

Revisión

Aerogeles

M. A. VILLEGAS

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey, Madrid

RESUMEN.—Aerogeles.

Los aerogeles son materiales extremadamente porosos, en general de sílice, alúmina, circonita, óxidos de estaño o wolframio o mezclas de esos óxidos. Debido a su gran porosidad, de hasta un 99%, y a su gran superficie interna, los aerogeles pueden utilizarse como catalizadores activos, sustratos catalíticos, adsorbentes, rellenos, agentes de refuerzo, pigmentos y agentes gelificantes.

Los aerogeles de sílice, como relleno superaislante transparente o transparente, pueden reducir considerablemente las pérdidas térmicas en ventanas y aumentar el balance energético en sistemas solares pasivos. Los aerogeles también poseen unas propiedades acústicas realmente notables: la velocidad del sonido puede llegar a sólo $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La obtención de los aerogeles comienza con la transformación de un sol a un gel de forma controlada. El crecimiento de cadenas poliméricas o agrupaciones en una solución es la primera etapa a la que sucede la unión de esas entidades primarias y la formación de una red coherente empapada de líquido. El proceso de secado hipercrítico evita las tensiones superficiales y permite la extracción del líquido de la delicada estructura del gel sin que se produzcan contracciones. En realidad, la preparación de un aerogel es un procesamiento de ultraestructura en el intervalo de 1 nm a $1 \mu\text{m}$. Esto implica la manipulación de superficies e interfases desde las primeras etapas de la formación del gel, condición «sine qua non» para el desarrollo de esta nueva generación de sólidos porosos.

1. INTRODUCCION

El procedimiento sol-gel es un nuevo método no tradicional para la preparación de vidrios y materiales cerámicos. Esta vía de obtención mediante procesos en los que se usan compuestos, en general metalorgánicos, se inició hace más de cuarenta años, pero ha sido en la última década cuando se ha producido un enorme desarrollo en este campo al vislumbrarse en ella un proceso de preparación de materiales que permite dar respuesta a una variada demanda para aplicaciones especiales.

La importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

ABSTRACT.—Aerogels.

The aerogels are very porous materials composed by: silica, alumina, zirconia, tin and tungsten oxides or mixtures of these oxides. Due to their large porosity (until 99%) and large internal surface, the aerogels are very useful as catalyzers, catalytic substrates, adsorbents, fillings, strengthening agents, pigments and gel agents.

The silica aerogels, as superisolant transparent filling, can reduce the thermal losses in windows by increasing the energetic balance in passive solar systems. The acoustical properties in aerogels are very interesting, because the sound velocity can reach $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in these materials.

The obtention of aerogels is carried out by the controlled transformation from sol to gel. The polymeric chain growth in the first stage, followed by the bonding of original unities by forming an interconnected lattice impregnated into a liquid. The supercritical dry processing avoids the surface tensions and allows the liquid extraction from the gel without producing shrinkages. For the aerogel processing, the microstructure is designed in the $1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ range. This implies the surface and interphase control from the first stages of gel formation; this severe control is the most important parameter to take into account for the development of these new generation of porous solids.

Dentro del proceso sol-gel para la preparación de vidrios existen dos variantes que son esencialmente diferentes en sus productos de partida y en sus primeras etapas de reacción (1-5):

- Primer método: Formación de un gel a partir de una suspensión coloidal o de un sol de sílice (6-9).
- Segundo método: Formación de un gel a partir de la hidrólisis y policondensación de compuestos metalorgánicos en un medio acuoso-alcohólico (10-13).

En el primer método de preparación (fig. 1) la sílice se incorpora en forma de suspensión coloidal. Si se desea obtener un material con mayor número de componentes, éstos pueden adicionarse en forma de sales disueltas en agua. De la mezcla resulta una suspensión homogénea o sol que se transforma en gel por un proceso de desestabilización o gelificación. Posteriormente, el gel se calienta a más de 800°C para que elimine el agua y densifique definitivamente.

Recibido el 29-1-90 y aceptado el 20-4-90.

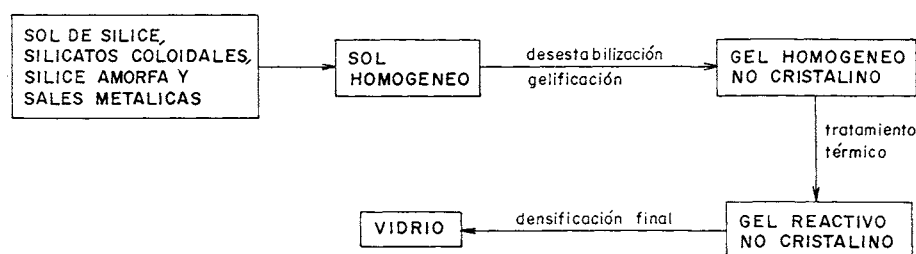


Fig. 1.—Proceso sol-gel para la preparación de vidrios a partir de soluciones coloidales. (14).

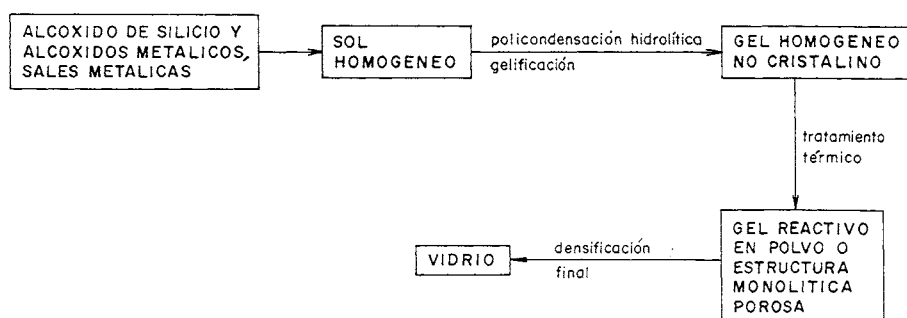


Fig. 2.—Proceso sol-gel para la preparación de vidrios a partir de compuestos metalorgánicos (14).

En el segundo procedimiento (fig. 2) todos los constituyentes o parte de ellos se introducen en forma de compuestos metalorgánicos (alcóxidos). Tras la reacción de hidrólisis de los alcóxidos se produce una policondensación que origina la gelificación del sol. Los tratamientos térmicos posteriores permiten obtener geles reactivos que pueden evolucionar a vidrio mediante una densificación final.

La transición gel-vidrio se puede llevar a cabo por varios caminos:

- Evolución de las partículas del gel a material vítreo por debajo de la temperatura de transición del correspondiente vidrio.
- Transformación de las partículas del gel a materiales vítreos o vitrocerámicos por sinterización con o sin presión a temperaturas mayores de la temperatura de transición del correspondiente vidrio.
- Fusión de las partículas del gel para obtener un vidrio.

Las ventajas del procedimiento sol-gel se pueden resumir en los siguientes puntos (1,2,11):

- Se pueden preparar materiales vítreos y transparentes sin fundir.
- La distribución de cationes se realiza a escala molecular y se pueden obtener microestructuras más uniformes en zonas de inmiscibilidad líquido-líquido.
- Se puede conseguir la incorporación de ciertos cationes en un estado de oxidación determinado.
- Se pueden obtener vidrios ultrapuros, ya que muchos alcóxidos son líquidos y se pueden purificar por destilación.
- Los productos obtenidos son muy útiles en recubrimientos a bajas temperaturas.
- En los materiales vítreos preparados se mejora consi-

derablemente la homogeneidad macroscópica y submicroscópica.

- Los materiales vítreos se pueden obtener a temperaturas más bajas que los vidrios preparados por fusión convencional.

Frente a estas ventajas hay que destacar dos inconvenientes principales (14): el elevado coste de las materias primas y la lentitud con que debe transcurrir el proceso para evitar la formación de grietas y la generación de roturas. Ambos inconvenientes limitan hoy por hoy la producción industrial de piezas de cierto tamaño y restringen las posibilidades del método a la preparación de capas delgadas, fibras y pequeños componentes monolíticos para usos especiales.

El elevado coste de las materias primas puede absorberse cuando se trate de producir materiales especiales de muy alto valor añadido. En cuanto al segundo inconveniente —la lentitud del secado y densificación de los geles y el riesgo de que en ellos se generen grietas y roturas— se encuentra prácticamente resuelto desde 1982 con la preparación de geles en condiciones hipercríticas; es decir, por evacuación de las sustancias líquidas que no forman parte del material definitivo a temperaturas y presiones por encima de su punto crítico. Los materiales así obtenidos se llaman AEROGEL.

La historia de los aerogel comenzó en 1931 cuando Kistler, en la Universidad de Stanford, intentó eliminar el líquido de un gel. A propósito de su primer trabajo sobre el tema, Kistler comentó: «Mr. Charles Learned y yo nos hemos aventurado a probar la hipótesis de que el líquido de un gel se puede reemplazar por un gas sin que se produzcan contracciones y hemos tenido éxito» (15). Ya a mediados del siglo pasado, los biólogos intercambiaban el agua de los tejidos gelatinosos por alcohol o parafina para sus observaciones al microscopio. De este modo obtenían un gel en el que la materia orgánica era la fase dispersa en lugar del agua. Generalizando esta idea se puede prever que una vez forma-

do un gel, el fluido que lo rellena puede ser no sólo cualquier líquido, sino también un gas. Sin embargo, el modo de sustituir el líquido que empapa un gel por un gas sin dañar la estructura de aquél no es tarea sencilla y requiere, en cualquier caso, una cuidadosa manipulación.

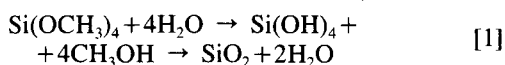
Actualmente, en los aerogeles se recurre no tanto a la sustitución del agua por otros líquidos o por un gas, sino a la evaporación del líquido que empapa el gel, cuya fase gaseosa será el nuevo relleno del aerogel. Así se evitan las interfases líquido-vapor en la red del material que, al provocar tensiones superficiales, podrían originar contracciones durante el secado debidas al colapso parcial de la red. Si la estructura del gel es suficientemente fuerte como para resistir las tensiones del líquido, se evita el colapso. Pero ¿cómo se puede conseguir?... Kistler indicó en 1932 (16) que si un líquido se sometía a una presión mayor que su presión de vapor y se subía la temperatura, el líquido se transformaba en un gas sin que se formaran dos fases en ningún momento. En este caso es posible obtener un gel no colapsado cuya estructura está rellena de aire.

Esta transformación hipercrítica se lleva a cabo, generalmente, en un autoclave de pequeño tamaño con calefacción eléctrica y capaz de alcanzar unos 300 bares de presión. Al inicio de la preparación de aerogeles se trabajó con geles inorgánicos rellenos de agua (16), cuyas condiciones hipercríticas eran extremadamente elevadas ($t=374^{\circ}\text{C}$ y $p=221$ bares), con el inconveniente de que los geles de sílice y alúmina, por ejemplo, se peptizaban completamente. Es decir, un gel podía redisolverse al aumentar la temperatura y, posteriormente, al disminuir la densidad del disolvente, podía precipitar en forma de un polvo voluminoso. El intercambio de agua por un alcohol resuelve este problema, ya que son necesarias temperaturas y presiones menores.

2. METODO DE PREPARACION

En los años treinta, Kistler (15, 16) preparó aerogeles de sílice con agua y HCl. La solución obtenida se dejaba reposar durante veinticuatro horas en cristalizadores recubiertos de parafina para su gelificación. Posteriormente, el gel se pasaba por un baño de agua hasta que se eliminaban todos los iones cloruro y, una vez llegados a este punto, el agua se cambiaba por alcohol. Así se obtuvieron piezas transparentes de $0,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ de densidad y 99% de porosidad. Durante los tratamientos térmicos los geles no presentaron cambios hasta 700°C y a 900°C aumentó su opacidad pero conservando aún una estructura porosa.

Las operaciones de lavado del aerogel de Kistler y el cambio de disolvente eran labores lentas y tediosas que impulsaron a otros investigadores a simplificar el procedimiento haciéndolo más rápido. En 1968, Nicolaon y Teichner (17, 18) prepararon aerogeles a partir de tetrametoxisilano (TMOS). La hidrólisis del TMOS diluido en metanol se llevó a cabo controlando la adición de agua:



La polimerización del $\text{Si}(\text{OH})_4$ para dar SiO_2 podía tener lugar simultánea o posteriormente a la hidrólisis del alcóxido de silicio.

El uso del TMOS como precursor de la sílice aporta la SEPTIEMBRE-OCTUBRE, 1990

ventaja de que no es necesario lavar ninguna impureza y, por otro lado, el hecho de que la reacción transcurra en medio alcohólico evita realizar un intercambio de agua por alcohol. El alcohol obtenido se seca en condiciones hipercríticas a 239°C y 81 bares durante unas horas.

A partir de las experiencias de Nicolaon y Teichner y hasya ahora, la preparación de aerogeles y el estudio de su estructura, propiedades y aplicaciones han acaparado la atención de muchos investigadores. En 1985 se convocó el primer Simposio Internacional de Aerogeles en Würzburg (19), cuya segunda edición se celebró en 1988 en Montpellier.

Aunque el 70% de las publicaciones sobre aerogeles se basan en investigaciones realizadas con aerogeles de sílice, también se han preparado por este método materiales de los sistemas $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (20, 21). $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (22), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (23); así como aerogeles de sílice dopados con tierras raras (24) y de una gran variedad de óxidos y de otros materiales como celulosa, nitrocelulosa, agar, albúmina, etc. (16).

3. EL SECADO HIPERCRTICO

La figura 3 muestra la curva de equilibrio líquido-gas del disolvente y los caminos teórico y práctico correspondientes a una evacuación hipercrítica (25). Para asegurar la continuidad de la transición líquido-gas, el tratamiento térmico a seguir no debe cruzar la curva de equilibrio del disolvente. Para alcanzar el punto crítico C puede realizarse el camino teórico A, B, D, E. Es decir, primeramente el líquido se comprime por encima de su presión crítica y luego se aumenta la temperatura a presión constante. La expansión isotérmica que se produce lleva el líquido al dominio del gas sin pérdida de continuidad. En la práctica, este camino se modifica del siguiente modo: se introduce el gel contenido en un recipiente abierto en el autoclave; se añade una cantidad determinada de disolvente al autoclave, se cierra y se calienta. Cuando se alcanza la temperatura crítica del disolvente, éste se evacúa lentamente 2-4 h y al final de dicha evacuación, se inyecta un gas inerte sucesivamente hasta que se eliminan las últimas trazas del disolvente. Posteriormente el autoclave se enfría y el gel se extrae a temperatura ambiente.

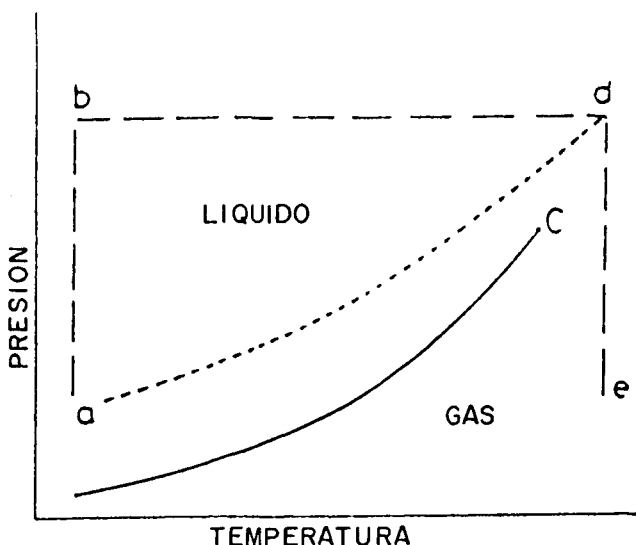


Fig. 3.—Curva de equilibrio de las fases líquida y vapor del disolvente (25).

Si el secado hipercrítico se pudiera realizar a temperatura ambiente, el proceso quedaría reducido a unos pocos minutos, pues no sería necesario esperar a que el autoclave, por efecto de la temperatura, alcanzara la presión deseada. Varios investigadores (26-29) han desarrollado un método para sustituir el agua o el alcohol de los geles por un líquido cuyo punto crítico se sitúe cerca de las condiciones ambientales. El uso de CO_2 líquido permite alcanzar a 40°C y 80 bares un secado hipercrítico, por otro lado, económico y rápido. Otra sustancia de bajo punto crítico es el freón 13, pero su elevado coste impide su uso generalizado.

Puesto que el agua es inmisible con el CO_2 líquido como con el freón 13, es necesario emplear un disolvente común. A menudo se recurre al acetato de amilo o al freón 113. Una vez preparados los geles, se sumergen en un baño de acetato de amilo en exceso durante 24 h antes de colocarlos en el autoclave. El portamuestras se inyecta con CO_2 líquido (20°C) durante 30 h para desplazar el acetato de amilo y, posteriormente, se eleva la temperatura lentamente a 40°C . De este modo se alcanza una presión de 80 bares y el CO_2 se elimina después por ventilación del autoclave durante 2 h, hasta que la presión baja.

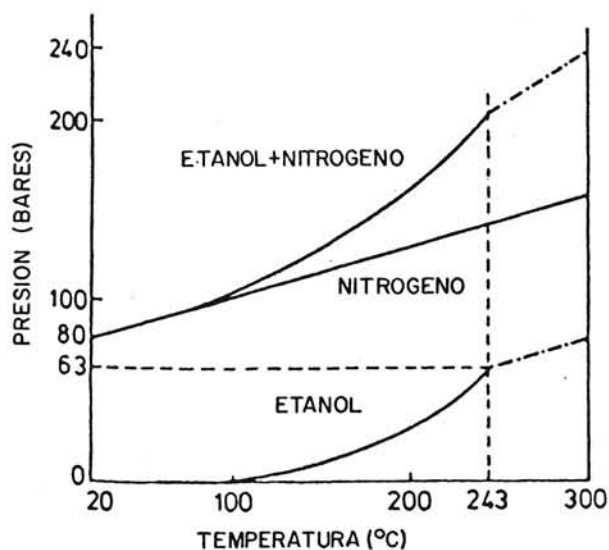


Fig. 4.—Presión de vapor del etanol desde temperatura ambiente hasta 300°C (30).

El esquema de la variación de la presión de vapor del etanol en función de la temperatura se muestra en la figura 4. Al aumentar la temperatura, la presión también aumenta según su línea de saturación. A 243°C y 63 bares el etanol alcanza su punto crítico y por encima de esta temperatura la presión depende de la cantidad de etanol. Por este motivo es necesario añadir una cantidad determinada de alcohol en el autoclave, con el fin de mantener la presión de saturación del líquido. Para obtener aerogeles monolíticos por este método se requiere gran uniformidad en la temperatura. Si se produce una zona fría en el autoclave, durante el calentamiento, se puede provocar una condensación y sobresaturación que, a su vez, originan la ebullición del líquido.

Estos inconvenientes han sido resueltos por Van Lierop y col. (30, 31), en cuyos experimentos introdujeron a presión un gas inerte, N_2 o argón, desde el principio del ciclo

térmico del autoclave. La figura 5 es un esquema del autoclave que emplearon con conexiones de gas. La aplicación de una presión inicial impide que se creen zonas de sobresaturación y, por lo tanto, la ebullición del alcohol o la formación de burbujas. En la figura 6 se ha representado la evolución de la presión y de la temperatura con el tiempo. Los ciclos de presión y temperatura se resumen en cinco puntos:

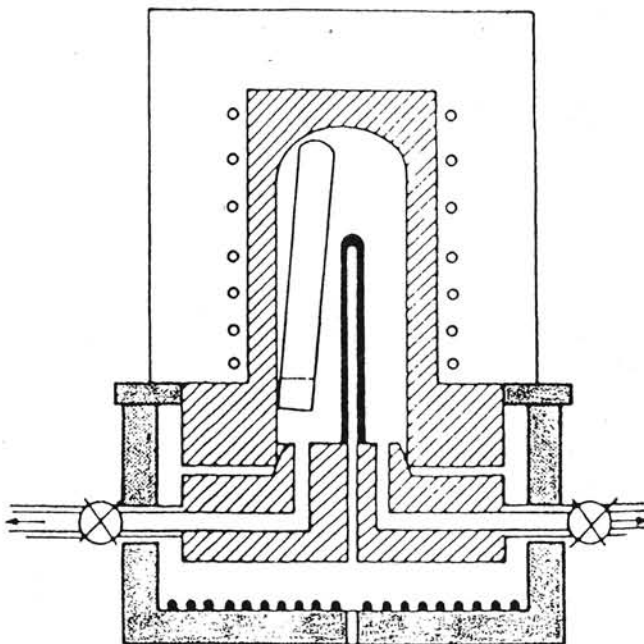


Fig. 5.—Esquema de la sección del autoclave empleado por Van Lierop y col. (31) con conexiones de gas.

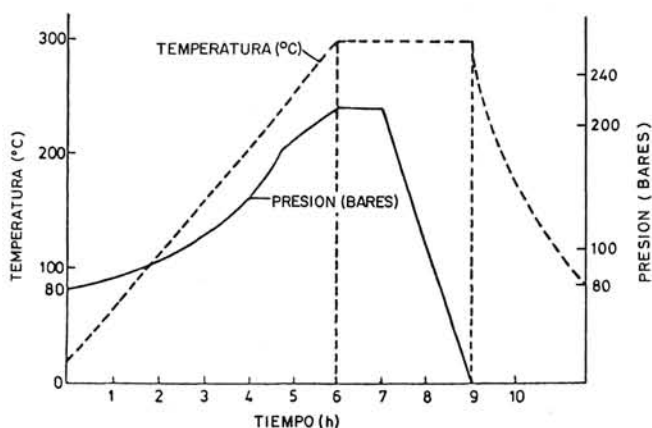


Fig. 6.—Evolución de la presión y de la temperatura durante el proceso de secado en función del tiempo (30).

1. Comprensión del N_2 .
2. Calentamiento hasta 300°C .
3. Equilibrio.
4. Escape del vapor.
5. Enfriamiento.

En los experimentos de Van Lierop (30, 31) la velocidad de calentamiento fue de unos $50^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ y el aumento de la presión se produce por el nitrógeno y por la evaporación del

alcohol. La temperatura crítica del etanol (243°C) se alcanza después de 5 h, y por encima de esta temperatura la presión aumenta casi linealmente en función del calentamiento. Cuando se alcanza la temperatura máxima (300°C) comienza la descompresión del autoclave, que se realiza a distintas velocidades dependiendo del tamaño de los geles. Así, para geles contenidos en tubos de ensayo de 15 mm de diámetro se suele usar una velocidad de 150 bares · h⁻¹, y para geles en tubos de 80 mm, 15 bares · h⁻¹. El enfriamiento a temperatura ambiente sólo puede llevarse a cabo una vez que la descompresión es total.

4. ESTRUCTURA DE LOS AEROGELÉS

La estructura de los aerogeles se ha elucidado a partir del estudio de todas sus propiedades y particularmente mediante estudios de dispersión de rayos X bajo pequeño ángulo (SAXS) y de sus características fractales.

4.1. Sistemas diluidos y sistemas densos

Aproximadamente, los aerogeles se ajustan a un modelo de «dos densidades electrónicas» en el cual ρ_E es la densidad electrónica de la matriz y $\rho = 0$ corresponde a la de los poros. Si una de las fases ocupa un volumen pequeño, la estructura se puede describir como un sistema de partículas diluido que puede ser el constituido por las partículas del material o bien por los huecos. Si el sistema está formado por partículas idénticas monodispersas, la intensidad de los rayos X dispersados a bajo ángulo sigue la ley de Guinier:

$$I(Q) = N \rho_E^2 v^2 \exp(-1/3 R_G^2 Q^2) \quad [2]$$

$I(Q)$ es la intensidad SAXS en función del módulo del vector de dispersión $Q = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ donde 2θ es el ángulo de dispersión, λ la longitud de onda de los rayos X, N el número de partículas o de huecos del volumen v y R_G el radio electrónico de giro de las partículas. El valor de R_G se determina a partir de las medidas SAXS.

Para un sistema de partículas no diluido, es decir denso, la ley de Guinier se sigue aproximadamente en un dominio angular amplio, pero la curva de intensidad puede presentar un máximo. R_G se puede calcular a partir de la ecuación anterior, pero en realidad es un radio de giro aparente R_A que es menor que el de los sistemas diluidos, R_A es un parámetro geométrico que puede indicar, por comparación, variaciones o tendencias del tamaño medio de las partículas.

A partir de las medidas de SAXS también se pueden estimar otros parámetros: para un sistema de dos fases con fracciones de volumen Φ y $1-\Phi$ se puede obtener el volumen de correlación V_c y la superficie de interfase de los dos componentes por unidad de volumen S/V , según las relaciones:

$$V_c/2\pi^2 = I(Q)/Q_0 \quad [3]$$

y

$$I/[\pi\Phi(1-\Phi)](S/V) = \lim_{Q \rightarrow \infty} [I(Q)Q^4/Q_0] \quad [4]$$

donde Q_0 es la intensidad integrada:

$$Q_0 = \int_0^\infty I(Q)Q^2 DQ \quad [5]$$

e I_0 la intensidad dispersada a un ángulo cero.

Para sistemas diluidos V_c es el volumen medio de la partícula, y para sistemas densos es un parámetro geométrico que se puede asociar cualitativamente con el volumen medio. Este parámetro se aproxima al volumen medio cuando la fracción de volumen ocupado por la partícula tiende a cero.

Para un sistema de dos densidades $I(Q)Q^4$ tiende a un valor constante P cuando Q alcanza valores altos, es decir:

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} [I(Q)Q^4] = P \quad [6]$$

Esta es la ley de Porod que se cumple cuando la interfase es suave. Si la superficie presenta características fractales, el significado clásico de superficie es ambiguo y la ley de Porod se transforma de este modo:

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} [I(Q)Q^{(6-D)}] = \text{constante} \quad [7]$$

en que D es la dimensionalidad de la superficie fractal. El valor de D igual a dos corresponde a la superficie clásica bidimensional.

4.2. Concepto de fractal

El concepto matemático de fractal parte del estudio de las características de autosimilitud de cualquier objeto. Un objeto fractal es aquél que tiene la propiedad de que el «todo» puede escindirarse en partes idénticas deducibles de él por una reducción del tamaño real. Los fractales son autosimilares en el sentido de que si el grado de resolución de nuestra observación aumentara, una parte aumentada aparecería idéntica al objeto observado a su tamaño real, es decir, la distribución de detalles microscópicos es semejante a la de los macroscópicos.

Un ejemplo de fractal es la curva de Koch (fig. 7a) o el cuadro de Sierpinski (fig. 7b). Otros ejemplos tridimensionales son la esponja de Menger (fig. 7c) y el aglomerado múltiple (fig. 7d).

La dimensión fractal D puede calcularse matemáticamente con la expresión:

$$D = - \lim_{\lambda \rightarrow \infty} [\ln N(\lambda)/\ln(1/\lambda)] \quad [8]$$

en que $N(\lambda)$ es el número de partes del «todo» que se pueden obtener por un radio de similitud $1/\lambda$.

Las curvas y superficies fractales tienen una longitud y área infinitas, respectivamente; pero, si están cerradas, encierran un área o volumen finito. Los fractales se pueden agrupar en dos tipos: masas fractales y superficies fractales. Las masas fractales vienen representadas por los agregados coloidales de partículas individuales de tamaño «A» que forman agrupaciones de tamaño R . La masa del agrega-

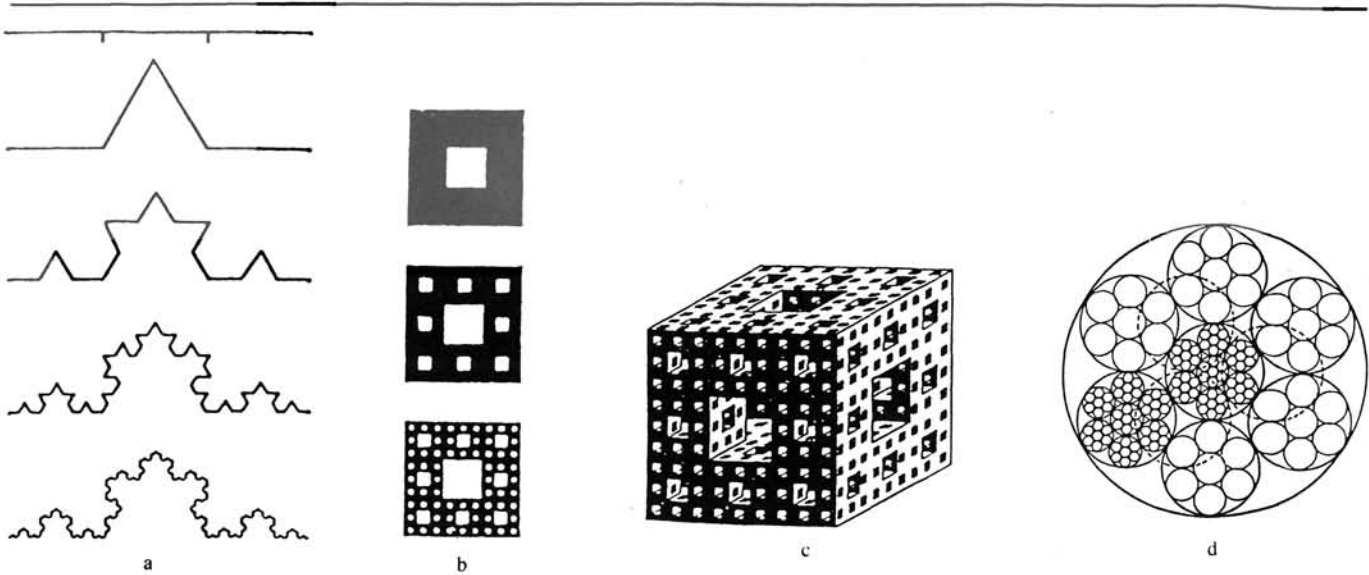


Fig. 7.—a) Generación de la curva de Koch, dimensión fractal $D=1,218$. b) Generación del cuadro de Sierpinski, dimensión fractal $D=1,8928$.

Fig. 7.—c) Representación de la esponja de Menger, dimensión fractal $D= 2,7268$. d) Representación del agregado múltiple fractal, dimensión fractal $D= 2,3347$ (32).

do $M(R)$ es proporcional a R^D en que $1 < D < 3$, por lo que la masa del fractal aumenta más lentamente con R que para una partícula sólida densa cuyo valor de D es 3. Por otro lado, las superficies fractales se caracterizan por ser proporcionales al radio R de la partícula o del poro elevado a D_s , el cual está comprendido entre 2 y 3.

4.3. Fractalidad de los aerogeles

La figura 8 muestra los principales tipos de representaciones del $\log I(Q)$ en función del $\log Q$ que pueden aparecer en el estudio de los aerogeles por técnicas de difracción (32). Dichas curvas son las que en la práctica sirven para determinar las características fractales de los aerogeles.

Los aerogeles presentan, en general, curvas del tipo III ($D_s=3$) y en ocasiones del tipo II que corresponden a una dimensión de superficie fractal $D_s=2$. Este resultado se ha obtenido sistemáticamente en el estudio de la estructura de los aerogeles y muchos investigadores han dado laboriosas explicaciones al respecto, puesto que, en principio, cabe esperar valores de D_s próximos a 2. Ya que la dimensión de superficie fractal es usualmente tres, los aerogeles responderían a estructuras no fractales parecidas a los aglomerados de la sílice coloidal amorfa. No obstante, en algunos casos en los que el contenido de alcóxido es bajo, se han identificado curvas del tipo II que responden a un comportamiento fractal de agregados de gran tamaño. En estas consideraciones hay que tener en cuenta que el secado hipercrítico a alta temperatura afecta la conformación de la superficie del material, suavizando los detalles y eliminando los fragmentos más finos de forma que se favorece una interfase difusa. Numerosos grupos de investigadores (33-37) han encontrado en distintos tipos de aerogeles una dimensión fractal entre dos y tres: los aerogeles preparados en medio ácido son los que muestran más claramente sus características fractales, mientras que aquellos preparados en medio básico no presentan un comportamiento fractal muy acusado. Los aerogeles cuya preparación se llevó a cabo en condiciones de neutralidad muestran un comportamiento intermedio. Así, el ra-

dio medio de las unidades estructurales que conforman la estructura fractal se pueden ordenar según esta secuencia:

$$R_{\text{ÁCIDO}} < R_{\text{NEUTRO}} < R_{\text{BÁSICO}}$$

lo cual es coherente con los resultados obtenidos de las medidas de superficie específica por el método BET, es decir:

$$S_{\text{ÁCIDO}} > S_{\text{NEUTRO}} > S_{\text{BÁSICO}}$$

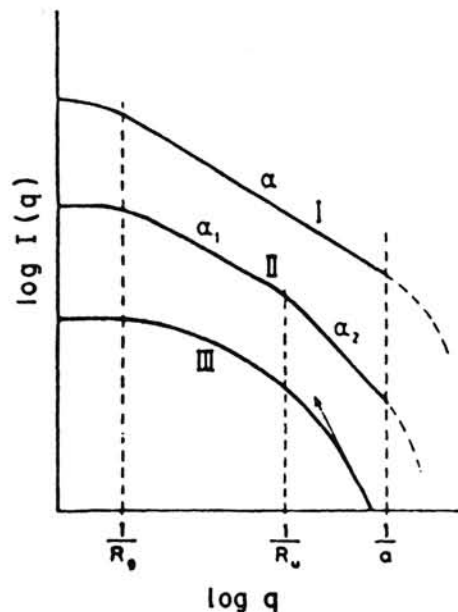


Fig. 8.—Principales tipos de representaciones de los $I(Q)$ frente a $\log Q$ que pueden aparecer en el estudio de los aerogeles por técnicas de difracción (32).

Es importante señalar que la única diferencia estructural entre geles húmedos y geles secos reside precisamente en sus unidades estructurales: éstas están suavizadas o redondeadas en los aerogeles obtenidos por secado hipercrítico de

los geles húmedos (no fractales), mientras que se presentan con características claramente fractales en los geles húmedos (34).

La estructura de los aerogeles puede esbozarse según los siguientes puntos:

- Los aerogeles de sílice poseen una distribución de diámetro de poros que se extiende desde unos nm a varios μm .
- Los microporos ($< 10\text{ nm}$) contribuyen a la estructura con $0,5\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Los micro y mesoporos de tamaño comprendido entre $10\text{ y }70\text{ nm}$ proporcionan $1,5\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ del volumen de poros.
- Los macroporos de más de 70 nm y hasta $1\text{ }\mu\text{m}$ en la mayoría de los casos conforman la mayor parte del volumen de poros total (50-85%).
- La superficie específica puede estar comprendida entre $600\text{ y }800\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- La adsorción de agua de la atmósfera altera la estructura de los poros de forma que los mesoporos más grandes se destruyen y se forman mesoporos más pequeños o incluso microporos.

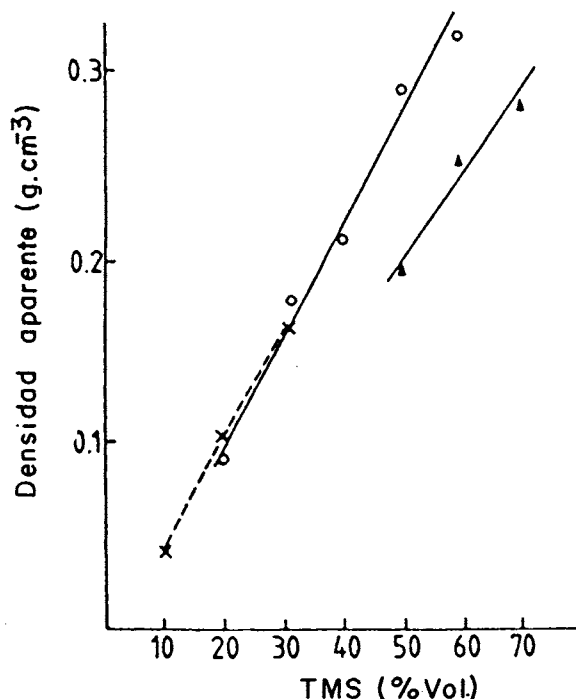


Fig. 9.—Densidad aparente de aerogeles de sílice preparados con distintas concentraciones de TMOS y en diferentes condiciones experimentales (53). X catálisis ácida; Δ medio neutro a 25°C, y O medio neutro a 60°C.

5. PROPIEDADES DE LOS AEROGELÉS

5.1. Textura

La textura de los geles viene determinada por las condiciones de gelificación. Un gran número de parámetros determinan el tamaño de las partículas constituyentes del material, tanto si se trata de partículas discretas como de una

red continua (2, 11, 13, 38-46). Los factores que influyen de un modo más directo son la composición, pH, temperatura, proporción de agua y alcohol y presencia de aditivos.

La estructura final y la textura de un gel seco depende, esencialmente, de las características iniciales del gel húmedo, las cuales más tarde aparecerán como una versión «modificada» en el aerogel. En principio, un secado hipercrítico no debería introducir apenas modificaciones, pero, en la práctica, un secado previo fuera del autoclave o la propia evacuación hipercrítica pueden influir en el resultado final.

La figura 9 muestra, por ejemplo, la densidad aparente de distintos aerogeles obtenidos a partir de distintas proporciones de TMOS. La pequeñísima densidad de los aerogeles (del orden de $0,1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) aumenta con la concentración del alcóxido precursor, y depende del medio en el que se llevó a cabo la hidrólisis del alcóxido. Para soles preparados en medio neutro se obtienen densidades algo mayores que para los obtenidos por hidrólisis ácida. Por otro lado, la figura 10 presenta los valores de superficie específica ob-

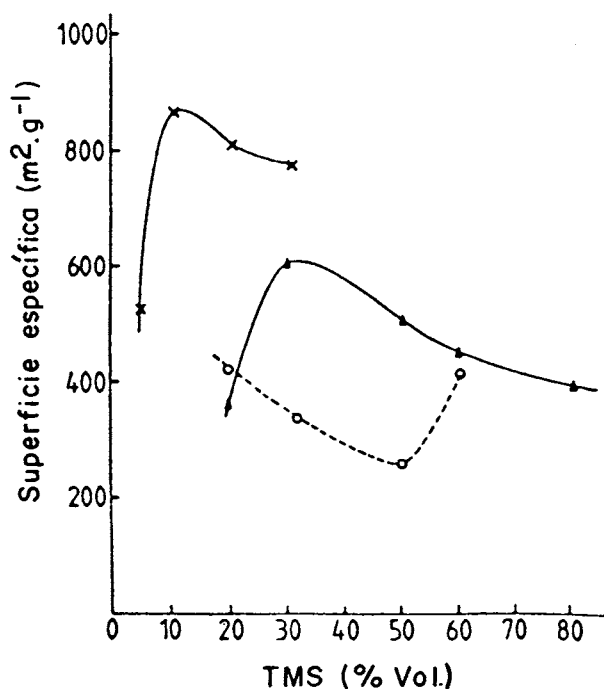


Fig. 10.—Superficie específica de aerogeles de sílice preparados con distintas concentraciones de TMOS y en diferentes condiciones experimentales (53).

tenidos en función del porcentaje de TMOS. Se puede observar una gran diferencia en los resultados que es atribuible al distinto catalizador de la hidrólisis empleado en cada caso. Los valores más elevados de superficie específica se obtuvieron en el caso de geles preparados en medio ácido. El resto de los valores corresponden a geles preparados en medio neutro pero a distintas temperaturas (25 y 60°C).

En la figura 11 se recogen los datos de volumen de poros de varios aerogeles de sílice calculados según la expresión:

$$V_p = [1 - 1/\rho_s] / \rho \quad [9]$$

donde ρ_s es la densidad de la sílice fundida ($2,2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Puede apreciarse que a partir de la concentración del 30%

en volumen de TMOS, el volumen de poros en los aerosoles oscila relativamente poco y se sitúa alrededor de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.2. Propiedades térmicas

En 1942 Kistler demostró (47) que la conductividad térmica de una pieza monolítica de aerogel de sílice era del orden de $0,01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, pero sólo hasta nuestros días se ha llegado a un conocimiento detallado sobre su mecanismo. En principio, hay que considerar tres canales de transferencia de calor: la conductividad de la fase sólida, la conductividad de la fase gaseosa y los fenómenos de radiación.

La conductividad de la fase sólida λ_s tiene lugar a través del esqueleto de sílice y aumenta con la densidad como cabe esperar en un sistema tridimensional de percolación con umbral de percolación α bajo. La expresión

$$\lambda_s \sim \rho_E^\alpha \quad \text{en que} \quad \alpha \approx 1,6$$

rige la dependencia de la conductividad con la densidad del esqueleto ρ_E . La figura 12 muestra la conductividad térmica

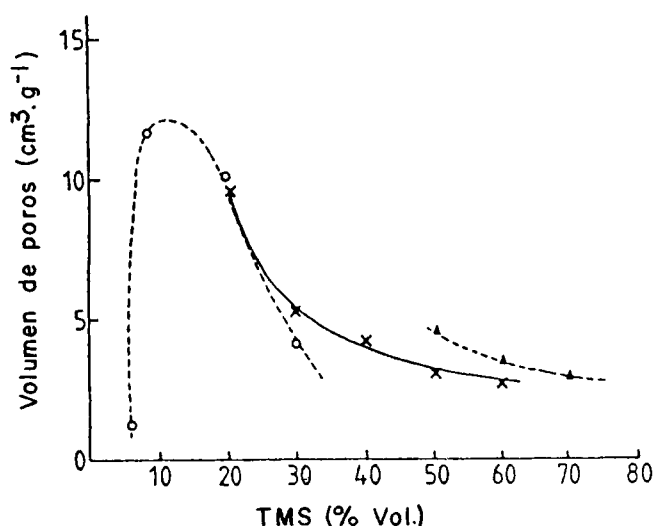


Fig. 11.—Volumen de poros de aerogel de sílice preparados con distintas concentraciones de TMOS y en diferentes condiciones experimentales (53).

ca de varios sistemas de sílice en función de la temperatura. Puede observarse que los datos correspondientes a aerogel de distintas densidades se encuentran por debajo de los valores de la sílice fundida y del α -cuarzo. La baja conductividad térmica de los aerogel así como la pequeña velocidad del sonido en su seno pueden explicarse por las características singulares de la estructura que poseen.

En cuanto a la conductividad de la fase gaseosa, los aerogel disponen de un esqueleto abierto en el que pueden introducirse varios tipos de gases. En la figura 13, en la que se representa el coeficiente de pérdida térmica k de un aerogel en función de la presión para distintos gases (helio, N_2 y argón), puede apreciarse que los valores de k son independientes de la presión del gas hasta 10 mbars. Para presiones mayores, el coeficiente de pérdida térmica aumenta rápidamente.

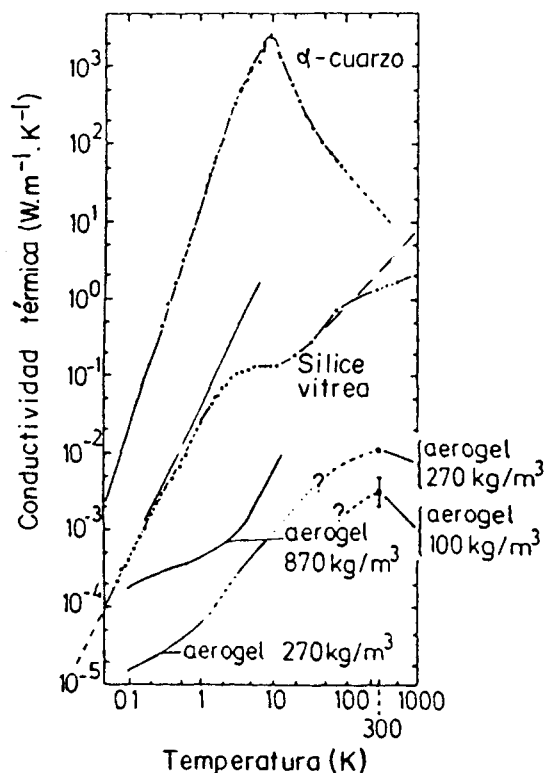


Fig. 12.—Conductividad térmica de varios sistemas de sílice en función de la temperatura (29).

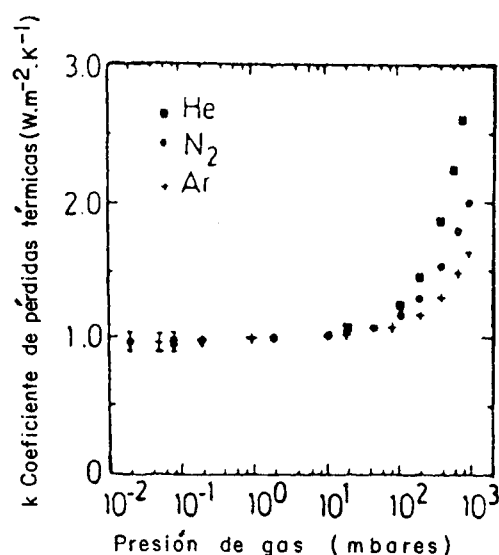


Fig. 13.—Variación del coeficiente de pérdida térmica de un aerogel en función de la presión del gas (helio, N_2 y argón) introducido en su estructura (29). X catálisis ácida; Δ medio neutro a 25°C , y \circ medio neutro a 60°C .

Aunque los aerogel de sílice son transparentes en el espectro visible, se produce en ellos una absorción apreciable en el infrarrojo (IR), sobre todo para longitudes de onda mayores de $7 \mu\text{m}$ y hasta $30 \mu\text{m}$. A temperatura ambiente, el espectro térmico de IR (alrededor de $10 \mu\text{m}$) se encuentra prácticamente atenuado y el flujo de radiación a través del aerogel es muy débil. Para temperaturas mayores, puede penetrar progresivamente en el bajo intervalo de extinción com-

prendido entre 3 y 5 μm , y la conductividad aumenta considerablemente con la temperatura. Este es el caso de los aerogeles usados como colectores solares.

5.3. Propiedades acústicas y mecánicas

La velocidad del sonido en un aerogel es muy baja, alrededor de $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (29). Gronauer y col. demostraron (48) que el sonido se transmite a través de la delicada estructura de sílice del aerogel y no por el aire contenido en sus poros. La razón por la cual la velocidad del sonido es tan pequeña es el valor excepcionalmente bajo del módulo de Young de los aerogeles, que se encuentra entre 10^6 y $10^7 \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$. Es significativo el hecho de que pequeñas piezas de aerogel puedan resistir presiones de unos 3 bares sin que se dañe o destruya su estructura. El módulo de Young varía proporcionalmente con la densidad de los aerogeles según la expresión (29, 48, 49):

$$E \sim \rho^\gamma \quad \text{donde} \quad \gamma \approx 3,7$$

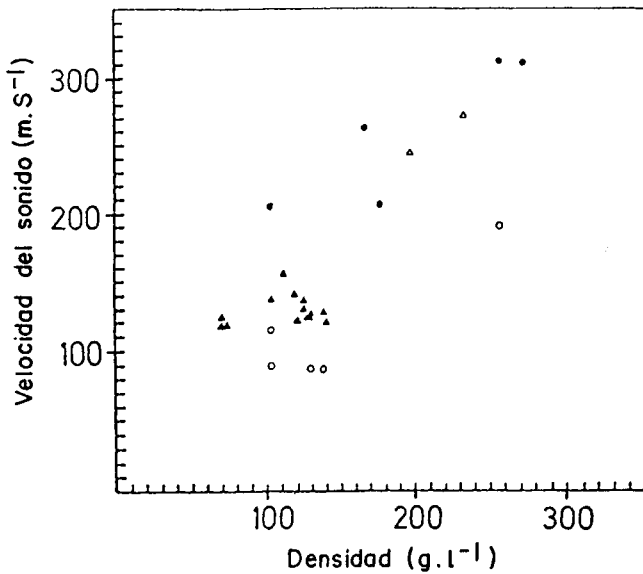


Fig. 14.—Velocidad de propagación del sonido en aerogeles de sílice de distinta procedencia (48). X catálisis ácida; Δ medio neutro a 25°C, y O medio neutro a 60°C.

En la figura 14 se muestra la velocidad de propagación del sonido en aerogeles de distinta procedencia y en la figura 15 el módulo de Young de los mismos. Tanto la velocidad del sonido a través de un aerogel como su módulo de Young crecen con la densidad del material. Particularmente, el módulo de Young varía casi linealmente con ρ , lo que se debe a la propia estructura de los aerogeles.

5.4. Propiedades eléctricas

La absorción acústica y dieléctrica de un sólido no cristalino obedece, en general, a la ley de Arrhenius; el mecanismo responsable en ambos casos se debe a procesos semejantes de relajación. Estos fenómenos se producen por la presencia de «defectos» estructurales localizados, como el

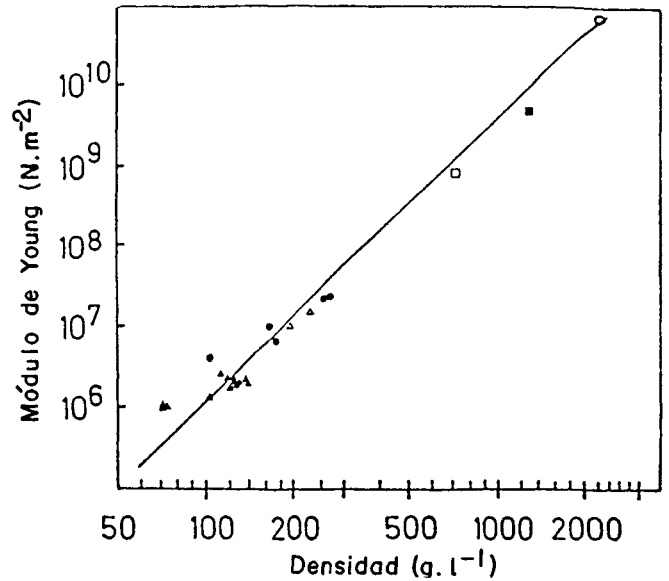


Fig. 15.—Módulo de Young de aerogeles de sílice de distinta procedencia (48).

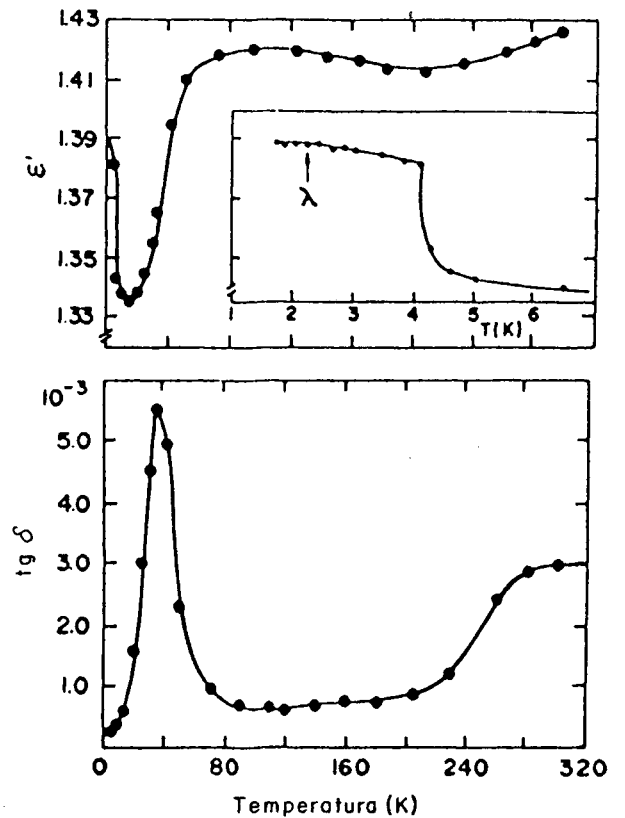


Fig. 16.—Valores de la constante dieléctrica y del factor de pérdidas dieléctricas de un aerogel de sílice en función de la temperatura (50).

movimiento longitudinal o transversal y la rotación de átomos o grupos de átomos.

La figura 16 recoge los valores de la constante dieléctrica ϵ' y del factor de pérdidas dieléctricas $\text{tg } \delta$ de un aerogel de sílice de $0,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ de densidad, en función de la temperatura. Para temperaturas menores de 120°K puede observarse que la constante dieléctrica es menor que la de la

sílice fundida ($\epsilon' \sim 3,8$) y que el valor de $\text{tg } \delta$ es algo mayor (para el vidrio de sílice es menor de 10^{-3}). Por comparación con los datos obtenidos para la sílice fundida Da Silva y col. (50) dedujeron que los aerogeles debían contener en su estructura más «defectos» estructurales que aquella aunque el comportamiento de éstos se pudiera ajustar en una amplia zona de la curva a una ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau^0 e^{-U/KT} \quad [10]$$

en que τ es el tiempo de relajación, con $U=20,2$ meV y $\tau^0=2,3 \cdot 10^{-8}$ s para el aerogel, mientras que para la sílice fundida $U=49$ meV y $\tau^0=10^{-13}$ s.

5.5. Propiedades ópticas

Los aerogeles son materiales transparentes ya que el tamaño de las unidades estructurales que los constituyen es mucho menor que la longitud de onda de la luz. Aunque los aerogeles son transparentes, en el sentido de que los objetos pueden verse claramente a través de ellos y a distancias de varios centímetros, dichos materiales muestran una dispersión residual de la luz. Las longitudes de onda más cortas del espectro visible se dispersan a través de los aerogeles con mayor intensidad que las longitudes de onda más largas. Esta dispersión provoca un ligero enrojecimiento de la luz transmitida por los aerogeles y, por otro lado, un cierto aspecto azul pálido de la mayoría de las piezas de aerogeles (51, 52).

La reflexión especular de estos materiales es coherente con las propiedades de la sílice pura para las mayores longitudes de onda del espectro visible. La transmisión decrece hacia el extremo azul del espectro y tiene una gran dependencia de la longitud de onda, como corresponde a una dispersión Rayleigh. La transmisión en el ultravioleta viene limitada por el borde de absorción situado a 200 nm. Como se puede esperar de materiales poco densos, la reflectancia y el índice de refracción de los aerogeles es bajo (1,02-1,05). El índice de refracción varía directamente con la densidad media del material aunque también depende (51) del volumen molar y de la polarizabilidad.

Los fenómenos de dispersión de luz en muestras de aerogeles de sílice se han estudiado mediante observaciones visuales con luz blanca y luz LASER y a partir de medidas de nefelometría angular. La luz blanca dispersada por los aerogeles es, en general, azulada y la luz transmitida es tanto más rojiza cuanto mayor es el espesor de la muestra. Cuando se emplea una luz LASER, se pueden observar zonas de intensidad variable de dispersión en el camino de la radiación a través del aerogel. La luz dispersada parece una cuerda con nudos regularmente espaciados. La figura 17 representa esquemáticamente la apariencia de la luz dispersada a través de un aerogel. El rayo dispersado es la línea discontinua cuyos trazos representan las áreas brillantes. La explicación más simple de este defecto es que la variación de dispersión se debe a zonas no homogéneas del material, pero el hecho de que los nudos brillantes se muevan al cambiar la orientación de la muestra ha llevado a buscar otras explicaciones. La dispersión de la luz que se produce en un medio formado por partículas muy pequeñas (dispersión Rayleigh) tiene un mínimo de intensidad para un ángulo de 90° , en que está fuertemente polarizada.

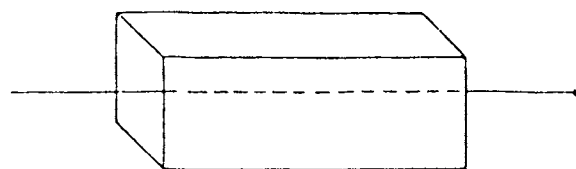


Fig. 17.—Esquema de la luz dispersada a través de un aerogel (51).

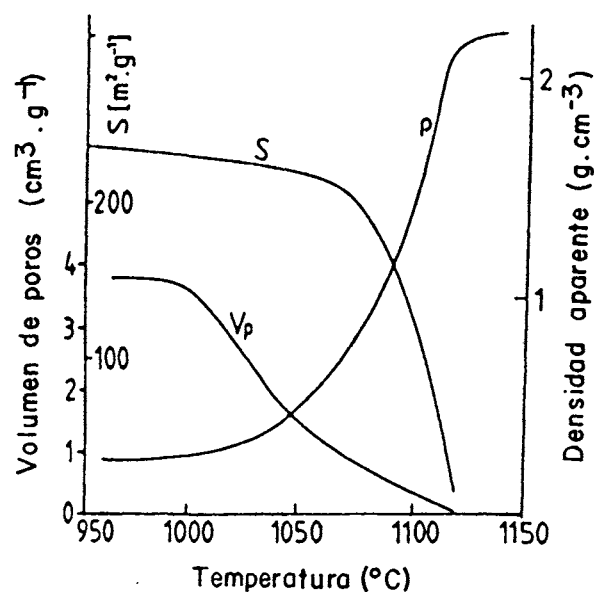


Fig. 18.—Evolución de la densidad, superficie específica y volumen de poros de un aerogel de sílice durante la sinterización (53).

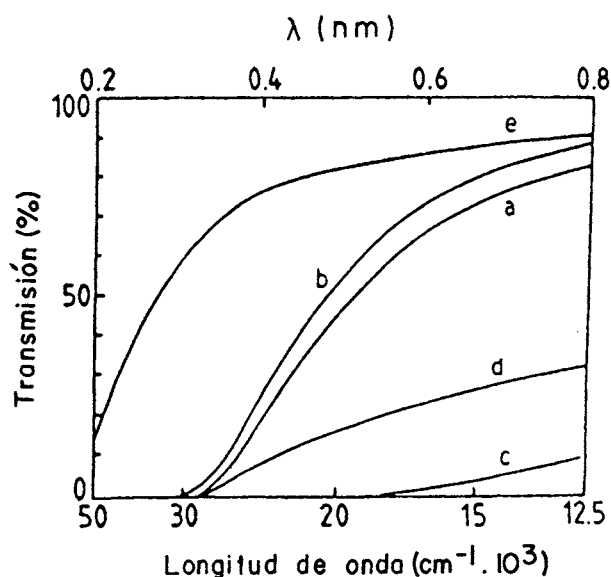


Fig. 19.—Evolución de la transmisión óptica de un aerogel de sílice tratado a distintas temperaturas. a) gel sin tratar, b) tratado a 500°C ; c) tratado a 1.050°C ; d) tratado a 1.130°C , y e) tratado a 1.150°C (53).

Para comprender la dispersión que se produce en los aerogeles hay que tener en cuenta que la luz LASER que se emplea es monocromática y está previamente polarizada. Si el material posee una birrefringencia inducida, la luz polarizada inicialmente se desdoblará en dos componentes, una pa-

ralela y otra perpendicular al eje de propagación. Ambas componentes se propagan a velocidades distintas, dando lugar a un desdoblamiento de las fases de las ondas. En las zonas en que la luz está polarizada circularmente, la luz dispersada no depende del ángulo que forma el rayo con la dirección de propagación. Pero si la luz está linealmente polarizada, la luz dispersada disminuye casi a cero en la dirección del vector eléctrico.

5.6. Comportamiento frente a la sinterización y la cristalización

Los aerogeles poseen una tendencia muy acusada a la sinterización debido a su gran superficie específica. La figura 18 muestra la evolución de la densidad, la superficie específica y el volumen de poros durante la sinterización. También es posible encontrar algunas modificaciones en el espectro de transmisión de aquellos aerogeles que se han tratado térmicamente. En la figura 19 puede apreciarse este efecto para una muestra de sílice preparada con un 60% en volumen de TMOS y tratada a distintas temperaturas. Después de un ligero aumento de la transmisión el material se vuelve opaco para después aclararse hasta aparecer translúcido. Esto se debe al colapso de la textura porosa del aerogel que evoluciona a la de un vidrio homogéneo.

Durante el secado hiper crítico se produce una reesterificación parcial de los grupos OH, tanto internos como superficiales, que da lugar a la presencia de grupos orgánicos localizados en las partículas del aerogel haciéndolo, por lo tanto, hidrófobo. Por otro lado, un aerogel contiene aproximadamente de 3.000 a 5.000 ppm de grupos OH que provocan un efecto de esponjamiento si el vidrio obtenido por densificación del gel se vuelve a calentar. El modo de evitar este inconveniente consiste en eliminar completamente el agua mediante un tratamiento de cloración con CCl_4 a 500°C durante unas 2 h. (53). La transformación aerogel-vidrio se lleva a cabo en dos etapas y de un modo similar a como transcurre en otros geles (54-56): a temperaturas menores de 500°C el mecanismo de densificación obedece a un modelo de difusión y a temperaturas mayores ($1.000-1.100^\circ\text{C}$) se produce una sinterización por flujo viscoso. En el intervalo de temperaturas intermedio los dos mecanismos tienen lugar simultáneamente.

Los fenómenos de cristalización de los aerogeles compiten con la sinterización de los mismos. La gran superficie específica que poseen los aerogeles los hace muy vulnerables a la contaminación superficial, de modo que la presencia de trazas de iones Na^+ , por ejemplo, induce a la cristalización en geles de sílice. De hecho, es más difícil densificar geles sin cristalizar que contienen alcalinos que geles en cuya composición haya varios óxidos formadores de red (53, 56).

Varios autores han estudiado sistemáticamente la influencia de los iones alcalinos y su incorporación a los geles de sílice (55-58), y han concluido que la temperatura a la que se inicia la cristalización depende del contenido de alcalinos. También se ha demostrado (57) que los aerogeles que contienen alcalinos densifican a temperaturas mayores debido a que se prepararon en condiciones más básicas, lo cual determina un aumento en la temperatura de densificación.

6. APLICACIONES DE LOS AEROGEL

Los aerogeles son materiales sumamente útiles desde su uso como insecticidas hasta su aplicación en sistemas sofisticados de alta energía.

6.1. Contadores Cerenkov

Ya que los aerogeles de sílice se pueden obtener en forma de losa translúcida e incluso transparente, pueden utilizarse como radiadores Cerenkov. Los contadores Cerenkov se usan frecuentemente en física de alta energía y en astrofísica nuclear para identificar la carga de las partículas de alta energía y para medir su velocidad. Únicamente se puede obtener una buena resolución de la velocidad cuando el radiador trabaja cerca del «umbral Cerenkov» que depende directamente del índice de refracción del radiador. Los aerogeles de sílice permiten cubrir un intervalo de índices de refracción comprendido entre 1,01 y 1,20, intermedio entre los índices de refracción de los líquidos y de los gases, abriendo un nuevo camino para el desarrollo de contadores Cerenkov en estado sólido (59). En 1973, los grupos de investigadores de astrofísica de los rayos cósmicos de Saclay y Lyngby fueron seleccionados por la NASA para producir un contador Cerenkov de excelentes propiedades. La figura 20 muestra la configuración de los contadores Cerenkov usados para la determinación del momento del núcleo relativo de los rayos cósmicos en el Observatorio Astronómico de Alta Energía (60).

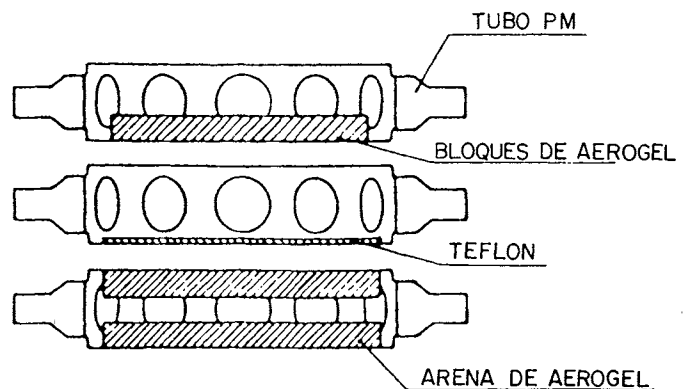


Fig. 20.—Configuración de los contadores Cerenkov usados en el Observatorio Astronómico de Alta Energía (60).

6.2. Material acústico

Debido a la pequeña velocidad de propagación del sonido en los aerogeles ($100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, sus aplicaciones como material acústico, fundamentalmente los de sílice, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Líneas de retardo acústico de libre dispersión con longitud de trayectoria de 10 cm y retardos de casi 1 ms.
- Sistemas de aislamiento de sonido resistentes a la temperatura con frecuencias de resonancia muy bajas y, por lo tanto, atenuación efectiva del sonido por encima de la resonancia (por ejemplo, en el intervalo del audible).

- Capas de antirreflexión acústica de un cuarto de longitud de onda para materiales piezoactivos y de emisión sonora de calidad.

6.3. Aisladores térmicos

La transparencia de los aerogeles junto con su baja conductividad térmica hacen de estos materiales auténticas promesas para el aislamiento térmico.

La figura 21 presenta los esquemas de la transmisión del calor en paredes con aislamientos opaco y transparente. Los efectos de un aislamiento transparente son, sin duda, mucho más rentables que los de los aislamientos opacos. En paredes cubiertas con aislamientos opacos sólo una pequeña parte de la energía solar absorbida por la superficie exterior puede transmitirse al interior, incluso en el caso de temperaturas altas. Sin embargo, la mayoría de la energía absorbida detrás de una capa aislante transparente se emplea en calentar la pared. En este caso, no sólo es posible el paso de calor desde fuera hacia adentro, sino que, debido a la capacidad de almacenamiento de la pared, ésta se puede utilizar durante varias horas sin aislamiento (61).

los bajos niveles de radiación del invierno, de forma que se regule de un modo adecuado la energía térmica global.

Los aerogeles son unos aislantes prometedores tanto en el caso de translúcidos como en el de transparentes. Las propiedades de aislamiento de los aerogeles superan con creces las de otros aislantes y también presentan alta resistencia a la temperatura y a la inflamabilidad, lo cual es muy importante en los edificios. En el futuro la competitividad de los aerogeles como aislantes dependerá, fundamentalmente, del coste de su producción.

6.5. Propulsores sólidos de cohetes

Para algunos motores de determinadas máquinas es conveniente el uso de un propulsor sólido en vez de líquido. El gran volumen de poros de los aerogeles permite disponer de materiales en los que un pequeño porcentaje de peso de esos sólidos viene acompañado de un gran volumen de líquido. Además, los aerogeles pueden comportarse en sistemas líquidos como sustancias viscosas y tixotrópicas (59). Las propiedades gelificantes de los aerogeles de sílice v de

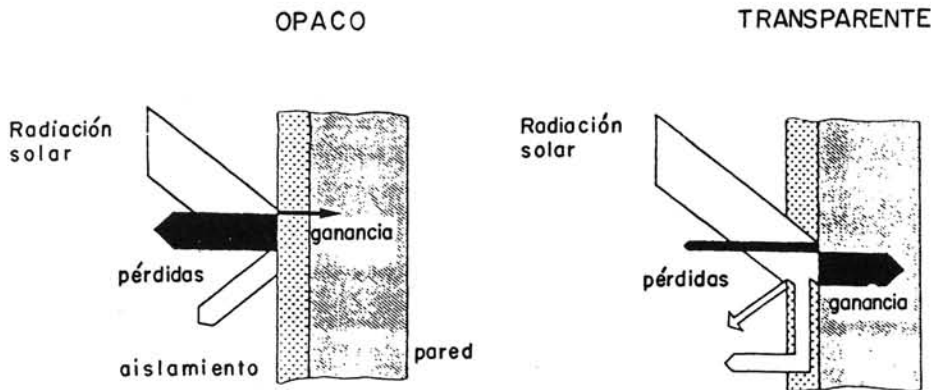


Fig. 21.—Esquemas de la transmisión del calor en paredes con aislamientos opaco y transparente (61).

6.4. Componentes pasivos para uso de energía solar

Un componente pasivo en el uso de la energía solar es toda parte o elemento integrado en la estructura de un edificio en el que la radiación solar se usa para su calefacción durante la estación invernal.

Las cuatro partes fundamentales de un componente pasivo son: absorbente, elemento de almacenaje, sistema de control y aislamiento translúcido (fig. 22) (62). El absorbente debe captar tanta radiación como sea posible y debe tener una superficie oscura de naturaleza espectral selectiva como poseen los materiales usados en los colectores solares. Este absorbente está protegido por fuera por un aislante translúcido que debe tener, por un lado, gran transparencia a la radiación solar y, por otro, gran resistencia a la transferencia térmica. Normalmente se emplea un vidrio de ventana como aislante transparente. El material para el almacenamiento de calor puede ser la propia pared del edificio o bien sus suelos. Por último, el sistema de control debe tener presente los sobrecalentamientos que se producen en verano y

alúmina se han usado para gelificar ácido nítrico rojo fumante como oxidante y dimetilhidracina asimétrica como combustible. La capacidad de gelificar esas sustancias se debe a su

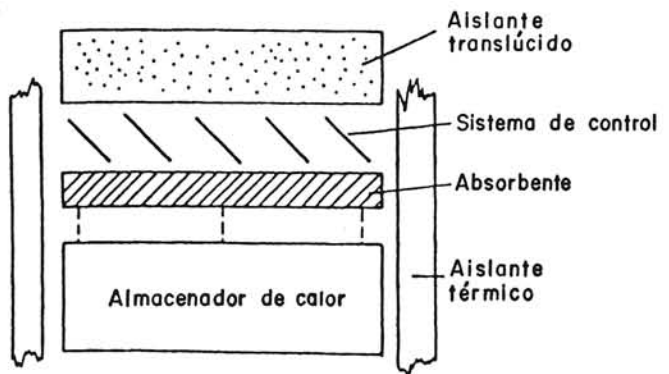


Fig. 22.—Representación de un componente pasivo para el uso de energía solar (22).

volumen de macroporos independiente de su superficie específica.

6.6. Catalizadores

La capacidad de los aerogeles como catalizadores es mucho mayor que la de los catalizadores convencionales debido a su selectividad en determinadas reacciones catalíticas. Incluso se han encontrado algunas reacciones en las que los aerogeles actúan como catalizadores, mientras los convencionales muestran mucha menos actividad o se desactivan más rápidamente. Algunos ejemplos son los siguientes (59):

- Los aerogeles de TiO_2 (anatasa) catalizan la oxidación parcial a temperatura ambiente y bajo radiación ultravioleta de parafinas, olefinas y alcoholes, acetonas y aldehídos.
- Los aerogeles de $\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ actúan en la dealquilación de etilbenceno a benceno.
- Los aerogeles de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalizan con 100% de selectividad la hidrogenación parcial del acetileno a etileno y la del ciclopentadieno a ciclopentano.
- Los aerogeles de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalizan la oxidación parcial de olefinas y parafinas y la conversión del NO de las olefinas, parafinas y compuestos alquilaromáticos a nitrilos.
- Los aerogeles de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ actúan como catalizadores en la síntesis de Fischer-Tropsch (hidrogenación del monóxido de carbono sobre un catalizador de hierro reducido para obtener una gama de hidrocarburos, incluida la gasolina y el aceite diesel).

6.7. Insecticidas

Los polvos químicamente inertes y de partículas de pequeño tamaño y gran superficie específica pueden eliminar insectos y otros artrópodos terrestres por adsorción y succión de la capa de lípidos protectores del epicutículo, provocando su muerte, ya que el insecto pierde rápidamente sus fluidos vitales. Se ha demostrado (59) que un aerogel de sílice es más efectivo que el clásico DDT con las termitas. Es interesante resaltar que esta actividad física (no química) de los aerogeles como insecticidas es más beneficiosa, desde el punto de vista ecológico, que la acción de los insecticidas químicos.

6.8. Vidrios

Por último, pero no por ello menos importante, los aerogeles son el punto de partida en la síntesis de muchos vidrios. La polémica sobre si los aerogeles son productos finales o de partida, ya ha sido ampliamente discutida (53) y el mundo vidriero contempla el desarrollo de la producción de aerogeles con grandes expectativas, confiando a su futuro la resolución de muchos problemas. Sólo la obtención de geles mediante un secado hipercrítico puede permitir disponer de vidrios de gran pureza y homogeneidad con composiciones difíciles de preparar por fusión convencional y, además, en forma monolítica.

7. BIBLIOGRAFIA

1. KLEIN, L. C.: Sol-gel glass technology. *A Review Glass Ind.*, 62 (1981) 14-17.
2. MUKHERJEE, S. P.: Sol-gel processes in glass science and technology. *J. non-Cryst. Solids.*, 42 (1980) 447-488.
3. MUKHERJEE, S. P., ZARZYCKI, J. y TRAVERSE, J. P.: A comparative study of «gels» and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses. *J. Mater. Sci.*, 11 (1976), 341-355.
4. PHALIPPOU, J., PRASSAS, M. y ZARZYCKI, J.: Etude comparative des hydrogels organometalliques en vue d'obtenir des verres. *Verres Refract.*, 35 (1981) 975-982.
5. SCHERER, G. W.: Glasses and ceramics from colloids. *J. Non-Cryst. Solids.*, 73 (1985) 661-667.
6. RABINOVICH, E. M., JHONSON, D. W., Jr., MACCHESNEY, J. B. y VOGEL, E. M.: Preparation of high-silica glasses from colloidal gels: I. Preparation for sintering and properties of sintered glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 683-688.
7. JOHNSON, D. W., Jr., RABINOVICH, E. M., MACCHESNEY, J. B. y VOGEL, E. M.: Preparation of high-silica glasses from colloidal gels: II. Sintering. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 688-693.
8. WOOD, D. L., RABINOVICH, E. M., JOHNSON, D. W., Jr., MACCHESNEY, J. B. y VOGEL, E. M.: Preparation of high-silica glasses from colloidal gels: III. Infrared spectrophotometric studies. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 693-699.
9. RABINOVICH, E. M., MACCHESNEY, J. B., JOHNSON, D. W., Jr., SIMPSON, J. R., MEAGHER, B. W., DIMARCELLO, F. W., WOOD, D. L. y SIGETY, E. A.: Sol-gel preparation of transparent silica-glass. *J. Non-Cryst. Solids.*, 63 (1984) 155-161.
10. SAKKA, S. y KAMIYA, K.: Glasses from metal alcohols. *J. Non-Cryst. Solids.*, 42 (1980) 403-422.
11. DISLICH, H.: Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application. *J. Non-Cryst. Solids.*, 57 (1983) 371-388.
12. YOLDAS, B. E.: Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J. Mater. Sci.*, 12 (1977) 1203-1208.
13. YOLDAS, B. E.: Monolithic glass formation by chemical polymerization. *J. Mater. Sci.*, 14 (1979) 1843-1849.
14. VILLEGAS, M. A. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 26 (1987) 99-108.
15. KISTLER, S. S.: Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 127 (1931), 741.
16. HISTLER, S. S.: Coherent expanded aerogels. *J. Phys. Chem.*, 36 (1932) 52-64.
17. NICOLAON, G. A. y TEICHNER, S. J.: Sur une nouvelle méthode de préparation de xérogels et d'aérogels de silice et leurs propriétés texturales. *Bull. Soc. Chim. France*, 5 (1968) 1900-1906.
18. NICOLAON, G. A. y TEICHNER, S. J.: Préparation des aérogels de silice a partir d'orthosilicate de méthyle en

- milieu alcoolique et leurs propriétés. *Bull. Soc. Chim. France*, 5 (1968) 1906-1911.
19. *Aerogels*. Proc. 1st. Int. Symp. (Würzburg, 1985). Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1986).
 20. WOIGNIER, T., PHALIPPOU, J. y ZARZYCKI, J.: Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. *J. Non-Cryst. Solids.*, 63 (1984) 117-130.
 21. WOIGNIER, T. y PAHLIPPOU, J.: Glasses from aerogels. Proc. 1st Int. Workshop non-cryst. solids. (San Feliú, 1986). Ed. M. D. Baró y N. Clavaguera (World Scientific, Philadelphia, 1986), págs. 415-421.
 22. VESTEGHEM, H., DI GIAMPAOLO, A. R. y DAUGER, A.: Low-temperature cordierite glass from autoclave-prepared gel. *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (1987) 1187-1189.
 23. RAMAHAN, M. N., DE JONGHE, L. C., SHINDE, S. L. y TEWARI, P. H.: Sintering and microstructure of mullite aerogels. *J. Amer. Ceram. Soc. Comm.*, 71 (1988) c338-c341.
 24. BOUAZIZ, J., BOURRET, D., SEMPÉRÉ, R. y RÉGNIER, J.: Faraday effect of sol-gel derived glasses. *J. Non-Cryst. Solids.*, 82 (1986) 183-189.
 25. ZARZYCKI, J.: Ustrastructure processing of ceramics, glasses and composites. Ed. L. L. Hench y D. R. Ulrich (J. Wiley and Sons., New York, 1984), págs. 27-42.
 26. TEWARI, P. H., HUNT, A. J. y LOFFTUS, K. D.: *Advances in production of transparent silica aerogels for window glazings. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 31-37.
 27. BRINKER, C. J., WARD, K. J., KEEFER, K. D., HOLUPKA, E., BRAY, P. J. Y PEARSON, R. K.: Synthesis and structure of borate based aerogels. *Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 57-67.
 28. TEWARI, P. H., HUNT, A. J., LIEBER, J. G. y LOFFTUS, K.: Microstructural properties of transparent silica aerogels. *Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 142-147.
 29. FRICKE, J.: Aerogels-Highly tenuous solids with fascinating properties. *J. Non-Cryst. Solids.*, 100 (1988) 169-173.
 30. MULDER, C. A. M. y VAN LIEROP, J. G.: Preparation, densification and characterization of autoclave dried SiO_2 gels. *Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 68-75.
 31. VAN LIEROP, G. J., HUIZING, A., MEERMAN, W. C. P. M. y MULDER, C. A. M.: Preparation of dried monolithic SiO_2 gel bodies by an autoclave process. *J. Non-Cryst. Solids.*, 82 (1986) 265-270.
 32. ZARZYCKI, J.: Fractal properties of gels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 173-184.
 33. PFEIFER, P. y AVNIR, D.: Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 3558-3565.
 34. DOS SANTOS, D. I., AEGERTER, M. A., CRAIEVICH, A. F., LOURS, T. y ZARZYCKI, J.: Structural studies of fractal silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 1143-1150.
 35. BOUKENTER, A., CHAMPAGNON, B., DUMAS, J., DUVAL, E., QUINSON, J. F. y SERUGHETTI, J.: Raman observation of fractons in silica-aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 1189-1196.
 36. COURTENS, E., PELOUS, J., PHALIPPOU, J., VACHER, R. y WOIGNIER, T.: Acoustic dispersion in silica aerogels observed by Brillouin scattering: evidence for phonon-fracton crossover. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 1175-1180.
 37. FRICKE, J. y REICHNAUER, G.: Structural investigation of SiO_2 -aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 1135-1142.
 38. YAMANE, M., ASO, S., OKANO, S. y SAKAIKO, T.: Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. *J. Mater. Sci.*, 14 (1979) 607-611.
 39. SCHMIDT, H., SCHOLZE, H. y KAISER, A.: Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *J. Non-Cryst. Solids.*, 63 (1984) 1-11.
 40. SAKKA, S. y KAMIYA, K.: Sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxide in relation to the formation of glass fiber and films. *J. Non-Cryst. Solids.*, 48 (1982) 31-46.
 41. PUYANÉ, R., JAMES, P. F. y RAWSON, H.: Preparation of silica and soda-silica glasses by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids.*, 41 (1980) 105-115.
 42. NOGAMI, M. y MORIYA, Y.: Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution. *J. Non-Cryst. Solids.*, 37 (1980) 191-201.
 43. BRINKER, C. J., KEEFER, K. D., SCHAEFFER, D. W. y ASHLEY, C. S.: Sol-gel transition in simple silicates. *J. Non-Cryst. Solids.*, 48 (1982) 47-64.
 44. BRINKER, C. J., KEEFER, K. D., SCHAEFFER, D. W., ASSINK, R. A., KAY, B. D. y ASHLEY, C. S.: Sol-gel transition in simple silicates. II. *J. Non-Cryst. Solids.*, 63 (1984) 45-59.
 45. ASSINK, R. A. y KAY, B. D.: 1h NMR studies of the sol-gel transition. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32 (1984), 301-306.
 46. WALLACE, S. y HENCH, L. L.: The processing and characterization of DCCA modified gel-derived silica. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32 (1984) 47-52.
 47. KISTLER, S. S.: The calculation of the surface area of microporous solids from measurement of heat conductivity. *J. Phys. Chem.*, 46 (1942) 19-31.
 48. GRONAUER, M., KADUR, A. y FRICKE, J.: *Mechanical and acoustic properties of silica aerogels. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 167-173.
 49. WOIGNIER, T. y PHALIPPOU, J.: Mechanical strength of silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 100 (1988) 404-408.
 50. DA SILVA, A. A., DOS SANTOS, D. I. y AEGERTER, M. A.: Dielectric response of silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 95 y 96 (1987) 1159-1166.
 51. HUNT, A. J.: *Light scattering studies of silica aerogels. Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*. Ed. L. L. Hench y D. R. Ulrich (J. Wiley and Sons, New York, 1984), págs. 549-557.
 52. HUNT, A. J. y BERDAHL, P.: Structure data from light scattering studies of aerogel. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 32 (1984) 275-280.

53. ZARZYCKI, J. y WOIGNIER, T.: *Aerogels: Precursors or end materials? Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 42-48.
54. VILLEGAS, M. A. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Characterization of $\text{Be}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses prepared via sol-gel. *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2464-2478.
55. VILLEGAS, M. A. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Hydrolytic resistance of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gels prepared by sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids.*, 100 (1988) 453-460.
56. VILLEGAS, M. A. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Thermal evolution and densification of $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ gels. *J. Mater. Sci.* (aceptado, en prensa).
57. CONSHAN, Z., PHALIPPOU, J. y ZARZYCKI, J.: Influence of trace alkali ions on the crystallization behaviour of silica gels. *J. Non-Cryst. Solids.*, 82 (1986) 321-328.
58. VILLEGAS, M. A. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: *Alkaline silicate glasses prepared via sol-gel*. Proc. 1st Int. Workshop non-cryst. solids (San Feliú, 1986). Ed. M. D. Baró y N. Clavaguera (World Scientific, Philadelphia, 1986), págs. 433-440.
59. TEICHNER, S. J.: *Aerogels of Inorganic oxides. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), pág. 22-30.
60. KOCH-MIRAMOND, L.: *Silica aerogel and space astrophysics. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 188-192.
61. SCHREIBER, E., BOY, E. y BERSTCH, K.: *Aerogel as a transparent thermal insulation material. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 133-139.
62. GOETZBERGER, A. y WITTNER, V.: *Translucent insulation for passive solar energy utilization in buildings. Aerogels*. Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlín, 1985), págs. 84-93.

NUEVOS PRODUCTOS Y TECNOLOGIAS DE ESMALTES Y PIGMENTOS CERAMICOS. SU FABRICACION Y UTILIZACION

Castellón de la Plana, 21-22 de marzo de 1991

ORGANIZADO POR:

- Las Secciones de Cerámica Blanca y Esmaltes sobre Metal de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

LUGAR DE CELEBRACION:

- Colegio Universitario de Castellón.

INFORMACION:

- Secretaría General de la S.E.C.V.
Tels.: (91) 542 17 70 - 871 18 00

PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

| | <i>PRECIO (sin IVA)</i> | |
|--|-------------------------|------------------|
| | <i>Socios</i> | <i>No socios</i> |
| I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961) | 1.000 | 1.500 |
| II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963) | 1.000 | 1.500 |
| III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1965) | 1.000 | 1.500 |
| IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967) | 1.000 | 1.500 |
| XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968) | 3.000 | 4.000 |
| Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973) | 1.500 | 2.000 |
| Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 28-30 mayo 1973). AGOTADO | — | — |
| El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros | 1.500 | 2.000 |
| Refractarios en colada continua (Madrid, 1974). AGOTADO | — | — |
| Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo 1976) | 1.000 | 1.500 |
| Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO | — | — |
| Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977). AGOTADO | — | — |
| Refractarios para incineradores industriales y tratamiento de residuos urbanos (XXI Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 19-20 octubre 1978). AGOTADO | — | — |
| Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978) | 1.500 | 2.000 |
| Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO | — | — |
| Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979) . | 1.500 | 2.500 |
| Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980) | 2.000 | 3.000 |
| Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981) | 2.000 | 3.000 |
| Separación de fases en vidrios. El sistema Na ₂ O.B ₂ O ₃ .SiO ₂ (Madrid, 1982). J. M ^a Rincón y A. Durán | 2.000 | 2.500 |
| I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11 junio 1982) (Madrid, 1983) | 4.500 | 6.000 |
| Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984) | 2.000 | 2.500 |
| Tablas cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO | — | — |
| Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) | 4.500 | 6.000 |
| Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984) (Madrid, 1985) | 4.500 | 6.000 |
| Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M ^a C. Guillem Villar (Valencia, 1987) | 5.000 | 6.000 |
| Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M ^a González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987) | 5.800 | 6.500 |
| Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987) | 6.000 | 7.000 |
| Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. M ^a Rincón) (Mérida, 1988) . | 2.000 | 3.000 |
| Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (en microficha) (Madrid, 1987) | 1.500 | 2.000 |
| Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España '89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990) | 5.000 | 5.800 |

Los pedidos pueden dirigirse a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**
Ctra. de Valencia, km 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

Los envíos se realizarán por transporte urgente a PORTES DEBIDOS

SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos
- Traducciones de artículos
- Perfiles bibliográficos
- Revisiones monográficas