



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS S.C.**

Posgrado

***Síntesis de aerogeles con secado a presión
atmosférica.***

*Tesis que como requisito para obtener el grado de
Maestro en ciencias de materiales presenta:*

Ing. Beatriz Alejandra García Torres.

Director de Tesis: Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal.

Codirector de Tesis: Dra. Lorena Álvarez Contreras.

Chihuahua, chihuahua 2012.

AGRADECIMIENTOS:

Esta tesis está dedicada a mis padres Margarita Torres Mendoza y Jorge Luis García Sánchez, quienes con su amor y sobre todo con su apoyo me han ayudado a alcanzar cada una de mis metas, y me han hecho ver que no existe cosa fácil, pero con esfuerzo y dedicación todo es posible.

Un agradecimiento muy especial para mis directores de tesis: Dra. Lorena Álvarez Contreras y el Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal por brindarme su apoyo, enseñanzas, su tiempo y sobre todo por aceptarme y formar parte de su grupo de trabajo.

Un sincero agradecimiento a cada uno de los técnicos por su ayuda en el desarrollo de mi maestría y por su amistad (Daniel Lardizábal, Luis de la Torre, Mónica Mendoza, Wilber Antúnez, Abril Ibarra, Guerrero Mendoza, Iván Templeton, Karla Campos).

Agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte financiero recibido durante todo este tiempo.

INDICE:

RESUMEN:	1
I. INTRODUCCIÓN:	2
1. PROCESO SOL-GEL:	8
1.1. PRECURSORES DEL PROCESO SOL-GEL:	10
1.2. SÍNTESIS:	11
1.3. ENVEJECIMIENTO:	18
1.4. MODIFICACIÓN:	20
1.5. SECADO:	21
1.5.1. Secado supercrítico:	22
1.5.2. Secado a Presión ambiente o también llamada presión subcrítica.	24
1.5.3. Secado por congelación.....	25
1.6 APLICACIONES Y PROPIEDADES DE LOS AEROGEL DE SILICIO:	26
1.6.1. Principales Propiedades de los aerogel:	28
1.6.2. Propiedades Texturales:	28
1.6.2.1. Como absorbente:	29
1.6.2.2. Como sensor:	30
1.6.2.3. Como catalizadores:	30
1.6.2.4. Como medios de almacenamiento:	30
1.6.3. Propiedades Térmicas:	31
1.6.3.1. Como aislante térmico:	32
1.6.4. Propiedades Ópticas:	35
1.6.5. Propiedades Acústicas:	35
JUSTIFICACIÓN:	36
HIPÓTESIS:	37
OBJETIVO GENERAL:	37
OBJETIVO PARTICULARES:	37
II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL:	38
2.1. SÍNTESIS DE AEROGEL A PARTIR DE TEOS:	39
2.2. ETAPA DE ENVEJECIMIENTO:	39
2.3. ETAPA DE MODIFICACIÓN:	41
2.4. ETAPA DEL SECADO:	41

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE AEROGEL DE SILICIO:	43
2.5.1. Propiedades texturales por adsorción física de gases (fisisorción):	44
2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo:	50
2.5.3. Hidrofobicidad:	53
2.5.4. Conductividad térmica:	55
2.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	56
III. DISCUSIÓN Y RESULTADOS:	57
3.1. TIPO DE AGENTE MODIFICADOR:	57
3.2. VELOCIDAD DE ADICIÓN UTILIZADA PARA EL AGENTE MODIFICADOR:	58
3.3. EFECTO EN LA CANTIDAD DE LA SOLUCIÓN DE TEOS/IPA EN LA ETAPA DE ENVEJECIMIENTO:	60
3.3.1. Adsorción Física de gases:	63
3.3.2. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo:	66
3.3.3. Hidrofobicidad:	71
3.3.4. Estabilidad Térmica.	75
3.3.5. Conductividad Térmica:	77
3.4. Efecto del TIPO DE SOLVENTE UTILIZADO ANTES, DURANTE Y DESPUÉS DE LA ETAPA DE MODIFICACIÓN:	79
3.4.1. Adsorción Física de gases:	81
3.4.2. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo:	84
3.4.3. Hidrofobicidad:	85
3.4.4. Estabilidad Térmica.	87
3.4.5. Conductividad Térmica:	89
IV. CONCLUSIONES:	90
TRABAJO A FUTURO:	91
APENDICE A	92
REFERENCIAS:	98

INDICE DE FIGURAS:

Figura 1: Materiales utilizados para la síntesis de aerogeles.	3
Figura 2: Distribución de patentes por año de publicación. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]	5
Figura 3: Distribución Geográfica de patentes. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]	6
Figura 4: Distribución de número de patentes por Empresas. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]	7
Figura 5: Distribución de número de patentes por instituciones/universidades. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]	7
Figura 6: Esquema del Proceso Sol-Gel [Caner Durucan 2009].	9
Figura 7: Diagrama de la reacción en caso de un pH menor a 2.5. [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 58].	14
Figura 8: Diagrama de la reacción en caso de un pH mayor a 2.5 [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 58].	14
Figura 9: Diagrama de la reacción por olación de una molécula de alcohol saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 60].	15
Figura 10: Diagrama de la reacción por olación de una molécula de agua saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.61].	16
Figura 11: Diagrama de la reacción por oxolación de una molécula de alcohol saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.61].	16
Figura 12: Diagrama de la reacción por oxolación de una molécula de agua saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.62].	17
Figura 13: Diagrama de la reacción por oxolación para un pH menor a 2.5 [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.63]	17

Figura 14: Procedimiento esquemático de secado supercrítico. a) Temperatura Alta y b) Temperatura Baja. [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)].	23
Figura 15: Fenómeno del efecto de Spring Back [Sung Woo Hwang (2007)].	25
Figura 16: Diagrama de aplicaciones, propiedades y métodos de caracterización.	27
Figura 17: Fotografía de una demostración de un aerogel de TMOS/MTMS utilizada como absorbente. [Michel A. Aegerter et.al., (2011)]	29
Figura 18: Muestra de varias etapas de absorción y desorción de líquidos orgánicos en el aerogel [Jyoti L. Gurav, in Keun Jung et.al., (2010)].	29
Figura 19: imágenes de diferentes tipos de aislamiento utilizando aerogel de silicio en diversas formas. a) Aerogel en forma de manta, elaborados por las compañías Aspen y Cabot. b) Aislante al exterior de un edificio. c) Torre de destilación aislada con aerogel. d) Reactor aislado con aerogel. e y g) Ventanas de aerogel sólido (monolito). f) Ventana con aerogel en polvo. [Michel A. Aegerter et al., (2011)]	34
Figura 20: a y b) plantillas que contienen aerogel de silicio en polvo. C) manta de aerogel que soporta temperaturas bajas. [Michel A. Aegerter et al., (2011)]	34
Figura 21: diagrama experimental de aerogel de silicio	38
Figura 22: Diagrama del procedimiento experimental de síntesis con TEOS.	42
Figura 23: Quantachrome modelo Autosorb 1	44
Figura 24: Procedimiento de lo que pasa en el poro	45
Figura 25: Diferentes tipos de poros en función a su forma y conectividad.	46
Figura 26: Gráfica de los diferentes tipos de isothermas [S.Brunauer, et.al., (1938)].	47
Figura 27: Tipos de histéresis. [S.Brunauer, et.al., (1938)].	48
Figura 28: Microscopio Jeol JSM-7401	51
Figura 29: imagen SEM de un aerogel orgánico que tiene una baja aceleración de voltaje (1 kV, izquierda) y una alta aceleración de voltaje (10kV, derecha) [Michel A. Aegerter et.al., (2011)]	51
Figura 30: FTA 200	53

Figura 31: imagen de una gota de agua sobre la superficie de la muestra. a) imagen para medir el ángulo de contacto bajo la ecuación 9. b) ángulo de contacto medido por el equipo FTA 200.....	54
Figura 32: imagen del gel modificada con DCOMTS. a) A los 20 minutos de haber adicionado el agente. b) a las 24 horas en tratamiento de modificación.	58
Figura 33: imagen del gel modificada con TMCS. a) A los 20 minutos de haber adicionado el agente. b) a las 24 horas en tratamiento de modificación.	58
Figura 34: Velocidad de adición del agente TMCS.	59
Figura 35: series con diferentes cantidades de TEOS/IPA. A) serie A (relación molar de 0.022:0.327). B) serie B (relación molar de 0.038: 0.28). C) Serie C (relación molar de 0.054: 0.231). D) Serie D (relación molar de 0.063: 0.206) y E) Blanco sin solución de TEOS/IPA.....	61
Figura 36: Densidad y Conductividad Térmica del aerogel de silicio con varias cantidades de TEOS (24 horas de envejecimiento).....	62
Figura 37: Típico isoterma tipo IV de un aerogel con histéresis.....	63
Figura 38: distribución de tamaño de poro de diferentes concentraciones de TEOS/IPA de aerogel de silicio (calculados por BJH desorción).....	63
Figura 40: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogel de silicio de la Serie A con una relación molar de 0.022: 0.327,	67
Figura 41: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogel de silicio de la Serie B con una relación molar de 0.38:0.28.....	67
Figura 42: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogel de silicio de la Serie C con una relación molar de 0.054: 0.231.	68
Figura 43: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogel de silicio de la Serie D con una relación molar de 0.063:0.206.	68

Figura 44: Micrografías de SEM-EC de los aerogeles de silicio a diferentes cantidades de TEOS/IPA. A) Serie A. B) serie B. C) serie C y D) serie D.....	69
Figura 45: Imagen de una gota de agua sobre la superficie de todas las Series obtenidas por el equipo FTA 200.....	72
Figura 46: FT-IR espectros para aerogeles de silicio	73
Figura 47: FT-IR espectros para aerogeles de silicio con y sin modificar.	74
Figura 48: Análisis termogravimétrico de las series con diferentes cantidades de TEOS.	76
Figura 49: calorimetría diferencial de barrido de las series con diferentes cantidades de TEOS.	77
Figura 50: Fotografía de aerogeles monolíticos a) con hexano (Serie E). b) con n-heptano (Serie F).	80
Figura 51: Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ de los aerogeles de las series E y F.	82
Figura 52: Distribución de tamaño de poro de las series E y F (calculados por BJH desorcion).	83
Figura 53: Micrografías de SEM-EC de la serie E sintetizada con hexano.	84
Figura 54: Micrografías de SEM-EC de la Serie F sintetizada con n-Heptano.....	84
Figura 55: Imagen de una gota de agua sobre la superficie de las Series E y F obtenidas por el equipo FTA 200.....	85
Figura 56: Espectros de FT-IR para aerogeles de silicio	86
Figura 57: Análisis termogravimétrico de series de diferentes tipos de solventes.....	87
Figura 58: Calorimetría diferencial de barrido de series de diferentes de las series E y F.	88

ÍNDICE DE TABLAS:

TABLA 1: Precursores para la síntesis de aerogeles de silicio [Jyoti L. Gurav et al., (2010)].	11
TABLA 2: Relaciones volumétricas y molares que se utilizaron en la síntesis.	40
TABLA 3: Identificación de las series de aerogel de silicio dependiendo de la cantidad de TEOS/IPA.	60
TABLA 4: Propiedades de las muestras con diferentes concentraciones del envejecimiento de TEOS/IPA.....	66
TABLA 5: Análisis EDS de las muestras.	70
TABLA 6: Diferentes tipos de aislantes térmicos.	78
TABLA 7: Nomenclatura de las series de aerogel de silicio dependiendo del tipo de solvente utilizado.....	80
TABLA 8: Comparación de propiedades de aerogeles de silicio sintetizados con diferentes solventes.	81

RESUMEN:

En la actualidad no hemos enfrentado a un problema energético, en donde el mayor consumo de energía es en la construcción, es por lo que requiere contar con aislamientos térmicos apropiados. Los cuales resistan altas y bajas temperaturas, sin que la estructura se degrade. Es por ello que se a buscado la manera de desarrollar nuevos materiales tal es el caso de aerogel de silicio. Es bien sabido que este tipo de materiales tienen amplias aplicaciones como aislante eléctrico, aislante acústico pero particularmente como aislante térmico. Sin embargo convencionalmente, es necesario utilizar una etapa de secado a condiciones supercríticas, con el fin de que la estructura del aerogel no colapse. El método del secado supercrítico hace de esta vía de síntesis costosa, con requerimiento de una infraestructura complicada y con alta peligrosidad al usar dicha presión.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis de aerogel de silicio a presión atmosférica, representando una vía más atractiva, la cual pueda servir como plataforma para su producción en México, ya que en la actualidad es inexistente.

Esta síntesis es a través del método Sol-Gel, usando como precursor inorgánico el tetraetilortosilicato (TEOS) y ácido clorhídrico como catalizador para promover la reticulación y formar así la estructura porosa del aerogel. Requiriéndose necesariamente modificar la superficie del gel con trimetilclorosilano (TMCS) para poder obtener un aerogel monolítico que es uno de los objetivos.

Los resultados obtenidos mostraron que el método propuesto para aerogeles de silicio **monolíticos**, permitió obtener excelentes propiedades, siendo el área superficial de $880 \text{ m}^2/\text{g}$, conductividades térmicas de 0.046 W/mK , densidades de 0.18 g/cm^3 , ángulos de contacto de 139° y con tamaño de partículas de $5\text{-}12 \text{ nm}$.

Una de las empresas (Cabot) que produce aerogeles de silicio en **polvo** a presión ambiente, ha reportado áreas superficiales de $600\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$, densidades de $0.12\text{-}0.18 \text{ g/cm}^3$, y una conductividad térmica de 0.022 W/mK lo que hace competente los materiales obtenidos en este trabajo.

INTRODUCCIÓN:

Los aerogeles son materiales sólidos amorfos y porosos, están constituidos por una red tridimensional mesoporosa de nanopartículas generalmente de silicio. Y alrededor del 90% de su estructura están conformados por aire y solo el 10 % lo constituye la fase sólida, de ahí proviene el nombre de aerogel o también llamado humo sólido o humo azul debido a su apariencia. Éstos materiales se desarrollaron por primera vez hace aproximadamente 80 años, y es solo hasta las últimas dos décadas que se han realizado avances importantes en métodos de síntesis, aplicaciones y comercialización de productos basados en este material.

Quien le dio el nombre de aerogel y el primero en desarrollarlo fue Samuel Kistler en 1931 [Sung-Woo et al., (2010)] [Ryan Maloney et al., (2011)] [Jyoti L. Gurav et al. (2010)] pero fue hasta 1960 que Stanislas Teichner retomó interés en este material, reduciendo el tiempo total de síntesis al utilizar el método de sol-gel; lo que se convirtió en la base para la fabricación y comercialización de aerogeles de sílice [L. W. Hrubesh et.al., (1990)]. Kistler sintetizó una serie de aerogeles con diferente naturaleza incluyendo de óxido de silicio, alúmina, óxido de tungsteno, óxido de fierro, óxido de estaño. Así como aerogeles orgánicos de celulosa, nitrocelulosa, etc. Los primeros aerogeles desarrollados fueron los de óxido de silicio hechos por un silicato de sodio (Waterglass, Na_2SiO_3). Para lograr obtener la estructura de aerogel Kistler tuvo que aplicar una nueva técnica de secado, utilizando condiciones supercríticas del solvente para extraerlo de la estructura porosa sin causar su colapsamiento. Las aplicaciones que Kistler consideró podría tener el aerogel, fue como catalizador, agente espesante, materiales aislantes y repelentes de agua, patentando el primer aerogel de silicio hidrofóbico hecho por sililación con

trimetilclorosilano (TMCS) [Michel A. Aegerter et al., (2011)]. Deshpande y colaboradores en 1992 describió un efecto llamado "spring back", en el cual menciona que durante el secado, el gel que se había modificado comenzaba a encogerse debido a las fuerzas capilares llegando a regresar a su estado original debido al agente de sililación [A. Soleimani Dorcheh, et al., (2008)]. Smith y colaboradores estudiaron dicho fenómeno mencionando que el gel regresaba 96.9% de su volumen inicial [Michel A. Aegerter et al., (2011)].

Después fueron estudiados los aerogeles con diferentes composición química como se muestra en la figura 1, como óxidos simples y óxidos binarios por Teichner, aerogeles de borato por los laboratorios de Sandia National, aerogeles orgánicos con resorcinol-formaldehido (Pakala), pero aun siguieron sobresaliendo los preparados con silicio.

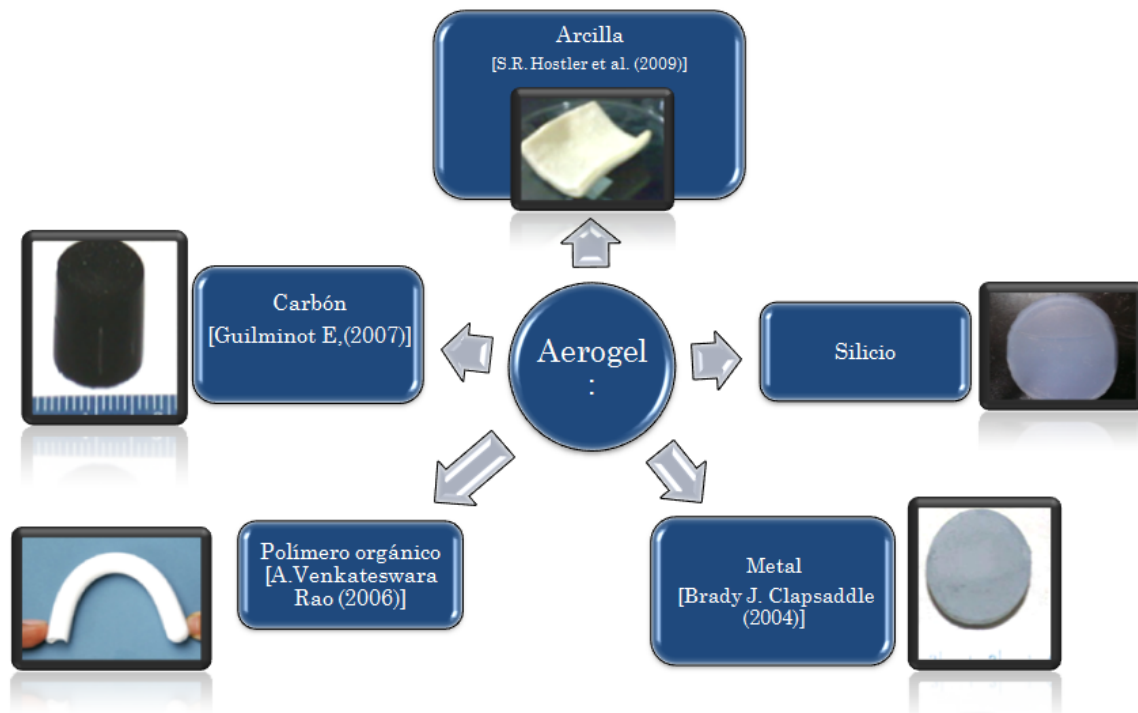


Figura 1: Materiales utilizados para la síntesis de aerogeles.

Para la década de los 80's la mayoría de los investigadores comenzaron hacer el estudio sobre sus propiedades mecánicas[L. W. Hrubesh et al., (1990)] encontrando que los laboratorios de Livermore desarrollo el primer aerogel reportado con menor densidad de alrededor de 0.003g/cm^3 aproximadamente 3 veces mas densidad que la del aire [J-Fricke et al., (1997)]; y en 1992 se desarrolló la primera síntesis de aerogeles de silicio bajo presión ambiente por Smith y colaboradores, revolucionando éste proceso y dando inicio a nuevas investigaciones.

En los últimos años se ha puesto énfasis en mejorar las propiedades de estos materiales como aumentar la hidrofobicidad [Sharad D. Bhagat, et al. (2008)], disminuir la conductividad térmica y mejorar su resistencia mecánica; dando paso a desarrollos de productos nuevos. Un indicativo del interés en el desarrollo e innovación de productos relacionados con aerogeles es el número de patentes generadas en el tema. En la figura 2 se muestra la distribución de patentes desarrolladas de 1985 a 2010, en donde se observa una pendiente de crecimiento claro más enfatizado en el 2006, suponiendo una mayor innovación en el desarrollo de métodos para la síntesis, así como mejores propiedades de éstos materiales.

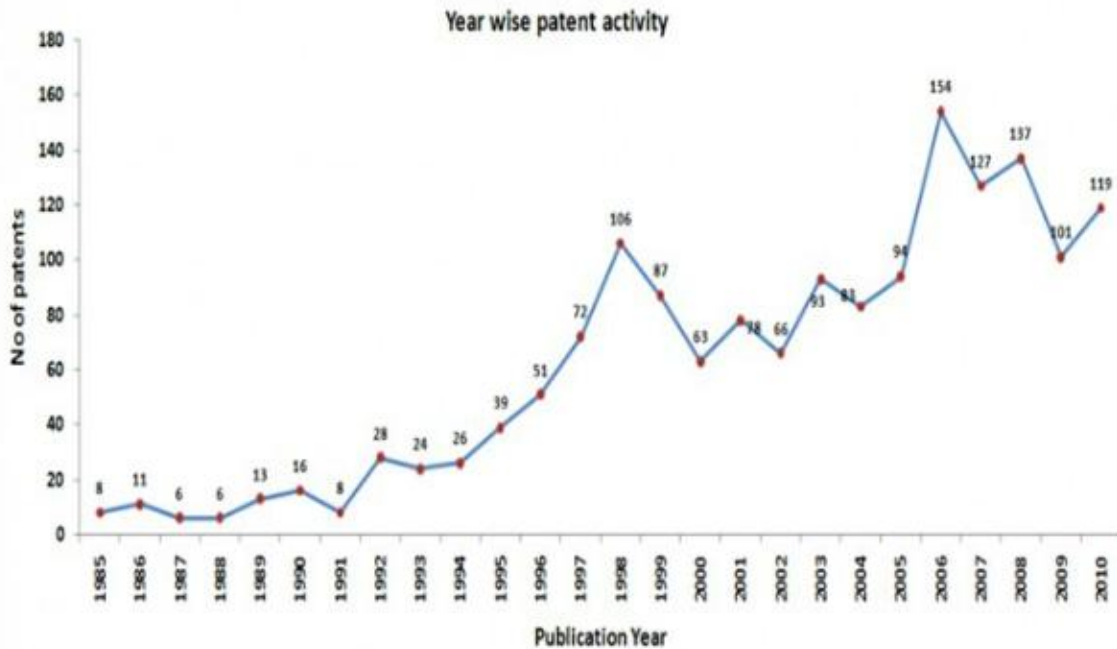


Figura 2: Distribución de patentes por año de publicación. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]

La popularidad de los aerogeles ha aumentado y continua creciendo, y una de las señales mas significativas del crecimiento en esta tecnología es el número de patentes que van en aumento. Los países que han tenido mayor contribución en el registro de patentes de aerogeles de diversos materiales son: Estados Unidos (US), Japón (Jp) y Alemania (DE) entre otros, como se muestra en la figura 3, [IP Calculus].

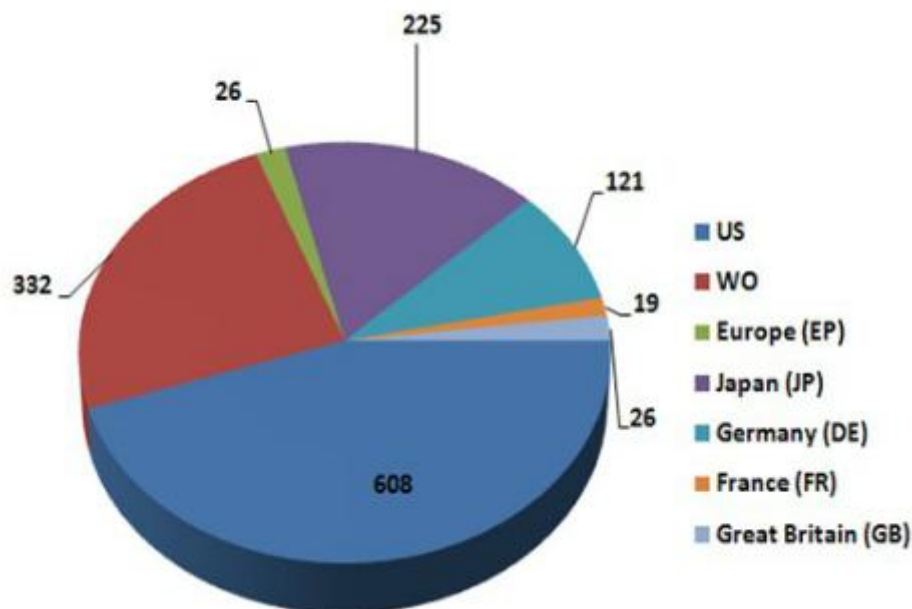


Figura 3: Distribución Geográfica de patentes. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]

Han surgido nuevas empresas que se dedican al estudio, desarrollo y fabricación del aerogel, tal es el caso de la empresa Cabot, Aspen, Airglass, etc., aun cuando no todas hacen innovación a los productos ya existentes. En la figura 4 se puede observar la distribución de patentes por empresas [IP Calculus], en donde una de las empresas mas innovadora es Cabot Corp.

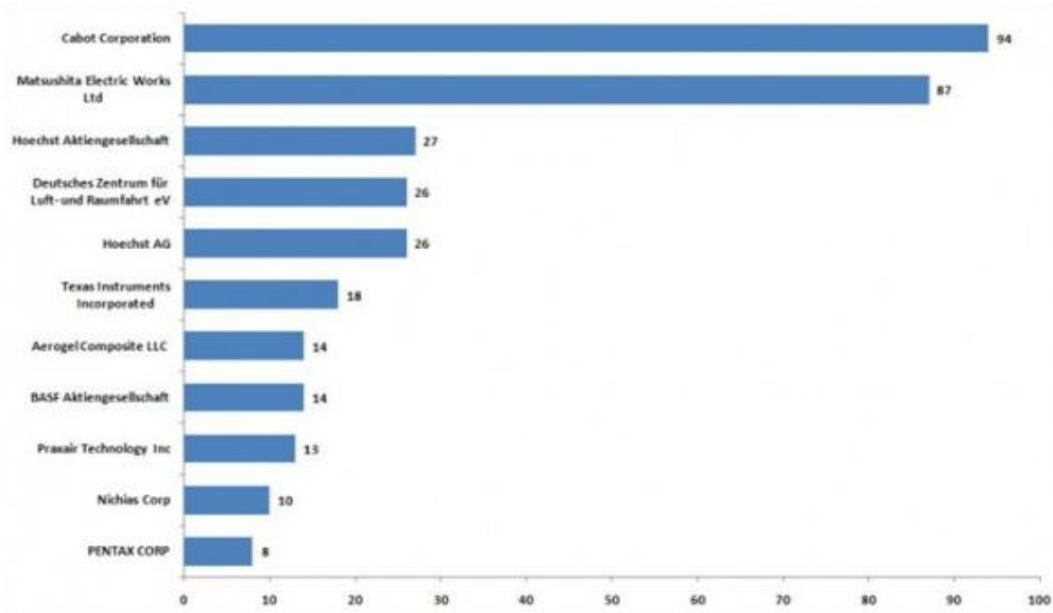


Figura 4: Distribución de número de patentes por Empresas. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]

En la figura 5 se muestra las instituciones o universidades que cuentan con mayor número de patentes de aerogel en la cual sobresale la Universidad de California (US) con 74 patentes desarrolladas.

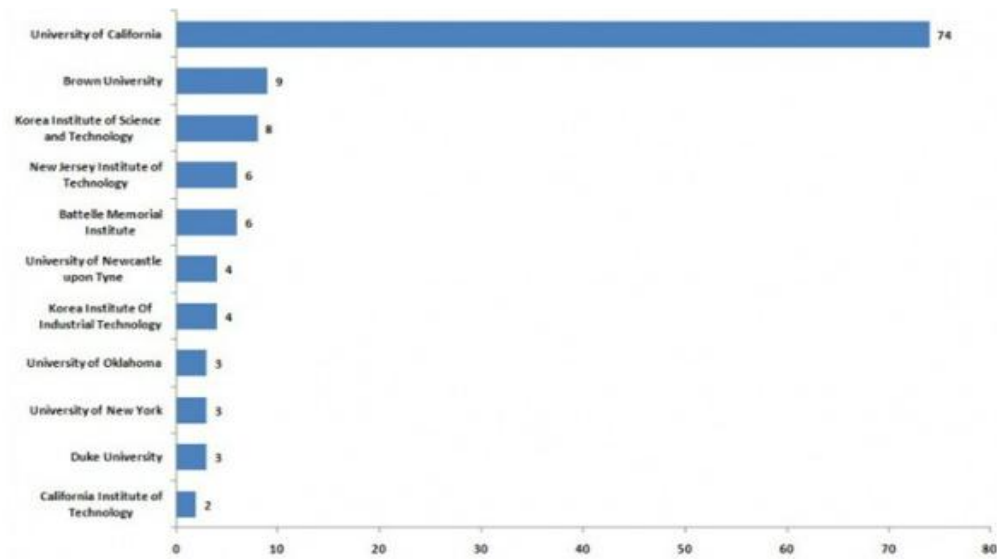


Figura 5:: Distribución de número de patentes por instituciones/universidades. [IP Calculus Aerogel Material Patenting Activity]

Como se puede observar en las gráficas anteriores, en ninguna aparece nuestro país pese a que este material es muy prometedor. En México no existe ninguna empresa que se dedica a la producción, únicamente existen proveedores por lo que se eleva el costo de compra, limitando así su uso generalizado. Además, son pocas las compañías que elaboran monolitos de aerogeles de silicio a presión ambiente, ya que la mayoría de ellas lo hacen usando un secado supercrítico, este punto es un área de oportunidad que puede dar competitividad a una empresa al reducir costos de producción, sin embargo, alcanzar este objetivo requiere de mayor investigación.

1. PROCESO SOL-GEL:

El proceso Sol-Gel ha sido conocido desde hace tiempo; el primer gel de silicio fue obtenido en 1845 por M. Ebelmen en Francia. Pero fue hasta las siguientes dos décadas en donde este proceso tuvo un desarrollo importante [Alain C. Pierre, et al., (1998) pág. 1].

Los aerogeles son sintetizados por el proceso Sol-Gel, éste proceso está basado en la obtención de materiales cerámicos, vidrios o geles a temperaturas considerablemente bajas, por medio de la preparación de un sol, su polimerización para crear una estructura tridimensional interconectada y la remoción del solvente utilizado. Éste proceso ha ido evolucionando para obtener diversos materiales, siendo una de las nuevas variantes la obtención de estructuras con tamaño de partícula del orden nanométrico, lo que representa un gran avance tecnológico. Este método permite la síntesis de materiales amorfos y policristalinos que, por lo general son inorgánicos, con características especiales en su composición y propiedades, utilizando condiciones de síntesis que

requieren baja temperatura y presión, logrando obtener alta pureza, en función de sus precursores iniciales.

A través del proceso Sol-gel se ha estudiado la obtención de materiales cerámicos y vidrio basados en un gran número de óxidos cerámicos de Si, Al, Ti, Zr, etc. y una amplia variedad de formas como se muestra en la figura 6, microesferas, películas ultrafinas, fibras orgánicas e inorgánicas, membranas, monolitos cerámicos, así como aerogeles y xerogeles. En éstos últimos, el tipo de secado (por medio de evaporación del solvente embebido en el gel) provoca una contracción en su estructura de un 30% del volumen inicial, a diferencia de los aerogeles que alcanzan contracciones de 10% o menos gracias a que se someten a condiciones supercríticas.



Figura 6: Esquema del Proceso Sol-Gel [Caner Durucan 2009].

1.1. Precursores del proceso sol-gel:

Los precursores suelen ser generalmente compuestos como alcóxido metálicos, sales de metales inorgánicos e incluso una combinación de ambos llamados híbridos [M.Piñero, et al., (2005)]. Algunas sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos y aminas son también usados como precursores [Jyoti L. Gurav, in Keun Jung et.al., (2010)]. En el caso de aerogeles de silicio, hoy en día se han ido utilizando precursores como polietoxidisiloexano (PEDES), metiltrimetoxisiloxano (MTMS), metiltrietoxisilano (MTES), 3-(2- aminoetilamino) propiltrimetoxisilano (EDAS), N-octiltrietoxisilano, dimetoxidietoxisilano y perfluoroalquilsilano (PFAS). Otros precursores organometálicos ampliamente utilizados en esta técnica son: tetrametilortosilicato (TMOS), polietoxysilano (PEDES), tetraetilortosilicato o también llamado tetraetilortosilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS) utilizado por primera vez por Peri [C. Jeffrey Brinker, et al.,(1990)]. Por otro lado están las sales metálicas como es el caso de metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) [Sung Woo Hwang, et al.,(2008)], que son mas económicos, aunque en este caso un aspecto importante es la eliminación de sodio.

Se pueden obtener aerogeles hidrófobos o hidrofílicos sin modificar químicamente la superficie dependiendo del tipo de precursor utilizado, por lo que bajo esta consideración los precursores se clasifican en hidrófobos o hidrofílicos, como se muestra en la tabla 1 [Jyoti L. Gurav et al., (2010)].

TABLA 1: Precursores para la síntesis de aerogeles de silicio [Jyoti L. Gurav et al., (2010)].

PRECURSORES PARA AEROGELAS HIDROFÍLICOS.				PRECURSORES PARA AEROGELAS HIDRÓFÓBICOS	
	Tetrametoxisilano (TMOS)	Tetraetoxisilano (TEOS)	Silicato de sodio (Na_2SiO_3).	Metiltrimetoxisilano	Metiltriétoxisilano (MTES)
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE TODOS LOS PRECURSORES	<ol style="list-style-type: none"> 1. Transmisión óptica alta >90% 2. Densidad <0.1g/cm³ 3. Duro y frágil. 			<ol style="list-style-type: none"> 1. Opacos. 2. Densidad > 0.1g/cm³ 	

1.2. Síntesis:

El proceso (sol-gel) se divide en 4 etapas principales: síntesis, envejecimiento, modificación y secado.

En la etapa de la síntesis pueden ser desarrolladas diferentes formas o presentaciones de aerogel como películas, polvos, partículas, monolitos, etc. [Jorge Medina et.al., (2005)]. Si la dimensión del gel es mayor que algunos milímetros, generalmente es llamado un monolito [Jeffrey Brinker et al., (1990) pág. 8].

La síntesis de aerogeles por el proceso de Sol-Gel, como su nombre lo indica, parte de una suspensión coloidal de partículas sólidas dentro de un líquido llamado "sol" (la fase dispersa consiste en partículas de entre uno y 1000 nm) [Jyoti L. Gurav et al., (2010)], estas partículas forman una red tridimensional sólida y es así como se forma el "gel" (cadena polimérica cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro), en donde sus poros contiene el solvente que inicialmente rodeaba a las partículas.

El sol puede ser sintetizado por dos técnicas, condensación o dispersión de partículas. En el proceso de condensación mediante crecimiento de partículas por nucleación, se obtienen tamaños apropiados de partículas, mientras que la dispersión implica reducción de las partículas grandes a dimensiones coloidales. El tamaño y las propiedades dependen de la velocidad de los dos procesos. La formación del sol se ve favorecida cuando la velocidad de nucleación es alta [Jyoti L. Gurav et al., (2010)].

El paso de sol a gel es el tiempo de gelación o punto de gelación, éste es identificado típicamente por un abrupto aumento en la viscosidad, las variables que influyen en la velocidad de gelado son pH [Lisa C. Klein et al., (1998)], temperatura, concentración del precursor, el tipo y cantidad de catalizador [Thongthai Witoon et al., (2008)]. Las propiedades mecánicas del gel depende mucho del número de entrecruzamientos en la red, por lo que entre más grande el grado de entrecruzamiento más rígida queda la estructura.

Para llegar al punto de gelación es necesario de catalizadores básicos, ácidos y en ocasiones ambos (ácidos-básicos). El tiempo de gelación es largo cuando el pH es pequeño (ácido), pero en cambio si se combina con un catalizador acido-base aumenta la velocidad de condensación y se reduce el tiempo de gelación. En general, las reacciones de hidrólisis y condensación con un catalizador ácido conducen a una estructura débilmente ramificada al azar, mientras que bajo catálisis básica es fácil formar una red de partículas uniformes en el sol. El tiempo de gelación puede ser en segundos, minutos, horas e inclusive días o meses, y puede ser monitoreado dando seguimiento al cambio de viscosidad del sol [A. Soleimani Dorcheh, et al., (2008)].

Existen dos tipos de reacciones que forman parte de la síntesis del proceso sol-gel, la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación del solvente del alcóxido en la presencia de un catalizador.

Estas reacciones son influenciadas por varios factores que incluyen [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 54]:

1. La naturaleza del solvente.
2. La concentración de cada especie en el solvente.
3. La relación molar del agua y del alcóxido.
4. La temperatura.
5. El tipo y cantidad del catalizador
6. El pH.
7. Aditivo usado.

Para el caso de la reacción de hidrólisis de alcóxidos de silicio, una parte importante en esta reacción es el pH, cuando el pH de la solución acuosa alcanza aproximadamente 2.5 las partículas de silicio ya formadas no están eléctricamente cargadas, pero cuando el pH es menor a 2.5 la solución se vuelve lo suficientemente ácida para cargar las partículas negativamente, por lo que la concentración alta de protones cataliza la reacción de hidrólisis. Cuando las partículas están cargadas negativamente, el ion hidronio (H_3O^+) con carga positiva ataca a uno de los grupos alquilo y es así como se forma un grupo silanol, al igual que un alcohol, tal y como se muestra en la figura 7.

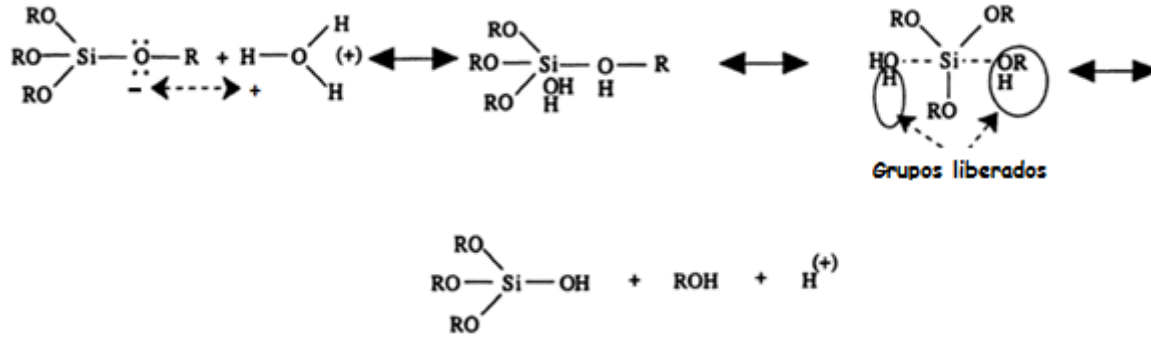


Figura 7:: Diagrama de la reacción en caso de un pH menor a 2.5. [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 58].

A pH por encima de 2.5, el ion hidronio ya no forma parte de la reacción, sino un anión OH^- , quien ataca al alcóxido formando un grupo silanol. Como se muestra en la figura 8 [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 58].

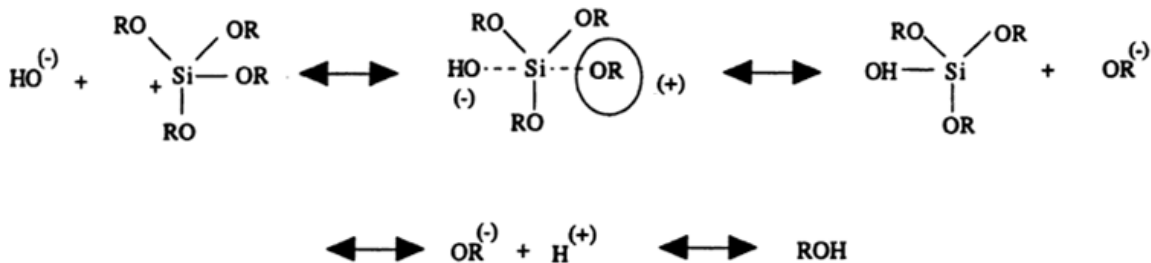


Figura 8:: Diagrama de la reacción en caso de un pH mayor a 2.5 [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 58].

En términos generales, el mecanismo de hidrólisis consiste en una sustitución nucleofílica en la cual una molécula de agua ataca al alcóxido, esto es independiente de la polimerización. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador que se encuentre presente, la hidrólisis es completada. La cinética global de gelación de los alcóxidos $\text{Si}(\text{OR})_4$ es muy lenta, permitiendo el control de la velocidad. Cuando la velocidad de hidrólisis es mayor que la de condensación se dice que se

requiere de catálisis ácida, por lo general catalizadores como HCl, HF o ácidos carboxílicos [Michel A. Aegerter et.al., (2011)].

Durante la hidrólisis los grupos alcóxidos (OR) son remplazados por grupos ligando hidroxilo (OH), mientras que en la reacción de condensación de grupos hidroxilo se remplazan por grupos oxo (-O-). Una vez que ocurre la reacción de hidrólisis, prosigue la reacción de condensación, si ésta velocidad es mayor que la velocidad de hidrólisis las partículas coloidales de silicio serán mas densas. Es así como ocurre el cambio de líquido a sólido formando el gel mediante un catalizador básico que controla el tiempo de gelación [Jeffrey Brinker, et al., (1990) pág. 4]. Los catalizadores básicos mas frecuentes son NH₃, NaF, NH₄F, NH₄OH y MTMS [Michel A. Aegerter et.al., (2011)]. La condensación en soluciones acuosas, es el resultado de reacciones tanto de olación como de oxolación. La reacción de condensación por olación consta de dos etapas: la primera consiste de una adición nucleofílica y la segunda es la separación del grupo complejo. El grupo saliente es una molécula de alcohol de un grupo alcoxi (figura 9) o una molécula de agua de un alcóxido solvatado (figura 10).

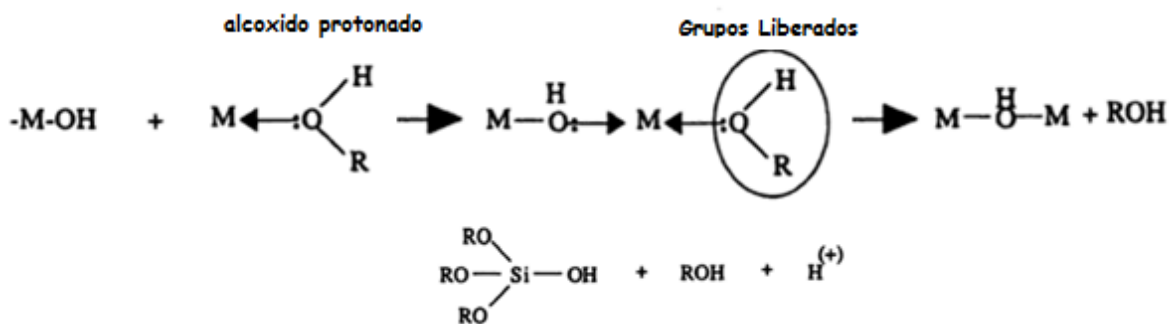


Figura 9: Diagrama de la reacción por olación de una molécula de alcohol saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág. 60].

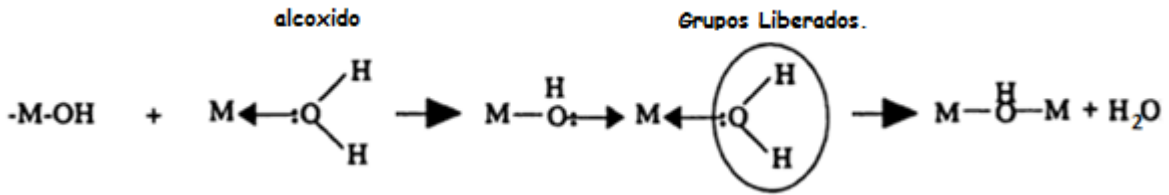


Figura 10: Diagrama de la reacción por olación de una molécula de agua saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.61].

La condensación por oxolación de un alcóxido puede ser debido a dos casos, el primer caso sucede cuando el puente de alcohol debe ser establecido antes de transformarse en un enlace "oxo". El hidrógeno correspondiente debe transferirse a un alcóxido y así poder formar un enlace "oxo" y un alcohol, como se muestra en la figura 11.

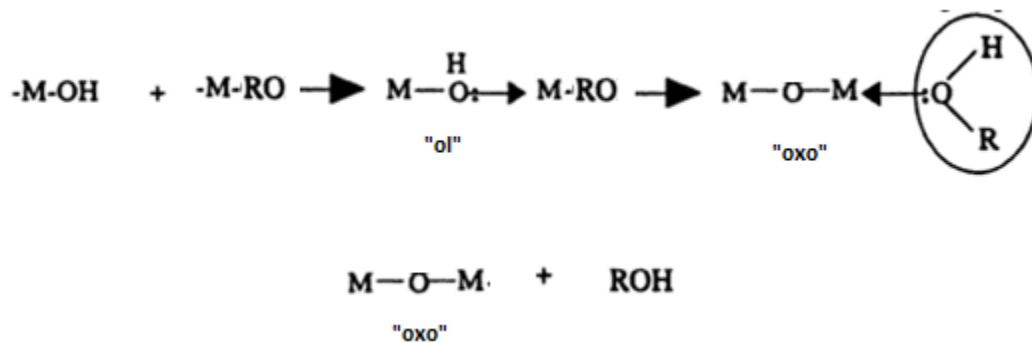


Figura 11: Diagrama de la reacción por oxolación de una molécula de alcohol saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.61].

En el segundo caso, la transferencia del hidrógeno a un alcohol da como resultado un enlace "oxo" y una molécula saliente de agua como se muestra en la figura 12.

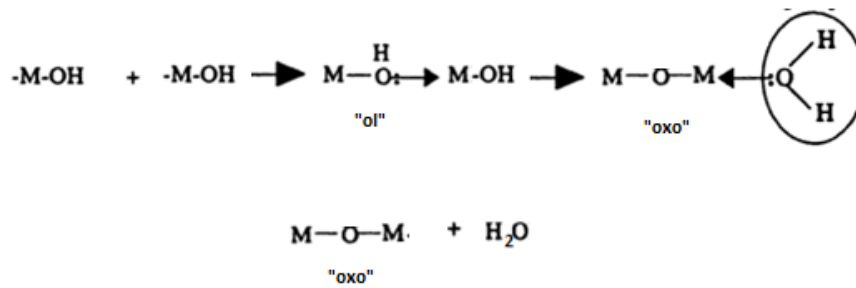


Figura 12: Diagrama de la reacción por oxolación de una molécula de agua saliente [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.62].

Las dos reacciones anteriormente mencionadas son reacciones de condensación para el proceso de sol-gel. La reacción de condensación de alcóxidos de silicio, está basada en la reacción de condensación por oxolación, y ésta se puede llevar a cabo a pH menores a 2.5 y pH mayores a 2.5. Para el caso de pH menor a 2.5, sigue la protonación de un grupo silanol, que es la adición de un protón H^+ haciendo que aumente el carácter electrofílico de los átomos alrededor del silicio, es decir, que estos átomos tienen tanta atracción por los electrones, provocando que dos de los grupos silanol se atraigan formando un enlace de siloxano. [Alain C. Pierre, et.al., (1998)], como se muestra en la figura 13.

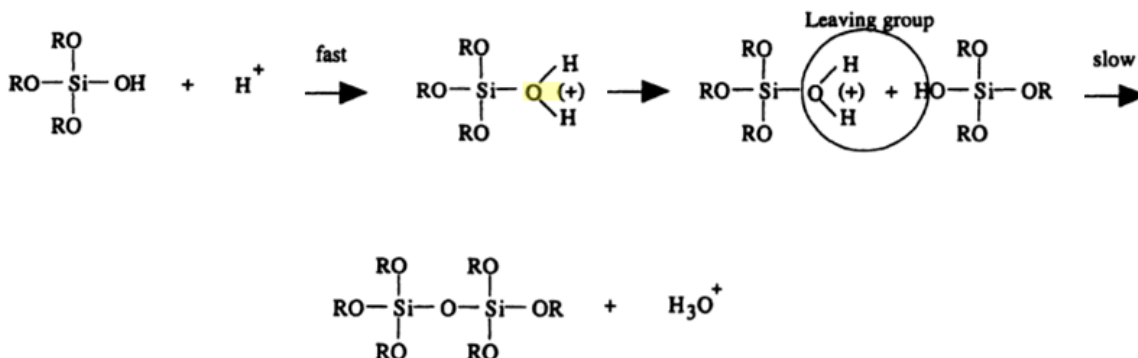


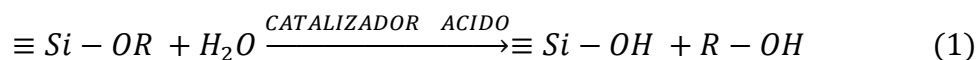
Figura 13: Diagrama de la reacción por oxolación para un pH menor a 2.5 [Alain C. Pierre, et.al., (1998) pág.63]

Para pH mayor a 2.5, los grupos silanoles son desprotonados. Pero cuando el pH es mayor a 4, la velocidad de condensación no es proporcional a la concentración de aniones OH⁻ aunque es superior a la reacción de hidrólisis.

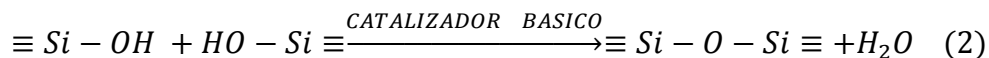
Sin embargo, se debe tener muy en claro que la reacción de condensación es reversible, los siloxanos son construidos durante el proceso, pero estos pueden ser disueltos por alcohol a pH entre 3 y 8 en presencia de catálisis básica.

Para el caso de la síntesis de aerogel de silicio, se resumen a continuación los mecanismos de reacción de la hidrólisis y policondensación en las ecuaciones 1-3.

Hidrólisis:



Condensación:



En donde la **R** representa un grupo alquilo, **Si** es el silicio, por lo que un **O-R** representa un grupo alcóxido y **R-OH** un alcohol.

Unos de los parámetros que influye en ambas reacciones y afecta las propiedades del aerogel final es la naturaleza del solvente, que por lo general se utiliza un alcohol, pero en ocasiones también es una acetona.

1.3. Envejecimiento:

El objetivo de esta etapa es el reforzamiento mecánico del esqueleto sólido generado durante el proceso de Sol-gel. Se le llama etapa de envejecimiento al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación [Jeffrey Brinker, et.al., (1990) pág. 9]. Generalmente, el área superficial de las partículas, el tamaño de poro y la densidad aparente del gel aumenta con el envejecimiento, mejorando las propiedades mecánicas y la permeabilidad del líquido [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)].

En el caso de la síntesis de aerogel de Si el primer envejecimiento se realiza en un sistema agua/IPA al 20%, la mezcla de estos dos solventes tiene como objetivo remover residuos de precursores sin reaccionar [Gun-Soo Kim, et.al., (2003)] e incrementar las reacciones de hidrólisis y condensación, así como aumentar la permeabilidad de la fase sólida del gel haciendo que el fluido pase por los poros no afectando a la estructura interna de éste [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)]. Los solventes más utilizados en general son el metanol, etanol, butanol entre otros, siendo el más comúnmente usado el alcohol isopropílico (IPA).

El segundo envejecimiento se lleva a cabo en un sistema TEOS/solvente, éste envejecimiento aumenta la rigidez y resistencia de la estructura del gel, debido a la presencia del siloxano y con ello la de nuevos monómeros que se van agregando a la red de silicio, pero disminuyen la permeabilidad de éste [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)], por lo que se requiere de una concentración adecuada para reducir este efecto.

Durante el envejecimiento, la solución (TEOS/IPA) es transportada hacia la región del cuello entre partículas, dando mayor rigidez a la red del gel. La rigidez y resistencia del gel está en función del tiempo de

envejecimiento, temperatura [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)] y proporción de TEOS/ IPA.

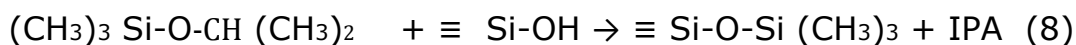
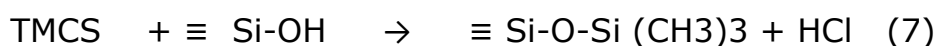
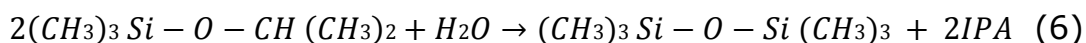
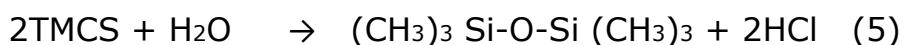
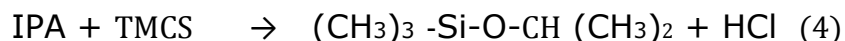
El tercer envejecimiento se realiza en un solvente orgánico el cual necesariamente debe ser apolar para que este no reaccione con el agente de sililación, que por lo general es pentano, hexano, heptano, n-heptano u octano. La función que tiene es efectuar un intercambio de solvente, es decir, desplazar al solvente original (agua o alcohol, según sea el caso), previo a la etapa de modificación para disminuir las reacciones violentas provocadas por el IPA y agua ocluida en los poros en presencia del agente de sililación.

1.4. Modificación:

La etapa de modificación tiene como objetivo expulsar el agua que queda ocluida para evitar que la estructura colapse durante el secado por las fuerzas capilares que se generan en el interior del gel, así como hacer la superficie hidrófoba [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)]. Para la modificación se requiere un agente de sililación como el trimetil cloro silano (TMCS), hexametildisiloxano (HMDSO), hexametildisilazano (HMDZ), metiltrimetoxisiloxano (MTMS), dimetilclorosilano (DMCS), dimetildiclorosilano (DMDC), Diclorooctametiltetrasilano (DCOMTS), trimetiletoxisilano (TMES), o bienhexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) [Jyoti L. Gurav, et.al.,(2009)].

El agente modificante generalmente usa un solvente transportador, el cual ayuda a que el agente modificador penetre por los poros del gel. Por tanto, el solvente tiene dos funciones, desplazar al solvente original (agua o alcohol, según sea el caso), como se muestra en la ecuación 5 y 6; y facilitar el contacto entre el agente utilizado para

la modificación haciendo hidrófoba a la superficie (ecuaciones 7 y 8). [Hee-Sun Yang, et.al., (1999)]. IPA (alcohol isopropílico), TMCS (trimetilclorosilano), HMDSO [Hexametildisiloxano= $(CH_3)_3 Si - O - Si (CH_3)_3$], IPTMS [Isopropoxitrimetilsilano = $(CH_3)_3 -Si-O-CH (CH_3)_2$].



Los grupos -OH que quedan en la superficie del material formado por condensación imparten un carácter hidrofílico al material, así que la sustitución del grupo -OH por una molécula de naturaleza hidrófoba como son los grupos silil (-Si-R₃), a través de una reacción similar a la condensación dará como resultado una estructura hidrófoba al aerogel [A. Parvathy Rao, et al., (2007)].

1.5. Secado:

La etapa de secado es un proceso de remoción de la mayoría del solvente dentro del gel, en el caso de un gel sintetizado por un alcóxido es principalmente alcohol y agua. Esta etapa presenta el desafío más importante en este proceso, hasta hace poco tiempo la única alternativa

consistía en la eliminación de solvente a condiciones supercríticas, lo que obligaba a tener una infraestructura costosa y peligrosa.

Actualmente existen diversos tipos de secado [Michel A. Aegerter et.al., (2011): secado supercrítico, secado subcritica (presión atmosférica o presión ambiente) y por congelación.

1.5.1. Secado supercrítico:

Existen dos formas de secado supercrítico a temperatura baja y temperatura alta. Éste secado elimina el estrés de las fuerzas capilares produciendo monolitos con menores fracturas y puede ser desarrollado en solventes orgánico que por lo general son alcoholes.

- a) **Secado supercrítico a temperatura alta:** Este método fue el primero en utilizarse para la síntesis de aerogeles de silicio, desarrollado por S. Kistler en 1931. El gel húmedo es colocado en un autoclave con suficiente solvente que tenga la capacidad de pasar de líquido a gas al aumentar la temperatura para llegar a condiciones supercríticas. Ambos parámetros son ajustados para acercarse a la temperatura y presión crítica del solvente (usando solventes orgánicos que tienen temperaturas críticas de 25°C a 330°C con presiones críticas que están entre 30-80 atm. [Rubén Baetens et.al., (2011)].), manteniéndose constantes por un periodo de tiempo. El fluido es llevado a temperatura constante, con una baja de presión, después el autoclave es enfriado a temperatura ambiente como se muestra en la figura 14. En general, en el secado a presión supercrítica, el líquido (solvente) que se encuentra dentro del poro es removido por medio de presión y temperatura supercrítica. En este caso, no hay interface de líquido-gas, con lo que se evita que durante esta etapa se desarrolle presión

capilar, por lo que no hay rompimiento ni grietas en el gel. Haciendo a la estructura hidrófoba y estable cuando el aerogel se expone a presión atmosférica. [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)].

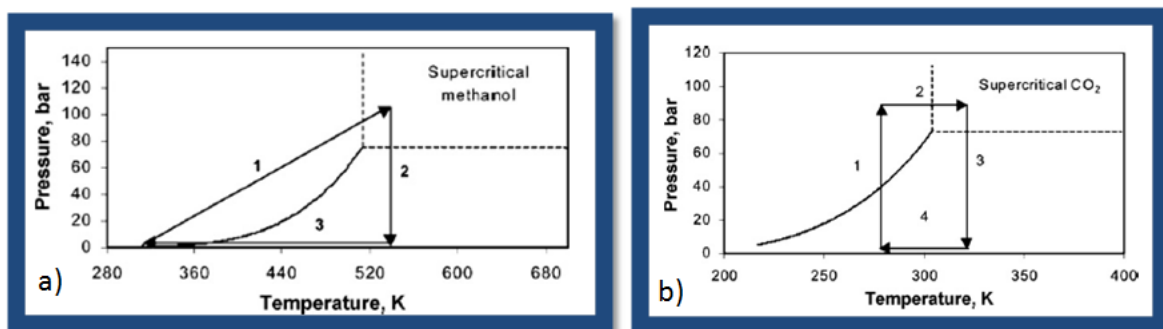


Figura 14: Procedimiento esquemático de secado supercrítico. a) Temperatura Alta y b) Temperatura Baja. [A. Soleimani Dorcheh, et.al., (2008)].

b) **Secado supercrítico a temperatura baja:** este método fue sugerido por Tewari y colaboradores en 1985. El solvente presente en el gel antes del secado se sustituye por un líquido que contiene el punto crítico cerca a la temperatura ambiente, tal es el caso de CO₂. El procedimiento experimental es el siguiente: se coloca el gel con solvente en un autoclave y se agrega CO₂ líquido entre 4-10°C hasta que la presión alcanza alrededor de 100bar, después se aumenta la temperatura a 40°C por encima de la temperatura crítica del liquido ($T_{\text{Crítica CO}_2} = 31^\circ\text{C}$) a presión constante, seguido de la disminución de presión y temperatura ambiente, no pasando la interface entre líquido y gas como se muestra en la figura 14, haciendo la estructura del gel hidrofílica [A. Soleimani Dorcheh, et.al.,

(2008)]. Este método no es pertinente para aplicaciones en que el carácter hidrofílico del material puede afectar el desempeño del mismo. Se obtiene aerogel en polvo.

1.5.2. Secado a Presión ambiente o también llamada presión subcrítica.

Tradicionalmente, los aerogeles de silicio han sido sintetizados por secado supercritico, teniendo como inconvenientes principales el elevado costo y alta peligrosidad al implementarlo a nivel industrial, con ello se limita la producción masiva de este material. Debido a lo anterior, se introdujo un atractivo método de secado a presión ambiente para la producción de aerogeles de silicio. En este proceso, es necesario realizar una modificación y fortalecimiento de la estructura, para generar un sólido lo más estable posible y evitar que la estructura colapse como resultado del secado a presión ambiente.

Este secado se hace por medio de evaporación. Anteriormente se mencionó que en la etapa de modificación se reemplaza el hidrógeno en los grupos silanoles por grupos Si-O-R_3 a través del enlace de oxígeno previenen la adsorción de agua haciendo la superficie hidrofóbica y ayudando a expulsar todo fluido que quede dentro de los poros disminuyendo con esto las tensiones internas que se generan en la estructura (estrés). El estrés es uno de los mas grandes desafíos a vencer para la obtención de un proceso comercial, si la viscosidad del liquido es alta, mayor es la probabilidad de que este colapse. Es por eso que es necesario llevar a cabo un reforzamiento (utilizando aditivos), para obtener mas enlaces siloxanos y que éstos puedan reforzar la estructura, promoviendo así en el gel de silicio una mayor resistencia a los efectos de la evaporación.

En el caso del secado a presión ambiente interviene un efecto llamado spring back como se muestra en la figura 15, en el cual el gel se contrae por una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora debido al desarrollo de las fuerzas capilares, dejando los poros llenos de aire, donde eventualmente el líquido desplazado por el aire se difunde fuera de los poros del gel.

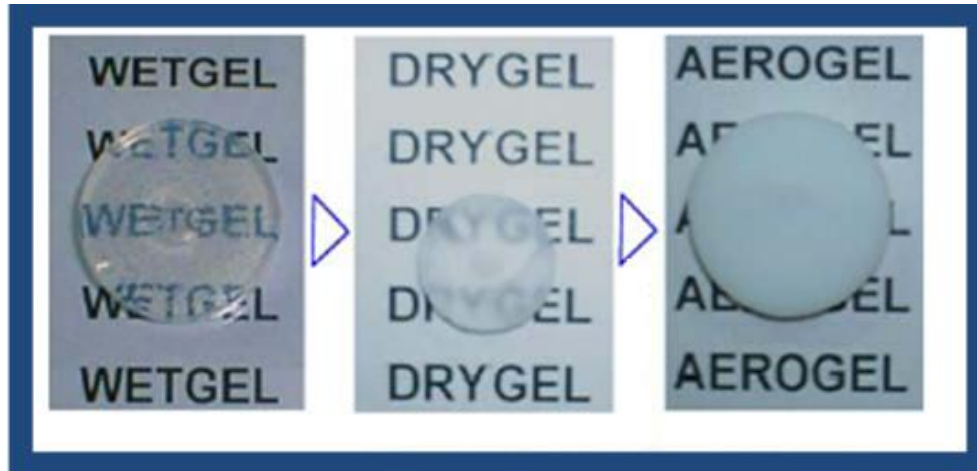


Figura 15: Fenómeno del efecto de Spring Back [Sung Woo Hwang (2007)].

Los materiales obtenidos tienen carácter hidrofóbico, facilitando la remoción del solvente, haciendo de éste, un excelente proceso, además de reducir costos para que se pueda utilizar en la industria.

1.5.3. Secado por congelación.

El otro tipo de secado es llamado secado por congelación, en este método los límites entre la fase líquida y fase gaseosa no existen por lo que las fuerzas capilares no toman un rol importante. Lo que sucede es que el poro del líquido es sublimado por medio de vacío, para lo que inicialmente se solidifica por reducción de temperatura el solvente dentro del gel, obteniéndose en este primer paso un criogel [Jyoti L.

Gurav, Keun Jung et al., (2010)]. La desventaja que tiene este secado es que incluye un periodo de envejecimiento con un solvente a bajas temperaturas y puede haber cristalización dentro de los poros, rompiendo la red o la estructura del aerogel. [A. Soleimani Dorcheh, et al., (2008)].

1.6 Aplicaciones y propiedades de los aerogeles de silicio:

Los aerogeles son comúnmente usado hoy en día, por sus extraordinarias propiedades y aplicaciones principalmente como aislantes térmicos [M. Schmidt et al., (1998)], acústicos [Lawrence W. Hrubesh, et.al., (1998)] y eléctricos [GunS. Kim, Hyung H. Park et al., (2001)] [Rubén Baetens et al., (2011)], debido a sus propiedades extraordinarias como densidades bajas que van de los 0.12-0.3g/cm³[Sung-Woo Hwang et al., (2008); y Sharad D. Bhagat et al., (2007)], áreas superficiales altas de 473-800 m²/g [Sharad D. Bhagat et al., (2007); y P.B. Wagh et al., (1999)], índice de refracción bajo (<1.1) [Young-Jei Oh,etal., (2011)], transmisión óptica moderada (~65%) [A. Venkateswara Rao, etal., (2004)], y conductividades térmicas de 0.06W/mK [P.B. Wagh et al., (1999)], además de una constante dieléctrica baja ($k < 2.2$). Las propiedades anteriormente mencionadas son para los aerogeles sintetizados con TEOS (figura 16).

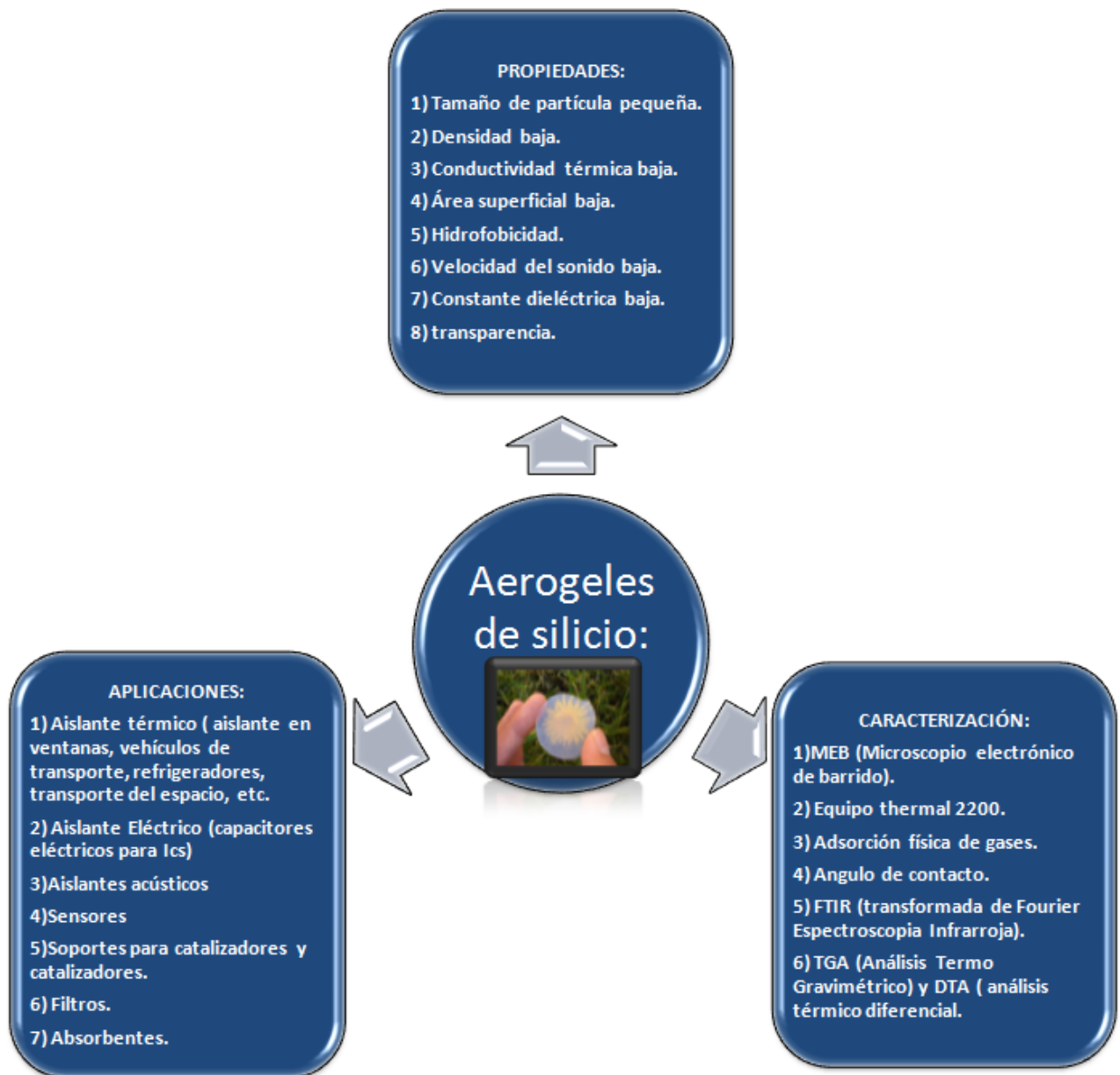


Figura 16: Diagrama de aplicaciones, propiedades y métodos de caracterización.

1.6.1. Principales Propiedades de los aerogeles:

Las propiedades físicas de los aerogeles dependen fuertemente de los precursores y la optimización del proceso utilizado. Dichas propiedades hacen que este material tenga ventajas tanto físicas como ecológicas.

1.6.2. Propiedades Texturales:

Los aerogeles de silicio son amorfos y mesoporosos, con poros interconectados, es decir, que los fluidos fluyen de poro a poro. Esta porosidad es debido a que la estructura está conformada por más del 90% de aire, lo que puede originar muy baja resistencia mecánica. Sin embargo, la alta porosidad hace de los aerogeles un sólido muy ligero. Los poros del aerogel de silicio son muy pequeños, tienen un promedio de entre 5-70nm dependiendo de la pureza del aerogel (la cantidad de óxido de silicio que tenga en el volumen del aerogel) y del proceso de fabricación, es por eso que se dice que tienen una combinación inusual de alta porosidad y tamaño de poro pequeño [Rubén Baetens et.al., (2011)].

Por otro lado, se pueden obtener áreas superficiales altas hasta de 1100 m²/g sacrificando las propiedades mecánicas. Sus densidades son bajas que van de los 0.03-0.35 g/cm³ incluyendo todo tipo de secado y tipos de precursores utilizados.

Considerando las propiedades texturales, los aerogeles tienen aplicaciones como: absorbente, catalizadores, soporte de catalizadores, sensores, filtros, medios de almacenamientos, plantillas, intercambio de iones, etc.

1.6.2.1. Como absorbente:

Los aerogeles hidrófobos son utilizados como absorbentes de aceites y de solventes orgánicos, como se muestra en la figura 17.



Figura 17: Fotografía de una demostración de un aerogel de TMOS/MTMS utilizada como absorbente. [Michel A. Aegerter et.al., (2011)]

A. Venkateshwara Rao y colaboradores han investigado la capacidad de absorción y desorción de los aerogeles hidrófobos en once solventes y tres aceites, como se muestra en la figura 18 en la cual se puede apreciar que el aerogel no cambia su aspecto después de la absorción. Los aerogeles elásticos superhidrofóbicos con metiltrimetoxisilano (MTMS) son los más eficientes como absorbentes de aceites y líquidos orgánicos.

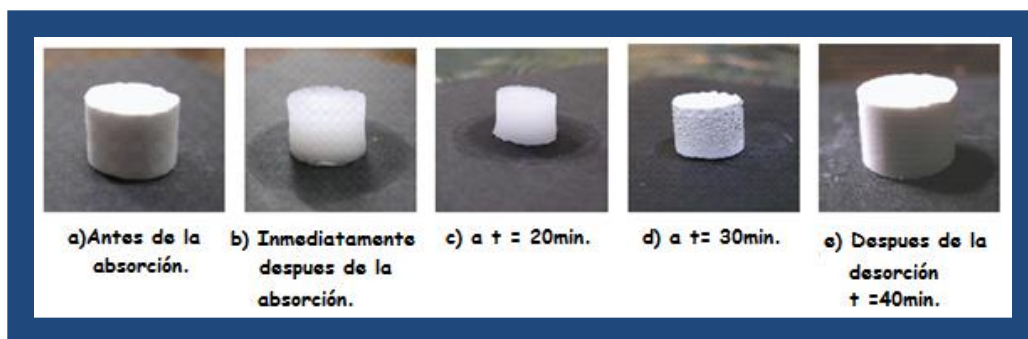


Figura 18: Muestra de varias etapas de absorción y desorción de líquidos orgánicos en el aerogel [Jyoti L. Gurav, in Keun Jung et.al., (2010)].

1.6.2.2. Como sensor:

Como anteriormente se mencionó, los aerogeles tienen una gran porosidad y tienen un área superficial alta, por lo que son candidatos potenciales para sensores que respondan a especies químicas como el oxígeno y vapor de agua (humedad). Existen aplicaciones en donde se necesiten sensores para especies químicas, incluyendo en fase gaseosa, tal es el caso de la calidad del aire; así como conocer concentraciones de iones en muestras disueltas en agua y determinar la humedad de algún lugar.

1.6.2.3. Como catalizadores:

Su alta área superficial así como su gran porosidad, hacen que este material sea atractivo en catálisis [M. Rahman, et al. (1988)] ya sea como catalizador o como soporte. Algunos ejemplos de reacciones catalizadas con aerogeles [Jyoti L. Gurav, in Keun Jung et.al., (2010)] son los siguientes:

- 1) Síntesis de nitrilo de hidrocarburos a partir de óxido nítrico (NO).
- 2) El isobuteno se puede convertir en metacrilonitrilo por reaccionar con NO con un catalizador de óxido de zinc.
- 3) Síntesis de metanol de CO usando aerogel con zirconia y cobre.

1.6.2.4. Como medios de almacenamiento:

Su alta área superficial al igual que su porosidad, hacen que este material pueda ser utilizado como medios de almacenamiento, filtro de gas, medios de encapsulación, almacenamiento de hidrógeno, así como medio para transportes de líquidos.

1.6.3. Propiedades Térmicas:

Los monolitos de aerogel de silicio son materiales altamente porosos, y tienen una conductividad térmica baja, lo cual combinado con el tamaño de poro en nanómetros hace un material altamente aislante, debido a que la mayor parte de él está compuesta por aire. Las propiedades térmicas dependen de la densidad, tamaño de poro y su forma de poro [Douglas M. Smith, et al. (1998)].

La transferencia de calor através del aerogel, puede presentarse de dos maneras: por emisión de infrarrojo (IR) y por conducción de calor del sólido. Los aerogeles absorben fuertemente la radiación IR haciendo mas atractivo el uso como aislante térmico, ya que este puede transmitir la radiación solar visible y suprimir el calor transferido [Yu. K. Akimov, et al. (2002)].

En la actualidad se han utilizado como aislantes térmicos diversos materiales como fibra de vidrio, silicato de calcio, perlita o diversas espumas (poliuretano, poliestireno, entre otras) para tuberías, torres de destilación, exteriores de casas, reactores, etc., en donde el aerogel a comparación de estos aislantes térmicos soportan mayor cantidad de temperatura (aproximadamente hasta 1200°C) sin producirse una deformación en el material. La caracterización de la conductividad térmica de los aerogeles de silicio puede realizarse con el equipo Thermal 2022. Considerando las propiedades térmicas de los aerogeles, las aplicaciones que pueden tener son: aislante en construcciones, ventanas, refrigeradores, vehículos de transporte (pipas), moldes para fundición, vehículos del espacio etc. [Jyoti L. Gurav, in Keun Jung et al., (2010)] [Ruben Baetens et al., (2011)].

1.6.3.1. Como aislante térmico:

En la actualidad, el 50% de la energía mundial es consumida en edificios, principalmente en el acondicionamiento de la temperatura, generando bióxido de carbono por la utilización de calefacción, ventilación, aire acondicionado, agua caliente y electricidad, contribuyendo al calentamiento global. Del total de energía que se consume en un edificio solo el 12 por ciento se utiliza en la etapa de la construcción y 84% durante su vida útil (4% en mantenimiento del edificio) [Esther Arzate (UNAM), et al. (2011)]. Es por eso que se requiere de un buen aislante térmico el cual pueda ser usado en el exterior e interior de una construcción, disminuyendo así el consumo de energía en equipos como calefacción y aire acondicionado.

En esta aplicación, los aerogeles son caracterizados por excelentes aislantes térmicos debido a su baja densidad, conductividad térmica baja y resistente a temperaturas altas y bajas en comparación con los aislantes como poliuretano.

Para que esto se convierta en un éxito comercial, los aerogeles deben alcanzar no solo un rendimiento térmico, sino también deben cumplir con otros criterios específicos como:

- Temperatura de funcionamiento.
- Resistencia mecánica.
- Forma de aislamiento.
- Inflamabilidad y humo.
- Facilidad de instalación.
- Sensibilidad al agua.
- Durabilidad.
- Propiedades ópticas.
- Tiempo de vida, etc.

Conociendo las propiedades de este material, como aislante térmico se puede utilizar este aislante en refrigeradores, vehículos y contenedores en donde se requiere conservar la temperatura. También se han utilizado en la construcción ya sea en ventanas o en paredes como se muestra en la figura 19, en donde la figura a) nos muestra el aerogel en manta, el cual es un compuesto de aerogel de silicio y fibras de reforzamiento haciendo al aerogel flexible, obteniendo propiedades mecánicas variadas dependiendo del tipo de reforzamiento. Desde que los aerogeles pueden ser sintetizados a presión ambiente, da la posibilidad de que pueden ser utilizados comercialmente. La primera aplicación de aerogel en la industria de la construcción como aislante térmico fue realizada en el Instituto de Georgia de Tecnología Solar.

También se han desarrollado productos comerciales como plantillas para zapatos que permiten soportar el frío en algunas localidades, como se muestra en la figura 20.



Figura 19: imágenes de diferentes tipos de aislamiento utilizando aerogel de silicio en diversas formas. a) Aerogel en forma de manta, elaborados por las compañías Aspen y Cabot. b) Aislante al exterior de un edificio. c) Torre de destilación aislada con aerogel. d) Reactor aislado con aerogel. e y g) Ventanas de aerogel solido (monolito). f) Ventana con aerogel en polvo. [Michel A. Aegerter et al., (2011)]

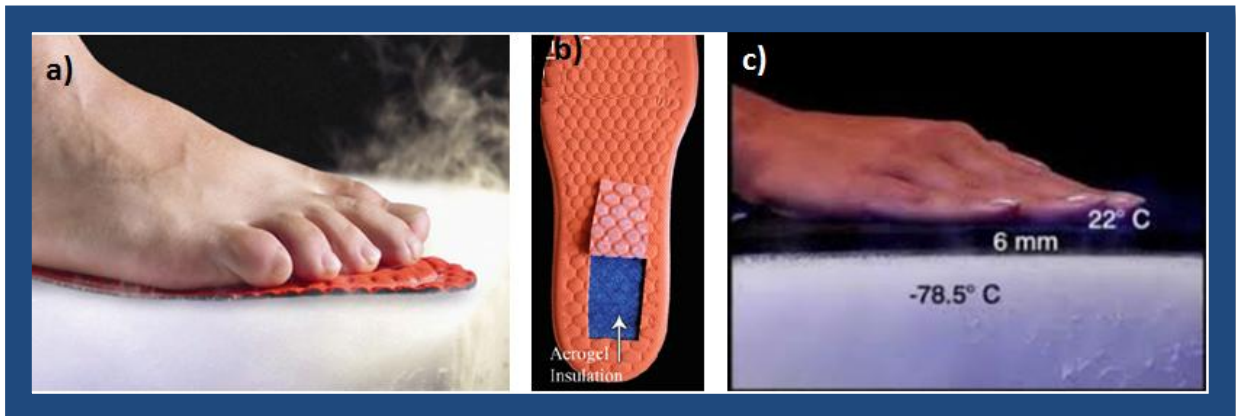


Figura 20: a y b) plantillas que contienen aerogel de silicio en polvo. C) manta de aerogel que soporta temperaturas bajas. [Michel A. Aegerter et al., (2011)]

1.6.4. Propiedades Ópticas:

Se requiere de un material que disminuya el consumo de energía, para acondicionamiento de vivienda y edificaciones industriales y comerciales es decir, que tenga una transmisión de luz lo mas alta posible para el confort visual, minimizando el paso de radiación infrarrojo y trasmisión de calor por conducción. El aerogel es un material con bajo índice de refracción y transparente, esta propiedad es inusual en materiales porosos. La transparencia de este material es debida a que existe una cantidad pequeña de dispersión en el visible y el tratamiento térmico del aerogel durante su fabricación mejora su transparencia debido a la desorción de agua y a la combustión de material orgánico[A. Soleimani Dorcheh et al. (2008)]. Su transparencia juega un papel importante en muchas de las aplicaciones ya que se han utilizado en ventanas dobles, en cubiertas solares y colectores, etc.

1.6.5. Propiedades Acústicas:

Todas las variedades de los aerogeles tienen una acústica inusual. Los monolitos de aerogeles de silicio tienen una menor velocidad de sonido de hasta aproximadamente 40 m/s a través de la estructura. Los aerogeles granulares son reflectores del sonido, haciendo excelentes materiales de barrera. Las 2 aplicaciones que se han utilizado son: impedancia acústica para dispositivos ultrasónicos y como absorción de sonido [Lawrence W. Hurbesh (1998)].

Justificación:

Actualmente se enfrenta a un problema energético, y uno de los sectores con mayor consumo de energía es el de la construcción, en donde el uso de equipos electrodomésticos, de iluminación y de climatización va en aumento, por lo que las edificaciones deben contar con un aislamiento térmico apropiado. Existen diversos aislantes térmicos utilizados en la construcción que presentan problemas como baja resistencia a la temperatura, se reblandecen, y se funden llegando a emitir productos de descomposición e incluso gases inflamables, lo que limita la ayuda a la disminución de consumo de energía. Es por ello, que se ha optado en buscar nuevos desarrollos de materiales como es el caso del aerogel de silicio, en donde el área más importante dentro de sus aplicaciones es como aislante térmico gracias a sus propiedades.

Las ventajas tanto físicas como ecológicas del aerogel son debido a que no son tóxicos (ya que está conformado de óxido de silicio), no es flamable a diferencia de los aislantes que se encuentran en el mercado, por lo tanto no se modifica su estructura.

Los aerogeles presentan la desventaja de ser muy costosos y su producción por la técnica de presión supercrítica implica alto riesgo y limitaciones en el tamaño de piezas a producir por las implicaciones del autoclave que debe utilizarse, por lo que el paso siguiente para su comercialización es, desarrollar un método a presión ambiente haciendo su producción más competitiva, y que pueda servir como plataforma para su producción en México, ya que actualmente es inexistente.

Hipótesis:

La tensión superficial generada durante la eliminación o expulsión del solvente en la etapa de secado de aerogeles tiene un efecto directo sobre la resistencia mecánica y la estructura del aerogel, la hipótesis de este trabajo es que optimizando variables del proceso de síntesis, es posible obtener aerogeles monolíticos con integridad estructural que permitan considerar su uso para aplicaciones.

Objetivo General:

Sintetizar aerogeles de silicio en forma de monolitos por el método de secado a presión atmosférica.

Objetivo Particulares:

1. Definir el tipo de modificador superficial.
2. Estudiar la velocidad (ml/h) de adición del agente modificador.
3. Estudio de la composición de los tratamientos de envejecimiento.
4. Estudiar el solvente para la modificación de la superficie.

II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL:

La síntesis se desarrolló usando el método de sol-gel. Para este propósito fue utilizado como precursor Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich al 98%), alcohol Isopropílico (IPA, Faga Lab. 99.5%), agua destilada, ácido clorhídrico (HCl, J. T. Baker 36-38%), hidróxido de amonio (NH₄OH, J. T. Baker, 28-30%), n-heptano (Analytical 99.6%), hexano (CTR Scientific, 99.97%) y trimetilclorosilano (TMCS). La síntesis se desarrolló a condiciones atmosféricas, el método experimental se basó principalmente en 4 etapas: síntesis, envejecimiento, modificación y secado. En la figura 21 se muestra el diagrama de la síntesis.

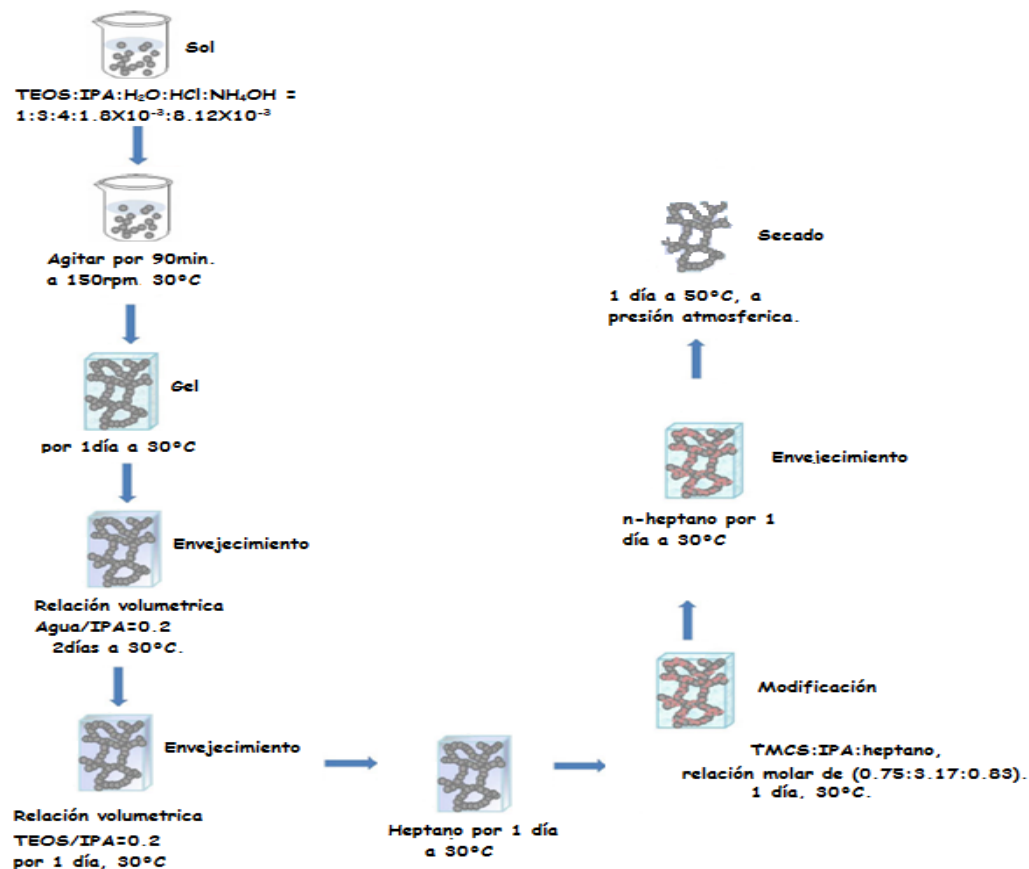


Figura 21: diagrama experimental de aerogel de silicio

2.1. Síntesis de aerogel a partir de TEOS:

Se agregó en una relación molar de TEOS: IPA: H₂O: HCl: NH₄OH = 1:3:4:1.8X10⁻³:8.12X10⁻³ de acuerdo a la revisión bibliográfica previamente realizada y más particularmente con la publicación de Gun S. [GunS. Kim et.al., (2001)]. En un vaso de precipitado de 50ml se agregó 15.3ml de TEOS, seguido de 14.3ml de IPA, 0.011ml de HCl y 1.5ml de agua destilada. Se agitó por 90 minutos a 150rpm y 50°C para formar el sol. Después de los 90 minutos se agregó 1.6ml de agua, 0.067ml de NH₄OH y 3.4ml de IPA. Se dejó agitando por 5 min a 50°C. La solución se agregó a los moldes de teflón dejándose por 1 día a 30°C y así formar el gel (cada monolito se le agregó 5ml de solución preparada).

2.2. Etapa de envejecimiento:

La segunda etapa es el envejecimiento del gel, en esta etapa se usaron diferentes solventes. El primer medio de envejecimiento se realizó de la siguiente manera: se mezcló en un vaso de precipitado de 50ml con la solución de agua/IPA (con relación molar de 0.55:0.065) a 150rpm y temperatura ambiente. De ésta mezcla solo 7 ml fueron agregados a cada monolito por 2 días a 30°C. El objetivo del envejecimiento es reforzar la estructura mecánica del gel, eliminar la cantidad de precursor y reactivos sin reaccionar, e incrementar la reacción de condensación, aumentando el entrecruzamiento. Además, de aumentar la permeabilidad de la estructura.

El segundo envejecimiento fue en una solución de TEOS/IPA, en el caso de la relación molar para la muestra A, se agregó en un vaso de precipitado de 50ml la cantidad de 5ml de TEOS y 25 ml de IPA

agitados por 5 min a 150rpm, agregándose 7ml de esta mezcla a cada monolito . Se utilizaron los siguientes cálculos para cada muestra (ecuaciones 9-11):

$$\text{Relación Volumetrica} = \left(\frac{\text{Volumen de TEOS}}{\text{Volumen total} - \text{volumen de TEOS}} \right) \quad (9)$$

$$\text{Relación molar TEOS} = (\text{Volumen TEOS} * \left(\frac{\text{densidad del TEOS}}{\text{peso molecular del TEOS}} \right) * \text{Pureza de TEOS} \quad (10)$$

$$\text{Relación molar IPA} = (\text{volumen IPA}) * \left(\frac{\text{densidad del IPA}}{\text{peso molecular del IPA}} \right) * \text{Pureza de IPA} \quad (11)$$

En la tabla 2 se resumen las relaciones volumétricas empleas en la etapa de envejecimiento en TEOS/IPA

TABLA 2: Relaciones volumétricas y molares que se utilizaron en la síntesis.

	REACTIVO	DENSIDAD (g/ml)	PESO MOLECULAR(g/mol)	PUREZA
	TEOS	0.934	208	0.98
	IPA	0.786	60.09	0.99

Nombre de la muestra	TEOS (ml)	IPA (ml)	Total (ml)	TEOS (moles)	IPA (moles)	TEOS/IPA (ml)	TEOS/IPA (Moles)
Muestra A	5	25	30	0.0220	0.3269	0.200	0.0673
Muestra B	8.57	21.43	30	0.0377	0.2802	0.399	0.1345
Muestra C	12.35	17.65	30	0.0543	0.2308	0.699	0.2354
Muestra D	14.21	15.79	30	0.0625	0.2065	0.899	0.3028

El envejecimiento en la solución de TEOS/IPA se realizó por 1 día a 30°C, teniendo como objetivo principal aumentar la rigidez y resistencia

del la estructura del gel, debido a la presencia de los nuevos monómeros que se van agregando a la red de silicio.

Previo a la etapa del tratamiento de modificación de la superficie se realizó un intercambio con diversos solventes como n-heptano y hexano; se agregó 7ml a cada monolito, durante 1 día a 30°C, a fin de disminuir la reacción violenta que se genera en la siguiente etapa.

2.3. Etapa de Modificación:

La tercera etapa consiste en la modificación de la superficie, con TMCS:IPA:solventes, los cuales fueron una de las variables del trabajo (Solvente: heptano, hexano) con una relación molar de (0.75:3.17:0.83). Primero se mezcla la cantidad de 4.2ml de IPA y 26.5ml de heptano a 150rpm y temperatura ambiente (la cantidad depende del solvente utilizado. El gel fue sumergido en esta mezcla y se dejó adicionar 7ml de TMCS a una velocidad de 10.6ml/h, una vez agregado el TMCS se dejó el gel por 1 día a 30°C. Después el gel fue lavado con solventes (n-heptano y hexano según sea el caso) para eliminar la formación de HCl y del agente de sililación que no haya reaccionado (TMCS), son 2 lavados que consiste en colocar al gel en 5ml de heptano, por 2 horas cada lavado. Y se dejó el gel por 1 día en el solvente a 30°C.

2.4. Etapa del secado:

Es la última etapa de la síntesis y la más importante. Se dejó en una atmósfera de solvente (n-heptano, hexano) a 50 °C y a presión atmosférica por 1 día. Después se seca a 200°C para eliminar la mayor cantidad de agua y solventes residuales.

En la figura 22 se puede observar el diagrama experimental con las variables (azul) que se estudiaron durante la síntesis.

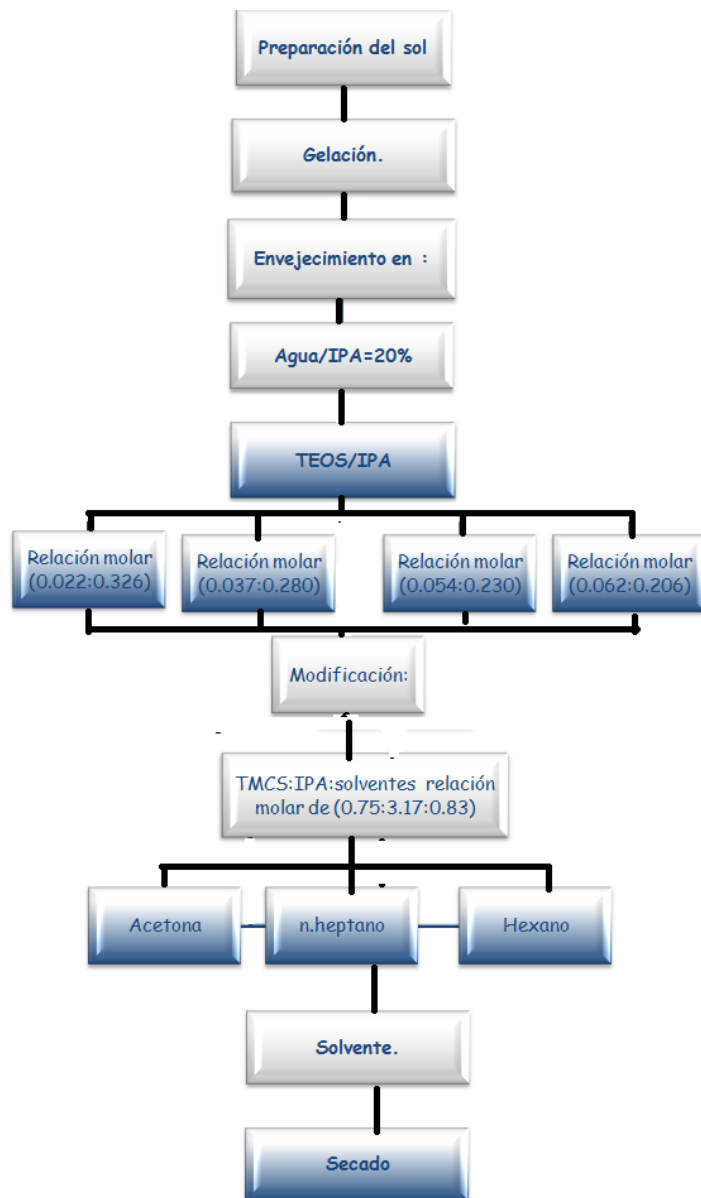


Figura 22: Diagrama del procedimiento experimental de síntesis con TEOS.

2.5. Técnicas de caracterización de Aerogeles de Silicio:

Los aerogeles de silicio están conformados por 2 elementos importantes: la estructura sólida y la parte porosa de dicha estructura, ambas son caracterizadas con diferentes técnicas.

En el presente trabajo se utilizaron técnicas de caracterización para las propiedades químicas, texturales y físicas de los monolitos de aerogel de silicio. Las propiedades texturales como el área superficial, isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro se caracterizaron por medio de adsorción física de gases (fisisorción de nitrógeno) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el equipo QUANTACHROME modelo Autosorb 1. El área superficial fue calculada usando el método de Brunauer Emmett and Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poro por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). La morfología y composición elemental se estudió por medio de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) en un microscopio Jeol JSM-7401 con detector de energía EDS utilizado para análisis químicos, composición elemental. Para determinar el carácter hidrofóbico/hidrofílico de la superficie del aerogel, se midió el ángulo de contacto en el equipo FTA200, así como la espectroscopia FTIR perkin Elmer Espctrum GX. La conductividad térmica se midió en el equipo Unitherm modelo Thermal conductivity 2022. Finalmente, se realizó en un TA Instrument Modelo Q600 el análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para saber la composición, predecir la estabilidad de aerogel y la energía liberada al elevarlo a temperaturas considerables.

2.5.1. Propiedades texturales por adsorción física de gases (fisisorción):

Esta técnica permite determinar el área superficial específica y el tamaño y morfología, conectividad y distribución de tamaños de poro. En función del equipo utilizado para la caracterización, se puede determinar el rango en el que se encuentran los poros (microporos, mesoporos o macroporos). En el presente trabajo las propiedades texturales de los aerogeles fueron caracterizadas mediante la fisisorción de nitrógeno líquido a -196°C en el equipo Quantachrome, modelo Autororb 1 que se muestra en la figura 23.



Figura 23: Quantachrome modelo Autosorb 1

Antes de la adsorción de nitrógeno las muestras se desgasificaron en una celda de vidrio, la cual fue calentada bajo vacío a 200°C durante 2 horas para eliminar las impurezas de la superficie. Una vez que la muestra se desgasifica, se mantiene a temperatura constante y se incrementa lentamente la presión, promoviendo que las moléculas se fijen en la superficie y las paredes de los poros accesibles del adsorbente, a través de atracción entre las moléculas de la superficie del adsorbente y del adsorbato, por fuerzas de Van der Waals. Teniendo

como función principal, determinar la cantidad de moléculas del gas que se depositan en la superficie del sólido o en el interior. Primero se forma una capa fina llamada monocapa en la superficie del material cuando la presión relativa se encuentra en 0.3, seguido de la formación de múltiples capas con su respectivo equilibrio termodinámico. Una vez cubierta la totalidad de la superficie del adsorbente con las moléculas del adsorbato, da inicio el fenómeno de condensación capilar, transformando el gas a líquido en el interior del poro, hasta la presión de saturación (p_0); donde la presión relativa sea igual a uno (la presión de la celda es igual a la atmosférica) como se ve en la figura 24. La cantidad del gas que se adsorbe, por cada unidad de masa depende de la presión de equilibrio, de la temperatura y de la naturaleza del sistema gas-sólido [Brunauer et al. (1940)].

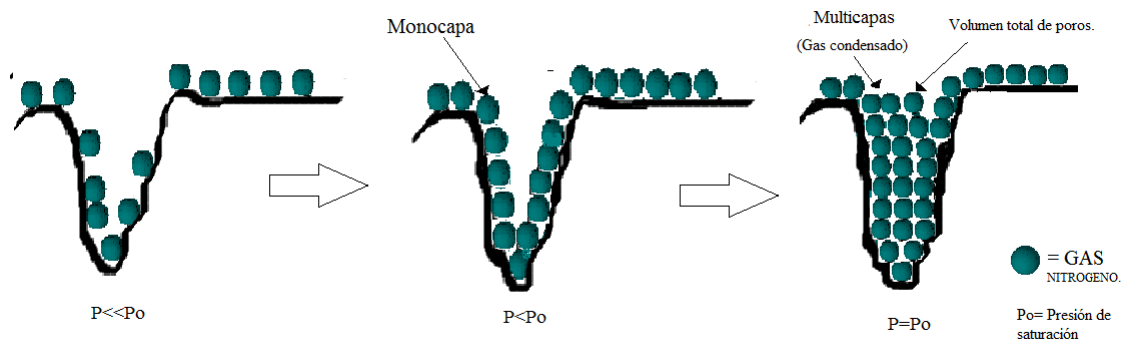


Figura 24: Procedimiento de lo que pasa en el poro

Los poros son clasificados por la IUPAC (International Unión of Pure and Applied Chemistry) a partir de 1985 por su tamaño y su forma. Por su tamaño, los poros se clasifican en microporos (anchura de poro media menor a 20 \AA), mesoporos (anchura de poro media $20\text{-}500 \text{ \AA}$) y macroporos (anchura de poro media mayor a 500 \AA) [K. S. W. Sing, et al., (1985)]; en el caso del aerogel los poros se encuentran en el orden de los mesoporos. En función de la conectividad los poros se clasifican

como: poros cerrados (sin conexiones con otros poros ni con el exterior), abiertos o discontinuos (presenta una única conexión con el exterior), continuos (presenta más de una conexión), mientras que en función de la forma como poro cilíndricos (en donde el tamaño de la entrada es igual que el interior), cuello de botella (el tamaño de la entrada es menor que el interior), forma de embudo (el tamaño de la entrada es mayor al del interior) y de rendijas, tal se ilustra en la figura 25.

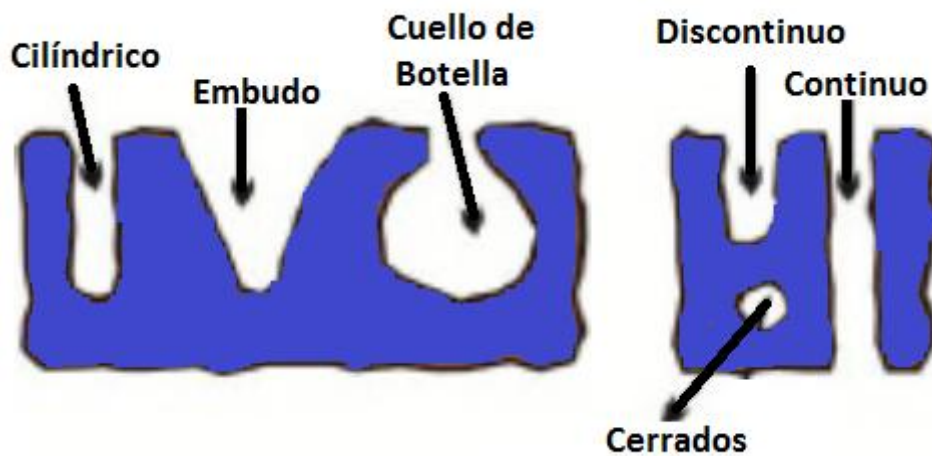


Figura 25: Diferentes tipos de poros en función a su forma y conectividad.

Las isotermas de adsorción son una medición útil para la caracterización de las propiedades texturales de los aerogeles y materiales en general. Las isotermas están formadas por 2 procesos, el de adsorción en el cual las moléculas son transferidas a la superficie interna y externa del absorbente y la desorción en la que ocurre una transferencia en sentido contrario, es decir, hay un descenso en la presión acompañado del desprendimiento de las moléculas del gas de la superficie. Ambos procesos forman las isotermas (adsorción y desorción), en donde son formadas las histéresis debido a que estos procesos no coinciden. Las gráficas de las isotermas están representadas con una curva con el eje de las ordenadas indicando la

cantidad de gas adsorbido y en el eje de las abscisas la presión relativa de equilibrio (p/p_0), la cual va de 0 a 1; la presión de saturación (p_0) es la transformación de gas a líquido, P es la presión de equilibrio del adsorbato. La forma de la isoterma depende del tamaño de poro y del tipo de poro que presenta la muestra. Existen 6 tipos de isoterma como se observa en la figura 26. Aunque los 5 primeros tipos de isotermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming & Teller, como la clasificación BDDT [Brunauer et al. (1940)], después en 1985 se estableció una sexta.

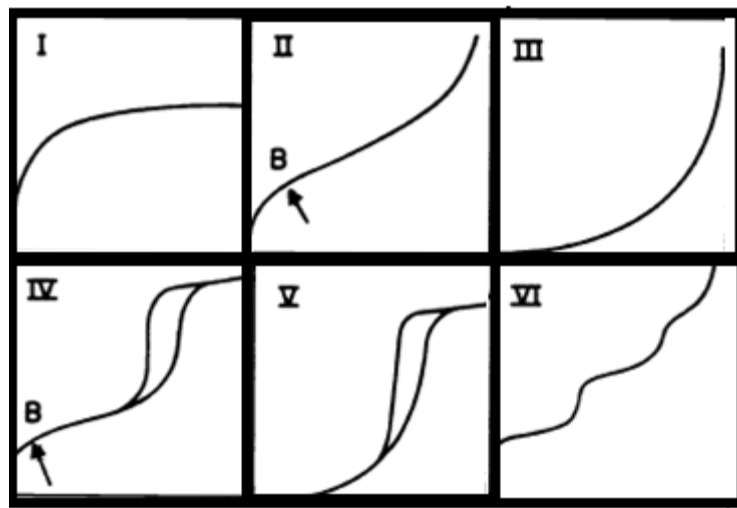


Figura 26: Gráfica de los diferentes tipos de isotermas [S.Brunauer, et.al., (1938)].

La isoterma tipo I es característica para sólidos microporosos y la adsorción se produce a presiones relativas bajas, las isotermas del tipo II son atribuidas a sólidos macroporosos o no porosos, la pendiente es debida a la adsorción de monocapa-multicapa sobre la superficie estable. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbente-adsorbato es baja, es para sólidos no porosos, y es muy poco frecuente. El isoterma IV es característico de materiales mesoporosos y presentan un ciclo de histéresis debido a las características de la porosidad. La isoterma tipo V es igual que la isoterma tipo III, el sólido en este caso

es mesoporoso. El isoterma VI es para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme [S.Brunauer, et al., (1938)].

De la misma manera como se clasifican los diferentes tipos de isotermas, existe una clasificación de los diferentes tipos de histéresis de la isoterma, la cual nos proporciona la forma de los poros, como se muestra en la figura 27 [S.Brunauer, et al., (1938)].

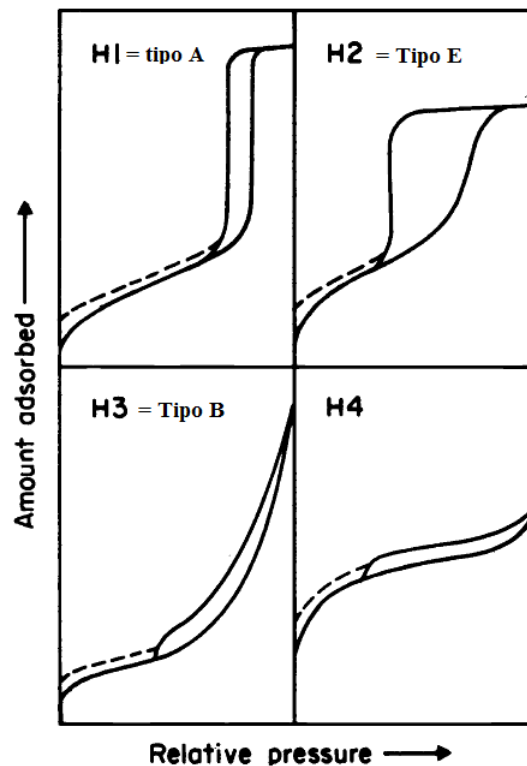


Figura 27: Tipos de histéresis. [S.Brunauer, et.al., (1938)].

La histéresis tipo H1 (anteriormente tipo A, para poros cilíndricos) se observa en materiales mesoporosos con distribución de tamaños de poro muy estrecha y en partículas esferoidales de tamaño uniforme. La histéresis H2 (anteriormente como tipo E, poros en forma de cuello de botella) ocurre en materiales con distribución de tamaños de poro y

morfología no muy bien definida. La histéresis tipo H3 (anteriormente tipo B) es característico de materiales compuestos por partículas laminares, con morfología tipo de rendija. Y por último la histéresis de tipo H4 es característica en sólidos que contienen en forma de rejilla muy estrechos.

El procedimiento más utilizado para determinar el área superficial de materiales sólidos es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La ecuación para determinar el área superficial, por medio del modelo BET, el cual únicamente se aplica a la isoterma tipo II o tipo IV es:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot P/P_0 \quad (12)$$

Donde:

P/P_0 = Presión relativa de equilibrio.

n_a = número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/g).

n_m = capacidad específica de monocapa de adsorbato.

C = constante relacionada al calor de adsorción.

Esta técnica también es utilizada para la determinación de volumen de poro, diámetro de poro, distribución de diámetro de poro. [E.P. Barrett. Et al. (1951)].

Cuando se habla de volumen total de poro se refiere a la cantidad de adsorbato que se requiere para llenar toda la porosidad del material. Esta cantidad corresponde al volumen del adsorbato cuando $p/p_0 = 1$, en ese punto el adsorbato (nitrógeno) está en un estado condensado [E.P. Barrett. Et al. (1951)].

Para determinar el tamaño de poro, es necesario obtener datos de p/p_0 a lo largo de toda la isoterma de adsorción, así, el análisis de microporos es a $p/p_0 < 0.1$, la adsorción para los mesoporos (aerogeles) ocurre entre $0.1 < p/p_0 < 0.95$, y para la adsorción de macroporos ocurre a $p/p_0 > 0.95$. [E.P. Barrett. et.al., (1951)].

La distribución de tamaño de poro es llamado así por la relación que hay entre el tamaño de poro con respecto a la cantidad de poros que existe de cada intervalo de diámetro de poros, es decir, la abundancia de poros de un tamaño determinado, estimado por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).[E.P. Barrett. et.al., (1951)].

2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo:

Esta técnica es utilizada para proporcionar información sobre la morfología y la composición elemental de la superficie del aerogel de silicio. Este análisis fue llevado a cabo por el microscopio Jeol JSM-7401 como se muestra en la figura 28. La muestra de aerogel fue preparada por dispersión con alcohol isopropílico usando ultrasonido, se depositó una gota de esta solución en una oblea de silicio y se secó en un reflector infrarrojo.

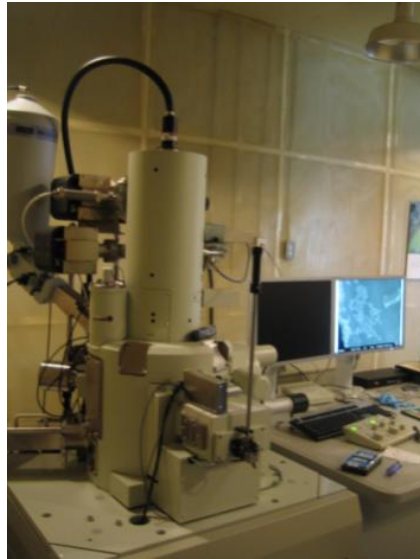


Figura 28: Microscopio Jeol JSM-7401.

El análisis se llevó a cabo con un diferencial de potencial de 2.0kV, esto fue debido a que el aerogel es un material aislante (no es eléctricamente conductor), por lo que al aumentar el potencial, las cargas se acumulaban en la muestra dando como resultado un campo eléctrico que interfiere con el sistema de la imagen, lo que conlleva a una mala resolución, contraste y profundidad de campo de la imagen, como se muestra en la figura 29.

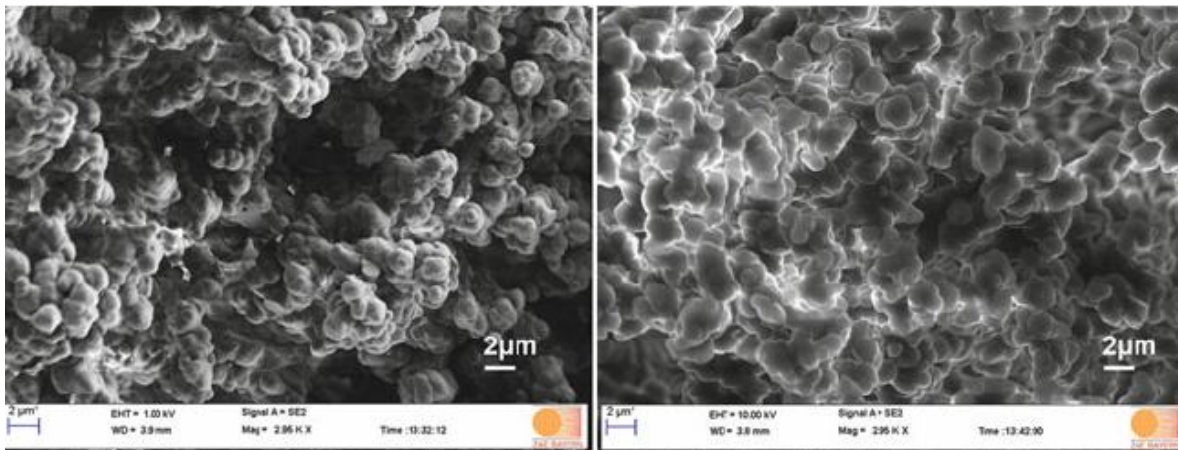


Figura 29: imagen SEM de un aerogel orgánico que tiene una baja aceleración de voltaje (1 kV, izquierda) y una alta aceleración de voltaje (10kV, derecha) [Michel A. Aegerter et.al., (2011)].

El SEM cuenta con una resolución máxima de 1nm, por lo que es aplicado para visualizar la estructura del aerogel en tercera dimensión, debido a la gran profundidad de campo. El microscopio usa un haz de electrones primarios que es enfocado sobre la superficie de la muestra, con un voltaje de (1kV-30kV).

Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir el haz del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto.

Cuando el haz incide sobre el aerogel, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber electrones secundarios, retrodispersados, rayos x, electrones Auger, electrones absorbidos, etc. Podemos también adquirir la señal de Rayos X por medio de un haz primario que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra. La interacción más común son de electrones secundarios, y con ello se constuyeron las imágenes de los aerogeles de silicio. La resolución de dichas imágenes es determinada por la calidad del haz primario y el área de la superficie de la muestra.

La composición elemental de las muestras de aerogel de silicio se obtuvieron con un detector de energía dispersa EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Se trata de interacciones inelásticas, es decir, aquellas interacciones que tienen poca energía, debido a que la energía original de un electrón es perdida al momento de chocar con otro

electrón del átomo, este choque provoca la generación de un hueco, que es ocupado por un electrón externo. En este tipo de interacciones el haz penetra cierta parte de la muestra, la profundidad de dicha penetración está en función de densidad y elementos químicos presentes en el aerogel. Pero para obtener una buena profundidad de penetración y que los datos obtenidos sean mejores (composición elemental) depende del elemento presente (los elementos con número atómico mayor de 4), así como de su energía específica del electrón.

2.5.3. Hidrofobicidad:

Los aerogeles de silicio son materiales que pueden ser hidrófobos, es decir, repelentes al agua. Existen diversas técnicas que se pueden utilizar para medir el grado de hidrofobicidad de la superficie, tales como medir el ángulo de contacto, espectroscopia utilizando FTIR Y NMR (resonancia magnética nuclear). La hidrofobicidad se midió con el equipo FTA 200 como se muestra en la figura 30.

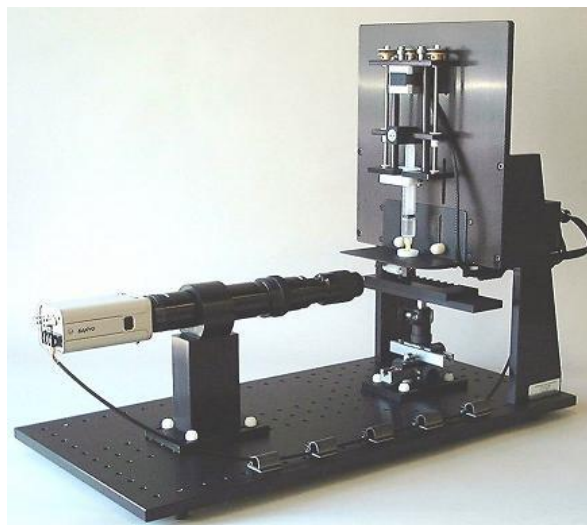


Figura 30: FTA 200

Este equipo consta de un sistema de imagen (cámara con alta resolución) para medir el ángulo de contacto de una gota de agua

colocada sobre la superficie en estudio (aerogel), lo cual se asocia a la tensión interfacial y con ello a la naturaleza de la superficie. Esta gota de agua sobre la muestra debe ser mayor a 90° para ser considerada como hidrófoba, si superan los 150° son consideradas como muestras superhidrofobicas. El ángulo de contacto se puede medir utilizando la imagen a) de la figura 31, en donde teniendo las mediciones de la altura de la gota (h) y el ancho de la base de contacto de la gota (w), el ángulo se puede estimar por la ecuación 13:

$$\theta = 2 * \tan^{-1} \left(\frac{2h}{w} \right) \quad (13)$$

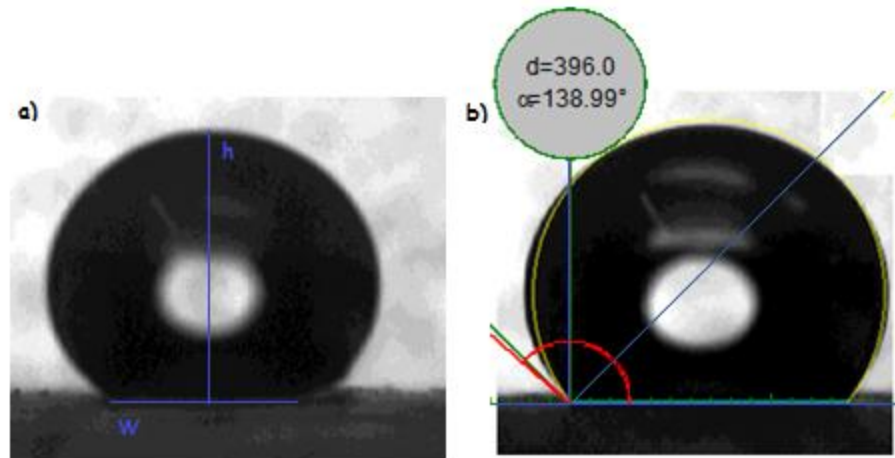


Figura 31: imagen de una gota de agua sobre la superficie de la muestra. a) imagen para medir el ángulo de contacto bajo la ecuación 9. b) ángulo de contacto medido por el equipo FTA 200.

Otra de las técnicas utilizadas en este trabajo fue la de espectroscopía FTIR. Este estudio da información del tipo de enlaces químicos presentes en un material, en este caso del aerogel. Está basado en vibraciones moleculares que se producen en la región infrarroja del espectro electromagnético. La frecuencia de dicha vibración es dependiendo de los enlaces presentes al igual que de sus fuerzas. En la gráfica que es

obtenida en dicho equipo, se puede apreciar la intensidad de los picos la cual puede expresar la transmitancia, reflectancia o absorbancia. Los espectros de infrarrojo muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos, por lo que en este trabajo permite confirmar que la superficie esté modificada, encontrando interacciones de Si-CH₃.

2.5.4. Conductividad térmica:

La evaluación de la conductividad térmica se llevó a cabo en el equipo Thermal 2022, las mediciones se realizaron a presión ambiente y en un rango de temperaturas de 35-40°C. La duración de la prueba fue de 39 minutos/muestra aproximadamente. Las dimensiones de los monolitos de aerogel de silicio fueron de 2.5-3.5cm de diámetro y con un espesor de 0.25-0.35cm.

El procedimiento de evaluación consiste en colocar la muestra dentro de dos placas planas, a diferentes temperaturas, donde el flujo de calor pasa través de la muestra. Estas placas las rodea una guarda que permite mantener la temperatura uniforme y evitar que el calor fluya lateralmente. La diferencia de temperatura entre las superficies de la muestra es medida con sensores de temperatura, esta diferencia es proporcionada por el flujo de calor através de la muestra (voltaje). Este método de ensayo está diseñado para medir y comparar propiedades térmicas de los materiales en condiciones controladas, y su capacidad para mantener los niveles requeridos de conductancia térmica.

2.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Estos análisis fue elaborados simultáneamente (TGA y DSC), en un rango de temperatura de 30-800°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una atmosfera de aire. Este análisis aplica un tratamiento térmico a las muestras (aerogeles) para observar los cambios físicos y químicos que sufren; estos cambios van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como pérdida de peso y cambio dimensional. El TGA consiste en calentar la muestra de aerogel de manera controlada (con una rampa de calentamiento de 10°C/min) y registrar la pérdida de peso. Con esta técnica se cuantifica el cambio de peso del aerogel en función de la temperatura, lo cual se relaciona con la composición, además de cuantificar el porcentaje de humedad y predecir la estabilidad térmica arriba de los 800°C.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), consiste en calentar la muestra de aerogel de una manera controlada, se mide la diferencia de la cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente en función de la temperatura o del tiempo, obteniendo las reacciones endotérmicas y exotérmicas que tiene durante el calentamiento, así como la energía que involucran dichas reacciones. Este método detecta transiciones térmicas que ocurren durante el calentamiento del aerogel, así como los cambios físicos (transiciones de fase o alteraciones en la capacidad específica) y cambios químicos (degradaciones, etc.).

III. DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

En el presente capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones que fueron realizadas en los aerogeles de silicio, así como su discusión.

En la primera etapa de este proyecto de investigación se realizó un estudio muy amplio de las variables más importantes de cada etapa del método sol-gel para la obtención de monolitos de aerogel de óxido de silicio, algunos de los cuales se presentan en el Apéndice A de este documento. Todo ese trabajo permitió definir los parámetros con los cuales se trabajó en la parte medular del estudio.

Además de los procedimientos presentados en el Apéndice A, se realizó un estudio preliminar, con el objetivo de identificar el tipo de agente modificador (agente de sililación), así como la velocidad de adición del mismo.

3.1. Tipo de agente modificador:

Para esta sección se utilizaron dos tipos de agente de sililación, el Diclorooctametiltetrasilano (DCOMTS) y el trimetilclorosilano (TMCS). En el caso del agente modificador DCOMTS, éste fue adicionado en una solución de n-heptano y alcohol isopropílico junto con el gel. Se observó que a los 20 minutos de haber adicionado el agente modificador la estructura del gel se fracturó, a las 24 horas en la solución modificadora la estructura del gel se observaba con mayor agrietamiento como se muestra en la figura 32. Debido a que el objetivo del trabajo es la obtención de un aerogel monolítico, se descartó el DCOMTS como agente modificador.

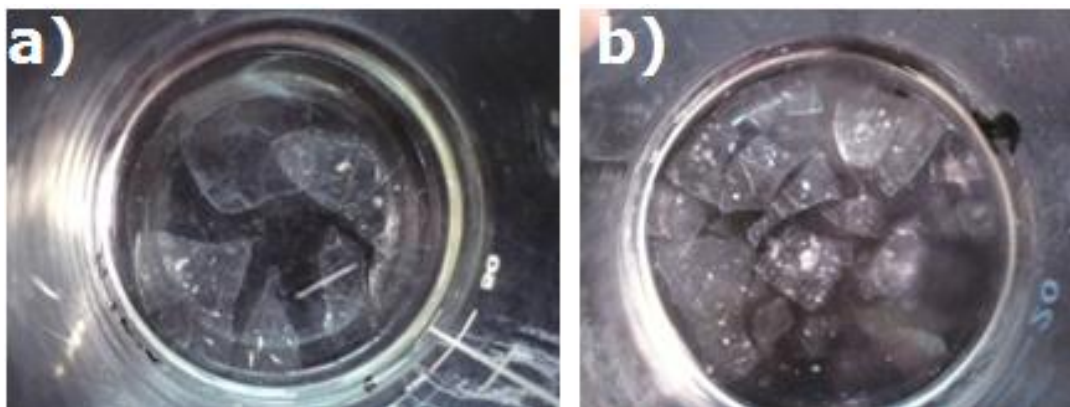


Figura 32: imagen del gel modificada con DCOMTS. a) A los 20 minutos de haber adicionado el agente. b) a las 24 horas en tratamiento de modificación.

Por otro lado, el TMCS representó una alternativa adecuada como agente modificador ya que se observó que a los 20 minutos de haber agregado dicho agente la estructura del gel se mantuvo e incluso después de las 24 horas, tal como se muestra en la figura 33.

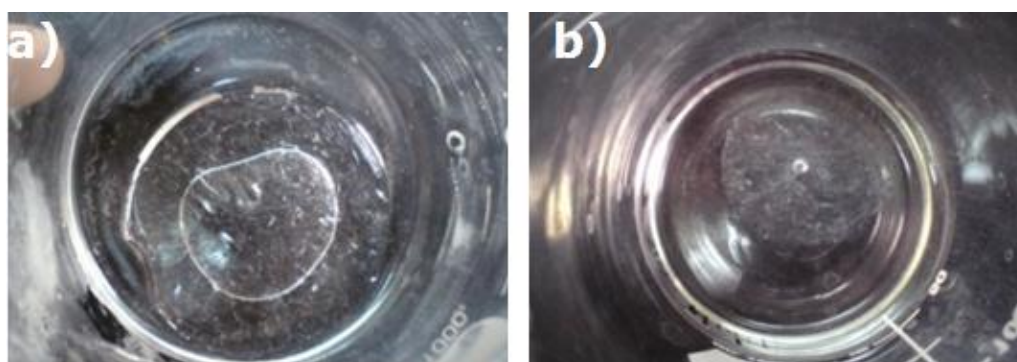


Figura 33: imagen del gel modificada con TMCS. a) A los 20 minutos de haber adicionado el agente. b) a las 24 horas en tratamiento de modificación.

La diferencia entre los resultados observados para los dos modificadores puede ser atribuida a que las reacciones generadas en la superficie del gel como en el interior de los poros son menos violentas con el TMCS que cuando se usa DCOMTS como agente y por lo tanto, esto permitía que el gel permaneciera sin fracturas.

3.2. Velocidad de adición utilizada para el agente modificador:

Una vez seleccionado el agente modificador, otra de las variables preliminares estudiada fue la velocidad de adición de dicho agente. Se evaluaron tres diferentes velocidades de adición de TMCS de 5.2, 10.6 y 15.8mL/h. El criterio para la selección de la velocidad de adición óptima fue la integridad aparente de los monolitos de aerogel obtenidos. En la figura 34 se presenta la imagen de los monolitos obtenidos con las 3 velocidades de adición, se observa en los resultados que entre mayor es la velocidad de adición del agente modificador (TMCS), las reacciones que se generaban en el gel (ecuaciones 4-8) son más violentas haciendo que la estructura se fracture.

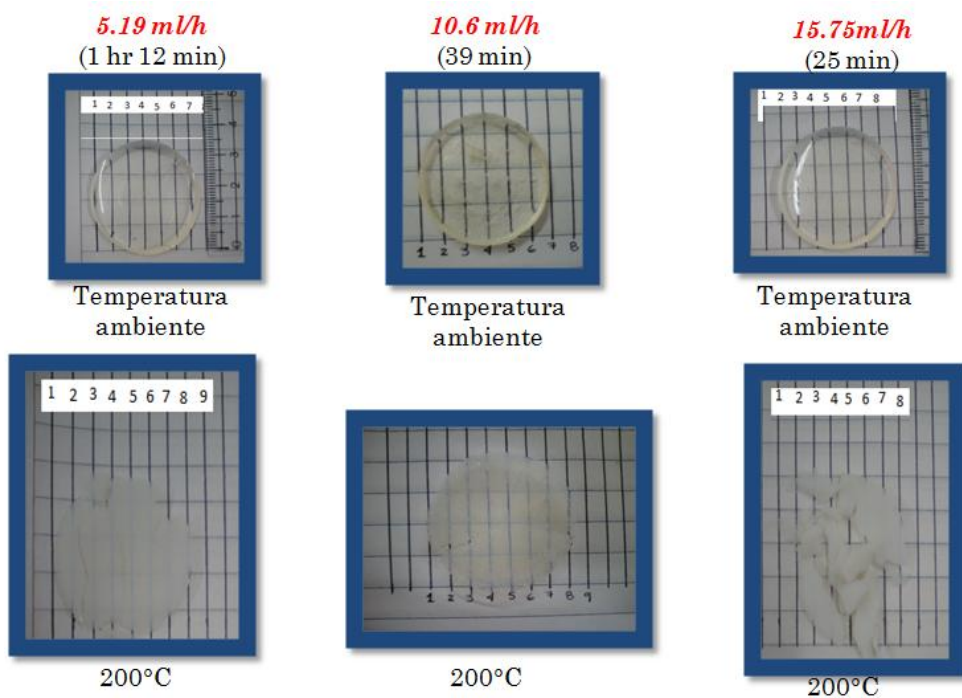


Figura 34: Velocidad de adición del agente TMCS.

A velocidades de 5.19 y 10.6mL/h la integridad de los monolitos fue muy semejante, sin embargo, el tiempo de la adición es considerablemente menor a 10.6 mL/h, por lo que se fijó ésta velocidad en el resto del trabajo de investigación.

3.3. Efecto en la cantidad de la solución de TEOS/IPA en la etapa de envejecimiento:

El trabajo desarrollado y reportado en el Apéndice A además de las pruebas preliminares antes mencionadas permitieron establecer el procedimiento experimental final e identificar las variables del presente estudio. Considerando que el objetivo principal es lograr monolitos con integridad mecánica, se optó por evaluar la relación TEOS/IPA durante el envejecimiento del gel. Las series (de 4 muestras cada una) de los aerogel de silicio obtenidos, variando la relación TEOS/IPA, se resumen en la tabla 3.

TABLA 3: Identificación de las series de aerogel de silicio dependiendo de la cantidad de TEOS/IPA.

Nombre de la Muestra	TEOS (ml)	IPA (ml)	TEOS (moles)	IPA (moles)	TEOS/IPA (ml)	TEOS/IPA (moles)
Serie A	5	25	0.022	0.327	0.200	0.067
Serie B	8.57	21.43	0.038	0.280	0.400	0.135
Serie C	12.35	17.65	0.054	0.231	0.700	0.235
Serie D	14.21	15.79	0.063	0.206	0.900	0.303

Se encontró que al envejecer el gel en la solución TEOS/IPA permite mejorar considerablemente la integridad mecánica aparente del monolito, en comparación con el aerogel que no incluye esta etapa durante la síntesis, como se observa en la figura 35. Esto puede ser debido a que en presencia de TEOS durante el envejecimiento, se van incorporando monómeros a la red ya formada del alcogel, debido a la policondensación del TEOS que previamente se hidroliza. Estos monómeros aumentan la rigidez y fortalecen la estructura del gel, logrando que en etapas posteriores de la síntesis se mantenga íntegra la estructura del aerogel monolítico.

Respecto a la cantidad de TEOS, se puede observar que para la serie A existe una contracción menor como se observa en la figura 35, esta disminución es necesaria para obtener densidades menores y conductividades térmicas bajas. La contracción ya sea de mayor o menor grado, es debida a que existe una disminución o aumento en los monómeros que se encuentran en las paredes del gel, por la poca cantidad de TEOS agregada a la solución, no existiendo impedimento alguno al momento del fenómeno llamado Spring back. Sin embargo, la disminución de la contracción del aerogel no se encuentra relacionada con la cantidad de TEOS agregada a la solución, como se muestra en la misma figura.

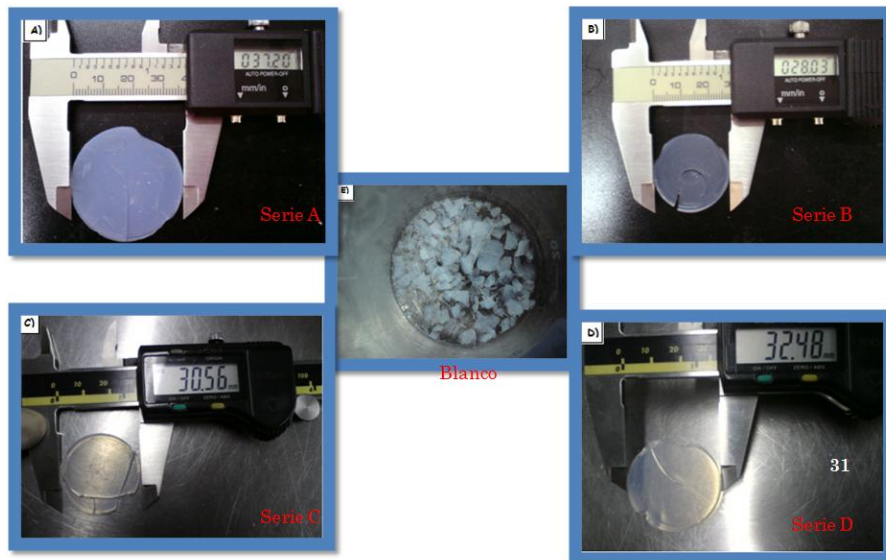


Figura 35: series con diferentes cantidades de TEOS/IPA. A) serie A (relación molar de 0.022:0.327). B) serie B (relación molar de 0.038: 0.28). C) Serie C (relación molar de 0.054: 0.231). D) Serie D (relación molar de 0.063: 0.206) y E) Blanco sin solución de TEOS/IPA.

En la figura 36 se muestran los resultados de la densidad y la conductividad térmica de los aerogels monolíticos en función de la relación TEOS/IPA. Observando que los materiales presentan densidades bajas entre 0.18-0.49 g/cm³, así como conductividades térmicas bajas de 0.046-0.061 W/mK.

En la misma figura, se observa que existe una relación directa entre la densidad del monolito y la conductividad térmica. En donde a valores de densidad baja la conductividad térmica es también baja. Esto puede explicarse considerando que a menor densidad, mayor es la porosidad y por tanto el contenido de aire dentro de la estructura del aerogel es mayor, lo cual se refleja en una conductividad térmica menor. Sin embargo, no existe un efecto entre la cantidad de TEOS y estas dos propiedades (conductividad térmica y densidad), por lo que se pueden generar monolitos con aceptable integridad mecánica aparente aun con cantidades muy bajas de TEOS.

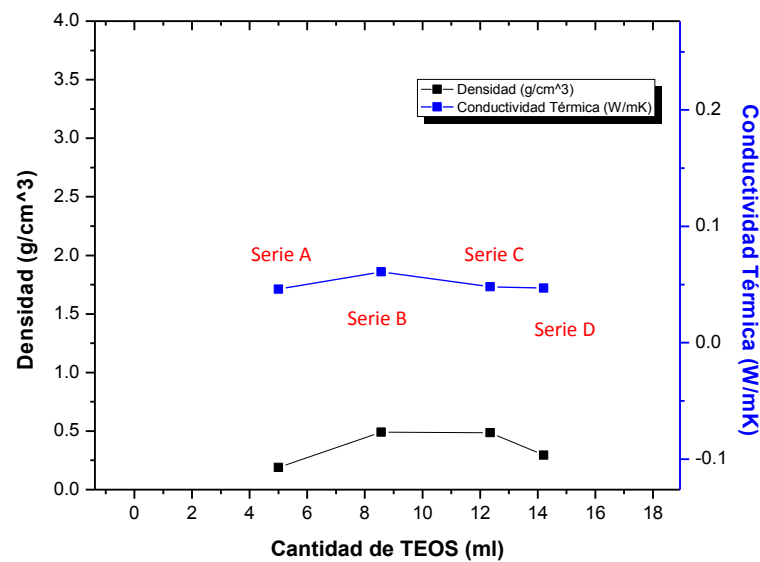


Figura 36: Densidad y Conductividad Térmica del aerogel de silicio con varias cantidades de TEOS (24 horas de envejecimiento)

3.3.1. Adsorción Física de gases:

Los isotermas de adsorción-desorción obtenidos por todas las series son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, las cuales son características de materiales mesoporosos como se muestra en la figura 37.

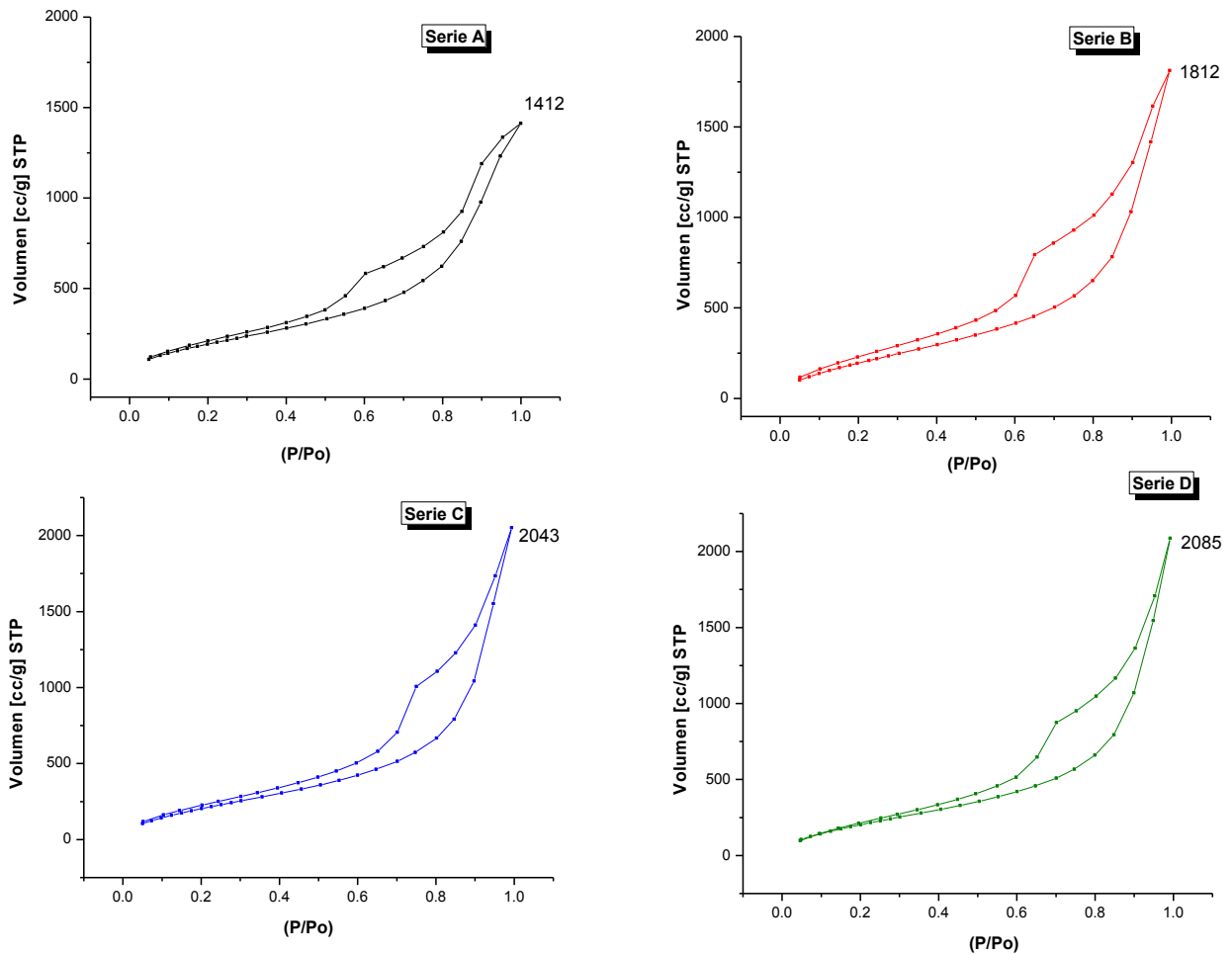


Figura 37: Típico isotermas tipo IV de un aerogel con histéresis

Estas isotermas presentan una histéresis, las cuales según la clasificación de la IUPAQ, son del tipo H1 o tipo A en todas las series, características de materiales mesoporosos con poros cilíndricos.

Referente al contenido de TEOS en la solución de envejecimiento se puede observar que no importa la cantidad de éste, ya que existe una

similitud tanto en el tipo de poro como en su forma con respecto a cada una de las series. La distribución del tamaño de poro de los aerogeles sintetizados fueron calculados por el método BJH en desorción, se observan los picos con diámetros de poros promedio que van de los 4.9nm a 7.8nm como se muestra en la figura 38, no encontrando efecto importante entre tamaño de poro y la cantidad de TEOS en el tratamiento.

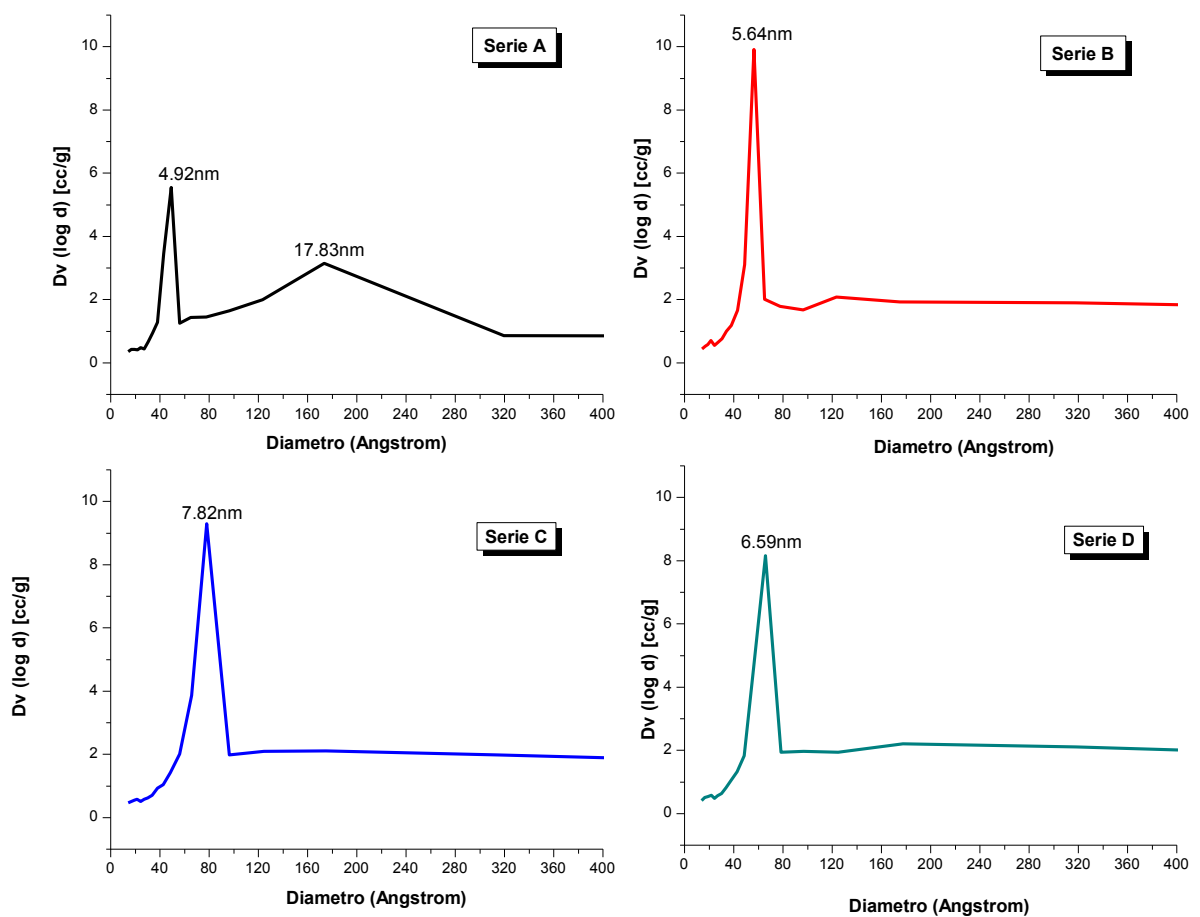


Figura 38: distribución de tamaño de poro de diferentes concentraciones de TEOS/IPA de aerogeles de silicio (calculados por BJH desorción).

Sin embargo es claro que a mayores cantidades de TEOS (serie D) durante el tratamiento de envejecimiento disminuye ligeramente el

tamaño de poro, lo cual puede ser atribuido a que el TEOS logra adherirse a las paredes en el interior de éste, con la consecuente reducción en el diámetro promedio del poro.

Continuando con la caracterización textural de los monólitos de silicio, se determinó el área superficial específica para la que se encontraron valores que van de los 850-880 m²/g. En la figura 39 se muestra el valor del área superficial y el diámetro de poro de los materiales con diferentes contenidos de TEOS. Como en los casos anteriores, se encontró que en las áreas superficiales al igual que el tamaño de poros no presenten diferencia significativa en relación a la cantidad de TEOS.

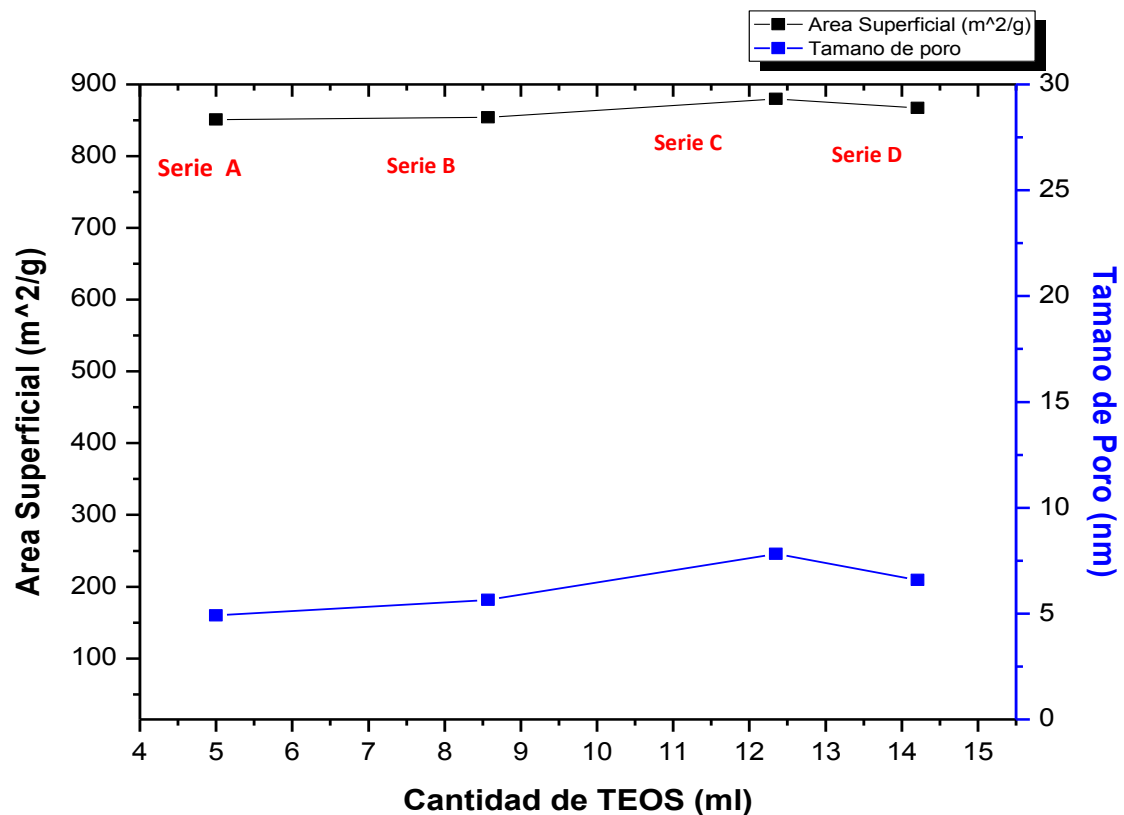


Figura 39: Área Superficial y Tamaño de poro del aerogel de silicio con varias cantidades de TEOS (24 horas de envejecimiento).

En la tabla 5 se presenta un resumen de las propiedades texturales, así como la densidad y la conductividad térmica de los aerogeles monolíticas.

TABLA 4: Propiedades de las muestras con diferentes concentraciones del envejecimiento de TEOS/IPA.

Muestra	TEOS/IPA (moles)	Densidad (g/cm ³)	BET área superficial l. (m ² /g)	Volumen Total de Poros. (cc/g)	Mayor distribución tamaño de partícula (nm)	Angulo de contacto	Conductividad térmica. (W/mK)
Blanco	0		856	2.929			
Serie A	0.067	0.189	851	2.185	8-9	136	0.046
Serie B	0.135	0.490	854	2.803	7-10	128	0.061
Serie C	0.235	0.487	880	3.173	6-8	126	0.048
Serie D	0.303	0.295	867	3.228	9-10	139	0.047

3.3.2. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo:

Es evidente que la cantidad de TEOS en la solución de envejecimiento juega un rol importante en el tamaño de partícula así como en su morfología. Tal como se muestra en las imágenes del microscopio electrónico de barrido emisión de campo, todas las series aparecen como una red tridimensional de nanopartículas, en donde algunas de las partículas de estas series se encuentran cubiertas debido a la etapa del envejecimiento, en donde los monómeros de silicio se hallan adheridos en toda la red mesoporosa. En las micrografías se puede observar que para la serie A, la solución de TEOS/IPA es homogénea en toda la superficie, debido a la cantidad de TEOS utilizada en la solución en comparación con las demás series, tal como se muestra en la figura 40. Logrando que las paredes de los poros o la superficie sean cubiertas

por la solución, únicamente lo necesario para obtener una buena integridad estructural del aerogel.

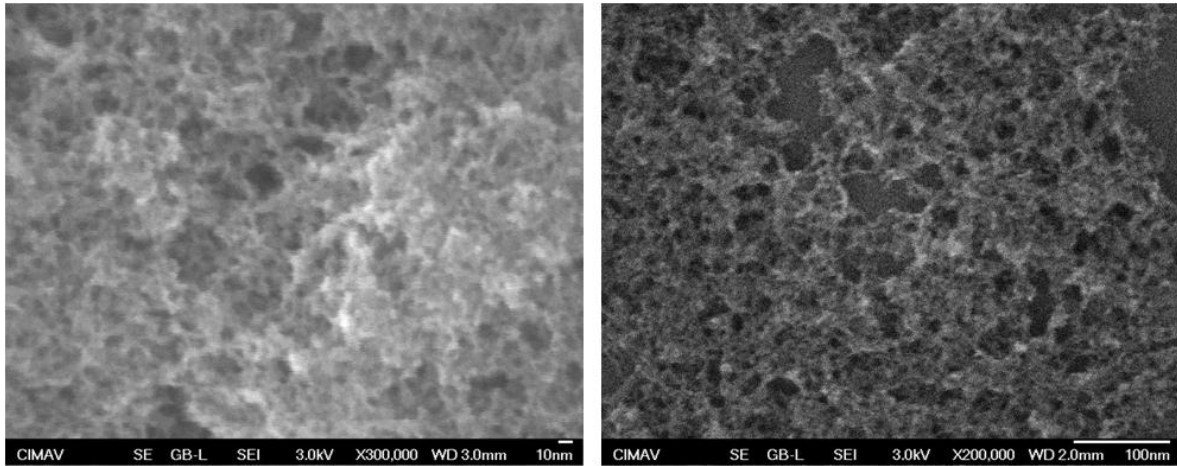
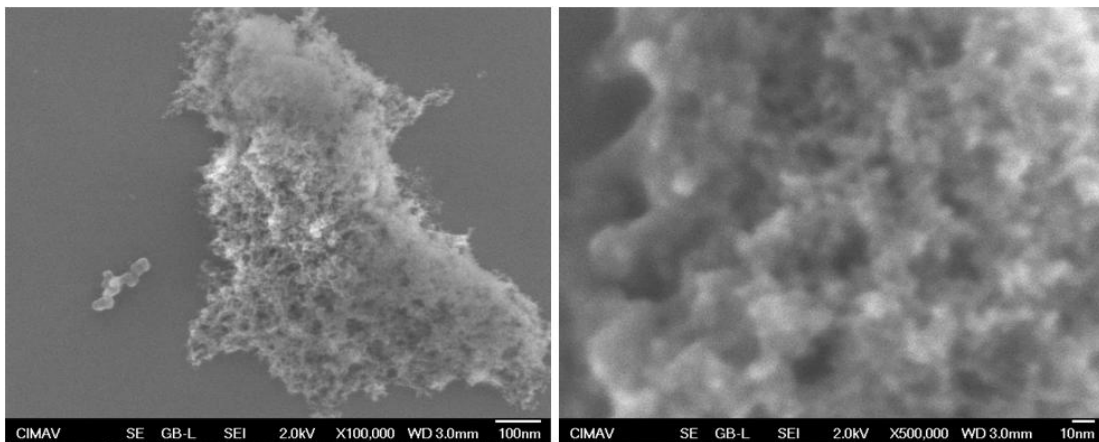


Figura 40: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogeles de silicio de la Serie A con una relación molar de 0.022: 0.327,

En la serie B como se muestra en la figura 41, se puede apreciar que la solución de TEOS/IPA se encuentra dispersada, pero que existe un exceso de esta misma solución, la cual es depositada en ciertas partes del aerogel como es evidente en la imagen. Sin embargo esto no afecta a la integridad de la estructura.



41: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogeles de silicio de la Serie B con una relación molar de 0.38:0.28

En cambio con las series C y D se puede observar que existe un recubrimiento de ésta solución en toda la superficie del aerogel aumentando su volumen, tal como se muestra en la figura 42 y 43. El recubrimiento de esta solución (TEOS/IPA) podría también ocurrir en las paredes de los poros, causando una disminución en el tamaño del poro contribuyendo a la microporosidad, logrando favorecer en el aumento del área superficial como es el caso de ambas series.

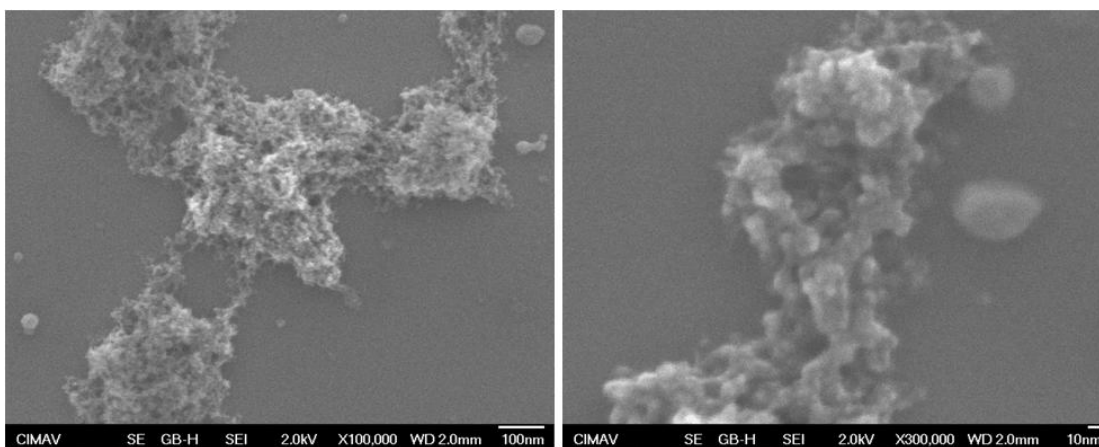


Figura 42 Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogeles de silicio de la Serie C con una relación molar de 0.054: 0.231.

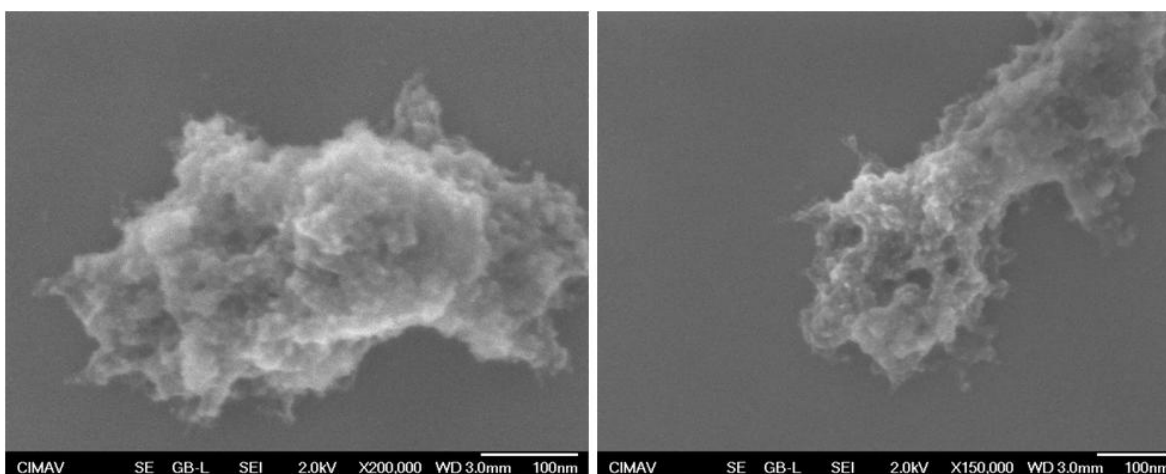


Figura 43: Micrografías de SEM-EC, morfología de aerogeles de silicio de la Serie D con una relación molar de 0.063:0.206.

La morfología de los aerogeles es de agregados de partículas esféricas, las cuales conforman la red tridimensional, estas partículas se encuentran entre 5 a 15 nm. En la figura 44 se presenta el tamaño de partícula de cada una de las series, en donde se realizó un conteo de 50 partículas para cada una de ellas.

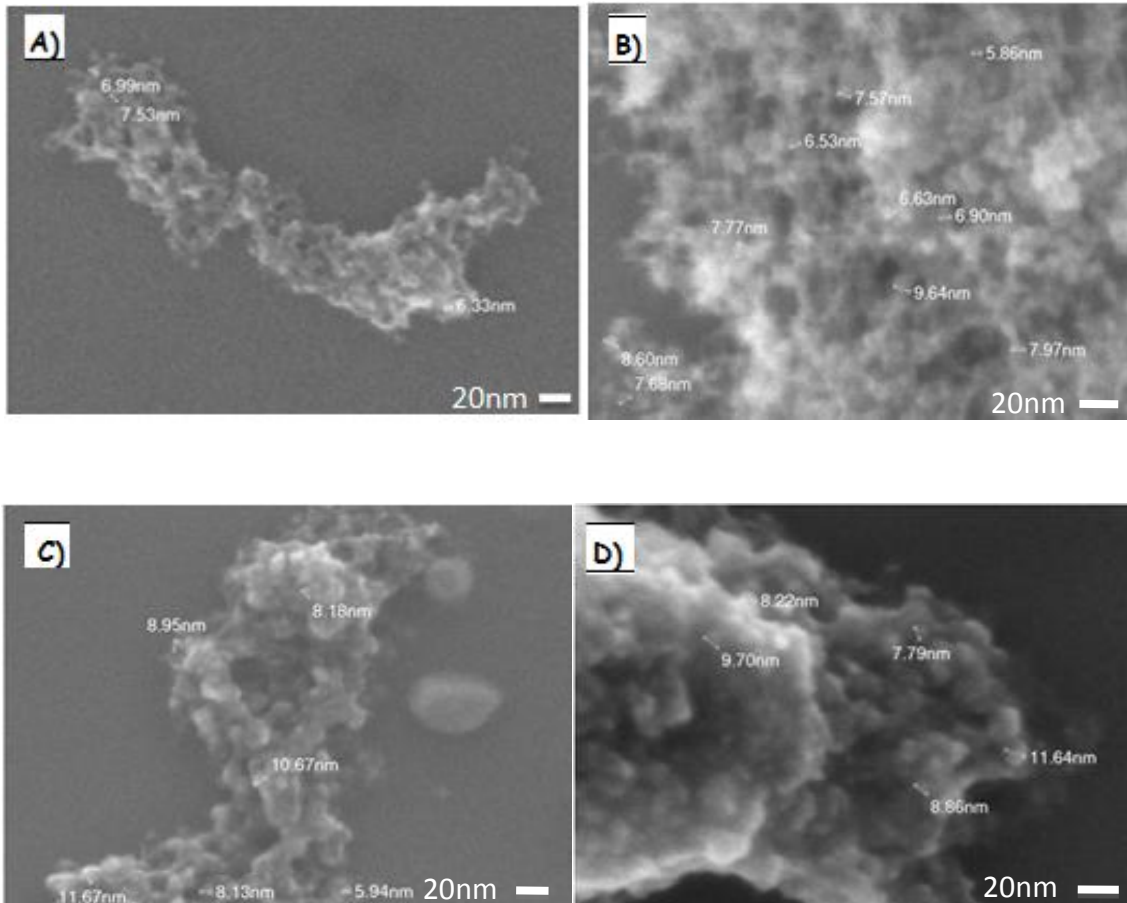


Figura 44: Micrografías de SEM-EC de los aerogeles de silicio a diferentes cantidades de TEOS/IPA. A) Serie A. B) serie B. C) serie C y D) serie D.

Con respecto a la serie A la distribución de tamaño de partícula mayor fue entre 8-9nm, mientras que para la serie B se amplía este rango de 7-10nm y en el caso de la serie C dicha distribución es de 6-8nm, observando que para estas tres series la diferencia no es tan significativa. Sin embargo, en el caso de la serie D la mayor distribución en el tamaño de partícula abarca entre 9 -10nm. Es evidente, que dicho

aumento de partículas en la serie D, es causado por la cantidad de TEOS en la solución de envejecimiento, logrando recubrir toda la red del gel, e incluso no se llegan a apreciar la forma de las partículas.

Se realizó un análisis de EDS, el cual permitió una cuantificación de la composición química promedio del aerogel. Éste análisis fue realizado a cada una de las series con diferentes cantidades de TEOS en la solución de envejecimiento, como se muestra en la tabla 6.

TABLA 5: Análisis EDS de las muestras.

ELEMENTO:	%PESO Serie A	%PESO Serie B	%PESO Serie C	%PESO Serie D
Si	59.23	69.18	89.21	49.61
O	25.43	19.95	1.64	32.6
C	15.34	10.87	9.15	17.8

Este tipo de análisis verificó la generación del óxido de silicio y además permitió obtener el contenido de carbón que puede estar relacionado con el los grupos metilo adheridos a la superficie del aerogel durante el tratamiento de modificación superficial que permite tener un comportamiento hidrofóbico, a mayores cantidades de carbono se esperaría que la hidrofobicidad fuera mayor.

3.3.3. Hidrofobicidad:

El ángulo de contacto (θ) de los diferentes materiales obtenidos con distintas relaciones de TEOS/IPA se muestra en la figura 45. Se puede observar que los valores del ángulo de contacto van de 126 a 139 °, lo cual indica que los aerogeles de silicio son hidrófobos, como resultado del tratamiento de modificación superficial durante la síntesis. Es bien sabido que en el método de secado a presión ambiente es necesario utilizar un agente modificador o de sililación como el trimetilclorosilano (TMCS) para obtener un aerogel monolítico, el cual permite la formación de grupos trimetilsililes que hacen a la superficie del aerogel hidrófoba. La incorporación de estos grupos evita la absorción del agua y por lo tanto aumenta el ángulo de contacto.

No hay una relación entre la cantidad de TEOS y el ángulo de contacto, sin embargo, se observó que a los materiales que presentaron mayor contenido de carbono en el análisis por EDS presentan mayores valores de ángulo de contacto.

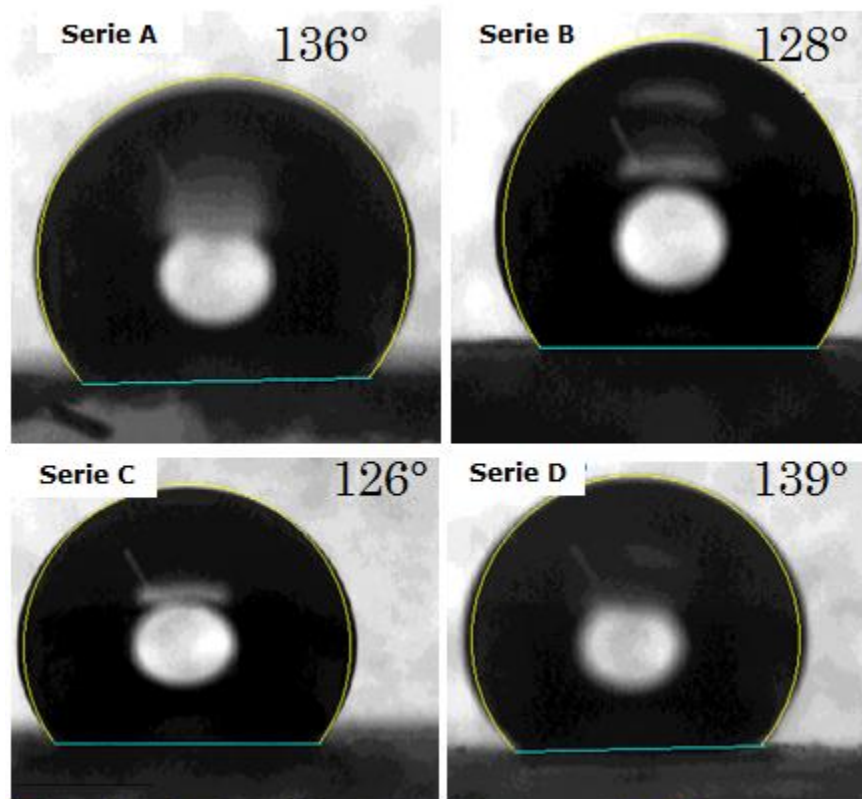


Figura 45: Imagen de una gota de agua sobre la superficie de todas las Series obtenidas por el equipo FTA 200.

Otra manera de corroborar el carácter hidrofóbico de los aerogeles es a través del estudio por espectroscopía de IR. Los espectros de IR de absorbancia para los aerogeles, observado en la figura 46 revela el carácter hidrofóbico de la superficie de cada una de las series. Los espectros de IR muestran vibraciones en las regiones de 2975 cm^{-1} , los cuales se relacionan con estiramientos C-H, estos son moderadamente anchos y su intensidad muy baja. Se obtuvieron bandas de absorción a los 2890 cm^{-1} que son correspondientes a los $-\text{Si-O-CH}_2(\text{CH}_3)$ del tratamiento. Observando oscilaciones asimétricas de Si-O-Si alrededor de 1059 cm^{-1} y bandas de absorción características de Si-O-Si a los 560 cm^{-1} correspondientes al precursor (en mayor grado) y al agente de sililación. No se encontró estiramientos de O-H en $3350\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y 1600 cm^{-1} como se observa en el espectro FT-IR, por lo que se puede

decir que la cantidad de agente de sililación fue la adecuada para cada una de las series. Los picos a los 1247cm^{-1} y 846cm^{-1} corresponden a la absorción de IR para Si-CH_3 presentes en el aerogel de silicio, lo cual confirma claramente que la superficie fue modificada (superficie hidrófoba) conforme a la ecuación 5 y 7.

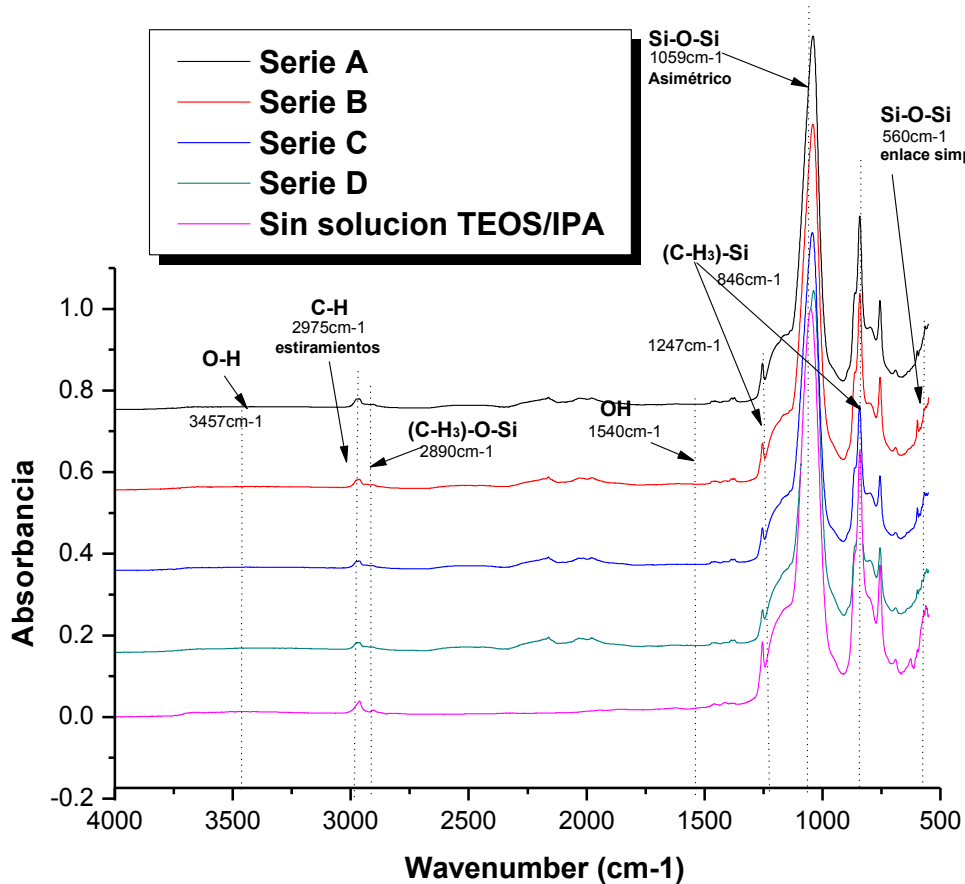


Figura 46: FT-IR espectros para aerogeles de silicio

Se realizó un espectro de IR con una muestra modificada (con TMCS) y sin modificar (sin TMCS), ambas muestras sin tratamiento TEOS/IPA, para observar si las bandas a los 1247cm^{-1} y 846cm^{-1} corresponden a la absorción de Si-CH_3 , debido al agente de sililación (TMCS). Para la muestra sin modificar (secada a 200°C) se aprecia una banda mayor de absorción de O-H alrededor de los $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ al igual que los estiramientos de C-H poco intensos a los 2900cm^{-1} , en comparación con la muestra modificada. En cambio, con la muestra modificada se puede

observar las bandas de absorción a los 1247cm^{-1} y 846cm^{-1} las cuales no son encontradas en la muestra sin modificar, correspondientes a los grupos que hacen hidrófoba a la superficie $\text{CH}_3\text{-Si}$, como se muestra en la figura 47.

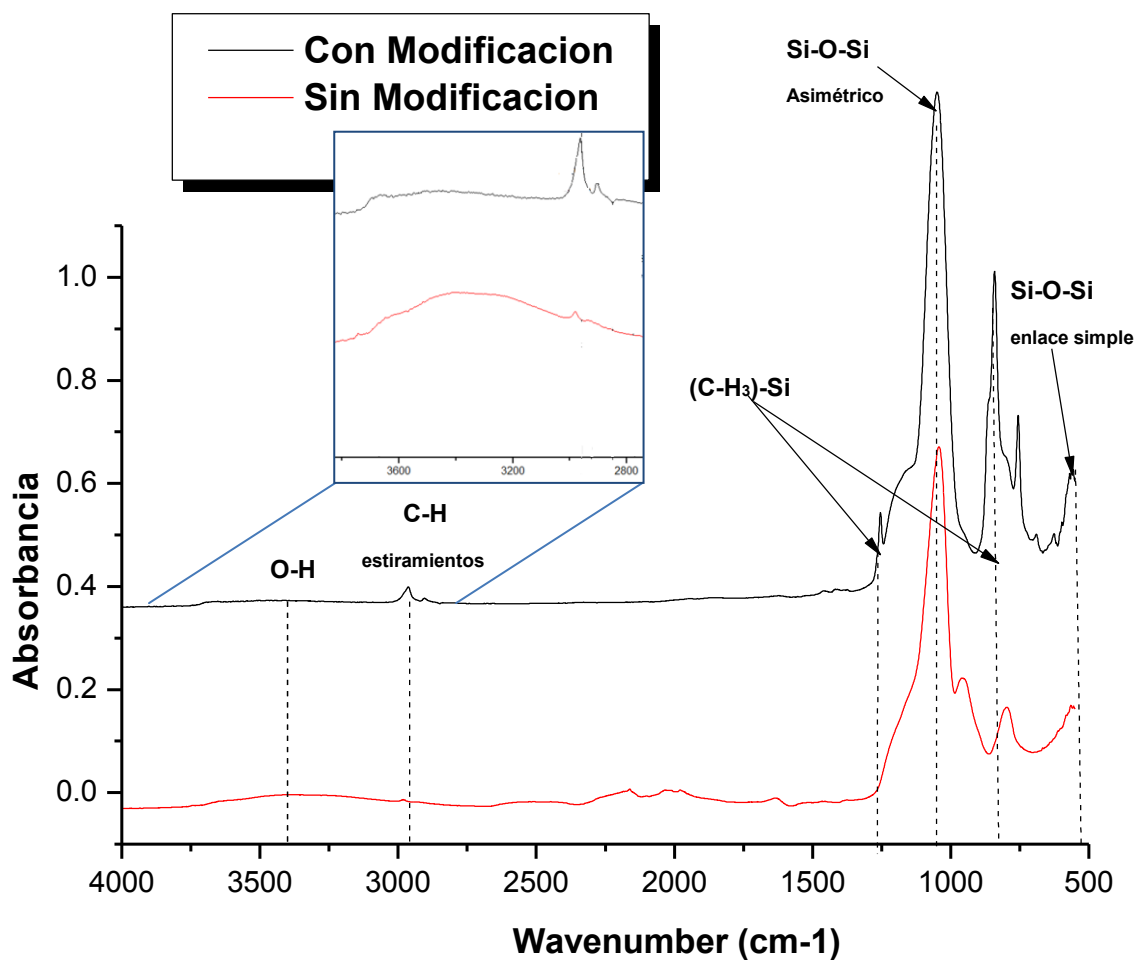


Figura 47: FT-IR espectros para aerogeles de silicio con y sin modificar.

3.3.4. Estabilidad Térmica.

Se utilizaron las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial (DSC) para determinar la estabilidad térmica de las series.

En la figura 48 se muestra los diferentes termogramas obtenidos, en las cuales se puede observar la pérdida de la fracción volátil (agua y solventes residuales) en el intervalo de temperatura de 100-200°C. La presencia de estos compuestos se debe probablemente a la oclusión de ellos en la estructura porosa del aerogel. La pérdida de peso observada en el rango de temperatura de 300-600°C puede ser atribuido a la descomposición de componentes orgánicos $-CH_3$ provenientes del agente de sililación (TMCS), lo cual indica la existencia de hidrofobicidad presente en las todas las series de los aerogeles de silicio con diferentes cantidades de TEOS. En las series D y C se observa otra caída en la curva, la cual se atribuye a la descomposición de orgánicos provenientes del tratamiento de TEOS. Casi todas las series obtienen una pérdida de peso alrededor de 15%.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

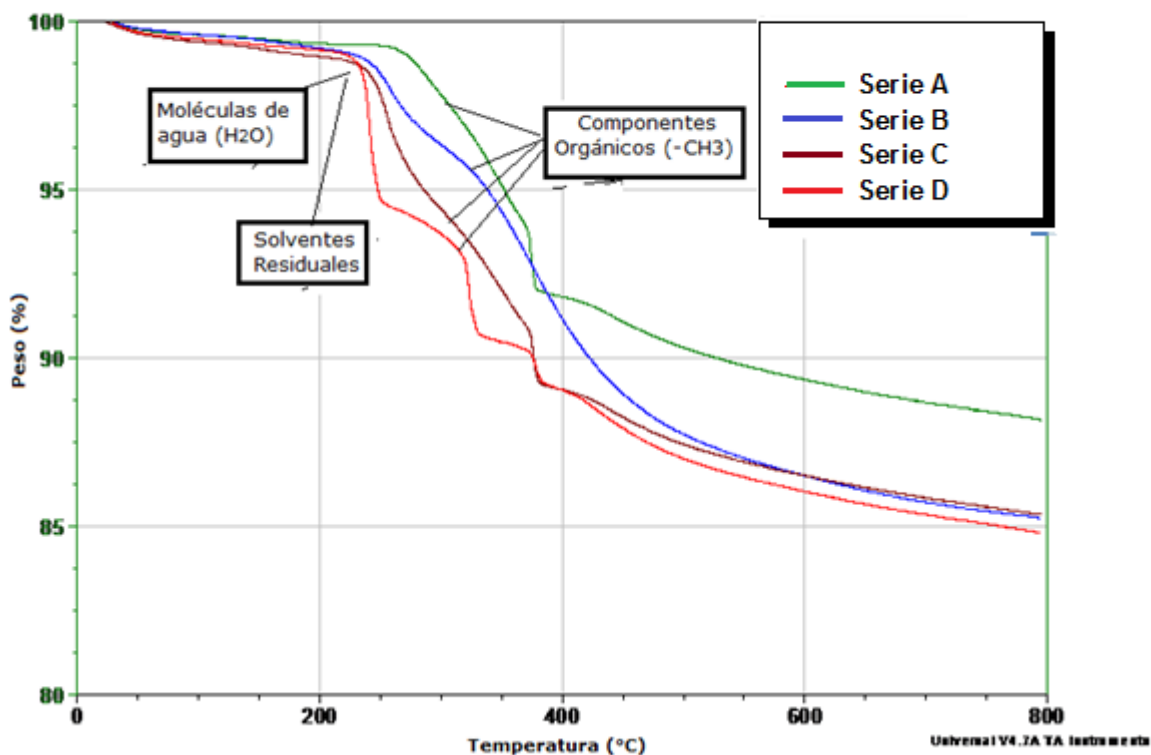


Figura 48: Análisis termogravimétrico de las series con diferentes cantidades de TEOS.

En el caso del análisis DSC el aumento de la temperatura genera señales exotérmicas cerca de los 400°C que corresponden a la oxidación de los grupos orgánicos -CH₃ superficiales, como se muestra en la figura 49 (DSC). Los cuales indican que la hidrofobicidad es mantenida alrededor de los 350°C independientemente de la cantidad de TEOS agregada a la solución. Se observan otros picos debajo de los 350°C, lo que se le atribuye a la descomposición de orgánicos provenientes de la solución de envejecimiento de TEOS/IPA, la cual es mas notoria en la serie D debido a que tiene mayor cantidad de TEOS.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

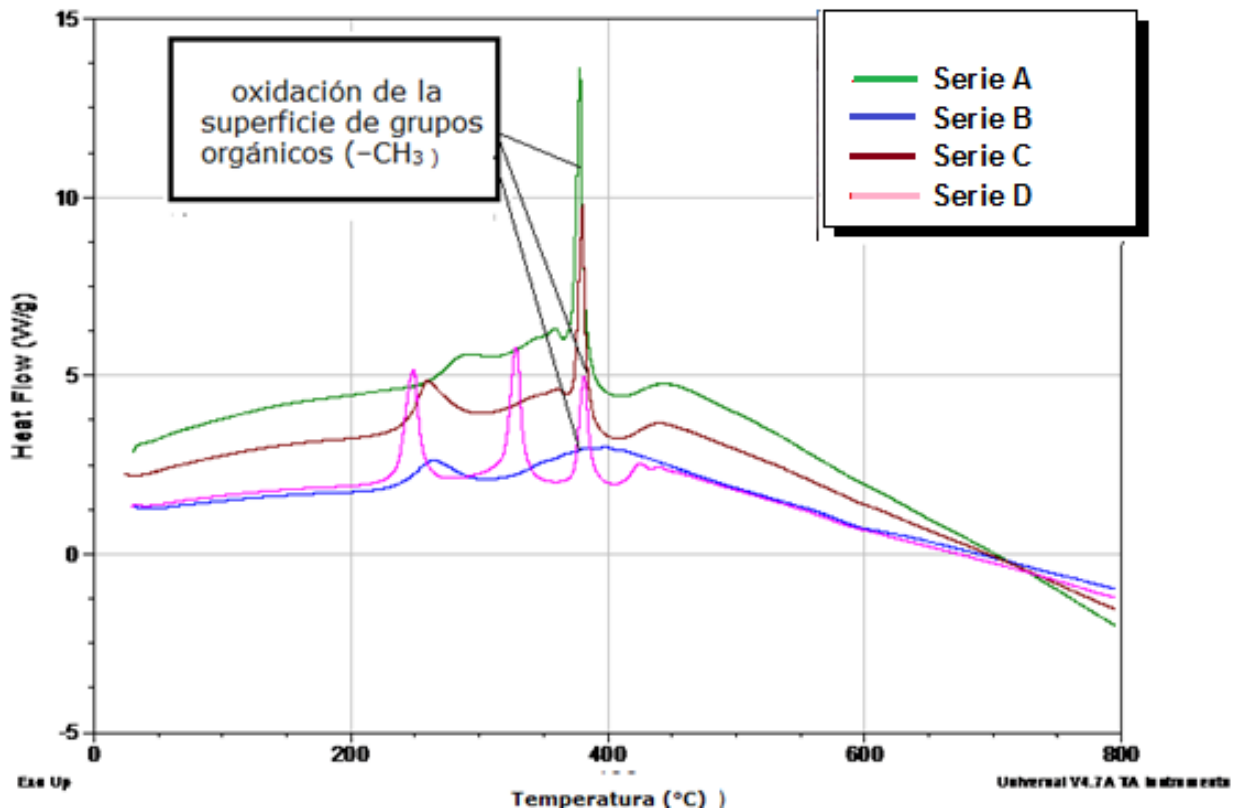


Figura 49: calorimetría diferencial de barrido de las series con diferentes cantidades de TEOS.

3.3.5. Conductividad Térmica:

Se observó que la conductividad térmica de todas las series es disminuida cuando la densidad también disminuye. Esto es atribuido a que la mayor parte de su estructura esta conformada por aire, el cual facilita que la energía térmica no sea transmitida tan fácilmente. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 5, encontrando que la serie con menor densidad (0.189g/cm^3) es la que obtuvo una menor conductividad térmica (0.046W/mK). Con respecto a las mediciones obtenidas de las demás series se puede decir, que no existe diferencia significativa con respecto a esta propiedad, por lo que hace más factible

el proceso de síntesis al disminuir la cantidad de TEOS en el tratamiento de envejecimiento. Se realizó unas mediciones de conductividad térmica (en el mismo equipo) de diferentes tipos de aislantes obteniendo los siguientes resultados, como se muestra en la tabla 7.

Comparando la conductividad térmica de la serie A con respecto a los demás aislantes, se pudo observar que el aerogel puede competir con respecto a los otros aislantes ya que la conductividad térmica es menor que la placa de poliuretano y poliestireno, con la diferencia de que el aerogel no desecha gases tóxicos al llevarlo a altas temperaturas de hasta 1200°C y no se deforma su estructura debido a que es un material inorgánico (Óxido de silicio).

TABLA 6: Diferentes tipos de aislantes térmicos.

Tipo de Aislante.	Conductividad Térmica.
Placa de Poliuretano	0.076
Placa de poliestireno	0.075
Aerogel de silicio (Serie A)	0.046
Aire	0.024

Con estas caracterizaciones se pudo observar que no importa la cantidad de TEOS utilizada en el tratamiento, ya que no genera algún cambio con respecto a las propiedades texturales, químicas y físicas del aerogel de silicio. Por lo que, se puede utilizar cantidades pequeñas de TEOS en el tratamiento disminuyendo costos en el proceso de síntesis.

3.4. Efecto del tipo de solvente utilizado antes, durante y después de la etapa de modificación en las propiedades del aerogel:

Como se ha mencionado anteriormente, una etapa importante para la obtención de un aerogel monolítico es la etapa de modificación, antes de la cual es necesario un previo intercambio de solvente. Este solvente debe ser un solvente apolar, para que no forme parte de la reacción de modificación y no genere grietas, así como fractura en la estructura del aerogel, esto es debido a que tanto el solvente como el agente de modificación lo conforman grupos apolares. En esta sección se describe el efecto al utilizar diferentes solventes antes, durante y después de la etapa de modificación. Cada etapa de tratamiento del aerogel con solvente persigue diferentes objetivos, en este trabajo los solventes evaluados fueron hexano y n-heptano.

El objetivo del intercambio de solvente antes de la etapa de modificación, es el de sustituir el agua que se encuentra ocluida en el interior de la red porosa del gel, y de esta manera reducir la generación de grietas debidas a las reacciones de modificación. Estas reacciones ocurren en la interface del solvente de transporte (hexano o n-heptano) así como en la superficie del gel. Dichas reacciones son exotérmicas por lo que a altas temperaturas son violentas, por tanto la modificación se realiza a 30°C.

La nomenclatura de las series de experimentos de esta sección (con 3 muestras cada una) se presenta en la tabla 7.

TABLA 7: Nomenclatura de las series de aerogel de silicio dependiendo del tipo de solvente utilizado.

Nombre de la serie	Tipo de solvente
Serie E	Hexano
Serie F	n-heptano

En la figura 50 se presentan las fotografías de los aerogeles obtenidos luego de los tratamientos con los diferentes solventes, en las imágenes se observa que la serie E envejecida con hexano es la que tiene menos grietas es decir mayor integridad mecánica aparente en comparación con la serie F de n-heptano, aun con ello ser realizaron caracterizaciones para conocer las propiedades texturales, químicas y físicas de ambas series.

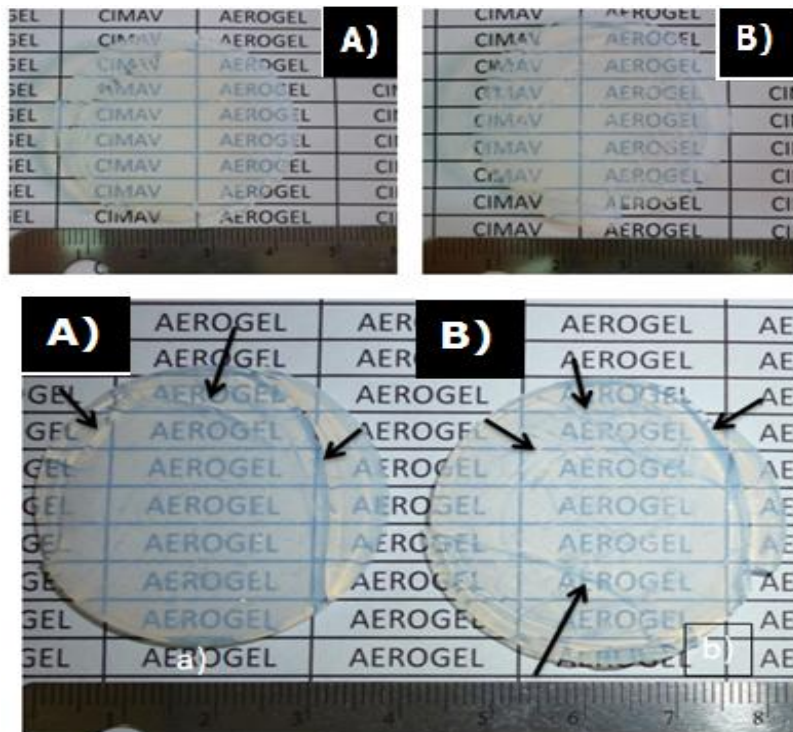


Figura 50: Fotografía de aerogeles monolíticos a) con hexano (Serie E). b) con n-heptano (Serie F).

3.4.1. Adsorción Física de gases:

Los valores de las características texturales de las series E y F se muestran en la tabla 8, en ella se observa que el valor de área superficial obtenido para la serie E es de 836m²/g y de la serie F es de 851 m²/g, por lo que se puede decir que no hay un efecto importante del tipo de solvente sobre el área superficial obtenida.

TABLA 8: Comparación de propiedades de aerogels de silicio sintetizados con diferentes solventes.

Serie	Densidad (g/cm ³)	BET área superficial. (m ² /g)	Volumen Total de Poros. (cc/g)	Angulo de contacto	Conductividad térmica. (W/mK)
Serie E (Hexano).	0.22	836	3.05	126	0.054
Serie F (n- Heptano)	0.18	851	2.18	136	0.046

Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción de las dos series son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de materiales mesoporosos, con histéresis de tipo H1 los cuales corresponden a poros en forma cilíndrica como se muestra en la figura 51. Con lo que se confirma que no existe diferencia en los isotermas independientemente del tipo de solvente que es utilizado.

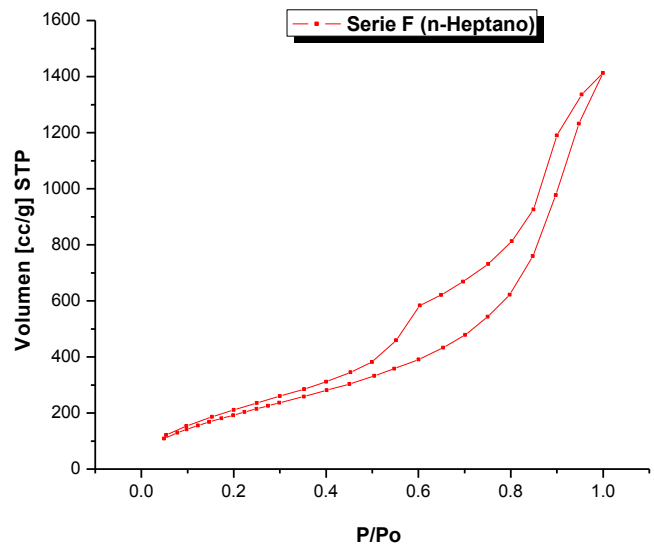
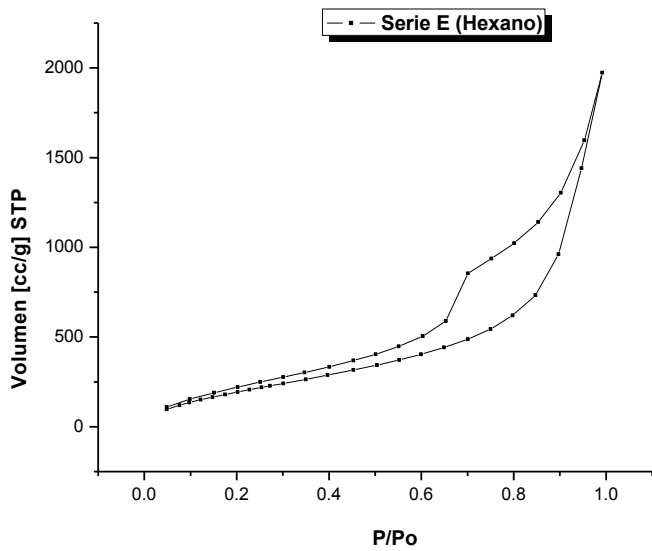


Figura 51: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de los aerogeles de las series E y F.

Con lo que respecta a la distribución del tamaño de poro de los aerogeles sintetizados, éstos fueron calculados por BJH desorción observándose una distribución de tamaño de poro que va de los 2.7nm a los 9.5nm, con un máximo en 6.6nm, tal como se observa en la figura 52.

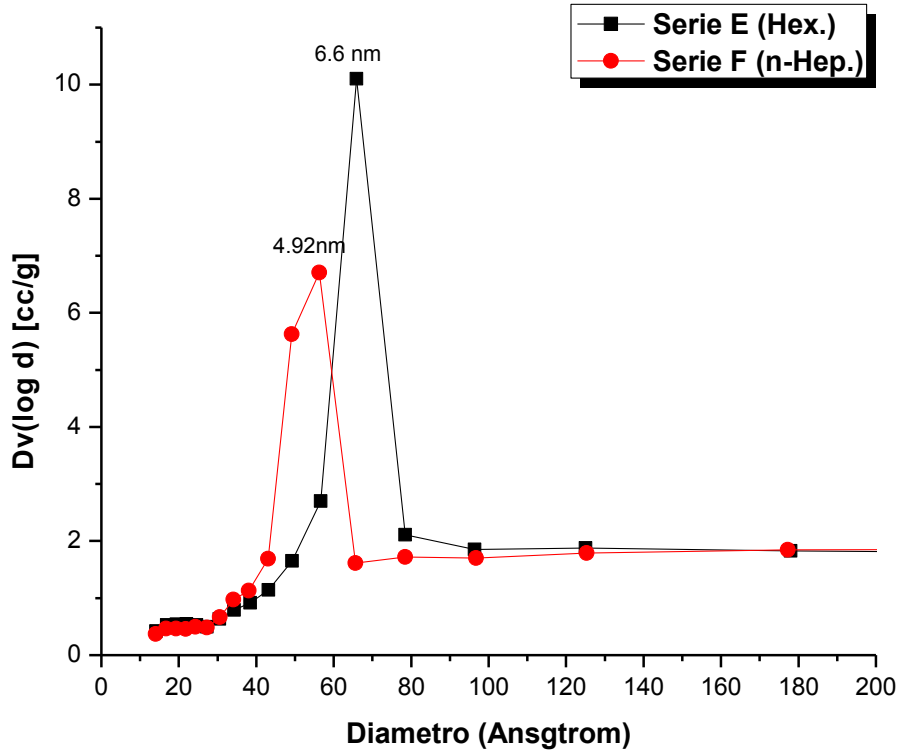


Figura 52: Distribución de tamaño de poro de las series E y F (calculados por BJH desorcion).

Después de analizar los resultados de las propiedades texturales obtenidas, se puede decir que en ambas series no existe una diferencia significativa que se pueda atribuir al tipo de solvente empleado en las diferentes etapas de la síntesis.

3.4.2. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo:

En las figuras 53 y 54 se muestran las micrografías del aerogel de silicio sintetizado con hexano y n-heptano, respectivamente. En ambas series se puede apreciar la porosidad que es común en los aerogeles de silicio. Se obtuvieron tamaño de partícula para la Serie Econ5-11nm, de la misma manera para la Serie F con n-heptano de 6-10nm. Con esto se corrobora que los tamaños de partícula son muy similares, y por lo tanto no el solvente no modifica las características de los materiales obtenidos.

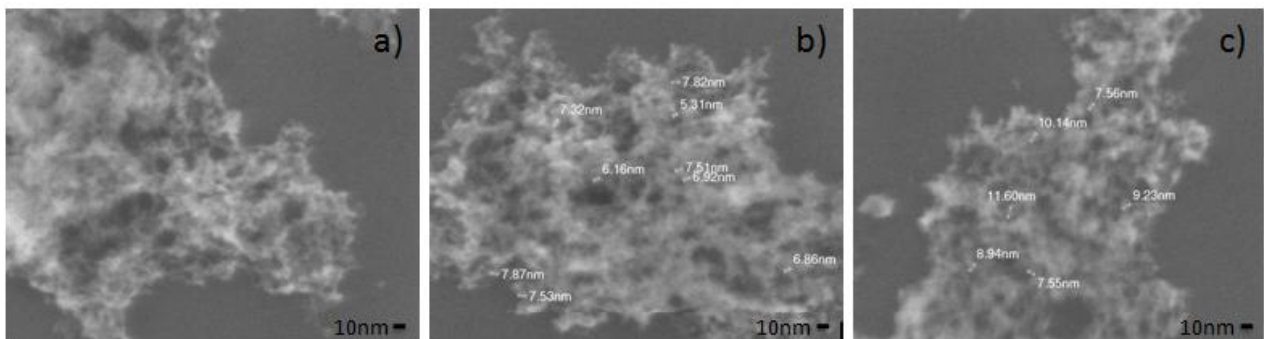


Figura 53: Micrografías de SEM-EC de la serie E sintetizada con hexano.

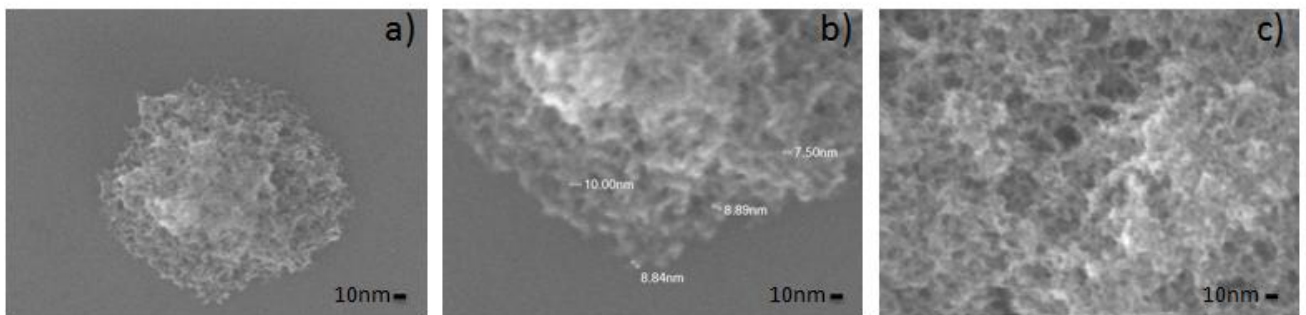


Figura 54: Micrografías de SEM-EC de la Serie F sintetizada con n-Heptano.

3.4.3. Hidrofobicidad:

En la figura 55 y tabla 8 se presentan los resultados de la determinación de hidrofobicidad de los aerogeles a través de la determinación del ángulo de contacto. Independientemente del solvente utilizado, el material presenta carácter hidrofóbico, lo cual es atribuido a la modificación con un agente de sililación que en este caso es Trimetilclorosilano (TMCS) y no al tipo de solvente utilizado.

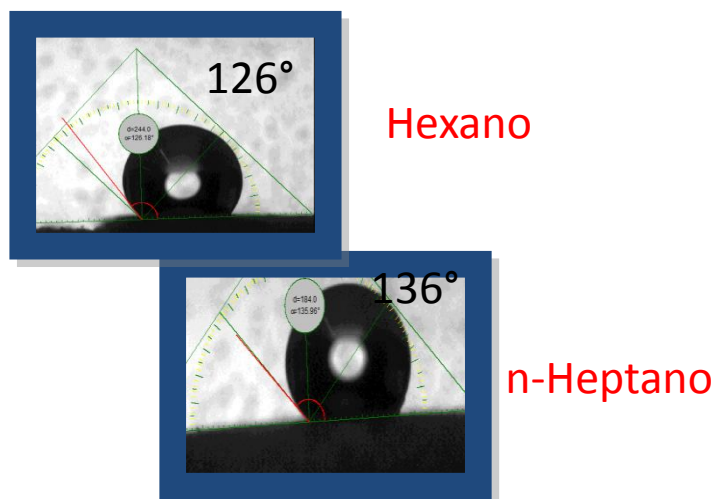


Figura 55: Imagen de una gota de agua sobre la superficie de las Series E y F obtenidas por el equipo FTA 200.

Para corroborar que existan los grupos hidrófobos en la superficie del aerogel se realizó un estudio por espectroscopía de IR como se muestra en la figura 56. Para las Series con diferentes tipos de solventes se puede observar que existen vibraciones encontradas en las regiones de $2900-3000\text{cm}^{-1}$ debido a estiramientos C-H. Las bandas de absorción alrededor de los $1050-1100\text{cm}^{-1}$ se asocian con oscilaciones asimétricas de Si-O-Si y bandas de absorción características de Si-O-Si a los 560cm^{-1} correspondientes al precursor de TEOS así como al agente de sililación TMCS. Además, se observan bandas de absorción a los $1240-1250\text{cm}^{-1}$ y $840-850\text{cm}^{-1}$ correspondientes a los grupos Si-CH₃ que son los que

generan la superficie hidrófoba y la ausencia de los grupos OH alrededor de los 3200-3300 cm^{-1} . Comparando ambos espectros de IR de las series E y F, se puede observar que son similares y que ambos contienen los picos de la banda de absorción de los grupos Si-CH₃ correspondientes al agente de sililación.

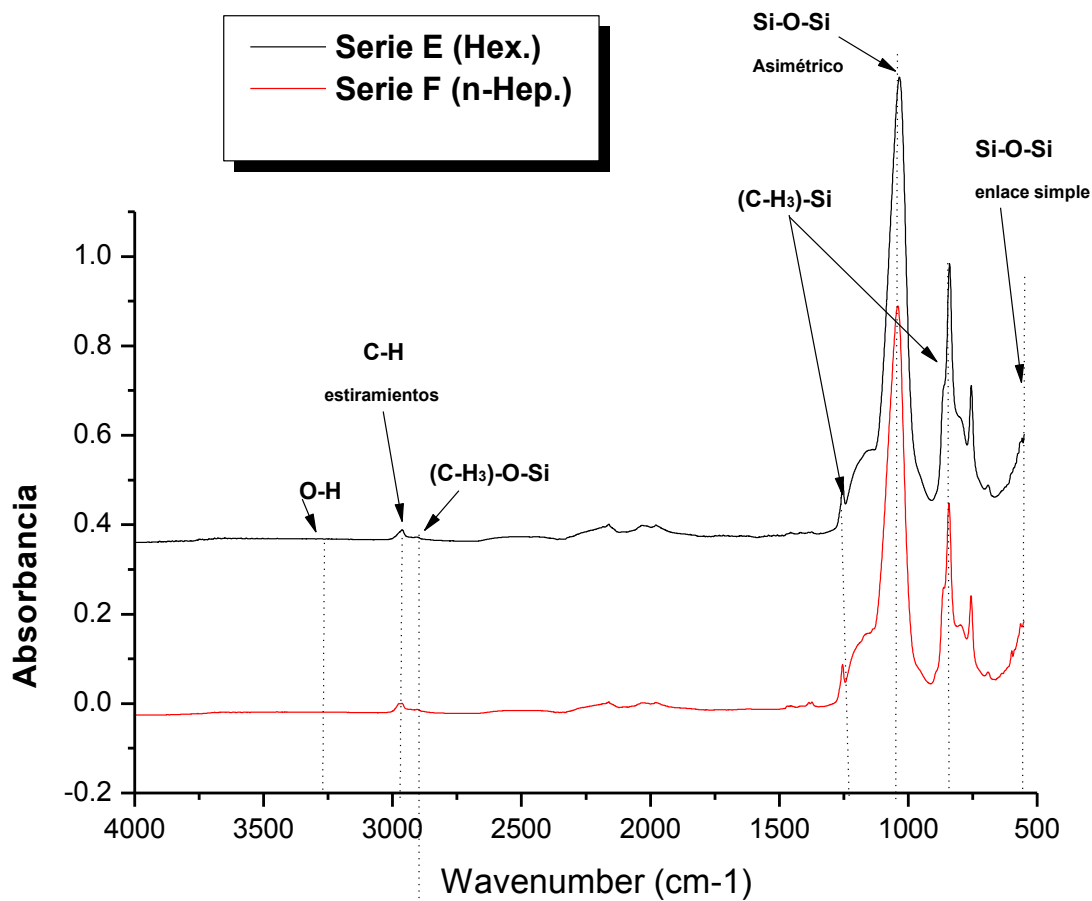


Figura 56: Espectros de FT-IR para aerogeles de silicio

3.4.4. Estabilidad Térmica.

Se utilizaron las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial (DSC) para determinar la estabilidad térmica. En la figura 57 se muestra los diferentes termogramas de las serie E y F. Del estudio termogravimetrico diferencial se observa una pérdida de peso en un intervalo de temperatura de 100-200°C debida a la fracción volátil de agua y solventes residuales ocluidos en los poros, además de picos en un intervalo de 300-400°C, los cuales pueden ser atribuidos a la descomposición de grupos orgánicos (-CH₃) del agente de sililación. Llegando a obtener una perdida de peso total del 20%, en donde a partir de los 800°C la estructura es inorgánica.

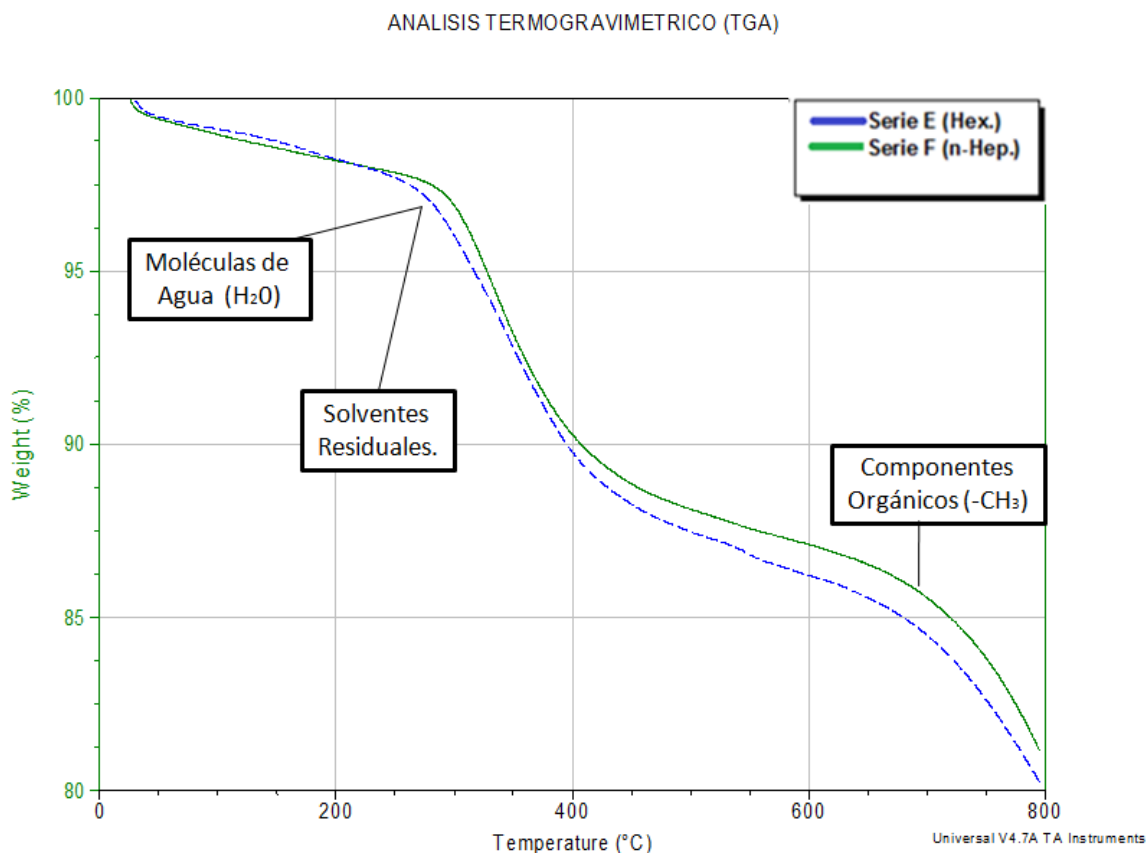


Figura 57: Análisis termogravimétrico de series de diferentes tipos de solventes.

Con respecto al análisis DSC se generan picos exotérmicos correspondientes a la oxidación de la superficie de grupos orgánicos -CH₃ alrededor de los 400°C, tal como se muestra en la figura 58 para las muestras con el solvente de hexano y n-heptano.

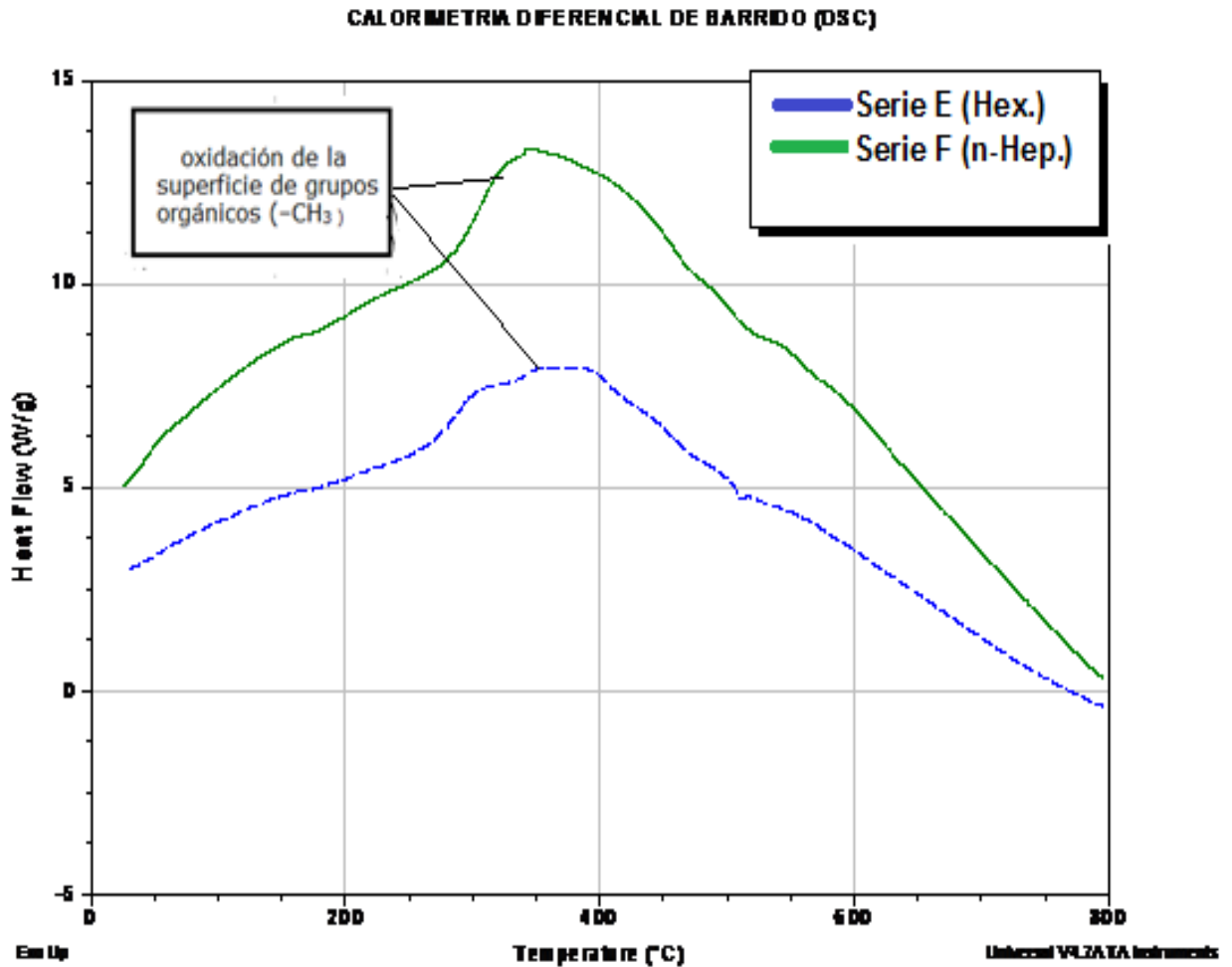


Figura 58: Calorimetría diferencial de barrido de series de diferentes de las series E y F.

Se puede ver que en ambas series existe una buena estabilidad térmica, y que no está relacionada con el tipo de solvente utilizado.

3.4.5. Conductividad Térmica:

Finalmente, la conductividad térmica de las series E y F medidas, muestran que al disminuir la densidad (tabla 8) la conductividad también disminuye, como es lo esperado. Por lo que se puede decir que el tipo de solvente utilizado influye en la densidad, lo cual se puede explicar debido a que al momento de evaporarse el solvente existe un eficiente spring back, es decir, en donde el gel es contraído y después comienza a expandirse hasta alcanzar el volumen inicial, donde eventualmente el solvente desplazado por el aire se difunde fuera de los poros del gel, y por lo tanto obtiene una disminución en la densidad con su consecuente reducción en la conductividad térmica.

IV. CONCLUSIONES:

- Respecto a la hipótesis planteada, se logró obtener aerogeles monolíticos con integridad estructural al efectuar modificaciones en el proceso de síntesis a presión atmosférica.
- El tipo de modificador superficial Trimetilclorosilano fue el óptimo, ya que permite que las reacciones de modificación sean menos violentas y por tanto se conserva la estructura porosa del aerogel.
- A menor velocidad de adición del TMCS se obtienen un aerogel monolítico con mayor integridad estructural, sin embargo, a bajas velocidades de adición se incrementa el tiempo en el proceso de síntesis, por tanto la velocidad óptima de adición es $V_a=10.6$ ml/h.
- Analizando la influencia del contenido de TEOS durante el envejecimiento sobre las propiedades texturales, químicas y físicas se concluye que con bajos contenidos de TEOS en esta etapa, se logran monolitos de aerogel de SiO_2 con integridad mecánica aparente.
- Aun cuando el hexano permitió obtener aerogeles monolíticos con una mayor integridad estructural, el solvente n-heptano obtuvo mejores propiedades con respecto a la conductividad térmica.

TRABAJO A FUTURO:

Estudiar las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de los aerogeles monolíticos sintetizados con TEOS.

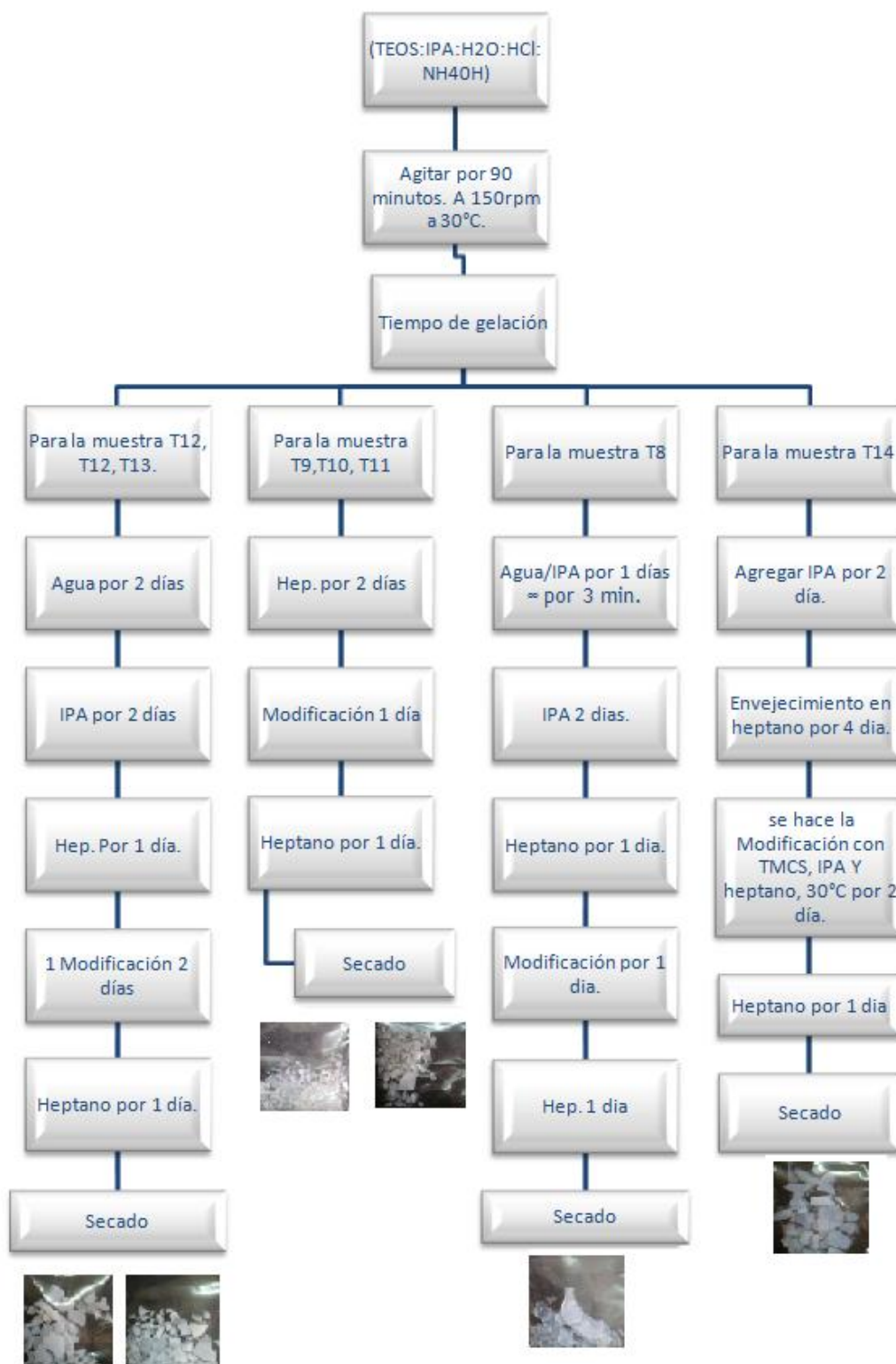
Sintetizar aerogeles monolíticos utilizando como precursor metasilicato de sodio (water glass), optimizando parámetros.

Sintetizar películas de aerogel de silicio en diferentes sustratos.

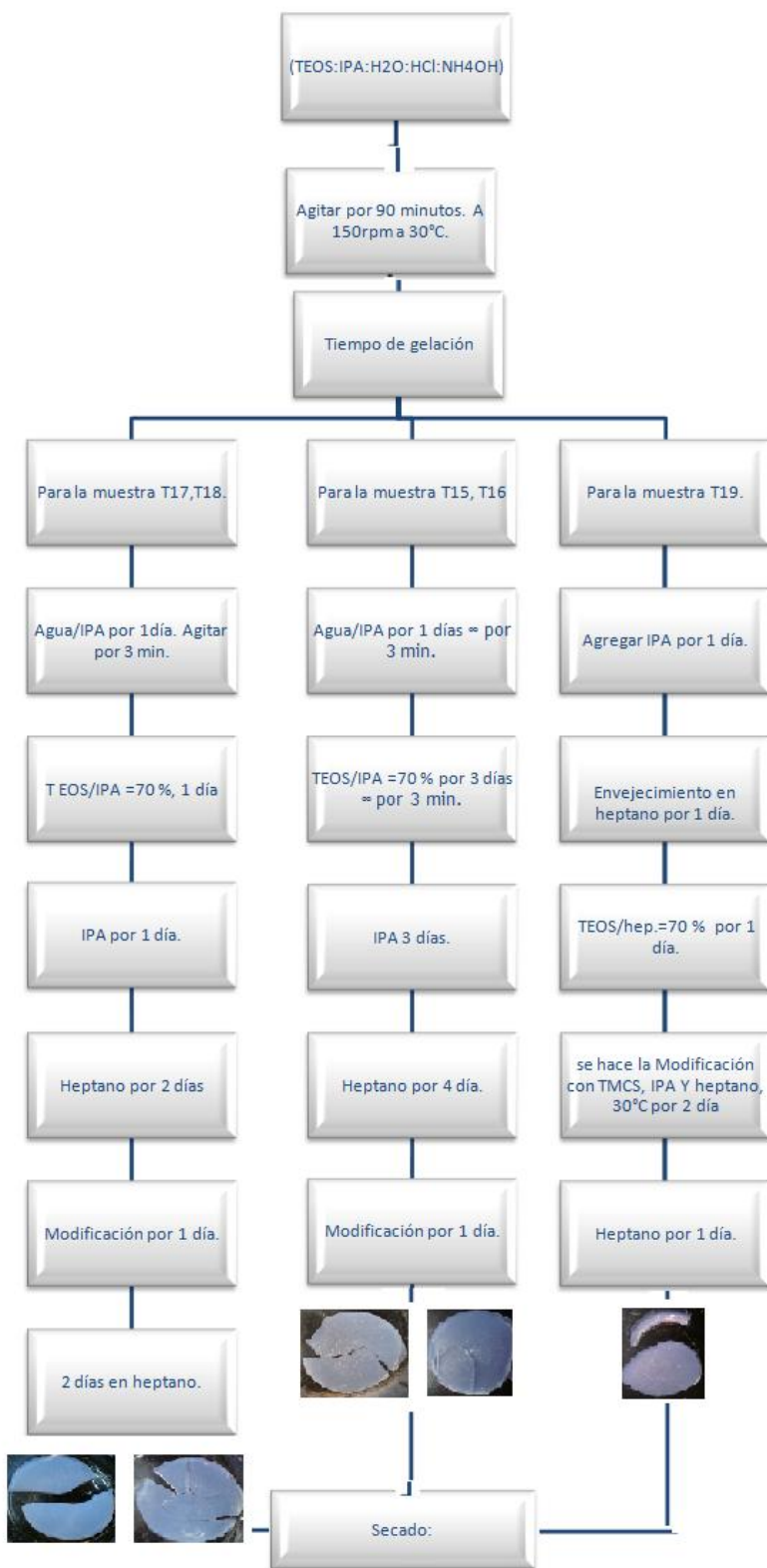
Desarrollar un método en el cual se pueda mezclar el aerogel en polvo en alguna matriz para desarrollar aplicaciones de recubrimientos en la industria de la construcción.

APENDICE A

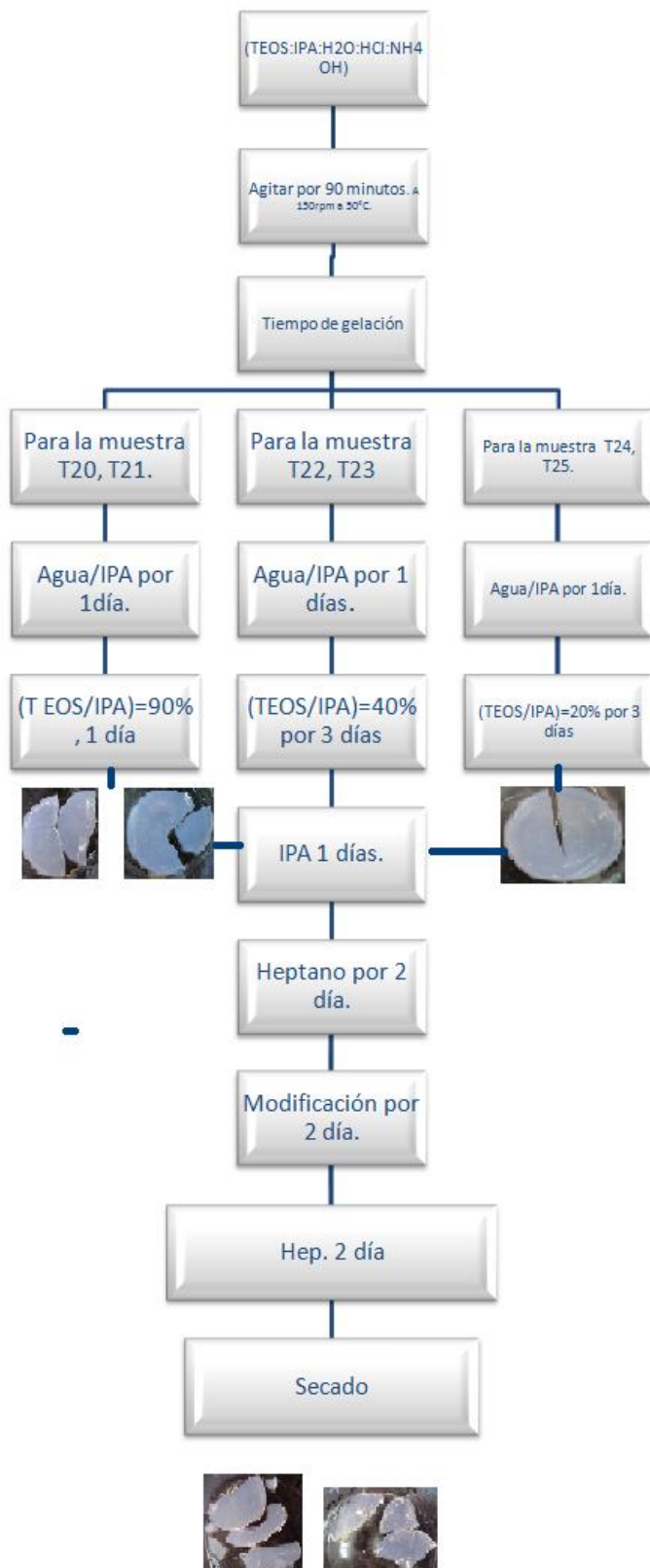
A1. Diagrama Experimental de síntesis de aerogeles de silicio (Parte 1).



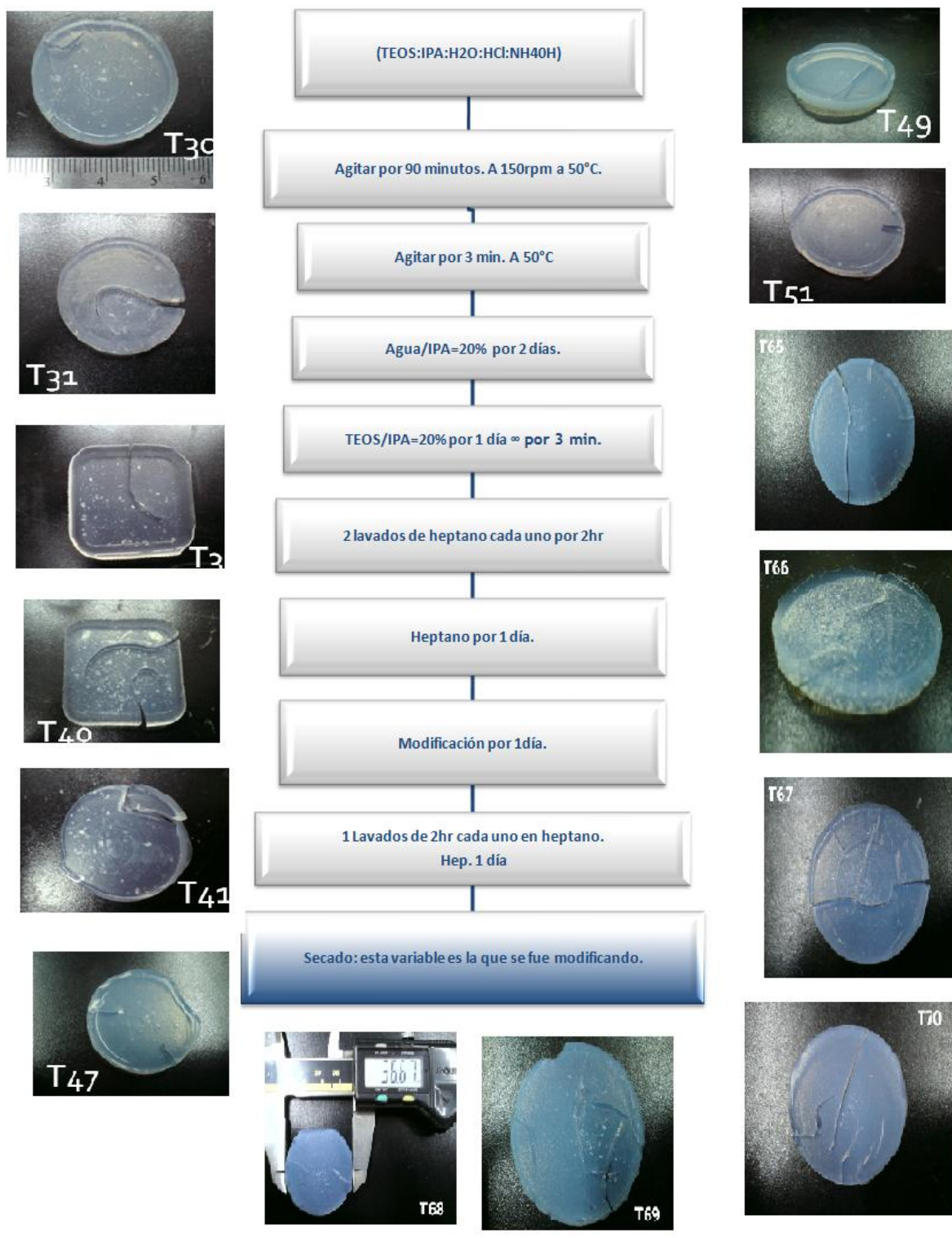
A2. Diagrama Experimental de síntesis de aerogeles de silicio (Parte 2).



A3. Diagrama Experimental de síntesis de aerogeles de silicio (Parte 3).



A4. Diagrama Experimental de síntesis de aerogeles de silicio (Parte 4)



A5. Tabla de las propiedades de las muestras sintetizadas de aerogel de silicio (Parte 1).

Muestra	Característica (Relación Volumétrica)	Diámetro (cm)	Radio al cuadrado	Espesor (cm)	Volumen (cm ³)	Peso (g)	densidad (g/cm ³)	Hidrofobicidad (ángulo de contacto)	Conductividad Térmica W/Mk	Área Superficial (m ² /g)						
T8	TEOS/IPA=70%						118.49			844.78						
T9		No es posible sacar ni diámetro, densidad, espesor, volumen debido a que la muestra es polvo.														
T10																
T11																
T12																
T13																
T14																
T15	TEOS/IPA=70%								3.524	3.104644	0.358	3.4917625 87	0.7732	0.221435444	126	0.061
T16	TEOS/IPA=70%							124.97								
T17	TEOS/IPA=70%							132.74		830.54						
T18	TEOS/IPA=70%							124.13								
T19	TEOS/IPA=70%							118.68		815.95						
T20	TEOS/IPA=70%															
T21	TEOS/IPA=90%							138.99		867.17						
T22	TEOS/IPA=40%	No es posible sacar ni diametro, densidad, espesor, volumen debido a que la muestra es polvo.							127.82		860.8					
T23	TEOS/IPA=40%															
T24	TEOS/IPA=20%															
T25	TEOS/IPA=20%							136.52		851.72						
T26	TEOS/IPA=20%	No es posible sacar ni diametro, densidad, espesor, volumen debido a que la muestra es polvo. (en el momento de la etapa del secado se fue la luz.)														
T27	TEOS/IPA=20%															
T28	TEOS/IPA=20%															
T29	TEOS/IPA=20%															
T30	TEOS/IPA=20%	2.809	1.97262025	0.335	2.0760517 1	0.8758	0.421858471	123.97	0.055							
T31	TEOS/IPA=20%	2.759	1.90302025	0.251	1.5006071 23	0.7551	0.503196332	124	0.061							
T35	TEOS/IPA=20%															
T36	TEOS/IPA=20%															
T37	TEOS/IPA=20%	2.712		0.251	1.8460909 44	1.3337	0.722445448	105.94	-0.261							

A6. Tabla de las propiedades de las muestras sintetizadas de aerogel de silicio (Parte 2).

Muestra	Característica (Relación Volumétrica)	Diametro (cm)	Radio al cuadrado	Espesor (cm)	Volumen (cm ³)	Peso (g)	densidad (g/cm ³)	Hidrofobicidad (ángulo de contacto)	Conductividad Térmica W/Mk	Área Superficial (m ² /g)
T40	TEOS/IPA=20%	3.4		0.255	2.9478	1.2041	0.408474116	118.9	0.064	
T41	TEOS/IPA=20%	2.531	1.60149025	0.216	1.086745681	0.7087	0.652130496	121.47	0.0449	
T42	TEOS/IPA=20%	2.9	2.1025		0					
T43	TEOS/IPA=20%	2.8	1.96	0.35	2.15513256					
T44	TEOS/IPA=20%									
T45	TEOS/IPA=20%									
T46	TEOS/IPA=20%									
T47	TEOS/IPA=20%	2.666	1.776889	0.256	1.429058925	0.7701	0.538886106	123.85	0.0635	
T48	TEOS/IPA=20%	2.6	1.69	0.28	1.486601643					
T49	TEOS/IPA=20%	2.757	1.90026225	0.267	1.59394993	0.8716	0.546817678	114.827	0.062	
T50	TEOS/IPA=20%									
T51	TEOS/IPA=20%	2.637	1.73844225	0.243	1.327139008	0.7151	0.538828258	116.8	0.06	
T65	TEOS/IPA=20%	3.516	3.090564	0.254	2.466160462	0.7809	0.316646063	115	0.043	
T66	TEOS/IPA=20%	3.3035	2.72827806	0.27466667	2.354206017	0.7922	0.33650411	118	0.051	
T67	TEOS/IPA=20%	3.542	3.136441	0.305	3.005293101	0.7881	0.262237317	136	NO SE PUDO SACAR	
T68	TEOS/IPA=20%	3.58233333	3.20827803	0.29	2.922939779	0.7361	0.2518355	129	0.043	
T69	TEOS/IPA=20%	3.682	3.389281	0.282	3.002662761	0.7533	0.250877325	129	0.045	
T70	TEOS/IPA=20%	3.482	3.031081	0.2995	2.851965329	0.771	0.270339892	129	NO SE PUDO SACAR	
T71	TEOS/IPA=70%	3.04	2.3104	0.2205	1.600463014	0.7208	0.45036967	127	0.048	850
T72	TEOS/IPA=70%	2.541	1.61417025	0.21336	1.081962513	0.7809	0.721744044	121.87	0.0495	
T73	TEOS/IPA=40%	2.782	1.934881	0.26416	1.605725072	0.7922	0.493359675	118.47	0.0613	899
T74	TEOS/IPA=40%	2.795	1.95300625	0.28194	1.729856991	0.7881	0.455586794	118.77	0.0653	
T75	TEOS/IPA=90%	3.262	2.660161	0.3124	2.61077124	0.7361	0.281947338	129.18	0.0503	
T76	TEOS/IPA=90%	3.6	3.24	0.25654	2.611259141	0.7533	0.288481518	122.51	0.0476	841
T77	TEOS/IPA=70%	3.087	2.38239225	0.226	1.691498354	0.771	0.455808898	123	0.0498	
T78	TEOS/IPA=20%	3.663	3.35439225	0.347	3.656732515	0.7208	0.197115867	128	0.046	
T79	TEOS/IPA=20%	3.767	3.54757225	0.345	3.845034286	0.7199	0.1872285	133.7	0.0464	811
T80	TEOS/IPA=20%	3.747	3.51000225	0.337	3.716098084	0.7285	0.196038959	136.7		
T81	TEOS/IPA=20%	3.656	3.341584	0.343	3.60077824	0.7375	0.204816834	118		
T82	TEOS/IPA=20%	3.713	3.44659225	0.34	3.681448223	0.6953	0.188865891	122.1		
T83	TEOS/IPA=20%	3.584	3.211264	0.335	3.379641935	0.6693	0.198038731	122.8		

REFERENCIAS:

A.Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao , G.M. Pajonk (2007): "Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents". Applied Surface Science 253 6032–6040.

A.Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi (2008): "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization". journal of materials processing technology 199 10–26.

A.Venkateswara Rao, Sharad D. Bhagat.: "Synthesis and Physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol.gel process". Solid State Sciences 6 (2004) 945-952.

A. Venkateswara Rao, Sharad D. Bhagat, Hiroshi Hirashima, G.M. Pajonk: "Synthesis of flexiblesilica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor". Journal of Colloid and Interface Science. Volume 300, Issue 1, 1 August 2006, Pages 279–285

Alain C. Pierr. "Introduction to sol-gel processing". Kluwer academic publishers. (1998).

C. Jeffrey George W. Scherer :sol-gel science: "the physics and chemistry of sol-gel processing" 1990. 666-dc 20.

Douglas M. Smith, Alok Maskara, Ulrich Boes. : "Aerogel-based thermal insulation". Journal of Non.Crystalline Solids 225 (1998) 254-259.

Gun -Soo Kim, Sang-Hoon Hyun: " Synthesis of window glazing coated with silica aerogel.

GunS. Kim, Hyung H. Park. and Sang H. Hyun : "Synthesis of low-Dielectric Silica Aerogel films by ambient Drying.". J.Am. Ceram. Soc., 84 (2) 453-55 (2001)

Hee-Sun Yang, Se-Young Choi, Sang-Hoon Hyun, Chan-Gyung Park: "Ambient-dried SiO₂ aerogel thin films and their dielectric application" Thin Solid Films 348 (1999) 69±73

J. Fricke, T. Tillotson: " Aerogels: production, characterization, and applications" thin Solid Films 297 (1997) 212 223.

Jeffrey Brinker. " The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing" (1990). United Kingdom Edition by Academic Press Limited.

Jorge Medina Valtierra, Jorge Ramirez Ortiz. "poros para todos los gustos" Materiales avanzados (2005) numero 5 pag 7-16.

Jyoti L. Gurav, In-Keun Jung, Hyung-Ho Park, Eul Son Kang, and Digambar Y. Nadargi; " silica aerogel: synthesis and applications", Journal of nanomaterials, volumen 2010.

L. W. Hrubesh, "Aerogels: the world's lightest solids," *Chemistry and Industry*, no. 24, pp. 824-827, 1990

L. W. Hrubesh : "aerogel applications". Journal of Non- Crystalline Solids (1998) 335-342.

Luisa C. Klein : " Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes" pag 16. Noyes publications.

M. Piñero*, V. Morales-Flórez, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias.: "Propiedades mecánicas de aerogeles híbridos de sílice" Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [5] 291-293 (2005)

M. Rahman, R.J. Willey, S.J. Teichner. : "Investigation of nickel oxide on alumina aerogel catalysts promoted with magnesia or iron oxide for nitroxidation of propylene into acrylo- and acetonitriles".

M. Schmidt , F. Schwertfeger: "application for silica aerogel products". Journal of Non-Crystalline Solids 225 1998. 364-368

Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, Matthias M. Koebel.: " Aerogels Handbook". Editorial Springer.

Ondrej Nikel, Ann M. Anderson, Mary K. Carroll, William D. Keat. " Effect of uni-axial loading on the nanostructure of silica aerogel". Journal of Non Crystalline Solids 357 (2011) pag. 3176-3183.

P.B. Wagh, R. Begag, G.M Pajonk, A. Venkateswara Rao, D. Haranath; " Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors" Materials Chemistry and Physics (1999) 214-218.

Pradip B. Sarawade, Jong-Kil Kim, Askwar Hilonga, Dang Viet Quang, Sun Jeong Jeon, Hee Taik Kim: "Synthesis of sodium silicate-based hydrophilic silica aerogel beads with superior properties : effect of heat-treatment" Journal of Non- Crystalline Solids 357 (2011) pag. 2156-2162.

Ryan Maloney, Jeffrey Sakamoto. "Large deformation of chlorotrimethylsilane treated silica aerogels " Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2059-2062.

Roig, " I. Mata/ E. Molins," C. Miravittles," J. Terra@ and J. Llibreb: "Silica Aerogels by Supercritical Extraction". Journal of the European Ceramic Sociefy 18 (1998) 1141-l 143.

Ruben Baetens, Bjørn Petter Jelle, Arild Gustavsen: "aerogel insulation for building applications : a state of the art review". Energy and buildings 43 (2011) pag. 761-769.

S.R Hostler, A.R. Abramson, M.D. Gawryla, S.A. Bandi, D.A. Schiraldi : " Thermal conductivity of a clay-based aerogel". International journal of heat and mass transfer 52(2009) 665-669.

S. Smitha, P. Shajesh, RP.R. Aravind, S. Rajesh Kumar, P. Krishna Pillai, K. G. K. Warriere. "Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels" Microporous and Mesoporous Materials 91(2006) 286-292.

Sang-Bae Jung, Jung-Ho Kim, Hong-Ryul Kim, Hyung-Ho Park: "Effect of solvent on the preparation of ambient pressure-dried SiO₂ aerogel films". Microelectronic Engineering 65 (2003) 113-122.

Sharad D. Bhagat, Yong-Ha Kim, Myung- Jun Moon, Young-Soo Ahn, Jeong- Gu Yeo; "A cost-effective and fast synthesis of nanoporous SiO₂ aerogel powders using water-glass via ambient pressure drying route" Solid State Sciences 9 (2007) 628-635

Sharad D. Bhagat, Yong-Ha Kim, Kuen-Hack Suh, Young-Soo Ahn, Jeong-Gu Yeo, Jong-Hun Han. : "Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels". Microporous and Mesoporous Materials 112 (2008) 504-509.

Sung-Woo Hwang, Tae-Youn Kim, Sang-Hoon Hyun. "Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying". Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 295-302.

Sung-Woo Hwang, Tae-Youn Kim, Sang-Hoon Hyun: "Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels". Journal of Colloid and Interface Science 322 (2008) 224-230.

T. Graham, J. Chem. Soc., 17 (1984) 318.

Tassawuth Pojanavaraphan, Rathanawan Magaraphan: "Prevulcanized natural rubber latex/clayaerogel nanocomposites". Volume 44, Issue 7, July 2008, Pages 1968-1977

Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul : "Effect of acidity on the formation of silica-chitosan hybrid materials and thermal conductive property". J Sol-Gel Sci Technol. 2008.

Young-Jei Oh, Bo-Ae Nam : " Preparation and characterization of Cu: SiO₂ aerogel films." Solid State Sciences 13(2001) pag. 1579-1583.

Yu.K. Akimov : " fields of application of aerogels". Instruments and experimental Techniques vol. 46 No. 3 pag. 287-299.