

**Preparación y caracterización de aerogeles de sílice por
secado supercrítico directo y asistido por dióxido de
carbono**



Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Procesos de Fabricación

Trabajo Fin de Máster
José Luis González Moral

Director: Jesús Carmelo Echeverría Morrás

Pamplona, 14 de Septiembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría sido posible sin la grandísima ayuda prestada por Jesús Echeverría, que puso a mi disposición todos los medios materiales existentes en el laboratorio y los que fue necesario adquirir. Mi agradecimiento también al resto de gente que trabaja en los laboratorios del departamento de química aplicada, por su disposición a echarme una mano en cualquier momento, Paula, Virginia, Alfonso...

No puedo más que apreciar y agradecer la comprensión de Erica que me ha prestado el tiempo necesario para acabar este trabajo y el master.

Jimena, Tristán, papá os debe muchas horas...

Gracias a todos.

“If you think too much about a project before doing it, you could always find faults with it and too much discussion just creates delays [...] try your ideas before you have time to think about the difficulties that might arise”

Kozo Ohson

General Manager Tape Recorder Business Division, Sony

“Padre” del Walkman.

RESUMEN

Los aerogeles constituyen una familia de materiales con una combinación de propiedades única, como una bajísima densidad o una conductividad térmica entre las más bajas conocidas, que resultan de gran interés para ciertas aplicaciones tecnológicas. El proceso de secado de los geles constituye la etapa crítica en la preparación de los aerogeles, ya que de esta dependerán bastantes de sus propiedades, como su densidad, o características texturales como la superficie específica o la distribución de su porosidad. Determinar los parámetros que controlan este proceso resulta fundamental de cara al desarrollo de sus aplicaciones. Para este trabajo se han sintetizado geles de sílice por hidrólisis de TEOS en medio ácido y se han comparado las propiedades y características texturales de los aerogeles de sílice preparados por varios procedimientos de secado. Estos incluyen los procedimientos de secado directo en condiciones supercríticas, secado asistido con dióxido de carbono en condiciones supercríticas y secado en condiciones ambientales. También se ha investigado la influencia del disolvente o de las condiciones de maduración del gel en estas propiedades. Para abordar el secado con dióxido de carbono se modificó la distribución del sistema de gases a la entrada y la salida del reactor de forma que se mejorara la eficiencia del contacto entre disolvente y dióxido de carbono. La caracterización de los aerogeles se han empleado las técnicas de picnometría en helio y en agua, adsorción de nitrógeno a 77 K y espectroscopía infrarroja. De este trabajo se han obtenido aerogeles a partir de geles preparados en etanol por secado directo en condiciones supercríticas, obteniéndose estructuras monolíticas con algunas grietas internas. Estas muestras presentan una textura mesoporosa y superficie hidrofóbica. Estos mismos geles, intercambiado el disolvente por acetona, se han secado en condiciones con dióxido de carbono obteniéndose muestras también mesoporosas con superficies específicas similares pero cuya superficie es hidrófila.

PALABRAS CLAVE

Aerogel, sílice, secado supercrítico, características texturales

ABSTRACT

Aerogels form a family of materials with a unique combination of properties, such as very low density or one of lowest known thermal conductivities, of great interest for some technological uses. The drying of precursor gels is the critical step in the preparation of aerogels, as it will influence properties like density, or its textural characteristics such as the specific surface or the pore distribution. Finding the parameters that control this process is critical for the development of aerogels applications. This work involves the synthesis of silica gels by acid hydrolysis of TEOS and the comparison of properties of aerogels prepared by drying these gels with different procedures, such as direct drying in supercritical conditions, carbon dioxide assisted drying in supercritical conditions, and ambient drying. The influence of the solvent in the drying process or the ageing conditions have been also investigated. The reactor used was modified for using carbon dioxide as solvent for supercritical drying, this required changes in the gas inlet and outlet from reactor. Characterization techniques of aerogels include, helium and water pycnometry, nitrogen adsorption at 77 K and FTIR spectroscopy. Aerogels from direct drying under supercritical conditions were monolithic with some internal cracks. These samples have mesoporous texture and hydrophobic surface. Aerogels prepared, after ethanol exchange by ketone, and dried under supercritical conditions using carbon dioxide as auxiliary solvent have similar specific areas and mesoporous textures also, but a hydrophilic surface.

KEYWORDS

Aerogel, silica, supercritical drying, textural properties

ÍNDICE

ÍNDICE.....	xi
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 HISTORIA.....	2
1.2 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE GELES	5
1.2.1 Preparación de geles	6
1.2.2 Obtención de alcogeles por hidrólisis de alcóxidos.....	8
1.2.3 Maduración de geles	13
1.3 PROCESOS DE SECADO PARA LA OBTENCIÓN DE AEROGELAS	16
1.3.1 Secado en condiciones supercríticas.....	18
1.3.2 Secado en condiciones ambientales.....	21
1.4 PROPIEDADES Y APLICACIONES.....	23
1.4.1 Propiedades mecánicas	24
1.4.2 Aislamiento térmico	25
1.4.3 Propiedades acústicas	32
1.4.4 Detectores de partículas en física de altas energías.....	33
1.4.5 Soporte de catalizadores	36
1.4.6 Aerogeles como medio de filtración.....	37
1.4.7 Otras aplicaciones.....	38
2 OBJETIVO DEL PROYECTO	41
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
3.1 MATERIALES	43
3.2 EQUIPOS.....	43
3.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y SECADO DE GELES	46
3.3.1 Procedimiento de preparación de los geles.....	46
3.3.2 Procedimiento de preparación de aerogeles por secado directo	49
3.3.3 Procedimiento de preparación de aerogeles por secado con CO ₂	50
3.3.4 Procedimiento de preparación de xerogeles por secado en condiciones ambientales.	51
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	51

3.4.1	Isoterma de adsorción de nitrógeno.....	51
3.4.2	Picnometría en helio y en agua.....	52
3.4.3	Espectroscopía de infrarrojos FTIR.....	52
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1	PREPARACIÓN DE AEROGELAS POR SECADO SUPERCRÍTICO DIRECTO.....	53
4.1.1	Densidades estructural y aparente	55
4.1.2	Textura porosa	56
4.1.3	Espectroscopía FTIR	58
4.2	PREPARACIÓN DE AEROGELAS POR SECADO SUPERCRÍTICO ASISTIDO CON DIÓXIDO DE CARBONO	59
4.2.1	Densidades estructural y aparente	64
4.2.2	Textura porosa	65
4.2.3	Espectroscopía FTIR	66
4.3	XEROGELAS PREPARADOS POR SECADO EN CONDICIONES AMBIENTALES	67
4.3.1	Densidades estructural y aparente	68
4.3.2	Textura porosa	69
4.3.3	Espectroscopía FTIR	70
4.4	INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE SECADO Y EL DISOLVENTE EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS AEROGELAS.....	71
5	CONCLUSIONES.....	77
6	FUTURAS INVESTIGACIONES	79
7	REFERENCIAS	81
	APÉNDICE A. LISTADO DE FIGURAS E IMÁGENES.....	87
	APÉNDICE B. LISTADO DE TABLAS.....	91

1 INTRODUCCIÓN

Los aerogeles constituyen una familia de materiales porosos que conserva la estructura y el volumen del gel de partida del que se obtienen cuando se elimina el disolvente en condiciones supercríticas. Los aerogeles son los sólidos conocidos de menor peso específico, además, son materiales transparentes que tienen índices de refracción próximos a los del aire, una conductividad térmica muy baja y una constante dieléctrica característica de materiales aislantes.

Aunque los aerogeles más habituales son los de sílice, este tipo de estructuras se pueden preparar a partir de óxidos metálicos como los de aluminio, magnesio, titanio, cromo, zirconio o plata; también es posible preparar aerogeles de polímeros orgánicos, como los de resorcinol-formaldehído, melamina-formaldehído, resinas fenólicas o siloxanos; e incluso se preparan aerogeles de carbono por calcinación de aerogeles orgánicos.

La variedad de los precursores y la versatilidad del proceso sol-gel han permitido el desarrollo de una gran variedad de estos materiales con aplicaciones como aislantes térmicos y acústicos, detectores en física de altas energías, en baterías y supercondensadores, soporte de catalizadores o materiales electroluminiscentes, entre otras. Sin embargo, su empleo no ha alcanzado un punto de consumo masivo en aplicaciones generalistas debido al elevado precio de los materiales de partida y de los equipos necesarios para el secado supercrítico. Los precursores más empleados para la preparación de aerogeles inorgánicos son compuestos organometálicos del metal correspondiente, que facilitan la obtención del gel en un disolvente orgánico, pero son relativamente caros. El secado de los geles sin que se produzca su colapso requiere, generalmente, condiciones de extracción del disolvente supercríticas, las cuales requieren presiones y temperaturas bastante elevadas, lo que encarece los equipos de obtención y el proceso.

El objetivo que se pretende alcanzar en este proyecto de fin de master es la preparación de aerogeles de sílice por los procedimientos de secado supercrítico directo y asistido con dióxido de carbono como disolvente auxiliar a partir de alcogeles. Además, se investigará el efecto de diversas alternativas en la preparación de los geles y su efecto en la estructura porosa del material.

Para la preparación de los alcogeles de partida se empleará tetraetoxilsilano (TEOS), que por un proceso de hidrólisis y condensación produce de forma rápida y directa un sol de sílice, a partir del cual se puede obtener el alcogel. Esta es una de las rutas más directas y mejor conocida para la obtención de alcogeles. Estos alcogeles se pueden secar

directamente o modificar por varios procedimientos, como el cambio del alcohol por otro disolvente, más favorable para el proceso de secado.

La extracción del disolvente para la obtención del aerogel se realizará en un reactor por dos procedimientos. En el primer procedimiento, de extracción directa, se requiere alcanzar en el reactor las condiciones supercríticas del disolvente, las cuales se mantienen un tiempo prefijado antes de facilitar la salida del disolvente para volver a las condiciones de presión y temperatura atmosféricas. En el segundo procedimiento se circula por el reactor dióxido de carbono líquido, que disuelve el disolvente y lo sustituye en la red del gel. Una vez completada la sustitución se extrae el dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Estos dos procedimientos requieren condiciones diferentes de presión y temperatura y dan lugar a aerogeles con características bien diferenciadas, como aerogeles hidrofóbicos en el secado directo con etanol, e hidrofílicos con secado asistido con dióxido de carbono. Estos dos procedimientos permitirán, por tanto, no sólo controlar la textura porosa del material, si no su química superficial, lo cual puede ser de utilidad en diversas aplicaciones.

Las propiedades texturales de los aerogeles obtenidos se caracterizarán por picnometría, en helio y en agua, para obtener las densidades estructurales y aparente; mediante isothermas de adsorción de gases, para determinar la superficie específica y la textura porosa; y la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, para conocer la estructura química del material. Para determinar las características de los aerogeles como soporte de catalizadores se incorporará imidazol a la estructura de forma que pueda servir como punto de anclaje a partículas de catalizador.

1.1 HISTORIA

La primera referencia a la preparación de aerogeles se puede encontrar en el año 1932, en un artículo de Kistler [1] en el que describe el proceso obtención de varios tipos de aerogeles, preparados con el objetivo de demostrar la continuidad de la red que se forma en los geles y que esta red es independiente del disolvente. El proceso empleado para la obtención de estos aerogeles consistió en la preparación de un gel en agua y la posterior sustitución de esta por un disolvente con menores constantes críticas para facilitar su secado, este proceso se repetía hasta obtener el gel en el disolvente deseado. El proceso requiere que cada disolvente sea completamente soluble en el que le precede y el que le sigue, como ejemplo el autor cita la secuencia, agua, etanol, éter. Como última etapa para eliminar el disolvente, el gel se introducía en un reactor con disolvente adicional y se elevaba la temperatura al tiempo que se mantenía la presión por encima de la presión de vapor del disolvente, de forma que no se producía evaporación. Una vez alcanzadas las condiciones críticas del disolvente se permitía su salida del reactor, de forma que se

secaba el gel sin que se produjera un colapso en su estructura con pérdida de volumen. Por este procedimiento el autor declaró haber obtenido aerogeles inorgánicos de sílica, alúmina, tartrato de níquel y óxido de wolframio, e incluso varios de carácter orgánico como los de gelatina, agar, nitrocelulosa o albumina de huevo. Los detalles del proceso se describen con mayor detalle en un artículo posterior [2] y fueron objeto de varias patentes [3] [4].

La principal limitación de este procedimiento es la etapa de cambio de disolvente, un proceso tedioso en el que el gel se trata con el nuevo disolvente de forma repetida hasta que se sustituye totalmente el primer disolvente, y que puede llegar a requerir varias semanas. Este proceso resulta inevitable ya que el agua en condiciones supercríticas es extraordinariamente reactiva y disuelve los compuestos que forman la estructura de los geles, de forma que lo único que se obtiene del proceso de secado es un polvo fino, resultado de la precipitación del material que forma el gel tras la eliminación del agua.

A pesar de las dificultades que presentaba el proceso, la compañía Monsanto inició hacia 1950 la producción comercial de aerogeles de sílice, con el nombre comercial de Santocel [5]. El gel de partida se preparaba a partir de silicato de sodio tratándolo con ácido sulfúrico, a continuación, se lavaba para eliminar el sulfato de sodio y se trataba con alcohol a contracorriente para sustituir la mayor parte del agua, quedando así el gel listo para el secado en condiciones supercríticas. El polvo de aerogel de sílica obtenido se publicitaba para aplicaciones de aislamiento térmico o control de la tixotropía de pinturas, tintas y pastas, siendo esta la aplicación más relevante por consumo. Con el desarrollo de otras formas de sílice su consumo se fue reduciendo, posiblemente a causa de su elevado precio, hasta que se canceló la producción hacia 1970 [6].

Durante este periodo de tiempo los aerogeles apenas si fueron investigados, como lo demuestra un análisis de las publicaciones en las que se citan entre los años 1950 a 1970, y que apenas alcanzan uno o dos artículos por año, como se puede ver en la figura 1.1.1, y que muestra que habían quedado relegados a una situación poco menos que de curiosidad de laboratorio.

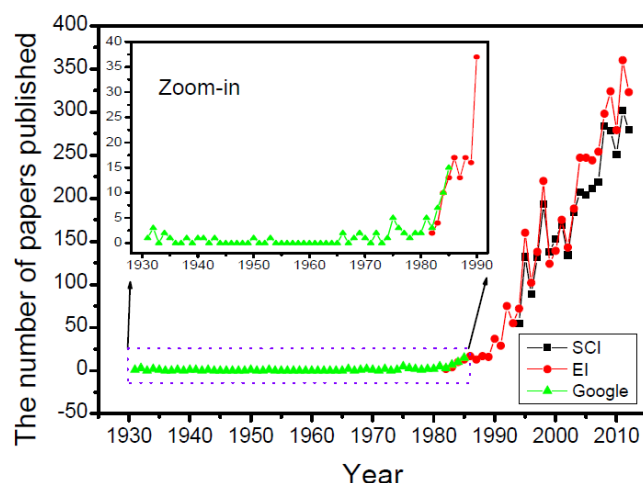


Figura 1.1.1. Número de publicaciones sobre aerogeles en los registros de SCI (Science Citation Index), EI (Engineering Index) y Google Scholar. Tomado de [7]

En 1968 la situación empieza a cambiar cuando el grupo de Stanislas Teichner en la universidad Claude Bernard de Lyon propone un método basado en la hidrólisis del Tetrametoxisilano (TMOS) y posterior condensación para la preparación del gel de sílice de partida, Ecuaciones [1] y [2].



Procesos de hidrólisis del TMOS, ecuación [1], y posterior condensación, ecuación [2]

Con este método se obtiene el gel directamente en metanol [7], lo que elimina la etapa de cambio de disolvente, acortando enormemente el proceso de obtención del aerogel.

El origen de este procedimiento se encuentra en uno de los colaboradores de Teichner, al que encargó la preparación de un gran número de aerogeles para su tesis doctoral y que al calcular el tiempo necesario para su preparación sufrió una crisis nerviosa [8]. Tras recuperarse de esta crisis dirigió su esfuerzo a como recortar el tiempo necesario para la obtención del gel de partida, desarrollando el procedimiento de hidrólisis de alcoxisilanos usado en estos momentos.

Tras la aparición de este artículo, el interés por los aerogeles se renovó al reducirse el esfuerzo necesario para su preparación. Nuevos grupos abordaron su obtención para la producción de detectores de Cerenkov para física de altas energías, [9], [10], [11]. A partir de ahí se investigó su empleo en catálisis [12], el estudio de su preparación [13], su caracterización estructural [14] y de algunas de sus propiedades [15]. Este esfuerzo en la

investigación dio frutos con el desarrollo de procesos que permitían emplear materiales de partida menos tóxicos que el TMOS, como el TEOS, y nuevas variantes en el proceso de secado como las que empleaban dióxido de carbono como disolvente auxiliar y que resultaban mucho más seguras [16]. Más recientemente el desarrollo de aerogeles basados en carbono [17] y modificados con nanopartículas o grafeno [18] han mantenido el interés y la actividad investigadora en este material.

Todo este trabajo se encuentra reflejado en un aumento constante de las publicaciones, como se puede observar en la Figura 1, y en la celebración de las primeras reuniones científicas dedicadas a este material. Así, en 1985 se organiza el primer simposio íntegramente dedicado a este material, el International Symposium on Aerogels (ISA), celebrado hasta 2003, y que ha tenido continuidad en forma de varias reuniones temáticas sobre este material como el Aerogel World Summit.

Estos avances en la síntesis y el mejor conocimiento de sus propiedades despertaron el interés comercial por los aerogeles y varias compañías investigaron en los años 90 su producción industrial, principalmente como material de aislamiento térmico. Entre las más activas se encontraban BASF [19], que llegó a comercializar un aerogel en bloques, Basogel, ya desaparecido del mercado; y Hoetsch [20], que producía aerogeles en forma de polvo y partículas que aún se comercializan por parte de Cabot como Lumira y Enova. Sin embargo, estos desarrollos han tenido una penetración comercial limitada, posiblemente por la existencia de alternativas más económicas.

En estos momentos el mercado de monolitos de aerogel se mantiene únicamente para aquellas aplicaciones en las que no encuentran competencia de otros materiales más económicos, como es en detectores para física de altas energías, o superaislamiento en el mercado aeroespacial, y su producción la realizan pequeñas compañías especializadas.

1.2 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE GELES

Los procesos para la obtención de aerogeles parten de la preparación de un gel del material deseado, el cual, a su vez, se obtiene a partir de un sol, por lo que el conocimiento y control de los procesos sol-gel, necesarios para la obtención de los geles de inicio, resultan fundamentales.

Según la IUPAC, un gel es una red coloidal o polimérica no fluida cuyo volumen se encuentra ocupado por un fluido [21], aunque los geles se adaptan a la forma del recipiente que los contiene no se pueden considerar líquidos. La primera etapa en la formación de un gel es la obtención de un sol, que es una suspensión de partículas coloidales de tamaño nanométrico [22]. Cuando el sol evoluciona y las partículas que lo

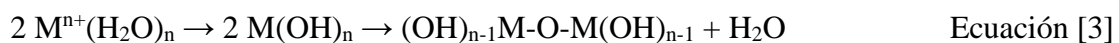
forman se unen entre sí para crear una red tridimensional se forma el gel. Este cambio es apreciable por el considerable incremento en la viscosidad del material. Ambas fases, sol y gel, se encuentran íntimamente ligadas y aunque se pueden controlar los procesos que actúan para dar lugar a la transformación de un sol en un gel, las características del sol tendrán un reflejo en las propiedades del gel. Igualmente, los procesos subsecuentes a la formación del gel, como la maduración, influirán las características de productos ulteriores, como los aerogeles.

Dado que esta es un área de investigación muy activa y desarrollada es posible referirse a libros y monografías específicas [23], que describen los procesos de obtención de soles y geles. A continuación, se repasarán los procedimientos de obtención más habituales para geles, incidiendo en aquellos destinados a la obtención de aerogeles. De todos estos los más relevantes para este trabajo son los destinados a la obtención de alcogeles de sílice, que son los que se van a emplear en este proyecto.

1.2.1 Preparación de geles

Al repasar la lista de aerogeles preparados por el proceso sol-gel es posible encontrar referencias a los más diversos óxidos inorgánicos: simples como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, B₂O₃, MoO₂, MgO, ZrO₂, SnO₂, WO₃, N₂O₅, Cr₂O₃; binarios como Al₂O₃/SiO₂, B₂O₃/SiO₂, P₂O₅/SiO₂, Nb₂O₅/SiO₂, Dy₂O₃/SiO₂, Er₂O₃/SiO₂, Lu₂O₃, CuO/Al₂O₃, NiO/Al₂O₃, PbO/Al₂O₃, Li₂O/B₂O₃; e incluso sistemas ternarios, CuO/ZnO/Al₂O₃, B₂O₃/P₂O₅/SiO₂, MgO/Al₂O₃/SiO₂ [24]; polímeros orgánicos como los de resorcinol/formaldehído o melamina/formaldehído [25]; e incluso de compuestos naturales como la albumina o el agar [2].

De todos los geles citados, los de óxidos inorgánicos se encuentran entre los más investigados, ya que el proceso para la obtención de una suspensión coloidal de un óxido es relativamente sencillo. El procedimiento más empleado para su preparación parte de la obtención de una disolución del catión metálico del óxido que se desea obtener a partir de una sal. Al disolverse en agua los iones que forman la sal pasan a un estado de solvatación que posteriormente se altera para producir el gel. Esta alteración se realiza habitualmente tratando la disolución con ácidos o bases, lo que favorece y estabiliza la formación de complejos hidroxilo en los que se forman enlaces entre los cationes metálicos por puentes de hidroxilos, y la posterior evolución de estos a puentes de oxígeno por deshidratación, para crear agregados en forma de oxo-hidroxidos metálicos que forman el gel, ecuación [3].



Proceso de condensación para la obtención de geles de óxidos metálicos.

Otros procesos de obtención de geles que proceden a través de la desestabilización de disoluciones de sales metálicas lo hacen modificando la temperatura, la fuerza iónica o por medio de reacciones químicas que involucran a las especies presentes en la disolución, ecuaciones [4]-[6]. Estos cambios pueden inducir la formación de un sol al insolubilizar las especies presentes en forma de iones, por formación de una especie más insoluble o por la reducción de alguna de las especies presentes.



Algunas reacciones empleadas en la preparación de geles por reacción con sales en disolución.

Un procedimiento ampliamente usado en la obtención de geles, y que comparte parte del mecanismo con el proceso de obtención de geles por modificación del pH, emplea como precursores alcóxidos metálicos. Mediante hidrólisis estos alcóxidos producen cadenas de átomos metálicos unidos por puentes de hidroxilo. Este tipo de cadenas son similares a los complejos que se obtienen por los procedimientos que parten de sales, y, como estos, posteriormente evolucionan para dar una cadena de óxidos. Sin embargo, esta reacción tiene lugar en medio alcohólico, por lo que en este tipo de geles el líquido que ocupa el volumen del gel es un alcohol, de ahí que también se conozcan como alcogeles, lo que resulta muy favorable para el secado supercrítico de estos geles sin necesidad de recurrir a etapas de cambio de disolvente. Este procedimiento se analizará con mayor detalle en la siguiente sección por tratarse del empleado en la preparación de los geles de este trabajo.

Los procedimientos basados en sales presentan la ventaja de emplear precursores más económicos que los que parten de alcóxidos, pero cuando se preparan estos geles para la obtención de aerogeles por secado supercrítico requieren de procesos adicionales de lavado para eliminar los iones no deseados de la estructura del gel, que alargan y añaden complejidad el proceso. Recientemente se han desarrollado procedimientos de síntesis de geles a partir de sales hidratadas en disolventes orgánicos empleando especies “secuestradoras de protones” como los epóxidos, que al incorporarlos a la disolución desplazan la reacción hacia la formación de hidroxocomplejos que posteriormente se deshidratan para producir los óxidos metálicos en forma de gel. Por este procedimiento se han obtenido aerogeles de óxidos de metales divalentes que no había sido posible obtener por otros procedimientos [26]. Una modificación de este procedimiento emplea la adición de ácido poliacrílico a la disolución junto con el secuestrador de protones. Su función es la de reducir la formación de estructuras del tipo M=O terminales que causan

la formación de grietas. Con esta modificación se han preparado geles de Cu (II) [27] entre otros.

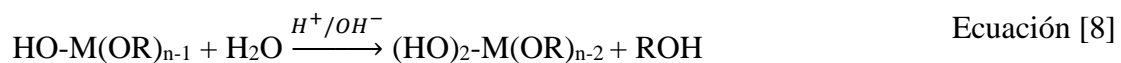
Por último, otro procedimiento de obtención de geles que no se puede dejar de citar, por cuanto representa el proceso inverso a los presentados hasta ahora para la obtención de soles, es mediante la reducción de tamaño de las partículas del óxido por molturación, u otros procesos de molienda de gran energía, hasta que se forman partículas lo bastante pequeñas para formar un sol estable [28]. Sin embargo, este es un proceso poco eficiente y de aplicabilidad limitada.

1.2.2 Obtención de alcogeles por hidrólisis de alcóxidos

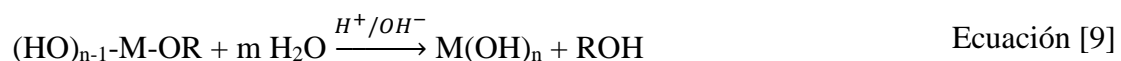
La preparación de un gel en un disolvente orgánico que no disuelva la estructura formada cuando se encuentra en condiciones supercríticas es fundamental para el proceso de obtención de aerogeles, por lo que el desarrollo de un proceso de obtención de alcogeles en una única etapa a partir de alcóxidos supuso un gran impulso al desarrollo de los aerogeles y sus aplicaciones.

La fórmula general de un alcóxido es de la forma, $M-(OR)_n$, aunque también existen alcóxidos con grupos orgánicos no hidrolizables unidos al metal, con formula general $(R')_m-M-(OR)_n$. Por lo general el grupo hidrolizable es de tipo metóxido, $R=-OCH_3$, o etóxido, $R=-OCH_2CH_3$, pero también se han empleado grupos hidrolizables más voluminosos como propoxi, $R=-OCH_2CH_2CH_3$ o ter-butoxi, $R=-OC(CH_3)_3$, las alternativas para los grupos no hidrolizables unidos al metal son más variadas e incluyen grupos como, metilo, $R'=-CH_3$, etilo, $R'=-CH_2CH_3$, propilo, $R'=-CH_2CH_2CH_3$, fenilo, $R'=-C_6H_5$ o vinilo, $R'=-CH=CH_2$.

La hidrólisis de los alcóxidos se puede catalizar empleando medios ácidos o básicos y produce la formación del metálico correspondiente. Las reacciones por las que transcurre el proceso completo se resumen a continuación, ecuaciones [7]-[10].



Si $m = n$



El resultado final es:



Secuencia de hidrolisis de un alcóxido

Estos hidróxidos condensan entre si, perdiendo una molécula de agua, ecuación [11], para formar agregados del óxido, que conforme crecen de tamaño dan lugar a los coloides que serán el origen del gel.



Reacción de condensación de un hidróxido para formar óxido.

La reacción de condensación tiene lugar a través de un complejo intermedio en el que dos átomos del hidróxido se unen por un puente de hidroxilo, que evoluciona perdiendo una molécula de agua para dar un oxo-hidróxido. La reacción continua a través de los grupos hidroxilo que restan unidos al metal para dar lugar al crecimiento del óxido.

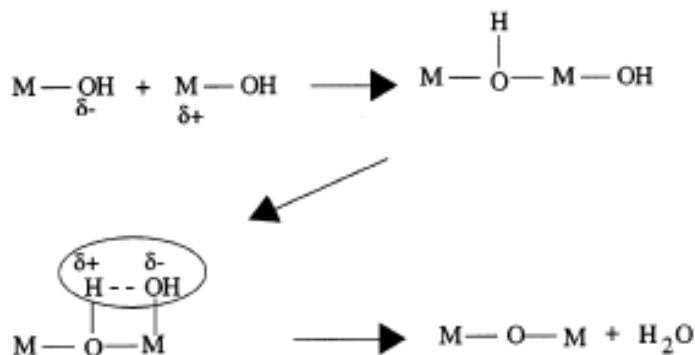
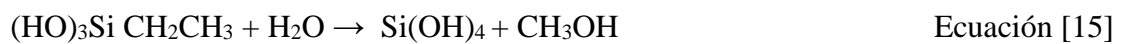
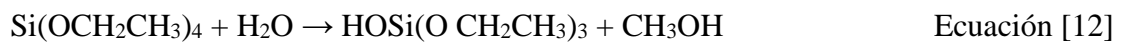


Figura 1.2.2.1. Esquema del mecanismo por el que tiene lugar la condensación entre moléculas de hidróxidos para formar el óxido.

Estas reacciones de condensación no tienen que tener lugar necesariamente a partir del producto de hidrólisis completa. Dependiendo de las condiciones en las que se lleva a cabo la hidrólisis es posible que un alcóxido parcialmente hidrolizado reaccione para dar una reacción de condensación, e igualmente se puede hidrolizar completamente un alcóxido sin que se produzca condensación. Este control a través de las condiciones de reacción ofrece la posibilidad de influir en la estructura del óxido que se forma y por tanto la del gel posterior.

Entre los alcóxidos de silicio más empleados para la preparación de geles de silicio se encuentran el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), aunque otros alcóxidos con grupos funcionales no hidrolizables como el metiltrietoxisilano, (MTES), propiltrimetoxisilano (PTES) o el aminopropiltriethoxisilano se han empleado en la obtención de geles con características superficiales modificadas.

El proceso de hidrólisis del TEOS procede según el siguiente esquema, Ecuaciones [12]-[15].



Secuencia de hidrolisis completa del TEOS

Este proceso puede estar catalizado tanto por medios básicos como ácidos. Dependiendo del medio transcurre a través de intermedios de reacción diferentes, lo que modifica las velocidades de las reacciones de hidrólisis y de condensación, que afectan a las características de la estructura que se forma.

En medios ácidos la reacción transcurre a través de un intermedio con carga positiva que se encuentra estabilizado por la presencia de los grupos -OR. Cuando la concentración de agua es estequiométrica o superior conforme avanza el proceso de hidrolisis los grupos etóxido se sustituyen por grupos hidroxilo, y la reacción de hidrólisis es cada vez más rápida. En estas condiciones es la especie $\text{Si}(\text{OH})_4$ la que predomina y por tanto las reacciones de condensación entre silanoles hidrolizados están favorecidas, Figura 1.2.2.2.

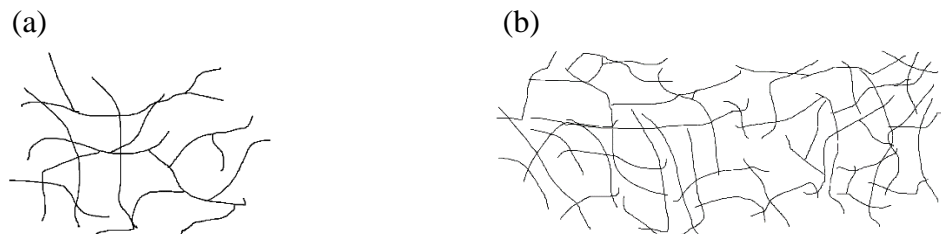


Figura 1.2.2.2. Esquema de la estructura de los geles de sílice formados por hidrólisis de alcóxidos en medios ácidos; (a) partículas primarias; (b) estructura del gel.

En medios básicos la reacción transcurre por un intermedio cargado negativamente, que se estabiliza por la presencia de grupos hidroxilo, por su carácter más electronegativo, por tanto, conforme avanza la hidrólisis el intermedio es cada vez más estable y la reacción tiene lugar cada vez a mayor velocidad. En estas condiciones la cantidad de especies completamente hidrolizadas es elevada y sus reacciones de condensación transcurren a mayor velocidad que las de las parcialmente hidrolizadas. Esto da lugar a una estructura formada por agregados muy compactos unidos entre si.

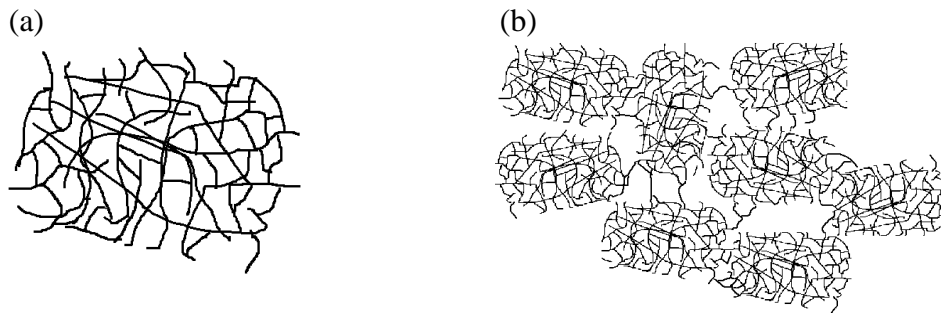


Figura 1.2.2.3. Esquema de la estructura de los geles de sílice formados por hidrólisis de alcóxidos en medios básicos; (a) partículas primarias; (b) estructura del gel.

En medios básicos se debe tener en cuenta que si el pH es superior a 8 se produce la disolución de la sílice, por lo que la posible aceleración en las reacciones de hidrólisis y condensación quedaría parcialmente cancelada por la disolución. En la siguiente gráfica se puede encontrar representada la influencia del pH en las reacciones que tienen lugar en el proceso de formación del gel.

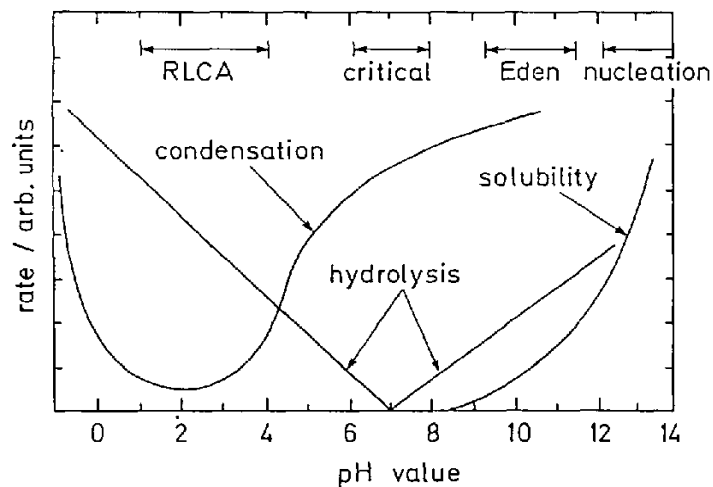


Figura 1.2.2.4. Representación gráfica de la variación de las velocidades de los procesos de hidrólisis y condensación en función del pH. También se muestra la velocidad de disolución de la sílice, que cobra relevancia a pHs por encima de 9-10. Tomado de [6].

Las velocidades específicas de cada reacción dependerán en cada caso de los reactivos involucrados, por ejemplo, la hidrólisis del TMOS es más rápida que la del MeTMOS [29] o que la del TEOS [30].

Aunque la hidrólisis de los alcóxidos requiere del agua como reactivo, esta reacción no se lleva a cabo en medio acuoso porque la solubilidad de los alcóxidos es muy baja y el sol se encontraría muy diluido si se empleara esta como medio de reacción. El procedimiento habitual para la hidrólisis pasa por la preparación de una disolución del alcóxido en medio alcohólico sobre el que se añade el agua necesaria para la hidrólisis y los compuestos para ajustar el pH. Otros disolventes menos empleados incluyen acetona, dioxano, tetrahidrofurano o cloruro de metileno [30]; los líquidos iónicos también se han empezado a usar como medio de reacción recientemente [31]. Aunque el alcóxido precursor pueda ser soluble en varios alcoholes se suele emplear como disolvente el mismo alcohol que se produce como resultado de la hidrólisis, ya que presenta la ventaja de que se evitan reacciones cruzadas de esterificación que se producirían si se usara otro alcohol, y que complicarían el análisis de la cinética y de los productos de reacción.

La relación entre los reactivos, presentes, esto es, precursor, alcohol y agua junto con el pH, determinan mayoritariamente las características estructurales del aerogel y su efecto se ha investigado por varios autores [30] [32]. En el caso del TEOS se ha encontrado que el tamaño de poro aumenta con el pH, formándose estructuras ultramicroporosas a pH 2,5 que evolucionan a microporosas con una distribución más amplia de tamaños a pH 4,5. El tamaño de poro también aumenta cuando se reduce la relación etanol:TEOS [33]. La superficie específica se encuentra más influida por el pH y la relación agua:TEOS, aumentando conforme el pH se incrementa de 2,5 a 4,5 y conforme se aumenta el agua respecto al TEOS de una relación subestequiométrica 2,5:1 a sobreestequiométrica 5,5:1 [33].

Una propiedad crítica en los aerogeles y que está también fuertemente influida por la relación entre los diferentes reactivos es su densidad, ya que uno de los factores de los que depende es de la cantidad de disolvente en la que se lleva a cabo la reacción. Como resulta esperable conforme aumenta el volumen de disolvente se reduce la densidad del aerogel [32], si bien hay un límite a la densidad mínima que es posible alcanzar por este procedimiento. Para aerogeles con densidades ultra bajas se emplea un proceso en dos etapas en el que en primer lugar se realiza una hidrólisis parcial del precursor en medio ácido con una cantidad subestequiométrica de agua, lo que produce una estructura de pequeñas partículas, seguida de la incorporación de más agua y un catalizador básico que da lugar a una red densamente entrecruzada que une las partículas previamente formadas [34].

1.2.3 Maduración de geles

Una vez que se ha producido la gelificación de un sol la estructura tridimensional que se forma no permanece estática, si no que evoluciona por varios mecanismos. En el disolvente quedan especies sin reaccionar que conforme avanza su hidrólisis forman nuevas partículas que se depositan sobre la estructura; los grupos funcionales presentes en la superficie de la red pueden dar reacciones entre ellos y con las especies en disolución; y las partículas que forman la estructura se pueden disolver para redepositarse posteriormente. Es posible influir en estas reacciones controlando las condiciones en las que se encuentra el gel o incorporando nuevas especies a este. Todos estos fenómenos combinados tienen un efecto muy marcado en la estructura y propiedades del gel, y por tanto del aerogel. Los dos procesos que determinan en mayor medida la estructura de un gel son los fenómenos policondensación y la maduración de Ostwald.

La policondensación es la misma reacción que se produce inicialmente entre partículas de sol para unirse y producir el gel, sólo que una vez que se ha formado este la reacción tiene lugar mayoritariamente en el interior de la estructura, en sus poros. Es una reacción entre grupos silanoles contiguos para formar un enlace de óxido entre ellos, con la consiguiente liberación de una molécula de agua, Ecuación [11], [35]. Esta reacción reduce el volumen del poro, de forma que se fuerza la salida del disolvente de su interior, proceso conocido como sinéresis.

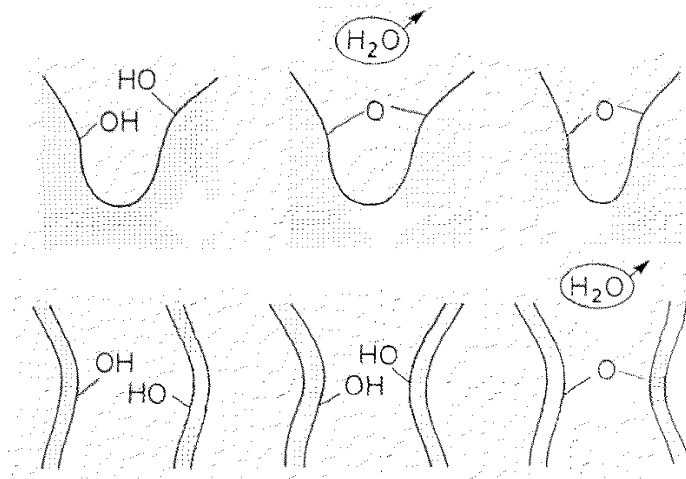


Figura 1.2.3.1. Esquema del proceso de policondensación y sinéresis en poros y entre cadenas próximas. Tomado de [25].

El resultado global de este proceso es la desaparición de los poros de menor tamaño, lo que da lugar a un cambio en la distribución del tamaño de los poros y un estrechamiento en su distribución de volúmenes, ya que los más pequeños dejan de ser accesibles. También causa una contracción de la estructura que algunos autores han estimado en torno al 10 % lineal para geles de sílice preparados a partir de silicato de sodio [36].

La maduración de Ostwald es un proceso por el que las partículas de menor tamaño en una disolución se disuelven y precipitan sobre las de mayor tamaño. Este fenómeno se produce porque partículas con diferentes curvaturas presentan diferentes solubilidades, siendo más solubles cuanto menor es su radio.

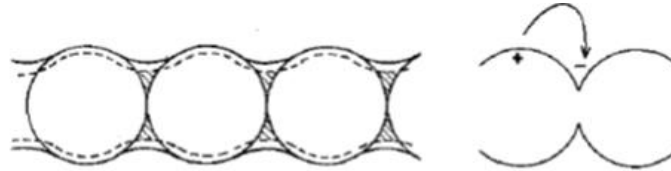
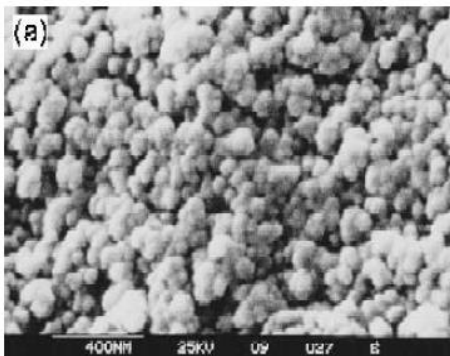


Figura 1.2.3.2. Representación de la evolución del cuello entre las partículas que forman la estructura de un gel durante su maduración. Tomado de [35].

Este proceso es también el responsable del cambio de forma que se produce en las partículas que forman la red. En el momento de su formación la red tiene el aspecto de estar formada por una unión de cuentas, pero, a causa de la maduración se produce una precipitación preferente en el cuello entre las partículas esféricas, de forma que este cuello se difumina y la estructura de la red evoluciona hacia una más fibrilar.

(a)



(b)

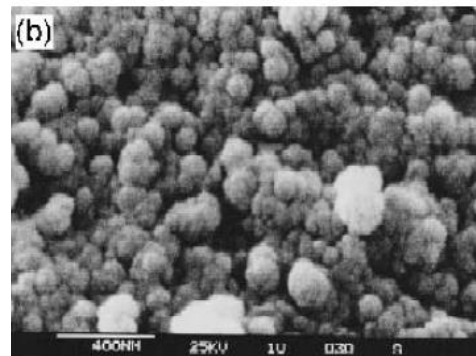


Imagen 1.2.3.3. Fotografías SEM de las microestructuras de dos aerogels de sílice con diferentes periodos de maduración; (a) 1 día de maduración; (b) 6 días de maduración. Tomada de [37].

El resultado global del proceso además de modificar la forma y tamaño de las partículas produce cambios apreciables en las propiedades mecánicas de los geles, que se vuelven más robustos, o en la textura del material, que reduce su superficie específica.

Aunque es difícil separar la contribución individual de cada uno de estos fenómenos de policondensación y maduración de Ostwald, es posible apreciar su efecto como un cambio en la estructura y la textura de la red durante la maduración. Este cambio resulta

claramente apreciable cuando se examina la evolución de la porosidad del material en el tiempo, Figura 1.2.3.4.

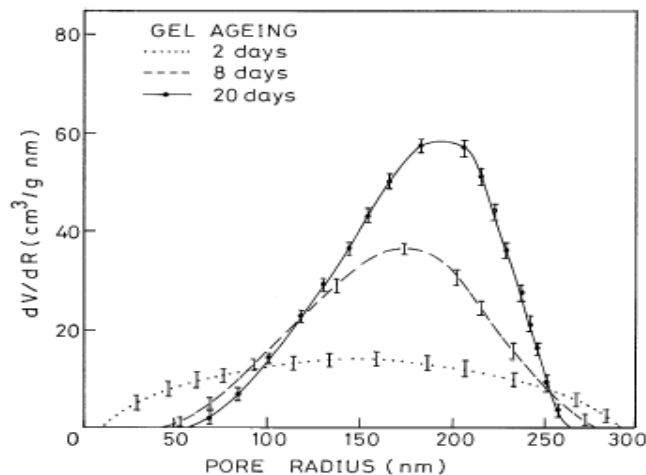


Figura 1.2.3.4. Evolución en el tiempo del volumen de poro frente al radio del poro para aerogeles preparados a partir de geles con diferentes periodos de maduración. Tomado de [37].

Estos procesos tienen lugar siempre, pero está favorecidos por condiciones como temperaturas elevadas, pHs básicos o presiones elevadas [24]. Dado que algunas de estas condiciones se dan de forma extrema durante el secado en condiciones supercríticas de disolventes como el etanol, este proceso puede inducir cambios muy marcados en la estructura y se deberá tener en cuenta su efecto a la hora de seleccionar el proceso de secado.

Otros factores también pueden influir en el resultado del proceso de maduración. Así, si el medio en el que se lleva a cabo la maduración presenta una elevada concentración de alcohol respecto al precursor, $\text{MeOH:TMO} > 4$, durante la maduración se puede producir la reacción inversa a la hidrólisis, la esterificación del silicio por una molécula de metanol [37]. También se puede influir en el resultado de la maduración incorporando nuevas especies reactivas durante esta etapa. Para ello se lava el gel y se mantiene en contacto con una disolución con la especie deseada. Uno de los reactivos más habitualmente usado es el mismo precursor empleado en la preparación del gel [30] [38] o agentes como el polietoxidisiloxano (PEDS) [39], que dan reacciones de condensación similares. Esta incorporación facilita que continúen los procesos de condensación y polimerización lo que incrementa el grado de entrecruzamiento de la red y, por tanto, aumenta la resistencia mecánica de los aerogeles [30]. Estas reacciones también eliminan los poros de menor tamaño e incrementan la superficie específica de los aerogeles. Otro reactivo empleado para la modificación del proceso de maduración es el polietilenglicol (PEG), que favorece la creación de enlaces internos en los poros y solubiliza los precursores de tipo silano, lo que modifica la distribución del tamaño de poro que se

obtiene del proceso [30]. En pequeñas concentraciones también incrementa la resistencia mecánica de la estructura, por lo que en ocasiones se ha clasificado también como un aditivo para secado ambiental de geles. Al considerar el efecto de estos agentes se debe tener en cuenta que el efecto en la modificación del gel se hace más marcado conforme se incrementa el tiempo de maduración.

1.3 PROCESOS DE SECADO PARA LA OBTENCIÓN DE AEROGEL

Para la obtención de un aerogel es necesario eliminar el disolvente que ocupa la estructura del gel sin que se produzca el colapso de esta; sin embargo, es un proceso delicado en el que puede resultar fácilmente dañada. La estructura que da lugar a un gel es una red tridimensional continua muy abierta formada por la unión agregados coloidales. El interior de esta estructura es accesible a través de una red de poros, con tamaños que van de los macroporos a los nanoporos y volúmenes internos variables, pero valores de volumen de poro por encima del 90% del volumen total del sólido son típicos de aerogeles.

La resistencia mecánica de esta red tridimensional es pequeña, pero mientras el disolvente ocupa todo el volumen de la red este tiene un efecto estabilizador, al producir una presión uniforme en todas las direcciones de la red. Este efecto estabilizador del disolvente se hace patente cuando se deja secar un gel en condiciones ambientales, obteniéndose así un xerogel, que habitualmente presenta una contracción de volumen respecto al gel original que puede ser considerable y que va acompañada de la aparición de grietas o fracturas en la estructura. Este cambio se produce como consecuencia de las tensiones capilares que aparecen durante el secado. Durante el secado se forma un menisco en la interfase líquido-vapor, que produce fuerzas que actúan en las paredes de los poros y que se dirigen hacia el seno del líquido. Estas fuerzas dependen de la tensión superficial del disolvente, su ángulo de contacto o el tamaño del poro y se vuelven más intensas conforme los poros disminuyen de tamaño. Es posible determinar la magnitud de estas fuerzas empleando la ecuación [16].

$$P_c = \frac{-2\gamma \cos(\theta)}{r_c} \quad \text{Ecuación [16]}$$

Relación entre la presión capilar que se produce en un poro con el radio de este.

Donde, P_c es la presión capilar en las paredes del poro; γ es la tensión superficial del disolvente; θ es el ángulo de contacto entre el disolvente y la pared del poro; r_c es el diámetro del poro, muy próximo al tamaño geométrico, pero ligeramente reducido por la presencia de una capa de disolvente adsorbido en las paredes. Para poros de pequeño tamaño se ha estimado que estas fuerzas son equivalentes a presiones de 100-200 MPa [40], como se puede ver en la Figura 1.3.1. Una presión muy elevada para una estructura discontinua formada por agregados.

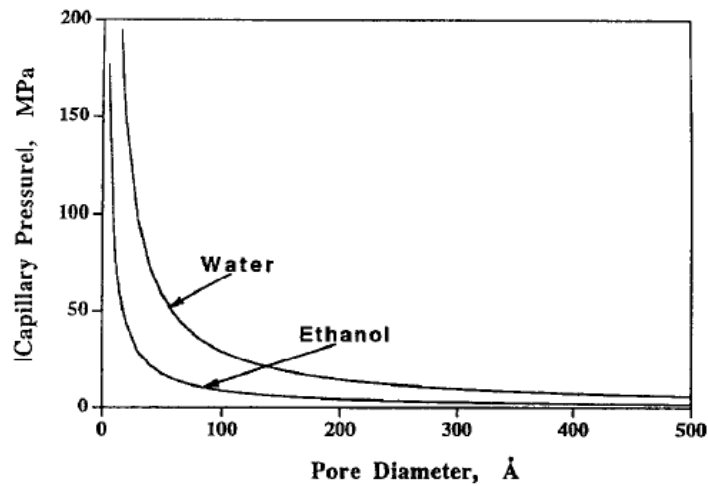


Figura 1.3.1. Presión capilar ejercida por el agua y el etanol en función del diámetro de poro, se ha asumido un ángulo de contacto $\theta=0^\circ$, para el cálculo. Tomado de [41].

A este efecto se suma que poros de distinto tamaño presentan el menisco a alturas diferentes, ya que el disolvente sale con mayor facilidad de los de mayor tamaño, lo que da lugar a fuerzas adicionales entre las paredes de poros contiguos cuando estos tienen radios diferentes. El resultado de la fuerza ejercida en la estructura por el disolvente es la contracción en tamaño del gel y la aparición de grietas durante el secado, para relajar mejor las tensiones que aparecen en la estructura, y que dan lugar a una reducción de volumen del gel seco respecto al gel de partida.

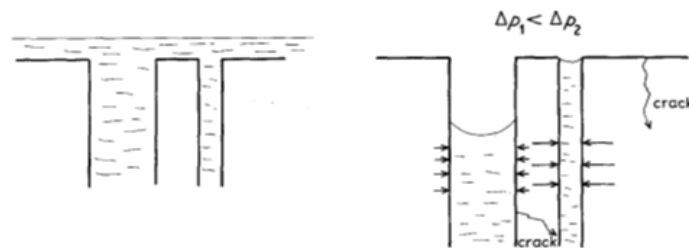


Figura 1.3.2. Representación de las presiones ejercidas por el líquido en la red de un gel por la diferencia de altura entre poros contiguos. Tomado de [35].

1.3.1 Secado en condiciones supercríticas

Una vez conocido el mecanismo por el que se produce el daño en la estructura del gel durante el secado, se hace evidente que para evitar este daño sería necesario extraer el disolvente sin que en ningún momento se formaran dos fases, líquida y gaseosa, que den lugar a un menisco entre ellas. Esta dificultad que podría considerarse inevitable resulta viable cuando se examina el diagrama de fases típico de cualquiera de los disolventes en los que se puede preparar el gel. A modo de ejemplo, en el diagrama de fases del etanol, figura 1.3.1.1 se puede observar que por encima de una temperatura y presión determinadas, designadas como punto crítico (CP), no se diferencia entre las fases líquida y gaseosa. Esto es debido a que en estas condiciones las fases líquida y gaseosa resultan indistinguibles porque ambas tienen las mismas propiedades y se comportan como una única fase. A un fluido en condiciones por encima de estas condiciones críticas se le conoce como un fluido supercrítico.

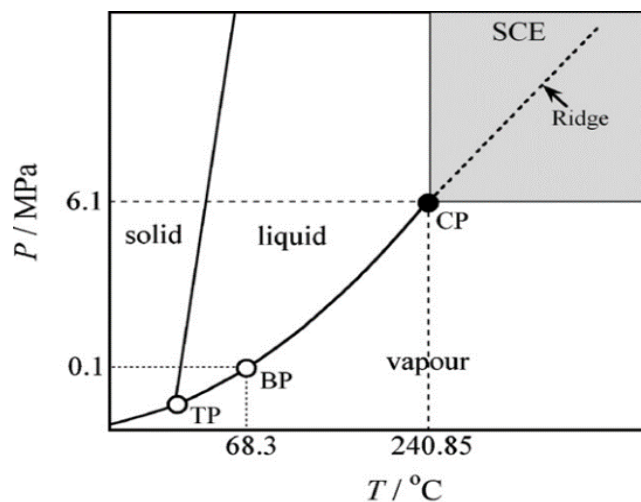


Figura 1.3.1.1. Diagrama de fases del etanol. Tomado de [42].

Alcanzar estas condiciones tiene efectos muy marcados en las propiedades del fluido, en particular cuando esta transición se produce desde la fase gaseosa, ya que para que se igualen las propiedades de ambas fases se produce un incremento apreciable de la densidad o de la viscosidad del fluido respecto a la fase gaseosa. Otras propiedades como la difusividad, los coeficientes de expansión o la velocidad del sonido también presentan cambios abruptos al alcanzarse estas condiciones. Al igualarse las propiedades de ambas fases, el menisco deja de tener sentido. De esta manera, un fluido en condiciones supercríticas al difundir por la estructura de un gel no genera ninguna tensión en la estructura, por cuanto en ningún momento se forma una interfase.

Para llevar a la práctica el secado de un gel en condiciones supercríticas, este se introduce en un reactor y la presión y la temperatura en su interior se incrementan hasta que se alcanzan las condiciones críticas del disolvente. Es habitual mantener estas condiciones por un tiempo para que se estabilice el sistema y, a continuación, se permite la salida del disolvente en forma de fluido supercrítico del reactor. El disolvente difunde desde la estructura del gel para ocupar el volumen del disolvente que abandona el reactor, pero en tanto se mantengan las condiciones supercríticas este se comporta como una única fase, sin crear tensiones en la estructura. Una vez se ha eliminado la totalidad del disolvente se puede llevar el gel ya seco a condiciones ambientales sin riesgo de colapso. Las constantes críticas de varios disolventes y gases se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1.3.1.1. Constantes críticas de varios disolventes. Tomadas de NIST, Standard reference data.

Disolvente	Presión crítica (bar)	Temperatura crítica (K)
Agua	218	647
Metanol	79	513
Etanol	63	516
n-propanol	52 ± 1	536,9 ± 0,8
Isopropanol	49 ± 5	509 ± 2
n-butanol	45 ± 4	562 ± 2
t-butanol	38-42	507 ± 1
i-butanol	39-45	579 ± 3
Sec-butanol	42 ± 0,2	536 ± 1
Metano	46,1 ± 0,3	190,6 ± 0,3
Etano	49 ± 1	305,3 ± 0,3
Propano	42,5 ± 0,1	369,9 ± 0,2
Butano	38 ± 0,1	425 ± 1
i-butano	36,5 ± 0,5	407,7 ± 0,8
Pentano	33,6 ± 0,6	469,8 ± 0,5
Hexano	30,2 ± 0,4	507,6 ± 0,5
Heptano	27,4 ± 0,3	540 ± 2
Acetona	48 ± 4	508 ± 2
Éter	3,6	365
Dióxido de carbono	73	304
Dióxido de azufre	78	430
Óxido de nitrógeno (N ₂ O)	72	309,5
Freón	38	301,9

Con los disolventes habitualmente empleados en la preparación de geles, alcanzar las condiciones críticas requiere temperaturas superiores a las del ambiente, desde unos pocos grados hasta varios cientos, por lo que es habitual añadir una pequeña cantidad de disolvente adicional al reactor, de forma que al elevar la temperatura se evapore y cree una atmosfera saturada de disolvente. Esto evita que se produzca evaporación de

disolvente desde el gel, lo que podría tener un efecto negativo en su estructura, ya que esta evaporación tendría lugar en condiciones no supercríticas, con la consiguiente formación del menisco en la estructura.

En el caso de los alcoholes, que son los disolventes más habituales en la preparación de los geles, las condiciones supercríticas necesarias para su extracción requieren temperaturas bastante elevadas, entre los 520 y los 573 K. Estas condiciones aceleran los procesos de maduración y las reacciones entre los grupos funcionales presentes en la superficie y las especies presentes en disolución, en particular las reacciones de esterificación entre los grupos silanoles y el alcohol para formar grupos éter superficiales, lo que da lugar a una superficie hidrofóbica.

Estas temperaturas de secado elevadas también pueden inducir tensiones en la red a causa de los diferentes coeficientes de expansión térmica de la red sólida del gel y el disolvente que la ocupa [41]. El disolvente en la parte exterior del gel puede acomodar bien estas diferencias fluyendo hacia el exterior, pero con el disolvente en el interior de la red esto ocurre con mayor dificultad ya que su difusión se produce a través de la estructura del gel, lo que puede dar lugar a tensiones en esta. Para atenuar este efecto es conveniente emplear una velocidad de calentamiento baja que permita que el gel se acomode gradualmente a estos cambios. Además, el riesgo que supone el manejo de disolventes inflamables como los alcoholes en estas condiciones no se debe despreciar, ya que el mínimo fallo en los equipos puede dar lugar a accidentes serios, como la explosión causada por una fuga de vapores de metanol ocurrida en la empresa Airglass, Suecia, como consecuencia del fallo de una junta [42].

Aunque las condiciones supercríticas son necesarias para que se forme una única fase en el reactor, algunos autores han encontrado que a partir de cierta presión umbral, inferior a la crítica, es posible secar geles sin que se produzca el colapso de su estructura [43]. La condición necesaria para poder secar un gel sin que colapse en estas condiciones no supercríticas es que la presión que ejerce el menisco en la estructura durante la extracción del disolvente sea menor que la resistencia de esta, de forma que esta pueda soportarla sin daños. Con estos requisitos las condiciones a emplear vendrán dadas por el tamaño de poro y la resistencia de la estructura del gel. No obstante, el disolvente usado también presenta una influencia muy relevante, ya que se pueden emplear para el secado disolventes con menores presiones de vapor y tensiones superficiales, como isobutanol 2-pentanol o isooctano, con los que se consigue secar muestras en condiciones en las que con otros disolventes como etanol se produce una considerable contracción de la estructura.

Tabla 1.3.1.2. Tabla resumen con los disolventes y condiciones de secado para la preparación de aerogeles monolíticos en condiciones de secado no supercríticas y sus características texturales más relevantes. Tomado de [43].

Disolvente	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (MPa)	Presión de secado (MPa)	Diámetro de poro medio (nm)	Volumen poro (cm ³ /g)	Superficie específica (m ² /g)	Contracción por secado (%)
Etanol	520.5	6.4	7.4	5.1	2.2	863	1
Etanol	520.5	6.4	4.4	4.8	2.1	863	9
Etanol	520.5	6.4	2.2	3.7	1.4	763	25
iso-butanol	538	4.85	1.8	80	2.9	735	2
2-pentanol	552	3.88	1.85	85	3.2	741	3
Iso-octano	544	2.57	1.82	78	3.6	927	2

La búsqueda de alternativas al procedimiento de secado directo de forma que se pueda realizar en condiciones menos exigentes en cuanto a presión y temperatura también llevaron al desarrollo de procesos de secado asistidos por otros disolventes. Así, Tewari et al encontraron que se podía sustituir el disolvente en el gel por un segundo disolvente, como el CO₂ líquido, y que este se podía extraer posteriormente de la estructura del gel en condiciones supercríticas menos exigentes que las de los alcoholes, T_c: 301 K, y P_c: 78 bar, y por tanto más seguras [16]. El empleo de estas condiciones para el secado tiene un efecto muy marcado en las características superficiales de los aerogeles, ya que la superficie del gel obtenido es hidrofílica por la presencia de grupos funcionales silanol, que en el secado directo resultan esterificados por el alcohol para dar una superficie hidrofóbica [44]. A partir de este procedimiento se han desarrollado otros relacionados, como los que emplean CO₂ en condiciones supercríticas tanto para el intercambio del disolvente como para el secado del gel [45] [46]. Este segundo procedimiento presenta una mayor complejidad técnica en cuanto que requiere de equipamiento adicional, para acondicionar y bombear CO₂ supercrítico en el reactor, pero a cambio ofrece la posibilidad de una extracción que resulta más eficiente y rápida que el intercambio estático del procedimiento previo y que se encuentra limitado por la velocidad de difusión del CO₂ líquido en el gel [31]. Esto afecta particularmente a la preparación de piezas monolíticas de calidad con un elevado espesor, pudiendo alargar considerablemente su proceso de secado.

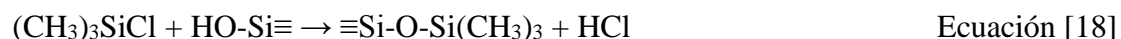
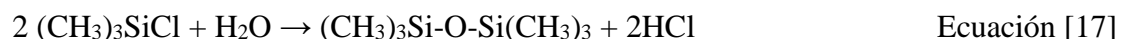
1.3.2 Secado en condiciones ambientales

La necesidad de alcanzar condiciones supercríticas para la obtención de aerogeles supone una de las mayores limitaciones para su obtención y encarece notablemente el proceso, ya que incluso los disolventes con condiciones críticas más favorables requieren presiones de varias decenas de bares y temperaturas superiores a la del ambiente, lo que encarece significativamente los equipos de proceso. No resulta por tanto sorprendente que con el objetivo de reducir el coste de su producción se haya investigado la obtención de geles en condiciones más suaves o incluso en condiciones ambientales. A continuación, se detallarán los procesos más habituales de secado en condiciones

ambientales. El que los detalles de estos procesos aparezcan centrados en la preparación de aerogeles de sílica se debe a que se pueden obtener geles de sílice a partir de precursores muy económicos, como el silicato de sodio [47], lo cual resulta congruente con el empleo de procedimientos de secado más económicos.

Para conseguir secar un aerogel en estas condiciones sin que se produzca ningún daño en su estructura es necesario abordar el problema que lleva al empleo de condiciones supercríticas para su secado, esto es, la tensión capilar que se produce en la estructura del gel conforme se retira el disolvente. Para tratar de evitar este fenómeno se han empleado varias estrategias. Una posibilidad evidente es la de reducir la tensión superficial del disolvente empleando surfactantes [39], de forma que la fuerza ejercida en las paredes del poro se reduce. Otra posibilidad investigada ha sido la de modificar la estructura del gel, para que esta sea más uniforme y todos los poros presenten un radio similar. En estas estructuras durante el secado el menisco retrocede a la misma velocidad en todos los poros encontrándose siempre a la misma altura, y las tensiones en las paredes entre poros adyacentes se ven muy atenuadas, ya que actúan en direcciones opuestas y son de la misma magnitud, por lo que se cancelan mayoritariamente [48]. Esta estructura más uniforme se consigue por medio de aditivos que actúan en el proceso de formación de la estructura, como el glicerol, que reduce la velocidad de hidrólisis y de entrecruzamiento de las cadenas de siloxano [49]; formamida, y otras aminas y amidas, que también reducen la velocidad de hidrólisis de los precursores en el sol y favorecen por tanto la condensación, lo que da lugar a poros de gran tamaño [50] [51]; o ácido oxálico, que acelera la hidrólisis de los precursores sobre la condensación y favorece que se formen poros de menor tamaño [48].

También se ha modificado la química de los grupos funcionales presentes en la superficie de los poros para hacerlos más hidrofóbicos, ya que al aumentar el ángulo de contacto con el disolvente la fuerza que este ejerce sobre la estructura se reduce. Una ventaja adicional de estos tratamientos es que los grupos funcionales en la superficie de la estructura son menos reactivos, de forma que la contracción que se pueda producir en la estructura durante el secado no es permanente, porque no se pueden formar nuevos enlaces que la estabilicen. Para modificar los grupos funcionales el gel se trata con una combinación de agentes silanizantes, como el hexametildisiloxano y el trimetilclorosilano, que reaccionan con los grupos silanoles presentes en la superficie del gel, Ecuación [18] y además eliminan el agua de los poros, consumiéndola en la hidrólisis de los agentes silanizantes, Ecuación [17], de forma que se obtiene un efecto equivalente al del cambio del disolvente [47]. La superficie del gel tras el tratamiento se vuelve hidrófoba y la presión ejercida por disolventes polares como el agua se reduce.



Resumen de las reacciones que pueden tener lugar en el proceso de silanización de los grupos silanoles superficiales.

Una alternativa a la necesidad de eliminar el disolvente en fase líquida se encuentra en el proceso de congelación-sublimación. En este proceso el gel con el disolvente en el interior de la red es congelado y se extrae de la estructura de forma directa por sublimación en vacío. Aunque existe una interfase sólido-vapor, no se forma el menisco ni se ejerce ninguna fuerza en esta interfase, por lo que no se produce un colapso de la estructura. Para que el proceso sea viable se necesita que el disolvente al congelarse experimente un cambio de volumen mínimo y que tenga una alta presión de sublimación [30]. Este tipo de aerogeles se conocen como criogeles y, por lo general, su estructura es diferente a la de los aerogeles secados en condiciones supercríticas, ya que presentan superficies específicas menores y poros de mayor volumen que los aerogeles preparados por secado supercrítico, esto es debido a los daños que se producen en la estructura durante la nucleación y crecimiento del disolvente al congelarse. Este daño dificulta la obtención de monolitos, y los productos más habituales de este proceso se encuentran en forma de polvo [52] [53]. Esto limita el interés comercial de este tipo de proceso, a lo que se une que el tiempo necesario para completar el secado es bastante largo.

1.4 PROPIEDADES Y APLICACIONES

Resumir las propiedades de los aerogeles resulta complejo por la diversidad de materiales con los que se pueden sintetizar, y la posibilidad que los procesos de preparación y secado ofrecen de modificar su estructura, y, por tanto, alterar sus propiedades. Sin embargo, en general, todos los aerogeles presentan un número de propiedades destacadas que determinan gran parte de sus posibles aplicaciones. Entre estas propiedades se puede contar su bajísima densidad, una reducidísima conductividad térmica, una textura porosa de tamaño controlable, un índice de refracción próximo al del vacío o una baja constante dieléctrica. Los valores típicos para varias de estas propiedades se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1.4.1. Resumen de las propiedades típicas de aerogeles de sílica.

Propiedad	Valor	Fuente
Densidad aparente (g/cm ³)	0.003-0.24	[31]
Superficie específica (m ² /g)	250-1000	[31]
Porosidad (%)	80-99.8	[30]
Tamaño de poro (%)	5-100	[30]
Módulo de Young (MPa)	1-1000	[39]
Módulo de compresibilidad (MPa)	0,38-7,9	[54]
Constante dieléctrica	1,1	[30]
Conductividad térmica (mW/mK)	8	[38]
Coefficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	2-4 · 10E-6	[30]
Velocidad del sonido (m/s)	40-100	[38]
Índice de refracción	1.007-1.25	[55]

1.4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los aerogeles son muy bajas, como cabría esperar de una estructura porosa, por lo que, en general, el interés por ellas se ha limitado a garantizar que las estructuras fabricadas con estos materiales puedan manipularse y autosoportarse sin riesgo de daños, aunque se han propuesto algunas aplicaciones que aprovechan estas limitadas propiedades.

Una estimación de las propiedades mecánicas de aerogeles de sílice preparados por hidrólisis en medio ácido de TEOS se ha obtenido por medio de ensayos de flexión y compresión isostática con un porosímetro de mercurio [56] [54], con una buena correlación entre ambos métodos. Esto ha permitido determinar el módulo de compresibilidad de los aerogeles, observándose que este es similar al del gel previo a su secado y a su módulo elástico. Para estas propiedades se ha encontrado que presentan una dependencia de la densidad del aerogel, un comportamiento similar al de otros materiales porosos.

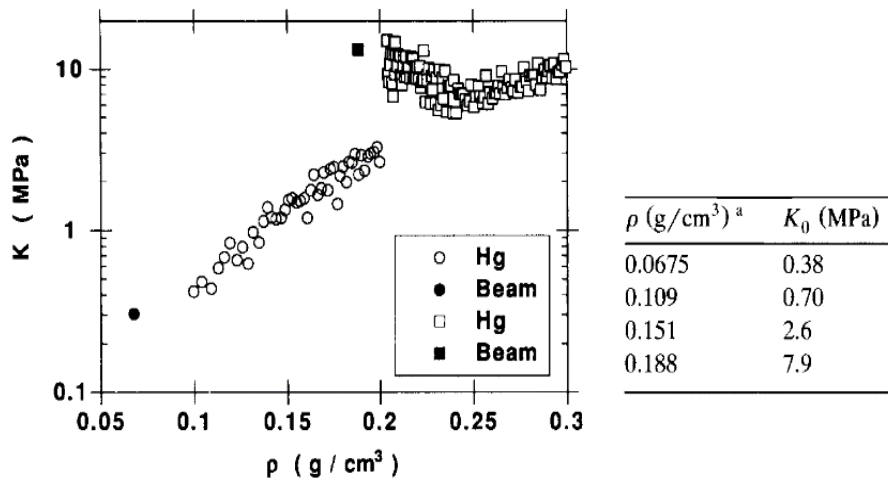


Figura 1.4.1.1. La figura muestra la evolución del módulo de compresibilidad de un aerogel de silicio bajo una compresión isostática; los círculos se corresponden con aerogeles de una densidad inicial de 0,0675 g/cm³ y los cuadrados de 0,1888 g/cm³. Los puntos solidos se obtuvieron por un procedimiento de flexión. La tabla muestra el módulo de compresibilidad en función de la densidad. Tomado de [54].

Las propiedades mecánicas se pueden modificar por medio de tratamientos térmicos, como los de sinterizado, que incrementan el módulo de Young [57], por la formación de nuevos enlaces siloxano en la estructura.

A pesar de lo limitado de estas propiedades los aerogeles se han propuesto en ciertas aplicaciones como medio de baja impedancia mecánica para la absorción de energía de ondas de choque [31] y la captura de las partículas producidas por estas ondas. También se ha empleado en la captura de átomos exóticos [25].

1.4.2 Aislamiento térmico

Los aerogeles se encuentran entre los materiales sólidos conocidos de menor conductividad térmica, una característica ampliamente buscada en materiales para aislamiento térmico en sectores como el industrial o el residencial, en los que se busca reducir el consumo energético, y, por tanto, minimizar las pérdidas no deseadas resulta fundamental. Además, los aerogeles ofrecen una gran versatilidad para esta aplicación, ya que se pueden preparar en formatos con diferentes características, como monolitos o mantas flexibles, y se pueden modificar algunas características relevantes para optimizar su rendimiento, como su capacidad de absorción de la radiación electromagnética en diversas regiones del espectro.

La bajísima conductividad térmica de los aerogeles no resulta sorprendente a la luz de la estructura que presentan, con su extrema porosidad la capacidad de transporte por conducción es muy baja y dependiente mayoritariamente de la densidad del aerogel [58], un comportamiento típico de materiales porosos. Esta conductividad por transporte sólido se ha estimado en 5 mW/mK para un aerogel de sílice con una densidad de 120 kg/m³ [39].

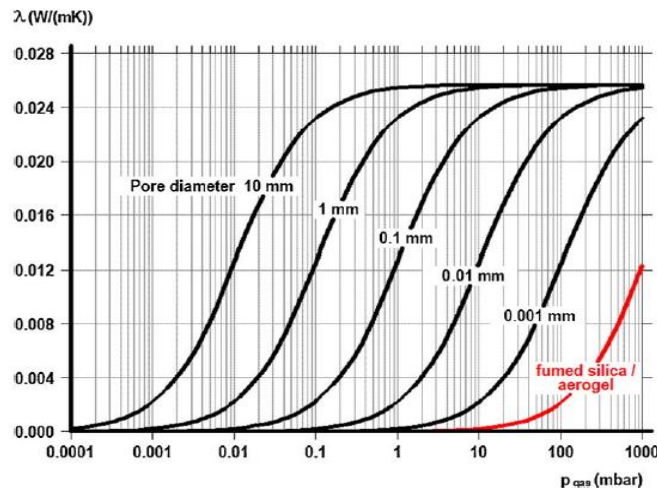


Figura 1.4.2.1. Conductividad térmica de los aerogeles de sílice en función de su tamaño de poro y la presión de gas. Tomado de [38].

A las características citadas, sin embargo, se suman otras que incrementan significativamente su capacidad aislante. Así, los gases en el interior de la red de un aerogel apenas contribuyen al transporte térmico porque el recorrido libre medio de los gases en la estructura es comparable al tamaño de los poros [39], situación que se conoce como difusión de Knudsen. En estas condiciones las moléculas de gas colisionan con la red del aerogel con mayor frecuencia que entre sí, por lo que no se produce una transferencia térmica entre ellas y por tanto transporte de calor. La conductividad térmica por este mecanismo se ha estimado en torno a 10 mW/mK [39], y este valor se puede reducir aún más evacuando el aerogel o sustituyendo el gas del interior por gases de baja conductividad térmica.

Por último, el transporte por radiación está controlado por la absorción en la región del infrarrojo, ya que en la región visible del espectro los aerogeles presentan una transparencia muy elevada. En el infrarrojo los aerogeles también presentan una elevada transparencia con picos de absorción en regiones muy definidas. Presentan absorción en el intervalo 3700-3400 cm⁻¹ y en torno a 975 cm⁻¹ por la presencia de grupos hidróxilo, y en la región de 1100-800 cm⁻¹ debido al esqueleto siloxánico.

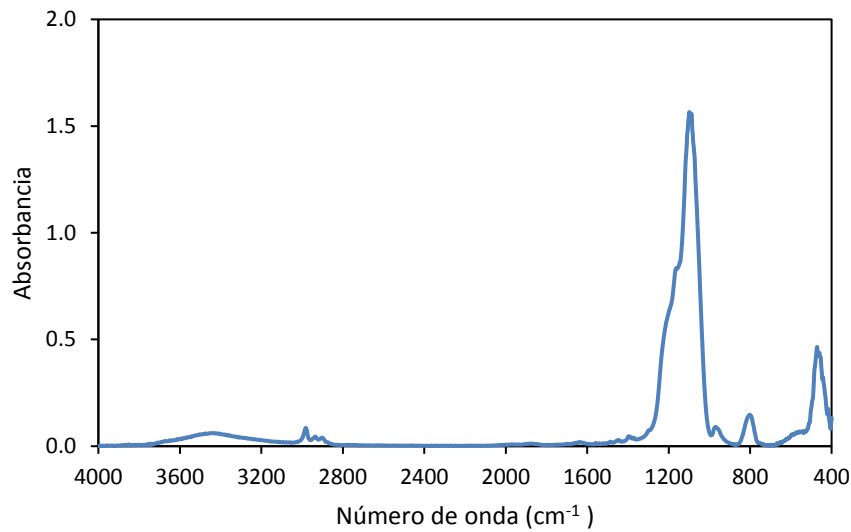


Figura 1.4.2.2. Espectro de absorción en el infrarrojo de un aerogel de sílice preparado por secado directo en condiciones supercríticas del gel en etanol.

A temperatura ambiente la contribución del transporte por radiación es inferior a la de cualquier otro modo, pero conforme aumenta la temperatura la conductividad por radiación se incrementa y por encima de 473 K la transmisión por radiación se vuelve la forma de transporte de calor más relevante [38]. Este comportamiento se puede modular por medio de tratamientos térmicos o por la incorporación al aerogel de partículas de materiales que lo hacen más opaco y que absorben en esta región del espectro, como negro de carbono, Fe_3O_4 o TiO_2 [39] [6].

Aunque se traten por separado los diversos mecanismos de transporte de calor que actúan en los aerogeles, se debe tener en cuenta que algunos de estos mecanismos presentan acoplamientos entre ellos que dificultan estimar sus contribuciones de forma independiente [24]. En la siguiente figura se muestran las contribuciones individuales y la conductividad térmica total para un aerogel de sílice en función de su densidad.

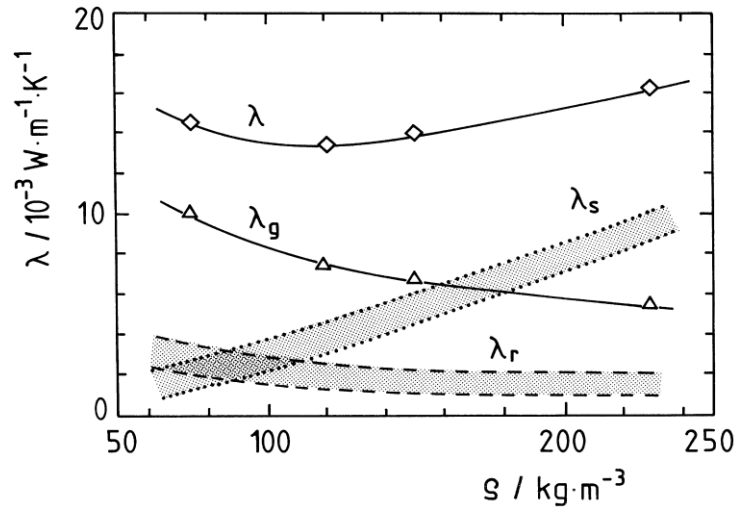


Figura 1.4.2.3. Representación de la conductividad térmica total, λ , y las contribuciones por transporte sólido, λ_s , transporte gaseoso, λ_g , y por radiación λ_r , para un aerogel de sílice en función de su densidad. Tomado de [6].

Con estas características las aplicaciones como aislantes de los aerogeles constituyen uno de los pocos sectores en los que los aerogeles han encontrado una aplicación comercial compitiendo con materiales similares más económicos. Compañías como Aspen Aerogels ofrecen mantas basadas en aerogeles, similares a las de lana de roca, destinadas al aislamiento térmico y protección contra el fuego de tuberías, reactores, conducciones submarinas y tanques criogénicos [59]. Los valores de conductividad térmica típicos de sus productos se encuentran en torno a 20 mW/mK a temperaturas próximas al ambiente. La conductividad térmica frente a la temperatura de uno de sus productos se muestra en la gráfica siguiente.

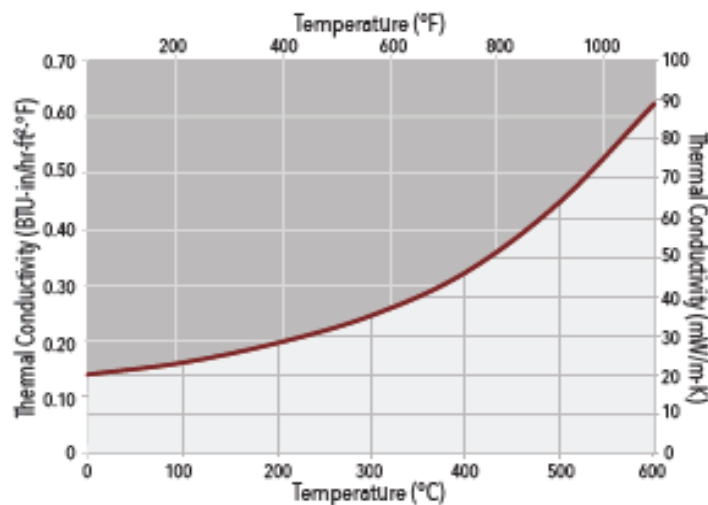


Figura 1.4.2.4. Conductividad térmica en función de la temperatura del aislamiento flexible Pyrogel XTF de Aspen Aerogels. Tomado de [60].

El procedimiento de preparación de las mantas fabricadas por Aspen Aerogels consiste en la incorporación de una matriz de fibras orgánicas al gel previo a su secado, para formar una red flexible que permita adaptar el aerogel una vez seco a la forma del elemento a aislar [38]. Otros productos similares incluyen soluciones como el “Aerogel Compression Pack”, una manta similar desarrollada por la compañía Cabot a partir de los gránulos de aerogel que produce y que presenta una conductividad térmica del orden de 12 mW/mK a temperatura ambiente [60].



Imagen 1.4.2.1. Manta de aislante fabricada por Aspen Aerogels, está formada por una estructura de aerogel intercalada por fibras orgánicas. Tomado de [60].

Algunas versiones de estos materiales en formatos flexibles se han diseñado con vistas al aislamiento de viviendas, con productos como el “Spaceloft” de Aspen Aerogels, específico para este sector y con una conductividad de tan solo 13.1 mW/mK a temperatura ambiente [59]. Este valor lo alcanza con un espesor de tan solo 10 mm, una conductividad, dos veces menor que otros materiales de aislamiento típicos del sector residencial [38], Figura 1.4.2.5.

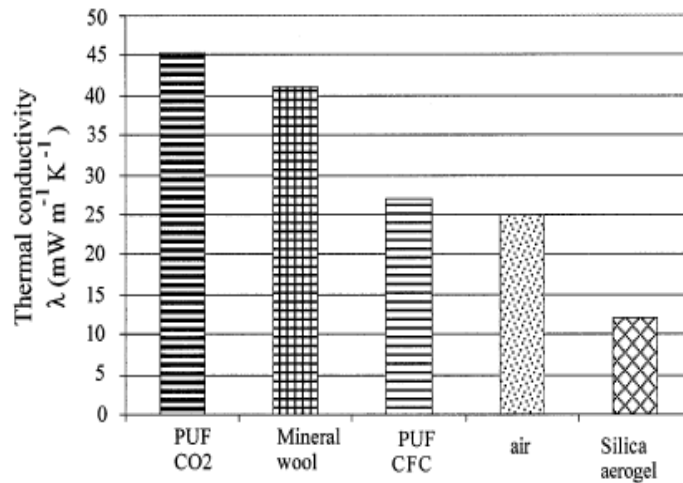


Figura 1.4.2.5. Conductividad térmica de varios materiales empleados en aislamiento residencial (PUF, se refiere a espuma de poliuretano y el gas empleado para su espumado). Para todos los materiales se comparan espesores de 10 mm. Tomado de [39].

La mayor limitación para la adopción de estos productos de aislamiento basados en aerogeles se encuentra en su coste, unas 10 veces superior al de combinaciones de otros materiales que ofrecen aislamientos similares [38]. Esto limita su uso a aquellos casos en los que el espacio disponible para el aislamiento es limitado, y por tanto se requieren productos con mejores características, o proyectos en los que se valora su capacidad de aislamiento por encima del coste. Para tratar de superar estas limitaciones, su preparación ha sido un área de investigación muy activa y el objetivo de proyectos europeos como HILIT o EUROSOL.

Las posibilidades de los aerogeles no se limitan a su empleo en forma de mantas opacas, gracias a su transparencia se pueden emplear en sistemas de acristalamiento, en estos sistemas el aerogel en forma de gránulos se incorpora a la estructura del cristal. La construcción típica de uno de estos cristales se muestra en la siguiente figura.

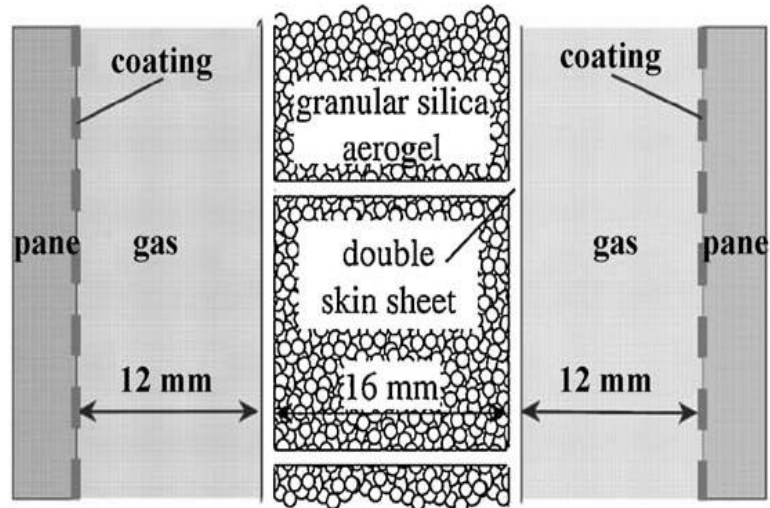


Figura 1.4.2.6. Estructura de un sistema de acristalamiento basado en aerogeles. Tomado de [38].

Sistemas como el presentado en la figura anterior mejoran hasta en un 20% el factor U de las mejores soluciones actuales, como cristales formados por tres capas de vidrio y rellenos de argón [38], aunque presentan fenómenos como la dispersión de la luz incidente que limitan sus posibilidades de aplicación para acristalamientos transparentes [38]. Para tratar de mejorar la calidad óptica se ha propuesto el uso de monolitos, que se pueden conseguir con buenas transparencias y calidades [58], pero cuyo coste es muy superior. En cualquier caso, incluso como medio translucido estas soluciones ofrecen enormes posibilidades estéticas, que combinadas con las de aislamiento han llevado al desarrollo de productos comerciales que han encontrado aplicación en diversas construcciones.

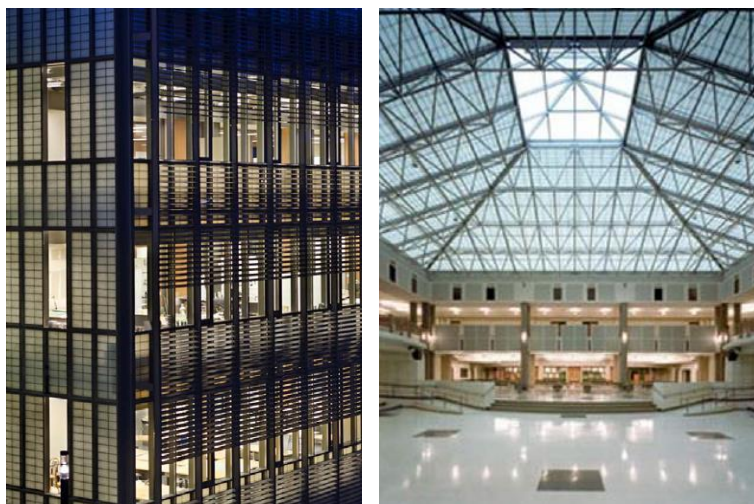


Imagen 1.4.2.2. Dos construcciones en las que se han empleado acristalamientos translúcidos basados en aerogeles. Tomado de [38].

Otro tipo de soluciones menos habituales que hacen uso de la bajísima conductividad térmica de los aerogeles son las de almacenamiento térmico con materiales de cambio de fase. Uno de estos sistemas se ha desarrollado para almacenar el calor del motor de los automóviles y aprovecharlo posteriormente para calentar diversos sistemas del vehículo en invierno con el fin de facilitar su arranque y reducir sus emisiones. El aislamiento de este sistema en concreto está formado por una estructura de aerogel en vacío.

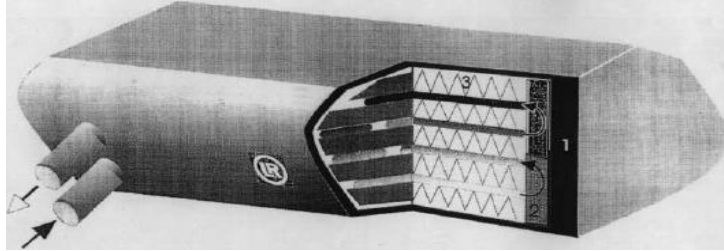


Figura 1.4.2.7. Estructura de un sistema de almacenamiento térmico desarrollado por BMW y Laenerer & Reid para vehículos basado en materiales de cambio de fase. El sistema de aislamiento está basado en un aerogel evacuado. Tomado de [6].

Por último, en ciertas aplicaciones de superaislamiento en las que el coste extra del empleo de materiales monolíticos es aceptable, como en tanques criogénicos para el sector aeroespacial [61] o en vehículos de exploración planetaria [62], se han empleado con esta finalidad con excelentes resultados.

1.4.3 Propiedades acústicas

Los aerogeles presentan una de las velocidades más bajas de transmisión del sonido de un material sólido, con valores típicos en torno a 100 m/s, aunque se pueden llegar a alcanzar valores de 40 m/s [38]. La velocidad tiene una relación directa con la densidad del aerogel, nuevamente un comportamiento típico de un material poroso.

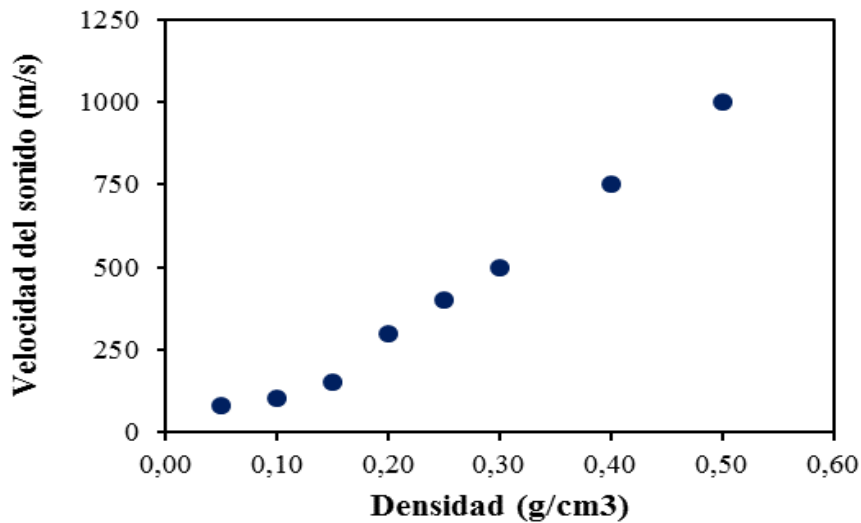


Figura 1.4.3.1. Velocidad del sonido en aerogeles con varias densidades. Preparado a partir de datos de [26].

También son el material sólido de menor impedancia acústica. Estas propiedades lo convierten en un buen aislante acústico y material de interés para ciertas aplicaciones especializadas, como materiales para acoplamiento acústico para transductores ultrasónicos que operan en aire, sin medio de acoplamiento como geles o agua [24].

Las propiedades de aislamientos acústico de algunos de las soluciones de aislamiento térmico basadas en aerogeles alcanzan los 33 dB para monolitos de 13,5 mm empleados en fabricación de ventanas [38] y valores de hasta 60 dB para aislamientos basados en combinaciones de aerogeles granulares de varios tamaños con un espesor de 70 mm [38].

1.4.4 Detectores de partículas en física de altas energías

Tras la publicación del proceso de Teichner, una de las primeras aplicaciones identificadas para los aerogeles de sílice fue como material para la fabricación de detectores de partículas cargadas en física de altas energías [63] [64] [10] [9], aunque los primeros artículos sobre este uso aparecieron más de seis años después del artículo de Teichner. Su funcionamiento se basa en la detección de la radiación de Cerenkov, la cual se produce cuando una partícula cargada que se mueve a una velocidad próxima a la de la luz penetra en un medio, en este caso un aerogel, en el que la velocidad de la luz en ese medio es inferior a la de la partícula. El movimiento del campo eléctrico que produce la partícula polariza el medio, lo que da lugar a la emisión de un haz de luz en forma de cono a lo largo de la trayectoria de la partícula.

En el caso de los detectores para ciertas partículas subatómicas se requieren materiales con un índice de refracción próximo a 1, que resulta particularmente difícil de conseguir

con los materiales habitualmente usados en estos detectores. Los gases y gases comprimidos presentan índices muy próximos a 1, mientras que líquidos y líquidos criogénicos presentan índices típicos por encima de 1,1. Los aerogeles presentan un índice de refracción ajustable que se encuentra comprendido, precisamente, en este intervalo entre ambos.

Tabla 1.4.4.1. Índices de refracción de varios materiales empelados habitualmente en detectores de radiación de Cerenkov. Tomados de [55].

Material	Cuarzo	Agua	Hidrógeno	Nitrógeno	CF ₄	C ₄ F ₁₀	Aerogel
Índice de refracción	1.458	1.33	1.0097	1.0139	1.000488	1.00141	1.007-1.25

La aparición de un proceso que facilitaba la preparación de un material como el aerogel de sílice, con un índice de refracción del orden del deseado, supuso que se desarrollara un súbito interés en la investigación del proceso de preparación y secado de aerogeles con esta finalidad. Todo este esfuerzo produjo un gran avance en su conocimiento y ha dado como resultado que hoy en día esta sea una de las pocas aplicaciones comerciales de los aerogeles.

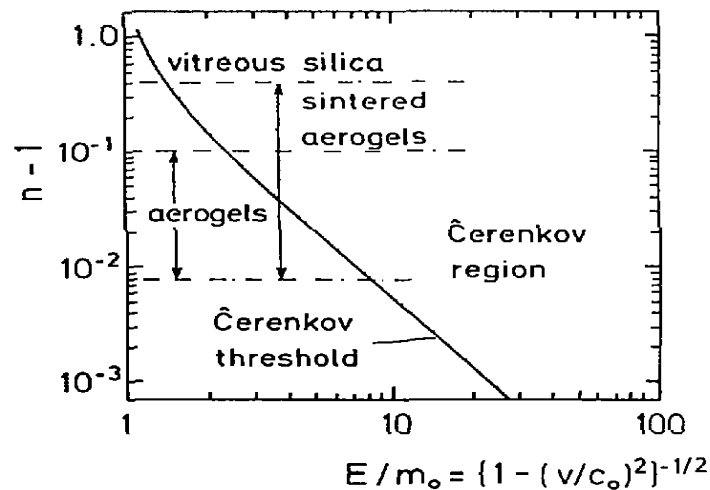


Figura 1.4.4.1. Representación del umbral de detección de la radiación de Cerenkov con aerogeles para partículas cargadas en función de la energía de estas, velocidad, y el índice de refracción del aerogel. Tomado de [25].

Los aerogeles destinados a esta aplicación, además de un control preciso del índice de refracción, deben cumplir con otros requisitos, como ser extraordinariamente homogéneos, de una elevada claridad óptica y preferiblemente monolíticos. Su

disposición habitual combina varios bloques de aerogel con índices de refracción muy próximos, de forma que se puede determinar el intervalo de velocidad en el que se encuentra una partícula por el punto en el que se produce la emisión de la radiación. Para mejorar el rendimiento de estas estructuras y evitar los efectos espurios de las intercaras se ha logrado preparar aerogeles monolíticos multicapa con índices de refracción escalonados [55], para ello se apilan los geles de partida con las características deseadas antes de proceder a su secado de forma conjunta.

Para la preparación de aerogeles con esta finalidad de detectores se han empleado algunos de los procedimientos presentados previamente, como la preparación de geles por hidrólisis del TMOS o el TEOS, pero también otros, menos habituales, como la hidrólisis de aceites de silicona o la polimerización de oligómeros de silicato de metilo [55]. En todos los casos el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas, tanto por el procedimiento de extracción directa del disolvente como asistido por dióxido de carbono supercrítico. En aquellos casos en los que por las condiciones de secado la superficie del gel es hidrófila esta se trata para obtener una superficie hidrofóbica que evite la contracción que se ha observado en geles hidrofílicos al absorber agua. Durante la preparación de los geles y su secado todos los parámetros se optimizan para tratar de obtener monolitos del mayor tamaño posible con la mejor calidad óptica; por lo general, esto requiere procesos de secado más lentos que los necesarios para otras aplicaciones de aerogeles. Para la construcción de este tipo de detectores se han llegado a obtener piezas de gran calidad con dimensiones de 200x200x50 mm.

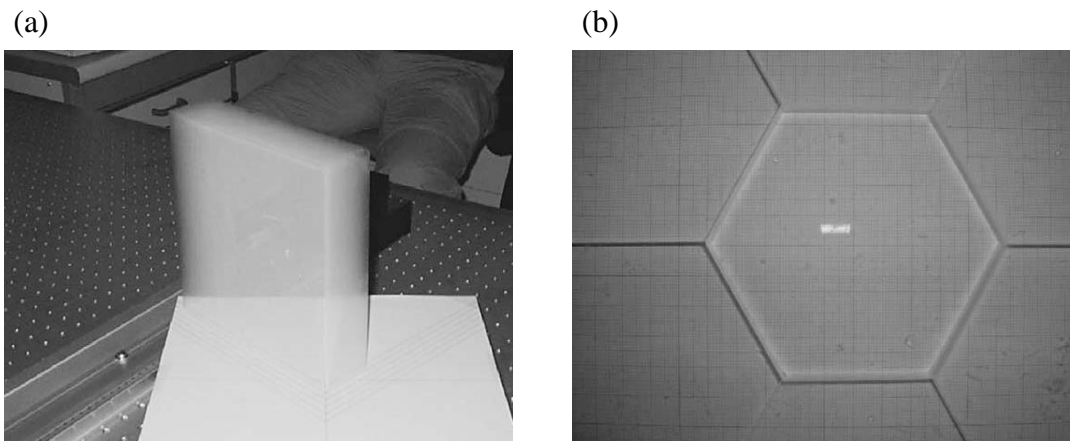


Imagen 1.4.4.1. Aerogeles empleados en la fabricación de detectores de partículas; (a) pieza de aerogel monolítico de 200x200x50 m; (b) piezas de aerogel ensambladas para crear el elemento radiante de un detector de Cerenkov. Tomadas de [55].

El punto crítico en la preparación de aerogeles para esta aplicación, el ajuste del índice de refracción, se consigue a través del control de la densidad del material, estando relacionados ambos factores por la siguiente ecuación:

$$n = 1 + K\rho \quad \text{Ecuación [19]}$$

Dependencia del índice de refracción de un aerogel con la densidad.

Donde K es una constante que usualmente se le asigna el valor 0,21, aunque presenta cierta dependencia con la longitud de onda. El índice de refracción también se puede aumentar una vez preparado el aerogel por medio de tratamientos térmicos como el sinterizado. Además de la densidad se deben tener en cuenta otros factores en la preparación de aerogeles para este tipo de detectores, como el proceso de secado, así, el secado a bajas temperaturas produce aerogeles con mayor transmisión óptica que los secados a altas temperaturas [24]. También es posible alterar el comportamiento de los aerogeles mediante la incorporación de agentes fluorescentes que transformen la radiación producida en la región del UV en radiación visible [6].

1.4.5 Soporte de catalizadores

Entre las primeras aplicaciones en las que se consideró el uso de aerogeles fue como soporte de catalizadores [12] [65], ya que algunos de los soportes de catalizadores más habituales incluyen la sílice o la alúmina, las cuales se pueden preparar de forma relativamente sencilla como aerogeles, por lo que las características del sustrato se mantienen modificándose únicamente su estructura. En general, los catalizadores se emplean soportados en sustratos inertes que reducen el volumen de catalizador necesario al mantenerlo finamente dispersado, lo que incrementa su eficiencia, por lo que los aerogeles con su elevada superficie y porosidad ofrecen un soporte adecuado. Además, el control de la textura de los aerogeles una vez secos permite controlar la difusión de moléculas a su interior, y dado que la superficie interior es muy superior a la exterior, de esta manera se puede controlar que reacciones se catalizan de forma mayoritaria. Otros requisitos como la estabilidad térmica o inercia química también son características de los aerogeles.

La preparación de catalizadores soportados sobre aerogeles se puede abordar por varias vías. Es posible incorporar el catalizador a un aerogel por impregnación con una sal apropiada seguida de su reducción, una vía similar a la que se emplea en la preparación de otros catalizadores soportados. En el caso de geles preparados a partir de alcogeles es posible incorporar el precursor del catalizador disolviéndolo en el alcohol, para lo cual este tiene que ser soluble en este, por lo que se suelen emplear precursores en forma de

sal, como acetatos, nitratos o cloruros [6]. Otra vía consiste en la preparación de aerogeles de óxidos mixtos a partir de una combinación de precursores de ambos óxidos, y posteriormente uno de los dos metales se reduce para formar el catalizador activo mientras que el otro permanece inalterado formando la estructura de soporte; la reducción se puede llevar a cabo de forma simultánea al secado incorporando hidrógeno al reactor en el que se lleva a cabo la extracción del disolvente [39]. El empleo de aerogeles como soporte de catalizadores no se ha limitado a catalizadores metálicos inorgánicos en procesos químicos, también se han empleado como soporte de biocatalizadores, enzimas, en aplicaciones bioquímicas [31] [39]. En todos estos casos una estructura monolítica no es un requisito como en otras aplicaciones, por lo que el secado de los geles de partida se simplifica.

Algunos de los sistemas aerogel-catalizador investigados incluyen aerogeles de TiO_2 con estructura anatasa para reacciones de oxidación bajo iluminación UV de parafinas y olefinas en acetonas o aldehídos [66]. Aerogeles mixtos de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se han empleado en reacciones de oxidación selectiva [39], además, estos mismos aerogeles mediante reducción del níquel permiten obtener catalizadores de níquel sobre alúmina con una buena distribución del níquel. Aerogeles mixtos de Fe_2O_3 sobre sílice o alúmina se han empleado como catalizadores del proceso Fischer-Tropsch con eficiencias varias veces superiores a las de los catalizadores convencionales, de tipo xerogel, y con una mayor duración [39][66]. Aerogeles de cobre sobre alúmina se han empleado en reacciones de hidrogenación específicas, como la del etileno o el ciclopenteno [66]. Aerogeles de vanadia-titania y vanadia-sílice o alúmina se han empleado en la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco, una tecnología cada vez más empleada en motores Diesel para la reducción de sus emisiones [66]. Aerogeles de hexaaluminato de bario dopados con varios metales como manganeso, cromo, níquel hierro o cobalto se han investigado para la combustión de metano [39]. También se han desarrollado aerogeles de carbono eléctricamente conductores que se emplean como electrodos en procesos de electrocatálisis [66].

1.4.6 Aerogeles como medio de filtración

Una aplicación que aprovecha la estructura porosa de los aerogeles y la posibilidad de ajustar su tamaño y características superficiales es la de filtración y purificación de gases. Ajustando el tamaño de los poros es posible eliminar partículas en el intervalo de 20-100 nm, un tamaño propio de ciertos patógenos como los virus. Además, con la química superficial adecuada también se pueden absorber contaminantes en la superficie durante la filtración.

Además de gases se pueden filtrar líquidos, para lo cual es necesario que la estructura pueda soportar las fuerzas creadas por la tensión superficial del líquido, con esta finalidad se aplican procesos de sinterización que incrementan su resistencia mecánica [24]. Estos filtros se han propuesto para tratar los líquidos empleados en la industria electrónica,

donde los requisitos en cuanto a presencia de partículas indeseadas se están incrementando de manera muy relevante con la reducción de tamaño de las estructuras que se fabrican.

1.4.7 Otras aplicaciones

Además de los usos ya citados el empleo de aerogeles en otras aplicaciones, por lo general muy especializadas, ha sido objeto de investigación; a continuación, se resumen las más relevantes. La primera aplicación comercial que encontraron los aerogeles preparados por Monsanto en los años 40 y 50 fue como espesante en pinturas, barnices y cosméticos [5], aprovechando su elevada superficie específica y elevada densidad superficial de grupos funcionales que pueden interactuar con los componentes de las mezclas en las que se introducen. Así, su incorporación en pequeñas cantidades incrementa la viscosidad y la tixotropía de las mezclas, lo que resulta muy deseable en materiales como pinturas y barnices, para evitar que fluyan o se descuelguen. Su empleo en estas aplicaciones fue retrocediendo conforme fueron desarrollándose nuevos procesos más económicos para la obtención de sílice, como la combustión de SiCl_4 . En estos momentos no hay constancia de su uso con esta finalidad.

En el sector espacial han sido varios los usos que se han considerado para los aerogeles, además del aislamiento de depósitos criogénicos o vehículos de exploración interplanetaria, ya citados. Una de las aplicaciones investigadas fue como aditivo en la preparación de combustible para cohetes. La función del aerogel sería la de gelificar componentes, bien del oxidante, como el ácido nítrico, o del combustible, como la dimetilhidrazina asimétrica, hasta alcanzar la textura deseada. Se encontró que su eficiencia con esta finalidad dependía esencialmente del volumen de poros del aerogel [67]. La importancia de esta posible aplicación queda expuesta en el hecho de que fue su investigación la que condujo al procedimiento de preparación basado en la hidrólisis de alcóxidos [7], aunque no se han podido encontrar pruebas de que en la actualidad se estén empleando aerogeles con esta finalidad.

Una de las aplicaciones más peculiares de los aerogeles proviene también del sector espacial y ha sido como medio material para la captura de micropartículas en el espacio exterior. El estudio de estas micropartículas puede proporcionar gran cantidad de información sobre el origen y desarrollo del sistema solar, por lo que su captura para su posterior estudio ha sido el objeto de varias misiones. Capturar estas partículas sin que se desintegren es una tarea particularmente compleja, ya que a las velocidades hipersónicas a las que se mueven el choque con cualquier material las desintegra de forma instantánea. Al investigar sobre el procedimiento para la detención de estas partículas se encontró que los aerogeles, con su baja densidad, podían frenarlas de forma gradual sin llegar a destruirlas. Además, los aerogeles al poderse preparar en forma de ladrillos transparentes facilitan la localización de los impactos y su gran pureza asegura que no se produzca ninguna contaminación de estas partículas.

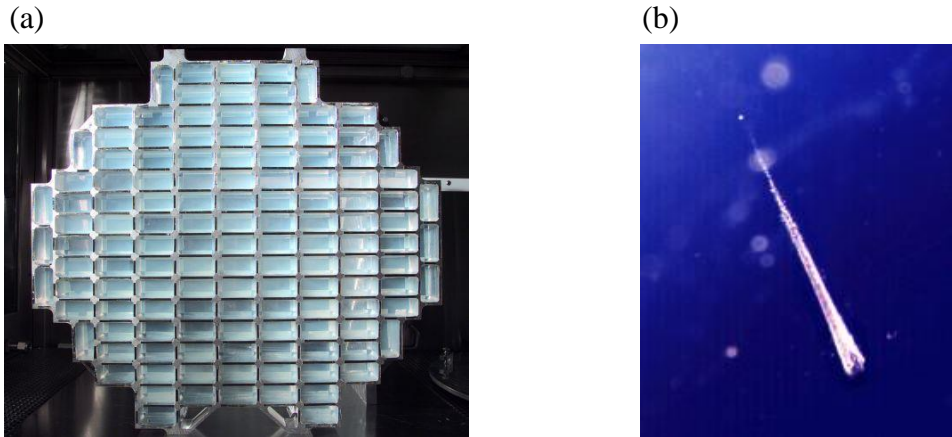


Imagen 1.4.7.1. Aplicación de aerogeles para la captura de polvo cósmico; (a) colector de partículas de la sonda Stardust, formado por 132 bloques de aerogel; (b) partícula capturada en un aerogel, el frenado de la partícula crea un cono con la parte más ancha en la entrada y la partícula en el vértice. Tomado de [68].

Otra de las aplicaciones en la que se ha considerado la aplicación de aerogeles ha sido para la preparación de elementos ópticos, bien como recubrimiento en el caso de fibras ópticas, por su bajo índice de refracción, o como precursor en la preparación de cristales, por procesos de densificación y sinterización [35] [69]. En el caso de esta última aplicación el empleo de aerogeles ofrece varias ventajas sobre otros procesos, como que los precursores de los cristales se obtienen a bajas temperaturas y con un tamaño de partícula muy uniforme y controlable, lo que facilita su sinterización. Además, los precursores a partir de los que se preparan los aerogeles se pueden purificar con gran facilidad, por destilación, lo que permite obtener aerogeles formados por una sílice de gran pureza, necesaria para la preparación de ciertos elementos ópticos [67].

En el sector nuclear se ha considerado el empleo de aerogeles en la preparación de elementos combustibles para el proceso de fusión nuclear mediante confinamiento inercial [58] [31], y como medio de almacenamiento de residuos nucleares provenientes de reactores de fisión [39].

En aplicaciones de electrónica y almacenamiento de electricidad se ha propuesto el empleo de aerogeles para la preparación de supercondensadores, baterías o circuitos [66]. En el caso de las baterías, los aerogeles basados en óxidos, como los de vanadio y molibdeno, pueden intercalar un elevado número de iones por la elevada porosidad que presentan, lo que permite preparar baterías con una elevada densidad de energía [39]. En el caso de los condensadores es necesaria una red que pueda aceptar un elevado número de iones, pero en este caso la estructura debe de ser conductora, por lo que se ha recurrido a estructuras basadas en carbono obtenidas por carbonización de aerogeles de resorcinol-formaldehído o PAN [25]. Estas mismas estructuras de carbono se han empleado con

éxito en la retirada de metales pesado de medios acuosos como parte de células electroquímicas [25].

En el caso de los circuitos electrónicos los aerogeles se han propuesto como medio dieléctrico de constante dieléctrica ultrabaja para formar las estructuras aislantes entre capas en circuitos multicapa y en circuitos integrados [39]. Para estas estructuras se ha encontrado que la resistencia dieléctrica relativa depende de la porosidad de los geles. Su empleo podría permitir incrementos considerables en la velocidad de operación de las computadoras.

Tabla 1.4.7.1. Constante dieléctrica de aerogeles en función de su espesor y porosidad. Tomado de [25].

Espesor (μm)	Porosidad (%)	ϵ
3.4	78	1.79
18.1	86	1.48
44.1	89	1.38
113.5	98	1.08

En aplicaciones biológicas se ha propuesto el empleo de los aerogeles para la encapsulación de agentes de interés, como herbicidas e insecticidas, para que su liberación en el ambiente se produzca de forma controlada y resulten más efectivos [39]. Además, se ha encontrado que los aerogeles presentan un efecto insecticida intrínseco, ya que tienen un efecto abrasivo en la cobertura lipídica de los insectos que al perderla fallecen más rápidamente [31].

2 OBJETIVO DEL PROYECTO

El objetivo de este proyecto es la preparación de aerogeles de silicio a partir de alcogeles obtenidos por hidrólisis de TEOS en medio ácido mediante procedimientos de secado supercrítico directo y asistido por dióxido de carbono. Las razones para tratar de incorporar el procedimiento de secado asistido con dióxido de carbono al reactor son las ventajas que presenta sobre otros disolventes por sus menores constantes críticas, lo que permite alcanzar las condiciones supercríticas en un tiempo más corto, con un menor consumo energético y menores riesgos para los equipos y los operadores.

El objeto del proyecto abarca varios objetivos específicos:

- Sintetizar alcogeles de sílice a pH 4,05, por hidrólisis de TEOS.
- Comparar la influencia del disolvente y del medio de curado en la estructura y textura del aerogel.
- Diseñar y modificar la instalación de gases y la configuración interna del autoclave empleado para permitir el secado con dióxido de carbono en condiciones supercríticas.
- Determinar el efecto de las condiciones de secado de los alcogeles por los procedimientos de secado supercrítico directo, secado supercrítico asistido por dióxido de carbono y secado en condiciones ambientales.
- Caracterizar las propiedades texturales y estructurales de los aerogeles y xerogeles.

Las técnicas de caracterización incluyen la determinación de su densidad estructural y de su densidad aparente, la adsorción de nitrógeno a 77 K y la espectroscopía FTIR.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

El precursor empleado en la preparación del gel de sílice fue Tetraetoxisilano (TEOS) 98% grado reactivo (Sigma Aldrich Inc., St. Louis, USA). El etanol usado fue 98% GC para análisis (Sigma Aldrich Inc., St. Louis, USA). La acetona utilizada fue HPLC Plus para HPLC y GC, 99,9%. Sigma Aldrich Inc., St. Louis, USA. Para el ajuste del pH de las disoluciones se empleó HCl 0,1 M, preparado a partir de HCl concentrado (Merck Darmstad, Alemania). El agua para la preparación de las disoluciones fue de calidad Milli-Q. Los gases empleados para el secado fueron nitrógeno extrapuro 3X, y dióxido de carbono P.S., suministrados ambos por Praxair (Praxair España S.L.U, Madrid, España).

3.2 EQUIPOS

Para el ajuste o verificación del pH de las disoluciones se utilizó un pH-metro Titrino, Mod. 702SM Metrohm, Herisau, Suiza. Este pH-metro puede actuar como valorador automático controlando una bomba de jeringa que alimenta la disolución de valoración.

Para controlar la temperatura de los soles durante su gelificación las muestras se mantuvieron en una estufa a 313 K, J. P. Selecta, España.

Para el secado de los alcogeles se empleó un reactor Parr con un volumen interno de 0,16 L, que puede operar entre 263 y 623 K hasta 200 bares de presión. El reactor cuenta con un calefactor eléctrico externo que permite alcanzar temperaturas de hasta 573 K. El sistema de calentamiento está controlado por PID Watlow con el que se pueden ajustar la temperatura y la velocidad de calentamiento. La temperatura del reactor se determina con un termopar tipo J situado en el interior del reactor a aproximadamente 10 mm del fondo del reactor. Como medidas de seguridad el reactor está dotado de una válvula de descarga tarada a 120 bares y un disco de ruptura tarado a 220 bares. Para controlar la salida de los gases del reactor se emplea una válvula micrométrica Swagelok. La configuración del reactor al inicio del proyecto se presenta en la siguiente figura.

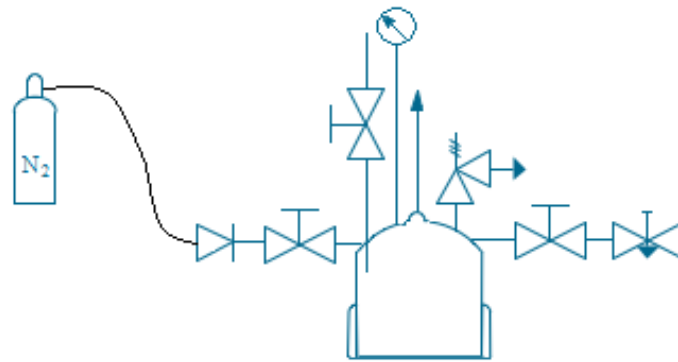


Figura 3.2.1. Esquema del sistema empleado para el secado de los geles, con la configuración inicial del reactor de secado.

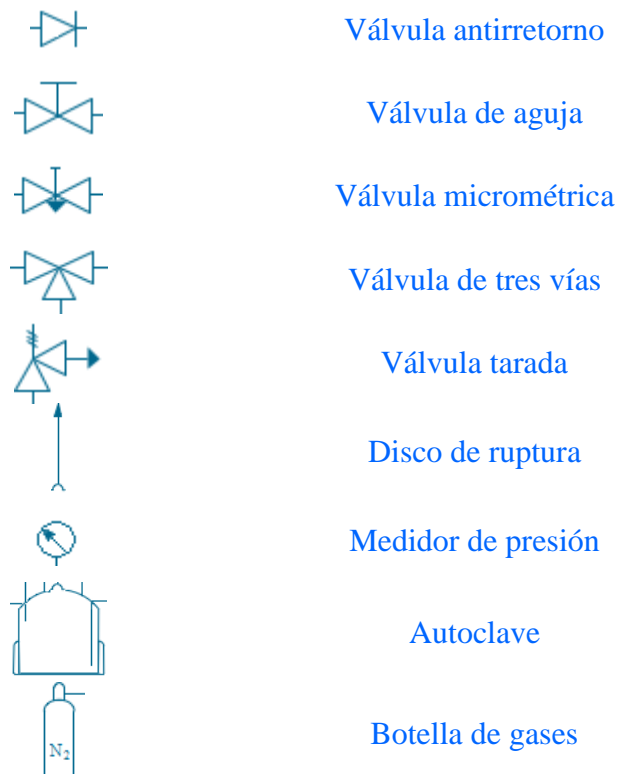


Figura 3.2.2. Significado de los símbolos usados en los diagramas del equipo de proceso.

Para posibilitar tanto el secado directo como el asistido por dióxido de carbono supercrítico se modificó el sistema de suministro de gases del reactor, de forma que se pudiera alimentar tanto con nitrógeno como con dióxido de carbono líquido. Los requisitos para la selección de las conducciones y válvulas de la nueva instalación fueron:

- presión de trabajo mínima de 200 bares
- temperatura de operación ambiental
- sin requisitos especiales de resistencia química.

Con estos condicionantes se seleccionaron conducciones de acero inoxidable de 1/4'' para las salidas de las botellas de gases conectadas a una válvula de tres vías para la selección del gas de proceso. Se optó por la instalación de una válvula selectora de tres vías de acero inoxidable del fabricante Swagelok para evitar que se pudieran poner en comunicación directa las botellas de nitrógeno y dióxido de carbono, ya que sus presiones de operación son muy diferentes, aproximadamente 200 bares para la de nitrógeno y unos 65 bares para la de dióxido de carbono. La válvula de tres vías se conectó con el reactor con un serpentín de tubo de acero inoxidable de 1/8'', se seleccionó este tubo por la mayor flexibilidad que ofrece frente al de 1/4'' y por tanto puede absorber pequeños movimientos del reactor.

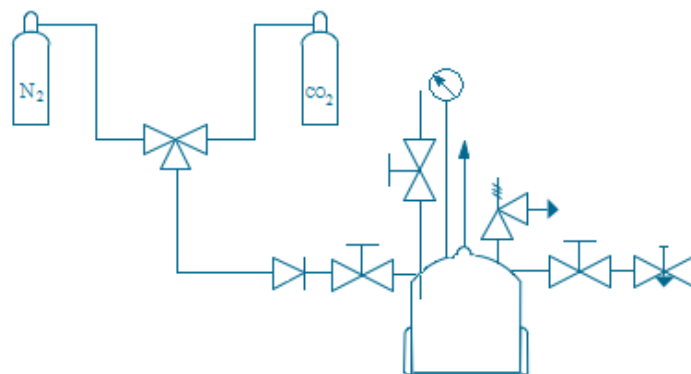


Figura 3.2.3. Esquema del sistema empleado para el secado de los aerogeles tras la modificación para permitir el secado supercrítico asistido con dióxido de carbono.

El sistema completo de secado y detalles del sistema de alimentación y salida de gases del reactor se pueden ver en la Imagen 3.2.1.

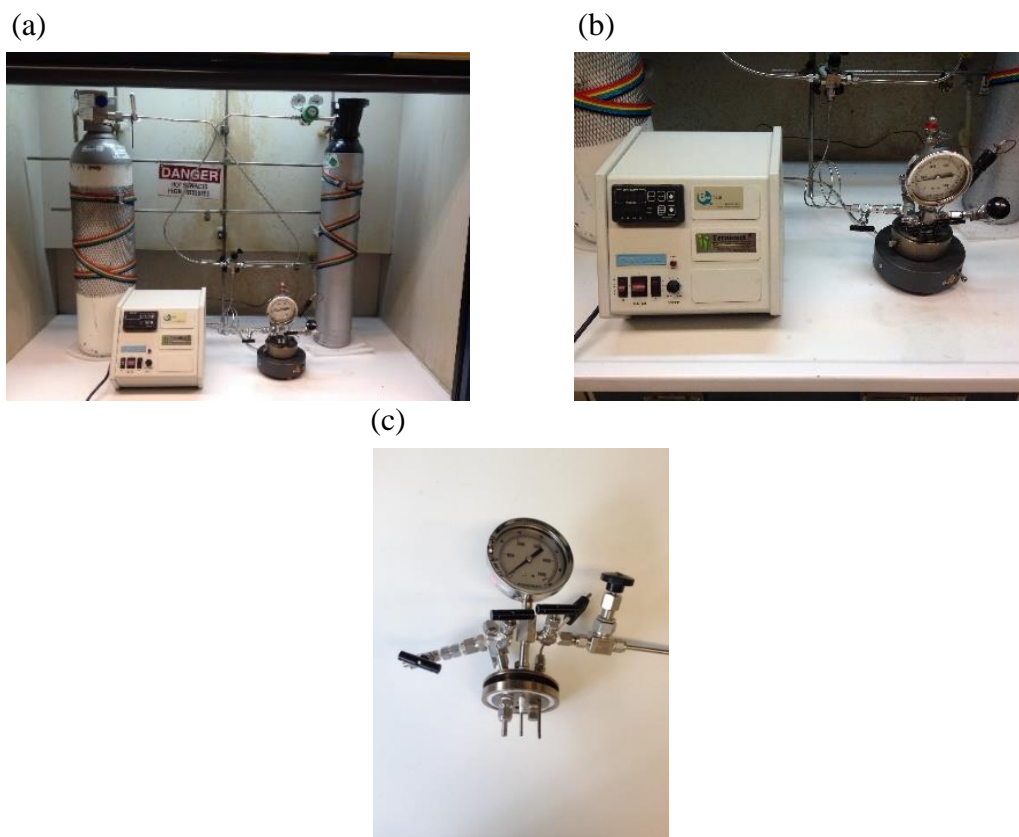


Imagen 3.2.1. Aspecto del sistema de secado; (a) sistema completo; (b) detalle del sistema de control del reactor y el reactor; (c), parte interna de la cabeza del reactor, donde se pueden ver el tubo entrada de gases a la izquierda, el tubo sonda de salida de gases en el centro, y el termopar de control.

3.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y SECADO DE GELES

3.3.1 Procedimiento de preparación de los geles

El procedimiento empleado para la preparación de los alcogeles está basado en un trabajo previo desarrollado en el departamento de química aplicada de la Universidad Pública de Navarra en el que se investigaron varios parámetros del proceso de síntesis de geles, como la relación etanol:TEOS, agua:TEOS, pH y temperatura de síntesis, para determinar su efecto en la estructura de los alcogeles [33]. De todas las condiciones investigadas se seleccionó aquella que daba lugar a un gel de la forma más rápida, unas cinco horas, para analizar el efecto de los parámetros de secado del gel como volumen de etanol en el reactor, presión inicial en el reactor y velocidad de calentamiento en la estructura de los aerogeles. El procedimiento empleado en este proyecto se basó las mismas condiciones de preparación, si bien con ciertos cambios en el proceso.

Las características más relevantes del proceso seleccionado se resumen a continuación:

- Relación molar Etanol:TEOS: 4,75:1
- Relación molar Agua:TEOS: 5,5:1
- pH: 4,05
- Temperatura: 333 K (gelificación)
- Periodo de maduración: 7 días

La secuencia específica de preparación del gel, basada en la empleada en los trabajos previos, se describe a continuación detallando los volúmenes específicos empleados.

En primer lugar, se midió la cantidad de etanol necesaria, 9,33 mL, y se añadió a un recipiente de vidrio, sobre este se añadieron 7,44 mL de TEOS. A continuación, se añade gota a gota parte del agua, 2,5 mL con agitación. Se ajustó el pH en el pH-metro de forma automática para alcanzar el valor de 4,05 deseado y se añadió el agua restante necesaria en función del volumen de disolución de ácido añadido para alcanzar el volumen de agua fijado, 3,3 mL.

Seguidamente, la muestra se transfirió a un recipiente de polietileno que se cerró de forma estanca y se llevó a una estufa a 313 K, hasta que se produjo la gelificación. En ese momento se retiró de la estufa, se añadieron 5 mL de etanol y el gel se dejó madurar a temperatura ambiente. El uso del recipiente de polietileno facilitó la extracción del gel al poderse cortar con facilidad.

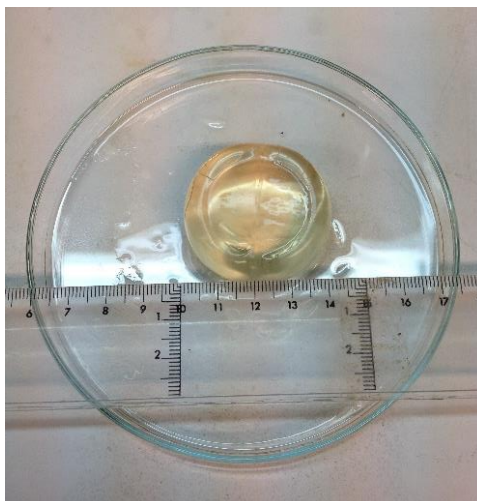


Imagen 3.3.1.1. Aspecto de un alcogel tras extraerlo del recipiente de polietileno después del periodo de maduración.

Tras la preparación de los primeros geles, empleados en la puesta en marcha de los equipos, se encontró que el volumen de ácido añadido para el ajuste del pH presentaba una variabilidad muy elevada, al igual que el pH de las disoluciones tanto tras el ajuste como tras añadir el agua restante. Al analizar las posibles razones para esta variabilidad se encontraron varias posibles causas, como el empleo de un electrodo de pH para medio acuoso en un medio que apenas contiene agua, problemas en la dosificación por lo reducido del volumen a dosificar y la posible entrada de aire en el tubo de dosificación, sin que se pudiera concretar si se trataba de alguna de ellas en concreto la causa principal. Los datos de consumo de HCl para el ajuste del pH de las primeras muestras preparadas, sus valores de pH al final del ajuste y tras añadir agua hasta 3,3 mL totales se resumen en la gráfica de la Figura 3.3.1.1.

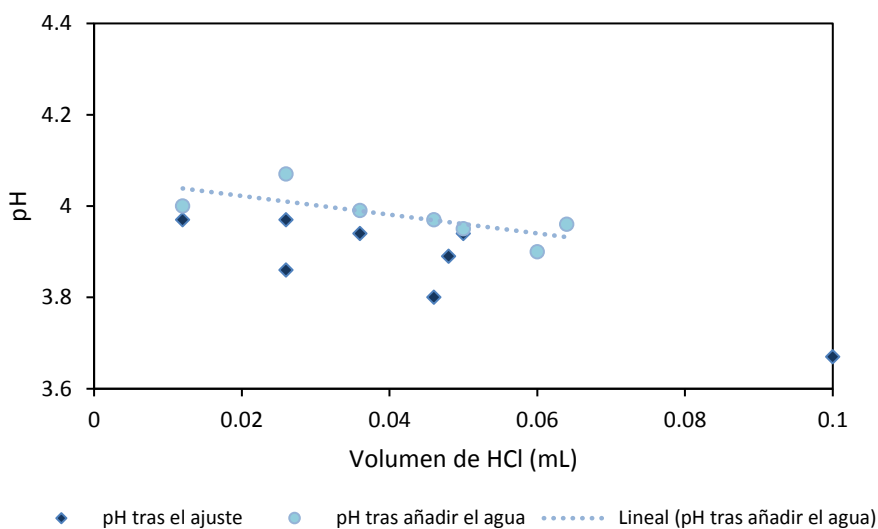


Figura 3.3.1.1. Representación del pH obtenido tras el ajuste y tras añadir el agua hasta 3,3 mm en función del volumen de HCl empleado en el ajuste.

Para tratar de determinar el volumen de HCl más adecuado para conseguir el pH deseado, 4,05, se ajustaron los datos disponibles, obteniéndose que se debía emplear un volumen de 0,030 mL.

Dado que la dispersión de los datos era bastante elevada se optó por preparar una serie de cuatro muestras en las que se ajustó el pH con este volumen de HCl, para confirmar que pH final de la disolución era el deseado. El pH de estas cuatro muestras se encontró en el intervalo entre 4,2 y 4,3, un intervalo mucho menor que para el resto de muestras y muy próximo al deseado, por lo que se adoptó este volumen de ácido para el ajuste del pH de las disoluciones.

El procedimiento modificado se resume a continuación. Tras mezclar etanol y TEOS se añaden 3,3 mL de agua gota a gota con agitación, a continuación, se añaden 0,030 mL de HCl 0,10 M con agitación y se lleva la disolución a la estufa para gelificar. El resto del proceso se mantuvo inalterado.

3.3.2 Procedimiento de preparación de aerogeles por secado directo

Para el secado directo de los alcogeles es necesario alcanzar en el reactor de secado las condiciones supercríticas del disolvente, etanol o acetona, para a continuación permitir su salida del reactor gradualmente, de forma que la difusión del disolvente a través de la red del gel no cause ningún daño a la estructura. Aunque en condiciones supercríticas no se forma un menisco, si la despresurización es muy rápida la red del gel puede resultar dañada por el elevado flujo de disolvente que se establece en su interior. El procedimiento seguido se resume a continuación.

Tras el periodo de maduración y de intercambio de disolvente, en el caso de que se empleara, el gel se extrajo del recipiente cortando las paredes, se introdujo en el reactor recubriéndolo con el mismo disolvente en el que se encuentra el gel, tratando de evitar que en ningún momento se secase su superficie. Si esta se llegaba a secar se podía observar la aparición de forma casi instantánea de grietas en la superficie del gel, consecuencia de la evaporación del disolvente en la parte exterior del gel.

Se purgó el reactor con nitrógeno a cinco bares durante dos minutos para retirar el aire que pudiera haber en el interior y se presurizó a unos 80 bares. Se inició a continuación el calentamiento a una velocidad de 7 K/m, como máximo. Tanto en el caso del etanol como de la acetona se calentó el reactor hasta 562 K manteniendo la presión durante el calentamiento en torno a 100-110 bares. Para reducir la presión conforme aumentaba en el reactor se abría la salida de gases a través de la válvula micrométrica. Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantuvo durante 30 minutos y se inició la extracción del disolvente abriendo la válvula micrométrica lo necesario para tener un caudal de entre 3 y 6 L/h. Para seguir el avance del proceso a la salida del reactor se conectó un tubo flexible que se llevó a un vaso de agua fría dándole forma de serpentín para condensar los vapores de disolvente. De esta manera se podía conocer el volumen de disolvente retirado en cada momento y estimar el disolvente restante en el reactor.



Imagen 3.3.2.1. Montaje empleado durante el secado de una muestra, se emplea un vaso enfriado con agua o hielo para condensar los vapores de disolvente y recogerlos en una probeta graduada.

Mantener un caudal estable durante el secado resulta complejo, ya que a veces este se incrementaba de forma intermitente sin causa aparente y, en otras ocasiones, se reduce gradualmente hasta detenerse. La causa última de estas variaciones no se ha podido establecer, pero la hipótesis es que la condensación de líquido en la válvula micrométrica es la que causa las oscilaciones en el caudal.

Una vez que el reactor se encontraba a presión atmosférica se purgó con nitrógeno a cinco bares durante dos minutos para eliminar cualquier resto de disolvente en la atmósfera del reactor que pudiera condensar al enfriarse y se desconectó el calentamiento.

3.3.3 Procedimiento de preparación de aerogeles por secado con CO₂

El desarrollo del procedimiento de secado de geles asistido con dióxido de carbono ha sido un objetivo muy relevante del proyecto por las posibilidades que ofrece, por lo que se han dedicado considerables esfuerzos a su desarrollo y se han investigado diversos cambios en los equipos y el proceso. En la Sección 4.2 se describen con detalle la evolución seguida en el desarrollo de este proceso de secado. A continuación, se detalla el procedimiento con el que se han conseguido los mejores resultados en este proceso.

Para el secado de los geles asistido con dióxido de carbono el proceso partió del gel una vez se ha completado su proceso de maduración. El gel se extrajo del recipiente sellado de polietileno en el que se encontraba y se procedió al intercambio del etanol por acetona, para esto el gel se llevó a un vaso y se recubrió de acetona manteniendo el disolvente en agitación, sin que el agitador hiciera contacto con el gel. La acetona se sustituyó dos veces al día y tras cinco cambios ya se consideró que el gel estaba listo para su secado. A continuación, el gel se depositó en el reactor y se cubrió con acetona, se selló el reactor y se purgó durante dos minutos con nitrógeno a cinco bares a través de la válvula de salida

directa del reactor, para evitar que al abrir la salida a través de la válvula micrométrica se produjera la salida del disolvente. Seguidamente se conectó el reactor con la botella de CO₂ a través de la válvula de tres vías y se enfrió el reactor con un baño de hielo, lo que favoreció la condensación de parte del dióxido de carbono en fase gaseosa como líquido. Cuando la temperatura alcanzó unos 283 K se inició la circulación del dióxido de carbono con un caudal de 2-4 L/h de CO₂ para sustituir el disolvente por dióxido de carbono líquido. El enfriamiento se repitió a las 24 horas y la circulación se mantuvo durante 48 horas. Una vez transcurrido este tiempo se detuvo la circulación de gases y se inició el calentamiento del reactor hasta 418 K, para llevar el dióxido de carbono a condiciones supercríticas. Al llegar a esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos y después se inició el vaciado del reactor lentamente, con un caudal de 3 a 5 L/h, hasta llevarlo a presión atmosférica. Una vez el reactor se encontraba a presión atmosférica se purgó con nitrógeno a 5 bares durante dos minutos y se desconectó el sistema de calefacción.

3.3.4 Procedimiento de preparación de xerogeles por secado en condiciones ambientales.

Para la obtención de xerogeles se realiza el secado de los geles en condiciones ambientales, sin favorecer la salida del disolvente del gel por ningún procedimiento. Una vez transcurrido el periodo de maduración se retiró el gel del recipiente de polietileno y se llevó a un nuevo recipiente con cierre perforado en su parte superior. El gel se mantuvo en estas condiciones hasta que se dejó de detectar la presencia de disolvente, momento en el que se considera secado.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de las muestras se ha centrado en la determinación de sus características texturales para establecer cómo el procedimiento de secado y el disolvente en el que se encuentra el gel influyen en la textura del aerogel. Algunas de las características texturales, como la densidad, se cuentan entre las propiedades más relevantes de los aerogeles.

3.4.1 Isoterma de adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de aerogel se obtuvieron en un equipo ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, USA) a una temperatura de 77 K. En el caso de dos de las muestras, SC2 y SA1 las isotermas se obtuvieron en un equipo Gemini, (Micromeritics, Norcross, USA) en las mismas condiciones que el resto de las muestras. Para obtener las isotermas se introdujeron entre 0,15 y 0,20 g de muestra en el tubo de

medida. Las muestras a continuación se desgasificaron con un vacío residual de 0,5 μm Hg, a 423 K durante un tiempo de entre 24 y 48 horas. Las muestras SC2 y SA1 se desgasificaron a 423 K en corriente de nitrógeno. Los datos obtenidos se trataron empleando el software del fabricante del equipo.

3.4.2 Picnometría en helio y en agua

Las técnicas de desplazamiento de volumen se han empleado para determinar la densidad estructural y aparente de los aerogeles preparados. Para determinar la densidad estructural de las muestras se ha empleado un picnómetro de helio, Accupyc 1330 (Micromeritics, Norcross, USA) con una celda de 10 cm^3 . Las muestras se acondicionaron para su medida en una estufa a 323 K durante 24 horas. Para la medida se llenó la celda lo máximo posible de muestra. La muestra se purgó 10 veces con helio para a continuación realizar 5 medidas que se promediaban para obtener densidad estructural de la muestra.

Para obtener la densidad aparente de las muestras se realizaron medidas de desplazamiento de volumen de agua en un picnómetro de vidrio de 25 ml, previamente calibrado con agua. Para reducir la presencia de burbujas en el picnómetro y favorecer el mojado de las muestras hidrofóbicas se sumergió el picnómetro 2-3 minutos en un equipo de ultrasonidos tras introducir el aerogel. Dado que esta técnica requiere de un volumen de muestra apreciable de ciertas muestras no se realizó la medida al no disponer de muestra suficiente.

En el momento de introducir la muestra en el picnómetro y ponerla en contacto con el agua se observó su comportamiento para establecer el carácter de su superficie, si era hidrofílica o hidrofóbica.

3.4.3 Espectroscopía de infrarrojos FTIR

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Nicolet Avatar 360 FT-IR (Madison, USA). Las muestras se prepararon moliendo conjuntamente el aerogel con bromuro potásico para obtener una mezcla íntima y uniforme de ambos, que se comprimió para formar una pastilla. Se emplearon concentraciones de aerogel de 2,5 %, y 0,3 %, en peso; las primeras están destinadas al análisis de la región entre 4000 y 2800 cm^{-1} y las segundas al estudio de la región entre 1000 y 1200 cm^{-1} . La muestra de menor concentración sólo se preparó para aquellas muestras en las que se produce la saturación de la señal en la región entre 1000 y 1200 cm^{-1} . Las pastillas se secaron en una estufa a 393 K entre 24 y 48 horas antes de las medidas. El espectro de cada muestra se registró entre 400 y 4000 cm^{-1} y se obtuvo como la suma de 16 espectros individuales, que posteriormente se trató con el software del fabricante del equipo para sustraer el fondo y ajustar la línea base.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PREPARACIÓN DE AEROGELAS POR SECADO SUPERCRÍTICO DIRECTO

El procedimiento de secado supercrítico directo se ha empleado en la preparación de aerogeles para investigar la influencia de varios factores que afectan a la estructura de estos materiales, como el cambio del disolvente de preparación, etanol, por otro disolvente para el secado; la maduración de los geles en presencia de TEOS, o la incorporación a los geles de compuestos como el imidazol.

La referencia con la que se compararán los aerogeles modificados será el aerogel obtenido por secado directo de un alcogel en etanol, un gel así se puede ver en la Imagen 4.1.1. Estos aerogeles se obtienen del proceso de secado como monolitos de aspecto translucido y con grietas en su interior. Para esta muestra se dispone, además de las propiedades obtenidas en este trabajo, de referencias de sus propiedades de otros trabajos [33].



Imagen 4.1.1. Aspecto de un aerogel preparado por secado en condiciones supercríticas de etanol por el procedimiento directo.

La siguiente tabla resume las características más relevantes y la identificación empleada para las diversas muestras preparadas mediante el procedimiento de secado directo.

Tabla 4.1.1. Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado directo (SD).

Identificación muestra	Tiempo de maduración	Disolvente de secado	Observaciones
SD1	9 días	Etanol	Aerogel de referencia
SD2	9 días	Acetona	Etanol intercambiado por acetona
SD3	30 días (etanol)	Etanol	Madurado en TEOS 63 días
SD4	70 días	Etanol	Gel con 0,5 mM de imidazol

Las modificaciones citadas se han realizado con diversos objetivos. La incorporación del precursor de sílice, TEOS, al medio de maduración, se ha realizado con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los aerogeles y obtener geles más robustos y menos propensos al agrietamiento durante el secado. La modificación consistió en la incorporación de 2,5 mL de TEOS al medio de maduración del gel. Las muestras maduras en este medio son ligeramente más transparentes y presentan menos fracturas que la de referencia, como se puede ver en la imagen 4.1.2.



Imagen 4.1.2. Aspecto de un aerogel madurado en TEOS secado en condiciones supercríticas de etanol por el procedimiento directo.

El propósito del cambio de disolvente del alcogel fue la obtención de geles en un disolvente más adecuado al secado asistido por dióxido de carbono, como acetona. Estos geles se secaron también de forma directa en las condiciones de secado con etanol, ya que las constantes críticas de ambos materiales son muy similares. Los geles preparados en acetona forman monolitos con grietas superficiales de un color marrón claro y buena transparencia, Imagen 4.1.3 (b). La incorporación de imidazol al aerogel se hizo con la finalidad de emplear este compuesto como medio de anclaje de platino para estudiar las posibilidades de los aerogeles como medio de soporte de catalizadores. Al gel se incorporó una concentración de imidazol 0,5 mM. El gel de partida así modificado presenta un color amarillo claro previo a su secado, que tras el secado evoluciona a un marrón oscuro, visible en la Imagen 4.1.3 (a). Estos geles son ligeramente opacos y

cuando se revela su interior a través de alguna rotura se observa que esta porosidad interior presenta un color blanquecino.

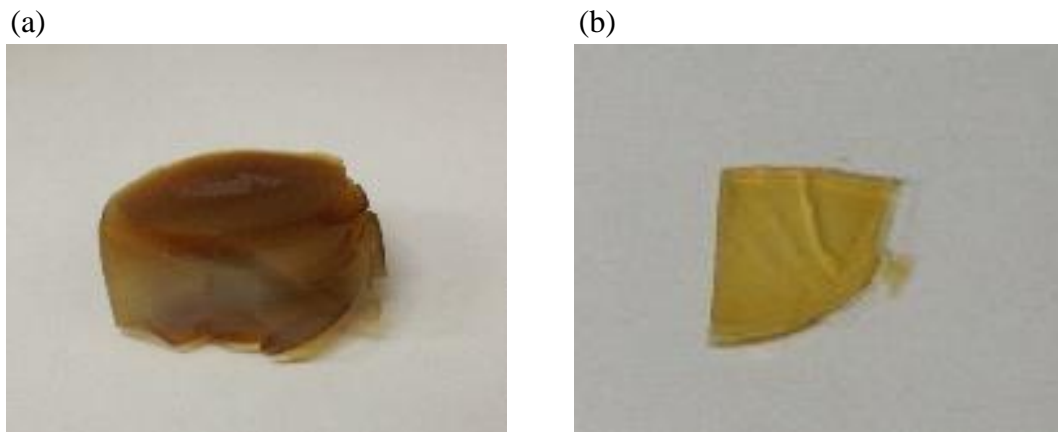


Imagen 4.1.3. Aspecto de dos aerogeles preparados por secado en condiciones supercríticas por el procedimiento directo; (a) gel modificado con 0,5 mM de imidazol; (b) gel con etanol intercambiado por acetona.

4.1.1 Densidades estructural y aparente

Los valores de las densidades estructural y aparente de los aerogeles preparados por secado directo se resumen en la Tabla 4.1.1.1. La densidad estructural de las muestras parece distribuirse en torno a dos valores, 1,85 g/cm³ y 2,1-2,3 g/cm³, ligeramente inferiores al de la sílice, si bien serían necesarios más datos para confirmar esta distribución en torno a dos valores, o si estos valores se corresponden con la variabilidad típica de estas muestras. A partir de los datos disponibles no es posible asociar de forma clara un valor de densidad con un tipo de disolvente o modificación de proceso.

Tabla 4.1.1.1. Densidades estructurales y aparentes de los aerogeles obtenidos por secado directo (SD).

Muestra	Densidad estructural (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Carácter superficie
SD1	1.85 ± 0.01	0.217 ± 0.001	Hidrofóbica
SD2	2.30 ± 0.02	-	Hidrofóbica
SD3	1.87 ± 0.004	0.356 ± 0.003	Hidrofóbica
SD4	2.13 ± 0.01	0.198 ± 0.007	Hidrofóbica

La densidad aparente de las muestras varió entre 0.2 y 0,35 g/cm³ valores muy bajos pero típicos de aerogeles. La mayor densidad relativa es la del aerogel madurado en TEOS, que sería consistente con una deposición adicional de partículas de SiO₂ o la formación de enlaces secundarios, que no modifica el volumen del gel. Esta deposición no necesariamente se correspondería con una mayor densidad estructural. Para las muestras

de referencia y preparadas en imidazol los valores están muy próximos y son del mismo orden que los observados para este tipo de geles y el proceso de secado.

El carácter hidrófobo de las muestras secadas en etanol es consistente con sus condiciones de preparación, que dan lugar a la esterificación de los grupos silanoles por parte del etanol [32]. Las muestras secadas en acetona presentan un marcado carácter hidrófilo que indica que los grupos silanoles superficiales, a pesar de la temperatura y presión, resultan inalterados por el proceso de secado.

4.1.2 Textura porosa

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los aerogeles preparados por secado directo se presentan en la Figura 4.1.2.1. Todas las isotermas son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC [70], lo que se asocia a la presencia de mesoporos en la estructura y adsorción monocapa-multicapa seguida de condensación en los poros. Los ciclos de histéresis son de tipo H2 en todas las muestras, formados por la condensación capilar en los mesoporos. Estos ciclos se encuentran mucho más marcados en las muestras SD2 y SD3, preparadas por secado en acetona y madurada en TEOS, respectivamente, que en las muestras SD1 y SD4, preparadas por secado en etanol y modificada con imidazol, respectivamente. En las muestras, SD2 y SD3, el ciclo de desorción se encuentra notablemente desplazado a presiones menores que las de la rama de adsorción, lo que podría ser indicativo de una estructura interna de poros de mucho mayor volumen que la externa, o que es accesible a través de poros externos de menor diámetro que los internos. En cualquiera de estos dos casos es el tamaño de los poros exteriores el que determina la presión de desorción. Para estas muestras SD2 y SD3 los elevados volúmenes de adsorción se corresponden con superficies específicas grandes, lo que las convierte en buenas candidatas para aquellas aplicaciones en las que se necesita una elevada superficie de contacto, como las de soporte de catalizadores. Las muestras SD1 y SD 4 presentan volúmenes de poros mucho más bajos y en los que la diferencia en adsorción y desorción no se encuentra tan marcada, por lo que la red interna de poros posiblemente tenga una estructura parecida a la de los poros que dan acceso a la red. Los parámetros más relevantes extraídos del tratamiento de los datos de las isotermas de adsorción de las muestras obtenidas por secado directo se resumen en la Tabla. 4.1.3.1.

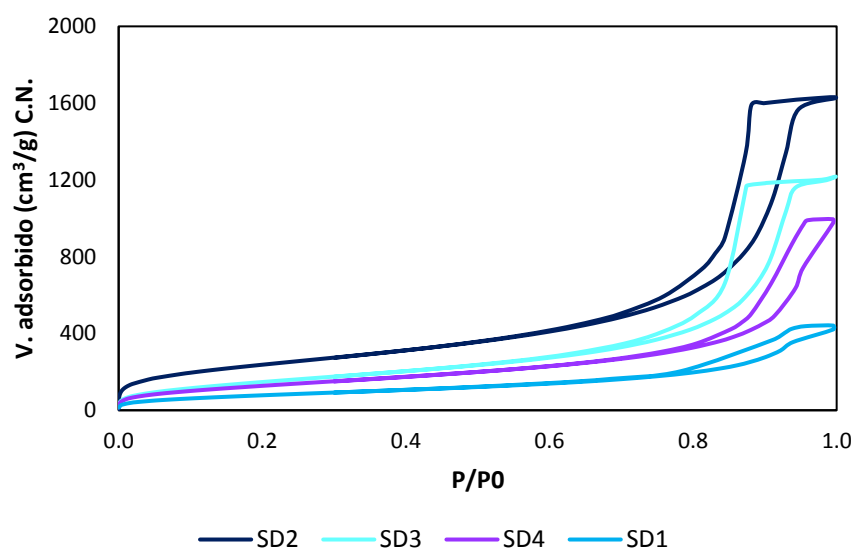


Figura 4.1.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los aerogeles preparados por secado directo.

Tabla 4.1.2.1. Resumen de las características texturales más relevantes de los aerogeles preparadas por secado directo (SD).

Muestra	Área superficial (m ² /g)		Volumen poros (cm ³ N ₂ (l)/g)		Diámetro medio de poro (nm)
	BET	Microporos	Total	Microporos Dubinin-Radushkevich	Hovarth-Kawazoe
SD2	866	Negativa	2,5	0.275	0,78
SD3	570	Negativa	1,85	0.161	0,77
SD4	487	Neativa	1,53	0.141	0,78
SD1	298	1,83	-	0.0882	0,85

La superficie específica que alcanza la muestra SD2 es notable para tratarse de un aerogel; al haber sido preparada en acetona es posible que parte de la capacidad de adsorción provenga de la no esterificación de los grupos silanoles. Sin embargo, la muestra SD3 presenta características similares con una superficie también elevada, 570 m²/g, aunque en este caso por tratarse de un aerogel preparado en etanol se encuentra esterificada. Las diferentes rutas de preparación podrían ser el origen de la diferencia en superficie entre estas muestras y que el efecto de la esterificación, de existir, fuera limitado.

Para las muestras SD1 y SD4 sus áreas superficiales específicas son del orden de las encontradas en este tipo de aerogeles. Dado que para estas muestras no se han visto

diferencias significativas con otras técnicas, posiblemente la diferencia entre ellas se pueda asociar con los diferentes tiempos de maduración.

Para todas las muestras, los tratamientos de los datos de las isothermas muestran valores de superficie específica comparables y también que, aunque parte de la superficie se encuentre en microporos, el volumen de estos es poco relevante frente al volumen total que pueden adsorber las muestras, debido mayoritariamente a mesoporos.

4.1.3 Espectroscopía FTIR

Los espectros de infrarrojo de las muestras de aerogel preparados por secado directo se encuentran en la Figura 4.1.3.1. Al observar los espectros se puede confirmar que las cuatro muestras presentan una estructura muy parecida, ya que todas presentan bandas similares en las mismas regiones: entre 3800 y 3000 cm^{-1} , entre 1300 y 1000 cm^{-1} y a 800 cm^{-1} . La banda ancha entre 3800 y 3000 cm^{-1} se corresponde con vibraciones de los grupos silanoles; la banda entre 1300 y 1000 cm^{-1} y la banda a 800 cm^{-1} es debida a vibraciones del esqueleto siloxánico.

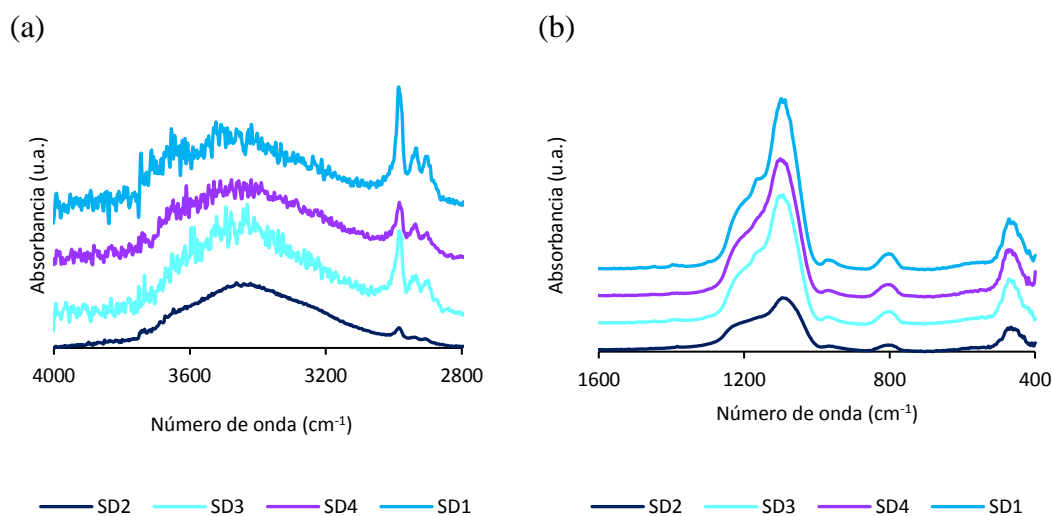


Figura 4.1.3.1. Espectros de infrarrojo de los aerogel preparados por secado directo; (a) región entre 4000 y 2800 cm^{-1} ; (b) región entre 1600 y 400 cm^{-1} .

De los cuatro espectros, los de las muestras SD1, SD3 y SD4, son los más parecidos entre sí, presentando únicamente ligeras diferencias en las intensidades de algunas de sus bandas. La muestra SD2, secada en acetona, presenta diferencias significativas en la región de 2900-3000 cm^{-1} , donde desaparecen bandas que presentan el resto de muestras. Las bandas en esta región se corresponden con estiramientos asimétricos entre grupos CH_2 y CH_3 , por lo que podrían provenir de restos de TEOS no hidrolizados o de grupos etóxido, pero su ausencia en una muestra secada en acetona y la presencia en el resto de muestras, secadas en etanol, confirma que proceden del grupo etóxido, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, y que

durante el secado directo en etanol se produce la esterificación de los grupos silanoles por el etanol. La presencia de grupos silanol terminales, Si-OH, en todas las muestras queda confirmada por la banda ancha a 3400 cm^{-1} y la banda en 970 cm^{-1} .

Para examinar mejor la región del espectro entre 1300 y 1000 cm^{-1} de aquellas muestras en las que la señal saturaba el detector se prepararon muestras con menor concentración de aerogel. En los espectros de esta región se observa con claridad que la banda a 1100 cm^{-1} está formada por dos bandas de distinta intensidad. Una más intensa en torno a 1090 cm^{-1} , causada por el estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si, y un hombro más ancho entre 1150 y 1200 cm^{-1} debida a estructuras cíclicas formadas por silicio y oxígeno. Estas estructuras pueden tener diferentes números de miembros y conformaciones que contribuyen a ensanchar la señal de esta banda. En los espectros de esta región de 1300 a 1000 cm^{-1} , Figura 4.1.3.1 (b), se puede ver que la muestra SD2, preparada en acetona, muestra bandas a 800 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} con una intensidad algo menor que el resto de muestras, a pesar de haberse obtenido con una muestra no diluida. Las señales de ambas regiones se deben a modos de vibración del esqueleto siloxánico, Si-O-Si, por lo que las intensidades deberían ser similares en todas las muestras y no existe una causa evidente para esta diferencia.

4.2 PREPARACIÓN DE AEROGEL POR SECADO SUPERCRÍTICO ASISTIDO CON DIÓXIDO DE CARBONO

El procedimiento de secado supercrítico asistido por dióxido de carbono se ha investigado para poder obtener muestras de aerogel que conserven su estructura, pero cuya preparación no requiera condiciones de presión y temperatura tan extremas como las del secado directo con etanol o acetona. A continuación se describe el proceso seguido para el desarrollo de este procedimiento de secado. Las muestras secadas por el procedimiento supercrítico asistido con dióxido de carbono fueron alcogel preparados conforme al proceso descrito en la Sección 3.3.1.

La configuración inicial para las pruebas de secado con dióxido de carbono se presenta en la Figura 3.2.3. El gel se introdujo en el reactor y durante 4 – 6 horas se circuló por el reactor dióxido de carbono líquido que se retiró a través de la válvula micrométrica. El caudal de dióxido de carbono se mantuvo entre 4 y 6 L/h, aunque fue difícil mantener un caudal estable. En estos primeros secados no se recogió alcohol de los gases de salida, por lo que tras el periodo de circulación de dióxido de carbono se cerró la entrada y la salida de gases, y se llevó el reactor a condiciones supercríticas de dióxido de carbono para secar el gel. Al abrir el reactor se encontró que las muestras aún se encontraban sumergidas en etanol.



Imagen 4.2.1. Aspecto del gel tras un intento de secado con dióxido de carbono; se observa la presencia de disolvente en el reactor.

Tras varios intentos con resultados similares se optó por modificar la configuración del reactor instalando un tubo sonda, de forma que los gases que salen del reactor se retirasen desde un punto a unos 10 mm del fondo del reactor, en lugar de la cabeza del reactor, Figura 4.2.1. Esta modificación puede parecer contra intuitiva si se considera que el CO_2 líquido es más denso que el alcohol, y por tanto el CO_2 debería desplazar el etanol a la parte superior del reactor, desde donde podría salir con facilidad. Sin embargo, el que no se consiguiera retirar etanol con el dióxido de carbono que salía del reactor apuntaba a que el contacto entre ambos era limitado y no se producía la disolución del etanol en el dióxido de carbono. La hipótesis más plausible que se encontró para explicar esta falta de contacto fue que no se llegaba a llenar la parte superior del reactor con CO_2 líquido, de forma que se forzara la salida del etanol; por el contrario, los resultados sugieren que quedaba un volumen de vapor en la cabeza del reactor por el que circulaba el CO_2 sin apenas entrar en contacto con el etanol. Al instalar el tubo sonda, el CO_2 retirado del reactor se encuentra en el fondo y el nuevo CO_2 entra por la parte superior, por lo que se fuerza una circulación del CO_2 por el reactor, que debería mejorar el contacto y la extracción de etanol.

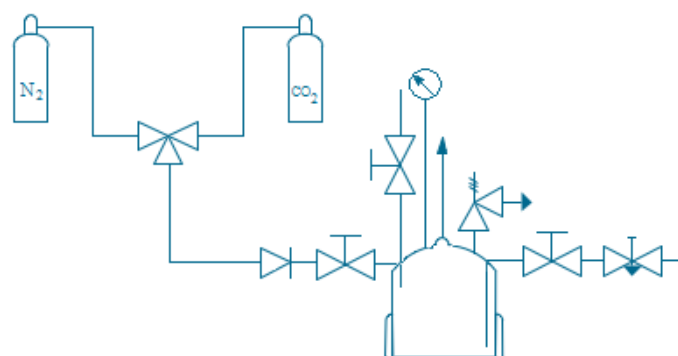


Figura 4.2.1. Esquema del sistema empelado para el secado de los aerogeles tras la instalación de un tubo sonda para los gases de salida del reactor.

Cuando se procedió al secado de nuevos geles con esta modificación se mejoró significativamente la recogida de etanol durante la circulación inicial de dióxido de carbono. El volumen de etanol retirado alcanzaba un valor constante tras unas 6 horas, momento que se tomaba como el momento para cambiar a las condiciones supercríticas de CO₂ y extraer el disolvente restante. Con este nuevo procedimiento se consiguió eliminar el etanol del reactor, pero las muestras aún presentaban etanol embebido en la estructura y estas aparecían dañadas, aunque sin llegar al extremo de las muestras preparadas en la configuración original.

Para tratar de facilitar la extracción del disolvente se optó por intercambiar el etanol del gel por acetona, que es más soluble en dióxido de carbono que el etanol, tanto en estado líquido como en condiciones supercríticas. Para el cambio de disolvente se extrajeron los alcogeles del recipiente de polietileno tras el periodo de maduración y se introdujeron en un vaso con acetona que se mantuvo en agitación, procurando que el agitador no golpear el gel. La acetona se cambió dos veces al día y tras cinco cambios ya se podía emplear el gel en pruebas de secado.

Como con el resto de muestras, estos geles se llevaron al reactor y se recubrieron de disolvente, en este caso acetona, para proceder a su secado. Para minimizar la cantidad de disolvente a extraer se introdujo además el gel en un vaso de vidrio, de forma que sólo fuera necesario llenar el vaso para mantener el gel cubierto de disolvente.

Al secar las muestras en las que se había intercambiado el etanol por acetona se consiguió preparar un aerogel prácticamente seco. La totalidad del disolvente añadido al vaso de vidrio se había eliminado y el aerogel presentaba características de muestras secas, como buena transparencia, un aspecto sólido y sonido metálico al chocar con las paredes del reactor vaso. El aspecto del aerogel tras el secado se puede ver en la Imagen 4.2.2. Sin embargo, la muestra presentaba todavía cierto olor a acetona y algo de flexibilidad, lo que apuntaba a que podían quedar restos de disolvente en su interior. Se decidió completar el

secado en una campana de vacío durante 4 horas. Tras el secado el aerogel se agrieto, aunque conservando características de las muestras secas como el aspecto transparente de los restos o el sonido metálico. Posiblemente, durante el secado no se había extraído todo el disolvente del interior de los poros y de ahí el cambio tras completar la extracción de la acetona. Esta muestra se caracterizó conforme al resto de muestras, ya que se había conseguido extraer la mayor parte del disolvente de la estructura y por tanto sus características se corresponderán mayoritariamente con las que se obtienen por este procedimiento de secado.



Imagen 4.2.2. Aspecto de un aerogel obtenido por secado en condiciones supercríticas asistidas por dióxido de carbono.

Tras esta mejora se decidió incidir en aumentar el contacto entre el dióxido de carbono y el disolvente introduciendo una modificación adicional. Esta modificación consistió en el montaje de un tubo en la entrada de gases que los lleva hasta el fondo del reactor donde se encuentra el disolvente, con lo que el dióxido de carbono a su entrada al reactor contacta directamente con el disolvente, el esquema del montaje se puede ver en la Figura 4.2.2.

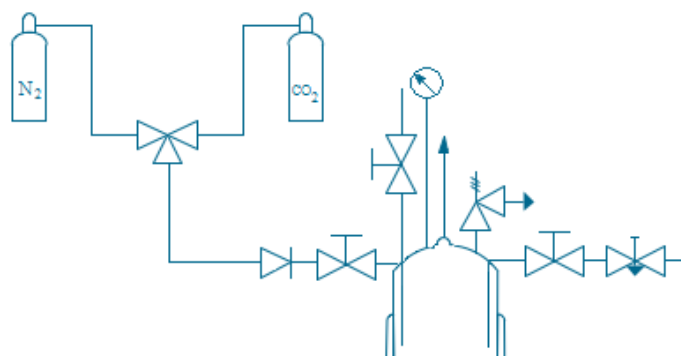


Figura 4.2.2. Montaje final del sistema de secado modificado con un tubo de alimentación de gases y un tubo sonda, empleado para el secado supercrítico con dióxido de carbono y el secado directo.

Aunque en el esquema el tubo de entrada y el de salida aparecen en posiciones opuestas en la configuración real se encuentran bastante próximos, por lo que se decidió desplazar ligeramente la posición de salida de los gases, y que la entrada y salida no se encontrasen a la misma altura, para conseguir esto se introdujo el tubo sonda de salida dentro de un vial de vidrio apoyado en el fondo del reactor, de forma que se modifica la altura efectiva del tubo de salida respecto al tubo de entrada. Con esta modificación se consiguió finalmente preparar una muestra libre de disolvente en un proceso de secado asistido con dióxido de carbono. El aspecto del aerogel así preparado se puede ver en la Imagen 4.2.3.

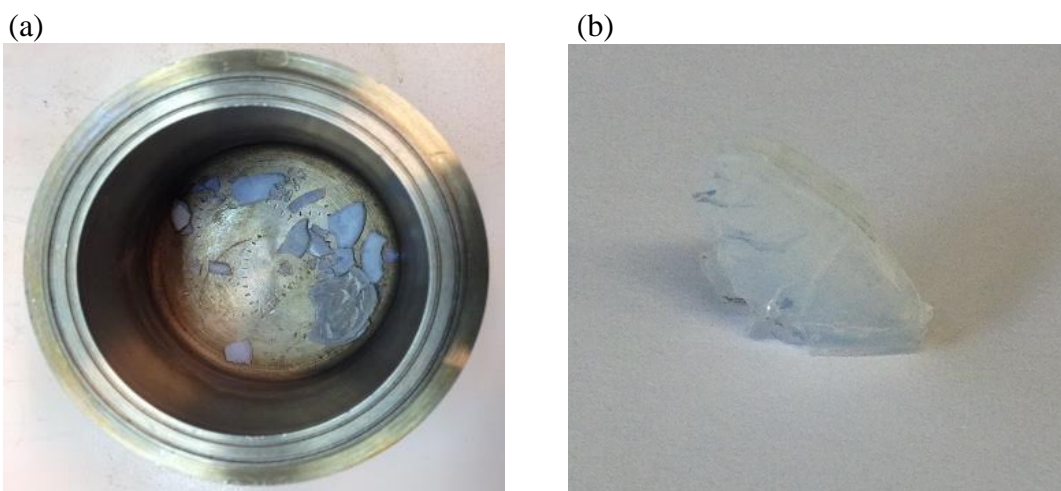


Imagen 4.2.3. Aerogel seco preparado por secado supercrítico asistido con CO_2 ; (a) el reactor tras el secado, la muestra se rompió durante el intercambio del disolvente, no en el secado; (b) detalle de uno de los fragmentos, se observa que presenta opacidad en su interior, indicativa de un intercambio incompleto del disolvente por dióxido de carbono.

Al examinar los fragmentos de la muestra en detalle, se observa que la transparencia en su superficie desaparece hacia el interior de las muestras, Imagen 4.2.3 (b). Esta opacidad en su interior apuntaría que el secado de las muestras en condiciones supercríticas se inició antes del completo intercambio del disolvente en el interior del gel por dióxido de carbono líquido, lo que se debería tener en cuenta para fijar los parámetros de proceso en futuros secados. La identificación de las muestras preparadas por este procedimiento y sus características se resumen en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado directo en condiciones supercríticas de dióxido de carbono (SC).

Identificación muestra	Tiempo de maduración	Disolvente de secado	Observaciones
SC1	9 días	Acetona	Secado incompleto, restos de disolvente en la estructura.
SC2	9 días	Acetona	Secado completo

4.2.1 Densidades estructural y aparente

Las densidades estructural y aparente de las muestras preparadas por este procedimiento se resumen en la Tabla 4.2.1.1. La densidad de ambas muestras es muy parecida y está comprendida entre los dos valores en torno a los que parece distribuirse la densidad de las muestras preparadas por secado directo, aunque al comparar las muestras preparadas por los dos procedimientos de secado supercrítico no se puede confirmar ninguna tendencia asignable al efecto del disolvente. La densidad aparente es similar con la que se obtiene por secado directo. El carácter hidrófilo de la superficie se corresponde con el secado en acetona que conserva los grupos silanoles superficiales.

Tabla 4.2.1.1. Densidades estructural y aparente de las muestras obtenidas por secado asistido con dióxido de carbono (SC).

Muestra	Densidad estructural (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Carácter superficie
SC1	1,95 ± 0.01	-	Hidrofilica
SC2	1.97 ± 0.02	0.245 ± 0.004	Hidrofilica

4.2.2 Textura porosa

Las isothermas de adsorción de nitrógeno de los dos aerogeles preparados por secado supercrítico asistido por dióxido de carbono son del tipo IV [71], Figura 4.2.2.1, aunque la rápida subida del volumen adsorbido que presentan a bajas presiones relativas podría dar lugar a asignarlas como un tipo I o II. Esta posibilidad queda desechada por la existencia de una meseta de saturación en la muestra SC2 y el ciclo de histéresis de tipo H2 que presentan ambas muestras, aunque el volumen de este ciclo en la muestra SC1 es muy pequeño. Como se indicó para las muestras de secado directo, este tipo de isothermas se consideran representativas de sólidos mesoporosos, con un proceso de adsorción en monocapa-multicapa que está bien definido por el modelo BET. La superficie para la muestra SC2, es $983 \text{ m}^2/\text{g}$, y la alcanza con un volumen de gas adsorbido significativamente más bajo que muestras como la SD2, también secada en acetona, pero por el procedimiento directo.

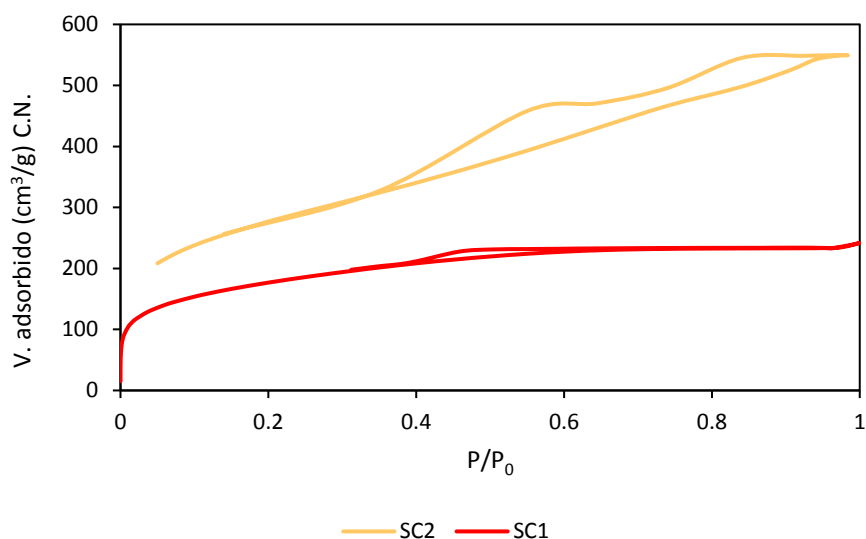


Figura 4.2.2.1. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los aerogeles preparados por secado supercrítico asistido con dióxido de carbono.

Los parámetros más relevantes obtenidos del análisis de los datos de las isothermas de adsorción de las muestras preparadas por secado supercrítico asistido por dióxido de carbono se resumen en la tabla 4.2.3.1. Las diferencias en las características texturales entre las dos muestras posiblemente se encuentren relacionadas con el secado incompleto de la primera muestra, SC1. Como se verá en el análisis de su espectro infrarrojo esta muestra contenía acetona que podría haber interferido con los procesos de adsorción, aunque incluso así su superficie específica resulta notable.

Tabla 4.2.2.1. Resumen de las características texturales más relevantes de las muestras preparadas por secado asistido con dióxido de carbono.

Muestra	Área superficial (m ² /g)		Volumen poros (cm ³ /g)		Diámetro medio de poro (nm)
	BET	Microporos	Total	Microporos (t-plot)	Horvath-Kawazoe
SC2	983	-	0,85	-	-
SC1	596	110	0,36	0,05	0,74

4.2.3 Espectroscopía FTIR

El espectro infrarrojo de ambas muestras se puede encontrar en la Figura 4.2.3.1. Los espectros de ambas muestras coinciden de forma casi completa, excepto por la señal a 1700 cm⁻¹, que no está presente en la muestra SC2, secada de forma completa en el reactor. La presencia de grupos silanol en ambas muestras queda confirmada por la banda ancha a 3400 cm⁻¹ y el pequeño hombro a 970 cm⁻¹. La estructura del esqueleto mantiene la banda a 1090 cm⁻¹, con el hombro de menor intensidad en 1200 cm⁻¹, a esta estructura corresponde también la señal a 800 cm⁻¹. En la muestra SC1 no se pudo realizar la asignación de la banda a 1710 cm⁻¹ considerando los grupos típicos presentes en aerogeles de silicio, pero conociendo que la muestra no se había secado de forma completa durante la extracción del disolvente, se ha considerado realista asignar la señal al grupo carboxilo de la acetona que se encontraría todavía presente en el aerogel, esta presencia también explicaría la pequeña banda en torno a 2900 cm⁻¹. Teniendo en cuenta que la muestra se sometió a un proceso de secado adicional de 4 horas en vacío tras su secado en el reactor, y que el proceso de secado de las pastillas para los espectros de infrarrojo es de 24 horas a 393 K, cabe la posibilidad de que parte de la acetona haya quedado bloqueada en la estructura del aerogel y no se pueda extraer en las condiciones habituales de vacío o calentamiento; sería necesario el empleo de un disolvente en condiciones supercríticas o condiciones de secado aún más exhaustivas. La ausencia de esta señal en la muestra SC2 confirma que se ha conseguido secar de forma completa el gel de partida por el procedimiento de secado supercrítico asistido por dióxido de carbono.

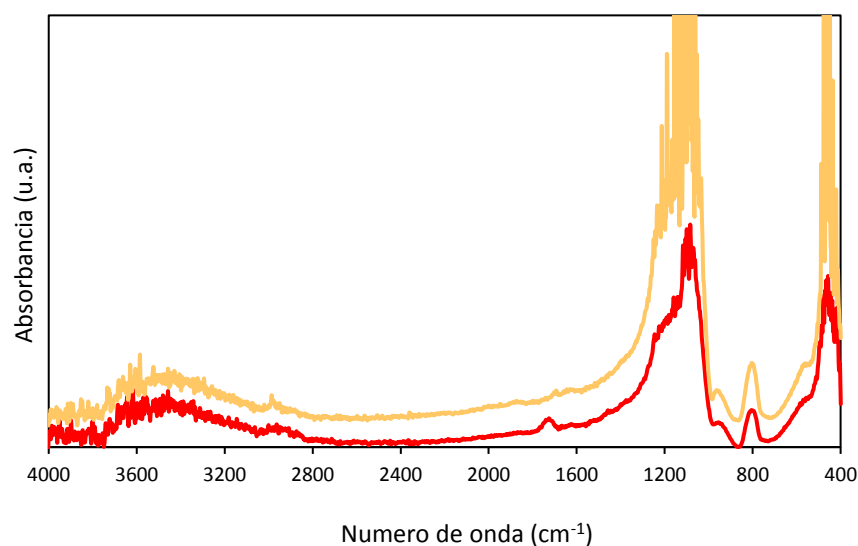


Figura 4.1.3.1. Espectros de infrarrojo de los aerogeles preparados por secado supercrítico asistido por dióxido de carbono.

4.3 XEROGELES PREPARADOS POR SECADO EN CONDICIONES AMBIENTALES

El secado en condiciones ambientales de los geles de silicio permite obtener estructuras de sílice con facilidad y sin necesidad de equipamiento específico. Sin embargo, las posibilidades de influir en las características texturales de estas muestras son limitadas, y en ningún caso comparables con la que ofrecen los procedimientos de secado supercrítico. La contracción y aparición de fracturas en estas muestras es mucho más acusada que en cualquiera de las muestras preparadas por secado supercrítico, por lo que se pueden considerar el caso extremo de colapso de la estructura de un gel durante el secado, en contraposición a los procesos basados en condiciones supercríticas en los que la estructura del gel se conserva. Una limitación adicional de este proceso es que el periodo de secado de las muestras de mayor espesor se puede prolongar varios días si no se asiste la salida del etanol con calor o vacío, factores que incrementan aún más el daño a la estructura. Las muestras secadas por este procedimiento tras eliminarse todo el disolvente presentan gran número de grietas y en algún caso llegan a fragmentarse, pero conservan una buena transparencia, particularmente la preparada a partir del gel madurado en TEOS, Imagen 4.3.1. Las características de las muestras preparadas por este procedimiento se resumen en la Tabla 4.3.1.



Imagen 4.3.1. Aspecto de un aerogel madurado en TEOS y secado en condiciones ambientales.

Tabla 4.3.1. Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado en condiciones ambientales (SA).

Identificación muestra	Tiempo de maduración	Disolvente de secado	Observaciones
SA1	9 días	Etanol	Aerogel de referencia
SA2	9 días	Acetona	Etanol intercambiado por acetona
SA3	30 días	Etanol	Madurado en TEOS 63 días

4.3.1 Densidades estructural y aparente

La densidad estructural de las muestras secadas en ambiente varió entre 1,8 y 2,0 g/cm³ sin que se aprecie una tendencia clara efecto del disolvente u otras modificaciones cuando se comparan con muestras preparadas por otros procedimientos de secado. La densidad aparente de estas muestras no es comparable con la de las muestras obtenidas por secado supercrítico, ya que la acentuada contracción que se produce durante el secado incrementa su densidad de forma significativa, hasta el punto de que densidad real y aparente alcanzan valores iguales.

Tabla 4.3.1.1. Densidades estructural y aparente de las muestras obtenidas por secado asistido con dióxido de carbono.

Muestra	Densidad estructural (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Carácter superficie
SA1	2,03 ± 0.01	-	Hidrofílica
SA2	1,88 ± 0.01	-	Hidrofílica
SA3	1,75 ± 0.01	1,77 ± 0.001	Hidrofílica

4.3.2 Textura porosa

Las isothermas de las muestras SA1 y SA2 obtenidas en etanol y acetona, respectivamente, por el procedimiento de secado en ambiente se presentan en la Figura 4.3.2.1. También se ofrece un detalle ampliado de una región del eje de volúmenes absorbidos para revelar las diferencias entre las ramas de adsorción y de desorción que presentan estas muestras.

Las isothermas de estas muestras son todas del tipo I, según la clasificación de la IUPAC. En principio la diferencia que presentan las ramas de adsorción y desorción podrían hacer pensar que presentan algún tipo de histéresis al representarlas gráficamente, lo que descartaría este tipo de isoterma, pero tras examinarlas en detalle se ha encontrado un fenómeno ya observado en muestras de este tipo, que es la retención de gas adsorbido en microporos hasta que se alcanzan niveles de vacío muy elevado [33]. Este gas retenido causa la diferencia que aparece representada y que podría tomarse por un ciclo de histéresis. Para ambas muestras los volúmenes adsorbidos son muy bajos, consecuencia de la desaparición de la mesoporosidad.

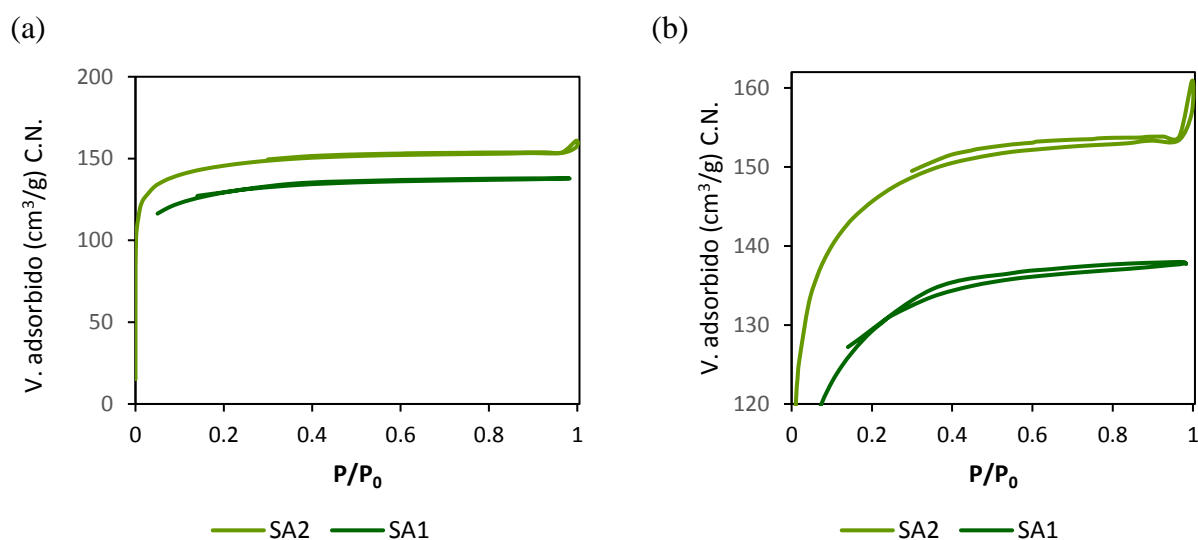


Figura 4.3.2.1. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los xerogeles preparados por secado en condiciones ambientales; (a) isoterma completa; (b) detalle de las ramas de adsorción y desorción.

Los datos más relevantes extraídos del tratamiento de las isothermas de las muestras preparadas por secado en ambiente se resumen en la Tabla 4.3.2.1.

Tabla 4.3.2.1. Resumen de las características texturales más relevantes de las muestras preparadas por secado asistido con dióxido de carbono.

Muestra	Área superficial (m ² /g)		Volumen poros (cm ³ /g)		Diámetro medio de poro (nm)
	BET	Microporos	Total	Microporos (t-plot)	Horvath-Kawazoe
SA2	553	548	0,240	0,23	0,59
SA1	423	-	0,213	-	-

4.3.3 Espectroscopía FTIR

Los espectros de infrarrojo de las muestras de xerogeles preparadas por secado directo se encuentran representados en la Figura 4.3.3.1. Los espectros de las tres muestras presentan una estructura similar, con las mismas bandas presentes en todas las muestras. En la muestra secada en TEOS no se puede confirmar la presencia de TEOS sin reaccionar, ya que la intensidad de la posible banda a 2900 cm⁻¹ es del orden del ruido. Esta misma región mostraría la presencia de grupo etóxido que no se observa, aunque la presencia de estos grupos no resulta esperable por las condiciones de secado. Las bandas de la estructura de siloxano presentan la misma forma y las relaciones entre la banda a 1090 cm⁻¹ y la banda a 1200 cm⁻¹ son similares en las tres muestras, las bandas a 800 cm⁻¹ y 460 cm⁻¹ también mantienen la relación.

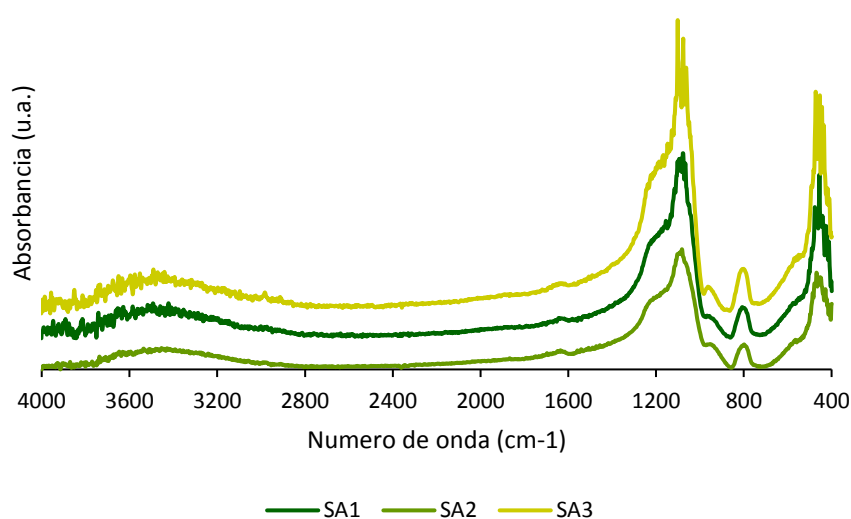


Figura 4.3.3.1. Espectros de infrarrojo de los aerogeles preparados por secado en condiciones ambientales.

4.4 INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE SECADO Y EL DISOLVENTE EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS AEROGELÉS

El procedimiento de secado y el disolvente en el que se encuentra el gel en el momento del secado son los dos factores que se han identificado como más relevantes en las características de los aerogelés preparados. El efecto del secado en la textura porosa se puede examinar cuando se comparan muestras similares, tanto en etanol como en acetona, secadas por los tres procedimientos que se han considerado.

Los datos de densidad estructural y aparente de muestras preparadas en etanol y acetona por los tres procedimientos se resumen en la Tabla 4.4.1. El examen de ambos tipos de datos no revela ninguna tendencia que se pueda asignar como efecto del disolvente o del proceso de secado, mas allá de la hidrofobicidad de la superficie de las muestras secadas en etanol por el procedimiento directo.

Tabla 4.4.1. Densidades estructural y aparente de los aerogelés obtenidos en acetona y etanol por los tres procedimientos de secado analizados.

Muestra	Densidad estructural (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Carácter superficie
SD1	1.85 ± 0.01	0.217 ± 0.001	Hidrofóbica
SD2	2.30 ± 0.02	-	Hidrofílica
SC2	1.97 ± 0.02	0.245 ± 0.004	Hidrofílica
SA2	1.88 ± 0.01	-	Hidrofílica
SD1	1.85 ± 0.01	0.217 ± 0.001	Hidrofóbica

Para examinar el efecto en la textura del disolvente y el procedimiento de secado, en la Figura 4.4.1. se han representado las isotermas de adsorción de muestras similares secadas en etanol y acetona por los tres procedimientos analizados.

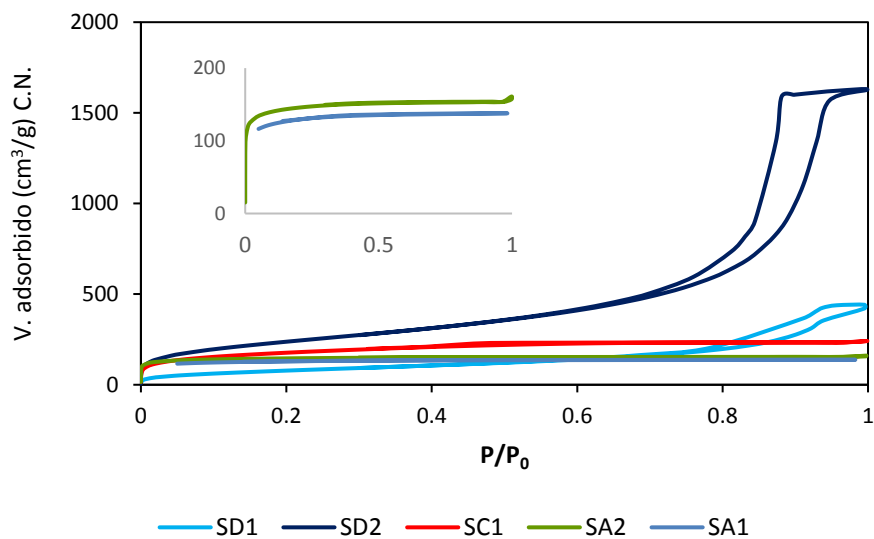


Figura 4.4.1. *Isotermas de adsorción de nitrógeno de muestras similares preparadas en etanol y acetona por los tres procedimientos de secado; el detalle muestra los aerogeles secados en ambiente.*

Al examinar las isotermas de las tres muestras preparadas en acetona se observa que, en la región de presiones relativas más bajas, en torno a $P/P_0 = 0,01$, presentan volúmenes adsorbidos similares y sus gráficas prácticamente se superponen. Esto indicaría que la microporosidad de las tres muestras es similar, y que esta se encuentra determinada por la estructura de las partículas primarias, que en todos los casos son iguales por haberse preparado los geles de partida por el mismo procedimiento. A presiones relativas superiores a 0,01, la muestra secada en ambiente prácticamente no adsorbe más gas, la secada con dióxido de carbono adsorbe una pequeña cantidad de gas adicional, indicativa de que presenta cierta mesoporosidad mientras que la muestra preparada por secado directo alcanza un valor muy superior al resto, propio de un elevado volumen de mesoporos. Esta mesoporosidad se forma en los espacios entre partículas primarias, con lo que al secar en ambiente y colapsar estas partículas durante el secado quedan unidas entre sí y no llega a desarrollar la mesoporosidad que las muestras preparadas por procedimientos de secado supercrítico muestran, al no causar el colapso de las estructuras. En cuanto a la diferencia tan marcada en el desarrollo de mesoporosidad entre las muestras SD1 y SC1, ambas secadas por procedimientos de secado supercrítico, no se ha podido encontrar una causa evidente y no parece guardar relación con las densidades de la estructura.

Cuando se comparan las isothermas de las muestras, preparadas por secado directo en etanol, SD1, y secado en ambiente en etanol, SA1, se observa que esta última adsorbe más nitrógeno hasta presiones relativas de $P/P_0 = 0,5$, y esta adsorción es constante como se ve en el detalle de la Figura 4.4.1. Aunque el equipo de medida no permite determinar la adsorción en microporos el comportamiento es indicativo de que la muestra SA1 presenta una microporosidad de la que carece la SD1. La desaparición de parte de la microporosidad de la muestra SD1 se deberá al efecto que las condiciones del proceso de secado tienen en la muestra, posiblemente la esterificación de los grupos silanoles.

El efecto del disolvente en la estructura también se puede apreciar al examinar las diferencias entre muestras como la SD1 y la SD2, similares salvo por el disolvente de secado, etanol y acetona respectivamente. La reducción de la microporosidad en la muestra SD1 respecto a la SD2 sería también indicativo de que la desaparición de microporosidad se produce por la esterificación de los grupos silanoles y que por tanto tiene su origen en la presencia de estos grupos en la estructura. En cuanto a los cambios en la estructura mesoporosa, definida por la adsorción entre $P/P_0 = 0,3$ hasta $P/P_0 = 0,8$, y que esta está mucho más desarrollada en la muestra SD2 no se puede achacar a este factor, ya que depende de la estructura de poros que se forma en la estructura, que no se ve alterada de forma significativa por este cambio, por lo que no puede establecerse, a priori, la razón de esta diferencia, ya que otras muestras preparadas en etanol, y por tanto con sus grupos silanoles también esterificados, presentan estructuras mesoporosas con volúmenes mucho mayores que la muestra SD1.

Los espectros de infrarrojo de las muestras revelan algunos de estos cambios debidos al procedimiento o el disolvente, en particular cuando estos producen cambios en los enlaces o la naturaleza química especies presentes en la estructura. En la figura 4.4.2 se comparan los espectros de muestras secadas en etanol y acetona por los tres procedimientos investigados.

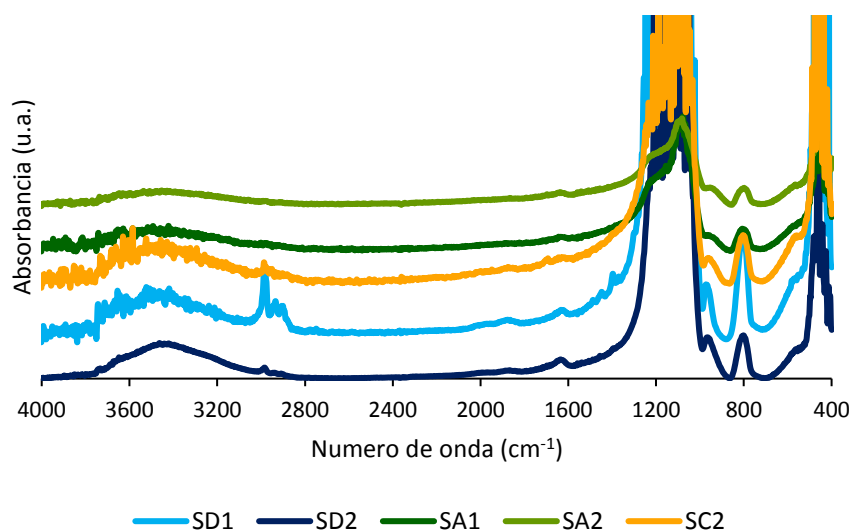


Figura 4.4.2. Espectros de infrarrojo de muestras similares preparadas en etanol y acetona por los tres procedimientos de secado.

La banda a 2900 cm^{-1} en la muestra SD1 confirma la presencia de metilos terminales, correspondientes al grupo etóxido. Las dos muestras preparadas por secado directo, SD1 y SD2, presentan una pequeña banda en 1620 cm^{-1} que no se ha podido asignar de forma inequívoca.

Las muestras preparadas por secado en condiciones ambientales y por secado asistido con dióxido de carbono parecen presentar señales más débiles de presencia de grupos silanoles, así la banda ancha en 3400 cm^{-1} presenta una intensidad inferior en estas muestras, en particular en las secadas en ambiente, y en las tres muestras la señal en 970 cm^{-1} apenas llega a formar un pico reconocible. Esta diferencia no es del todo congruente con el carácter marcadamente hidrófilo de estas muestras y que una muestra hidrófoba como la SD1, secada en etanol por el procedimiento directo, presente una señal de grupos silanoles más intensa. En cualquier caso, el carácter de la superficie se debe establecer por el comportamiento de cada muestra frente al agua.

Al examinar las diferencias en el carácter de la superficie ha quedado establecido que el secado supercrítico directo en etanol produce superficies hidrófobas por la esterificación de los grupos silanoles, frente a las superficies marcadamente hidrófilas que producen el resto de procedimientos de secado. Estas diferencias se aprecian cuando se ponen en contacto muestras preparadas por ambos procedimientos con agua. En la Imagen 4.4.1 se puede comparar esta diferencia en comportamiento, en la Imagen 4.4.1 (a) se observa como al depositar una gota sobre la muestra SD1 esta adquiere una forma prácticamente esférica, indicativa de un elevado ángulo de contacto entre superficie y agua y por tanto que la superficie es hidrófoba, mientras que al depositar una gota sobre la muestra SD2 esta es absorbida de forma instantánea, siendo apreciable el cambio, en forma de mancha, que produce la absorción del agua por la estructura Imagen 4.4.1 (b).

(a)



(b)



Imagen 4.4.1. Caracterización del carácter de la superficie de dos muestras; (a) aspecto de una gota de agua sobre la superficie de un aerogel preparado por secado directo en etanol; (b) aspecto de un gel preparado por secado directo en acetona tras ponerlo en contacto una gota de agua, la mancha en la parte inferior del gel es resultado de la absorción del agua por el aerogel.

5 CONCLUSIONES

El estudio realizado estaba dirigido a la preparación y caracterización de aerogeles de sílice por secado directo en condiciones supercríticas para etanol y acetona, así como el secado supercrítico asistido por dióxido de carbono en acetona y el secado a presión y temperatura ambiente. Los alcogeles de sílice de partida se obtuvieron por hidrólisis en medio ácido a partir de TEOS como precursor silíceo. Estos alcogeles de partida se sometieron a varios cambios para estudiar su efecto en la estructura, con este fin se han incorporado especies como el imidazol, se ha alterado su maduración incorporando TEOS al medio de maduración y se ha intercambiado el disolvente de partida, etanol, por acetona. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Se han obtenido aerogeles a partir de geles preparados en etanol por secado directo en condiciones supercríticas, obteniéndose estructuras monolíticas con algunas grietas internas. Estas muestras presentan una textura mesoporosa y superficie hidrofóbica.
2. Los aerogeles obtenidos a partir de geles modificados con imidazol presentan características similares a los obtenidos a partir de geles sin ninguna modificación. No se ha podido verificar la presencia del imidazol en la estructura del aerogel, que podría haber sido descompuesto por las condiciones de secado supercrítico directo, aunque las muestras preparadas con esta modificación presentan una coloración marrón oscura que difiere de la de los aerogeles sin imidazol. Como las muestras secadas en etanol estos aerogeles presentan una textura mesoporosa y su superficie es hidrofóbica.
3. La incorporación de TEOS al medio de maduración aumenta la transparencia, la densidad aparente y reduce el número de fracturas de los aerogeles tras el proceso de secado sin alterar de forma significativa la textura porosa.
4. Los geles en los que se ha intercambiado el disolvente de partida, etanol, por acetona y se han secado por el procedimiento directo presentan una superficie específica mayor de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ y adsorben un volumen de gas mayor que otras muestras, típico de una estructura mesoporosa muy desarrollada. Presentan una coloración marrón clara y su superficie es hidrófila, en contraposición a la del resto de aerogeles obtenidos por secado directo en etanol.
5. Se ha modificado el sistema de alimentación de gases del reactor de secado para permitir el secado con dióxido de carbono. También se ha modificado la distribución del sistema de gases a la entrada y la salida del reactor, para mejorar su eficiencia en el secado de geles en condiciones supercríticas asistidas por dióxido de carbono como disolvente. Los cambios han estado orientados a mejorar el contacto entre el dióxido de carbono y el disolvente de forma que la extracción del disolvente sea más eficiente.

6. Los geles en los que se ha intercambiado el disolvente de partida, etanol, por acetona, se han podido secar en condiciones supercríticas empleando el dióxido de carbono como disolvente auxiliar. Estos aerogeles presentan superficies comparables con las de los aerogeles preparados por el procedimiento de secado directo en acetona, pero su textura difiere al presentar un volumen de mesoporos aproximadamente tres veces menor que los secados en etanol por el procedimiento directo. Su superficie es hidrófila.
7. Las muestras secadas en condiciones ambientales presentan una textura microporosa que no se da con ningún otro procedimiento de secado, con una pérdida casi total de la mesoporosidad, quedando únicamente su estructura microporosa. Esto indicaría que la micro y la mesoporosidad tienen un origen diferenciado; la microporosidad se encuentra en las partículas primarias, que permanecen prácticamente inalteradas durante el secado en condiciones ambientales, mientras que la mesoporosidad tiene su origen en el espacio entre las partículas, que al colapsar durante el secado en condiciones ambientales desaparece.

6 FUTURAS INVESTIGACIONES

Los estudios completados en este proyecto de fin de master establecen el punto de partida para futuras investigaciones:

- Confirmar el origen de la microporosidad y la mesoporosidad en las muestras secadas en condiciones supercríticas analizando la morfología de las partículas mediante microscopia electrónica y la textura porosa mediante adsorción de otros gases y con otras técnicas, como porosimetría de mercurio.
- Abordar el desarrollo de un procedimiento de preparación de aerogeles por secado en condiciones supercríticas asistido por dióxido de carbono como disolvente.
- Investigar el secado en condiciones supercríticas asistido por dióxido de carbono de geles en etanol, para evitar la necesidad de procesos de cambio de disolvente y por tanto mejorar la eficiencia del proceso completo, desde la producción del gel hasta la obtención del aerogel.
- Puesta a punto del secado de alcogeles que incorporan moléculas orgánicas como el imidazol y otros precursores de catalizadores por secado supercrítico asistido con dióxido de carbono. Este procedimiento de secado requiere una temperatura inferior a 323 K que reduce la posibilidad de descomponer estas moléculas.
- Analizar el efecto del secado en condiciones supercríticas asistido por dióxido de carbono en la textura y química superficial de los aerogeles. También sería necesario optimizar los parámetros de proceso, tiempos de secado, rampas de temperatura, caudales de gas y mejorar el control de la salida de gases.

7 REFERENCIAS

- [1] S. S. Kistler, "Coherent Expanded Aerogels and Jellies," *Nature*. p. 741, 1931.
- [2] "Coherent expanded aerogels," *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 52–64, 1932.
- [3] S. S. Kistler and W. Boylston, "UNITED STATES PATENT office," pp. 2–5, 1941.
- [4] S. S. Kistler, "United states patent office 2,188,007 Inorganic aerogel compositions," 1940.
- [5] M. (Lawrence B. N. L. Ayers, "Part 4: The Early Days of Aerogels." [Online]. Available: <http://www.aerogel.org/?p=416>.
- [6] J. U. Fricke and T. Tillotson, "Aerogels: production, characterization, and applications," vol. 297, pp. 212–223, 1997.
- [7] G. A. Nicolaon and S. . Teichner, "On a new process of preparation of silica xerogels and aerogels and their textural properties," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 5, p. 1900, 1968.
- [8] J. Fricke, "The unbeatable lightness of aerogels: Take 10 parts of metal oxide, 90 parts of air, mix well – and watch industry fall upon the product with glee," *New Sci.*, 1993.
- [9] M. Carlson, P. J.; Poulet, "Silica aerogel Cerenkov counter with diffusing walls," *Nucl. instruments methods*, vol. 166, no. 3, pp. 425–429, 1979.
- [10] K. J. Carlson P. J., Johanson K. E., "Increased photoelectron collection efficiency of a photomultiplier in an aerogel Cerenkov counter," *Nucl. instruments methods*, vol. 160, pp. 407–410, 1979.
- [11] T. J. C. Bourdinaud, M., Cheze J.B., "Use of silica aerogel for Cherenkov radiation counter," *Nucl. instruments methods*, vol. 136, no. 1, pp. 99–103, 1976.
- [12] G. M. . Bianchi D., Lacroix M., Pajonk, "Spilled-over hydrogen transport from platinum-on-alumina catalyst to methoxylated silica aerogel," *J. Catal.*, vol. 68, no. 2, pp. 411–418, 1981.
- [13] S. S. L. Henning, "Production of silica aerogel," *Phys. Scr.*, vol. 23, no. 4, pp. 697–702, 1981.
- [14] K. K. D. Schaefer D. W., "Structure of random porous materials - silica aerogel," *Physical Rev. Lett.*, vol. 56, no. 20, pp. 2199–2202, 1986.
- [15] F. J. Gronauer M., "Acoustic properties of microporous SiO₂-Aerogel," *Acustica*, vol. 59, no. 3, pp. 177–181, 1986.

- [16] P. H. Tewari, A. J. Hunt, and K. D. Lofftus, "Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels," *Mater. Lett.*, vol. 3, no. 9–10, pp. 363–367, 1985.
- [17] R. W. Pekala, "Low Density, Resorcinol-Formaldehyde Aerogels.," 4,873,218, 1989.
- [18] M. W. Wang, J.; Ellsworth, "Graphene aerogels," *ECS Trans*, vol. 19, pp. 241–247, 2009.
- [19] G. Herrmann *et al.*, "On the way to commercial production of silica aerogel," vol. 186, pp. 380–387, 1995.
- [20] A. Zimmermann, "Process for the preparation of xerogels," 1997.
- [21] IUPAC, "gel." [Online]. Available:
<https://goldbook.iupac.org/html/G/G02600.html>.
- [22] IUPAC, "Sol." [Online]. Available:
<https://goldbook.iupac.org/html/S/S05727.html>.
- [23] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, 1990th ed. New York: New York: Academic Press, 1990.
- [24] J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels Preparation , Properties , Applications," *Struct. Bond.*, vol. 77, pp. 37–87, 1992.
- [25] Y. Akimov, "Fields of application of aerogels," *Instruments Exp. Tech.*, vol. 46, no. 3, pp. 287–299, 2003.
- [26] R. L. Gash, A.E.; Satcher, J.H.; Simpson, "Monolithic nickel(II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion.," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 145–151, 2004.
- [27] M. X. Du, A.; Zhou, B.; Shen, J.; Xiao, S.F.; Zhang, Z.H.; Liu, C.Z.; Zhang, "Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method.," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, pp. 175–181, 2009.
- [28] Atkins P. W., *Fisico Quimica*, 3^a. Oxford: Oxford university Press, 1985.
- [29] A. Hubland, "Hydrophobic aerogels from Si(OMe)₄ / MeSi(OMe)₃ mixtures," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, pp. 85–89, 1992.
- [30] A. S. Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel ; synthesis , properties and characterization," vol. 9, pp. 10–26, 2007.
- [31] A. C. Pierre and A. Rigacci, "SiO₂ Aerogels," in *Aerogels Handbook*, M. A. Aegerter, Ed. Springer Science, 2011, pp. 21–46.
- [32] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna, and J. J. Garrido, "Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels," *J. Porous Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 705–713, 2008.

- [33] J. Estella, “Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol-gel,” Universidad pública de Navarra, 2009.
- [34] C. . A. C.J Brinker, K.D Keefer, D.W Schaefer, “Sol-gel transition in simple silicates,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, no. 1, 1982.
- [35] O. F. Materials, “Synthesis of glasses from gels : the problem of monolithic gels,” vol. 17, pp. 3371–3379, 1982.
- [36] S. H. H. Jung, “Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying,” pp. 139–146, 2007.
- [37] G. Pajonk, A. V. Rao, and B. Sawant, “Dependence of monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels on gel aging and drying conditions,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 209, pp. 40–50, 1997.
- [38] R. Baetens, B. Petter, and A. Gustavsen, “Aerogel insulation for building applications : A state-of-the-art review,” *Energy Build.*, vol. 43, no. 4, pp. 761–769, 2011.
- [39] A. C. Pierre and M. Pajonk, “Chemistry of Aerogels and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 11, pp. 4243–4266, 2002.
- [40] D. M. S. G.W. Scherer, “Cavitation during drying of a gel,” *J. Non- Cryst. Solids*, vol. 189, pp. 197–211, 1995.
- [41] H. H. and J. P. G.W. Scherer, “G.W. Scherer, H. Hdach and J. Phalippou,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 130, p. 157, 1991.
- [42] J. Fricke and A. Emmerling, “Aerogels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 8, pp. 2027–2035, 1992.
- [43] F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, and S. R. Chaudhuri, “Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures,” *J. Non. Cryst. Solids*, no. 225, pp. 14–18, 1998.
- [44] M. Casu, M. F. Casula, A. Corrias, and G. Paschina, “Textural characterization of high temperature silica aerogels,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 315, pp. 97–106, 2003.
- [45] “Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide ~ C o,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 186, pp. 78–82, 1995.
- [46] C. A. García-gonzález, M. C. Camino-rey, M. Alnaief, C. Zetzi, and I. Smirnova, “Supercritical drying of aerogels using CO 2 : Effect of extraction time on the end material textural properties,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, 2012.
- [47] F. Schwertfeger, D. Frank, and M. Schmidt, “Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying,” *J. Non. Cryst. Solids*, pp. 24–29, 1998.
- [48] D. Haranath, A. V. Rao, and P. B. Wagh, “Influence of DCCAs on Optical Transmittance and Porosity Properties of TMOS Silica Aerogels,” vol. 62, pp. 55–62, 1999.

- [49] A. V. Rao and M. M. Kulkarni, "Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 819–825, 2002.
- [50] J. B. Chan and J. Jonas, "Effect of various amide additives on the tetramethoxysilane sol-gel process," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 126, pp. 79–86, 1990.
- [51] D. R. Hench L. L., Ulrich, *Science of Ceramic Chemical Processing*. 1986.
- [52] G. Kocklenberg, R.; Mathieu, B.; Blacher, S.; Pirard, R.; Pirard, J. P.; Sobry, R.; VandenBossche, "Proceedings of the Fifth International Symposium on Aerogels (ISA 5)," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, no. 8, 1998.
- [53] P. G. Klvana D, Chaouki J, Repellin-Lacroix M, "Proceedings of the 2nd Int. Symposium on Aerogels," *Rev. Phys. Appl.*, vol. Colloque C, pp. 29–32.
- [54] G. W. Scherer, D. M. Smith, X. Qiu, and J. M. Anderson, "Compression of aerogels," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 186, pp. 316–320, 1995.
- [55] Y. N. Kharzheev, "Use of Silica Aerogels in Cherenkov Counters," *Physics of particles and nuclei*, vol. 39, no. 1, pp. 107–135, 2008.
- [56] G. W. Scherer, "Effect of Shrinkage on Modulus of Silica Gel," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 109, pp. 183–190, 1989.
- [57] J. Phalippou, T. Woignier, and M. Prassas, "Glasses from aerogels - Part II," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 7, pp. 3111–3117, 1990.
- [58] P. B. Wagh, R. Begag, G. M. Pajonk, A. V. Rao, and D. Haranath, "Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 214–218, 1999.
- [59] A. Aerogels, "Aspen Aerogels," *N/D*, 2017. [Online]. Available: www.aerogels.com. [Accessed: 22-Aug-2017].
- [60] Cabot, "Cabot," 2017. [Online]. Available: <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/aerogel>. [Accessed: 22-Aug-2017].
- [61] S. J. P. Fesmire J. E., "Aerogel insulation applications for liquid hydrogen launch vehicle tanks," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 48, pp. 223–231, 2008.
- [62] NASA, "Aerogel - and the Mars Rover," 1997. [Online]. Available: https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/1997/msad08jul97_2. [Accessed: 22-Aug-2017].
- [63] M. C. et Al, "Silica Aerogels Used As Cherenkov Radiators," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res*, vol. 118, p. 177, 1974.
- [64] S. Benot, M; Carlson, PJ; Tavernier, "Tests of large Cerenkov detectors with silica aerogel as radiator," *Nucl. instruments methods*, vol. 154, no. 2, pp. 253–260, 1978.

- [65] G. Sayari, A; Ghorbel, A; Pajonk, “Kinetics of the catalytic transformation of isobutene methacrylonitrile with NO on supported nickel-oxide aerogel.,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 459–465, 1980.
- [66] P. M. M. and S. Shirinivasan, “Aerogels: unique-material, fascinating properties and unlimited applications.,” in *Annual review of heat transfer. Vol 14*, 2005, pp. 385–408.
- [67] J. Fricke, *Aerogels*, Proceedings of the First International Symposium. Springer Proceedings in Physics, 1986.
- [68] N/D, “Aerogel.” [Online]. Available:
<https://curator.jsc.nasa.gov/stardust/aerogel.cfm#>.
- [69] F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. R. A. Y. Chaudhuri, and A. Sarkar, “Drying and Sintering of Sol-Gel Derived Large SiO₂ Monoliths,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 217, pp. 203–217, 1996.
- [70] T. S. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pieroti, J. Rouquerol, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [71] G. M. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, 2nd ed. 2014.

APÉNDICE A. LISTADO DE FIGURAS E IMÁGENES

- Figura 1.1.1.** Número de publicaciones sobre aerogeles en los registros de SCI (Science Citation Index), EI (Engineering Index) y Google Scholar. Tomado de [7]
- Figura 1.2.2.1.** Esquema del mecanismo por el que tiene lugar la condensación entre moléculas de hidróxidos para formar el óxido.
- Figura 1.2.2.2.** Esquema de la estructura de los geles de sílice formados por hidrólisis de alcóxidos en medios ácidos; (a) partículas primarias; (b) estructura del gel.
- Figura 1.2.2.3.** Esquema de la estructura de los geles de sílice formados por hidrólisis de alcóxidos en medios básicos; (a) partículas primarias; (b) estructura del gel.
- Figura 1.2.2.4.** Representación gráfica de la variación de las velocidades de los procesos de hidrólisis y condensación en función del pH. También se muestra la velocidad de disolución de la sílice, que cobra relevancia a pHs por encima de 9-10. Tomado de [6].
- Figura 1.2.3.1.** Esquema del proceso de policondensación y sinéresis en poros y entre cadenas próximas. Tomado de [25].
- Figura 1.2.3.2.** Representación de la evolución del cuello entre las partículas que forman la estructura de un gel durante su maduración. Tomado de [35].
- Imagen 1.2.3.3.** Fotografías SEM de las microestructuras de dos aerogeles de sílice con diferentes periodos de maduración; (a) 1 día de maduración; (b) 6 días de maduración. Tomada de [37].
- Figura 1.3.1.** Presión capilar ejercida por el agua y el etanol en función del diámetro de poro, se ha asumido un anulo de contacto $\theta=0^\circ$, para el cálculo. Tomado de [41].
- Figura 1.3.2.** Representación de las presiones ejercidas por el líquido en la red de un gel por la diferencia de altura entre poros contiguos. Tomado de [35].
- Figura 1.3.1.1.** Diagrama de fases del etanol. Tomado de [42].
- Figura 1.4.1.1.** La figura muestra la evolución del módulo de compresibilidad de un aerogel de silicio bajo una compresión isostática; los círculos se corresponden con aerogeles de una densidad inicial de 0,0675 g/cm³ y los cuadrados de 0,1888 g/cm³. Los puntos solidos se obtuvieron por un procedimiento de flexión. La tabla muestra el módulo de compresibilidad en función de la densidad. Tomado de [54].
- Figura 1.4.2.1.** Conductividad térmica de los aerogeles de sílica en función de su tamaño de poro y la presión de gas. Tomado de [38].
- Figura 1.4.2.2.** Espectro de absorción en el infrarrojo de un aerogel de sílice preparado por secado directo en condiciones supercríticas del gel en etanol.
- Figura 1.4.2.3.** Representación de la conductividad térmica total, λ , y las contribuciones por transporte sólido, λ_s , transporte gaseoso, λ_g , y por radiación λ_r , para un aerogel de sílice en función de su densidad. Tomado de [6].

- Figura 1.4.2.4.** Conductividad térmica en función de la temperatura del aislamiento flexible Pyrogel XTF de Aspen Aerogels. Tomado de [60].
- Imagen 1.4.2.1.** Manta de aislante fabricada por Aspen Aerogels, está formada por una estructura de aerogel intercalada por fibras orgánicas. Tomado de [60].
- Figura 1.4.2.5.** Conductividad térmica de varios materiales empleados en aislamiento residencial (PUF, se refiere a espuma de poliuretano y el gas empleado para su espumado). Para todos los materiales se comparan espesores de 10 mm. Tomado de [39].
- Figura 1.4.2.6.** Estructura de un sistema de acristalamiento basado en aerogeles. Tomado de [38].
- Imagen 1.4.2.2.** Dos construcciones en las que se han empleado acristalamientos translucidos basados en aerogeles. Tomado de [38].
- Figura 1.4.2.7.** Estructura de un sistema de almacenamiento térmico desarrollado por BMW y Laenerer & Reid para vehículos basado en materiales de cambio de fase. El sistema de aislamiento está basado en un aerogel evacuado. Tomado de [6].
- Figura 1.4.3.1.** Velocidad del sonido en aerogeles con varias densidades. Preparado a partir de datos de [26].
- Figura 1.4.4.1.** Representación del umbral de detección de la radiación de Cerenkov con aerogeles para partículas cargadas en función de la energía de estas, velocidad, y el índice de refracción del aerogel. Tomado de [25].
- Imagen 1.4.4.1.** Aerogeles empleados en la fabricación de detectores de partículas; (a) pieza de aerogel monolítico de 200x200x50 m; (b) piezas de aerogel ensambladas para crear el elemento radiante de un detector de Cerenkov. Tomadas de [55].
- Imagen 1.4.7.1.** Aplicación de aerogeles para la captura de polvo cósmico; (a) colector de partículas de la sonda Stardust, formado por 132 bloques de aerogel; (b) partícula capturada en un aerogel, el frenado de la partícula crea un cono con la parte más ancha en la entrada y la partícula en el vértice. Tomado de [68].
- Figura 3.2.1.** Esquema del sistema empleado para el secado de los geles, con la configuración inicial del reactor de secado.
- Figura 3.2.2.** Significado de los símbolos usados en los diagramas del equipo de proceso.
- Figura 3.2.3.** Esquema del sistema empleado para el secado de los aerogeles tras la modificación para permitir el secado supercrítico asistido con dióxido de carbono.
- Imagen 3.2.1.** Aspecto del sistema de secado; (a) sistema completo; (b) detalle del sistema de control del reactor y el reactor; (c), parte interna de la cabeza del reactor, donde se pueden ver el tubo entrada de gases a la izquierda, el tubo sonda de salida de gases en el centro, y el termopar de control.
- Imagen 3.3.1.1.** Aspecto de un alcogel tras extraerlo del recipiente de polietileno después del periodo de maduración.
- Figura 3.3.1.1.** Representación del pH obtenido tras el ajuste y tras añadir el agua hasta 3,3 mm en función del volumen de HCl empleado en el ajuste.
- Imagen 3.3.2.1.** Montaje empleado durante el secado de una muestra, se emplea un vaso enfriado con agua o hielo para condensar los vapores de disolvente y recogerlos en una probeta graduada.

- Imagen 4.1.1.** Aspecto de un aerogel preparado por secado en condiciones supercríticas de etanol por el procedimiento directo.
- Imagen 4.1.2.** Aspecto de un aerogel madurado en TEOS secado en condiciones supercríticas de etanol por el procedimiento directo.
- Imagen 4.1.3.** Aspecto de dos aerogeles preparados por secado en condiciones supercríticas por el procedimiento directo; (a) gel modificado con 0,5 mM de imidazol; (b) gel con etanol intercambiado por acetona.
- Figura 4.1.2.1.** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los aerogeles preparados por secado directo.
- Figura 4.1.3.1.** Espectros de infrarrojo de los aerogeles preparados por secado directo; (a) región entre 4000 y 2800 cm^{-1} ; (b) región entre 1600 y 400 cm^{-1} .
- Imagen 4.2.1.** Aspecto del gel tras un intento de secado con dióxido de carbono; se observa la presencia de disolvente en el reactor.
- Figura 4.2.1.** Esquema del sistema empelado para el secado de los aerogeles tras la instalación de un tubo sonda para los gases de salida del reactor.
- Imagen 4.2.2.** Aspecto de un aerogel obtenido por secado en condiciones supercríticas asistidas por dióxido de carbono.
- Figura 4.2.2.** Montaje final del sistema de secado modificado con un tubo de alimentación de gases y un tubo sonda, empleado para el secado supercrítico con dióxido de carbono y el secado directo.
- Imagen 4.2.3.** Aerogel seco preparado por secado supercrítico asistido con CO_2 ; (a) el reactor tras el secado, la muestra se rompió durante el intercambio del disolvente, no en el secado; (b) detalle de uno de los fragmentos, se observa que presenta opacidad en su interior, indicativa de un intercambio incompleto del disolvente por dióxido de carbono.
- Figura 4.2.2.1.** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los aerogeles preparados por secado supercrítico asistido con dióxido de carbono.
- Figura 4.1.3.1.** Espectros de infrarrojo de los aerogeles preparados por secado supercrítico asistido por dióxido de carbono.
- Imagen 4.3.1.** Aspecto de un aerogel madurado en TEOS y secado en condiciones ambientales.
- Figura 4.3.2.1.** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los xerogeles preparados por secado en condiciones ambientales; (a) isoterma completa; (b) detalle de la diferencia entre las ramas de adsorción y desorción.
- Figura 4.3.3.1.** Espectros de infrarrojo de los aerogeles preparados por secado en condiciones ambientales.
- Figura 4.4.1.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de muestras similares preparadas en etanol y acetona por los tres procedimientos de secado; el detalle muestra los aerogeles secados en ambiente.
- Figura 4.4.2.** Espectros de infrarrojo de muestras similares preparadas en etanol y acetona por los tres procedimientos de secado.
- Imagen 4.4.1.** Caracterización del carácter de la superficie de dos muestras; (a) aspecto de una gota de agua sobre la superficie de un aerogel preparado por secado directo en etanol; (b) aspecto de un gel preparado por secado directo en acetona tras ponerlo en contacto una gota de agua, la mancha en la parte inferior del gel es resultado de la absorción del agua por el aerogel.

APÉNDICE B. LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.3.1.1.	Constantes críticas de varios disolventes. Tomadas de NIST, Standard reference data.
Tabla 1.3.1.2.	Tabla resumen con los disolventes y condiciones de secado para la preparación de aerogeles monolíticos en condiciones de secado no supercríticas y sus características texturales más relevantes. Tomado de [43].
Tabla 1.4.1.	Resumen de las propiedades típicas de aerogeles de sílica.
Tabla 1.4.4.1.	Índices de refracción de varios materiales empelados habitualmente en detectores de radiación de Cerenkov. Tomados de [55].
Tabla 1.4.7.1.	Constante dieléctrica de aerogeles en función de su espesor y porosidad. Tomado de [25].
Tabla 4.1.1.	Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado directo (SD).
Tabla 4.1.1.1.	Densidades estructurales y aparentes de los aerogeles obtenidos por secado directo (SD).
Tabla 4.1.2.1.	Resumen de las características texturales más relevantes de los aerogeles preparadas por secado directo (SD).
Tabla 4.2.1.	Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado directo en condiciones supercríticas de dióxido de carbono (SC).
Tabla 4.2.1.1.	Densidades estructural y aparente de las muestras obtenidas por secado asistido con dióxido de carbono (SC).
Tabla 4.2.2.1.	Resumen de las características texturales más relevantes de las muestras preparadas por secado asistido con dióxido de carbono.
Tabla 4.3.1.	Resumen de las características de las muestras preparadas por el procedimiento de secado en condiciones ambientales (SA).
Tabla 4.3.1.1.	Densidades estructural y aparentes de las muestras obtenidas por secado asistido con dióxido de carbono.
Tabla 4.3.2.1.	Resumen de las características texturales más relevantes de las muestras preparadas por secado asistido con dióxido de carbono.
Tabla 4.4.1.	Densidades estructural y aparente de los aerogeles obtenidos en acetona y etanol por los tres procedimientos de secado analizados.