



Aerogéis híbridos polímero/argila

Parâmetros importantes para síntese de aerogéis híbridos com boas propriedades mecânicas

Wilton de Carvalho Lopes¹, Francisco das Chagas de Melo Brito², Vicente Galber Freitas Viana³, Edson Cavalcanti da Silva Filho⁴, Rodolpho Carvalho Leite⁵, Durcilene Alves da Silva⁶

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Pedro II, Pedro II, PI, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Piripiri, Piripiri, PI, Brasil.

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Teresina Central, Teresina, PI, Brasil.

⁴Universidade Federal do Piauí – UFPI, Campus Ministro Petrônio Portella, Teresina, PI, Brasil.

⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Oeiras, Oeiras, PI, Brasil.

⁶Universidade Federal do Delta do Parnaíba – UFDP, Campus Universitário de Parnaíba, Parnaíba, PI, Brasil.

RESUMO

Introdução. Aerogel constituído por uma dispersão polímero/argila constitui uma classe de material com grande potencial para aplicação em diversas áreas. Essa estrutura única confere-lhe propriedades, baixa densidade, altíssima porosidade e notável resistência térmica, tornando-o ideal para aplicações que vão desde isolamento térmico até absorção de poluentes atmosféricos. **Objetivo.** Este trabalho teve como objetivo revisar os principais parâmetros que influenciam no aprimoramento das propriedades mecânicas de aerogéis de dispersões polímero/argila nos últimos dez anos. **Metodologia.** A pesquisa foi realizada em dezembro de 2023 por meio de uma ampla consulta eletrônica na literatura científica utilizando os bancos de dados da *Web of Science*, *Scopus* e *Scielo*. **Resultados e Discussão.** Esforços têm sido feitos para melhorar as propriedades físicas e térmicas dos aerogéis com o uso de vários polímeros naturais e sintéticos, como caseína, pectina, alginato, goma xantana, álcool polivinílico e materiais de celulose, etc. Além disso, parâmetros como temperatura de congelamento, reticulação química, viscosidade das dispersões, radiação gama e controle de pH foram estudados na literatura nos últimos anos. **Considerações Finais.** Este estudo destacou que a reticulação química e por irradiação melhora as propriedades mecânicas de aerogéis, mas enfrenta desafios econômicos e de segurança. A resistência à umidade e à inflamabilidade do APV limita sua aplicação, enquanto a MMT e a caulinita são as argilas mais promissoras. O ajuste de pH, o uso de íons cálcio e o controle da temperatura de congelamento mostraram-se eficazes para aprimorar as propriedades mecânicas dos aerogéis.

PALAVRAS-CHAVE: Aerogel híbrido. Polímero. Argila. Propriedades mecânicas.

Correspondência dos Autores

¹ORCID: [0000-0002-6960-5038](https://orcid.org/0000-0002-6960-5038). Email: wcarvalholopes@ifpi.edu.br (Autor correspondente)

²ORCID: [0000-0002-8574-9373](https://orcid.org/0000-0002-8574-9373). Email: melo.brito@ifpi.edu.br

³ORCID: [0000-0002-3863-6974](https://orcid.org/0000-0002-3863-6974). Email: galber@ifpi.edu.br

⁴ORCID: [0000-0003-0988-2970](https://orcid.org/0000-0003-0988-2970). Email: edsonfilho@ufpi.edu.br

⁵ORCID: [0000-0001-8554-1292](https://orcid.org/0000-0001-8554-1292). Email: rodolpho.leite@ifpi.edu.br

⁶ORCID: [0000-0001-8698-7309](https://orcid.org/0000-0001-8698-7309). Email: durcileneas@ufpi.edu.br

Artigo submetido a sistemas de verificação de similaridade

Submetido 02/04/2024 – Aceito 11/06/2024 – Publicado 25/01/2025

Hybrid aerogel polymer/clay

Important parameters for synthesis of hybrid aerogels with good mechanical properties

ABSTRACT

Introduction. Aerogel composed of a polymer/clay dispersion is a material with great potential for application in several areas. This unique structure gives it properties, low density, very high porosity, and remarkable thermal resistance, making it ideal for applications ranging from thermal insulation to air pollutant absorption. **Objective.** This work aimed to review the main parameters that influence the improvement of mechanical properties of polymer/clay aerogels over the last ten years. **Methodology.** The research was conducted in December 2023 through a wide electronic consultation of scientific literature using the databases of Web of Science, Scopus, and Scielo. **Results and Discussion.** Efforts have been made to improve aerogels' physical and thermal properties using various natural and synthetic polymers, such as casein, pectin, alginate, xanthan gum, polyvinyl alcohol cellulose materials, etc. In addition, parameters such as freezing temperature, chemical crosslinking, viscosity of dispersions, gamma radiation, and pH control have been studied in the literature in recent years. **Final Considerations.** This study highlighted that chemical and radiation crosslinking improves mechanical properties of aerogels, but faces economic and safety challenges. PVA's resistance to moisture and flammability limits its application, while MMT and kaolinite are the most promising clays. The pH adjustment, the use of calcium ions, and the control of the freezing temperature were effective in improving the mechanical properties of aerogels.

KEYWORDS: Hybrid aerogel. Polymer. Clay. Mechanical properties

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros aerogéis de sílica foram desenvolvidos em 1931 por Kistler através do método de secagem supercrítica com dióxido de carbono (CO₂) que apresenta um alto custo impedindo a produção de forma generalizada (Zu *et al.*, 2013; Gupta; Verma; Maji, Pradip, 2019). O método consiste em remover o líquido dos hidrogéis para obter um material durável preenchido por ar com tamanho semelhante ao do hidrogel original (Kistler, 1931). Recentemente, os aerogéis tem atraído muito a atenção de pesquisadores, pois apresentam baixa densidade, área superficial específica consideravelmente grande, alta porosidade e baixa condutividade térmica.

Uma gama de aplicações tem sido desenvolvida a partir de aerogéis híbridos (inorgânicos/poliméricos), como isolante térmico (Pröbstle; Wiener; Fricke, 2003; Liang *et al.*, 2019; Ye *et al.*, 2019), administradores de medicamentos (Wei; Ching; Chuah, 2020), catálise (Pierre; Pajonk, 2002; Zu *et al.*, 2014), isolamento acústico (Li *et al.*, 2019), remoção altamente eficiente de íons de metais pesados (Li *et al.*, 2019) e retardante de chama (Arndt; Gawryla; Schiraldi, 2007; Chen *et al.*, 2016; Li; Chen, 2018; Gupta; Verma; Maji; Pradip, 2019), devido à alta porosidade dos aerogéis, esse material tem sido considerado candidato a substituir os tradicionais materiais de espuma em embalagem e isolamento térmico.

Os aerogéis à base de sílica apresentam propriedades mecânica ruins como, por exemplo, alta fragilidade. A literatura tem mostrado uma nova estrutura porosa semelhante com constituintes diferentes, que é a substituição dos aerogéis à base de sílica por argila (Gupta; Verma; Maji; Pradip, 2019). As argilas do grupo esmectitas como a montmorilonita têm sido bastante utilizadas para o desenvolvimento de compósitos híbridos orgânico/inorgânico devido à alta capacidade de troca catiônica, capacidade de se expandir e contrair em contato com água e sua superfície que pode ser facilmente

modificada para melhorar sua compatibilidade com a matriz polimérica (Liu, 2007; Bitinis *et al.*, 2011; Madyan; Fan; Huang, 2017). Além disso, aerogel à base de argila é um material em potencial, pois possuem baixo custo, facilidade de disponibilidade, não tóxico, biodegradável e de fácil produção (Li; Chen; Chen, 2019; Liang *et al.*, 2019).

Estudos mostram que um dos principais problemas dos aerogéis de argila é sua frágil resistência mecânica (Bandi; Schiraldi, 2006), principalmente se for para ser aplicado na indústria como um material de isolamento térmico (Madyan; Fan; Huang, 2017). Neste sentido, a literatura também mostra que as tentativas de melhorar os valores das propriedades mecânicas dos aerogéis de argila têm sido exaustivamente estudadas e os melhores resultados alcançados consistem no emprego de um polímero solúvel em água que apresenta algum tipo de interação com a argila (Madyan *et al.*, 2016; Chen; Schiraldi, 2019; Liang *et al.*, 2019; Gupta; Verma; Maji; Pradip, 2019). Assim, melhorar as propriedades mecânicas e manter uma densidade baixa ainda é um desafio a ser alcançado, pois na maioria dos materiais semelhantes à espuma a densidade é um fator importante na determinação de propriedades físicas e mecânicas (Wang, 2012; Al-Biloushi *et al.*, 2018). No entanto, com base na literatura atual, essas relações fundamentais entre a morfologia e as propriedades físicas resultantes ainda não são claras (Liao *et al.*, 2019).

O objetivo deste trabalho é apresentar uma visão geral da pesquisa sobre os principais parâmetros que influenciam no melhoramento das propriedades mecânicas de aerogéis constituídos por uma dispersão polímero/argila publicados nos últimos dez anos. O trabalho mostra alguns resultados mecânicos e problemas apresentados por aerogéis híbridos polímero/argila que podem dificultar no desenvolvimento posterior de aerogéis com boas propriedades mecânicas.

2 METODOLOGIA

2.1 Coleta de artigos

A pesquisa foi realizada em dezembro de 2023 por meio de uma ampla consulta eletrônica na literatura científica utilizando os bancos de dados da *Web of Science*, *Scopus* e *Scielo*. A busca foi feita por título do artigo, resumo e palavras-chave. As palavras-chaves usadas na busca foram “polymer”, “polymer and clay”, “polymer and aerogel”, “clay and aerogel” e “polymer and aerogel and clay”. A pesquisa foi filtrada para o período de janeiro de 2013 a março de 2023. Os artigos duplicados, de revisão, livros e capítulos de livros foram excluídos do estudo. Ainda foram excluídas as publicações nas quais os aerogéis produzidos tiveram, em vez de argila, a incorporação de sílica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Busca por base de dados

A investigação por bases de dados mostrou, de acordo com a Tabela 1, que os polímeros e os compósitos de polímeros e argila são bastante estudados atualmente. A base de dados da *Web of Science* e *Scopus* apresentaram um número significativo de artigos, enquanto que na *Scielo*, a partir da terceira filtragem já não foi encontrado nenhuma publicação. Observa-se na Tabela 1, que quando foi usada a palavra “polymer and clay”, no segundo filtro, as duas bases de dados, *Web of Science* e *Scopus*, mostraram um grande número de artigos, que se deve a uma ampla possibilidade de aplicações e

aperfeiçoamentos de diversos materiais híbridos que podem ser produzidos da composição entre polímeros e argilas (Bacigalupe *et al.*, 2020; Betiha; Mahmoud; Al-Sabagh, 2020; Liu; He; Huang, 2020;). Estas aplicações incluem, mas não se limitam a, hidrogéis e nanopartículas de argila funcionalizadas (Kim *et al.*, 2020), remoção de metais pesados (Moja *et al.*, 2020), produção de materiais sustentáveis para construção civil (Alaloul; John; Musarat, 2020; Iftikhar *et al.*, 2020), liberação controlada de fertilizantes (Assimi *et al.*, 2020).

Tabela 1: Número de artigos publicados nas bases de dados *Web of Science*, *Scopus* e *Scielo* no período de 2013 a 2023.

Artigos publicados entre 2013 – 2023					
Palavras-chave Bases de dados	“Polymer”	“Polymerand clay”	“Polymer and aerogel”	“Clay and aerogel”	“Polymerand aerogel and clay
Web of Science	592.030	9.564	1.819	130	73
Scopus	492.102	6.995	1.438	142	38
Scielo	1655	60	-	-	-

Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

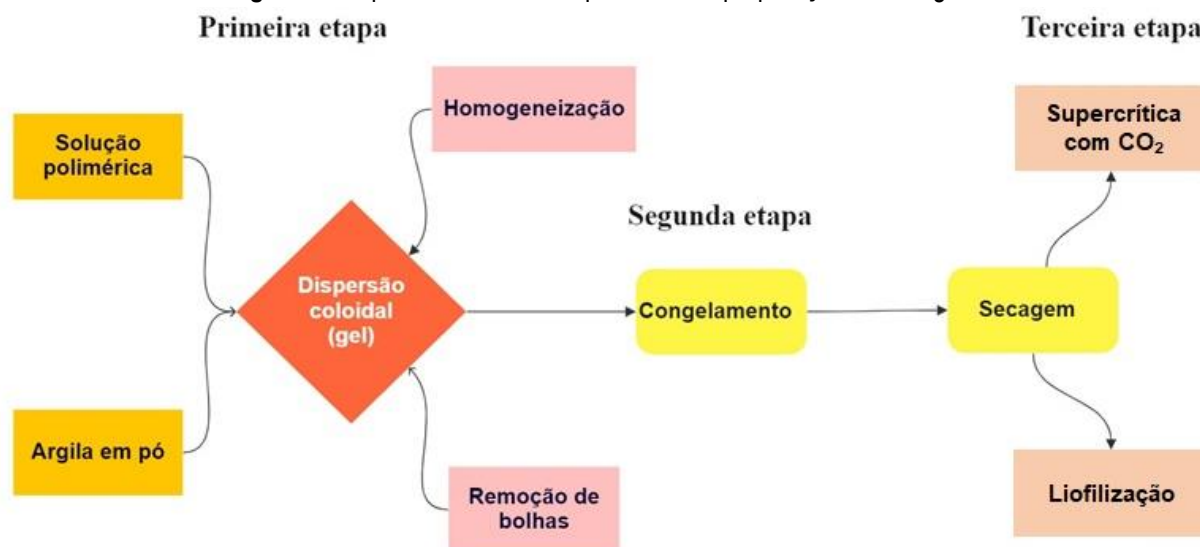
No terceiro filtro da busca, quarta coluna da Tabela 1, quando é usada a palavra-chave “polymer and aerogel” verificou-se mais de 1.800 artigos publicados na base de dados da *Web of Science* e mais de 1.400 publicações na base de dados da *Scopus*. De acordo com a quinta coluna, mesmo considerando a possibilidade de argila ter sido utilizada na síntese de aerogéis de polímeros, o número de artigos sobre aerogéis de argila é significativamente menor. Esse resultado estar associado as excelentes características mecânicas dos aerogéis de polímeros em comparação com aerogéis minerais, que apresentam uma alta fragilidade mecânica (Wan *et al.*, 2019; Salehi *et al.*, 2021). Finalmente, a última coluna apresenta um total de 73 artigos na *Web of Science* e 38 na *Scopus*. Após a aplicação dos critérios de exclusão descritos na seção de metodologia, o número de artigos incluídos na revisão sistemática foi reduzido para 44.

3.2 Preparação de aerogel

A produção de aerogel à base de polímero/argila é fácil, ecologicamente correto e os produtos são altamente promissores para várias áreas (Shang *et al.*, 2017). O esquema da Figura 1 mostra de forma simplificada o processo de fabricação dos aerogéis encontrados em todos os trabalhos da pesquisa. O processo é simples e pode ser dividido em três etapas principais. A primeira etapa envolve a formação de soluções sólidas, uma de argila e outra de material polimérico. As soluções são misturadas lentamente para formação de uma dispersão coloidal argila/polímero de forma homogênea e sem bolhas de ar (Liu; Medina; Berglund, 2017; Chen *et al.*, 2012; Chen; Wang; Schiraldi, 2014). A segunda etapa consiste no processo de congelamento, nesta etapa, a mistura resultante é colocada em recipientes

adequados para que não sofram interações de nenhuma natureza com a solução. Na terceira, a solução é secada e pode ser realizada através do processo supercrítico usando CO₂ e por liofilização (Ulker; Erkey, 2014). O processo de liofilização é considerado uma abordagem simples, ecologicamente aceitável e eficiente, pois é usado a água como solvente (Wei; Ching; Chuah, 2020; Zuo *et al.*, 2015). Neste processo, as amostras são colocadas em um liofilizador e submetidas a um alto vácuo para sublimar o gelo mantendo a estrutura tridimensional intacta e um alto grau de porosidade (Wang; Gawryla; Schiraldi, 2013; Wang; Schiraldi; Sánchez-Soto, 2014; Li; Chen; Chen, 2019).

Figura 1: Esquema ilustrativo do processo de preparação de aerogel.

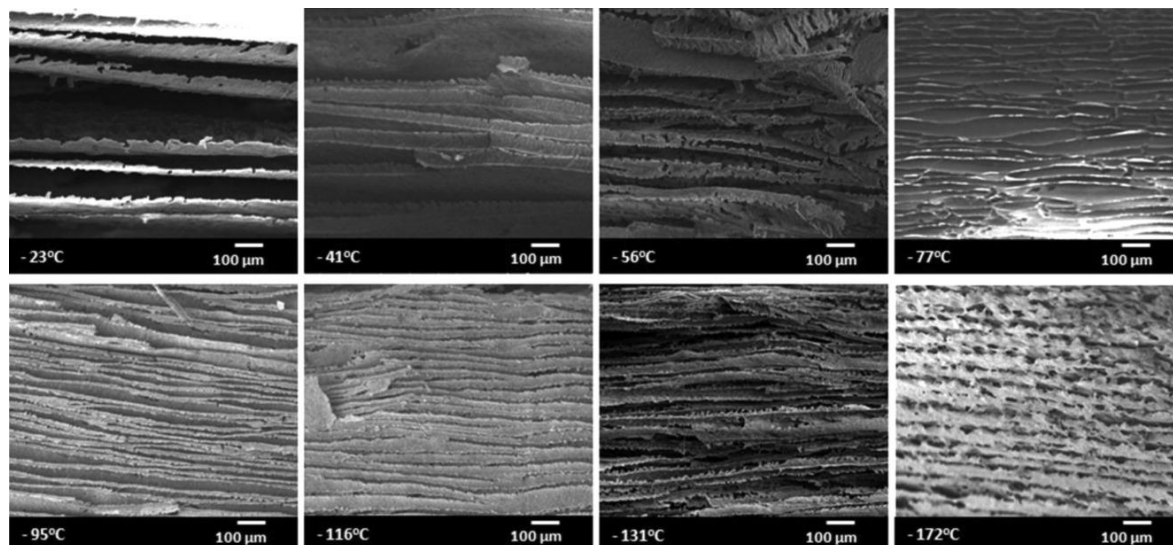


Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

3.3 Temperatura de congelamento

Segundo Wang, Sánchez-Soto e Maspoch (2013), tanto as propriedades mecânicas como as morfológicas podem estar relacionadas com o processo de gelificação dos aerogéis. Durante o congelamento, há formação de cristais de gelo que empurram partículas ou moléculas que são expelidas a partir da formação de gelo e retidas dentro de canais entre os cristais (Dewille *et al.*, 2006). Portanto, a temperatura de congelamento é um parâmetro importante para formação de aerogéis com boas propriedades mecânicas. Mohammad *et al.* (2018) mostraram que a densidade dos aerogéis de poli (amida-imida) teve um aumento gradual de 0,085 para 0,095g/cm³ à medida que a taxa de congelamento diminui de -41 para -196 °C. Wang *et al.* (2013) observaram uma melhora no módulo de compressão de aerogel de álcool polivinílico/montmorilonita de sódio variando de aproximadamente 4 para 6,5 MPa quando a temperatura de congelamento variou de -23 para -172 °C, os autores demonstraram ainda que tanto a espessura das camadas lamelares da argila quanto o espaçamento entre as camadas variam conforme a temperatura de congelamento é alterada (Figura 2).

Figura 2: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de aerogel híbrido polímero/argila em diferentes temperaturas de congelamento.

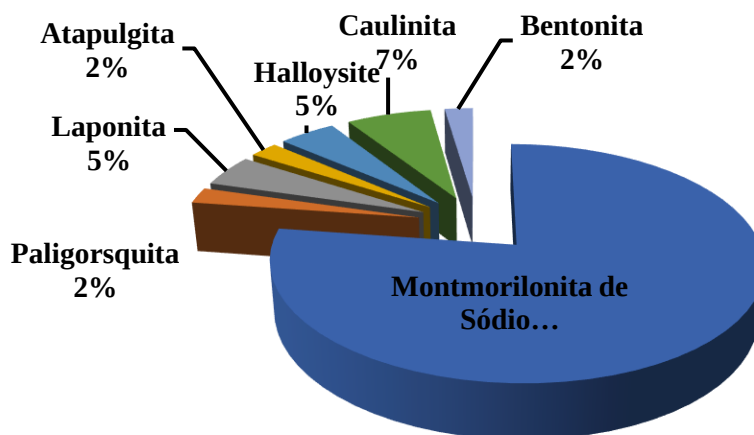


Fonte: Schiraldi *et al.* (2013).

3.4 Argilas usadas

A montmorilonita (MMT) é uma argila natural que tem sido amplamente usada em diversas aplicações tecnológicas. A MMT ganhou destaque na década de 1950, quando Mackenzie e Call a utilizaram como componente principal na produção de aerogéis, empregando o processo de liofilização para promover a sua desidratação (Call, 1953). A Figura 3 apresenta a distribuição de argilas que foram utilizadas para produção de aerogéis nos artigos da pesquisa. A MMT foi usada em 77% dos trabalhos e isso se deve a algumas propriedades como: área superficial específica que varia de 220 a 270 m²g⁻¹ (Madyan; Fan, 2017), alta capacidade de troca catiônica de 145 meq/100 g que facilita a interação com o polímero, capacidade de inchamento, alta área de superfície, baixo custo (Zeng *et al.*, 2005; Medina; Carosio; Berglund, 2019), formação de plaquetas e a presença de cátions na superfície das plaquetas que facilita a absorção de água (Medina; Carosio; Berglund, 2019; Madejová, 2003; Salehi *et al.*, 2021).

Figura 3: Distribuição de argilas utilizadas na produção de aerogel nos trabalhos da revisão.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

Além da MMT, a caulinita é uma argila bastante utilizada recentemente em pesquisas, pois apresenta propriedades semelhantes a MMT como troca catiônica na presença de água, estruturas altamente porosas, excelentes propriedades de absorção e uma facilidade de ser modificada quimicamente (Compañ *et al.*, 2022). A MMT e a caulinita são minerais argiloso naturais e abundantes compostos de folhas de aluminato de silicato com fortes ligações químicas no plano (Zhu *et al.*, 2019).

Alhwaige, Ishida e Qutubuddin (2020) observaram um dado importante em seu estudo, contrastando com outros trabalhos de referência (Madyan; Fan; Huang, 2017; Medina; Carosio; Berglund, 2019; Liao *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019). Eles notaram que a densidade dos aerogéis diminuiu levemente com o aumento do teor de argila. Segundo os autores, essa redução de densidade pode ser atribuída ao aumento da porosidade, decorrente do maior espaçamento entre as moléculas do polímero.

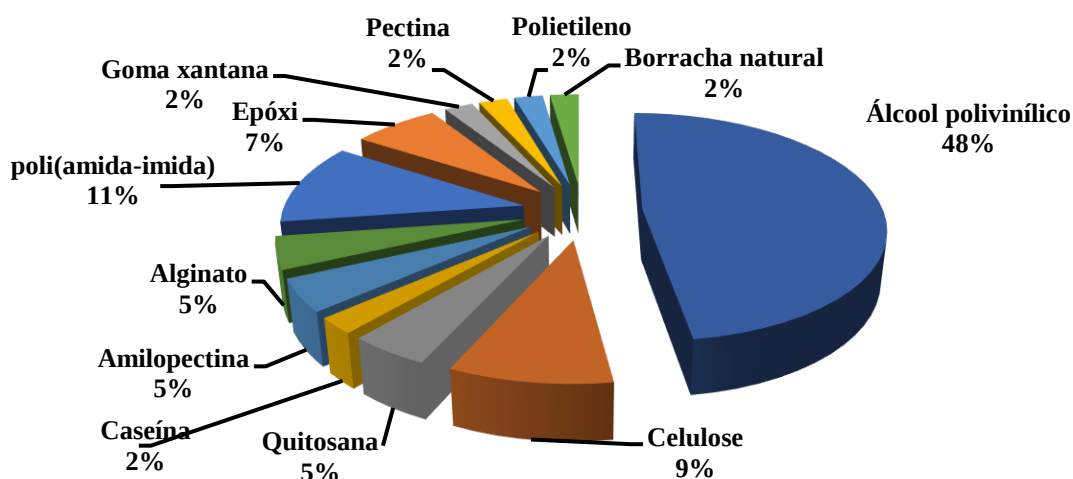
Quanto a capacidade de troca catiônica, Wang Liao *et al.* (2019) mostraram que os aerogéis Lap-CAP (feitos de amilopectina e laponita) têm módulos de compressão menores em comparação com os aerogéis MMT-CAP (feitos de amilopectina e montmorilonita), quando considerados na mesma proporção de sólidos. Isso é atribuído à menor capacidade de troca catiônica da laponita, o que resulta em interações eletrostáticas mais fracas.

3.5 Polímeros

A Figura 4 apresenta vários polímeros que têm sido objeto de estudo para produção de aerogéis compostos de polímeros/argila como o alginato (Li; Chen; Chen, 2019), poli amida-imida (Al-Biloushi *et al.*, 2018), pectina (Chen *et al.*, 2013), gelatina de base biológica (Wang *et al.*, 2017), goma xantana (Wang; Schiraldi; Sánchez-Soto, 2014), celulose (Zhou *et al.*, 2020), quitosana (Alhwaige; Ishida; Qutubuddin, 2020). Ainda na Figura 4, pode-se observar que o álcool polivinílico (APV) tem sido amplamente empregado em estudos para a fabricação de aerogéis (APV/argila), representando aproximadamente 50% dos trabalhos incluídos na revisão (Wang *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2014; Liu; Medina; Berglund, 2017; Javadi *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014; Stanly; John, 2021).

O APV é um polímero sintético, altamente cristalino, não tóxico e um bom candidato para a fabricação de aerogéis de polímero/argila, pois apresenta alta solubilidade em água e a presença de hidroxilas que facilita a interação com MMT por meio de esfoliação e ligação de hidrogênio (Shang *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Kassab *et al.*, 2020).

Figura 4: Distribuição de polímeros encontrados nos artigos do estudo.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

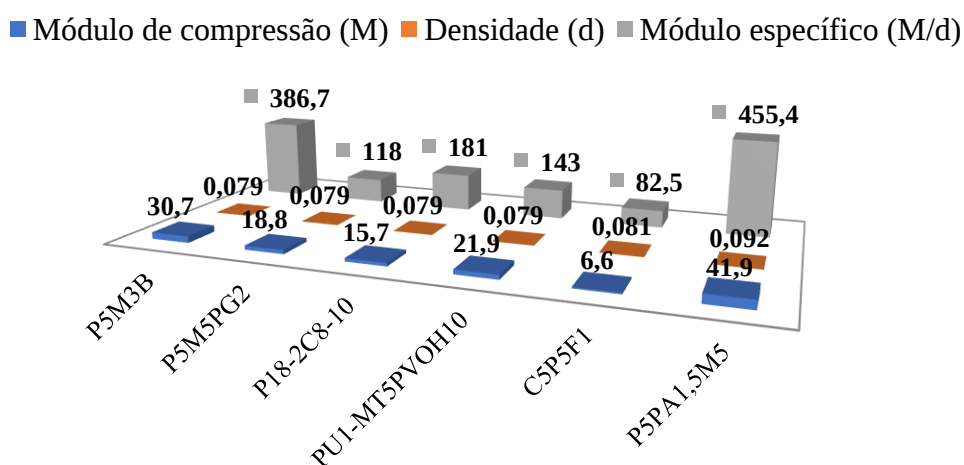
Para Yan-Wen *et al.* (2018), a baixa resistência à umidade do APV dificulta a aplicação de aerogel de argila como isolante térmico, pois de acordo com os autores, um aumento na umidade de 25 para 85% levou uma queda acentuada na resistência à compressão do aerogel de argila/APV de 11,9 para 6 kPa a 10% de deformação compressiva. Outros fatores que dificultam a aplicação do APV em aerogéis compostos de polímeros/argila é a inflamabilidade, pois apresenta um índice limitante de oxigênio (LOI) de 19,7 que de acordo com a classificação é um material combustível (Wang; Sánchez-Soto; Maspocho, 2013). Além disso, as baixas propriedades mecânicas dos aerogéis de APV não atendem a requisitos específicos para aplicação tecnológica (Chen *et al.*, 2014; Chen; Wang; Schiraldi, 2014; Wang *et al.*, 2015).

3.6 Reticulação de aerogéis de APV/MMT

A reticulação é um método bastante útil para melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade térmica dos aerogéis de polímero/argila (Liu *et al.*, 2019; Shang *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2014; Zhao; Gu; Huang, 2018). No entanto, o presente estudo mostrou algumas desvantagens próprias de agentes reticulantes químicos como: dificuldade em obtenção de uma suspensão homogênea com alta viscosidade, produção em escala, a adição de um agente químico aumenta bastante o custo de produção (Shang *et al.*, 2016; Zhao; Gu; Huang, 2018). Conforme Madyan e Fan (2017), entender o comportamento de interação entre as partículas de argila e do polímero em sistema coloidal contribui para um aprimoramento nas propriedades mecânicas sem a necessidade de um aditivo químico.

A Figura 5 apresenta alguns resultados da pesquisa de aerogéis de APV/MMT que tiveram suas propriedades mecânicas melhoradas através da adição de borax (Shang *et al.*, 2017), gelatina de porco P5M5PG2 (Wang *et al.*, 2017), radiação gama P18-2C8-10 (Chen *et al.*, 2015), espuma de poliuretano reciclado PU1-MT5PVOH10 (Viggiano *et al.*, 2015), fibras de soja C5P5F1 (Finlay; Gawryla; Schiraldi, 2015) e ácido fítico P5PA1,5M5 (Wang *et al.*, 2020). Wang *et al.* (2020) encontraram o melhor resultado através de uma reticulação química com uso do ácido fítico de base biológica.

Figura 5: Módulo de compressão (MPa), densidade (g/cm³) e módulo específico (MPa cm³/g) de aerogéis APV/MMT reticulados.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

O aerogel P5PA1,5M5 (PVA 5% em peso, ácido fítico 1,5% e MMT 5%) apresentou módulo de compressão de 41,9 MPa e módulo específico de 455,4 MPa, podendo suportar 1,1 milhão de vezes seu próprio peso com apenas uma pequena deformação. Shang *et al.* (2017) obtiveram bons resultados mecânicos através de um procedimento de reticulação por fusão, que consiste em imergir o sólido gelado diretamente em uma solução de bórax em temperatura ambiente evitando que a reticulação aconteça rapidamente, resultando em uma rede mais fina e compacta. O aerogel P5M3B (APV 5 % em peso, MMT 3% e solução de bórax) reticulado com bórax através do método de fusão apresentou uma melhoria significativa no módulo específico com 10 vezes mais forte que P5 (aerogel puro de APV com 5% em peso) e 3,7 vezes mais forte que P5M3 (aerogel com 5% em peso de APV e 3% em peso de MMT) (Shang *et al.*, 2017). Os aerogéis P5M5PG2 exibiram valores de módulo de compressão de até 12,4 MPa, quase 300% maiores que o aerogel de controle APV/MMT. Esse resultado pode ser atribuído ao alto conteúdo de grupo amino na gelatina que pode fornecer vários pontos de reticulação física para o APV através de ligação de hidrogênio.

Chen *et al.* (2015) mostraram que a radiação gama aumentam as propriedades mecânicas dos aerogéis. O melhor resultado foi obtido para o P18-2C8-10 (aerogel com 2% em peso de APV de peso molecular 146.000 – 186.000, 8% em peso de MMT e 10 kGy de radiação absorvida) onde foi usando uma baixa concentração do APV de maior peso molecular, com uma baixa dose de irradiação.

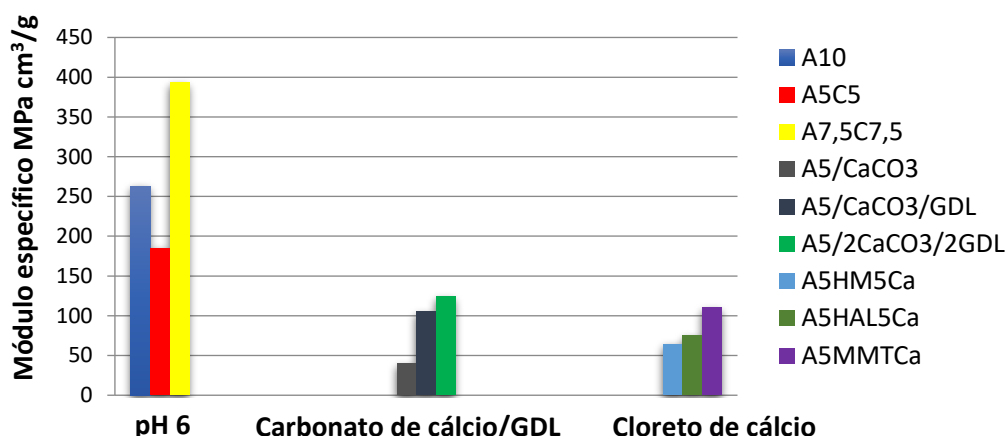
O aerogel de espuma de poliuretano (PU) reciclado, PU1-MT5PVOH (1% PU, 5% de MMT e 10% de APV) com o menor peso de PU, apresentou modulo específico de 143 MPa. Os autores explicam que o resultado se deve a forte interação do polímero pelas plaquetas de argila devido à atração eletrostática e a espuma de PU parece atuar apenas como um aditivo diluente não interagindo com a matriz polimérica (Chen *et al.*, 2016).

Katherine et al (2015), produziram aerogéis reforçados com três tipos de fibras de base biológica e mostraram que as propriedades mecânicas dos aerogéis aumentam com o comprimento da fibra, em cada caso, limitado por um comprimento crítico da fibra, além do qual as propriedades mecânicas declinam devido à má distribuição do material de enchimento. O melhor resultado foi encontrado para fibras de soja C5P5F1 (aerogel contendo 5% de argila, 5% de APV e 1% de fibra de soja).

3.7 Aerogéis de argila/alginato

O alginato é um polissacarídeo natural renovável, extraído principalmente de algas marinhas, com uma alta produção anual e tem atraído a atenção devido à várias propriedades importantes como hidrofiliabilidade, não toxicidade, biocompatibilidade e facilidade em interagir com a maioria dos íons metálicos polivalentes (Klöck *et al.*, 1997; Mi; Sung; Shyu, 2002; Xie; He, 2011; Cheng *et al.*, 2012; Madyan *et al.*, 2016; Khan; Chowdhury; Rahman, 2021). Assim, o alginato pode interagir com diversas substâncias para formar uma ampla variedade de produtos, incluindo filmes, hidrogéis e aerogéis. Os estudos conduzidos por Shang *et al.* (2016), Chen *et al.* (2012) e Li, Chen e Chen (2019) proporcionaram contribuições significativas ao campo dos aerogéis de alginato/montmorilonita (MMT) com reticulação química (Figura 6). Esses trabalhos demonstraram que a incorporação de montmorilonita aprimora substancialmente as propriedades mecânicas e térmicas dos aerogéis de alginato, resultando em materiais com maior resistência e estabilidade térmica. Ao controlar o pH dos precursores de alginato/MMT, Xin-Lei *et al.* (2019), conseguiram a reticulação do alginato aumentando o módulo específico do A7,5C7,5 (7,5% em peso de alginato e 7,5% em peso de MMT) de 232 ± 20 para 393 ± 54 MPa cm³/g, à medida que o pH diminuiu de 8 para 6.

Figura 6: Módulo específico de aerogéis reticulados de alginato/argila.



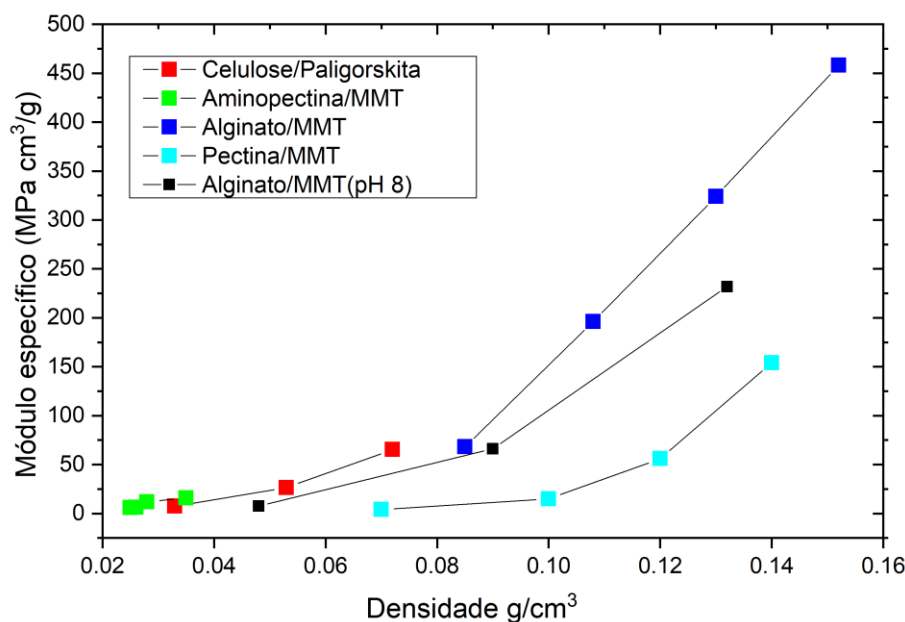
Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

Chen *et al.* (2012a) mostraram que a adição direta ou indiretamente via carbonato de cálcio/gluconolactona (CaCO_3/GDL) é um agente de reticulação eficaz para alginato. O aerogel A5/2 CaCO_3 /2GLD (5% em peso de alginato e 0,002 mol/g de CaCO_3 e gluconolactona - GDL) apresentou módulo específico de 124 MPa. Como é de se esperar, após um aumento adicional das concentrações do agente de reticulação, ocorreu uma ligeira diminuição nas propriedades mecânicas, que de acordo com os autores, à medida que a concentração de GDL aumenta, ocorre uma maior retenção de bolhas de dióxido de carbono nos aerogéis, levando a imperfeições estruturais e perda das propriedades mecânicas.

Shang *et al.* (2016) compararam o desempenho de aerogéis com adição de argilas MMT, Caulim e hidróxidos (hidróxido de magnésio-HM, hidróxido de alumínio-HAL e hidróxidos duplos em camadas-HDC). Os autores observaram que os hidróxidos incorporavam a rede de polissacarídeos, provavelmente através das ligações de hidrogênio, o que poderia ser responsável pela maior resistência do A5HAL5Ca (5% em peso de alginato e 5% em peso HAL) do que a do A5HM5Ca (5% em peso de alginato e 5% em peso de HM). O maior resultado do módulo específico apresentado pelo aerogel A5MMTCa (5% em peso de alginato e 5% em peso MMT e Ca refere-se ao processo pós-reticulação com cloreto de cálcio) deve-se a combinação da argila MMT com alginato através de ligações de hidrogênio que resulta em uma estrutura de rede contínua. Além disso, de acordo com os autores, o aerogel de alginato/MMT pós-reticulado por Ca^{2+} foi mais uniforme e seu reforço mais eficiente (Shang *et al.*, 2016).

A Figura 7 apresenta uma relação entre a densidade e o módulo específico de alguns aerogéis produzidos com celulose/palisgorskita (Zhou *et al.*, 2020), aminopectina/MMT (Liao *et al.*, 2019), alginato/MMT (Chen *et al.*, 2012), pectina/MMT (Chen *et al.*, 2013) e alginato/MMT (Li; Chen; Chen, 2019). De acordo com o gráfico, percebe-se uma linearidade na relação entre o módulo específico e a densidade do aerogel de alginato/MMT sem reticulação química. Nesse trabalho, Chen *et al.* (2012b) usaram a quantidade de polímero, em peso, na solução de congelamento de 5,0%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15% mantendo constante em 5% em peso a quantidade de MMT. Para os autores, mesmo com o aumento da densidade o aumento linear no módulo específico é atribuído a uma melhor cobertura de polímero com menos defeitos a matriz de argila, à medida que a concentração de polímero é aumentada.

Figura 7: Relação entre módulo específico e densidade de aerogéis híbridos polímero/argila.



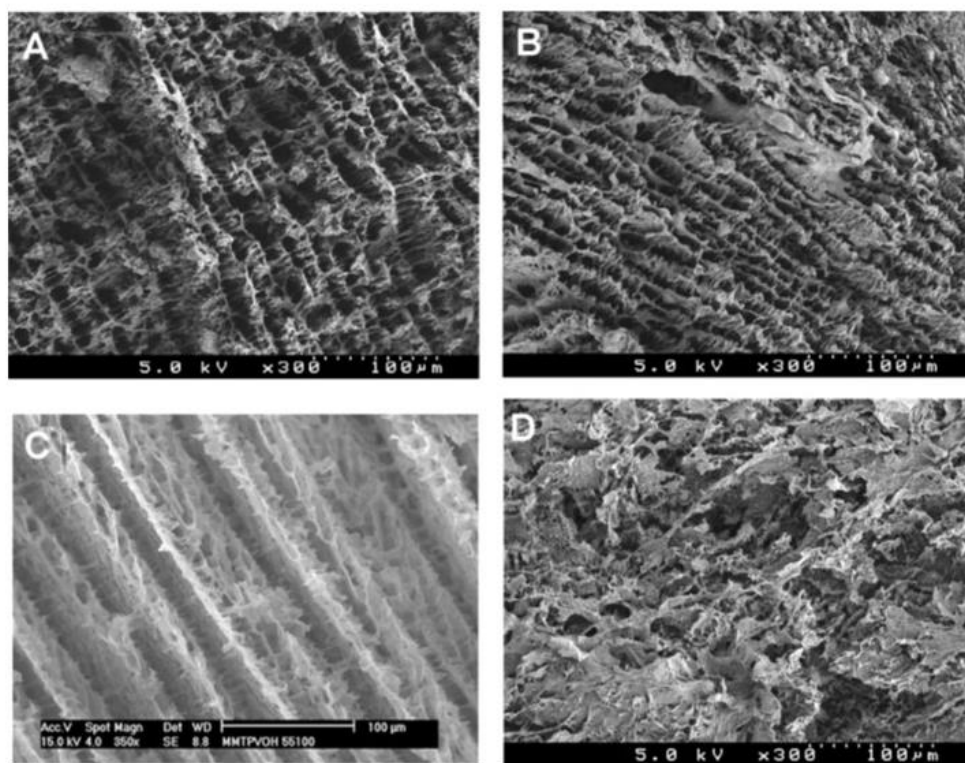
Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

3.8 Viscosidade e peso molecular

A viscosidade da suspensão polimérica antes da liofilização é uma variável importante para a formação de aerogéis mecanicamente fortes, a resistência viscosa faz com que a taxa de crescimento de cristais de gelo seja diminuída durante o congelamento e, portanto, a expansão volumétrica do aerogel é reduzida formando um maior número de ligações estruturais entre as camadas, resultando em uma estrutura tridimensional mais compacta (Nakazawa; Yamada; Fujita; Ito, 1987; Wang; Sánchez-Soto; Maspoch, 2013). Uma das formas de aumentar a viscosidade da solução é com o aumento do peso molecular do polímero (Fox; Flory, 1949; Robnson; Ross-murphy; R-morris, 1982). Portanto, aerogéis feitos com polímeros de alto peso molecular demonstram melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como um aumento notável nos módulos de compressão (Chen *et al.*, 2015). Além disso, Chen *et al.* (2015) relataram a fabricação de aerogéis de APV/argila com vários pesos moleculares, os autores usaram reticulação por irradiação gama e concluíram que os módulos mais altos podem ser obtidos usando uma baixa concentração do APV de maior peso molecular, com uma baixa dose de irradiação.

Para os autores Chen, Wang e Schiraldi (2014), a escolha do APV de 31.000 - 50.000 g/mol foi feita com base em trabalho anterior dos autores Wang, Gawryla e Schiraldi (2013), que demonstraram ser essa faixa a ideal para processamento usando o método de liofilização. Além disso, os autores compararam três tipos de argilas, conforme mostra a Figura 8, montmorilonita, haloisita, laponita e aerogel de sílica. Os melhores resultados mecânicos foram observados em aerogéis de APV/Laponita devido a formação de uma estrutura de rede irregular, que pode ser causada pelo crescimento retardado do gelo em uma solução viscosa.

Figura 8: Imagens SEM de compósitos de aerogel (A) APV/SiO₂, (B) APV/haloisita, (C) APV/MMT e (D) APV/laponita.



Fonte: Chen; Wang; Schiraldi (2014).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Compreender os parâmetros que podem impactar as características mecânicas dos aerogéis é essencial para otimizar tais propriedades em investigações futuras. De modo geral, os aerogéis híbridos de polímero/argila são materiais promissores para inúmeras aplicações devido as suas propriedades mecânicas e térmicas.

O presente estudo apresentou alguns fatores importantes que contribuem para o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas desse material. A reticulação com agente químico mostrou ser promissora, mas a produção em grande escala ainda é um problema econômico e ecológico. A reticulação por irradiação tem mostrado bons resultados, porém, requer equipamentos específicos para aplicação e proteção das pessoas da radiação de alta energia, o que é uma restrição à preparação em alta escala.

O APV, embora tenha sido objeto de estudo com muita frequência nos últimos anos, apresenta baixa resistência à umidade e alta inflamabilidade, que dificulta a aplicação de aerogel de argila como isolante térmico. A MMT e a caulinita são as duas argilas mais utilizadas em pesquisas com desenvolvimento de nanocompósitos. A pesquisa mostrou que o ajuste do pH em aerogéis de alginato/MMT pode aumentar a força da ligação entre a argila e o polímero, melhorando as propriedades mecânicas sem afetar a densidade dos aerogéis e que íons de cálcio, adicionados direta ou indiretamente é um agente de reticulação eficaz para alginato. A temperatura de congelamento também é um parâmetro

que deve ser observado, pois quanto menor e mais rápido for o congelamento dos géis, melhores propriedades podem ser encontradas. Além disso, o controle da massa molecular do polímero é um parâmetro importante na preparação de aerogéis, mas que ainda é um assunto pouco estudado.

AGRADECIMENTOS. Os autores agradecem ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI/Campus Pedro II, a Universidade Federal do Piauí - UFPI e a Universidade do Delta do Parnaíba - UFDPAr.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES. WCL, DAS: Conceituação; RCL, FMB: Metodologia, Software, Curadoria de dados, Análise formal, Redação – rascunho original, Visualização, Investigação; VGFV, ECCSF: Redação – revisão e edição. Todos os autores participaram ativamente da discussão dos resultados, revisaram e aprovaram a versão final do artigo.

CONFLITO DE INTERESSE. Os autores declaram que não têm interesse comercial ou associativo que represente um conflito de interesses em relação ao manuscrito.

APROVAÇÃO ÉTICA. Não se aplica.

REFERÊNCIAS

ALALOUL, W. S.; JOHN, V. O.; MUSARAT, M. A. Mechanical and thermal properties of interlocking bricks utilizing wasted polyethylene terephthalate. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 14, n. 1, p. 14-24, 2020. Doi: 10.1186/s40069-020-00399-9. Disponível em: <https://ijcsm.springeropen.com/articles/10.1186/s40069-020-00399-9>. Acesso em: 14 jan. 2025.

AL-BILOUSHI, M. I.; MILLIMAN, H.; GAWRYLA, M. D.; SCHIRALDI, D. A. Oil absorption performance of polymer/clay aerogel materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 1-10, 2018. Doi: 10.1002/app.45844. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.45844>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ALHWAIGE, A. A.; ISHIDA, H.; QUTUBUDDIN, S. Chitosan/polybenzoxazine/clay mixed matrix composite aerogels: preparation, physical properties, and water absorbency. **Applied Clay Science**, v. 184, 2019. Doi: 10.1016/j.clay.2019.105403. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131719304612?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ASSIMI, T. E.; LAKBITA, O.; MEZIANE, A. E.; KHOULOU, M.; DAHCHOUR, A.; BENIAZZA, R.; BOULIF, R.; RAIHANE, M.; LAHCINI, M. Sustainable coating material based on chitosan-clay composite and paraffin wax for slow-release DAP fertilizer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 492-502, 2020. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.074. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32534086/>. Acesso em: 14 jan. 2025.

BACIGALUPE, A.; EISENBERG, P.; ESCOBAR, M.; FERNÁNDEZ, M. Greener adhesives based on UF/soy protein reinforced with montmorillonite clay for wood particleboard. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 37, p. 1-10, 2020. Doi: 10.1002/app.49086. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.49086>. Acesso em: 14 jan. 2025.

BANDI, S.; SCHIRALDI, D. A. Glass transition behavior of clay aerogel/poly(vinyl alcohol) composites. **Macromolecules**, v. 39, n. 19, p. 6537-6545, 2006. Doi: 10.1021/ma0611826. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma0611826>. Acesso em: 14 jan. 2025.

BETIHA, M. A.; MAHMOUD, T.; AL-SABAGH, A. M. Effects of 4-vinylbenzyl trioctylphosphonium-bentonite containing poly(octadecylacrylate-co-1-vinyldodecanoate) pour point depressants on the cold flow characteristics of waxy crude oil. **Fuel**, v. 282, 2020. Doi: 10.1016/j.fuel.2020.118817. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120318135?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

BITINIS, N.; HERNANDEZ, M.; VERDEJO, R.; KENNY, J. M.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Recent advances in clay/polymer nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 23, n. 44, p. 5229-5236, 2011. Doi: 10.1002/adma.201101948. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201101948>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CALL, F. Preparation of dry clay-gels by freeze-drying. **Nature**, v. 172, 1953.

CHEN, H. B.; WANG, Y. Z.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; SCHIRALDI, D. Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay. **Polymer**, v. 53, n. 25, p. 5825-5831, 2012a. Doi: 10.1016/j.polymer.2012.10.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386112008853?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; CHIOU, B. S.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Biodegradable pectin/clay aerogels. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1715-1721, 2013. Doi: 10.1021/am3028603. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23406325/>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; HOLLINGER, E.; WANG, Y.; Z.; SCHIRALDI, D. A. Facile fabrication of poly(vinyl alcohol) gels and derivative aerogels. **Polymer**, v. 55, n. 1, p. 380-384, 2014. Doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.078. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386113007398?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; LIU, B.; HUANG, W.; WANG, J. S.; ZENG, G.; WU, W. H.; SCHIRALDI, D. A. Fabrication and properties of irradiation-cross-linked poly(vinyl alcohol)/clay aerogel composites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 18, p. 16227-16236, 2014. Doi: 10.1021/am504418w. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am504418w>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; ZHAO, Y.; SHEN, P.; WANG, J. S.; HUANG, W.; SCHIRALDI, D. A. Effects of molecular weight upon irradiation-cross-linked poly(vinyl alcohol)/clay aerogel properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 36, p. 20208-20214, 2015. Doi: 10.1021/acsami.5b05776. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b05776>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; SHEN, P.; CHEN, M. J.; ZHAO, H. B.; SCHIRALDI, D. A. Highly Efficient Flame Retardant Polyurethane Foam with Alginate/Clay Aerogel Coating. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 47, p. 32557-32564, 2016. Doi: 10.1021/acsami.6b11659. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b11659>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; SCHIRALDI, D. A. Flammability of Polymer/Clay Aerogel Composites: An Overview. **Polymer Reviews**, v. 59, n. 1, p. 1-24, 2019. Doi: 10.1177/0734904105046615. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734904105046615>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHEN, H. B.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Preparation and flammability of poly(vinyl alcohol)

composite aerogels. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6790-6796, 2014. Doi: 10.1021/am500583x. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am500583x>. Acesso em: 14 jan. 2025.

CHENG, Y.; LU, L.; ZHANG, W.; SHI, J.; CAO, Y. Reinforced low density alginate-based aerogels: Preparation, hydrophobic modification and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1093-1099, 2012. Doi: 10.1016/j.carbpol.2012.01.075. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861712000951?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

COMPAN, V.; ANDRIO, A.; ESCORIHUELA, J.; VELASCO, J.; PORRAS-VAZQUEZ, A.; GAMEZ-PEREZ, J. Electric Conductivity study of porous polyvinyl alcohol/graphene/clay aerogels: effect of compression. **ACS Omega**, v. 7, n. 42, p. 37954-37963, 2022. Doi: 10.1021/acsomega.2c05123. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c05123>. Acesso em: 14 jan. 2025.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; NALLA, R. K.; TOMSIA, A. P. Freezing as a path to build complex composites. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 515-518, 2006. Doi: 10.1126/science.1120937. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1120937>. Acesso em: 14 jan. 2025.

FINLAY, K. A.; GAWRYLA, M. D.; SCHIRALDI, D. A. Effects of fiber reinforcement on clay aerogel composites. **Materials**, v. 8, n. 8, p. 5440-5451, 2015. Doi: 10.3390/ma8085258. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/8/8/5258>. Acesso em: 14 jan. 2025.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for polyisobutylene. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 197-212, 1949. Doi: 10.1021/j150467a001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150467a001>. Acesso em: 14 jan. 2025.

GUPTA, P.; VERMA, C.; MAJI, P. K. Flame retardant and thermally insulating clay based aerogel facilitated by cellulose nanofibers. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 152, 2019. Doi: 10.1016/j.supflu.2019.05.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844618308751?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

IFTIKHAR, S.; RASHID, K.; UL HAQ, E.; ZAFAR, I.; ALQAHTANI, F. K.; IQBAL KHAN, M. Synthesis and characterization of sustainable geopolymers green clay bricks: An alternative to burnt clay brick. **Construction and Building Materials**, v. 259, 2020. Doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119659. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820316640?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

JAVADI, A.; ZHENG, Q.; PAYEN, F.; JAVADI, A.; ALTIN, Y.; CAI, Z.; SABO, R.; GONG, S. Polyvinyl alcohol-cellulose nanofibrils-graphene oxide hybrid organic aerogels. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 5969-5975, 2013. Doi: 10.1021/am400171y. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am400171y>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KASSAB, Z.; ABDELLAOUI, Y.; SALIM, M. H.; BOUHFID, R.; QAIS, A. EL K.; EL ACHABY, M. Micro- and nano-celluloses derived from hemp stalks and their effect as polymer reinforcing materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, 2020. Doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116506. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861720306809?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KHAN, M. N.; CHOWDHURY, M.; RAHMAN, M. M. Biobased amphoteric aerogel derived from amine-modified clay-enriched chitosan/alginate for adsorption of organic dyes and chromium (VI) ions from aqueous solution. **Materials Today Sustainability**, v. 13, 2021. Doi: 10.1016/j.mtsust.2021.100077. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S258923472100018X?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KIM, Y. H.; YANG, X.; SHI, L.; LANHAM, S.; A.; HILBORN, J.; OREFFO, R. O.C.; OSSIPOV, D.; DAWSON, J. I. Bisphosphonate nanoclay edge-site interactions facilitate hydrogel self-assembly and sustained growth factor localization. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 2020. Doi: 10.1038/s41467-020-15152-9. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15152-9>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. **Nature**, p. 127-741, 1931. Doi: 10.1038/127741a0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/127741a0>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KLÖCK, G.; PFEFFERMANN, A.; RYSER, C.; GRÖHN, P.; KUTTLER, B.; HAHN, H. J.; ZIMMERMANN, U. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. **Biomaterials**, v. 18, n. 10, p. 707-713, 1997. Doi: 10.1016/S0142-9612(96)00204-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961296002049?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LI, D.; TIAN, X.; WANG, Z.; GUAN, Z.; LI, X.; QIAO, H.; KE, H.; LUO, L.; WEI, Q. Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123-127, 2019.

LI, X.; YANG, Z.; LI, K.; ZHAO, S.; FEI, Z.; ZHANG, Z. A flexible silica aerogel with good thermal and acoustic insulation prepared via water solvent system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 92, n. 3, p. 652-661, 2019. Doi: 10.1007/s10971-019-05107-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-019-05107-y>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LI, X.; Chen, M.; Chen, H. Facile fabrication of mechanically-strong and flame retardant alginate/clay aerogels. **Composites Part B**, 2019. Doi: 10.1016/j.compositesb.2018.11.055. Disponível em: <https://colab.ws/articles/10.1016%2Fj.compositesb.2018.11.055>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIANG, W.; WANG, R.; WANG, C.; JIA, J.; SUN, H.; ZHANG, J.; YANG, Y. Facile preparation of attapulgite-based aerogels with excellent flame retardancy and better thermal insulation properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47849, p. 1-10, 2019. Doi: 10.1002/app.47849. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.47849>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIAO, W.; WANG, G.; LIU, Z.; XU, S.; WANG, Z. Rheological premonitory of nanoclay morphology on the mechanical characteristics of composite aerogels. **Composites Part B: Engineering**, v. 173, 2019. Doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.100. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836819305001?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIU, A.; MEDINA, L.; BERGLUND, L. A. High-strength nanocomposite aerogels of ternary composition: Poly(vinyl alcohol), clay, and cellulose nanofibrils. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 7, p.

6453-6461, 2017. Doi: 10.1021/acsami.6b15561. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b15561>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIU, H.; LI, S.; LI, H.; HE, X.; LI, J.; LI, Y. Facile preparation of HNT/PVOH aerogels and the construction of PVOH-assisted HNT three-dimensional network. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 91, n. 3, p. 496-504, 2019. Doi: 10.1007/s10971-019-05064-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-019-05064-6#article-info>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIU, H.; HE, H.; HUANG, B. Cellulose nanocrystals-organic montmorillonite nanohybrid material by electrostatic self-assembly. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 1-13, 2020. Doi: 10.1002/app.49263. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.49263>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIU, P. Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1-2, p. 64-76, 2007. Doi: 10.1016/j.clay.2007.01.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131707000075?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003. Doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924203102000656?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MADYAN, O. A.; FAN, M.; FEO, L.; HUI, D. Physical properties of clay aerogel composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 102, p. 29-37, 2016. Doi: 10.1016/j.compositesb.2016.06.057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836816308952>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MADYAN, O. A.; FAN, M. Temperature induced nature and behaviour of clay-PVA colloidal suspension and its aerogel composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 495-502, 2017. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.041. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775717306039?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MADYAN, O. A.; FAN, M.; HUANG, Z. Functional clay aerogel composites through hydrophobic modification and architecture of layered clays. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 64-71, 2017. Doi: 10.1016/j.clay.2017.01.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131717300224?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MEDINA, L.; CAROSIO, F.; BERGLUND, L. A. Recyclable nanocomposite foams of Poly(vinyl alcohol), clay and cellulose nanofibrils – Mechanical properties and flame retardancy. **Composites Science and Technology**, v. 182, 2019. Doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107762. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353819312916?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

MI, F. L.; SUNG, H. W.; SHYU, S. S. Drug release from chitosan-alginate complex beads reinforced by a naturally occurring cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, n. 1, p. 61-72, 2002. Doi: 10.1016/S0144-8617(01)00212-0. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861701002120?via%3Dihub>. Acesso em:

14 jan. 2025.

MOJA, T. N.; BUNEKAR, N.; MISHRA, S. B.; TSAI, T. Y.; HWANG, S. S.; MISHRA, A. K. Melt processing of polypropylene-grafted-maleic anhydride/Chitosan polymer blend functionalized with montmorillonite for the removal of lead ions from aqueous solutions. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-14, 2020. Doi: 10.1038/s41598-019-57079-2. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-57079-2>. Acesso em: 14 jan. 2025.

NAKAZAWA, H. ; YAMADA, T. ; FUJITA, T. ; ITO, Y. Texture control of clay-aerogel through the crystallization process of ice. **Clay Science**, v. 276, p. 269-276, 1987.

PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243-4265, 2002. Doi: 10.1002/chin.200304237. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.200304237>. Acesso em: 14 jan. 2025.

PRÖBSTLE, H.; WIENER, M.; FRICKE, J. Carbon aerogels for electrochemical double layer capacitors. **Journal of Porous Materials**, v. 10, n. 4, p. 213-222, 2003. Doi: 10.1023/B:JOPO.0000011381.74052.77. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:JOPO.0000011381.74052.77>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ROBRNSON, G. E. Y.; ROSS-MURPHY, S. B.; R-MORRIS, E. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, v. 107, p. 17-32, 1982. Doi: 10.1016/S0008-6215(00)80772-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008621500807727?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

SALEHI, M. H.; GOLBATEN-MOFRAD, H.; JAFARI, S. H.; GOODARZI, V.; ENTEZARI, M.; HASHEMI, M.; ZAMANLUI, S. Electrically conductive biocompatible composite aerogel based on nanofibrillated template of bacterial cellulose/polyaniline/nano-clay. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 173, p. 467-480, 2021. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.121. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813021001525>. Acesso em: 14 jan. 2025.

SHANG, K.; LIAO, W.; WANG, J.; WANG, Y. T.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Nonflammable Alginate Nanocomposite Aerogels Prepared by a Simple Freeze-Drying and Post-Cross-Linking Method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 1, p. 643-650, 2016. Doi: 10.1021/acsami.5b09768. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b09768>. Acesso em: 14 jan. 2025.

SHANG, K.; YE, D.; KANG, A. H.; WANG, Y. T.; LIAO, W.; XU, S.; WANG, Y. Z. Robust and fire retardant borate-crosslinked poly (vinyl alcohol)/montmorillonite aerogel via melt-crosslink. **Polymer**, v. 131, p. 111-119, 2017. Doi: 10.1016/j.polymer.2017.07.022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003238611730681X?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

STANLY, S.; JOHN, H. Uncarbonized crosslinked PVA-modified MMT/reduced graphene hybrid aerogel for efficient carbon dioxide adsorption at low pressure. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 8, 2021. Doi: 10.1007/s10965-021-02614-x. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-021-02614-x>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ULKER, Z.; ERKEY, C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems. **Journal of**

Controlled Release, v. 177, n. 1, p. 51-63, 2014. Doi: 10.1016/j.jconrel.2013.12.033. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168365913009759?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

VIGGIANO, R. P.; BALL, E. E.; PARK, R. E. HAIDER, K. W.; SCHIRALDI, D. A. Incorporation of postconsumer polyurethane foam into a polymer/clay aerogel matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 39, p. 1-8, 2015. Doi: 10.1002/app.42586. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42586>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WAN, C.; JIAO, Y.; WEI, S.; ZHANG, L.; WU, Y.; LI, J. Functional nanocomposites from sustainable regenerated cellulose aerogels: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 459–475, 2019. Doi: 10.1016/j.cej.2018.11.115. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718323490?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, H.; CAO, M.; ZHAO, H. B.; LIU, J. X.; GENG, C. Z.; WANG, Y. Z. Double-cross-linked aerogels towards ultrahigh mechanical properties and thermal insulation at extreme environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, 2020. Doi: 10.1016/j.cej.2020.125698. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589472031826X?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; MASPOCH, M. L. Polymer/clay aerogel composites with flame retardant agents: Mechanical, thermal and fire behavior. **Materials and Design**, v. 52, p. 609-614, 2013. Doi: 10.1016/j.matdes.2013.05.096. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0261306913005281?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, L.; SCHIRALDI, D. A.; SÁNCHEZ-SOTO, M. Foamlike xanthan gum/clay aerogel composites and tailoring properties by blending with agar. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 18, p. 7680-7687, 2014. Doi: 10.1021/ie500490n. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie500490n>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, Y. **Processing, structure and properties in layered films and clay aerogel composites**, 2012. Disponível em: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=case1332268511. Acesso em: 3 ago. 2020.

WANG, Y.; GAWRYLA, M. D.; SCHIRALDI, D. A. Effects of freezing conditions on the morphology and mechanical properties of clay and polymer/clay aerogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 3, p. 1637-1641, 2013. Doi: 10.1002/app.39143. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.39143>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, Y. T.; LIAO, S. F.; SHANG, K.; CHEN, M. J.; HUANG, J. Q.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Efficient approach to improving the flame retardancy of poly(vinyl alcohol)/clay aerogels: Incorporating piperazine-modified ammonium polyphosphate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 3, p. 1780-1786, 2015. Doi: 10.1021/am507409d. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am507409d>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WANG, Y. T.; ZHAO, H. B.; DEGRACIA, K.; HAN, L. X.; SUN, H.; SUN, M.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Green Approach to Improving the Strength and Flame Retardancy of Poly(vinyl alcohol)/Clay Aerogels: Incorporating Biobased Gelatin. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 48, p.

42258-42265, 2017. Doi: 10.1021/acsami.7b14958. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b14958>. Acesso em: 14 jan. 2025.

WEI, S.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, 2020. Doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115744. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861719314122?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

YANG, J.; XIE, Y.; HE, W. Research progress on chemical modification of alginate : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 33-39, 2011. Doi: 10.1016/j.carbpol.2010.11.048. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486171000946X?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

YE, D.; WANG, T.; LIAO, W.; WANG, H.; ZHAO, H.; WANG, Y.; XU, S.; WANG, Y. Ultrahigh-temperature insulating and fire-resistant aerogels from cationic amylopectin and clay via a facile route. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 11582-11592, 2019. Doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01487. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b01487>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1574-1592, 2005. Doi: 10.1166/jnn.2005.411. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16245517/>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZHAO, Y. W.; GU, Y. Z.; HUANG, P. Evaluation of crosslinking and surface coating on the moisture resistance of freeze-dried clay aerogel. **Polymer Composites**, v. 39, n. 10, p. 3810-3816, 2018. Doi: 10.1002/pc.24411. Disponível em: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.24411>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZHOU, X.; JIN, H.; XU, T.; WANG, J.; ZHU, Y.; DING, S.; HU, T.; YUN, S.; CHEN, J. Excellent flame retardant and thermal insulated palygorskite/wood fiber composite aerogels with improved mechanical properties. **Applied Clay Science**, v. 184, 2020. Doi: 10.1016/j.clay.2019.105402. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131719304600?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZHU, T. T.; ZHOU, C. H.; KABWE, F. B.; WU, Q. Q.; LI, C. S.; ZHANG, J. R. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 48-66, 2019. Doi: 10.1016/j.clay.2018.12.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131718305088?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZU, G.; SHEN, J.; ZOU, L.; WANG, W.; LIAN, Y.; ZHANG, Z.; DU, A. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 23, p. 4757- 4764, 2013. Doi: 10.1021/cm402900y. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm402900y>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZU, G.; SHEN, J.; WANG, W.; ZOU, L.; LIAN, Y.; ZHANG, Z.; LIU, B.; ZHANG, F. Robust, highly thermally stable, core-shell nanostructured metal oxide aerogels as high-temperature thermal superinsulators, adsorbents, and catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 19, p. 5761-5772, 2014.

Doi: 10.1021/cm502886t. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm502886t>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ZUO, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; MIAO, Y. E.; FAN, W.; LIU, T. Polymer/carbon-based hybrid aerogels: Preparation, properties and applications. **Materials**. v. 8, p. 6806-6848, 2015. Doi: 10.3390/ma8105343. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/8/10/5343>. Acesso em: 14 jan. 2025.