduo levaram muitos países a impor a proibição desta prática.

Os pneus são feitos de borracha (60-65% em massa), carbono negro (CB) (25-35% em massa) e o resto consiste em aceleradores e enchimentos, que são adicionados durante o processo de manufatura.

Os materiais de borracha são apresentados na forma de CxHy com alguns materiais fibrosos, e são considerados polímeros termoendurecíveis. Os pneus de veículos são principalmente uma mistura de borracha natural (NR) e sintética (SR), como borracha butílica (BR) e co-polímero de estireno butadieno (SBR) (Martínez *et al.*, 2013). A NR é um polímero elastómero de isopreno (2-metilbut-1,3-dieno) que é extraído maioritariamente da árvore *Hevea brasiliensis*, enquanto que a SR é um elastómero artificial geralmente sintetizado a partir de derivados de petróleo. A BR é produzida por copolimerização de isobutileno (2-metilpropeno) com pequenas quantidades de isopreno, enquanto que a SBR é produzida a partir de um copolímero de estireno e butadieno (1,3-butadiene). A NR tem propriedades elásticas únicas e é um elemento essencial à manufatura de pneus. A borracha compreende polímeros elastómeros

caracterizados pela presença de uma estrutura em rede que pode ser temporariamente deformada quando submetida a forças externas.

O CB, um carbono amorfo de estrutura quase-grafítica, é produzido principalmente pela combustão incompleta de hidrocarbonetos fósseis. Atua principalmente para fortalecer e dar resistência à abrasão à borracha.

A percentagem restante é devida a cargas orgânicas (cerca de 7% em massa) e inorgânicas (cerca de 3% em massa) devido à adição de um óleo extensor (mistura de hidrocarbonetos aromáticos, nafténicos e parafínicos) com o propósito de suavizar a borracha e promover uma melhor trabalhabilidade da mesma (Martínez *et al.*, 2013).

O processo de manufatura do pneu envolve uma etapa de vulcanização onde uma reação irreversível entre o elastómero, enxofre e outras substâncias químicas produz ligações cruzadas entre a cadeia do elastómero, ocorrendo a formação de uma rede química tridimensional. Os elastómeros reticulados são materiais sólidos, insolúveis e termoendurecíveis, o que resulta numa elevada resistência e elasticidade que dificultam a decomposição do pneu. Usualmente, o conteúdo sulfúrico da borracha de pneu é cerca de 1,5% em peso (Martínez *et al.*, 2013).

Existem atualmente algumas formas de reutilizar os resíduos do pneu de borracha. Estes podem aplicar-se na manufatura de betão, cimento e argamassa e de betume para o asfalto das estradas. Estes materiais, quando parcialmente constituídos com borracha de pneu, apresentam, comparativamente aos mesmos materiais sem borracha, uma menor densidade, maior tenacidade e ductilidade, maior capacidade de isolamento térmico, maior resistência à abrasão e ao ataque de HCl, entre outros (Rashad, 2016).

Portanto, a fabricação de compósitos com borracha de pneu reciclada e grânulos de aerogel de sílica para isolamento térmico de edifícios apresenta-se como uma possibilidade viável e de interesse a investigar.

2.4. Estado de arte

Durante a realização deste trabalho, foram analisadas as publicações cujos procedimentos estivessem em sintonia com o objetivo final deste. Assim, foram selecionados artigos em que fossem usados aerogéis de sílica em isolamento térmico de edifícios, nomeadamente na forma de compósitos. Estas encontram-se sistematizadas na tabela 4.

Tabela 4 - Trabalhos da literatura que utilizam compósitos com aerogel de sílica para isolamento térmico de edifícios.

Sistema Químico e				
Ref.	Produto Final	Procedimento e Amostras	Resultados e Conclusões	
Abbas <i>et al.</i> , 2019	Precursor: Silicato de Sódio Catalisador básico: Hidróxido de Sódio Catalisador ácido: Ácido Clorídrico Solvente: Etanol, Água Desionizada, n- Hexano Modificador: TMCS Compósito: Argamassa à base de cimento com aerogel derivado da casca do arroz	 Calcinação da casca de arroz crua (600°C,4 h) obtendo-se cinzas (RHA). Mistura de 6 g de RHA com solução de hidróxido de sódio (1.0 M) a quente sob agitação (90°C, 2 h). Filtração da solução de silicato de sódio. Neutralização do silicato de sódio com solução ácida (1.5 M). Gelificação e envelhecimento do gel de sílica (25°C, 24 h). Lavagem do hidrogel com água desionizada (25°C, 12 h), com posterior centrifugação. Imersão do hidrogel em etanol (25°C, 12 h), com posterior centrifugação de superfície simultâneas (25°C, 24 h). Secagem à pressão ambiente. Mistura a seco do cimento, microsílica, aerogel e areia (3 minutos). Adição de água e superplastificante com agitação continua (5 minutos). Colocação do gel em moldes e desmoldagem após cura (25°C, 24 h). Envelhecimento das amostras por 28 dias. 	 Propriedades microestruturais competitivas com aerogéis comercializados. Elevada ε, desde 16.38 até 47.98%, com uma estrutura mesoporosa e elevada A_s desde 4.7 até 26.4 m²/g. Diminuição da ρ_{bulk} da argamassa desde 2.101 para 1105 kg.m⁻³. Diminuição da resistência da argamassa à compressão desde 43.93 até 8.85 MPa. Redução da <i>k</i> da argamassa desde 1760 até 330 mW.m⁻¹.K⁻¹. 	
Liu et al., 2018	Precursor: TEOS Catalisador básico: Hidróxido de Amónia Catalisador ácido: Ácido Nítrico Solvente: Etanol Compósito: Betão celular reforçado com aerogel de sílica (FC-SA)	 Mistura de TEOS, EtOH, H₂O e HNO₃, com razão molar de 1: 16: 6.5: 0.001 (50 °C, 1 h), com pH ajustado a 6-7 com a adição de amónia para formar a sol de sílica. Colocação do betão celular num reator a vácuo; após criar vácuo, a solução de sílica entra no reator (etapa repetida 3 vezes). Secagem supercrítica em etanol do compósito saturado. 	 Elevada A_s (405.3 m²/g). Elevado volume de poros (1.28 cm³/g). Boa resistência à flexão e compressão (0.62 MPa e 1.12 MPa respetivamente). Diminuição da <i>k</i> para 49 desde 95 mW.m⁻¹.K⁻¹ (betão sem aerogel). 	

Tabela 4 - Continuação.

	Sistema Químico e Produto Final	Procedimento e Amostras	Resultados e Conclusões
Buratti <i>et al.</i> ,2014	Aerogel de sílica hidrofóbico (3–4 mm). Compósito: Gesso natural com aerogel de sílica granular	 Mistura de hidróxido de sódio com aerogel granular. Adição gradual de água. No produto final, as dimensões das partículas têm de se encontrar entre 0.1-2 mm. <u>Amostras</u>: Gesso natural: sem aerogel (A0); com 80-90% em volume de aerogel granular (A1); com 91-95% em volume de aerogel granular (A2); com 96-99% em volume de aerogel granular (A3). 	 Diminuição da ρ_{bulk}, desde 2200 até 1150- 1250 kg.m⁻³. Diminuição da transmitância térmica das paredes (6-20%). Diminuição de k (mW.m⁻¹.K⁻¹.): 500 (A0); 45-50 (A1); 19-21 (A2); 14-16 (A3);
Gao <i>et al.</i> , 2014	Aerogel de sílica hidrofóbico (2–4 mm) produzido pela PCAS, France. Compósito: Betão com aerogel incorporado (AIC)	 Mistura a seco do cimento, areia, microsílica e partículas de aerogel. Adição lenta de água e superplastificante à mistura seca para obter uma suspensão uniforme. Colocação da suspensão num molde em forma de prisma e posterior aplicação de um vibrador elétrico (curto período de tempo) para assegurar a compactação. Repouso da suspensão no molde em ambiente saturado de vapor de água (25 °C, 24 h). Desmoldagem da suspensão que é posteriormente mantida no ambiente saturado de vapor de água por 28 dias. <u>Amostras</u>: A0, A10, A20, A30, A40, A50 e A60 para 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% em volume de aerogel a substituir a areia. 	 Diminuição da ρ_{bulk}, desde 1980 até 1000 kg.m⁻³. Diminuição da resistência à compressão, desde 62 até 8.3 MPa. Diminuição da resistência à flexão, desde 7.5 até 1.2 MPa. Diminuição da <i>k</i>, desde 1860 até 260 mW.m⁻¹.K⁻¹.
Hanif et al., 2016	Aerogel de sílica super hidrofóbico (0.1–5 mm) produzido pela Guangdong Alison Hi-Tech Co., Ltd (China). Compósito: Cimento ultraleve com incorporação de aerogel e cenosferas de cinzas volantes (FAC) e fibras de PVA.	 Mistura a seco do cimento, microsílica, FAC e aerogel (90 segundos). Adição de 50% da água com agitação contínua (90 segundos). Adição da restante água e superplastificante com agitação contínua (60 segundos). Dispersão gradual das fibras de PVA na mistura até homogeneidade e consistência. Deposição da mistura da suspensão em moldes com compactação numa mesa vibratória (curto período de tempo). Repouso da suspensão nos moldes (25°C, 24 h), com posterior desmoldagem. A suspensão é curada numa sala húmida (25°C, HR=95%) Envelhecimento das amostras por 28 dias. <u>Amostras</u>: A0, A1, A2, A3, A4 e A5 para 0, 1, 2, 3, 4 e 5% em massa de aerogel. 	 Diminuição da ρ_{bulk}, desde 1290 até 1190 kg.m⁻³. Diminuição da resistência à compressão, desde 23.54 até 18.63 MPa. Diminuição da resistência à flexão, desde 4.94 até 3.66 MPa. Diminuição do módulo de elasticidade, desde 8.44 até 6.57 GPa. Diminuição da <i>k</i>, desde 410 até 320 W.m⁻¹.K⁻¹.

Tabela 4 - Continuação.

Ref.	Sistema Químico e Produto Final	Procedimento e Amostras	Resultados e Conclusões
Sanz-Pont et al., 2016	Aerogel de sílica hidrofóbico (0.01–1.2 mm) produzido pela Cabot. Compósito: Gesso com incorporação de anidrita e aerogel.	 Adição do surfactante à água destilada. Adição da anidrita com posterior agitação manual (30 segundos). Adição das partículas de aerogel com posterior agitação manual (30 segundos). Deposição do produto em moldes. <u>Amostras</u>: divididas em A (0.1% de surfactante) e B (5% de surfactante) em relação com a água; A0, A10, A20, A30 e A100 e B0, B10, B20, B30 e B100 para 0, 10, 20, 30 e 100% em massa de aerogel. 	 Diminuição da ρ_{bulk} em A, desde 1360 até 200 kg.m⁻³ e em B, desde 1300 até 220 kg.m³. Diminuição da resistência à compressão em A, desde 17200 até 10 kPa e em B desde 12600 até <10 kPa. Diminuição da <i>k</i> em A, desde 283 (A0) até 28 mW.m⁻¹.K⁻¹ e em B desde 282 até 34 mW.m⁻¹.K⁻¹.

Nos trabalhos de Abbas et al. (2019) e Liu et al. (2018), os autores recorreram à tecnologia sol-gel para sintetizar aerogéis de sílica para serem posteriormente incorporados em materiais de construção, em argamassa à base de cimento e em betão celular, respetivamente. Abbas et al. (2019) sintetizaram aerogel utilizando a casca de arroz, um desperdício agrónomo. As amostras de argamassa foram elaboradas com diferentes percentagens de substituição da areia por aerogel para determinação da quantidade ótima de aerogel. Liu et al. (2018), estudaram o desempenho de isolamento térmico do material de FC-SA, com simulação da economia da energia do edifício com a aplicação do FC-SA na estrutura das paredes de grandes edifícios comerciais. Neste trabalho, o aerogel de sílica é produzido recorrendo à combinação da tecnologia sol-gel com um processo de impregnação a vácuo e secagem supercrítica com etanol, dispensando as etapas de gelificação e envelhecimento da solução de sílica, o que torna este desenvolvimento vantajoso porque é mais rápido (5-10 h). Além disso, evita o desperdício de etanol. A incorporação do aerogel de sílica no betão melhora as propriedades de isolamento térmico deste. Para isolamento de edifícios, este betão pode operar como parede exterior devido à sua boa resistência à compressão, e como superisolamento para substituir a camada de isolamento tradicional.

Nos estudos de Buratti *et al.* (2014), Gao *et al.* (2014), Hanif *et al.* (2016) e Sanz-Pont *et al.* (2016) apenas se incorporou um aerogel de sílica comercial no material de construção.

Buratti *et al.* (2014) desenvolveram um compósito de gesso natural com aerogel de sílica, que pode ser utilizado como revestimento na renovação das fachadas de edifícios históricos (sem alterar a sua aparência), e em sistemas de paredes internas e externas, diminuindo eficazmente as perdas de calor. Este revestimento apresenta ainda a vantagem de ser repelente de água, permeável ao vapor de água e mais respirável que o gesso convencional. Para a sua aplicação *in situ*, usa-se um spray do material que pode ser aplicado diretamente em paredes com diversas geometrias, e elimina lacunas onde poderia haver formação de humidade.

O estudo de Gao *et al.* (2014) tem por base definir a correlação entre o conteúdo de aerogel e as propriedades térmicas, mecânicas e densidade do compósito de betão sintetizado.

Nos estudos de Hanif *et al.* (2016) e Sanz-Pont *et al.* (2016), para além do aerogel de sílica comercial e do material de construção, há ainda a incorporação de outro composto no compósito, as cenosferas de cinzas volantes (FAC) e a anidrita, respetivamente. As FAC são um subproduto da queima de carvão durante o processo de produção de eletricidade, e que pode ser utilizado como enchimento na produção de cimento ultraleve, com redução significativa da densidade, mas com pouco impacto nas propriedades mecânicas, daí o interesse em investigar os co-efeitos de compósitos de FAC/aerogéis. A anidrita é usada em materiais de construção porque é um *binder* compatível com as argamassas dos edifícios históricos, sendo, portanto, muito aplicada aquando dos seus restauros. Em Sanz-Pont *et al.* (2016), para além da análise das propriedades térmicas do gesso com anidrita e aerogel, de acordo com a concentração de partículas de aerogel utilizado, realiza-se também o estudo de como a hidratação e microestrutura da matriz de *binder* é afetada pela presença de surfactantes poliméricos. A incorporação de surfactante tem por objetivo criar um revestimento hidrofílico em torno do núcleo hidrofóbico formado pelas partículas de aerogel.

Em conclusão, temos que este projeto se apresenta como uma ideia inovadora na sua área, uma vez que não foi possível encontrar na literatura atual informação sobre a síntese de compósitos de aerogel de sílica com resíduos de borracha de pneu para isolamento térmico de edifícios.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

A síntese dos aerogéis/xerogéis foi realizada com recurso aos precursores $Si(OC_2H_3)_4$, ≈98%) e tetraetilortossilicato (TEOS. metiltrimetoxisilano (MTMS, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $\approx 98\%$), aos catalisadores hidróxido de amónia (NH₄OH) e ácido oxálico (HO₂CCO₂H) e ao solvente etanol (CH₃CH₂OH, ≥99.8). Para a modificação da superfície dos géis utilizou-se como solvente o hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃) e os agentes de sililação clorotrimetilsilano (TMCS, (CH₃)₃SiCl, ≥98%) e hexametildissiloxano (HMDSO, C₆H₁₈OSi₂, ≈98.5%). Utilizou-se igualmente granulados de borracha de pneu reciclada, obtidos por trituração mecânica em condições ambientais a partir de pneus em fim de vida. Estes foram disponibilizados pela BioSafe em duas gamas de tamanho diferentes, nomeadamente com diâmetro inferior a 0.8 mm e com diâmetro compreendido entre 0.8 e 2.4 mm. Como ligante entre os aerogéis/xerogéis sintetizados e os resíduos da borracha de pneu, recorreu-se a um poliuretano flexível comercial, o OKM ELAX, e a um elastómero de silicone, o Sylgard.

3.2. Preparação do gel

A síntese do gel de sílica é realizada à temperatura de 27 °C, sob agitação, de modo a garantir a homogeneidade da solução. Numa primeira fase são preparadas as soluções aquosas da base e do ácido, de 1 M e de 0.01 M respetivamente. Seguidamente, para a preparação de um aerogel/xerogel final com razão molar de solvente/precursor (S) de 1:10, tem-se que a solução de ácido é adicionada à solução do precursor de sílica TEOS, MTMS ou mistura 50:50% destes com o solvente, etanol. Após 30 minutos em agitação, a solução resultante é deixada numa estufa de 27 °C durante 24 horas. Depois, as soluções são retiradas da estufa e adiciona-se a solução de base, sob agitação, ocorrendo a gelificação aproximadamente em 20 segundos (solução de TEOS), 1 hora e 20 minutos (solução de TEOS+MTMS) e 5 horas (solução de MTMS).

3.3. Envelhecimento

Posteriormente à sua síntese, o gel é colocado numa estufa a 27 °C, durante 3 a 5 dias. Esta síntese é realizada em copos de vidro, ficando o gel com o formato destes, como se pode observar na figura 8.



Figura 8 - Gel desenformado após fase de envelhecimento.

Caso se deseje proceder à modificação da superfície do gel (sililação), a metodologia seguida é a descrita na secção 3.4. Caso contrário, este segue imediatamente para a fase de secagem após o envelhecimento (secção 3.5).

3.4. Modificação do Gel

Após o envelhecimento, os géis sintetizados são desenformados, fatiados finamente e colocados em frascos de vidro. Antes da modificação propriamente dita, os géis passam ainda por uma fase de lavagem com o álcool da síntese, etanol, com o intuito de remover a água existente dentro dos poros. Para a modificação foram adotados dois procedimentos, que são descritos em seguida.

3.4.1. Modificação com MTMS em hexano

O frasco com o gel e o etanol é fechado e colocado numa estufa a 50°C durante 4 h. Findo este tempo, o gel é filtrado e cobre-se novamente este com solvente fresco, retornando à mesma estufa durante mais 24 h. O gel é novamente filtrado e coberto com uma solução de MTMS e hexano numa proporção de 3:7 em volume, respetivamente. O gel com a solução de modificação é colocado na estufa a 50 °C durante 24 h, sendo posteriormente filtrado. O gel passa então para a fase de secagem.

3.4.2. Modificação com TMCS e HMDSO em hexano

Inicialmente, o gel coberto com etanol é colocado numa estufa a 50 °C, durante 14 h. Em seguida é filtrado e troca-se o solvente por hexano, retornando à estufa por 8 h. Após filtrar o gel, a modificação da superfície é feita recorrendo a uma solução de TMCS, HMDSO e hexano, numa proporção de 1:2:7 em volume, respetivamente. O gel fica nesta solução, na estufa a 50 °C durante 48 h. Ao fim deste tempo, o gel é filtrado e prossegue para a secagem.

3.5. Secagem do Gel

A secagem do aerogel/xerogel é feita à pressão ambiente (APD), em estufa. Nesta etapa da tecnologia sol-gel, duas abordagens distintas foram adotadas, de modo a otimizar os aerogéis/xerogéis sintetizados e a garantir a completa evaporação dos líquidos dos poros dos aerogéis. Assim, esta etapa foi implementada a baixa temperatura, numa estufa a 60 °C durante 3 dias, ou a alta temperatura, numa estufa a 180 °C durante 3 h. Nesta última abordagem, o gel fica previamente 2 h à temperatura ambiente para não ir para a estufa com excesso de solvente. No final da secagem, o aerogel/xerogel é moído recorrendo a um almofariz. Seguidamente é peneirado, obtendo-se grãos de aerogel/xerogel na gama de 0.25-1.00 mm e \geq 1.00 mm, como se pode observar na figura 9.



Figura 9 – Aerogel/xerogel sintetizado, nas gamas de tamanho de (a) 0.25-1.00 mm e (b) ≥1.00 mm.

3.6. Tratamento da borracha

Antes da incorporação dos resíduos de borracha de pneu nos compósitos com aerogel/xerogel, esta é submetida a um tratamento. O mesmo consiste em colocar a borracha num frasco e cobrir com uma solução de TEOS e etanol na proporção de 50:50% em mol. O frasco fechado com a tampa é colocado numa estufa a 60 °C durante 24 h. A borracha é depois filtrada e colocada à temperatura ambiente, dentro da hotte, com tampa de alumínio picotado, durante 24 h. Após este tempo, o frasco com a borracha retorna à estufa de 60 °C durante 3 dias. Numa fase final, os resíduos de borracha são peneirados, separando-se estes nas mesmas gamas do que os aerogéis, ou seja, de 0.25-1.00 mm e ≥1.00 mm, como se pode observar na figura 10.



Figura 10 – Resíduos de borracha de pneu, nas gamas de tamanhos de (a) 250-1000 µm e (b) 1000-2400 µm.

3.7. Preparação dos compósitos borracha-aerogel

3.7.1. OKM ELAX

Os resíduos de borracha de pneu tratados e os aerogéis/xerogéis, com idêntico lote de tamanho, juntam-se na proporção de 1:1 em massa, como se pode visualizar na figura 11. A estes é adicionado o *OKM ELAX* e o isocianato *OKM ISO 180*, na proporção 1:2 em volume respetivamente. Envolve-se tudo rapidamente com ajuda de uma vareta de vidro e depois esta mistura pode ser primeiramente dividida igualmente por dois frascos e ir para a estufa a 27 °C durante 2 h, para reticulação da mistura, ou então ir logo diretamente para a estufa, sendo a divisão do compósito feita posteriormente, após reticulação.



Figura 11 - Mistura de aerogel/xerogel e resíduos de borracha em massa para preparar o compósito final, numa proporção de 1:1 em massa – á esquerda, lote de tamanho de partícula mais pequena; à direita, lote de tamanho de partícula maior.

3.7.2. Sylgard

À semelhança da preparação dos compósitos descritos anteriormente, para usar *Sylgard* como agente ligante, também se recorre inicialmente a partículas de aerogel/xerogel e de borracha de pneu na mesma proporção mássica, como se pode verificar na figura 11. A estes é inicialmente adicionado o elastómero de silicone e só posteriormente o *curing agent*, numa proporção de 10:1 em massa respetivamente. Envolve-se tudo muito bem recorrendo a uma vareta de vidro e é colocado numa estufa a 150 °C durante 2 h.

Além dos compósitos de borracha-aerogel/xerogel descritos anteriormente, foram igualmente sintetizados alguns compósitos compostos unicamente por aerogel/xerogel ou por borracha, para servirem de comparação àqueles compostos pela mistura dos dois elementos.

3.8. Sumário dos compósitos sintetizados

A nomenclatura dos compósitos finais produzidos é referente às várias modificações aplicadas aquando da síntese do aerogel/xerogel e de acordo com as granulometrias deste e dos resíduos de borracha utilizados. Assim, a nomenclatura é feita de acordo com o esquema PX_MX'_SX"_GX""_CX"" cujo significado se encontra na tabela 5.

	Significado	Variações		
		P1 – 100% TEOS		
PX	Precursor utilizado na síntese	$P2-50\%\ TEOS+50\%\ MTMS$		
		P3 – 100% MTMS		
MV'	Metodologia de modificação	MA – Modificação com MTMS e hexano		
MA	de superfície aplicada ao gel	MB – Modificação com TMCS, HMDSO e hexano		
cv"	Metodologia de secagem	SL – Secagem em estufa de 60 °C (lenta)		
54	aplicada ao gel	SR – Secagem em estufa de 180 °C (rápida)		
CX "	Granulometria do aerogel e da	GP – 0.25 – 1.00 mm (pequena)		
GA	borracha de pneu	$GG - \ge 1.00 \text{ mm} \text{ (grande)}$		
	Composição do compásito	CA – Unicamente por aerogel		
CX""	Composição do composito	CB – Unicamente por borracha		
	Tinal	CM – Mistura de aerogel e borracha		

Tabela 5 - Descrição da nomenclatura dos compósitos: PX_MX'_SX"_GX"'_CX""

3.9. Caracterização dos Materiais

3.9.1. Indicadores de desempenho dos aerogéis/xerogéis

Com o intuito de avaliar o desempenho e determinar a viabilidade dos compósitos com aerogel/xerogel e borracha de pneu sintetizados, procedeu-se à análise das propriedades com mais impacto na aplicação final destes, isto é, isolamento térmico de edifícios. Considerou-se que estas são a massa volúmica *bulk* e a condutividade térmica.

Massa volúmica bulk

A massa volúmica *bulk* é definida como a razão entre a massa e o volume da amostra. Esta é contabilizada considerando o volume total da amostra, isto é, sem subtrair o volume dos poros. A medição desta propriedade foi realizada recorrendo a uma balança de precisão e a um micrómetro digital, dado que as amostras finais se assemelham a um cilindro, bastando proceder à medição do respetivo diâmetro a altura para obter o seu volume. Os valores obtidos resultam da média de quatro medições realizadas para cada amostra.

Condutividade térmica

A condutividade térmica de um material está relacionada com o facto de este ser ou não um bom condutor de calor, sendo fulcral que este valor seja bastante baixo para que possa ser utilizado como material isolante.

A medição desta propriedade foi efetuada no *TPS2500 Hot Disk Thermal Constants Analyser*. Neste equipamento, uma sonda plana é colocada entre dois discos do mesmo compósito. Um fio resistivo nesta sonda é atravessado por corrente elétrica, o que dissipa calor para a amostra. De seguida, mede-se o perfil de temperatura da amostra em função do tempo o que permite obter o valor da condutividade térmica através de um modelo não estacionário da transferência de calor em coordenadas radiais. Os valores das condutividades obtidos correspondem a uma média de quatro medições efetuadas a cada compósito, sendo também avaliado o respetivo desvio padrão.

3.9.2. Estudo da estrutura química dos aerogéis/xerogéis

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite obter informação sobre a composição química dos aerogéis sintetizados, através da identificação de ligações químicas cujas vibrações ocorrem na zona do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta vibração é específica, uma vez que depende das massas dos átomos envolvidos e da força da própria ligação. A intensidade da absorção observada pode estar relacionada tanto com a probabilidade de transição vibracional como com a concentração de espécies absorventes na amostra.

A caracterização por FTIR dos aerogéis/xerogéis sintetizados foi realizada no espectrofotómetro *Jasco FT/IR 4200*, existente no Departamento de Engenharia Química, para a região do infravermelho médio (entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹), com uma resolução de 4 cm⁻¹. A análise é efetuada com pastilhas preparadas com KBr (78-80 mg) e aerogel (0.20-0.30 mg). A pastilha preparada é colocada no equipamento e é atravessada pelo feixe de radiação infravermelha, permitindo assim obter o espetro de transmitância em função do número de onda. Esta caracterização foi efetuada para os aerogéis sintetizados com MTMS, TEOS e TEOS/MTMS, com e sem modificação química de superfície, quando aplicável.

3.9.3. Comportamento termomecânico dos aerogéis/xerogéis

Análise Térmica

A aplicação da análise térmica tem por objetivo o estudo da estabilidade térmica do poliuretano comercial utilizado (*OKM ELAX*) e da borracha de pneu reciclada, bem como a quantidade de fase orgânica e inorgânica nestes.

A análise é feita recorrendo ao método simultâneo de TGA/DSC (*Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry*). O método TGA baseia-se na medição das variações de massa da amostra com a temperatura, enquanto que o DSC é feito com base na medição dos fluxos de calor de e para a amostra. Estas análises são efetuadas no equipamento *TA Instruments SDTQ6000*, que aplica na amostra uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, deste a temperatura ambiente até 600 °C, sob uma atmosfera inerte de azoto.

Teste de compressão

Para realizar a caracterização mecânica dos compósitos sintetizados, procedeu-se á realização de um teste de compressão uniaxial, que consiste na deformação do material por uma força de compressão uniaxial externa. Este permite ter a noção da resistência mecânica do material, e se será indicado para a aplicação em edifícios.

Durante o teste, o material sofre inicialmente uma deformação elástica, em que o material consegue recuperar a sua forma original caso a força externa deixe de ser aplicada. Posteriormente o material passa por uma deformação plástica, em que o material já não tem a capacidade de recuperar a forma original após remoção da carga, sendo, portanto, uma deformação permanente. O teste termina quando o provete parte (Callister *et al.*, 2012).

Na realização deste teste obtém-se um gráfico de tensão-deformação, onde se pode avaliar o valor do módulo de Young (medida de rigidez de um material sólido), que corresponde ao declive na zona de deformação elástica. No gráfico encontra-se também a zona de deformação plástica e a zona de rutura, podendo determinar-se a tensão e deformação à rutura. Sendo o ligante usado um elastómero, o teste pode ter uma parte elástica muito significativa, podendo até não partir no limite de carga do equipamento.

Os testes de compressão foram realizados no equipamento *Universal Testing Machine Inspekt Mini*, recorrendo a uma célula de carga de 50 N, mais precisa, para determinar o módulo de Young da amostra e a uma célula de 3 kN para realização do teste de rutura, com uma velocidade de 5 mm por minuto.

3.9.4. Observação da estrutura dos aerogéis/xerogéis

Existe interesse em adquirir informação acerca da morfologia dos compósitos sintetizados. Uma das formas de o fazer é pela examinação direta da dispersão das partículas de aerogel e de borracha na matriz do poliuretano, que pode ser obtido recorrendo a uma observação no microscópico ótico.

O microscópio ótico amplia estruturas invisíveis ou difíceis de visualizar a olho nu, recorrendo à refração da luz proveniente de um conjunto de lentes. Para o trabalho utilizou-se um microscópio de luz composto, da *LEICA DMLB*, existente no Departamento de Engenharia Química. Este é composto por um sistema de três lentes: o condensador, a objetiva e a ocular. Foram utilizadas as resoluções oculares de 10x/20M e objetivas de 4x e 10x. Assim, foram visualizadas imagens com 5 mm de diâmetro para objetiva de 4x e com 2 mm de diâmetro para a objetiva de 10x.

4. Resultados obtidos e discussão

4.1. Observações laboratoriais

Na figura 12 encontram-se os géis com as três formulações de precursores adotadas, após a fase de envelhecimento. Como se pode constatar, o gel derivado unicamente de TEOS é o mais translúcido de todos, sendo o obtido apenas com MTMS um gel esbranquiçado. Além disso, considerando o manuseamento, o gel de TEOS aparenta ter uma estrutura de sílica mais condensada, sendo possível desenformá-lo mantendo a forma do copo de vidro, ao contrário do gel de MTMS que é mais difícil de desenformar, e se desfaz facilmente. Isto está de acordo com o número de ligações siloxano que cada um destes precursores é capaz de estabelecer (quatro para o TEOS e três para o MTMS).



Figura 12 - Géis após envelhecimento. (a) - TEOS, (b) - TEOS+MTMS, (c) - MTMS.

Na tabela 6 encontram-se as fotos e uma breve descrição do aspeto das três formulações de aerogéis sintetizados, após a fase de secagem, considerando as modificações aplicadas, para um volume de gel inicial igual.

Como se pode constatar, começando com uma primeira análise às três formulações sem modificação de superfície, verifica-se que estas apresentam diferenças significativas a nível do aspeto e da massa final. O xerogel com a formulação 1 apresenta um aspeto mais transparente que o xerogel 3, que se apresenta mais opaco, tal como seria de esperar, dado que em gel já apresentavam estas tonalidades. Adotando como base a formulação 1, só com TEOS, temos que, em relação a esta, e sem modificação, a formulação 2 apresenta um aumento de massa de 18%, enquanto que a formulação 3 tem um aumento de 36% (anexo A). Este aumento era previsível, uma vez que através da análise da estrutura do TEOS e do MTMS (figura 5) é possível verificar que a unidade estrutural de base da sílica obtida do MTMS apresenta uma maior massa molar do que a do TEOS.

O efeito do precursor não é tão notório a nível do volume, tal como se pode verificar nas fotografias da tabela 6, em que as três formulações apresentam um volume aproximado de 15 mL. Teoricamente, seria de esperar que o MTMS tivesse um menor grau de encolhimento comparativamente com o TEOS. Contudo, com o intuito de manter uma análise congruente, aquando da síntese dos materiais foram utilizadas a mesma concentração da base e a mesma razão molar de solvente/precursor para as três formulações. No entanto, estas condições não são favoráveis para a formação completa da estrutura de sílica do MTMS, ou seja, devia ter sido usada uma razão maior e uma concentração da base de 10 M (Durães *et al.*, 2015).

Comparando agora o efeito da modificação, tem-se que para a formulação 1, são notórias diferenças a nível do aspeto, massa e volume. Tanto o xerogel (sem modificação) como o aerogel com a modificação A, apresentam um aspeto transparente (vítreo) característico de um material com maior encolhimento e mais denso. Contudo, com a modificação B, o aerogel torna-se mais esbranquiçado e mais poroso. A aplicação da modificação A promove a obtenção de um aerogel final com maior massa e volume do que o xerogel. Isto deve-se ao facto de ocorrer adição de rede de sílica com o modificador MTMS e substituição dos átomos de H dos grupos hidroxilo por grupos funcionais hidrofóbicos. Assim, a modificação A leva a um aumento de massa de 28% e a um aumento de volume de aproximadamente 10 mL. Contudo, a modificação B apesar de apresentar resultados notórios muito melhores a nível do volume (aumento de volume de aproximadamente 50 mL), conduz aproximadamente à mesma massa comparativamente ao xerogel, possivelmente devido à perda de terminais da estrutura de sílica do TEOS, que possam ter sido retirados pelo TMCS, aquando da modificação, e que foram removidos com o fluido que foi filtrado antes de se proceder à secagem do gel. Para a formulação 2, tem-se que a modificação A promove diferenças notórias a nível do aspeto e da massa, mantendo volume igual comparativamente à mesma formulação, mas sem modificação. Assim, a formulação 2 com modificação A resulta num aerogel mais translúcido, possivelmente devido a restos do fluido da modificação que tenham ficado no gel, e que, aquando da secagem, tenham aderido ao mesmo. Para além disso, esta modificação promove um aumento de massa de 14%.

Apesar de as percentagens mássicas obtidas experimentalmente (anexo A) não serem iguais às esperadas teoricamente (são três vezes superiores), estas ainda apresentam a mesma tendência de aumento esperada. A diferença dos valores experimentais deve-se possivelmente ao elevado número de grupos hidroxilo terminais da rede, ou seja, a um padrão de condensação menos extenso.

Formulação	Modificação	Fotografia	Massa (g)
	Sem modificação		3.02
1	A		3.88
	В		2.92
2	Sem modificação		3.54
_	А		4.04
3	Sem modificação		4.12

Tabela 6 - Características observáveis dos materiais sintetizados.

4.2. Indicadores de desempenho dos aerogéis/xerogéis

Aquando da preparação dos compósitos requeridos, numa primeira fase, procedeu-se à síntese destes recorrendo às três formulações de aerogéis/xerogéis possíveis, mas apenas sem modificação e com a modificação A, com o processo de secagem lento. Estes compósitos foram sintetizados com mistura de igual massa de aerogel/xerogel e borracha, ou unicamente com aerogel/xerogel ou borracha.

Os compósitos sintetizados com o Sylgard como ligante não apresentaram uma reticulação eficiente, ao ponto de nem ser possível desenformar o mesmo com a forma cilíndrica pretendida, tal como se pode ver na figura 13. O Sylgard, polidimetilsiloxano (polydimethysiloxane, PDMS), é composto por duas partes: uma base e um curing agent. Os oligómeros de siloxano da base contêm grupos vinilo e os oligómeros de reticulação contêm pelo menos três ligações de hidreto de silício cada. A reticulação do PMDS ocorre através de uma reação de reticulação organometálica. O curing agent contém um catalisador metálico à base de platina que catalisa a adição da ligação Si-H através dos grupos vinilo, formando ligações Si-CH₂- CH₂-Si. Os múltiplos locais de reação no oligómeros da base e de reticulação permitem que ocorra uma reticulação tridimensional. Contudo, para a síntese dos compósitos, utiliza-se borracha vulcanizada, que contém grupos com enxofre, que impedem a reticulação do PMDS, uma vez ocorre a desativação da catálise com platina, dado que esta é adsorvida pelo enxofre, formando complexos organometálicos difíceis de separar.

Porém, alguns destes compósitos sintetizados ainda reticularam o suficiente para desenformar com a forma estipulada, sendo assim possível efetuar as medições necessárias para o cálculo da massa volúmica bulk, sendo que, contudo, apresentavam uma superfície demasiado pegajosa para que fosse possível prosseguir com a restante caracterização do material. Estes compósitos sintetizados encontram-se na tabela B.1 do anexo B. Nos compósitos compostos unicamente por aerogel/xerogel, o Sylgard já reticula completamente, como seria esperado. (anexo B, tabela B.2). Assim, a utilização do Sylgard como agente ligante foi excluída.



Figura 13 - Compósitos com Sylgard não reticulados.

Com a utilização do OKM ELAX como agente ligante, os resultados já foram mais promissores, uma vez que este já apresentou uma reticulação eficiente na presença do 36

aerogel/xerogel e da borracha. Numa fase inicial, procedeu-se à síntese dos compósitos, fazendo uma mistura do ligante com as partículas de aerogel e de borracha num copo, dividindo posteriormente esta igualmente por dois copos, antes da reticulação do *OKM ELAX*. O anexo C sistematiza as propriedades destes compósitos sintetizados bem como as respetivas imagens.

Contudo, tal como se pode concluir pelos resultados da massa volúmica *bulk* presentes na tabela C.1, as duas réplicas apresentam uma diferença com amplitude elevada, o que conduziu a uma modificação no processamento do compósito, ou seja, a mistura final deixou de ser dividida antes da reticulação, passando o compósito a ser dividido depois de já reticulado, de modo a obter duas amostras para medida da condutividade térmica. Com esta alteração tornou-se possível obter resultados de massa volúmica *bulk* mais precisos (Anexo D). No entanto, este modo de utilização do agente ligante já não foi aplicado ao compósito preparado com MTMS, devido aos valores elevados apresentados na tabela B.1.

Como se pode comprovar por análise dos indicadores de desempenho presentes no anexo D, apesar da notória diminuição da amplitude do erro nos resultados da massa volúmica *bulk* dos compósitos, esta, juntamente com a condutividade térmica, não alcançam o patamar de valores expectáveis, ou seja, seria ideal obter uma massa volúmica *bulk* e condutividade térmica menores para promover menores trocas de calor aquando da aplicação deste compósito nos perfis metálicos dos edifícios *LFS*.

De forma a permitir uma melhor interpretação dos resultados obtidos, procedeu-se à elaboração de gráficos de barras para comparar as diferenças obtidas para os vários parâmetros considerados: constituintes, precursor, modificação e granulometria. Asssim, na figura 14 é possivel observar-se a influência de cada constituinte do compósito na massa volumica *bulk* e condutividade térmica do material final. O material constituido unicamente pelo ligante apresenta menor massa volúmica *bulk* e ligeiramente menor condutividade que os restantes. A adição das partículas de borracha, que é um dos constituintes requeridos do compósito final, de modo a ser reciclada, provoca um aumento considerável na massa volúmica *bulk* do compósito. Contudo, a adição do xerogel, como material isolante, diminui a massa volumica *bulk* e a condutividade térmica em relação ao caso anterior, tal como seria de esperar.



Figura 14 - Massa volúmica *bulk* e condutividade térmica dos compósitos sintetizados unicamente com OKM ELAX, borracha e aerogel, para granulometria: (a) - pequena, (b) - grande.

Na figura 15 apresenta-se a comparação entre as formulações de xerogel utilizadas. Como se pode constatar, a formulação 3, MTMS é a que apresenta piores resultados, tanto a nível da densidade como da condutividade térmica, em ambas as granulometrias. Isto já seria de esperar, porque tal como já foi descrito anteriormente, os parâmetros utilizados para a síntese deste não foram os mais indicados. Relativamente aos compósitos obtidos com xerogéis de TEOS e de TEOS+MTMS, estes apresentam propriedades aproximadamente semelhantes.



Figura 15 - Massa volúmica *bulk* e condutividade térmica dos compósitos sintetizados com xerogéis de TEOS, TEOS+MTMS e MTMS (sem modificação) e borracha, para granulometria: (a) - pequena, (b) - grande.

Na figura 16 é feita a interpretação do efeito que a modificação de superfície aplicada ao gel de sílica tem nas propriedades do compósito final. Assim, para o aerogel da formulação 1, obtido de TEOS, tem-se que as modificações aplicadas não surtiram o efeito esperado, pois até originaram valores superiores de massa volúmica *bulk* e de condutividade térmica. Isto deve-se sobretudo ao facto de o aerogel com modificação B ter densidade muito baixa (logo maior área de superfície porosa), o que resulta num volume muito superior de aerogel (para a mesma massa), levando à necessidade de utilizar 2.5 vezes mais volume de *OKM ELAX* para garantir a reticulação deste. Este aumento do ligante prejudicou as boas propriedades evidentes do aerogel utilizado.





Na figura 17 procede-se igualmente à interpretação do efeito que a modificação de superfície aplicada ao gel de sílica tem nas propriedades do compósito final, contudo para o aerogel/xerogel da formulação 2, obtido de TEOS+MTMS. Neste é igualmente notório que a modificação não surtiu o efeito esperado, sendo que as propriedades do compósito final pioraram para o caso da granulometria pequena e aproximadamente mantiveram-se, para a granulometria grande.



Figura 17 - Massa volúmica *bulk* e condutividade térmica dos compósitos sintetizados com aerogéis/xerogéis TEOS+MTMS (sem modificação e com modificação A) e borracha, para granulometria: (a) - pequena, (b) - grande.

No geral, os compósitos elaborados com borracha e aerogel com granulometria pequena, apresentam resultados melhores quando comparados com a mesma formulação, mas com granulometria maior (figuras 14, 15, 16 e 17).

Dos precursores de sílica testados, o que apresenta valores de densidade e condutividade térmica mais elevados é a formulação 3, obtida com incorporação de aerogel de MTMS. É também possível constatar que a presença das partículas de pneu de borracha no compósito final provoca o aumento de massa volúmica *bulk* e da condutividade térmica, sendo que os compósitos com mistura e compósitos obtidos unicamente com adição de aerogel apresentam melhores resultados.

Relativamente à pouca eficácia evidente das modificações de superfície aplicadas aos géis, possivelmente pode dever-se à alteração química do *OKM ELAX*. As moléculas de etanol conseguem estabelecer ligações secundárias com as ligações N-H e C=O das cadeias do poliuretano, sobretudo pontes de hidrogénio, o que provoca um afastamento das cadeias (efeito de *swelling* (Lu *et al.*, 2014). Esta interação irá influenciar as propriedades do elastómero final, que irá ficar menos densa, logo origina um compósito final menos denso. Nos xerogéis (sem modificação), os géis passam imediatamente para a secagem após a fase de envelhecimento. Se esta não for completamente eficaz, o xerogel pode ainda conter vestígios de etanol, que irá influenciar assim a reticulação do *OKM ELAX*. Nos aerogéis (com modificação), estes são submetidos a lavagem com hexano e ficam nas soluções de modificação durante algum tempo, logo quando chegam à fase de secagem a probabilidade de haver ainda etanol no sistema é muito baixa, logo este não irá influenciar a reticulação do *OKM ELAX*, que irá ficar com uma

cadeia polimérica mais densa e consequentemente origina um compósito final com maior massa volúmica *bulk*. Esta fundamentação também pode ser aplicada para justificar a elevada densidade dos compósitos preparados com xerogel de MTMS. A água, tal como o etanol, também tem a capacidade de estabelecer ligações secundárias com as ligações N-H e C=O das cadeias do poliuretano, sobretudo pontes de hidrogénio. O MTMS, como sendo hidrofóbico, não tem água no seu sistema, logo esta não irá interferir com a reticulação do *OKM ELAX*, que irá ficar mais denso.

É ainda de notar uma relação de proporcionalidade entre os dois indicadores de desempenho analisados, ou seja, maiores massas volúmicas *bulk* correspondem a maiores condutividades térmicas. Esta conclusão pode ser melhor observada com recurso ao gráfico da figura 18, elaborado com os dados da tabela D.1. Neste é apresentada a relação entre a massa volúmica *bulk* e a condutividade térmica dos compósitos, a qual segue uma correlação do tipo $\rho = c \times k^b$. De acordo com a linha de tendência que se encontra na figura 18, resulta $\rho = 0.845 \times k^{1.397}$. Como se pode observar as melhores amostras obtidas (P1_SL_CM_GP e P2_SL_CM_GP) apresentam um grande desvio relativamente às restantes amostras, que se concentram mais na zona de maior massa volúmica/maior condutividade térmica. Além disso, verifica-se também que a regressão efetuada apresenta um de valor coeficiente de determinação (R^2) afastado de 1, logo o modelo aplicado consegue explicar apenas 88% dos valores observados.



Figura 18 - Correlação entre a massa volúmica bulk e a condutividade térmica dos compósitos.

4.3. Estudo da estrutura química dos aerogéis/xerogéis

4.3.1. FTIR

Para uma caracterização da estrutura química dos aerogéis recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com o objetivo de identificar as ligações químicas presentes nestes. A identificação dos tipos de vibrações e da respetiva unidade estrutural dos espetros obteve-se por consulta bibliográfica de Al-Oweini e El-Rassy (2009) e Aegerter *et al.*, (2011) e encontram-se os resultados da indexação no Anexo E. Na figura 19 encontram-se representados os espectros de infravermelho dos aerogéis de TEOS, TEOS+MTMS e MTMS sem modificação. A figura 20 contém os espectros dos aerogéis de TEOS e de TEOS+MTMS com modificação A.

Por observação diretas dos gráficos das figuras 19 e 20 é possível constatar que os aerogéis testados apresentam estruturas químicas bastante semelhantes. Nestes são visíveis picos que corroboram a formação da estrutura de sílica, nomeadamente a vibração de deformação da ligação Si-O-Si (número de onda ≈ 450 cm⁻¹), defeitos de SiO₂ (número de onda ≈ 570 cm⁻¹), vibração de alongamento simétrico de Si-O (número de onda ≈ 780 cm⁻¹) e a vibração de alongamento assimétrico de Si-O-Si (número de onda $\approx 1080-1200$ cm⁻¹). São também visíveis grupos hidroxilos em números de onda na ordem dos 3000-3600 cm⁻¹.



Figura 19 - Espectros de FTIR dos aerogéis das formulações 1,2 e 3, sem modificação. (v-vibração de alongamento, v_s-vibração de alongamento simétrica, v_{as}-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação, δ_{s} -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β- vibração de deformação no plano).

A presença do grupo metilo da estrutura do MTMS é corroborada pela presença de picos vibracionais para números de onda na ordem dos 1350-1500 cm⁻¹ e 2800-3000 cm⁻¹ nas formulações de aerogel contendo MTMS, que correspondem a ligações C-H. O aerogel composto unicamente por MTMS apresenta picos residuais para grupos Si-OH (número de onda \approx 3000-3600 cm⁻¹), o que demonstra que as reações de condensação foram incompletas. Também é possível observar que foram estabelecidas pontes de hidrogénio, com base no pico existente em 3400 cm⁻¹, que corresponde a ligações O-H ligadas.



Figura 20 - Espectros de FTIR dos aerogéis das formulações 1 e 2 com modificação A. (v-vibração de alongamento, v_s-vibração de alongamento simétrica, v_{as}-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação de deformação, δ_{s} -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β- vibração de deformação no plano).

Uma vez que a linha de base não está igualmente nivelada para todas as amostras testadas, a relação da dimensão dos picos com a quantidade de grupos causadores da vibração dos mesmos não é tão precisa. No entanto é possível constatar que, tanto no gráfico da figura 19 como no 20, os picos de vibrações de deformação da ligação O-Si-O (número de onda \approx 450 cm⁻¹), alongamento simétrico da ligação Si-O (número de onda \approx 780 cm⁻¹), alongamento no plano da ligação Si-O (número de onda \approx 920 cm⁻¹) e vibrações de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si (TO) e Si-O-Si (LO) (número de onda \approx 1070 e 1130 cm⁻¹ respetivamente) são mais intensos no aerogel de TEOS+MTMS, logo é este possivelmente o que apresenta um maior grau de condensação do esqueleto de sílica.

Com a modificação A, os aerogéis de TEOS e de TEOS+MTMS perderam as bandas características dos grupos OH uma vez que ao serem modificados com MTMS, estes grupos

diminuem pela sililação da estrutura com grupos metilo. A hidrofobicidade do material também aumenta, pelo que este não absorve água. O mesmo comportamento seria de esperar do aerogel de TEOS com a modificação B. Contudo o mesmo não ocorre, possivelmente devido à adsorção de água pelo KBr.

4.4. Comportamento termomecânico dos aerogéis/xerogéis

4.4.1. Análise térmica

Uma amostra de *OKM* reticulada e partículas de borracha com tratamento foram submetidas a análise térmica, a fim de avaliar as alterações de massa decorrentes da variação da temperatura. O seu uso, no âmbito desta dissertação, teve como objetivo investigar a estabilidade térmica (temperaturas de degradação) dos materiais híbridos, já que a componente orgânica é a de menor resistência térmica, o que é um fator relevante para as aplicações em edifícios.

Na figura 21, encontram-se os resultados que foram obtidos no decorrer do teste de análise térmica, para uma análise TGA e DSC respetivamente.



Figura 21 – Termogramas para o OKM e borracha de pneu reciclada: a) TGA, b) DSC.

Como se pode observar pela figura 21, a borracha apresenta maior estabilidade térmica do que o *OKM*, uma vez que este, até uma temperatura de 600 °C, apresenta uma maior perda de massa e um início de perda para temperaturas inferiores (atinge os 5% de perda de massa a 270 °C, enquanto que a borracha atinge-o a 305 °C).

A amostra de *OKM* apresenta uma decomposição de um estágio, em que perde cerca de 85% da massa até aos 600 °C. Esta ocorre devido à degradação da cadeia polimérica, apresentando o seu máximo de taxa de perda de massa a uma temperatura de 387 °C.

Relativamente à amostra de borracha de pneu, temos que esta também apresenta uma decomposição de estágio único, correspondente à degradação da sua cadeia polimérica, principalmente dos polímeros de borracha butílica (BR) e do co-polímero de estireno butadieno (SBR). Com o aumento da temperatura até cerca de 300 °C, a amostra perde apenas 5% da sua massa, sendo que a perda mais significativa ocorre entre 350 a 450 °C.

Comparando as curvas de TGA e de DSC para o *OKM*, pode-se verificar que o aumento da taxa de perda de massa ocorre aproximadamente à mesma temperatura em que ocorre um pico endotérmico (aproximadamente a 350 °C), tal como seria de esperar, uma vez que a degradação do polímero ocorre com fornecimento de energia. A curva de DSC para a borracha não apresenta picos evidentes ou bem definidos. Apresenta apenas uma pequena alteração da linha de base entre 350 e 500 °C, com o perfil de um evento endotérmico.

Na tabela 7 encontram-se resumidas, para as curvas de TGA, a temperatura correspondente a 5% da perda de massa da amostra e as temperaturas de *onset* (degradação) e perda de massa obtidas para cada degrau, e para as curvas DSC, as temperaturas de *onset*, temperaturas dos picos e tipo de fenómenos observados.

	TGA				DSC			
Amostra	$T_{5\%}$	Tonset	$T_{ m end}$	Δw	Tonset	$T_{ m pico}$	$T_{ m end}$	Tipo de fenómeno
ОКМ	270.7	357.1	402.5	85.2	354.5	390.4	416.1	Endo
Borracha	305.4	337.8	440.4	56.1	468.9	474.9	482.1	Endo

Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização do OKM e da borracha por TGA/DSC.

4.4.2. Teste de compressão

Numa fase inicial, utilizou-se no aparelho a célula de 50 N, com maior precisão, para determinar o módulo de Young das três amostras com formulações distintas. Na tabela 8 encontram-se resumidos os valores dos respetivos módulos de Young obtidos (anexo F).

Amostra	Módulo de Young (kPa) (deformação inicial)	Módulo de Young (kPa) (deformação média)
OKM	190.7	553.8
CB_GP	336.7	406.9
P1_SL_CM_GP	105.3	284.7
P2_SL_CM_GP	1100.4	1362.4
P3_SL_CM_GP	330.0	525.3
P1_MB_SR_CM_GP	954.1	896.9

Tabela 8 - Resultados obtidos no teste de compressão dos compósitos sintetizados com célula de 50 N.

O módulo de Young apresenta uma relação de proporcionalidade inversa com a flexibilidade do compósito. A porosidade do compósito final está muito dependente do grau de reticulação do *OKM ELAX*. Assim, pela figura F.1 tem-se que este apresenta uma curva diferente das demais, com uma ondulação, que se poderá ser por causa das bolsas de ar que este tem e que vão cedendo à medida que a tensão é aplicada. Constata-se também que a incorporação da borracha no *OKM ELAX* enrije este apenas nas deformações iniciais.

Assim, em termos de formulação de aerogel aplicada, pode-se observar que o compósito mais flexível é a amostra P1_SL_CM_GP. Em contraste, as menos flexíveis são as amostras P2_SL_CM_GP e P1_MB_SR_CM_GP. Contudo, tendo em atenção a finalidade dos compósitos elaborados, ou seja, incorporação em edifícios, quer-se que o material final apresente alguma flexibilidade, para poder adaptar-se aos perfis dos edifícios. Sendo assim, o compósito P1_MC_SL_CM_GP é o mais indicado, uma vez que também é dos que apresenta menor massa volúmica *bulk* e menor condutividade térmica.

Numa fase seguinte, procedeu-se à realização de um teste de compressão, com uma célula de maior carga, mais especificamente de 3 kN, com o intuito de determinar a resistência do material. Como não ocorreu fratura em nenhuma das amostras, o teste deu por terminado quando se atingiu um valor de carga próximo do limite do aparelho. Os diagramas de tensão/deformação obtidos nestes testes encontram-se representados na figura 22.



Figura 22 - Diagramas de tensão/deformação obtidos nos testes de compressão com célula de 3 kN.

Analisando o diagrama da figura 23, tem-se que as amostras apresentam um comportamento muito semelhante, sendo que, contudo, as que contêm aerogel são as que mais cedo aumentam a sua rigidez devido ao processo de densificação pela compressão. Após alívio da carga, as amostras recuperam a sua forma praticamente na totalidade. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 9.

Amostra	Deformação na tensão máxima (%)	Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	Percentagem de recuperação (%)
ОКМ	92.2	10.36	10.36	100
CB_GP	94.3	11.01	11.01	100
P1_MC_SL_CM_GP	91.4	12.15	12.02	99
P2_MC_SL_CM_GP	88.5	12.21	12.05	99
P3_MC_SL_CM_GP	86.3	10.11	10.05	99
P1_MB_SR_CM_GP	82.2	16.36	16.29	99

Tabela 9 - Resultados obtidos nos testes de compressão com a célula de 3 kN.

Como se pode observar na tabela, as amostras apresentam uma elevada resistência mecânica, não fraturando sob tensões elevadas e conseguindo recuperar as suas dimensões originais, mesmo após uma deformação na ordem dos 90%. Na figura 23 encontram-se imagens ilustrativas na amostra durante o teste de compressão efetuado. Como se pode visualizar, a amostra, durante o teste, encolhe até ao ponto de quase não se conseguir visualizar esta entre as

células do aparelho (figura 23 b)), e assim que o teste termina e a célula deixa de exercer carga, a amostra recupera de imediato as suas dimensões iniciais (figura 23 c)).



Figura 23 - Fotos ilustrativas do teste de compressão: (a) - início do teste, (b) – final do teste, (c) – amostra após remoção de carga.

Como seria de expectável, o *OKM* consegue recuperar totalmente as suas dimensões originais devido às propriedades elásticas do poliuretano. Pela mesma razão, a amostra CB_GP, composta unicamente por borracha, também consegue recuperar completamente as suas dimensões originais. Contudo, as restantes amostras, como contêm partículas de aerogel, que quebram devido à elevada força aplicada, o que provoca um pequeno défice nas dimensões do compósito.

Numa fase final foi realizado um teste de compressão com recuperação. Neste teste, a célula de medida, no final da carga máxima, com a célula de 3 kN, acompanha a amostra no seu movimento de retomar as suas dimensões iniciais. Na figura 24 encontra-se um diagrama tensão/deformação tipo para este teste, que dada a natureza semelhante das amostras, ilustra o comportamento que todas iriam apresentar. Tal como se pode observar, numa primeira fase ocorre a compressão da amostra (figura 24, (a)), que atinge uma deformação de 85%. Numa segunda fase ocorre a sua recuperação (figura 24, (b)). É de notar que, apesar de não ser bem notório no gráfico, a zona final da curva de recuperação aproxima-se do valor 0 kPa de tensão, logo ocorre uma recuperação de 100%.



Figura 24 - Diagrama de tensão/deformação com recuperação para a amostra CB_GP com célula de 3 kN.

4.5. Observação da estrutura dos aerogéis/xerogéis

Por observação das amostras ao microscópio ótico, foi possível visualizar mais detalhadamente a matriz do agente ligante e a dispersão do aerogel/xerogel e da borracha no mesmo. Na figura 25 encontram-se as visualizações de uma lâmina fina dos compósitos P1_SL_CM_GP, para uma ampliação de 4x e de 10x. A figura 26 é a visualização de um compósito com a mesma formulação, mas para granulometria grande, o P1_SL_CM_GG.



Figura 25 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_SL_CM_GP para ampliações de: a) x4; b) x10.



Figura 26 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_SL_CM_GG para ampliações de: a) x4; b) x10.

Nestas observações foi possível constatar a matriz porosa existente no compósito, fundamentalmente devido às propriedades inerentes do *OKM ELAX*. Além disso, observa-se que as partículas de xerogel e de borracha para a granulometria mais pequena se encontram mais uniformemente distribuídas pela matriz do poliuretano do que no caso da granulometria grande, produzindo uma observação da superfície da amostra mais homogénea em termos da proporção espacial xerogel/borracha. Também se conclui desta observação que a borracha parece ter uma interface com maior adesão ao poliuretano que o aerogel.

Procedeu-se igualmente à visualização das amostras P1_MB_SL_CM_GP e P1_MB_SL_CM_GP, para constatar se o aumento do volume de aerogel influenciava a dispersão das partículas na matriz e sua adesão ao poliuretano. As imagens obtidas encontramse nas figuras 27 e 28, respetivamente para as amostras referidas.



Figura 27 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_MB_SL_CM_GP para ampliações de: a) x4; b) x10.



Figura 28 - Observação ao microscópio ótico do compósito P1_MB_SL_CM_GP para ampliações de: a) x4; b) x10.

Como se pode observar, a amostra P1_MB_SL_CM_GP apresenta uma menor concentração de borracha na matriz, comparativamente à visualização da amostra P1_SL_CM_GP. Isto deve-se ao facto de, em volume, haver mais aerogel que borracha. Esta diferença não é tão notória para a granulometria grande.

As observações feitas permitem perceber porque é que os testes de condutividade térmica efetuados nas amostras com granulometria pequena são mais precisos, uma vez que nas amostras com granulometria grande há maior discrepância de composição dependendo da posição do sensor, pois, no limite, este pode estar sobretudo a medir uma partícula de borracha/aerogel ou só a medir a matriz do poliuretano.

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho estudou-se a preparação de compósitos com aerogel/xerogel de sílica e borracha de pneu reciclada para isolamento térmico de edifícios. Para a elaboração dos aerogéis/xerogéis de sílica foram utilizados os precursores TEOS e MTMS, de acordo com a tecnologia sol-gel. Estes foram utilizados nas proporções molares de 100% TEOS, 50:50% TEOS/MTMS e 100% MTMS. Relativamente à borracha de pneu, esta foi obtida por trituração mecânica em condições ambientais a partir de pneus em fim de vida, disponibilizada pela *BioSafe*. Como ligante entre o aerogel e a borracha, usou-se um poliuretano flexível comercial, o *OKM ELAX*, e um elastómero de silicone, o *Sylgard*.

A escolha dos compósitos mais promissores foi efetuada utilizando como critérios de seleção os indicadores de desempenho dos aerogéis, definidos com base em propriedades chave para a aplicação pretendida. O objetivo foi produzir compósitos de reduzida massa volúmica *bulk* e condutividade térmica e com boas propriedades mecânicas, ou seja, flexíveis e que não fragmentem. Assim, os parâmetros tidos em consideração para a síntese dos compósitos foram o ligante e o precursor de sílica utilizado, a modificação de superfície aplicada no gel e a granulometria das partículas de aerogel/xerogel e de borracha utilizadas na síntese.

Relativamente ao ligante utilizado, o *Sylgard* foi excluído devido ao facto de não reticular completamente na presença da borracha de pneu. Quanto ao precursor utilizado, o MTMS foi o que apresentou piores resultados relativamente aos indicadores de desempenho dos aerogéis/xerogéis. As modificações de superfície aplicadas não surtiram o efeito esperado devido à compatibilidade química entre o etanol e o *OKM ELAX* e porque a grande área de superfície do aerogel leva a um acréscimo de ligante necessário para a reticulação. Por outro lado, no geral, os compósitos elaborados apresentaram melhores resultados para granulometrias pequenas. As amostras mais promissoras foram P1_SL_CM_GP e P2_SL_CM_GP, que alcançaram valores de densidade e condutividade térmica razoáveis ($\rho_{bulk} = 285 \text{ kg.m}^{-3}$; $k = 65.5 \text{ mW.m}^{-1}$.K⁻¹ respetivamente), mas ainda assim um pouco superiores ao desejado ($\rho_{bulk} < 200 \text{ kg.m}^{-3}$; $k < 40 \text{ mW.m}^{-1}$.K⁻¹).

A amostra sintetizada com xerogel de TEOS e borracha de pneu demonstrou também maior flexibilidade relativamente ao poliuretano (E=105.3 kPa). Apresentou também elevada ou completa taxa de recuperação das suas dimensões originais (99% de recuperação da altura inicial) quando a carga é removida, mesmo após ter sofrido deformação muito elevada.
Este trabalho concentrou-se fundamentalmente na preparação de compósitos recorrendo ao *OKM ELAX* como ligante. Seria uma hipótese enriquecedora realizar o estudo com a utilização de outros ligantes, que tenham boa afinidade com aerogel e com borracha de pneu, como é o caso do polivinil butiral. Uma outra hipótese vantajosa seria sintetizar os compósitos com recurso a aerogéis elaborados com MTMS com os parâmetros otimizados. Seria também vantajoso experimentar alterar o método de ligação entre as partículas do aerogel e da borracha, nomeadamente recorrendo à temperatura e/ou à pressão e seria igualmente ventajoso realizar outros testes de desempenho aos compósitos, nomeadamente testes de fogo. Os resultados destas análises seriam extremamente vantajosos para melhor fundamentação dos resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

Abbas, N., Khalid, H. R., Ban, G., Kim, H.T., Lee, H.K. (2019). Silica aerogel derived from rice husk: an aggregate replacer for lightweight and thermally insulating cement-based composites. *Construction and Building Materials*, **195**: 312–322.

Aegerter, M.A. (Ed.). (2011). Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies). 1ª edição, Springer.

Al-Oweini, R., El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R"Si(OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, **919**: 140-145.

Atsonios, I.A., Mandilaras, I.D., Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A. (2018). Two new methods for the in-situ measurement of the overall thermal transmittance of cold frame lightweight steel-framed walls. *Energy and Buildings*, **170**: 183–194.

Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A. (2011). Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, **43**: 761–769.

Berardi, U. (2017). A cross-country comparison of the building consumptions and their trends. *Resources, Conservation and Recycling*, **123**: 230-241.

Buratti, C., Moretti, E., Belloni, E., Agosti, F. (2014). Development of Innovative Aerogel Based Plasters: Preliminary Thermal and Acoustic Performance Evaluation. *Sustainability*, **6**: 5839–5852.

Callister, W.D., Rethwisch, D.G. (2012). Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach, 4.ª edição, Wiley & Sons.

Colom, X., Carrillo, F., Cañavate, J. (2007). Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites Part A: applied science and manufaturing*, **38**: 44-50.

Cuce, E., Cuce, P.M., Wood, C.J., Riffat, S.B. (2014). Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **34**: 273–299.

Dorcheh, A.S. e Abbasi, M.H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, **199**: 10–26.

Durães, L., Maia, A., Portugal, A. (2015). Effect of additives on the properties of silica based aerogels synthesized from methyltrimethoxysilane (MTMS). *The Journal of Supercritical Fluids*, **106**: 85-92.

Gao, T., Jelle, B. P., Gustavsen, A., Jacobsen, S. (2014). Aerogel-incorporated concrete: An experimental study. *Construction and Building Materials*, **52**: 130-136.

Grubb P., Gergolewski M., Lawson R., (2001). Building Design using Cold Formed Steel Sections – Light Steel Framing in Residential Construction. The Steel Construction Institute.

Guo, L., Tong, W., Xu, Y., Ye, H. (2019). Composites with Excellent Insulation and High Adaptability for Lightweight Envelopes. *Energies*, **12**: 1–10.

Gurav, J.L., Jung, I., Park, H., Kang, E.S., Nadargi, D.Y. (2010). Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 1–11.

Hanif, A., Diao, S., Lu, Z., Fan, T., Li, Z. (2016). Green lightweight cementitious composite incorporating aerogels and fly ash cenospheres – Mechanical and thermal insulating properties. *Construction and Building Materials*, **116**: 422-430.

Herrmann, C., Dewulf, W., Hauschild, M., Kaluza, A., Kara, S., Skerlos, S. (2018). Life cycle engineering of lightweight structures. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **67**: 651–672.

Jelle, B. P., Baetens, R., Gustavsen, A. (2015). Aerogel Insulation for Building Applications. *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, **45**: 1385-1412.

Kistler, S. S. (1931). Coherent Expanded Aerogels and Jellies. Nature, 127: 741.

Liu, S., Zhu, K., Cui, S., Shen, X., Tan, G. (2018). A novel building material with low thermal conductivity: Rapid synthesis of foam concrete reinforced silica aerogel and energy performance simulation. *Energy and Buildings*, **177**: 385–393.

Lu, H., Huang, W. M., Fu, Y. Q., Leng, J. (2014). Quantitative separation of the influence of hydrogen bonding of ethanol/water mixture on the shape recovery behavior of polyurethane shape memory polymer. *Smart Materials and Structures*, **23**: 1-8.

Maleki, H., Durães, L., Portugal, A. (2014). An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **385**: 55–74.

Maleki, H., Whitmore, L., Huesing, N. (2018). Novel Multifunctional Polymethylsilsesquioxane - Silk Fibroin Aerogel Hybrids for Environmental and Thermal Insulation Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1–18.

Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., Mastral, A.M. (2013). Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**: 179–213.

Martins C., Santos P., Silva L. S. (2016). Lightweight steel-framed thermal bridges mitigation strategies: A parametric study. *Building Physics*, **39**: 342–372.

Perfisa-S.A. (2018). *Construção em Light Steel Framing*. Acedido em: 8, junho, 2019, em: https://www.perfisa.pt/construcao-em-light-steel-framing/.

Rashad, A.M. (2016). A comprehensive overview about recycling rubber as fine aggregate replacement in traditional cementitious materials. *International Journal of Sustainable Built Environment*, **5**: 46–82.

Riffat, S.B. e Qiu, G. (2013). A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, **8**: 1–6.

Rodrigues, E., Soares, N., Fernandes, M.S., Gaspar, A.R., Gomes, Á., Costa, J.J. (2018). An integrated energy performance-driven generative design methodology to foster modular lightweight steel framed dwellings in hot climates. *Energy for Sustainable Development*, **44**: 21–36.

Santos, P., Gervásio, H., Silva, L. S., Lopes, A. G. (2011). Influence of climate change on the energy efficiency of light-weight steel residential buildings. *Civil Engineering and Environmental Systems*. **28**: 325-352.

Santos, P. (2017). Energy Efficiency of Lightweight Steel-Framed Buildings. Em: Yap, E. H. *Energy Efficient Buildings*. **3:** 35-60.

Sanz-Pont, D., Sanz-Arauz, D., Bedoya-Frutos, C., Flatt, R. J., López-Andrés, S. (2016). Anhydrite/aerogel composites for thermal insulation. *Materials and Structures*, **49**: 647–3661

Schmidt, M. e Schwertfeger, F. (1998). Applications for silica aerogel products. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **225**: 364–368.

Soares, N., Santos, P., Gervásio, H., Costa, J.J., Silva, L.S. (2017). Energy efficiency and thermal performance of lightweight steel-framed (LSF) construction: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **78**: 194–209.

Vareda, J.P., Lamy-Mendes, A., Durães, L. (2018). A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends. *Microporous and Mesoporous Materials*, **258**: 211–216.

Anexos

ANEXO A – Cálculo do aumento da percentagem mássica da estrutura de sílica com os diferentes sistemas de precursores

Uma rede de sílica obtida a partir de 100% de TEOS tem a composição elemental SiO₂ uma rede obtida com 100% de MTMS tem a composição SiO_{1.5}CH₃; se a constituição do sistema precursor for 50:50 % de TEOS e MTMS, a composição da rede de sílica é uma mistura das composições anteriores. Considerando as massas molares dos elementos químicos utilizados (Silício - 28.1 g.mol⁻¹; Oxigénio - 16.0 g.mol⁻¹; Carbono - 12.0 g.mol⁻¹; Hidrogénio – 1.0 g.mol⁻¹), obtêm-se as seguintes massas molares para as unidades estruturais referidas:

- $M(TEOS): 28.1 + 2 \times 16.0 = 60.1 \text{ g. mol}^{-1}$
- M(MTMS) : 28.1 + 1.5 × 16.0 + 12.0 + 3 × 1.0 = 67.1 g. mol⁻¹

Assim, o aumento da percentagem mássica teórica dos aerogéis de TEOS+MTMS e de MTMS em relação ao aerogel base, de TEOS, são dadas por:

• % TEOS + MTMS : $\frac{(0.5 \times 60.1 + 0.5 \times 67.1) - 60.1}{60.1} \times 100 = 5.84 \%$

• % *MTMS* :
$$\frac{67.1 - 60.1}{60.1} \times 100 = 11.68$$
 %

Considerando as massas obtidas para as três formulações de aerogel testadas, é possível calcular-se experimentalmente o aumento da percentagem mássica dos xerogéis de TEOS+MTMS e de MTMS sem modificação, em relação ao xerogel base, o TEOS:

•
$$\% TEOS + MTMS : \frac{3.54 - 3.02}{3.02} \times 100 = 17.22 \%$$

• % *MTMS* :
$$\frac{4.12-3.02}{3.02} \times 100 = 36.42$$
 %

ANEXO B – Amostras obtidas com utilização do Sylgard

Figura B.1 - Aspeto e massa volúmica *bulk* dos compósitos de aerogel e borracha sintetizados na fase inicial, com *Sylgard*.



Figura B.2 - Aspeto e massa volúmica *bulk* dos compósitos com aerogel sintetizados na fase inicial, com Sylgard.

Amostra	P2_MA_SL_CA_GP	P2_MA_SL_CA_GG	P3_SL_CA_GP	P3_SL_CA_GG
ρ_{bulk} (kg.m ⁻³)	924.7	782.6	679.2	850.2

ANEXO C – Amostras obtidas com utilização do *OKM ELAX*, com separação antes da reticulação

Na tabela C.1 são apresentados os valores de massa volúmica *bulk* e condutividade térmica para os compósitos sintetizados com *OKM ELAX*, com separação em duas amostras de compósito antes da reticulação. No caso da massa volúmica *bulk*, os valores são uma média das medições realizadas nas duas amostras semelhantes, e com a respetiva amplitude. Para a condutividade térmica foram executadas 4 medições, sendo apresentada a média destas e o respetivo desvio padrão.

Amostra	$ ho_{ m bulk}$ (kg.m ⁻³)	$k (mW.m^{-1}.K^{-1})$
CB_GP	516.0 ± 26.0	96.9 ± 0.3
CB_GG	454.4 ± 23.4	113.5 ± 0.4
P1_MA_SL_CA_GP	550.0 ± 38.1	124.9 ± 0.9
P1_MA_SL_CA_GG	420.2 ± 32.3	77.5 ± 0.5
P2_MA_SL_CA_GP	394.4 ± 37.2	79.2 ± 0.1
P2_MA_SL_CA_GG	464.7 ± 27.3	93.0 ± 0.5
P3_SL_CA_GP	603.5 ± 22.4	113.9 ± 0.1
P3_SL_CA_GG	718.0 ± 12.8	120.4 ± 0.2
P1_SL_CM_GP	288.2 ± 12.8	71.2 ± 0.1
P1_SL_CM_GG	350.6 ± 13.1	91.5 ± 0.1
P1_MA_SL_CM_GP	424.5 ± 72.1	91.0 ± 0.9
P1_MA_SL_CM_GG	408.4 ± 26.2	87.0 ± 0.3
P2_SL_CM_GP	450.3 ± 14.2	84.4 ± 0.6
P2_SL_CM_GG	432.7 ± 10.7	89.0 ± 0.6
P2_MA_SL_CM_GP	426.5 ± 11.9	88.0 ± 0.4
P2_MA_SL_CM_GG	363.7 ± 19.1	75.0 ± 0.3
P3_SL_CM_GP	567.8 ± 7.4	131.7 ± 0.7
P3_SL_CM_GG	715.3 ± 12.7	115.9 ± 0.2

Figura C.1 - Propriedades dos compósitos iniciais sintetizados com *OKM ELAX* (separação de amostras antes da reticulação).

Na tabela C.2 estão dispostas as fotografias dos compósitos listados na tabela C.1.

Tabela C.2 - Aparência dos compósitos iniciais sintetizados com *OKM ELAX* (separação de amostras antes da reticulação).





ANEXO D - Amostras obtidas com utilização do *OKM ELAX*, com separação depois da reticulação

Na tabela D.1 são apresentados os valores de massa volúmica *bulk* e condutividade térmica para os compósitos sintetizados com *OKM ELAX*, com a divisão do compósito só após a reticulação. No caso da massa volúmica *bulk*, os valores são uma média das medições realizadas nas duas amostras, e com a respetiva amplitude. Para a condutividade térmica foram executadas 4 medições, sendo apresentada a média destas e o respetivo desvio padrão.

Amostra	$ ho_{ m bulk}$ (kg.m ⁻³)	k (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
OKM	416.2 ± 4.2	92.60 ± 0.1
CB_GP	513.1 ± 2.0	97.7 ± 0.2
CB_GG	587.6 ± 4.2	110.0 ± 0.2
P1_MA_SL_CA_GP	492.7 ± 3.9	95.4 ± 0.1
P1_MA_SL_CA_GG	478.1 ± 4.5	87.3 ± 0.1
P2_MA_SL_CA_GP	497.3 ± 5.5	100.5 ± 0.1
P2_MA_SL_CA_GG	525.8 ± 8.8	96.25 ± 0.1
P1_SL_CM_GP	284.9 ± 10.9	72.0 ± 0.2
P1_SL_CM_GG	474.4 ± 14.9	92.2 ± 0.1
P1_MA_SL_CM_GP	438.7 ± 3.1	99.1 ± 0.2
P1_MA_SL_CM_GG	532.5 ± 7.3	100.0 ± 0.1
P1_MB_SR_CM_GP	514.4 ± 6.3	96.5 ± 0.1
P1_MB_SR_CM_GG	547.4 ± 7.4	91.8 ± 0.1
P2_SL_CM_GP	268.8 ± 9.6	65.5 ± 0.2
P2_SL_CM_GG	507.1 ± 17.4	89.6 ± 0.1
P2_MA_SL_CM_GP	505.1 ± 4.4	96.1 ± 0.1
P2_MA_SL_CM_GG	521.3 ± 8.0	101.3 ± 0.1
P3_SL_CM_GP	498.3 ± 8.1	91.5 ± 0.1
P3_SL_CM_GG	542.4 ± 8.3	105.0 ± 0.1

Tabela D.1 - Propriedades dos compósitos sintetizados com OKM ELAX (separação de amostras depois da reticulação).

Na tabela D.2 estão dispostas as fotografias dos compósitos listados na tabela D.1.

Tabela D.2 - Aparência dos compósitos sintetizados com *OKM ELAX* (separação de amostras depois da reticulação).



OKM



CB_GP



P1_MA_SL_CA_GP



P2_MA_SL_CA_GP



CB_GG



P1_MA_SL_CA_GG



P2_MA_SL_CA_GG

Tabela D.2 – Continuação.



P1_SL_CM_GP



P1_SL_CM_GG



P1_MA_SL_CM_GP



P1_MA_SL_CM_GG



P1_MB_SR_CM_GP



P1_MB_SR_CM_GG



P2_SL_CM_GP



P2_MA_SL_CM_GP



P3_SL_CM_GP



P2_SL_CM_GG



P2_MA_SL_CM_GG



P3_SL_CM_GG

ANEXO E – Indexação de bandas dos espetros de FTIR

Número de onda (cm ⁻¹)					Tipo de vibração		
TEOS s/mod.	TEOS+MTMS s/ mod.	MTMS s/ mod.	TEOS c/mod. A	TEOS c/mod. B	TEOS+MTMS c/ mod	Unidade	estrutural ^a
464	449	440	459	472	455	δO-Si-O	-O-Si-O-
561	567	557	569	549	559	vSi–O	SiO2 defects
782	774	-	783	794	778	v _s Si–O	≡Si–O–Si Si≡
-	830	778	830	844	837	vSi-C	Si-R
963	939	-	920	949	925	v _β Si-O	≡Si-O
1088	1071	1030	1092	1089	1063	v _{as} Si–O–Si (TO)	≡Si-O-Si≡
1248	1135	1124	1210	1187	1132	v _{as} Si–O–Si (LO)	≡Si–O–Si≡
-	1280	1271	1275	1279	1277	$\delta_s C - H$	Si–R
-	1392	1370	1378	1404	1370	$\nu_s C - H$	–CH2
1399	1403	1418	-	1540	1410	$\delta_{as}C$ –H	Si–R
1645	1645	-	-	1630	-	δН-О-Н	Н-О-Н
-	2978	2974	2975	2971	2975	v _s C–H	CH3
3468	3468	3309	3305	3377	3310	OH + SiO- H	OH + SiO- H ligados

Tabela E.1 - Vibrações características presentes nos espectros de FTIR para as formulações 1, 2 e 3, com e sem modificação A.

^a (v-vibração de alongamento, v_s-vibração de alongamento simétrica, v_{as}-vibração de alongamento assimétrica, δvibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β- vibração de deformação no plano).

ANEXO F - Cálculo do módulo de Young

Os diagramas de tensão/deformação obtidos no teste de compressão efetuado aos compósitos encontram-se representados na figura F.1.



Figura F.1 - Diagramas de tensão/deformação obtidos no teste de compressão uniaxial com célula de 50 N.

O módulo de Young é calculado com recurso a regressão linear da curva de tensãodeformação na região elástica. Assim, de forma a melhorar o coeficiente de correlação, foi analisada uma região de declive constante da curva.

As figuras seguintes contêm a representação do cálculo do módulo de Young, a porção selecionada da curva do diagrama de tensão-deformação e a respetiva curva de ajuste, equação e coeficiente de correlação obtidos.



Figura F.2 - Cálculo do módulo de Young para o OKM ELAX com deformação de: a) 4-7%; b) 10-15%.



Figura F.3 - Cálculo do módulo de Young para CB_GP com deformação de: a) 4-10%; b) 10-15%.



Figura F.4 - Cálculo do módulo de Young para P1_SL_CM_GP com deformação de: a) 3-7%; b) 10-15%.



Figura F.5 - Cálculo do módulo de Young para P2_SL_CM_GP com deformação de: a) 3-7%; b) 10-15%.



Figura F.6 - Cálculo do módulo de Young para P3_SL_CM_GP com deformação de: a) 3-7%; b) 10-15%.



Figura F.7 - Cálculo do módulo de Young para P1_MB_SR_CM_GP com deformação de: a) 4-10%; b) 10-15%.

ANEXO G –Informações de segurança dos compostos

Substância	Etanol
Fórmula Química	C ₂ H ₆ O
Aparência	Líquido incolor
Pictogramas	
Declaração de	H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
Perigo	H319 - Provoca irritação ocular grave.
	P210 - Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar.
Declaração de Precaução	P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
	P370 + P378 - Em caso de incêndio: para extinguir utilizar pó seco ou areia seca.
	P403 + P235 - Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

Tabela G.1 – Informações de segurança do etanol.

Substância	Hexano
Fórmula Química C ₆ H ₁₄	
Aparência	Líquido incolor
Pictogramas	
Declaração de Perigo	 H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis. H315 - Provoca irritação cutânea. H373 - Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida. H304 - Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias. H336 - Pode provocar sonolência ou vertigens. H411 - Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros. H361f - Suspeito de afetar a fertilidade.
Declaração de Precaução	 P210 - Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes Não fumar. P261 - Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis. P273 - Evitar a libertação para o ambiente. P281 - Usar o equipamento de protecção individual exigido. P301 + P310 - EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico. P331 - NÃO provocar o vómito.

Substância	TEOS (Tetraetilortossilicato)
Fórmula Química	Si(OC ₂ H ₅) ₄
Aparência	Líquido incolor
Pictogramas	
Declaração de Perigo	 H319 - Provoca irritação ocular grave. H226 - Líquido e vapor inflamáveis. H332 - Nocivo por inalação. H335 - Pode provocar irritação das vias respiratórias.
Declaração de Precaução	 P261 - Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

Tabela G.3 - Informações de segurança do TEOS.

|--|

Substância	MTMS (Metiltrimetoxisilano)	
Fórmula Química	CH ₃ OSi(CH ₃) ₃	
Aparência	Líquido incolor	
Pictogramas		
Declaração de Perigo	 H319 - Provoca irritação ocular grave. H226 - Líquido e vapor inflamáveis. H332 - Nocivo por inalação. H335 - Pode provocar irritação das vias respiratórias. 	
Declaração de Precaução	 P261 - Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis. P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. 	

Substância	HMDSO (Hexametildissiloxano)		
Fórmula Química	((CH ₃) ₃ Si) ₂ O		
Aparência	Líquido incolor		
Pictogramas			
Declaração de Perigo	H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis. H410 - Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.		
Declaração de Precaução	 P210 - Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes Não fumar. P233 - Manter o recipiente bem fechado. P240 - Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento receptor. P273 - Evitar a libertação para o ambiente. P403 + P235 - Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco. 		

Tabela G.5 - Informações de segurança do HMDSO.

Tabela G.6 - Informações de segurança do TMCS.

Substância	TMCS (Clorotrimetilsilano)		
Fórmula Química	CH ₃ OSi(CH ₃) ₃		
Aparência	Líquido incolor		
Pictogramas			
	H225 - Líquido e vapor facilmente inflamáveis.		
	H301 – Tóxico por ingestão.		
	H331 - Tóxico por inalação.		
Declaraçao de Perigo	H312 - Nocivo em contacto com a pele.		
101190	H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.		
	H335 - Pode provocar irritação das vias respiratórias.		
	EUH014 - Reage violentamente em contacto com a água.		
	P210 - Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. — Não fumar.		
	P240 - Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento receptor.		
	P280 - Usar luvas de protecção/vestuário de protecção/protecção ocular/protecção facial.		
	P301 + P330 + P331 - EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO provocar o vómito.		
Declaração de Precaução	P302 + P352 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com sabonete e água abundantes.		
3	P304 + P340 - EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração.		
	P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.		
	P403 + P233 - Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.		