



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FINAL DE TESIS DE MÁSTER

**Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales Avanzados**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE  
AEROGELLES BIOBASADOS**



**Informe y anexos**

**Autora:** AGHBALOU Samia  
**Director:** Tobias Abt  
**Co-Director:** Miguel Sánchez Soto  
**Convocatoria:** Febrero 2023



## RESUM

Avui dia, és essencial tenir en compte l'impacte mediambiental a l'hora d'escollir els materials, per això cal trobar alternatives ecològiques a les escumes derivades del petroli. En aquest estudi es van sintetitzar aerogels de base biològica mitjançant liofilització a partir del biopolímer alginat d'amoni. Es va decidir elaborar un aerogel híbrid afegint argila i additius naturals, montmorillonita i àcid tànnic respectivament. Aquests van millorar les propietats tèrmiques i de resistència al foc, així com les propietats mecàniques del material. Per optimitzar encara més les propietats mecàniques, en aquest projecte es va decidir, d'una banda, afegir glutaraldehyd (GTA) com a agent reticulant i, de l'altra, estudiar els aerogels en diferents orientacions estructurals (radial o longitudinal/unidireccional) controlades durant el procés de congelació del gel. Un cop creats els diferents aerogels, es van caracteritzar mitjançant diferents tècniques, com l'assaig de compressió, con calorimètric, picnòmetre, anàlisi microscòpic SEM, espectroscòpia infraroja FTIR, anàlisi termogravimètrica TGA. Es va observar que els aerogels unidireccionals presentaven propietats mecàniques superiors (3,8 vegades superiors) a les de treballs anteriors amb aerogels radials, a causa de la seva orientació longitudinal a la direcció d'aplicació de les forces durant l'assaig. També es va observar que una reticulació in-situ mostrava un augment de 13 vegades en comparació amb les mostres sense reticulació, fet que va portar a la conclusió de l'eficiència i l'alt grau de reticulació resultat d'una reticulació homogènia a tot el volum de l'aerogel. No obstant això, l'addició de molècules orgàniques de GTA va induir una inflamabilitat més gran dels aerogels, amb l'aparició de flames durant els 10 primers segons de la combustió i amb un pic d'alliberament de calor de 67,4 kW/m<sup>2</sup>, tres vegades més gran per a l'aerogel reticulat in-situ, en comparació amb l'aerogel sense reticulació, per al qual no es va desenvolupar cap flama durant la prova.

## RESUMEN

Hoy en día, es esencial tener en cuenta el impacto medioambiental a la hora de elegir los materiales, por lo que es necesario encontrar alternativas ecológicas a las espumas derivadas del petróleo. En este estudio se sintetizaron aerogeles de base biológica mediante liofilización a partir del biopolímero alginato de amonio. Se decidió elaborar un aerogel híbrido añadiendo arcilla y aditivos naturales, montmorillonita y ácido tánico respectivamente. Estos mejoraron las propiedades térmicas y de resistencia al fuego, así como las propiedades mecánicas del material. Para optimizar aún más las propiedades mecánicas, en este proyecto se decidió, por un lado, añadir glutaraldehído (GTA) como agente reticulante y, por otro, estudiar los aerogeles en diferentes orientaciones estructurales (radial o longitudinal/unidireccional) controladas durante el proceso de congelación del gel. Una vez creados los diferentes aerogeles, se caracterizaron mediante diferentes técnicas, como ensayo de compresión, como calorimétrico, picnómetro, análisis microscópico SEM, espectroscopia infrarroja FTIR, análisis termogravimétrico TGA. Se observó que los aerogeles unidireccionales presentaban propiedades mecánicas superiores (3,8 veces superiores) a las de trabajos anteriores con aerogeles radiales, debido a su orientación longitudinal a la dirección de aplicación de las fuerzas durante el ensayo. También se observó que una reticulación in-situ mostraba un aumento de 13 veces en comparación con las muestras sin reticulación, lo que llevó a la conclusión de la eficiencia y el alto grado de reticulación resultado de una reticulación homogénea en todo el volumen del aerogel. Sin embargo, la adición de moléculas orgánicas de GTA indujo una mayor inflamabilidad de los aerogeles, con la aparición de llamas durante los 10 primeros segundos de la combustión y con un pico de liberación de calor de  $67,4 \text{ kW/m}^2$ , tres veces mayor para el aerogel reticulado in-situ, en comparación con el aerogel sin reticulación para el que no se desarrolló ninguna llama durante la prueba.

## RESUME

Aujourd'hui, il est essentiel de prendre en compte l'impact environnemental lors du choix des matériaux, et c'est pourquoi il est nécessaire de trouver des alternatives écologiques aux mousses à base de pétrole. Dans cette étude, des aérogels biosourcés ont été synthétisés par lyophilisation à partir du biopolymère alginat d'ammonium. Il a été décidé ensuite de créer un aérogel hybride en ajoutant de l'argile et des additifs d'origines naturelles, respectivement, la montmorillonite et l'acide tannique. Ces derniers ont permis d'améliorer autant les propriétés thermiques et de résistance au feu que les propriétés mécaniques du matériau. Pour optimiser davantage les propriétés mécaniques, il a été décidé dans ce projet, d'une part, d'ajouter le glutaraldéhyde (GTA) comme un agent de réticulation, et d'autre part d'étudier les aérogels selon différentes orientations structurales (radiale ou longitudinale/unidirectionnelle) contrôlées lors du processus de congélation du gel. Une fois les différents aérogels créés, ils ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques, tels que l'essai de compression, le cône calorimétrique, le pycnomètre, l'analyse microscopique MEB, la spectroscopie infrarouge FTIR, l'analyse thermogravimétrique TGA. Il a été observé que les aérogels à structure unidirectionnelle, présentaient des propriétés mécaniques supérieures (3.8 fois supérieures) par rapport aux travaux précédents réalisés avec des aérogels à structure radiale, du fait de leur orientation longitudinale à la direction d'application des forces lors du test. Il a également été observé qu'en termes de propriétés mécaniques, la méthode de réticulation in-situ a montré une augmentation 13 fois plus importante par rapport aux échantillons sans réticulation, ce qui a permis de conclure sur l'efficacité et le haut degré de réticulation suite à une réticulation homogène sur tout le volume de l'aérogel. Cependant, l'ajout de molécules organiques de GTA a induit à une inflammabilité plus importante des aérogels, avec l'apparition de flammes au cours des 10 premières secondes de la combustion et avec un pic de libération de chaleur de  $67,4 \text{ kW/m}^2$ , soit 3 fois plus élevé pour un aérogel réticulé in-situ, en comparaison avec un aérogel sans réticulation pour lequel aucune flamme ne s'est développée au cours du test.

## ABSTRACT

Today, it is essential to consider the environmental impact when choosing materials, and therefore it is necessary to find environmentally friendly alternatives to petroleum-based foams. In this study, biobased aerogels were synthesized by freeze-drying of ammonium alginate biopolymer. It was then decided to create a hybrid aerogel by adding clay and additives of natural origin, respectively, montmorillonite and tannic acid. These additives improved both the fire resistance and mechanical properties of the material. To further optimize the mechanical properties, it was decided in this project, on the one hand, to add glutaraldehyde (GTA) as a cross-linking agent, and on the other hand, to study the aerogels according to different structural orientations (radial or longitudinal/unidirectional) controlled during the gel freezing process. Once the different aerogels were created, they were characterized using different techniques, such as compression test, calorimetric cone, pycnometer, SEM microscopic analysis, FTIR infrared spectroscopy and TGA thermogravimetric analysis. It was observed that the aerogels with unidirectional structure presented superior mechanical properties (3.8 times higher) as compared to previous works carried out with aerogels with radial structure, due to their longitudinal orientation to the direction of application of the forces during the test. It was also observed that in terms of mechanical properties, the in-situ cross-linking method showed a 13-fold increase as compared to the samples without cross-linking, which demonstrated the effectiveness which led to conclude on the efficiency and high degree of cross-linking due to a homogeneous cross-linking on the whole volume of the aerogel. However, the addition of organic molecules of GTA induced a higher flammability of the aerogels, with the appearance of flames during the first 10 seconds of combustion and with a 3 times higher peak heat release for an in-situ cross-linked aerogel, as compared to an aerogel without cross-linking for which no flame developed during the test.

## AGRADECIMIENTOS

Con este trabajo de fin de máster concluyo mi noveno semestre de estudios de ingeniería en ciencia de los materiales. Quisiera dar las gracias especialmente a mi escuela EEIGM, no sólo por haberme permitido adquirir las nociones fundamentales de los materiales, sino también por las grandes oportunidades de los semestres en el extranjero, en la Luleå Tekniska Universit t (LTU) y en la Universidad Polit cnica de Cataluña (UPC). En efecto, esta formación me ha aportado mucho, tanto científicamente como personalmente, al permitirme desarrollar mis competencias ling sticas, mi apertura de espíritu y mi capacidad de adaptación.

Un agradecimiento especial a Tobias Abt, mi director de proyecto, por darme la oportunidad de realizar estas valiosas prácticas de investigación y permitirme así descubrir el trabajo en un laboratorio de investigación, y en este caso el mundo de los aerogeles. También me gustaría dar las gracias a Miguel Sánchez Soto, codirector de este proyecto, que me ayudó mucho a resolver los problemas encontrados durante este trabajo gracias a su enorme experiencia y conocimientos sobre aerogeles.

Me gustaría expresar mi más sincero reconocimiento a Lucía De La Cruz por toda la ayuda que me ha prestado a lo largo de este proyecto. De hecho, le estoy muy agradecida por todo el tiempo que me dedicó y por todos los conocimientos, tanto teóricos como prácticos que me proporcionó sobre aerogeles. Su simpatía y paciencia me motivaron mucho y este proyecto fue aún más interesante gracias a su presencia.

Me gustaría dar las gracias a la UPC; en particular a mis colegas del grupo de investigación CCP, David, Leandro y Noel, por su acogida entre ellos. También me gustaría dar las gracias a las otras estudiantes del TFM, Ad le ZIMNY y Julie CORCY, por su agradable compa a y ayuda.

Quiero dar las gracias, naturalmente, a mi familia, que siempre me ha apoyado y motivado en mis proyectos profesionales facilitándome los medios necesarios para estudiar en Francia y en el extranjero.

## GLOSARIO

### Abreviaciones

Ca <sup>2+</sup>	Ion calcio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
DI	(Agua) Desionizada
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTA	Análisis diferencial térmico ( <i>Differential Thermal Analysis</i> )
DTG	Derivada de la degradación térmica
EPS	Poliestireno expandido
FIGRA	Índice de tasa de crecimiento de incendios
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GTA	Glutaraldehído
HRR	Tasa de liberación de Calor ( <i>Heat Release Rate</i> )
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Hidronio
HCl	Ácido clorhídrico
I.U.P.A.C.	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
Mg	Magnesio
Mg <sup>2+</sup>	Ion de magnesio
MMT	Montmorillonita
Na <sup>+</sup>	Ion de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
O <sub>2</sub>	Oxígeno
-OH	Grupo hidroxilo
PBAT	Polibutileno de tereftalato adipato
P <sub>cr</sub>	Presión crítica
Pd	Paladio
PHA	Polihidroxialcanoato
PHRR	Tasa de liberación de calor máxima ( <i>Peak Heat Release Rate</i> )
PLA	Ácido poliláctico
PUR	Poliuretano termoplástico
Si	Silicio
TA	Acido tánico
T <sub>cr</sub>	Temperatura crítico
TTI	Tiempo hasta la ignición ( <i>Time to ignition</i> )
TTPHRR	Tiempo hasta la tasa máxima de liberación de calor
THR	Liberación total de calor
THR <sub>eff</sub>	Liberación de calor total efectiva

## Símbolos

$E$	Modulo de Young	[MPa]
$E_{\text{esp}}$	Modulo de Young específico	[MPa/g.cm <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	Deformación	[mm/mm]
$\sigma$	Límite de elasticidad	[MPa]
$\sigma_{\text{esp}}$	Límite de elasticidad específico	[MPa. g.cm <sup>3</sup> ]
$\Delta\rho(\%)$	Variación de la densidad	[%]
$\rho_{\text{ap}}$	Densidad aparente	[g.cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_{\text{esq}}$	Densidad esquelética	[g.cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_{\text{teo}}$	Porosidad teórica	[g.cm <sup>-3</sup> ]
%m	Porcentaje de masa	[%]
$d$	Diámetro	[m]
$M$	Masa relativa a la absorción de humedad	[g]
$M_w$	Masa molar	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$M \%$	Cantidad de agua absorbida	[%]
$T$	Temperatura	[°C]
$t$	Tiempo	[s]
$V(\%)$	Porosidad	[%]
$V$	Volumen solido poroso + todos los poros	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{\text{ha}}$	Volumen huecos accesibles	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{\text{hna}}$	Volumen huecos no accesibles	[cm <sup>3</sup> ]
$V_s$	Volumen solido poroso	[cm <sup>3</sup> ]
$W$	Masa relativa en las pruebas de picnómetro	[g]
$W_i$	Masa húmeda	[g]
$W_o$	Masa seca saliendo del horno	[g]
$T_{d5\%}$	Temperatura de descomposición inicial	[°C]
$T_{d_{\text{max}}}$	Temperatura máxima de degradación	[°C]
$dW/dT_{d_{\text{max}}}$	Tasa de degradación a $T_{d_{\text{max}}}$	[%/°C]

# ÍNDICE

<b>RESUM</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>7</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>8</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1. Prefacio</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2. Objetivos</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. Aerogeles</b> .....	<b>18</b>
2.1.1. Definiciones.....	18
2.1.2. Clasificación.....	19
2.1.3. Sol-Gel.....	20
2.1.4. Método de secado.....	21
<b>2.2. Aerogeles biodegradables</b> .....	<b>22</b>
2.2.1. Aerogeles de fuentes fósiles y biodegradables.....	23
2.2.2. Aerogeles biobasados y biodegradables.....	23
<b>2.3. Estructura y propiedades</b> .....	<b>24</b>
2.3.1. Propiedades y Aplicaciones.....	24
2.3.2. Aerogeles compuestos.....	25
2.3.3. Comportamiento al fuego.....	26
2.3.4. Agente de reticulación.....	27
<b>CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1. Materiales</b> .....	<b>29</b>
3.1.1. Alginato de amonio.....	29
3.1.2. Acido tánico.....	31
3.1.3. Arcilla.....	33
3.1.4. Glutaraldehído.....	35
<b>3.2. Métodos</b> .....	<b>37</b>
3.2.1. Preparación de aerogeles.....	37
3.2.2. Técnicas de caracterización.....	42
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1. Resultados y discusión</b> .....	<b>51</b>
4.1.1. Densidad y Porosidad.....	51
4.1.2. Morfología.....	52
4.1.3. FT-IR.....	55
4.1.4. Absorción de humedad.....	58
4.1.5. Cinética de absorción de humedad.....	59
4.1.6. Comportamiento mecánico: compresión.....	60
4.1.7. Estabilidad térmica.....	62
4.1.8. Comportamiento al fuego.....	64
<b>4.2. Análisis del impacto ambiental</b> .....	<b>66</b>

**CONCLUSIONES**..... **68**  
**ANÁLISIS ECONÓMICO**..... **70**  
**Bibliographie** ..... *Erreur ! Signet non défini.*

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de aerogeles según la apariencia, la composición y la microestructura .....	19
Figura 2: Clasificación de la composición de los aerogeles [4] .....	19
Figura 3: Diferente aspecto de los aerogeles a)Aerogeles monolitos; b)Esferas de aerogel; c)Película de aerogel; d)Sábanas de aerogel y e)Fibras de aerogel [6] .....	20
Figura 4 : Proceso Sol-Gel [8].....	21
Figura 5: Diagrama de fases: a) Secado al vacío y b) Secado en horno; c) Liofilización, y d) Secado supercrítico [10].....	22
Figura 6: Clasificación de los polimeros.....	23
Figura 7: Red tridimensional de un aerogel con su estructura molecular detallada [16] .....	24
Figura 8: Clasificación de los materiales compuestos [19].....	25
Figura 9: Triangulo del fuego [22] .....	26
Figura 10: Representación esquemática de la reticulación del alginato con calcio para formar caja de huevo .....	28
Figura 11: Reticulación mediante a) enlace de hidrógeno, b) moléculas iónicas, c) coacervación compleja, d) entrelazamiento físico, e) enlace covalente mediante reactivos químicos de reticulación, f) modificación quimioenzimática, g) radiación [27] .....	28
Figura 12 : Algas Ascophylum Nodosum [30] .....	29
Figura 13 : Algas Macrocystis Pyrifera [31] .....	29
Figura 14 : Estructura del Alginato (G=guluronic acid, M=mannuronic acid) [33].....	30
Figura 15: Ejemplo de una alternancia aleatoria de bloques [35] .....	30
Figura 16: Representación de los puentes de hidrógenos entre H <sub>2</sub> O y los grupos hidroxilo del alginato .....	30
Figura 17: Molécula de ácido tánico .....	32
Figura 18: Grupos funcionales del ácido tánico a) Pyrogallol (benceno-1,2,3-triol) y b) Catéchol (1,2 dihidrosibenceno) .....	32
Figura 19: Representación de los puentes de hidrógenos entre H <sub>2</sub> O y los grupos hidroxilo del ácido tánico .....	33
Figura 20: a) Estructura octaédrica de la alúmina y b) Estructura tetraédrica de la sílice .....	34
Figura 21: Estructura de MMT unida por moléculas de agua [44] .....	34

Figura 22: Molécula de glutaraldehído .....	36
Figura 23: Representación esquemática de la reacción de reticulación de GTA con grupos hidroxilo y amino [47].....	36
Figura 24: Reacción de obtención de glutaraldehído [48] .....	36
Figura 23: Disolución del alginato de amonio .....	38
Figura 24: Disolución del ácido tánico .....	38
Figura 25: Disolución de la montmorillonita .....	38
Figura 26: Hidrogeles en moldes a) cilíndricos y b) cuadrados.....	38
Figura 27: Procesos y microestructuras según las direcciones de solidificación del agua unidireccional (a y b) y bidireccional (c y d) .....	39
Figura 28: Proceso de liofilización en el agua diagrama de fases Temperatura-Presión .....	40
Figura 29: CRYODOS, Teslar® Industrial [54] .....	41
Figura 30: Corte de la muestra A5T1C5 unidireccional .....	42
Figura 31: Pulido de la muestra.....	42
Figura 32 : Accupyc 1330 Helium Pycnometer, Norcross, GA, USA.....	43
Figura 33: Muestras fracturadas y depositadas sobre un soporte metálico .....	44
Figura 34: Principio de funcionamiento de un FTIR .....	44
Figura 35: FTIR, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA.....	45
Figura 36: Analizador de humedad HE53 de Mettler Toledo Greifensee, Suiza.....	45
Figure 37: Estufa P-SELECTA: VACIOTEM-TV .....	46
Figura 38: estabilización con a) recipientes compuestos de b) una rejilla y c) una solución de ácido sulfúrico .....	46
Figura 39: Horno de air libre, Heraeus UT 6060 [64].....	47
Figura 40: Balanza analítica Shimadzu:AUW120D [65].....	47
Figura 41: Máquina universal de ensayos (ZwickRoell Z010, 10 kN RetroLine) para el ensayo de compresión [66].....	48
Figura 42: Instrument TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio) [68] .....	49
Figura 43: a) Cono calorímetro BECC de Ineltec, Tona, España y b) producción de llamas durante la prueba .....	50

---

Figura 44: Morfologías de los aerogeles en función de las composiciones y de la dirección de crecimiento del hielo .....	54
Figura 45: Representación esquemática de la interacción entre el compuesto de alginato y la arcilla [58] .....	54
Figura 47: Curvas FTIR de los aerogeles .....	55
Figura 48: Representación esquemática de la interacción entre el alginato de amonio y el ácido tánico .....	56
Figura 49: Posible interacción entre los diferentes compuestos del hidrogel y el GTA .....	57
Figura 50: Curvas de absorción de humedad de la composición A5T1C5 .....	59
Figura 51: Curvas de compresión de la composición A5T1C5 .....	60
Figura 52: Pérdida de masa en función de la temperatura de degradación de los aerogeles con crecimiento unidireccional .....	62
Figura 53: Velocidad de degradación de los aerogeles con crecimiento unidireccional en función a la temperatura .....	63
Figura 54: Gráfico de HRR de comparación de los aerogeles A5T1C5 con crecimiento unidireccional .....	66

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Datos sobre el alginato de amonio [33] .....	29
Tabla 2: Datos sobre el ácido tánico .....	32
Tabla 3: Datos sobre la montmorillonita.....	34
Tabla 4: Datos sobre el Glutaraldehído .....	36
Tabla 5: Nomenclatura y composiciones de los aerogeles.....	37
Tabla 6: Las diferentes mezcladoras empleadas .....	38
Tabla 7: Comparación de la densidad y de la porosidad según el crecimiento del hielo.....	51
Tabla 8: Comparación de la densidad y de la porosidad según el método de reticulación .....	52
Tabla 9: Picos detectados con el FT-IR [74].....	57
Tabla 10: Valores de humedad en aerogeles según la dirección de crecimiento del hielo .....	58
Tabla 11: Valores de humedad en aerogeles según el método de reticulación .....	58
Tabla 12: Valores de compresión obtenidos de los aerogeles según la dirección del crecimiento del hielo, aerogeles y * son valores obtenidos en el proyecto anterior [46].....	61
Tabla 13: Valores de compresión obtenidos de los aerogeles según el método de reticulación .....	61
Tabla 14: Datos relativos al ensayo de degradación térmica TGA de aerogeles con crecimiento unidireccional .....	64
Tabla 15: Datos correspondientes al ensayo del cono calorimétrico de aerogeles unidireccionales sin reticulación .....	65
Tabla 16: Datos correspondientes al ensayo del cono calorimétrico según el método de reticulación .....	65
Tabla 17: Uso de los equipos y su correspondiente consumo de energía .....	67
Tabla 18: Costos indicativos laboral .....	70
Tabla 19: Costos indicativos de los materiales .....	70
Tabla 20: Costos indicativos de los equipos .....	70

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

## 1.1. Prefacio

Los aerogeles son materiales muy porosos y ultraligeros que fueron descubiertos en 1931 por Steven Kistler. Se definen como "geles en los que el líquido ha sido sustituido por aire, con una contracción muy moderada de la estructura sólida" [1]. En general, son materiales con macro, meso o microporosidad, de superficie específica muy elevada, de baja densidad y de baja conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades típicas de los aerogeles se utilizan en aplicaciones muy diversas que incluyen desde el aislamiento térmico, los catalizadores, la liberación de fármacos, o la absorción de vertidos entre otras muchas. Este hecho justifica el gran interés que en los últimos años se ha producido por el desarrollo de nuevos aerogeles con mejores prestaciones.

Los aerogeles pueden fabricarse a partir de diversos materiales, existiendo de tipo inorgánico como los de sílice, que son hasta ahora los más estudiados y utilizados comercialmente, o los aerogeles inorgánicos no silíceos, que se fabrican a partir de arcilla, carbono, metales, grafeno, etc. No obstante, todos ellos presentan el gran inconveniente de su fragilidad. Para evitar este inconveniente se han desarrollado aerogeles orgánicos, principalmente de base polimérica, o híbridos que combinan en su interior una matriz polimérica y una segunda fase orientada a modificar las características del material base.

En los últimos años y en razón de principios de no causar daño al medio ambiente (*do no significant harm, DNSH*) pero también de razones económicas [2], los polímeros tradicionales de base fósil vienen siendo en parte reemplazados por alternativas de menor impacto ambiental que se fundamentan en el empleo de polímeros bio-basados (PLA, PBAT, PHAs, etc.) o de origen natural (celulosa, almidón, gelatina, alginato etc.)

Para conseguir una mayor optimización de las propiedades en los aerogeles citados, se estudiará asimismo la influencia de la microestructura generando aerogeles con orientación preferente, radial o longitudinal y por otro lado se estudiará el proceso de reticulación, in-situ o posterior a la formación del aerogel, como estrategia para optimizar alguna de las características y ampliar la gama de propiedades. Finalmente se caracterizarán las propiedades finales y entre ellas las mecánicas, la estabilidad térmica o el comportamiento al fuego de estos aerogeles.

## 1.2. Objetivos

En este trabajo se pretende fabricar y caracterizar aerogeles híbridos usando como material base el alginato de amonio, al que se le han añadido aditivos naturales como el ácido tánico y arcilla, (montmorillonita) con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades y ampliar las posibles aplicaciones a fin de conseguir alternativas viables a las espumas poliméricas tradicionales (EPS, PUR), que siendo empleadas en numerosos sectores industriales, son de difícil reciclado y tienen un notable impacto ambiental.

Desde el punto de vista de la morfología se ha evaluado en primer lugar la influencia de la orientación estructural que se origina durante el proceso de congelación previo a la formación del aerogel. En este sentido se comparará una estructura radial y una estructura con orientación longitudinal al esfuerzo aplicado. De igual modo se analizará el efecto que tanto la montmorillonita como el ácido tánico tienen sobre las propiedades de aerogel de alginato puro que se tomará como referencia. Finalmente se evaluará la influencia de la reticulación sobre las diferentes propiedades del aerogel, considerando dos metodologías diferenciadas reticulación in-situ, previa a la formación del aerogel, y reticulación posterior a la misma.

Finalmente, para determinar los citados efectos se emplearán diferentes técnicas de caracterización, entre ellas:

- Evaluación de la densidad del volumen y esquelético
- Evaluación de la microestructura de los materiales (SEM)
- Identificación de grupos funcionales (FTIR)
- Evaluación de las propiedades mecánicas (Compresión)
- Evaluación del cambio de degradación térmica mediante el análisis termogravimétrico (TGA)
- Evaluación de la resistencia al fuego

Así pues, este proyecto se estructura en las siguientes partes:

- En el capítulo 1 se realiza la introducción al trabajo.
- El capítulo 2 trata del estado del arte de los aerogeles y se centra en los datos necesarios para llevar a cabo este proyecto.
- El capítulo 3 explica la elección de las materias primas utilizadas, el proceso de producción de los aerogeles y las tecnologías utilizadas para evaluar las propiedades del material final.
- En el capítulo 4 se analizan y comentan los resultados obtenidos.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Aerogeles

#### 2.1.1. Definiciones

En 1931, Steven Kistler hizo el descubrimiento de un material sólido, el menos denso que se conoce hasta el momento, llamado aerogel. Hay muchas formas de definir este material, pero de manera general, un aerogel puede definirse como "un gel en el que el líquido ha sido sustituido por aire, con una contracción muy moderada de la red sólida".

Una definición dada por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), nos dice que los aerogeles son "geles formados por un sólido microporoso en el que la fase dispersa es un gas". Sin embargo, esta definición no es totalmente precisa, ya que los aerogeles pueden tener diferentes tamaños de poro, que van desde la macroporosidad (con tamaños de poro superiores a 50 nm) a la mesoporosidad (con tamaños de poro entre 50 nm y 2 nm) y hasta la microporosidad (con tamaños de poro inferiores a 2 nm).

Para completarlo anterior, los aerogeles también pueden definirse en función de sus propiedades y, así, son sólidos que se caracterizan por una densidad muy baja y una superficie específica elevada, y que consisten en una red porosa abierta y coherente de partículas o fibras poco unidas. Por último, una definición más detallada sería que un aerogel es una "red coloidal o polimérica abierta no fluyente que se expande en todo su volumen mediante un gas y que se forma mediante la eliminación de todos los agentes espumantes de un gel sin una reducción sustancial del volumen o la compactación de la red".

Todas estas definiciones, basadas en el proceso de producción de aerogeles, se refieren a los geles. Por lo tanto, es importante primero definir este término. Un gel se define como un sólido que posee una red tridimensional reticulada interpenetrada por un líquido. En otras palabras, un gel es un sistema bifásico formado por un medio sólido con moléculas largas reticuladas que forman una red tridimensional, y un medio líquido, o solvente, cuyas moléculas son independientes. Según el solvente utilizado, se obtienen diferentes tipos de geles y se llaman hidrogeles aquellos en los que el solvente es el agua. Los geles pueden clasificarse según distintos criterios, como su origen (orgánico o inorgánico), su constitución (supramolecular o macromolecular) o su tipo de enlace (geles químicos con enlaces covalentes o geles físicos con enlaces débiles).

El término aerogel se utiliza a menudo para referirse específicamente a los aerogeles de sílice, pero pueden fabricarse mediante todo tipo de materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos. De hecho, durante su vida, Kistler sintetizó diferentes tipos de aerogeles, primero a base de sílice, luego de alúmina, óxido de tungsteno, hierro o estaño y tartrato de níquel. También consiguió crear aerogeles orgánicos a base de celulosa, nitrocelulosa, gelatina, agar o albúmina de huevo [2].

## 2.1.2. Clasificación



Figura 1: Clasificación de aerogels según la apariencia, la composición y la microestructura

Como se muestra en la figura anterior, los aerogels se pueden clasificar según 3 criterios: su microestructura, composición y aspecto. [3]

### a. Microestructura

Existen 3 tipos de microestructuras en función del tamaño de los poros del aerogel.

- Microporosa donde los poros son de menos de 2 nm de diámetro.
- Mesoporosa, donde los poros tienen un diámetro entre 2 y 50 nm.
- Macroporosa donde los poros tienen con un diámetro superior a 50 nm.

Por último, los aerogels pueden ser de porosidad mixta, es decir, pueden contener distintos tamaños de poros.

### b. Composición química

Los aerogels también se clasifican según su composición química, a saber, si el material utilizado para su fabricación es orgánico, inorgánico o un híbrido, que es una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos.

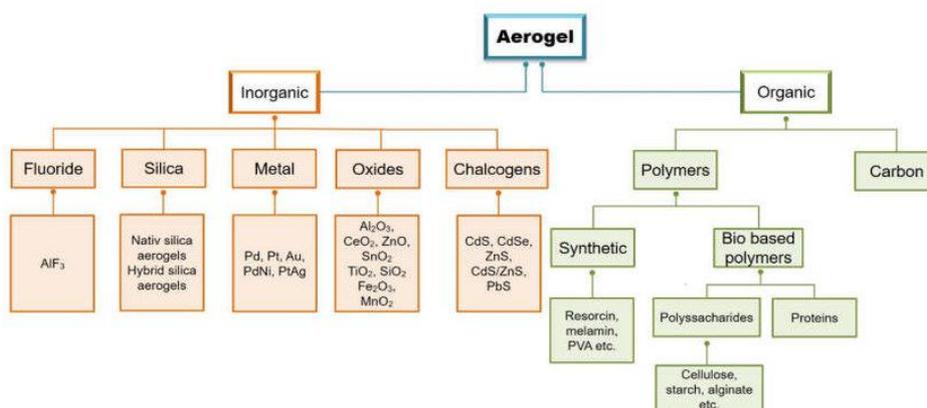


Figura 2: Clasificación de la composición de los aerogels [4]

Como se muestra en la Figura 2, los materiales orgánicos utilizados para la fabricación de aerogels pueden ser a base de carbono o de polímeros. [5] Estos últimos se dividen según el origen de las materias primas, es decir, pueden ser sintéticos o de base biológica. Los materiales de base biológica que provienen de fuentes renovables son los que se van a

estudiar y serán detallados en una sección posterior. Para la fabricación de aerogeles, los materiales inorgánicos utilizados son fluoruros, sílice, metal, óxidos o calcogenuros.

Por último, los materiales híbridos están hechos de una mezcla de las dos categorías anteriores: son, pues, compuestos. La ventaja de estos compuestos híbridos es la posibilidad de modular y de mejorar las propiedades físicas y químicas de partida. [6]

### *c. Aspecto*

En cuanto a la clasificación por el aspecto, existen múltiples formas y tamaños de productos finales en función de la aplicación deseada. La figura siguiente muestra algunas de las apariencias que existen, que van desde los aerogeles monolíticos hasta las fibras de aerogel.

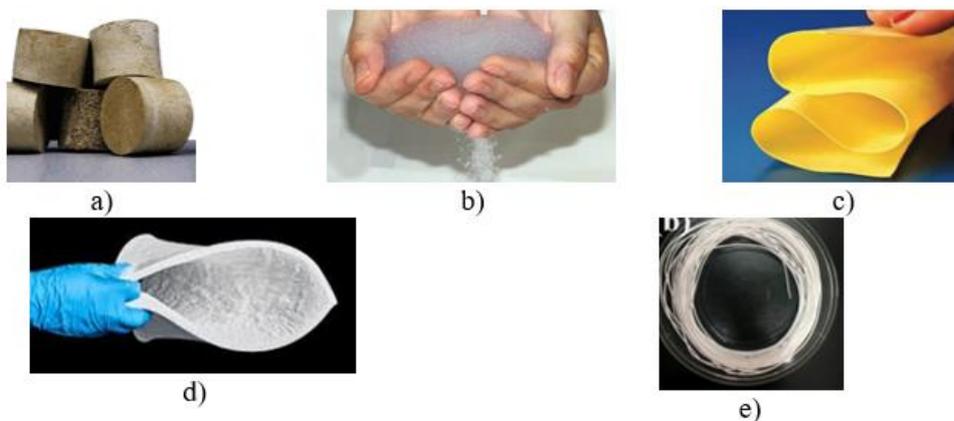


Figura 3: Diferente aspecto de los aerogeles a) Aerogeles monolíticos; b) Esferas de aerogel; c) Película de aerogel; d) Sabanas de aerogel y e) Fibras de aerogel [7]

### 2.1.3. Sol-Gel

El método más utilizado para la fabricación de aerogeles es el método sol-gel. Este proceso permite obtener, a partir de nanopartículas sólidas dispersas en un líquido (sol), una red tridimensional (gel) extendida en este mismo líquido por polimerización. Para entender este método, hay que definir de forma precisa los siguientes términos:

- Un coloide es una mezcla heterogénea en la que pequeñas partículas sólidas (de 1 a 1000 nanómetros) están suspendidas en una fase continua. Estas fases pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.
- Un sol es una dispersión coloidal de nanopartículas sólidas dispersas en una fase líquida continua.
- Un gel, en cambio, es un material en el que la fase dispersa es un líquido y la fase continua es una red sólida de nanopartículas interconectadas. En otras palabras, la fase sólida se extiende por todo el volumen del medio líquido para formar un material predominantemente líquido (hasta el 90% en peso) con una cohesión similar a la de un sólido.

El método sol-gel es sencillo de utilizar y permite controlar la arquitectura del material durante el proceso de fabricación [8]. En efecto, dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas, es decir, en función del pH, del disolvente, de la temperatura, del tiempo, del catalizador y de

la agitación utilizados, es posible modular las propiedades del material final para cada aplicación deseada. Este método se divide en 4 etapas (Figura 4):

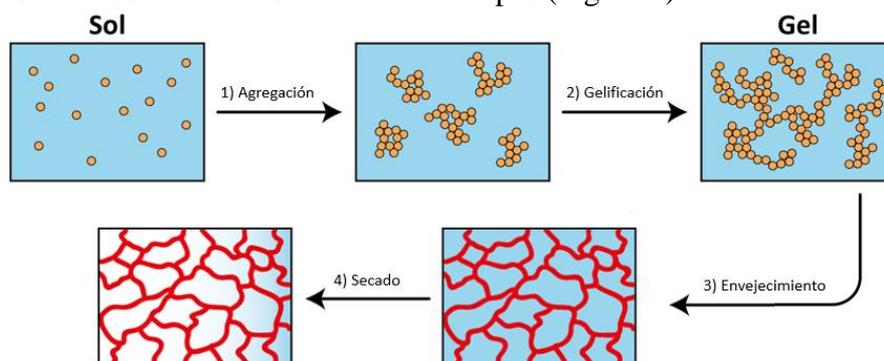


Figura 4: Proceso Sol-Gel, Modificado a partir de [9]

- 1) Preparación y formación de un sol: dispersión de partículas sólidas en un disolvente
- 2) La gelificación, en la que las partículas se ensamblan para formar un gel viscoso
- 3) Envejecimiento, en el que el esqueleto se fija y la resistencia mecánica del gel se mejora
- 4) Secado, en el que se elimina el disolvente de los poros, mediante procesos de secado que se detallarán en el siguiente apartado.

#### 2.1.4. Método de secado

El proceso de secado es la etapa en la que el gel se convertirá en aerogel mediante la eliminación del solvente. Los aerogeles son materiales cuyo esqueleto sólido se rellena de aire, para obtener un volumen próximo al del gel húmedo original. Este paso es delicado y puede afectar a la morfología, la porosidad y la integridad de la estructura final [10].

Hoy en día existen varios métodos de secado, entre ellos:

- El secado al vacío (representado por la vía **a** en el diagrama de fases presión-temperatura de la Figura 5)
- El secado por calor (vía **b**)

Estos métodos habituales de secado en los que el solvente se elimina por transformación líquido-vapor no son adecuados en el caso de los aerogeles, porque el paso al estado gaseoso induce tensiones superficiales intensas que destruyen la estructura porosa obteniéndose un polvo o bien un sólido compacto. El reto del secado es, por tanto, poder mantener esta microarquitectura sólida porosa previamente formada durante el proceso sol-gel.

En el marco de este proyecto, estamos interesados en posibles alternativas que no pasen por esta transición líquido-gas, como:

- La liofilización (vía **c**)
- El secado supercrítico (vía **d**)

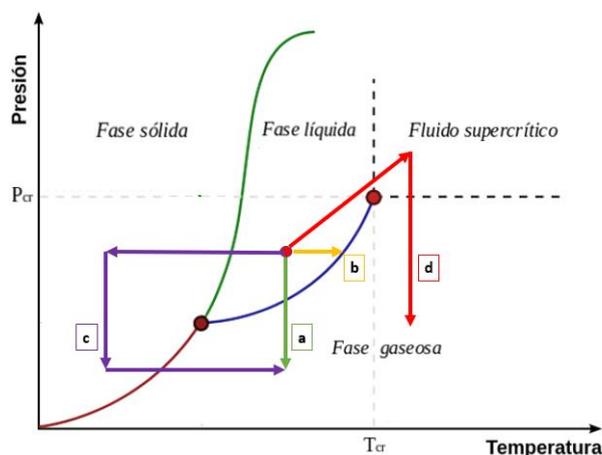


Figura 5: Diagrama de fases: a) Secado al vacío y b) Secado en horno; c) Liofilización, y d) Secado supercrítico [11]

El primer aerogel preparado por Steven Kistler utilizó el principio del secado supercrítico, que es un proceso no destructivo para eliminar la fase líquida contenida en un material. En efecto, Kistler colocó un gel húmedo en una autoclave a una temperatura y una presión superiores a sus puntos críticos, de modo que el líquido contenido en los poros sufrió una transformación directa a un estado de fluido supercrítico (Figura 5), reduciendo así las tensiones superficiales y los esfuerzos sobre la estructura.

En general, un típico proceso de secado supercrítico sería:

- Utilizando un autoclave a alta temperatura y presión, el solvente líquido se va eliminando paulatinamente mediante la circulación de un gas (ej  $\text{CO}_2$ , punto crítico  $31,1^\circ\text{C}$  y  $7,39\text{ MPa}$ ) en el que dicho solvente sea soluble. De esa forma el gas va rellenando los huecos que deja el líquido. Por último, el fluido supercrítico se libera a alta presión quedando remanente la estructura pososa. [12]

La alternativa al secado en condiciones supercríticas se base en la sublimación.

- Se realiza en un liofilizador a baja temperatura y presión [13]. En este caso, el material debe congelarse previamente para que el disolvente contenido en sus poros se encuentre en forma sólida. El solvente sólido se elimina del material por sublimación, es decir, un cambio de estado de sólido a gas (vía c en la Figura 5).

En este proyecto, el secado del material se realizará mediante el segundo proceso. Esta elección ha tenido en cuenta el hecho de que los criterios económicos y ecológicos de este proceso son más ventajosos en comparación con otras tecnologías, debido al uso de agua como solvente.

## 2.2. Aerogeles biodegradables

Como ya se ha mencionado, los aerogeles pueden fabricarse con diversos materiales, tanto orgánicos como inorgánicos. Sin embargo, se ha observado que los fabricados con materiales inorgánicos suelen tener malas propiedades mecánicas, especialmente como se ha comentado debido a su inherente fragilidad. Por el contrario, los aerogeles basados en materiales orgánicos son más tenaces pero tienen, en general, propiedades mecánicas inferiores que los inorgánicos. No obstante, a través de la combinación con agentes de refuerzo puede llegar a obtenerse una mejora sustancial de dichas propiedades que lo hagan viables para determinadas aplicaciones. Este proyecto se centrará en el desarrollo de estos últimos tipos de aerogeles.

Actualmente, la industria muestra un gran interés por los polímeros biodegradables. La biodegradación es un fenómeno de degradación y descomposición física y química de la materia orgánica por la acción de microorganismos (bacterias, hongos, etc.). Por lo tanto, un polímero biodegradable sufrirá una disminución de su masa molecular y de sus propiedades mecánicas, hasta convertirse en un material considerado "compostable" y no tóxico, cuyo residuo final es dióxido de carbono, agua y/o metano.

Como se muestra en el siguiente diagrama, existen dos clases de polímeros: por un lado, los polímeros derivados de fuentes fósiles y, por otro, los derivados de una síntesis de productos de origen biológico que serán los estudiados en el proyecto. [14]

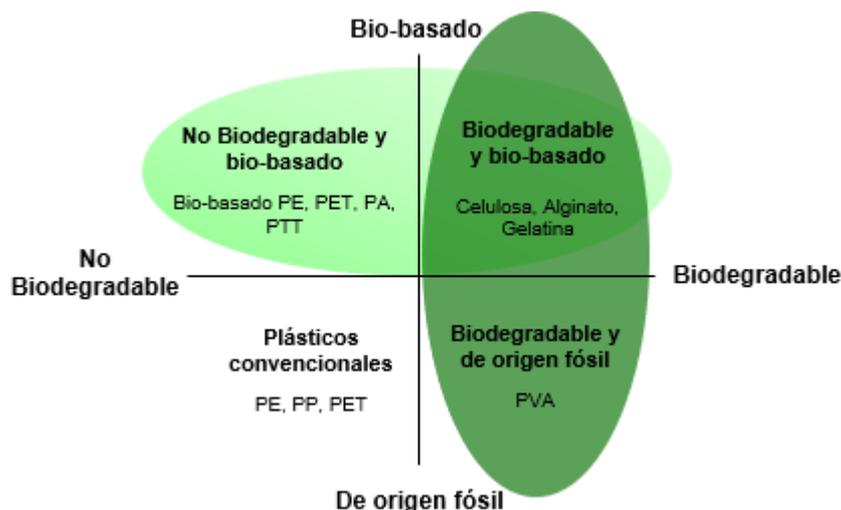


Figura 6: Clasificación de los polímeros

### 2.2.1. Aerogeles de fuentes fósiles y biodegradables

Los polímeros de origen fósil se producen a partir de fuentes naturales no renovables, generalmente petróleo. Sin embargo, pueden ser biodegradables, lo que demuestra que la biodegradación de un polímero no depende de su origen renovable o fósil, sino de sus características químicas. Un ejemplo de polímero fósil y biodegradable es el PVA (alcohol polivinílico) que ha sido estudiado por numerosos grupos para la fabricación de aerogeles. [15]

### 2.2.2. Aerogeles biobasados y biodegradables

Con el objetivo de reducir la polución y respetar el ecosistema, las industrias tratan de favorecer el uso de productos derivados de recursos renovables. Por eso, la investigación también se dirige al desarrollo de aplicaciones usando materiales de origen natural.

Las dos principales familias de polímeros naturales son los polisacáridos y las proteínas. Entre los polisacáridos más utilizados para la producción de aerogeles se puede citar: la celulosa, el alginato, la lignina, el almidón y el quitosano. Estos biopolímeros ofrecen propiedades interesantes para los diferentes sectores de aplicación. Por ejemplo, el alginato, un copolímero derivado de las algas, tiene unas propiedades de resistencia al fuego muy elevadas [16] y la lignina permite crear materiales con un buen aislamiento acústico [5]. En definitiva, estos aerogeles pueden encontrarse en diversas aplicaciones, como en la construcción, en el aislamiento térmico, y en la biomedicina (ingeniería de tejidos, medicina regenerativa, sistemas de administración de fármacos, etc.).

La segunda familia son los polímeros basados en proteínas, derivados de fuentes vegetales o animales. Estos aerogeles tienen varias propiedades interesantes, además de las mencionadas anteriormente, como la buena compatibilidad celular, llamada citocompatibilidad [5], que extiende aún más sus usos en el campo biomédico.

Existen varios aerogeles basados en proteínas, como la gelatina, la caseína, el colágeno, la queratina. Por ejemplo, la gelatina es un biopolímero producido a partir del colágeno y que tiene una estructura de triple hélice con altos contenidos de glicina, alanina, prolina e hidroxiprolina [17].

## 2.3. Estructura y propiedades

### 2.3.1. Propiedades y Aplicaciones

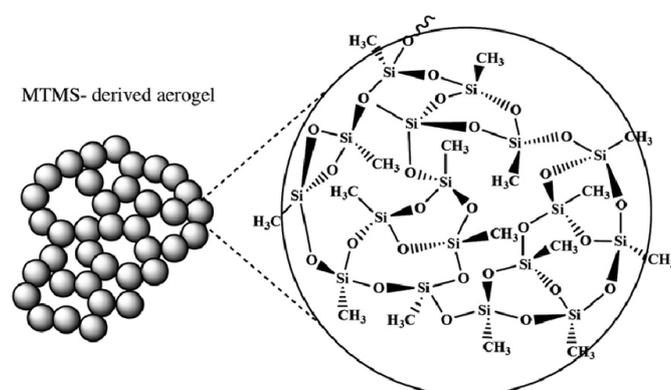


Figura 7: Red tridimensional de un aerogel con su estructura molecular detallada [18]

La Figura 7 muestra la estructura de un aerogel de sílice, donde las partículas de  $\text{SiO}_2$  forman una red continua separada por grandes espacios vacíos que corresponden a los poros. Estos poros contienen aire y sus diámetros están entre 1 nm y 100 nm, esta característica da lugar a materiales con densidades muy bajas (entre 0,0011 y 0,5  $\text{g/cm}^3$ ) y superficies específicas muy elevadas (entre 10 y 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Estas propiedades son interesantes, por ejemplo, para las aplicaciones aeroespaciales. De hecho, en 1990 se desarrollaron los primeros aerogeles a base de carbono y la NASA hizo una importante contribución al desarrollo de esta clase de materiales al utilizarlos como superaislantes térmicos para los trajes espaciales. Además, la elevada superficie específica se utilizó para atrapar partículas de polvo estelar durante la expedición Stardust del 2 de enero de 2004. [19]

En cuanto a la conductividad térmica, los aerogeles son malos conductores debido a la gran cantidad de aire presente en su estructura. Esta propiedad permite utilizarlos en aplicaciones de aislamiento térmico como la construcción de edificios. [20] Además, tienen características de alta absorción acústica.

Dependiendo de los materiales utilizados, los aerogeles pueden presentar un comportamiento mecánico diferente. Por ejemplo, los aerogeles basados en polímeros tienen una baja conductividad térmica y una baja densidad, pero buenas características de flexibilidad y elasticidad.

Las propiedades finales de los aerogeles dependen de diversos factores. En primer lugar, un parámetro importante es la solución inicial, es decir, la concentración de los elementos que la constituyen, así como de la naturaleza del disolvente y del soluto. Las condiciones de congelamiento también influyen en la estructura y las propiedades del material final, ya que, según la dirección de la congelación o la temperatura empleada, el tamaño, el volumen, la morfología y la orientación de los poros variarán.

Además, hay otras formas de modular las propiedades, como por ejemplo mediante reacciones químicas o tratamientos superficiales.

En este proyecto, se trabaja con dos métodos para modificar la estructura interna :

- Combinación de materiales con características complementarias
- Interpenetración molecular mediante un agente reticulante

### 2.3.2. Aerogeles compuestos

Un compuesto es una combinación de uno o más materiales con diferentes propiedades fisicoquímicas que, cuando se combinan de forma adecuada, pueden ofrecer una mejora de las propiedades de los componentes individuales. Este proceso de unión puede realizarse de varias maneras. En efecto, existen compuestos reforzados por partículas o por fibras; para los que existe una fase continua, la matriz, en la que estas partículas o fibras estarán dispersas (Figura 8).

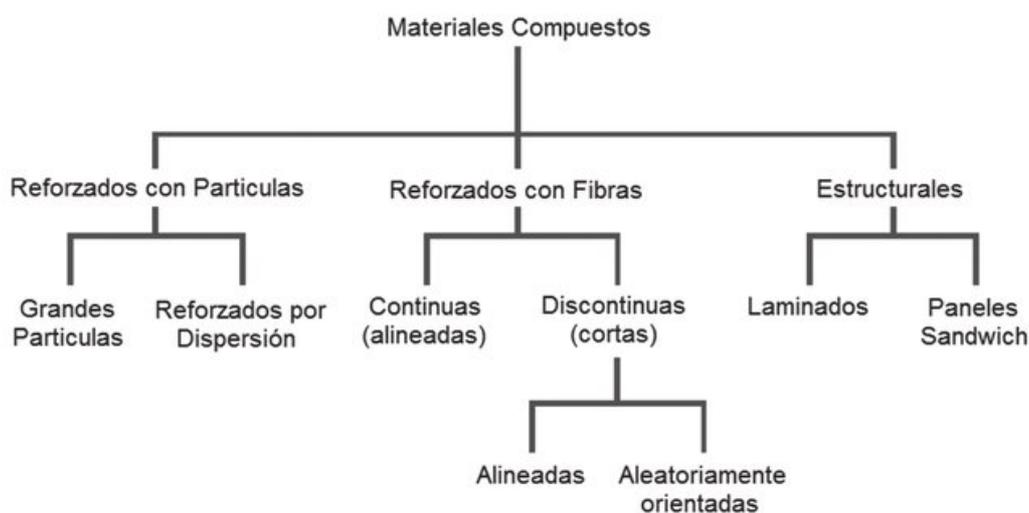


Figura 8: Clasificación de los materiales compuestos [21]

En general, un compuesto está formado por:

- una matriz, cuya función es ligar y transferir las tensiones a la fase dispersa y dar forma a la pieza
- los refuerzos, que constituyen el armazón/esqueleto y cuya función es garantizar la resistencia mecánica de la pieza.

Así, el objetivo es reforzar la matriz polimérica de los aerogeles a partir de materiales inorgánicos para tener mejores y óptimas propiedades mecánicas y térmicas en comparación con los aerogeles poliméricos simples. En el presente proyecto y por razones medioambientales, los materiales utilizados para la fabricación del composite serán de origen natural [22].

### 2.3.3. Comportamiento al fuego

Los polímeros de origen biológico tienen, en general, una alta inflamabilidad debido a las características de las moléculas y átomos que los forman. Este es el caso de los polisacáridos, que tienen largas cadenas orgánicas de carbohidratos. El inconveniente es que esto limita su uso en determinadas aplicaciones. Por lo tanto, es necesario mejorar su resistencia al fuego mediante la adición de retardantes de llama.

#### a. Definiciones

La inflamabilidad es la facilidad con la que un material se enciende, propaga el fuego y libera calor al exterior. Así, cuanto más inflamable sea un producto, más rápido se descompondrá durante la combustión [23].



Figura 9: Triángulo del fuego [24]

Como se muestra en el diagrama del triángulo del fuego, la combustión de un material se produce en presencia de 3 elementos, uno de los cuales es una fuente de calor (radiación, llama, chispa, cortocircuito, etc.) que calienta un determinado combustible. Este se degradará por rotura de cadena y se dará una reducción de las propiedades mecánicas del polímero. A medida que se produce esta degradación, se liberan gases y vapores que asimismo son inflamables y contribuyen al mantenimiento y progresión de la combustión. El oxígeno ambiental, al ser un elemento oxidante, reaccionará con dichas sustancias en fase gas, tanto [25], para iniciar la combustión como para la propagación de la llama en el material.

Así, para mejorar el comportamiento ante el fuego de los polímeros en general y de los aerogeles en particular, es necesario añadir agentes retardantes de la llama o ignífugos. Esto neutralizaría o retrasaría la combustión y reduciría las emisiones de humo.

#### b. Aditivos ignífugos

Existen dos grupos de retardantes de llama en función de si los mecanismos de acción son a través de:

- Interacciones físicas: los aditivos enfriarán el sistema mediante reacciones endotérmicas o formarán una capa protectora en la superficie del material al descomponerse bajo el calor [26].
- Interacciones químicas: los aditivos reaccionan en la fase gaseosa desarrollando reactivos para frenar las reacciones radicales y exotérmicas, o en la fase sólida

formando una barrera aislante entre la llama y el polímero mediante el hinchamiento de los aditivos ignífugos [26].

En la bibliografía y en estudios anteriores se ha demostrado la eficiencia de la incorporación de montmorillonita (MMT), como retardante de llama a través de la formación de una capa externa que protege al material de la radiación. Vista su efectividad, la MMT será utilizada en este proyecto según se detallará en las siguientes secciones.

Además de la MMT se ha empleado el ácido tánico como otro agente que además de mejorar la resistencia al fuego, también aumenta las propiedades mecánicas de los bio-aerogeles [27].

#### 2.3.4. Agente de reticulación

Las propiedades mecánicas de los polímeros, entre otros factores, dependen de la densidad de reticulación y de la energía de sus enlaces. Por ello, se tratará de inducir reticulación como vía para mejorar dichas propiedades.

La reticulación es la formación de redes tridimensionales, mediante la formación de enlaces químicos entre cadenas macromoleculares. La IUPAC define un enlace cruzado como "una pequeña región de una macromolécula de la que emergen al menos cuatro cadenas, y que se forma por reacciones entre sitios o grupos químicos en moléculas existentes, o por interacciones entre macromoléculas existentes". [28]

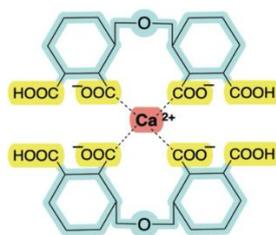
El objetivo de la reticulación es reducir la movilidad de las moléculas en la red tridimensional, lo que modificará las propiedades mecánicas (aumento de rigidez y resistencia) y físicas (disminución de la solubilidad en disolventes, aumento de la temperatura de fusión, etc.) del material.

Un puente de reticulación puede formarse por medios físicos, químicos o por radiación (Figura 11).

La reticulación por medios físicos puede realizarse:

- Cambiando las condiciones físicas, como el pH o la temperatura, para formar enlaces débiles (hidrógeno, iónicos) o fuertes (enlaces covalentes) entre los polímeros. (Figura 11a)
- Utilizando un ion polivalente de carga opuesta a la del polímero (Figura 11b)
- Mediante la formación de complejos de coacervados mezclando polianiones y policationes en solución. (Figura 11c)

En la bibliografía se observa que la reticulación de los polisacáridos se consigue fácilmente mediante la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares o por agentes reticulantes, pero también por fuerza iónica con el ion  $\text{Ca}_2^+$  interactuando con el alginato según un modelo caja de huevo (Figura 10).



### Alginate and $\text{CaCl}_2$

Figura 10: Representación esquemática de la reticulación del alginato con calcio para formar caja de huevo

Sin embargo, la reticulación física es reversible, es decir, que es posible deshacer esa reticulación cambiando las condiciones físicas.

La reticulación química puede realizarse mediante:

- A través de enlaces fuertes y permanentes. (Figura 11e)
- Por copolimerización de un monómero con un agente reticulante en solución. (Figura 11f)
- Por polimerización de un monómero en otro polímero sólido para formar una red interpenetrante.

Por último, los polímeros también pueden gelificarse mediante radiación (Figura 11g), en particular, de electrones o gamma.

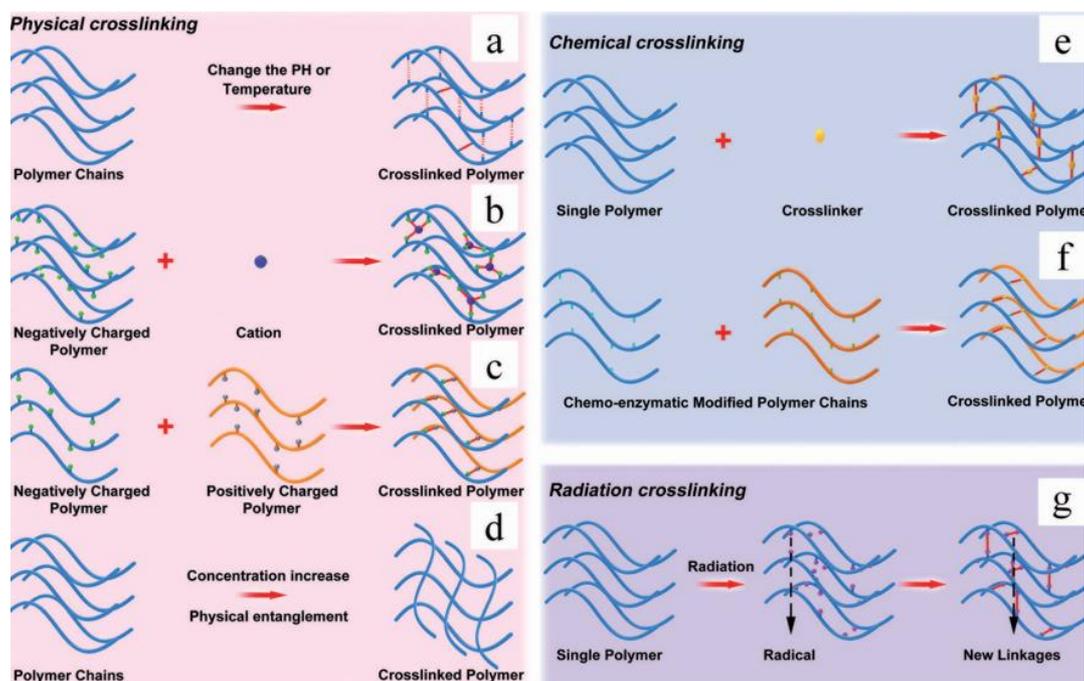


Figura 11: Reticulación mediante a) enlace de hidrógeno, b) moléculas iónicas, c) coacervación compleja, d) entrelazamiento físico, e) enlace covalente mediante reactivos químicos de reticulación, f) modificación quimioenzimática, g) radiación [29]

En este proyecto, se eligió reticular el compuesto de aerogel de matriz de alginato de amonio mediante método químico con glutaraldehído (GTA), debido a su facilidad de utilización y a su bajo coste. [30]

## CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. Materiales

#### 3.1.1. Alginato de amonio

##### a. Definiciones

El alginato (también llamado ácido algínico) es un polisacárido que se obtiene principalmente de algas marinas (como *Ascophyllum*, *Macrocystis* y *Laminaria*, Figuras 12 y 13), pero también puede sintetizarse a partir de bacterias (ej. *Pseudomonas*, *Azotobacter*). [31] Más precisamente, el alginato es un biopolímero hidrofílico, no tóxico, de origen biológico y biodegradable.



Figura 12: Algas *Ascophyllum Nodosum* [32]



Figura 13: Algas *Macrocystis Pyrifera* [33]

Para este proyecto nos enfocaremos en un derivado del ácido algínico: el alginato de amonio [34]. La siguiente tabla presenta algunas características del alginato empleado.

Tabla 1: Datos sobre el alginato de amonio [35]

Material	Alginato de amonio
Fórmula química	$C_6H_{11}NO_6$
Masa molar	193,15 g/mol
Apariencia	Polvo marrón-amarillento
Tamaño de las partículas	400 micrometros
pH	5 – 6.5
Densidad	1,6 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad	En agua

##### b. Preparación y fabricación

El alginato de amonio se obtiene a partir del ácido algínico, que se obtiene mediante la filtración de las algas con HCl para separar el alginato y los componentes indeseables [31]. La reacción para obtener alginato de amonio sigue la Ecuación 1. El ácido algínico se hace reaccionar con una solución acuosa de amoníaco y los ácidos carboxílicos reaccionarán con los hidróxidos de amonio [36] de la siguiente manera:



Finalmente, se obtiene un copolímero aniónico lineal formado por unidades de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y de ácido  $\beta$ -D mannurónico (M) unidas por 1-4 enlaces glucosídicos dispuestos en una estructura irregular (Figuras 14 y 15) [36].

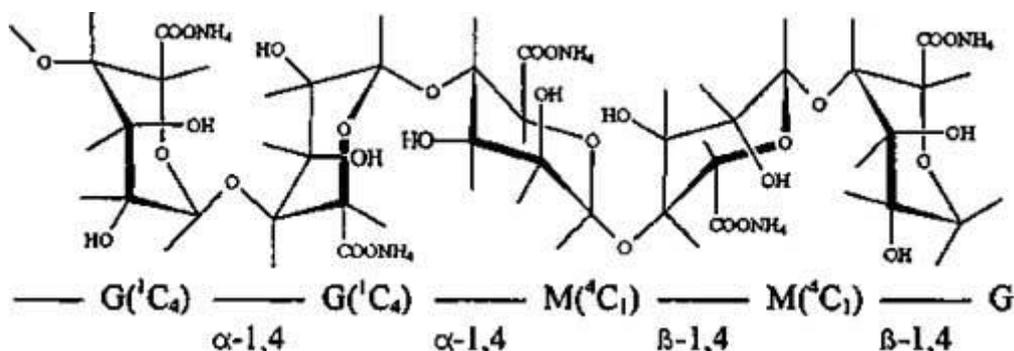


Figura 14: Estructura del Alginato ( $G$ =guluronic acid,  $M$ =mannuronic acid) [35]



Figura 15: Ejemplo de una alternancia aleatoria de bloques [37]

### c. Propiedades y aplicaciones

El alginato de amonio se ha seleccionado porque algunas de sus propiedades como baja densidad y alta resistencia al fuego son interesantes para la aplicación final. Además, dentro de los polisacáridos es uno de los que ofrece un mayor rango de propiedades mecánicas. [38] Por otra parte, es posible inducir su reticulación para mejorar sus propiedades mecánicas.

Otra propiedad interesante es la solubilidad. Esta solubilidad depende del grado de ionización de los grupos carboxilo que llevan las unidades de monómero. En consecuencia, si se asocian cationes monovalentes con ellos, los grupos carboxílicos presentes en las moléculas de alginato de amonio se ionizan facilitando la solubilidad. Su comportamiento hidrófilo se ilustra en la Figura 16.

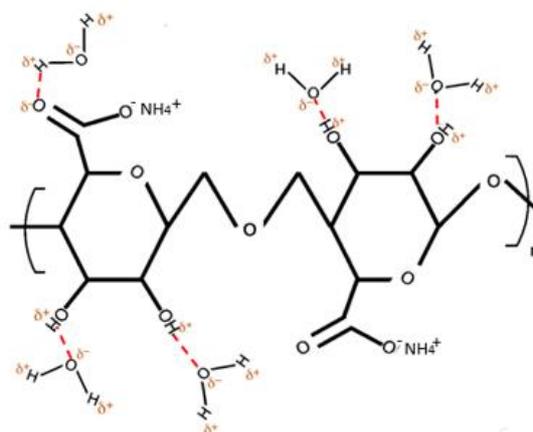


Figura 16: Representación de los puentes de hidrógenos entre  $H_2O$  y los grupos hidroxilo del alginato

Gracias a sus características fisicoquímicas, térmicas, mecánicas y ecológicas, se encuentra hoy en día en muchos sectores de actividad, por ejemplo, en:

- Construcción: el alginato de amonio puede utilizarse como aislamiento térmico, debido a su relativamente baja conductividad térmica y a su baja inflamabilidad en comparación con las espumas tradicionales de origen fósil [16].
- Biomédico: Debido a su no toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad, puede utilizarse para la administración de fármacos, como sustrato en cultivos celulares y como textil médico.
- Industria alimentaria: el alginato puede utilizarse en el envasado de alimentos debido a su biodegradabilidad, reduciendo la cantidad de residuos.
- La industria de la vestimenta, cosméticos, agrícolas, farmacéuticos y, más recientemente, en biotecnología [39]

### 3.1.2. Acido tánico

#### *a. Definiciones*

El ácido tánico (TA) es un aditivo de la familia de los taninos que se obtiene de fuentes vegetales. De hecho, el ácido tánico puede extraerse de diferentes partes de la planta, como las hojas, las raíces, la madera, la corteza, las semillas, etc. De hecho, estas últimas están expuestas a la presencia de insectos y parásitos contra los que la parte vegetal buscará defenderse a través de un metabolismo secundario, en el que el ácido tánico juega un importante papel. [40].

Químicamente el TA es un polifenol orgánico rico en anillos de benceno (Figura 17) como el benceno-1,2,3-triol (Figura 18a), y el 1,2 dihidrosibenceno (Figura 18b) [41].

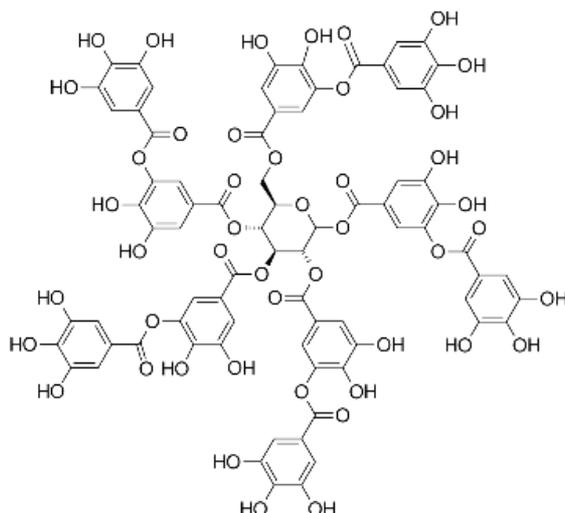


Figura 17: Molécula de ácido tánico

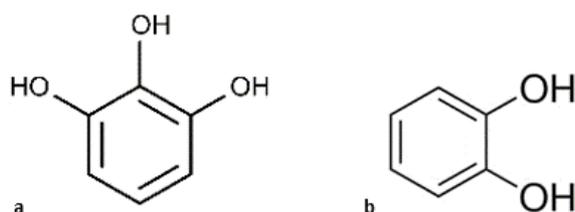


Figura 18: Grupos funcionales del ácido tánico a) Pyrogallol (benceno-1,2,3-triol) y b) Catéchol (1,2 dihidrosibenceno)

En este proyecto, utilizamos un ácido tánico suministrado por Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, España). La Tabla 2 presenta algunas informaciones sobre este material. [41]

Tabla 2: Datos sobre el ácido tánico

Material	Ácido Tánico
Fórmula química	$C_{76}H_{52}O_{46}$
Masa molar	1701,2 g/mol
Apariencia	Polvo amorfo de color amarillo-marrón
pH	Ácido débil (pKa = 10)
Densidad	2,12 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad	En agua (300 g/L), etanol, acetona y alcohol metílico
Temperatura de degradación	218°C

### b. Propiedades y aplicaciones

Como se ha mencionado anteriormente, el ácido tánico tiene propiedades antibacterianas y antioxidantes. Este polifenólico se encuentra por ejemplo en aplicaciones de convertidores de óxido, para pasivar la corrosión del hierro o en campos tecnológicos (en resinas plásticas, productos farmacéuticos, etc.) debido a su alta reactividad y flexibilidad. También tiene propiedades de biocompatibilidad (medicina contra las quemaduras, herpes labial, diarrea, etc.). [42] [43]

El ácido tánico tiene una buena solubilidad en el agua debido a sus numerosos grupos hidroxilos, como puede verse en la Figura 17 y 19. Además, el TA es propicio para las interacciones intermoleculares con diversos polímeros. Ambas propiedades son compatibles con el uso requerido en este proyecto.

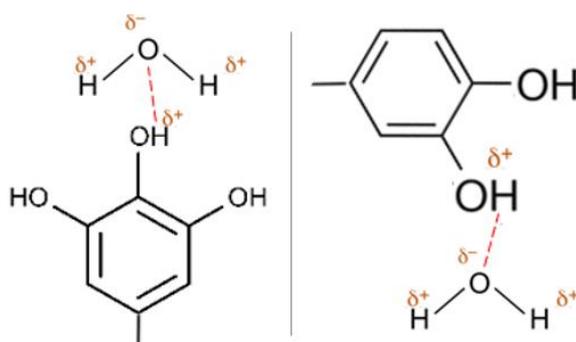


Figura 19: Representación de los puentes de hidrógenos entre H<sub>2</sub>O y los grupos hidroxilo del ácido tánico

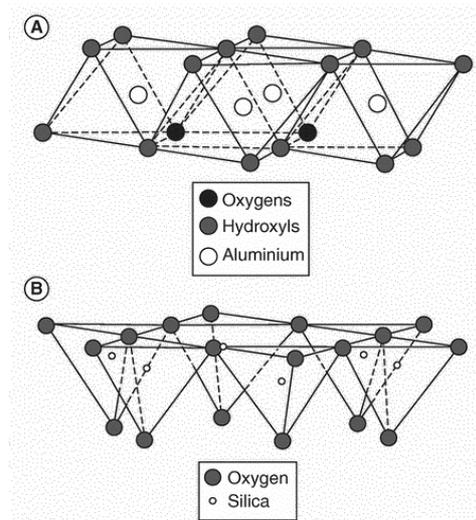
El ácido tánico tiene de forma natural buenas propiedades de resistencia al fuego. Durante la combustión, el TA crea una capa protectora de carbón, es decir, se forman capas de grafito-carbono, que son malas conductoras del calor. Esto reduce la cantidad de oxígeno que penetra en el material y ralentiza la propagación de las llamas. Esta propiedad es interesante ya que, en combinación con otros materiales, el ácido tánico puede actuar como retardante de la llama, permitiendo ampliar el rango de temperatura de uso del material base [44].

### 3.1.3. Arcilla

#### a. Definiciones

La arcilla es un material rocoso natural, compuesto por silicatos de alúmina con una estructura laminar. Este material está abundantemente disponible en la tierra y está compuesto principalmente por los elementos oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al) y magnesio (Mg), que se encuentran entre los 8 elementos más abundantes, representando el 47%, 28%, 8,1% y 2,1% de la corteza terrestre respectivamente. [45]

La arcilla está formada principalmente por capas de sílice y alúmina. La sílice (SiO<sub>4</sub>) forma una estructura tetraédrica (Figura 20b) mientras que la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) forma una estructura octaédrica (Figura 20a). Ambas se distribuyen en capas y su superposición forma láminas. En una arcilla, el espacio entre las láminas de aluminosilicatos se denomina espacio interfoliar.



En función de la superposición de las capas de sílice y alúmina, se pueden distinguir tres familias estructurales:

- La familia 1:1, que corresponde a la superposición de una capa tetraédrica y una capa octaédrica (T:O)
- La familia 2:1, que corresponde a una estructura de sándwich de una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas (T:O:T)
- La familia 2:1:1, que corresponde al sándwich mencionado anteriormente, pero con una capa octaédrica en el espacio interpilar (T:O:T:O)

Figura 20: a) Estructura octaédrica de la alúmina y b) Estructura tetraédrica de la sílice

Las diferentes estructuras influyen en la estabilidad de la arcilla y en su capacidad de hincharse en contacto con el agua. En este proyecto, nos centraremos en la montmorillonita, que es una arcilla 2:1 perteneciente al grupo de las esmectitas. Así, la montmorillonita (Figura 21) es una estructura compuesta por "sándwiches" de silicato de alúmina unidos por cationes intercalares, enlaces de Van der Waals, fuerzas electrostáticas o por enlaces de hidrógeno. [46]

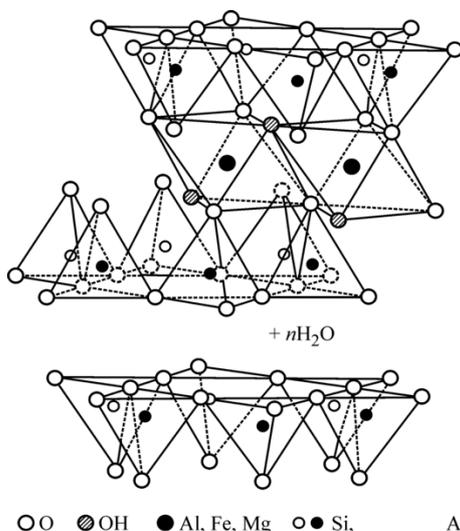


Figura 21: Estructura de MMT unida por moléculas de agua [47]

Para este estudio se utiliza montmorillonita sódica (Na-Mt) PWG de Nanocor Inc., que tiene una capacidad de intercambio catiónico de 145 meq/100 g y una relación de aspecto de entre 200-400. La siguiente tabla presenta algunas informaciones sobre este material.

Tabla 3: Datos sobre la montmorillonita

Material	Montmorillonita
Fórmula química	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Masa molar	398.32 g/mol
Apariencia	Polvo rosa pálido - Monoclínico
Tamaño de las partículas	Las partículas tienen forma de placa con un diámetro medio de aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ y un grosor de 0,96 nm;
Densidad	2-2.7 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad	En agua y en los ácidos

### *b. Propiedades y Aplicaciones*

La montmorillonita fue elegida en este proyecto por sus propiedades mecánicas, físicas y de resistencia al fuego. De hecho, numerosas investigaciones han demostrado la eficacia de su adición para mejorar las propiedades de una matriz polimérica. En primer lugar, las propiedades mecánicas de los aerogeles de polímero/arcilla mejorarán sin duda notablemente, debido a las fuertes interacciones entre una matriz de polímero/arcilla. [48]

Además, la montmorillonita tiene buenas propiedades térmicas, características de los minerales de arcilla: tiene una muy buena resistencia al calor. Así, se encuentra como aditivo en matrices poliméricas, gracias al efecto barrera creado por las capas de silicato. En otras palabras, es de esperar que los compuestos de polímero-arcilla tengan una mayor resistencia térmica que aquellos no modificados.

Una propiedad interesante de la montmorillonita es su capacidad de hincharse en presencia de agua. En efecto, una arcilla con una estructura 2:1 es hinchable porque sus capas están poco conectadas y su apilamiento es desorganizado, en comparación con las estructuras mencionadas anteriormente. Esto facilitará que las láminas se separen y, por tanto, será más fácil intercalar moléculas de agua en este espacio interfoliar. Por último, la dispersión de montmorillonita en agua forma una suspensión coloidal estable. [49]

## 3.1.4. Glutaraldehído

### *a. Definiciones*

El glutaraldehído es un compuesto orgánico formado por una cadena de cinco carbonos doblemente terminada por grupos formilo -CHO (Figura 22). Se utiliza mucho como agente reticulante porque, debido a la presencia de grupos carbonilo al final de la cadena, puede reaccionar con multitud de grupos funcionales, como aminas, tioles, fenoles, hidroxilos o imidazoles, [50]. Por tanto, el interés de su uso en este proyecto se debe a su capacidad de reaccionar con los grupos hidroxilo presentes para formar puentes de hidrógenos y mejorar así las propiedades del compuesto. Estas posibles reacciones se ilustran en la Figura 23:

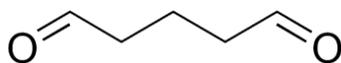


Figura 22: Molécula de glutaraldehído

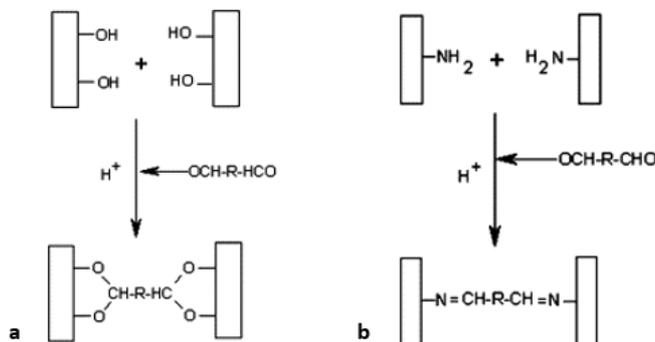


Figura 23: Representación esquemática de la reacción de reticulación de GTA con grupos hidroxilo y amino [50]

La siguiente tabla presenta algunas informaciones sobre este material.

Tabla 4: Datos sobre el Glutaraldehído

Material	Glutaraldehído
Fórmula química	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Masa molar	100.117 g/mol
Apariencia	Líquido incoloro
pH	3-4
Densidad	1.06 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad	En agua, alcohol y disolventes orgánicos
Temperatura de fusión	-14 °C
Temperatura de ebullición	187 °C
Otras características	Tóxico, corrosivo, peligroso para la salud y el medio ambiente

*b. Preparación y fabricación*

El glutaraldehído se produce industrialmente mediante la oxidación catalítica del ciclopentano o mediante una reacción de Diels-Alder entre la acroleína y los éteres de vinilo seguida de hidrólisis (Figura 24).

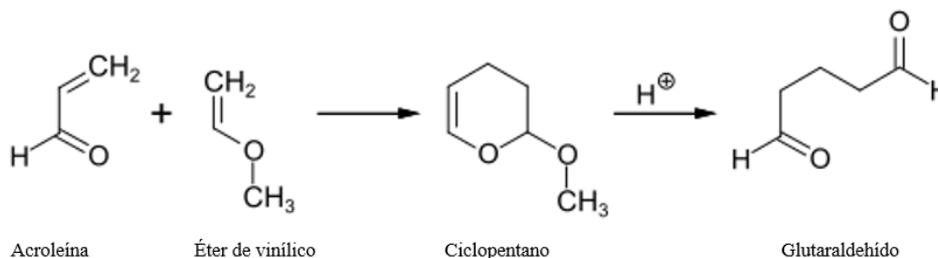


Figura 24: Reacción de obtención de glutaraldehído [51]

### c. Propiedades y aplicaciones

La principal propiedad del glutaraldehído es su bifuncionalidad (dialdehídica), que lo permite, como agente reticulante, rigidizar las estructuras macromoleculares.

Además, debido a su propiedad de solubilidad en agua, se encuentra finalmente en muchas aplicaciones, como en bioquímica (reticulación de proteínas para la eliminación de células), medicina (eliminación y desactivación de bacterias, virus y hongos para la desinfección y esterilización de instrumentos quirúrgicos) o en ciencia de materiales (para aumentar la reticulación y adhesión de polímeros o proteger metales de la corrosión). [52]

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Preparación de aerogeles

#### a. Preparación de muestras no reticuladas

La preparación de los aerogeles requiere en primer término la elaboración de los correspondientes hidrogeles precursores.

En este apartado se describen los métodos e instrumentos utilizados.

La Tabla 5 muestra la nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras realizadas en este proyecto. La letra A corresponde al alginato de amonio, la T al ácido tánico y la C a la arcilla (clay en inglés). En concordancia con proyectos de investigación anteriores, las cantidades se refieren a un volumen total de 100 ml de solución. Así por ejemplo el compuesto A5T1C5 indica que el precursor /y por tanto el aerogel) se ha formado por la adición de 5 gr de alginato, 1 gr de ácido tánico y 5 gr de arcilla en 100 ml de agua.

Tabla 5: Nomenclatura y composiciones de los aerogeles

Muestras	Alginato (gr)	Agua DI (ml)	Ácido Tánico (gr)	Agua DI (ml)	Arcilla (gr)	Agua DI (ml)
A5	5	100	-	-	-	-
A5C5	5	50	-	-	5	50
A5T1C5	5	40	1	20	5	40
A5T2C5	5	40	2	20	5	40

Tabla 6: Las diferentes mezcladoras empleadas

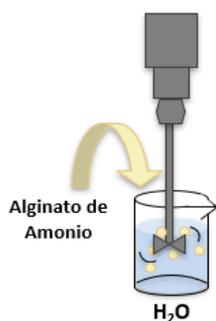


Figura 25: Disolución del alginato de amonio

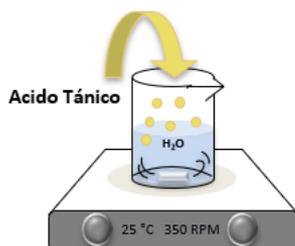


Figura 26: Disolución del ácido tánico

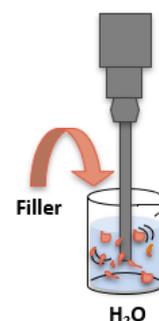


Figura 27: Disolución de la montmorillonita

El proceso de elaboración y mezclado de los aerogeles no reticulados fue esencialmente el mismo en todos los casos. En primer lugar, 5 gr de alginato se dispersaron mediante agitación mecánica a alta velocidad (6000 rpm) en 40 ml de agua a temperatura ambiente. En paralelo, 5 gr de arcilla se dispersaron en 40 ml de agua a temperatura ambiente en similares condiciones de agitación y finalmente la cantidad deseada de ácido tánico se disolvió en 20 ml de agua mediante agitación magnética. Una vez obtenidas y homogeneizadas las sustancias de partida, éstas se mezclaron mediante agitación mecánica hasta obtener un hidrogel homogéneo.

Una vez obtenidas las respectivas composiciones se vertieron en moldes cilíndricos de 30 mm de diámetro y 35 mm de altura, así como en moldes cuadrados de dimensiones 100 x100 x 4 mm. Los hidrogeles así obtenidos se congelaron a  $-80^{\circ}\text{C}$  por inmersión en una mezcla de hielo seco/etanol para ser posteriormente liofilizados.

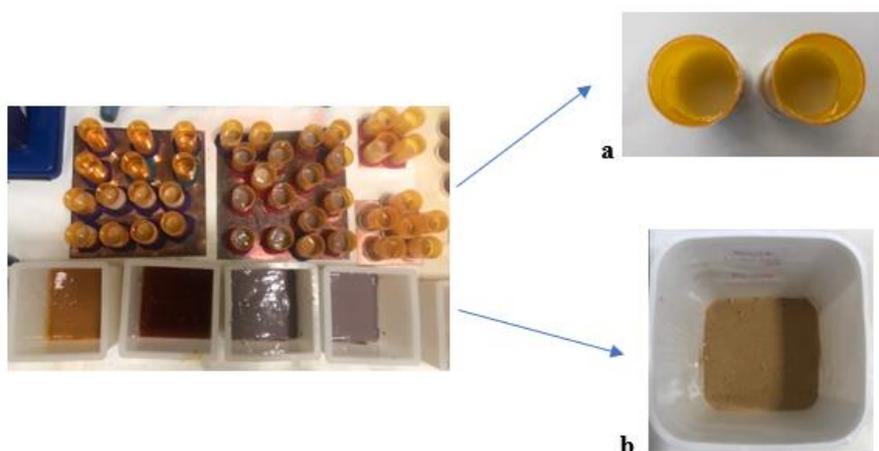


Figura 28: Hidrogeles en moldes a) cilíndricos y b) cuadrados

### b. Orientación inducida por congelación

En los aerogeles producidos por liofilización la microestructura de los mismos puede ser controlada a través del proceso de congelación y de la posterior liofilización, según ésta se realice en una o múltiples etapas. En el presente caso, la microestructura se ha definido a través del proceso de congelación.

En este proceso, la temperatura de congelación es la variable la más importante, ya que dependiendo de ella la morfología y el tamaño de los poros se verán afectados. En general, cuanto más baja sea la temperatura de congelación, más numerosos y pequeños serán los poros. Por el contrario, para temperaturas de congelación más altas, el enfriamiento será lento y los cristales generados serán más grandes. Esto es debido a la fuerza motriz de generación del hielo que es mayor cuanto mayor sea el diferencial de temperaturas entre puntos opuestos de los moldes empleados. Es también conocido que la propia estructura del hielo cambia dependiendo del enfriamiento, influyendo asimismo en la morfología final [56].

Los hidrogeles obtenidos en este proyecto se congelaron según 2 orientaciones (Figura 27)

En el caso de una orientación de crecimiento del hielo radial:

- Los geles se congelaron a una temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$  por inmersión en una mezcla de hielo seco/etanol, de forma que todas las paredes del molde, a excepción de la superficie superior, estén en contacto con el líquido criogénico. De este modo, el crecimiento se produce tanto radial como longitudinalmente. Sin embargo, se ha observado que en las muestras cilíndricas cuya altura es mayor que el diámetro, la influencia del gradiente de temperatura es mayor en las paredes exteriores del molde que en la parte inferior. Así, las muestras resultantes tendrán una morfología preferentemente de tipo radial. Únicamente en el centro del cilindro se produce una morfología que resulta intersección entre el crecimiento radial y el vertical.

En el caso particular de los aerogeles orientados unidireccionalmente: el proceso de enfriamiento consistió en:

- Los geles se congelaron a una temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$  por inmersión en un baño de nitrógeno líquido, con contacto únicamente a través de la parte inferior de los moldes, y aislando térmicamente el resto de las paredes, de forma que el gradiente de temperatura se genera entre la parte superior e inferior del molde, favoreciendo el crecimiento del hielo a lo largo de la dirección z. Los geles precursores se colocaron sobre una placa conductora de cobre, situada encima de un bloque macizo de aluminio en contacto con el nitrógeno líquido.

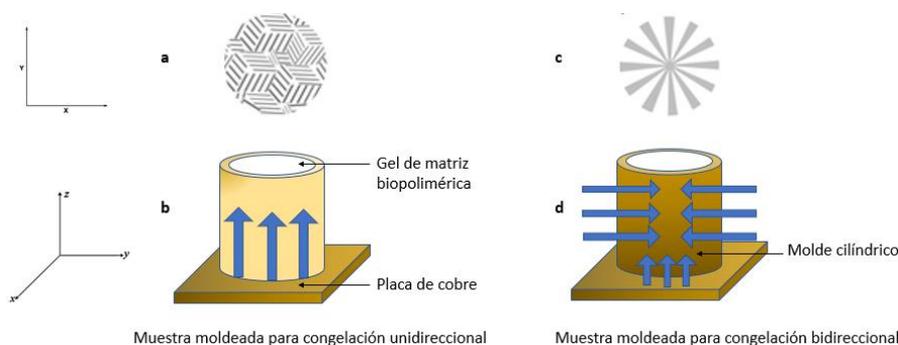


Figura 29: Procesos y microestructuras según las direcciones de solidificación del agua unidireccional (a y b) y bidireccional (c y d)

En nuestro caso se seleccionaron bajas temperaturas ( $-80^{\circ}\text{C}$  y  $-196^{\circ}\text{C}$ ) para generar la morfología deseada, es decir, con poros de pequeño tamaño que favorecen la reducción de las tensiones locales y la optimización de las propiedades mecánicas. Por otro lado, frente a otras opciones, la combinación etanol / $\text{CO}_2$  emplea sustancias fácilmente manejables y relativamente inocuas.

### c. Preparación de muestras reticuladas

Se han considerado dos métodos de reticulación:

#### Reticulación in-situ

La reticulación se denomina in-situ cuando la solución de GTA se añade directamente durante el proceso de fabricación del gel. En este caso se introdujeron 10 ml de glutaraldehído por cada 100 ml de solución realizando la homogeneización mediante agitación.

#### Post-reticulación

El segundo proceso de reticulación efectuado se realizó una vez obtenidos los aerogeles, es decir tras su congelación y secado. Esta post-reticulación consistió en sumergir los aerogeles durante 30 minutos en una solución de 100 ml, compuesta por 10 ml de glutaraldehído (al 50% de concentración) y 90 ml de etanol. Como disolvente se seleccionó el etanol ya que el alginato no es soluble en este medio.

A continuación, las muestras post-reticuladas se colocaron en un deshumidificador (Piovan DSn506HE) durante 16 horas a 90 °C para eliminar todo el etanol contenido en los aerogeles. La reacción de reticulación del alginato de amonio con GTA es la misma que ha sido descrita anteriormente (Figura 23). Sin embargo, se supone que la reticulación posterior ocurre de manera preferente en las superficies exteriores de las muestras, puesto que son las más expuestas, a diferencia de la reticulación in-situ, que teóricamente permitiría una reticulación más homogénea. Por lo tanto, este estudio caracterizará y comparará los aerogeles producidos por los dos métodos de reticulación

### d. Liofilización (Freeze-drying)

El último paso en la obtención de aerogeles es la sublimación del solvente, que en este caso se realiza con un liofilizador. Para conseguirlo, la presión y la temperatura generadas en el liofilizador deben ser inferiores a 6 mbar y 0°C respectivamente (Figura 28). En este proyecto, el liofilizador utilizado es el Telstar Cryodos (Figura 29) que funciona a una temperatura de -80°C y una presión de 0,01 mbar.

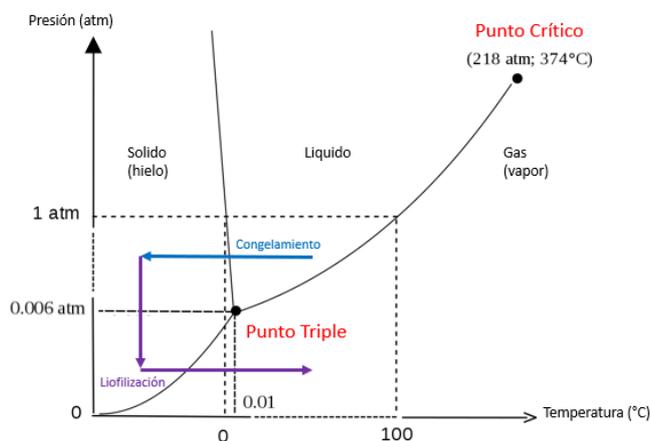


Figura 30: Proceso de liofilización en el agua diagrama de fases Temperatura-Presión



Figura 31: CRYODOS, Teslar® Industrial [57]

En la Figura 28, se pueden distinguir dos etapas durante este proceso de liofilización. En la primera etapa, llamada secado primario, se elimina casi toda el agua (hasta el 95%) a temperaturas y presiones inferiores al punto triple del diagrama del agua. A continuación, se produce un secado secundario, que puede llevarse a cabo a temperaturas más elevadas, para eliminar con mayor eficiencia el agua residual. Finalmente, los aerogeles se someten a la presión atmosférica con muy bajo porcentaje de agua (entre el 0,5 y el 3%). [58] Cabe señalar que el equipo empleado no permite realizar el secado secundario a temperatura diferente de la usada en el primario.

#### *e. Preparación de las muestras post-liofilización*

Las muestras cilíndricas para compresión fueron pulidas a efecto de adecuar sus dimensiones a lo requerido por la Norma ISO 604 En este caso las dimensiones de las probetas deben cumplir:

$$\epsilon c \leq 0.4 \cdot \frac{x^2}{l^2} \quad [2]$$

Donde  $\epsilon c$  es la deformación de compresión nominal máxima (en nuestro caso  $\epsilon c = 50 \%$ ), siendo  $l$  la altura de la probeta y  $x$  el diámetro del cilindro.

De este modo, las probetas se cortaron y pulieron para disponer de probetas cuya altura satisfaga la norma y cuyas superficies sean lo más lisas y paralelas posibles. El pulido se realizó con la pulidora DAP-7, de Struers, a 125 rpm (Figura 30 y 31). Para todas las medidas se tomaron un mínimo de tres réplicas.



Figura 32: Corte de la muestra A5TIC5 unidireccional



Figura 33: Pulido de la muestra

### 3.2.2. Técnicas de caracterización

#### a. Densidad y porosimetría

La determinación de la densidad de los aerogeles depende de sus características como sólido poroso. En efecto, los aerogeles se componen de una fase sólida y de una fase gaseosa que ocupa los espacios vacíos del material. Estos huecos pueden ser poros accesibles (huecos abiertos al exterior) o no accesibles (huecos cerrados encerrados en el material). Estos últimos pueden influir en las propiedades mecánicas del material, por lo que es importante tenerlos en cuenta en el cálculo de la densidad.

Una vez obtenidos todos los aerogeles, las muestras se pesaron en una balanza de precisión y se midieron con un pie de rey para determinar la densidad aparente (denotada  $\rho_{ap}$ ), y corresponde a la relación entre la masa del material y el volumen total del material. Aquí, el volumen tiene en cuenta los poros sólidos, accesibles ( $\mathbf{p}_a$ ) y/o inaccesibles ( $\mathbf{p}_{na}$ ). [63] La densidad aparente se calculó utilizando la Ecuación 3 y el volumen ( $\mathbf{V}_{aparente}$ ) se obtuvo a través de las medidas del calibre digital.

Durante esta prueba, también será posible determinar la esqueletal ( $\rho_{esq}$ ), que es la relación entre la masa y el volumen del esqueleto (Ecuación 4). Este último es el volumen que tiene en cuenta tanto el sólido como los poros accesibles ( $\mathbf{p}_a$ ) y se obtiene mediante picnometría.

$$\rho_{ap} = \frac{Masa}{V_{aparente}} = \frac{Masa}{V_s + V_{pa} + V_{pna}} \quad [3]$$

$$\rho_{esq} = \frac{Masa}{V_{esqueleto}} = \frac{Masa}{V_s + V_{pna}} \quad [4]$$

Con  $\mathbf{V}_s$ , el volumen que representa exclusivamente la fase sólida,  $\mathbf{V}_{pna}$  incluye el volumen de los poros no accesibles y  $\mathbf{V}_{pa}$  el volumen que comprende el volumen de los poros accesibles. [64]

Para los cálculos de densidad, se analizan al menos cuatro especímenes de cada composición. El peso se obtuvo utilizando una balanza SHIMADZU AUM120D con una sensibilidad de  $\pm 0,01$  mg.

El picnómetro utilizado fue el Accupyc 1330, Norcross, GA, USA que utiliza helio para las determinaciones, (Figura 32). En este ensayo, las muestras se colocaron en un recipiente de referencia cilíndrico. El helio fluye a través del recipiente hacia los poros accesibles del material, lo que permite al instrumento determinar el volumen real ocupado por el material ( $V_s$ ). Al final de la prueba, se pesan la muestra y el recipiente, y esta masa se anota  $W_{c+s}$ . Conociendo el peso ( $W_c$ ) y el volumen del recipiente de referencia, se puede determinar la porosidad y la densidad esquelética ( $\rho_{esq}$ ) de la muestra de aerogel mediante las ecuaciones 5 y 6.

$$\rho_{esq} = \frac{W_{c+s} - W_c}{V_s} = g \cdot cm^{-3} \quad [5]$$

$$V(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{esq}}\right) \cdot 100 \quad [6]$$



Figura 34: Accupyc 1330 Helium Pycnometer, Norcross, GA, USA

### b. Microscopia Electrónica de Barrido

Para estudiar la microestructura de los aerogeles se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM). Concretamente, se utilizó un SEM Jeol JSM-5610, a una tensión de aceleración de 10kV. El objetivo no es sólo observar la microestructura del material, sino también la dirección de crecimiento del gel (radial o unidireccional). Para ello, las muestras se criofracturaron en un baño de nitrógeno líquido durante unos 15 minutos (Figura 33) con el fin de facilitar su posterior observación de forma más "limpia". Previamente a su observación las muestras se recubrieron con una delgada capa de Oro-Paladio para hacer las muestras conductoras. Este recubrimiento se realiza con una máquina de sputtering Bal-Tec SCD005, Bal-Tec, Liechtensein, garantizando así una buena conductividad e interacción electrón-material durante la prueba.



Figura 35: Muestras fracturadas y depositadas sobre un soporte metálico

### c. FTIR

El FTIR o espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier es una técnica que permite analizar y cartografiar la estructura molecular de un material.

Este aparato consiste en el interferómetro de Michelson: compuesto por 3 espejos, un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo de barrido (Figura 34). A partir de la radiación infrarroja inicial, que se divide y refleja, la radiación saliente atraviesa la muestra e interfiere con ella. De este modo se detectan las vibraciones características de los enlaces químicos. Dado que cada tipo de enlace en un material tiene una vibración a diferentes niveles de energía, el material absorberá diferentes longitudes de onda de la radiación infrarroja emitida. A continuación, el instrumento produce un interferograma y lo convierte, mediante una transformación de Fourier, en un espectro de absorción o emisión. A partir de este espectro se pueden identificar los grupos funcionales presentes en el material. [62]

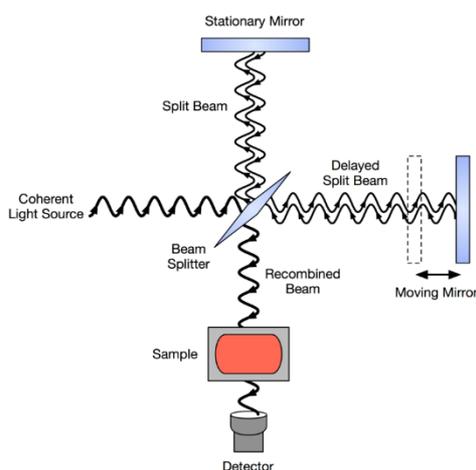


Figura 36: Principio de funcionamiento de un FTIR



Figura 37: FTIR, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA

En este proyecto se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 6700, WI, USA (Figura 35) con los siguientes parámetros:

- Modo de reflectancia total atenuada (ATR)
- 40 barridos por muestra con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$
- Rango de números de onda entre  $4000\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$

#### *d. Absorción de humedad*

En determinados casos como en los materiales higroscópicos, el contenido de humedad puede tener influencia sobre las propiedades finales. Para determinar dicho contenido se utilizó un analizador HE53 de Mettler Toledo Greifensee, Suiza, a una temperatura de  $160^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos (Figura 36). Las muestras una vez estabilizadas, se cortaron en pequeños trozos y se pesaron con una balanza de precisión. Durante la prueba, el equipo medirá el peso a medida que aumenta la temperatura para determinar la cantidad de humedad evaporada. Al final de la prueba, se elimina toda el agua y se calcula el porcentaje de absorción de humedad a partir de la diferencia entre el peso inicial y el final. [65]



Figura 38: Analizador de humedad HE53 de Mettler Toledo Greifensee, Suiza

#### *e. Estabilización*

A su salida del liofilizador, los aerogeles se exponen de nuevo a las condiciones de presión-temperatura ambiente, así como a la humedad ambiente. Como los aerogeles de alginato son

materiales higroscópicos, es importante determinar la cantidad de humedad absorbida y retenida por las macromoléculas. [66]

Para este fin, las muestras se secaron primero en un horno de vacío para eliminar toda la humedad absorbida previamente. En este proyecto, la estufa utilizada es la P-SELECTA: VACIOTEM-TV (Figura 37) y el secado al vacío se realizó a una temperatura de 60°C y una presión de 70 mbar durante 16 horas.



Figura 39: Estufa P-SELECTA: VACIOTEM-TV

A continuación, las muestras se colocaron inmediatamente en recipientes con atmósfera controlada (Figura 38) que contienen una solución de 37 ml de ácido sulfúrico en 100 ml de agua. Este recipiente se coloca en un horno Heraeus UT 6060 (Figura 39), a una temperatura de 30°C y a presión ambiente que proporciona en conjunto una humedad relativa del 50%.



Figura 40: estabilización con a) recipientes compuestos de b) una rejilla y c) una solución de ácido sulfúrico



Figura 41: Horno de air libre, Heraeus UT 6060 [67]

Las muestras se pesaron regularmente, utilizando una balanza (modelo Shimadzu: A UW120D, Figura 40), desde el momento inicial cuando salen de la estufa de vacío, hasta la saturación. A partir de los datos se determinó la absorción de humedad de los aerogeles en función del tiempo. Es de esperar que la mayor parte de la humedad se absorba en las primeras horas del proceso. Así, el pesaje se realizó a intervalos crecientes de tiempo.



Figura 42: Balanza analítica Shimadzu AUW120D [68]

Con los valores obtenidos se evaluó la cantidad de humedad absorbida con la siguiente fórmula (norma ASTM D 5229):

$$M\% = \frac{w_i - w_0}{w_0} \cdot 100 \quad [8]$$

Donde  $W_i$  es la masa de la muestra húmeda,  $W_0$  es la masa de la muestra seca que sale del horno y  $M\%$  es el contenido de humedad de la muestra.

Por último, una vez estabilizadas las muestras se consideraron mecánicamente estables.

### f. Ensayo de compresión

Para determinar las propiedades mecánicas de los aerogeles, se realizaron ensayos de compresión uniaxial, según la norma ISO 604 y utilizando una máquina ZwickRoell Z010 (Figura 41).



Figura 43: Máquina universal de ensayos (ZwickRoell Z010, 10 kN RetroLine) para el ensayo de compresión [69]

Los parámetros de la máquina utilizados son los siguientes:

- El procedimiento de ensayo se llevó a cabo a una velocidad de 1 mm/min,
- La célula de carga utilizada fue de 10 kN,
- La deformación nominal máxima de la prueba fue del 50%.

La tensión ( $\sigma$ ) es la relación entre la fuerza instantánea aplicada ( $F$ ) y la superficie inicial de la probeta ( $S$ ).

La curva de compresión esperada, característica de los materiales porosos, como los aerogeles, que se divide en diferentes zonas [96]:

- Una parte lineal correspondiente al dominio elástico con deformaciones reversibles. Es en este ámbito donde es posible determinar el módulo elástico de compresión de las muestras.
- Una parte más o menos en forma de meseta que corresponde al dominio plástico con deformaciones irreversibles. Es en esta parte donde es posible determinar la energía absorbida, correspondiente al área bajo la curva tensión-deformación.
- Una parte más o menos pronunciada que separa los dos dominios anteriores, correspondiente al umbral viscoelástico. Es en esta zona donde es posible determinar el límite elástico, que es la intersección entre la línea tangente de la región elástica y la línea tangente de la región plástica.
- Una última parte, correspondiente a la región de densificación, en la que la tensión aumenta de nuevo rápidamente debido a la compactación del sólido, aumentando así la fuerza necesaria para deformar la probeta.

### g. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para estudiar la estabilidad térmica de los aerogeles se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA). El objetivo de este método es determinar la degradación térmica de los componentes de un material. De hecho, el aerogel está compuesto por diferentes especies químicas, cada una de ellas con diferentes estabilidades térmicas. Para determinarlos se mide en una atmósfera controlada, el cambio de peso de un material a medida que aumenta la temperatura [70].

El aparato está constituido por una balanza analítica que mide el cambio de peso, un crisol, situado encima de la balanza, en el que se coloca la muestra, un horno que aumenta gradualmente la temperatura. Utiliza además un determinado gas para crear la atmósfera deseada. En el caso presente se utilizó una atmósfera de nitrógeno. La prueba TGA se lleva a cabo utilizando el instrumento TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio) que se muestra en la Figura 42 y se utilizan los siguientes parámetros:

- Crisol de aluminio de 100  $\mu$ l que contiene un peso de muestra de aproximadamente de 8 mg.
- Velocidad de aumento de la temperatura a 10°C/min, para temperaturas que van de 30°C hasta 600°C
- Enjuague con nitrógeno (N<sub>2</sub>), con un flujo de 30 ml/min.



Figura 44: Instrument TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio) [71]

A través de la TGA se pueden determinar diferentes parámetros que definen la degradación del material en estudio.

- La temperatura de inicio de la descomposición (denominada Td5%), para la que se produce una disminución del 5% de la masa. Según la norma ISO 11358-1, esta temperatura corresponde al punto de intersección entre la línea de base de la masa de partida y la tangente a la curva TGA en el punto de gradiente máximo (Tdmax). [72]
- La temperatura máxima de degradación (denominada Tdmax), que corresponde a la temperatura a la que el pico de la curva derivada es máximo. Un pico en la curva de derivada de pérdida de masa corresponde al punto de inflexión en la curva de pérdida de masa en función de la temperatura.
- El índice de degradación a Tdmáx (expresado como  $dW/dTdmáx$ )
- El residuo (expresado en %) es la relación entre la masa final y la masa inicial.

#### *h. Cono calorímetro*

Para caracterizar las propiedades de resistencia al fuego, se realizó el ensayo de cono calorimétrico. El objetivo de esta prueba es evaluar la inflamabilidad basándose en la cantidad de oxígeno que consume un determinado material mientras se produce su combustión y

oxidación. Para ello, se inicia la ignición de la muestra de aerogel y, a continuación, se desarrolla el fuego hasta una combustión total, obteniéndose la siguiente información [73]:

- El tiempo de ignición (TTI), que es el tiempo que tarda en aparecer la primera llama en la muestra.
- La tasa de liberación de calor (HRR), que es la cantidad de calor liberado por unidad de superficie ( $\text{kW/m}^2$ ).
- La tasa máxima de liberación de calor (PHRR), que corresponde al máximo de la HRR.
- El tiempo hasta el pico de liberación de calor (TTPHRR).
- El calor total liberado (THR), que es la integral de la HRR en función del tiempo.  $\text{THReff}$  es la relación entre la THR y la masa inicial.
- Tasa de crecimiento del fuego (FIGRA), que es la relación entre PHRR(t) y TTPHRR, utilizada para determinar la inflamabilidad de un material. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro mayor será la inflamabilidad del material.
- El % de residuo, que es la relación entre el residuo (es decir, la cantidad de material presente tras la prueba) y la masa inicial.



Figura 45: a) Cono calorímetro BECC de Ineltec, Tona, España y b) producción de llamas durante la prueba

El cono calorímetro utilizado es el modelo BECC de Ineltec, Tona, España (Figura 43). Esta prueba se realizó según la norma ISO 5660, con un flujo térmico de  $50 \text{ kW/m}^2$  que corresponde a la de un fuego desarrollado. Se emplearon muestras cuadradas de aerogel ( $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ),

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Resultados y discusión

#### 4.1.1. Densidad y Porosidad

En esta sección, se analizaron y compararon las densidades y porosidades de los aerogeles fabricados, así como el efecto de la reticulación sobre dichas magnitudes.

Los resultados de las densidades aparentes de los aerogeles, de acuerdo con la orientación, se presentan en la Tabla 7 y el efecto de la reticulación se muestra en la Tabla 8.

Tabla 7: Comparación de la densidad y de la porosidad según el crecimiento del hielo

Muestra	Crecimiento radial		Crecimiento unidireccional	
	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V (%)	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V (%)
A5	0,05	97,71	0,06	97,49
A5C5	0,10	95,81	0,11	95,02
A5T1C5	0,11	94,86	0,12	94,92
A5T2C5	0,13	94,08	0,12	94,78

Como se puede observar en la Tabla 7, la dirección de crecimiento de hielo no tiene influencia sobre la densidad o la porosidad de las mezclas. Esto era esperable por cuanto la cantidad de masa añadida es la misma en cualquiera de los casos, no obstante, podría haberse esperado un mayor crecimiento del aerogel, y por tanto mayor volumen en las muestras con crecimiento unidireccional debido a la menor temperatura empleada y por tanto mayor fuerza motriz. En este sentido cabe indicar que, al estar expuesta una única cara del recipiente en contacto con la placa conductora de cobre, el tiempo total para congelar completamente el gel fue superior al del enfriamiento a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este hecho justifica la no variabilidad en volumen y por tanto en densidad aparente de las muestras. Por otro lado, en ambos casos se verifica que la densidad de los aerogeles aumenta con el contenido en sólidos añadidos. Esto es debido por un lado al incremento de masa y por otro a un menor crecimiento del hielo como consecuencia del aumento en viscosidad de las composiciones conforme se incrementa en contenido en arcilla o ácido tánico. La porosidad sigue lógicamente la misma tendencia indicada anteriormente. Es, sin embargo, importante remarcar el elevado nivel de porosidad conseguido en cada uno de los casos.

Tabla 8: Comparación de la densidad y de la porosidad según el método de reticulación

Muestra	Crecimiento unidireccional					
	Sin reticulación		Post-reticulación		Reticulación in-situ	
	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V (%)	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V (%)	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V (%)
A5	0.06	97,49	0.09	-	-	-
A5C5	0.11	95,02	0.12	-	0.14	93,06
A5T1C5	0.12	94,92	0.13	-	0.14	93,76
A5T2C5	0.12	94,78	0.13	-	0.15	92,18

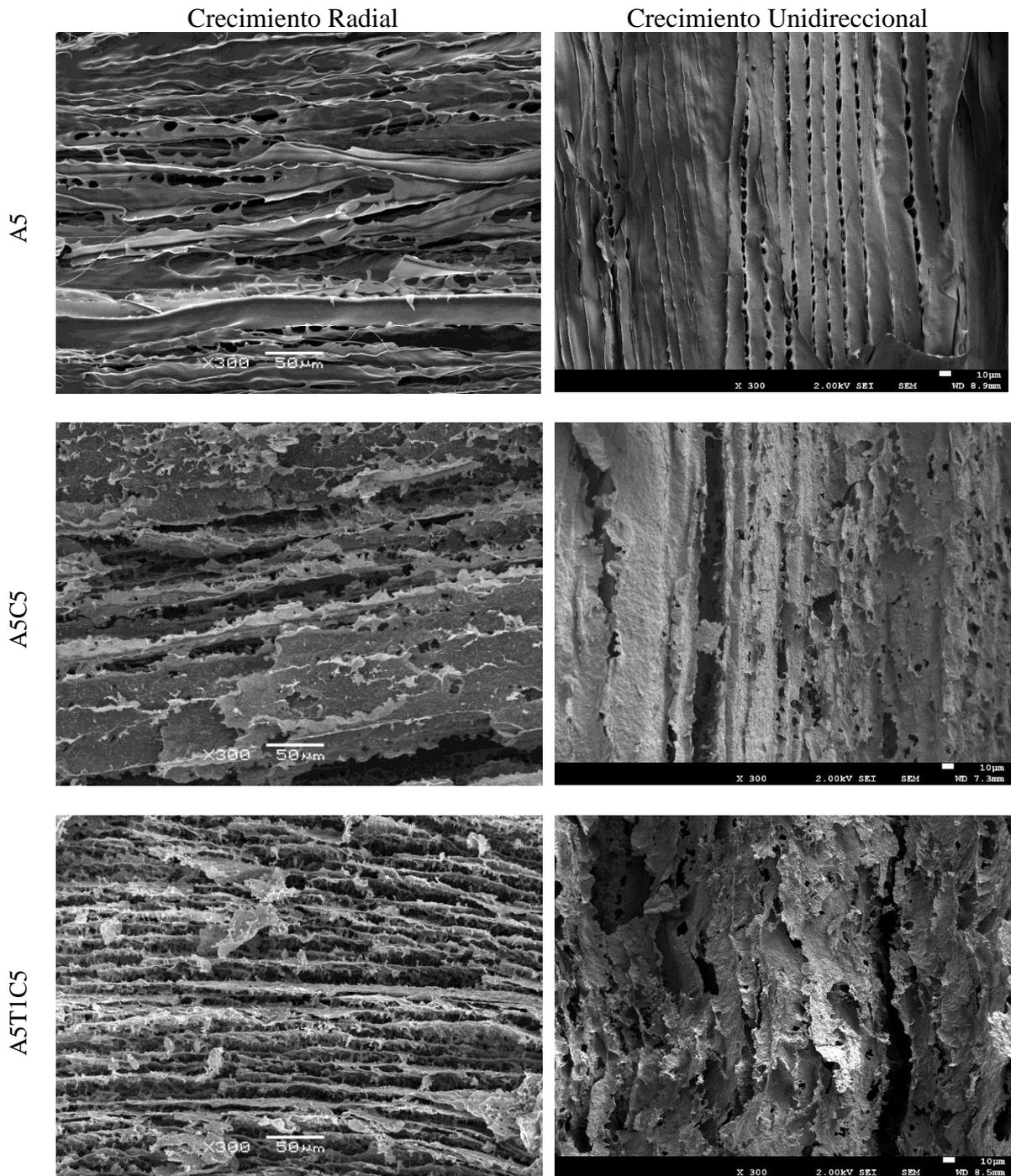
En lo que se refiere a la reticulación, ésta dio lugar a un incremento de la densidad. Tanto la post-reticulación con GTA como la reticulación in situ ocasionaron un efecto similar, con poca diferencia entre ellas, si bien con un ligero incremento de densidad en este último caso. La reticulación tiene como consecuencia esperable un decremento de volumen que por tanto tiende a incrementar la densidad del material final. En el caso presente puede afirmarse que dicha variación es cuantitativamente pequeña, cuestión que puede justificarse por el hecho de que la estructura primigenia del gel (in situ), y del aerogel (post-reticulación) se encuentran ya formada de manera estable, de forma que la reticulación que pueda tener lugar no cambia esencialmente la microestructura previamente formada.

La ligera densificación que implica la reticulación sucesivamente generó una ligera disminución de la porosidad del aerogel.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que las propiedades de densidad y porosidad no se ven afectadas por la orientación inducida y que la reticulación tampoco afecta de manera sustancial sobre dichas magnitudes, sino la causa fundamental de variación el contenido de sólidos de la mezcla. La porosidad alcanzada en los aerogeles no reticulados supera el 94% mientras que en los reticulados oscila entre el 92-93 %.

#### 4.1.2. Morfología

La morfología de las diferentes muestras de aerogeles fabricados en función de la dirección de crecimiento del hielo y de la composición se muestran en las imágenes de la Figura 44.



A5T2C5

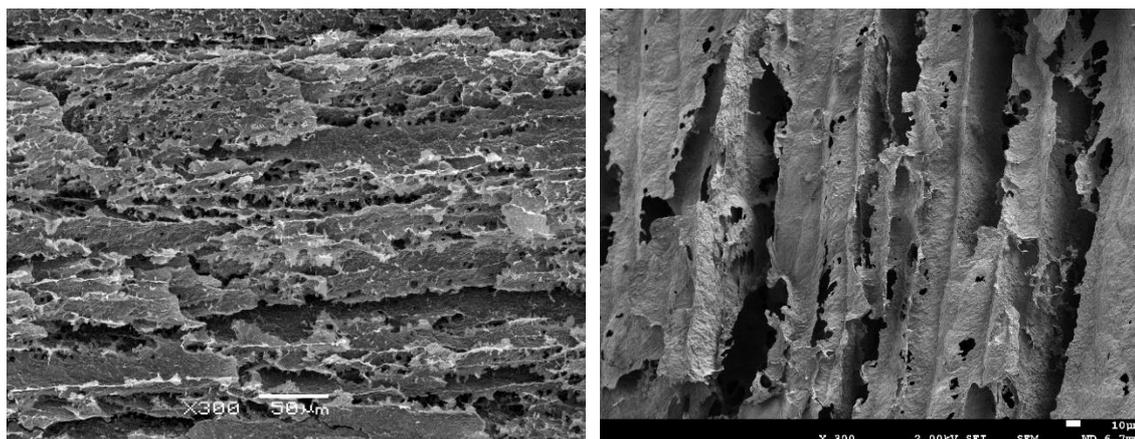


Figura 46: Morfologías de los aerogels en función de las composiciones y de la dirección de crecimiento del hielo

Las micrografías obtenidas permiten visualizar la estructura porosa característica de los aerogels, representada por las zonas oscuras. Asimismo, se observa claramente la dirección del crecimiento del hielo: radial en las imágenes de la izquierda, donde el hielo se dirige hacia el centro de la estructura cilíndrica, y unidireccional en las imágenes de la derecha, donde el hielo se dirige hacia la superficie superior de la estructura cilíndrica.

De igual forma se puede apreciar la estructura laminar orientada formada por las laminillas de arcilla que se alinean en capas debido a las diferentes polaridades existentes entre sus caras. Igualmente, y si bien la orientación radial o vertical se mantiene en todos los casos, es observable una mayor distorsión a medida que se incrementa el contenido de sólidos (a medida que nos desplazamos desde arriba abajo en la Figura 44). Este efecto es debido al incremento de viscosidad que distorsiona el libre crecimiento del hielo. En su crecimiento el hielo expulsa a los sólidos que contiene la disolución hacia los bordes, y por lo tanto una mayor concentración de sólidos dificultará este proceso alterando la direccionalidad.

Puede observarse que en el caso de los aerogels compuestos que contienen arcilla y ácido tánico, no se observa la presencia de uniones entre dichas capas, como sin embargo ocurre cuando se emplean otros polímeros de mayor afinidad con la MMT como el polivinilo alcohol. [74] En esos casos el polímero actúa recubriendo las capas de arcilla, además de cómo elemento de unión entre capas, hecho que aumenta la estabilidad estructural de los aerogels al crear una estructura tridimensional ligada a través de puentes o hilos de material polimérico. Así la ausencia de estas ligaduras en el presente caso puede conducir a una cierta fragilidad de los aerogels al ser sometidos a esfuerzos. Sin embargo, la adición de la arcilla da lugar a una atracción electrostática entre las cargas positivas de los bordes del MMT y las cargas negativas del alginato [60]. Los enlaces de hidrógeno ayudan a ordenar la red y crean fuerzas de atracción entre ambos materiales. En la Figura 45 se muestra la estructura del gel obtenido como resultado de las citadas interacciones:

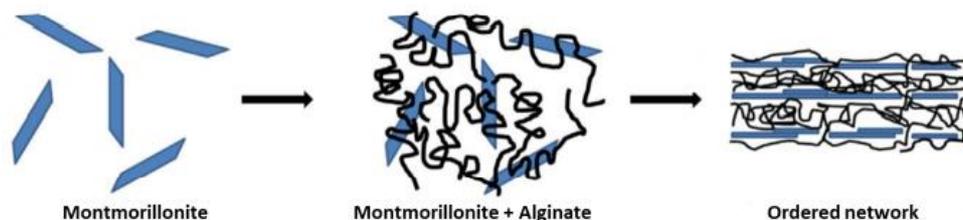


Figura 47: Representación esquemática de la interacción entre el compuesto de alginato y la arcilla [61]

A partir de las micrografías se observa que en las muestras radiales la microporosidad es de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, no se pudo observar el tamaño de los poros en las muestras con crecimiento unidireccional debido a que la criofractura se realizó verticalmente. Debe también señalarse que las muestras contienen asimismo macroporos que son resultado de la eliminación de las columnas de hielo formadas durante el enfriamiento.

#### 4.1.3. FTIR

Esta prueba permite analizar la composición química de los aerogeles fabricados. Para ello, a partir de las curvas de absorbancia en función del número de onda obtenidas y con la ayuda de la Tabla 9, se ha identificado las bandas de los grupos funcionales presentes en los aerogeles. En la Figura 47 se identificó dichos grupos funcionales en, y posteriormente se comparó, para una misma composición el efecto del método de reticulación sobre la composición química del compuesto.

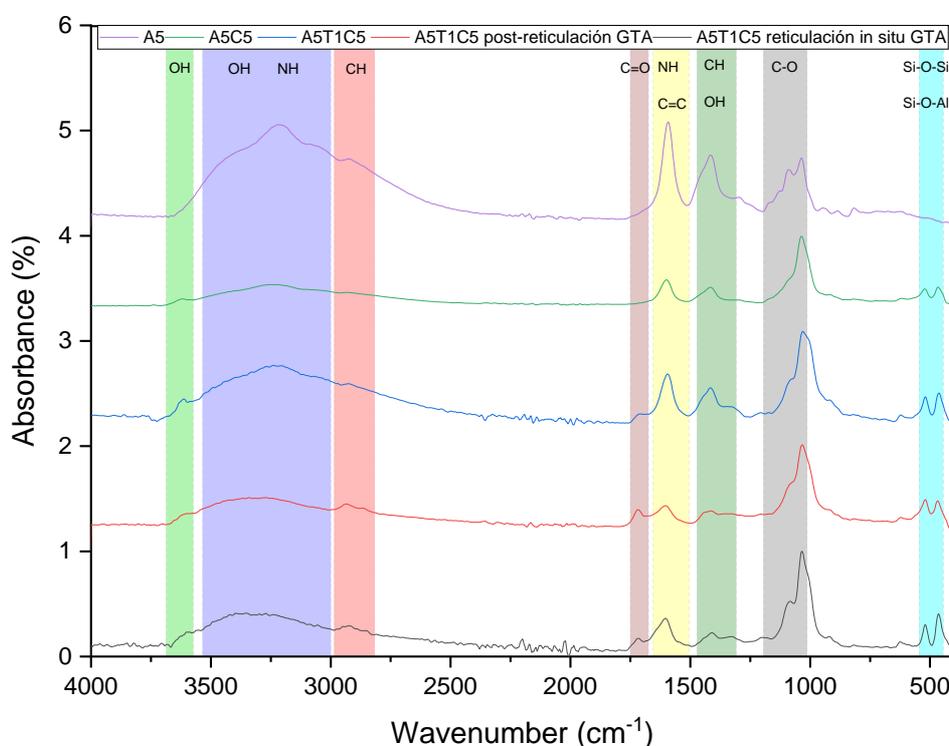


Figura 48: Curvas FTIR de los aerogeles

En los espectros FTIR obtenidos, se verifica la presencia de los grupos funcionales característicos del alginato de amonio, que son los grupos -OH, -NH, -CH y C-O.

La adición de la arcilla dió lugar a la presencia de un pico adicional a  $3616,8\text{ cm}^{-1}$ , asociado a los grupos silanol (SiOH) de la montmorillonita. Al final del espectro, entre  $522,1\text{ cm}^{-1}$  y  $466,4\text{ cm}^{-1}$ , se identificaron los enlaces característicos Si-O-Si y Si-O-Al.

En el caso de las muestras A5T1C5 y A5T2C5, se añade TA a la solución de alginato de amonio. Ambos, el ácido tánico y el alginato tienen abundantes grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrógeno entre si. El ácido tánico se identifica por el desplazamiento del pico del

OH en el intervalo  $3550-2700\text{ cm}^{-1}$ , que se asocia a la unión intermolecular, lo que confirma el aumento de los enlaces de hidrógeno por interacciones dipolo-dipolo formadas entre el ácido tánico y el alginato de amonio. Como resultado se obtendría una estructura enlazada a través de puentes H-H, como se muestra en la Figura 48.

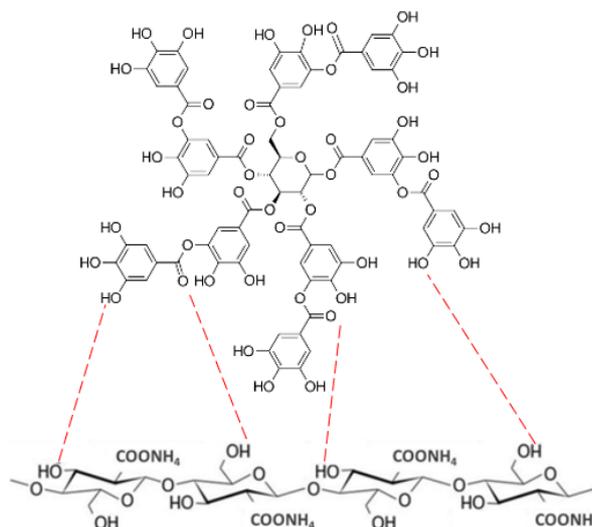


Figura 49: Representación esquemática de la interacción entre el alginato de amonio y el ácido tánico

En las curvas de los aerogels reticulados, se observó un desplazamiento y una disminución de la intensidad del pico de OH ligado intermolecularmente, lo que confirma un efecto intramolecular relacionado con la reticulación. Además, se observó que el pico se desplaza más hacia mayores longitudes de onda a medida que la reticulación aumenta.

Por otro lado, se observó la aparición de un nuevo pico, situado en el intervalo  $2830 - 2695\text{ cm}^{-1}$  y que se asocia al estiramiento C-H relacionado con los aldehídos, y atestigua el efecto de la reticulación. Cuanto mayor sea la reticulación, más se desplaza este pico hacia menores longitudes de onda. [75] Igualmente, aparece un pico en el intervalo  $1745 - 1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la reacción de los grupos aldehído. Así pues, esta banda muestra la formación de un puente acetal entre el alginato y el GTA, lo que explica la reducción de la intensidad de la banda de OH comentada con anterioridad. [76]

En definitiva, se verifica que los grupos aldehído del GTA reaccionan con los grupos hidroxilo del alginato de amonio para crear finalmente un material con un mayor grado de reticulación.

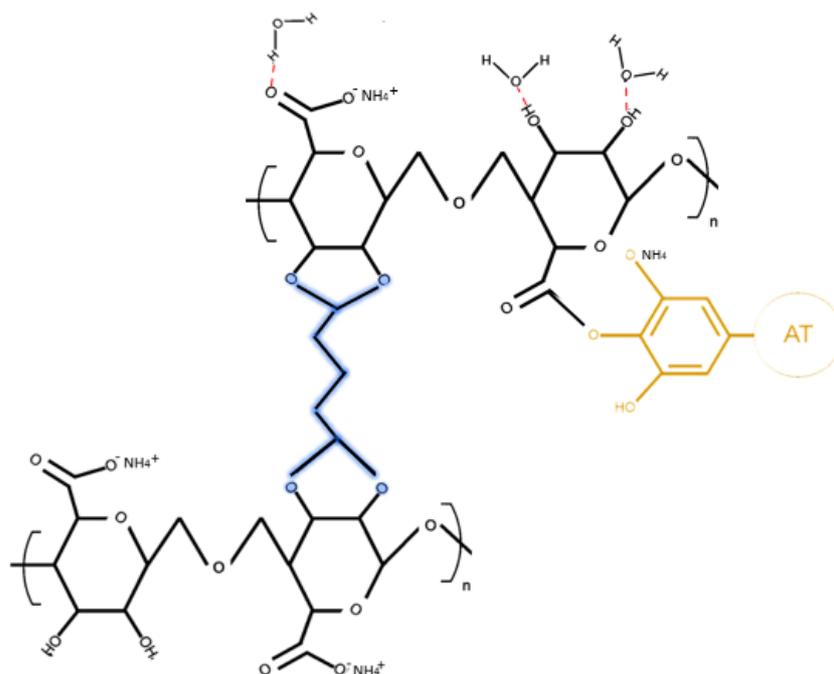


Figura 50: Posible interacción entre los diferentes compuestos del hidrogel y el GTA

Tabla 9: Picos detectados con el FT-IR [77]

Rango (cm <sup>-1</sup> )	A5	A5C5	A5T1C5	A5T1C5 post-reticulación	A5T1C5 reticulación in-situ	Asignación
3700 - 3584		3616,8	3612,3	3601,6	3598,1	OH stretching free
3550 - 2700	3217,1	3257	3239,1	3270,7	3351,1	OH stretching intermolecular bonded NH stretching
2830 - 2695				2635,2	2924,8	C-H stretching
1745 - 1650				1717,7	1715,5	C=O stretching
1640 - 1500	1592,2	1599,1	1594,8	1604,1	1603,8	NH deformation C=C vibration
1465 - 1310	1414,9	1415,7	1416,5	1415,2	1411,3	CH bending OH bending
1210 - 1020	1089,8 1036,3	1036,2	1030,9	1032,5	1034,6	C-O stretching
527 - 450		522,1 466,4	519,4 462,8	519,6 468,0	520,0 464,5	Si-O-Si Si-O-Al

#### 4.1.4. Absorción de humedad

La prueba de absorción de humedad ha dado como resultado los valores que se muestran en la Tabla 10 y 11. Como puede observarse, el contenido de humedad total contenida en las diferentes muestras se mantiene aproximadamente constante, con independencia de la cantidad de ácido tánico añadido. Las muestras puras de alginato son las que evidencian mayor contenido de humedad. Considerando que los cambios en porosidad son relativamente pequeños, el decremento de absorción de humedad entre estas últimas composiciones y las primeras de alginato puro, se asocian a un apantallamiento o efecto barrera causado por la arcilla, que frenaría la difusión de la humedad hacia el interior de los aerogeles. No se observan tampoco variaciones significativas en lo que se refiere al crecimiento radial o unidireccional de las muestras, cuestión que parece lógica por cuanto la absorción de humedad no es un fenómeno direccional, y las morfologías mostradas por SEM, bien radial o longitudinal podrían trasponerse o equivaldrían a un cambio de orientación de la probeta, cosa que no afectaría a la citada absorción.

Tabla 10: Valores de humedad en aerogeles según la dirección de crecimiento del hielo

Muestra	Crecimiento radial post-reticulación		Crecimiento unidireccional post-reticulación	
	Humedad (%)	Peso inicial (g)	Humedad (%)	Peso inicial (g)
A5	<b>17,6</b>	0,771	<b>19,4</b>	0,592
A5C5	<b>13,2</b>	1,041	<b>13,2</b>	0,598
A5T1C5	<b>13,0</b>	0,948	<b>12,6</b>	0,730
A5T2C5	<b>12,1</b>	0,891	<b>12,3</b>	1,047

Tabla 11: Valores de humedad en aerogeles según el método de reticulación

Muestra	Unidireccional					
	Sin reticulación		Post-reticulación		Reticulación in-situ	
	Humedad (%)	Peso inicial (g)	Humedad (%)	Peso inicial (g)	Humedad (%)	Peso inicial (g)
A5	<b>21,0</b>	0,570	<b>19,4</b>	0,592		
A5C5	<b>13,8</b>	0,998	<b>13,2</b>	0,598	<b>12,6</b>	1,174
A5T1C5	<b>14,2</b>	1,200	<b>12,6</b>	0,730	<b>12,8</b>	1,320
A5T2C5	<b>14,3</b>	1,369	<b>12,3</b>	1,047	<b>13,1</b>	1,494

Significativamente el método de reticulación tampoco influye de manera notable en la absorción de humedad. Si parece decrecer ligeramente en las muestras reticuladas in situ con respecto al resto, lo que podría relacionarse con una reticulación que afectara a todo el volumen en contraposición con la post-reticulación. En cualquier caso, los resultados no son

suficientemente significativos como para establecer grandes diferencias de comportamiento. Así pues, el principal factor de reducción de la absorción de humedad es la adición de montmorillonita, que como se ha mencionado limita considerablemente el paso de las moléculas de agua hacia el interior de los aerogeles. [48]

#### 4.1.5. Cinética de absorción de humedad

La cinética de absorción de humedad se evaluó a través del seguimiento del peso de diferentes muestras sometidas a una atmósfera de 50% de humedad relativa. Se ha realizado únicamente sobre las muestras modificadas con GTA, tal y como se puede observar en la Figura 50.

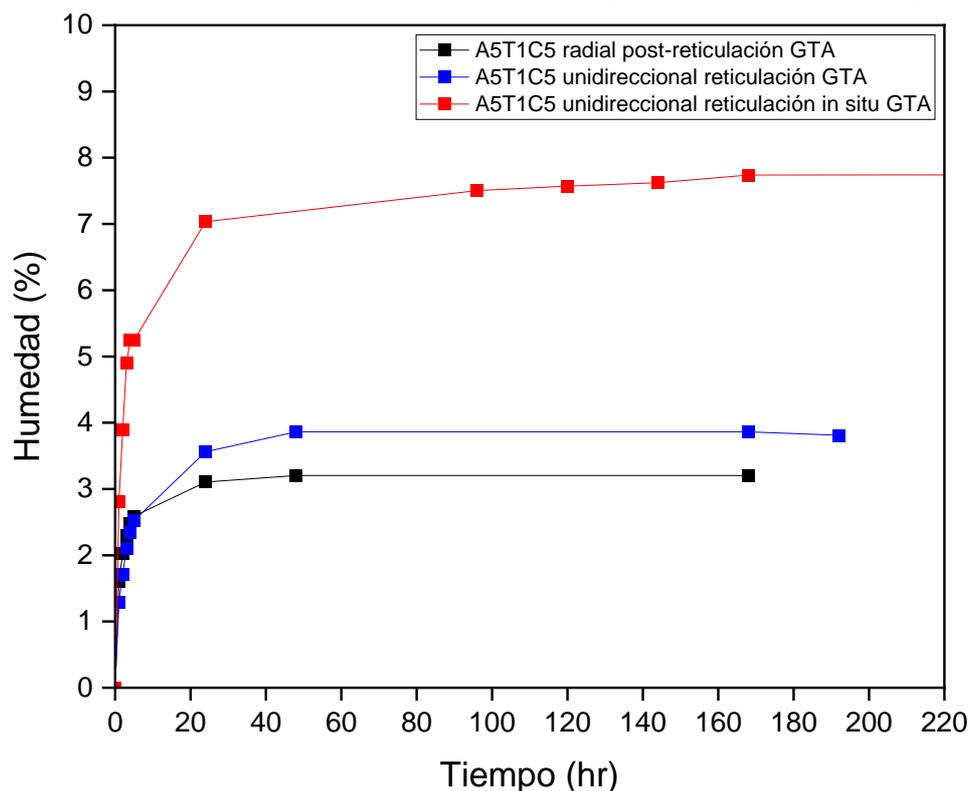


Figura 51: Curvas de absorción de humedad de la composición A5T1C5

En esta figura se observó que la estabilización se produce al cabo de 3 días (72h) para los aerogeles que fueron sometidos a una post-reticulación con GTA/etanol. Sin embargo, la estabilización de un aerogel con reticulación in-situ tomó más tiempo y se estabilizó al cabo de 9 días (216 horas). Como se puede observar en la gráfica, la reticulación in-situ dio lugar a una mayor absorción de humedad durante esta prueba, en comparación con la post reticulación. Por ejemplo, la muestra A5T1C5 unidireccional in-situ absorbió un 8% de humedad, el doble que un aerogel A5T1C5 unidireccional con post-reticulación GTA.

Dado que el porcentaje de absorción de humedad de los aerogeles no depende ni de la dirección de crecimiento del hielo, ni del método de reticulación ya que los aerogeles fabricados alcanzaron un 13% de humedad, cabe mencionar la falta de una explicación lógica para justificar la mayor absorción de humedad en la muestra unidireccional. Aunque todas las muestras fueron secadas en iguales condiciones en atmósfera de vacío, una posible explicación pudiera deberse a que la desorción inicial durante este proceso condujera a diferentes contenidos en humedad entre los aerogeles. De esa forma aquel más seco (unidireccional in situ) absorbería agua más rápidamente que los otros dos.

#### 4.1.6. Comportamiento mecánico: compresión

Dado el carácter poroso de los materiales en el estudio su comportamiento mecánico se estudió mediante compresión uniaxial. A través de esta técnica se determinó por un lado el efecto de la direccionalidad en el crecimiento y formación de los aerogeles así como el posible efecto sobre las propiedades de la reticulación a través de GTA. La respuesta mecánica obtenida se representa a través de las curvas tensión -deformación de la Figura 51. A fin de evitar el efecto de un mayor contenido en sólidos, y por tanto, de la densidad de los aerogeles, se grafica el valor de la tensión específica frente a la deformación. De entre las diferentes composiciones se representa aquí para mayor claridad únicamente la denominada A5T1C5.

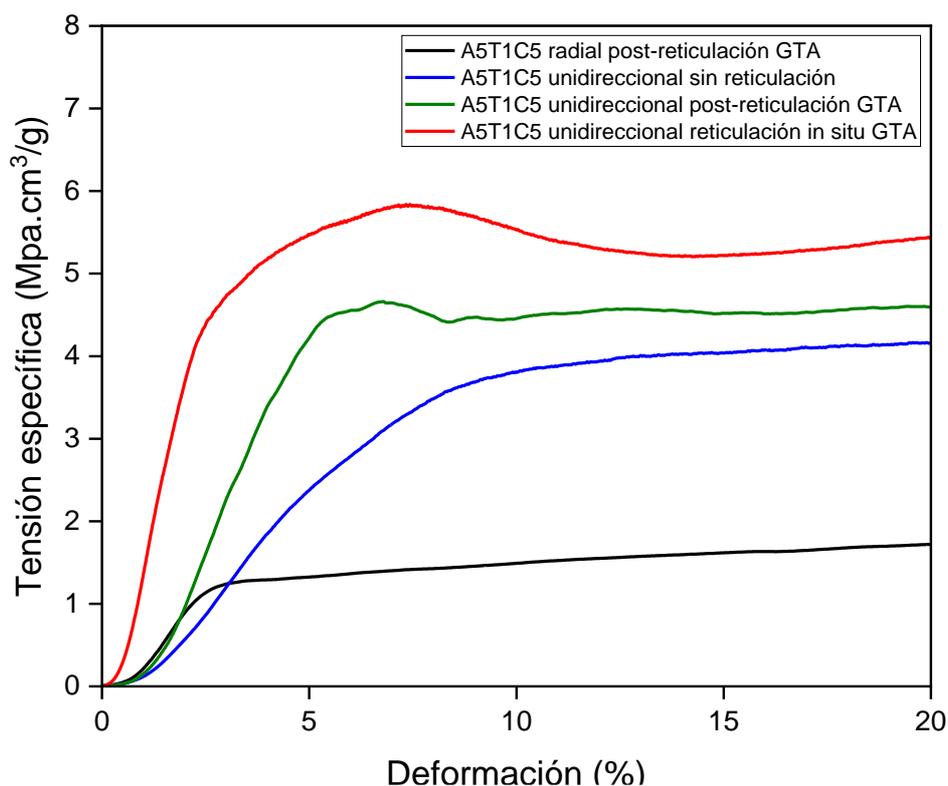


Figura 52: Curvas de compresión de la composición A5T1C5

La curva correspondiente al crecimiento radial (en negro) muestra un comportamiento característico de los materiales porosos. De hecho, se pueden encontrar las distintas zonas descritas en la sección [3.2.2.f.](#), es decir la etapa inicial lineal elástica, una meseta con prácticamente tensión constante y una zona final de densificación y crecimiento rápido de tensión y que ocurre a deformaciones superiores a las mostradas en el gráfico.

Si se compara la muestra con orientación radial vs. la que presenta orientación longitudinal, puede apreciarse un notable cambio en la tendencia de las curvas, con incremento notable de la pendiente y de la tensión de fluencia que pasa aproximadamente de  $0,81 \text{ MPa.cm}^3/\text{g}$  a  $2,98 \text{ MPa.cm}^3/\text{g}$ . Este hecho indica que los aerogeles de alginato preparados por liofilización son anisotrópicos revelando una clara influencia de la orientación con mayores propiedades cuando la dirección de la carga y la orientación molecular se encuentran alineadas.

Por último, se observa visualmente que la reticulación influye en las propiedades mecánicas de los aerogeles, con una variación tanto de la pendiente elástica como del límite elástico. Para comparar con más detalle esta influencia, se ha calculado el módulo de Young específico de compresión y el límite elástico específico, los valores obtenidos se presentan en las Tablas 12 y 13.

Tabla 12: Valores de compresión obtenidos de los aerogeles según la dirección del crecimiento del hielo, aerogeles y \* son valores obtenidos en el proyecto anterior [48]

Muestra	Crecimiento radial *		Crecimiento unidireccional	
	Espec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	σspec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	Espec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	σspec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)
A5	<b>0,52 ± 0,12</b>	-	<b>10,20 ± 5,86</b>	<b>0,84 ± 0,94</b>
A5C5	<b>9,53 ± 2,09</b>	<b>0,45 ± 0,04</b>	<b>66,13 ± 16,93</b>	<b>2,99 ± 1,10</b>
A5T1C5	<b>14,10 ± 4,45</b>	<b>0,81 ± 0,02</b>	<b>53,48 ± 12,37</b>	<b>2,98 ± 0,39</b>
A5T2C5	<b>15,79 ± 4,30</b>	<b>0,87 ± 0,07</b>	<b>57,75 ± 7,38</b>	<b>3,21 ± 0,15</b>

Estos valores nos permiten sacar varias conclusiones. En primer lugar, se observa que la adición de ácido tánico y montmorillonita mejora indudablemente las propiedades con respecto a las del aerogel de alginato de amonio (A5).

En cuanto a la dirección de crecimiento de los aerogeles, se observa que los unidireccionales muestran mejores resultados mecánicos: el A5T1C5 unidireccional es 4 veces más resistente a la compresión que un aerogel A5T1C5 radial. Lo mismo ocurre con los valores de los límites elásticos, que son más elevados para los aerogeles unidireccionales. Esto puede explicarse por el hecho de que la prueba de compresión se realiza en dirección longitudinal y, por tanto, paralela a la dirección de crecimiento del hielo, que es la dirección en la que el material soporta más carga. En cambio, en los aerogeles de crecimiento radial, la compresión se realiza en la dirección transversal y, por tanto, en la dirección en la que los aerogeles serán menos resistentes a la tensión.

Tabla 13: Valores de compresión obtenidos de los aerogeles según el método de reticulación

Muestra	Unidireccional					
	Sin reticulación		Post-reticulación		Reticulación in-situ	
	Espec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	σspec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	Espec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	σspec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	Espec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)	σspec (Mpa.cm <sup>3</sup> /g)
A5	<b>10,20 ± 5,86</b>	<b>0,84 ± 0,94</b>	<b>87,68 ± 9,6</b>	<b>2,80 ± 0,01</b>	-	-
A5C5	<b>66,13 ± 16,93</b>	<b>2,99 ± 1,10</b>	<b>77,68 ± 40,1</b>	<b>3,70 ± 2,1</b>	<b>159,06 ± 19,96</b>	<b>8,07 ± 1,30</b>
A5T1C5	<b>53,48 ± 12,37</b>	<b>2,98 ± 0,39</b>	<b>154,33 ± 47,0</b>	<b>4,64 ± 0,68</b>	<b>184,95 ± 13,34</b>	<b>5,14 ± 0,53</b>
A5T2C5	<b>57,75 ± 7,38</b>	<b>3,20 ± 0,15</b>	<b>156,05 ± 90,1</b>	<b>3,24 ± 1,03</b>	<b>178,98 ± 17,24</b>	<b>5,02 ± 0,55</b>

En lo que se refiere a la reticulación con GTA, se observa una mejora de la resistencia de los aerogeles reticulados. En efecto, para el aerogel radial A5T1C5, la post-reticulación permitió triplicar el valor de su módulo específico. Del mismo modo, en la muestra unidireccional

A5T1C5 el módulo específico aumentó 3 veces para la reticulación posterior y 3,5 veces para el caso de la reticulación in-situ. Así pues, como era de esperar, la reticulación in-situ da los mejores resultados debido a que se produce de manera más homogénea y afecta a todo el volumen del material base, contrariamente a una post-reticulación, en la que las reacciones tienen lugar principalmente en la superficie, por lo que el efecto de la reticulación sobre las propiedades mecánicas es ligeramente más débil.

En conclusión, entre los aerogeles fabricados durante este proyecto, los que presentan las propiedades mecánicas más elevadas son los aerogeles compuestos unidireccionales, y el método de reticulación que permite obtener las propiedades mecánicas óptimas es el método in-situ.

Entre los aerogeles reticulados in-situ, la composición A5T1C5 es la que en balance da los mejores resultados de comportamiento. Esto puede explicarse por el hecho de que, dado que el ácido tánico puede establecer enlaces con el alginato, si está en gran cantidad, limita la capacidad del GTA para la formación de puentes de hidrógeno. Así, si la cantidad de TA excede de un determinado límite, el nivel de reticulación es cuantitativamente menor.

#### 4.1.7. Estabilidad térmica

A través de este ensayo se analiza la estabilidad térmica de los aerogeles producidos. Se han obtenido las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura (Figura 52), cuya derivada se muestra asimismo en la Figura 53.

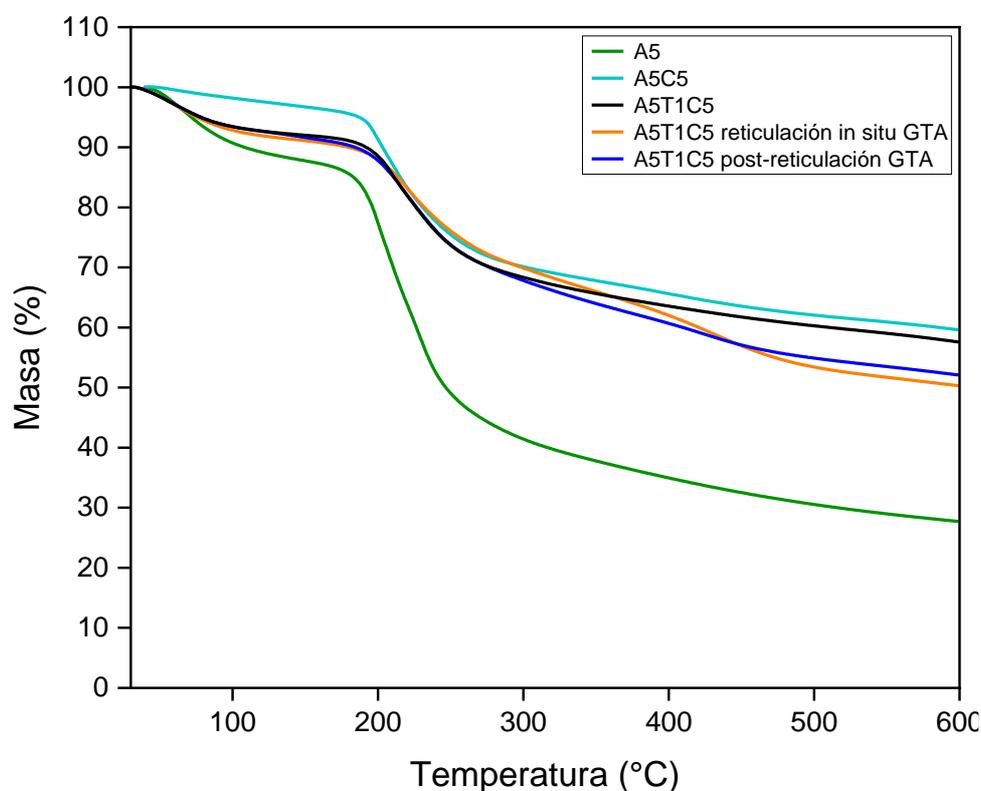


Figura 53: Pérdida de masa en función de la temperatura de degradación de los aerogeles con crecimiento unidireccional

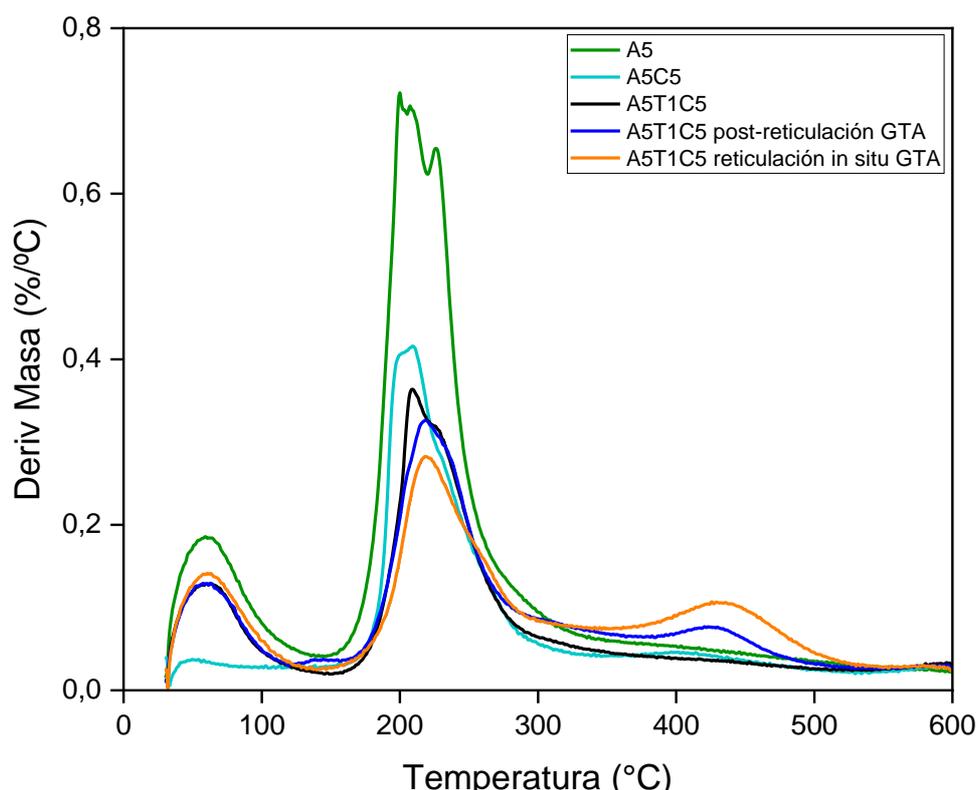


Figura 54: Velocidad de degradación de los aerogeles con crecimiento unidireccional en función a la temperatura

Una primera observación relativa a estas curvas es que la adición de montmorillonita y ácido tánico mejora eficazmente las propiedades térmicas del alginato de amonio, al disminuir significativamente su porcentaje de pérdida de masa debida a la degradación térmica.

Existe una primera disminución de peso a temperaturas inferiores a 100°C, que corresponde a la pérdida de agua presente en la estructura química del aerogel. Así, el pico del alginato de amonio solo (A5) es el más elevado debido a su comportamiento hidrófilo e higroscópico. Las muestras conteniendo arcilla y el ácido tánico parecen tener menor cantidad de agua y por tanto menor señal de pérdida de la misma.

Se hace una observación final sobre el último pico, presente a temperaturas entre 370°C y 550°C en las curvas derivadas de aerogeles reticulados por el método in-situ. En las muestras sin reticulación, se observó que la principal caída de peso se produce entre 160°C y 330°C, y está relacionada con la degradación del alginato de amonio. [48] Por lo tanto, se deduce que las transiciones térmicas por encima de 400°C están relacionadas con la degradación de las moléculas de GTA. De hecho, el rango de descomposición térmica de un material polimérico reticulado con GTA se sitúa en torno a los 460°C. [78]

En estas curvas podemos leer los valores relevantes que necesitamos para el análisis del comportamiento térmico de los aerogeles, y estos valores se agrupan en la Tabla 14.

Tabla 14: Datos relativos al ensayo de degradación térmica TGA de aerogeles con crecimiento unidireccional

Muestra	Td5% (°C)	Tdmax (°C)	dW/dTmax (%/(°C))	Residuo (%)
A5	189	200	0,72	27,7
A5C5	190	209	0,42	59,6
A5T1C5	195	209	0,36	57,6
A5T1C5 post-reticulación GTA	198	219	0,33	52,1
A5T1C5 reticulación in-situ GTA	201	218	0,28	50,3

Anteriormente, se vio que cuanto más ácido tánico y montmorillonita contiene el aerogel, mayor es su temperatura de degradación (Td) y, por tanto, mejores son sus propiedades térmicas.

En la tabla 13, se puede observar que la reticulación aumentó la temperatura de degradación de 9°C para el compuesto A5T1C5, y disminuyó la velocidad de degradación de 0,03%/(°C) para la post-reticulación y de 0,08%/(°C) para la reticulación in-situ. Esta mejora de las propiedades térmicas se debe a la formación de enlaces cruzados que requieren un mayor esfuerzo térmico para romperlos. Como la reticulación es más importante con el método in-situ, el efecto sobre las propiedades térmicas será igualmente más importante.

Por las mismas razones, se observó que el porcentaje de residuos es más elevado para un aerogel post-reticulado que para un reticulado in-situ, siendo ambas más bajas en comparación con el aerogel sin reticulación, ya que el GTA es un material orgánico que también se degrada y como consecuencia contribuye a la pérdida de peso. En este sentido es de remarcar el efecto que la arcilla tiene sobre los compuestos, aumentando por un lado el residuo, cuestión lógica por su carácter cerámico. Por otro lado, si se comparan las muestras A5 y A5C5 se observa el efecto de protección de manera que la velocidad de degradación pasa de 0.72 % a 0,42% alcanzando su mínimo para la muestra con reticulación in-situ (0.28 %).

#### 4.1.8. Comportamiento al fuego

Una de las características que resulta importante en ciertas aplicaciones relacionadas con el embalaje, el transporte o la protección térmica, es la resistencia a fuego. La resistencia a la llama de los diferentes aerogeles realizados se ha verificado usando el cono calorimétrico y tomando como referencia el aerogel de alginato sin modificar. Cabe señalar que, entre los polisacáridos, el alginato es uno de los que presentan un mejor comportamiento a fuego. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15 y 16.

Tabla 15: Datos correspondientes al ensayo del cono calorimétrico de aerogeles unidireccionales sin reticulación

Muestra	Peso (gr)	Residue (%)	TTI (s)	PHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	TTPH RR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	THR <sub>eff</sub> (MJ/m <sup>2</sup> g)	FIGRA (W/s)
A5	3,8	1,5	11 NO	84,4	33	4,1	1,1	2,6
A5C5	6,9	42,7	QUEMÓ NO	42,0	45	6,0	0,9	0,9
<b>A5T1C5</b>	<b>9,9</b>	<b>43,3</b>	<b>QUEMÓ</b> NO	<b>21,0</b>	<b>42</b>	<b>4,1</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>
A5T2C5	9,0	39,6	QUEMÓ	17,7	42	3,2	0,4	0,4

De los datos contenidos en la Tabla 14 se puede observar que la adición de arcilla y tánico lleva a una oxidación del material orgánico sin que exista presencia de llama en contraposición al alginato puro que si evidenció llama. Puede verse que todos los parámetros característicos de la combustión evolucionan hacia valores menores. En efecto, el pico más bajo de liberación de calor PHRR es el de 17,7 kW/m<sup>2</sup> del A5T2C5, con un valor FIGRA el más bajo de 0,2 W/s, tratándose de la composición menos inflamable de esta familia. La adición del ácido tánico contribuye a disminuir el valor de PHRR debido a las propiedades intumescentes del ácido tánico que permiten reducir los radicales y oxidantes y aumentar así la resistencia al fuego del biopolímero. [48] Así, como se puede ver en la Tabla 14, los aerogeles A5T1C5 y A5T2C5 son los que presentan las propiedades de resistencia al fuego óptimas de la familia de aerogeles unidireccionales sin reticulación. Dado que las diferencias entre ambas composiciones son pequeñas puede concluirse que adiciones de tánico superiores al 10% en peso (A5T1C5) parecen tener un efecto marginal sobre las propiedades.

Tabla 16: Datos correspondientes al ensayo del cono calorimétrico según el método de reticulación

Muestra	Peso (gr)	Residue (%)	TTI (s)	PHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	TTPH RR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	THR <sub>eff</sub> (MJ/m <sup>2</sup> g)	FIGRA (W/s)
A5T1C5	9,9	43,3	NO QUEMÓ	21,1	42	4,1	0,4	0,5
A5T1C5 post-reticulación								
GTA	11,6	32,1	2	122,8	36	10,1	0,9	3,4
A5T1C5 GTA in-situ	9,1	34,4	6	67,4	39	7,4	0,8	1,7

Cuando se comparan los resultados obtenidos tras el proceso de reticulación, se observa que los valores característicos aumentan siendo por encima incluso que los del alginato puro. Este efecto puede ser lógicamente explicado por la alta inflamabilidad y contribución del glutaraldehído. En el caso de la muestra post-reticulada, el GTA ha quedado fundamentalmente unido en las capas externas del aerogel, que son las expuestas a radiación. Es por ello que se genera una llama de manera prácticamente instantánea, alcanzándose un valor máximo de PHRR de c. Para el caso de la reticulación in-situ este valor decrece notablemente hasta casi la mitad del anterior, aumentando asimismo el tiempo de ignición. Estos hechos indican una menor exposición de las sustancias combustibles con el medio. Del mismo modo, para el valor FIGRA del aerogel no reticulado es 7 y 4 veces inferior que los aerogeles con post-reticulación y reticulación in-situ, respectivamente, lo que permite concluir sobre la mayor inflamabilidad del aerogel cuando se reticula.

En cualquier caso, cabe mencionar que los valores de PHRR son mucho menores de los que se encuentran en la literatura para otros biopolímeros como PLA (450 Kw/m<sup>2</sup>) o celulosa (260 Kw/m<sup>2</sup>). [79] [80]

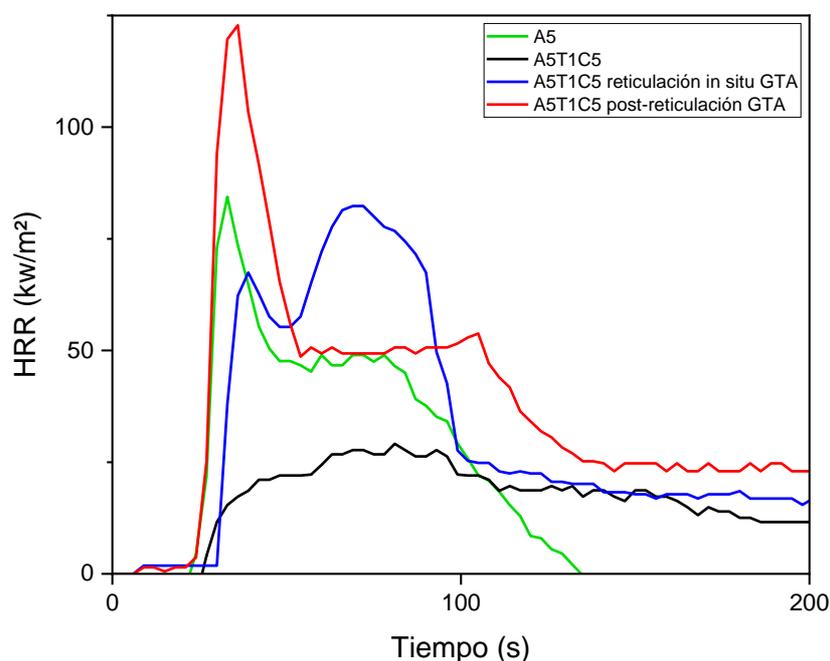


Figura 55: Gráfico de HRR de comparación de los aerogeles A5T1C5 con crecimiento unidireccional

## 4.2. Análisis del impacto ambiental

Para la fabricación de nuestro material es fundamental tener en cuenta su impacto medioambiental y en esta sección se ha evaluado la huella de CO<sub>2</sub> generada durante este proyecto. Para ello, se ha tenido en cuenta el proceso de elaboración y producción de los aerogeles.

En la elaboración de los aerogeles se han aplicado alternativas ecológicas para reducir al máximo el impacto ambiental de los aerogeles fabricados. De hecho, se fabrican con materiales de origen natural, y el alginato de amonio, un biopolímero extraído de las algas, ha sido elegido como polímero para sustituir a las espumas tradicionales a base de petróleo. Los aditivos elegidos también son de base biológica y mantienen el objetivo de un menor impacto ambiental. Por último, el disolvente utilizado fue agua desionizada, ya que se considera el disolvente menos costoso en términos de contaminación.

En cuanto al proceso de fabricación del aerogel, incluye el uso del liofilizador y las mezcladoras, así como las máquinas utilizadas para la caracterización, cuyo consumo energético se indican en la Tabla 17. La Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (CNMC) estimó una producción de 0,259 kg de CO<sub>2</sub>/kWh [81], así, y la emisión de CO<sub>2</sub> de este proyecto es de 477,79 kg de CO<sub>2</sub>.

Tabla 17: Uso de los equipos y su correspondiente consumo de energía

Equipo	Utilización (h)	Potencia (kW)	Consumo energetico (kWh)	Kg de CO <sub>2</sub> (según la CNMC)
Mezclador magnético	9	0,55	4,95	1,28
Ultra-Turrax	30	0,50	15,00	3,88
CRYODOS liofilizador	336	2,05	688,80	178,40
Horno de vacío	30	2,00	60,00	15,54
Maquina Universal de ensayo	1740	0,60	1044	270,40
Analizador de humedad	10	0,40	4	1,04
Cono calorímetro	4	7,00	28,00	7,25
Total	-	-	1844,75	477,79

El transporte de materias primas también es un factor de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción de un material. En este proyecto, el polímero utilizado proviene mayoritariamente del Atlántico Norte y del Pacífico, lo que hace que el impacto del transporte no sea menor e incluya tanto el transporte terrestre como el marítimo. Lo mismo ocurre con la montmorillonita utilizada, que proviene de América. En el caso del ácido tánico, el glutaraldehído y el agua desionizada, se producen en España: su impacto de CO<sub>2</sub> será menor e insignificante. Sin embargo, todas las materias primas son utilizadas en cantidades lo suficientemente modestas (menos de 1 kg) como para poder despreciar el impacto medioambiental global del transporte en este proyecto.

## CONCLUSIONES

En este estudio se sintetizaron aerogeles híbridos de base biológica a partir de alginato amónico, montmorillonita y ácido tánico, de los que se obtuvieron geles como resultado del proceso sol-gel, para finalmente obtener los aerogeles como resultado del proceso de liofilización.

La adición de montmorillonita y ácido tánico tuvo un impacto significativo en las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia al fuego de los aerogeles basados en biopolímeros. En efecto, se observó que la adición de ácido tánico y montmorillonita aumentaba las propiedades mecánicas hasta 30 veces más que el aerogel fabricado con alginato de amonio solo. De hecho, se ha visto que los aerogeles híbridos son más densos y menos porosos, lo que mejora sus propiedades de resistencia mecánica. Así, un aerogel A5T1C5 tiene una densidad de  $0,11 \text{ g.cm}^{-3}$  con una porosidad del 94% y un módulo de Young específico de  $14 \text{ Mpa.cm}^3/\text{g}$  de media. También se observó que la adición de la arcilla atenúa las propiedades higroscópicas del alginato de amonio, ya que la arcilla induce un efecto de barrera que frenaría la difusión de la humedad hacia el interior de los aerogeles. La adición de la arcilla, debido a su naturaleza cerámica, también mejoró las propiedades térmicas al aumentar el residuo TGA: se observa el efecto protector de las muestras A5 y A5C5, de modo que el índice de degradación pasa del 0,72% al 0,42%. Por último, la adición de ácido tánico ayuda a reducir el valor PHRR debido a las propiedades intumescentes del ácido tánico, que permiten la reducción de radicales y oxidantes y aumentar la resistencia de los biopolímeros al fuego.

El objetivo de este trabajo era optimizar las propiedades mecánicas de los aerogeles a base de alginato y, en particular, centrarse en dos nuevas áreas de investigación: la reticulación y la orientación del crecimiento del hielo.

En función de la orientación del crecimiento del hielo, se observó que son principalmente las propiedades mecánicas que experimentaron una gran variación, ya que un aerogel A5T1C5 con dirección de crecimiento unidireccional tiene un módulo de Young específico medio de  $53,48 \text{ Mpa.cm}^3/\text{g}$ , que es 3,8 veces superior al de un aerogel con dirección de crecimiento radial. Por lo tanto, la orientación da mayores propiedades cuando la dirección de la carga y la orientación molecular se encuentran alineadas, es decir cuando el crecimiento es unidireccional.

Las propiedades mecánicas fueron significativamente mejores cuando éstas fueron post-reticuladas o reticuladas in-situ con GTA. El método de reticulación que resultó ser el más eficaz en términos mecánicos fue el método de reticulación in-situ, ya que éste produce de forma más homogénea y afecta a todo el volumen del material base, al contrario que el método de reticulación posterior, en el que las reacciones se producen principalmente en la superficie, por lo que el efecto de la reticulación sobre las propiedades mecánicas es menos pronunciado. Sin embargo, como el GTA es un material orgánico, se concluyó que la inflamabilidad del aerogel cuando se reticula es mayor, especialmente para el método post-reticulación, para el cual se generaba una llama prácticamente instantánea alcanzándose un valor máximo de PHRR de  $123 \text{ kW/m}^2$ . De hecho, la GTA se ha unificado fundamentalmente en las capas exteriores del aerogel, que son las expuestas a la radiación. Para el caso de la reticulación in-situ este valor decrece notablemente hasta casi la mitad del anterior, aumentando asimismo el tiempo de ignición, lo que indica una menor exposición de las sustancias combustibles con el medio. Por las mismas razones, se observó que el porcentaje de residuos es más elevado para un aerogel post-reticulado que para un reticulado in-situ, siendo ambas más bajas en comparación con el aerogel sin reticulación, ya que el GTA es un material que también se degrada y como consecuencia contribuye a la pérdida de peso. No obstante, la tasa de degradación obtenida para

la muestra con reticulación in-situ y de composición A5T1C5 disminuye hasta el 0,28 %/(°C), lo que corresponde a los mejores resultados de resistencia térmica obtenidos en aerogeles con matriz biopolimérica.

Por último, en este estudio se observó que los aerogeles que conducen a los mejores resultados mecánicos son los aerogeles híbridos con crecimiento de hielo unidireccional y reticulados in-situ. Entre ellos, se concluyó que el aerogel fabricado con 1 g de ácido tánico en 100 ml de solución es aquel para el que el nivel de reticulación es cuantitativamente mejor. De hecho, como el ácido tánico puede establecer relaciones con el alginato, si está en grandes cantidades, limita la capacidad de la GTA para formar puentes de hidrógeno.

Para abrir aún más sus campos de aplicación, pueden realizarse nuevos tratamientos, como los tratamientos de superficie que permiten pasar de aerogeles con propiedades higroscópicas a aerogeles hidrófobos. [82]

## ANÁLISIS ECONÓMICO

El coste total de este proyecto es de aproximadamente 15470,78 € e incluye el precio laboral por las horas de trabajo que las personas han dedicado a la realización del proyecto, los materiales utilizados y el equipamiento, cuyos detalles figuran en las Tablas 18, 19 y 20.

Tabla 18: Costos indicativos laboral

Laboral	Horas	Precio	Costo Total
Estudiante de doctorado	120	20 €/h	2400 €
Profesor de investigación	30	30 €/h	900 €
Profesor titular	40	40 €/h	1600 €
<b>Total</b>			<b>4900 €</b>

Tabla 19: Costos indicativos de los materiales

Material	Cantidad	Precio	Costo Total
Alginato de amonio	240 g	23,40 €/kg	5,61 €
Ácido Tánico	36 g	130 €/kg	4,68 €
Montmorillonita	180 g	163,4 €/kg	29,41 €
Glutaraldehído (50%)	320 ml	91,20 €/l	29,18 €
Agua desionizada	4,8 l	0,79 €/l	3,80 €
Etanol	9 l	6,28 €/l	56,50 €
CO <sub>2</sub>	40 kg	42 €/20 kg	84 €
N <sub>2</sub>	1 l	156 €/10 l	15,6 €
<b>Total</b>			<b>228,78 €</b>

Tabla 20: Costos indicativos de los equipos

Equipo	Uso	Precio	Costo Total
CRYODOS liofilizador	336 horas	4 €/h	1344 €
Horno de vacío	30 horas	2 €/h	60 €
PIOVAN	32 horas	2 €/h	64 €
Machina Universal de ensayo	116 muestras	12 €/muestra	1392 €
Analizador de humedad	20 muestras	60 €/muestra	1200 €
Cono calorímetro	15 muestras	150 €/muestra	2250 €
TGA	12 muestras	120 €/muestra	1440 €
FTIR	20 muestras	105 €/muestra	2100 €
Picnómetro	15 muestras	20 €/muestra	300 €
SEM	8 muestras	120 €/ 5 muestras	192 €
<b>Total</b>			<b>10342 €</b>

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vareda, J. P, Lamy-Mendes, A, Durães et L, «A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends,» *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 211-216., 2018.
- [2] Aegerter, M. A, Leventis, N., Koebel, M et (Eds.), «Aerogels handbook. Springer Science & Business Media,» 2011.
- [3] Akhter, F, Soomro, S. A, Inglezakis et V. J, «Silica aerogels; a review of synthesis, applications and fabrication of hybrid composites.,» *Journal of Porous Materials*, 28(5), 1387-1400, 2021.
- [4] L. E. Nita, Alina Ghilan, Alina Gabriela Rusu, Iordana Neamtu et Aurica P. Chiriac , «New Trends in Bio-Based Aerogels,» *Pharmaceutics*, 12(5), 449, 2020.
- [5] Nita, L. E, Ghilan, Rusu, A. G, Neamtu, I, Chiriac et A. P, «New trends in bio-based aerogels. *Pharmaceutics*, 12(5), 449.,» 2020.
- [6] K. Kanamori, «Hybrid Aerogels,» *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 2016.
- [7] N. Diascorn, «Élaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane,» 2014.
- [8] S. Dervin et Suresh C. Pillai , *An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels*, *Adv.Sol-Gel Deriv. Materials Technol*, 2017.
- [9] E. Makara, 30 04 2017. [En ligne]. Available: [http://www.wikiwand.com/it/Processo\\_sol-gel](http://www.wikiwand.com/it/Processo_sol-gel).
- [10] L. Zuo, Youfang Zhang, Longsheng Zhang, Yue-E Miao, Wei Fan et Tianxi Liu, «Polymer/Carbon-Based Hybrid Aerogels: Preparation, Properties and Applications,» *Materials* 2015, 8(10), 6806-6848; <https://doi.org/10.3390/ma8105343>.
- [11] [En ligne]. Available: <https://microscopiaelectronica.com/equipos-preparacion/secado/secado-punto-critico.html>.
- [12] «Fluido supercrítico,» *Applied Supercritical Fluids (ASF)*, [En ligne]. Available: <https://appliedsupercriticalfluids.com/>.
- [13] A. Lamy-Mendes, Ana Dora Rodrigues Pontinha, Patrícia Alves, Paulo Santos et Luisa Durães, *Progress in silica aerogel-containing materials for buildings' thermal insulation, Construction and Building Materials*, 2021.
- [14] S.Walker et R.Rothman, *Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic*, Vol.261, 2020.
- [15] L. Batt, Tobias Abt et Miguel Sánchez Soto, «Desarrollo y caracterización de aerogeles biobasados - TFM,» 2022.
- [16] H.-B. Chen, Yu-Zhong Wang, Miguel Sánchez-Soto et David A.Schiraldi, *Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay*, *Polymer*, Vol. 53, 5825-5831, 2012.
- [17] J. Borges-Vilchesa, Toribio Figueroa, Sebastián Guajardo, Manuel Meléndrez et Katherina Fernández, «Development of gelatin aerogels reinforced with graphene oxide by microwave-assisted synthesis: Influence of the synthesis conditions on their physicochemical properties,» *Polymer*, 208, 122951, 2020.

- [18] H. Maleki, Luisa Durães et Antonio Torres , «An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014.
- [19] «Stardust Spacecraft Catching Dust in the Wind,» [En ligne]. Available: <https://www.jpl.nasa.gov/news/stardust-spacecraft-catching-dust-in-the-wind>.
- [20] Aftab Khan, Mohammad Ansari, Anish Khan et Abdullah Asiri, «Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation,» 2021.
- [21] A. Carpio et Luisa Paulina Viera, «Materiales Cementantes Compuestos (CCM): Estado del Arte, Situación Actual y Aplicaciones en la Ingeniería Civil,» 2020.
- [22] C. Chen, Hao Yang et Xiao Yang, «Tannic acid: a crosslinker leading to versatile functional polymeric networks,» *RSC Advances*.
- [23] V. Apte, *Flammability Testing of Materials Used in Construction, Transport, and Mining*, 2021.
- [24] «El triángulo del fuego, ¿qué es?,» *Material contra incendios*, [En ligne]. Available: <https://mcpiproteccion.com/el-triangulo-del-fuego-que-es/>.
- [25] Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Gui-Peng Cai et Yiu-Wing Mai, «Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials,» *Progress in Polymer Science*, 38, 1357-1387, 2013.
- [26] M. Sánchez-Soto, Liang Wang, Tobias Abt, Lucía G. De La Cruz et David A. Schiraldi, *Thermal, Electrical, Insulation and Fire Resistance Properties of Polysaccharide and Protein-based Aerogels*, 2018.
- [27] Lucía G. De la Cruz , Tobias Abt , Noel León, Liang Wang et Miguel Sánchez-Soto, «Flame Retardant Crosslinked Aerogels based on Poly(vinyl alcohol) modified with Alginate and Tannic Acid,» 2021.
- [28] A. D. M. a. A. Wilkinson, *Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials*, IUPAC Recommendations, 79, 1821, 2007.
- [29] S. Zhao, Wim J. Malfait, Natalia Guerrero-Alburquerque, Matthias M. Koebel et Gustav Nyström, «Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications,» 2018.
- [30] K. Pal, Allan T. Paulson et Dérick Rousseau, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, 2013.
- [31] I. I. Kabir, Charles C. Sorrell, Sajjad S. Mofarah, Wei Yang, Muhammad Tariq Nazir , Guan Heng Yeoh et Anthony Chun Yin Yuen, «Alginate/Polymer-Based Materials for Fire Retardancy: Synthesis, Structure, Properties, and Application,» *Polymer Reviews*, 61, 2021.
- [32] «Ascophylum nodosum,» [En ligne]. Available: <https://www.jardineriaon.com/ascophylum-nodosum.html>.
- [33] «Macrocystis Pyrifera,» [En ligne]. Available: <https://wildcoast.org/week-3-giant-kelp-macrocystis-pyrifera/>.
- [34] H.-B. Chen, Yu-Zhong Wang, Miguel Sánchez-Soto et David A. Schiraldi, «Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay».
- [35] «Ammonium Alginate,» *Alginate Industry Co., Ltd*, [En ligne]. Available: <https://www.iroalginate.com/Alginates/Ammonium-Alginate.htm>.

- [36] M. P. Segato et É. Cavalheiro, «Thermal analysis of ammonium, mono-, di- and triethanolammonium alginates,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87, 737–741, 2007.
- [37] S. N. Pawar et Kevin J. Edgar, «Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications,» *Biomaterials*, Vol. 33, 3279-3305, 2012.
- [38] X.-L. Li, Ming-Jun Chen et Hong-Bing Chen, «Facile fabrication of mechanically-strong and flame retardant alginate/clay aerogels, Vol.164, 18-25,» *Composites Part B*, 2019.
- [39] C. Siquin et S. Colliet-Jouault, «Les polysaccharides marins et leurs applications dans le domaine de la santé,» *Techniques de l'ingénieur*, 2014.
- [40] C. Chen, Hao Yang, Xiao Yang et Qinghai Ma, «Tannic acid: a crosslinker leading to versatile functional polymeric networks,» *RSC advances*, 12(13), 7689-7711, 2022.
- [41] «Tannic Acid, Techno-Science,» [En ligne]. Available: <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Acide-tannique.html>.
- [42] A. Scalbert, «Antimicrobial properties of tannins,» *Phytochemistry*, Vol. 30, 3875-3883, 1991.
- [43] N. S. Khan, Aamir Ahmad et S.M Hadi, «Anti-oxidant, pro-oxidant properties of tannic acid and its binding to DNA,» *Chemico-Biological Interactions*, Vo. 125, 177-189, 2000.
- [44] L. Li, Xiaolin Liu, Xiaoming Shao, Licong Jiang, Kai Huang et Shuai Zha, «Synergistic effects of a highly effective intumescent flame retardant based on tannic acid functionalized graphene on the flame retardancy and smoke suppression properties of natural rubber,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020.
- [45] A. Sanchis, «Los elementos más abundantes en la corteza terrestre, ilustrados en un detallado gráfico,» 2021. [En ligne]. Available: <https://magnet.xataka.com/un-mundo-fascinante/elementos-abundantes-corteza-terrestre-ilustrados-detallado-grafico>.
- [46] K. Król-Morkisz et Kinga Pielichowska, «Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles,» *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, 2019.
- [47] O. Y. Golubeva, E. N. Korytkova et V. V. Gusarov, «Hydrothermal Synthesis of Magnesium Silicate Montmorillonite for Polymer, Clay Nanocomposites,» 2005.
- [48] G. Lutman, «Study of the properties of composite aerogels - TFM (UPC),» 2022.
- [49] «Composition et propriétés des argiles,» [En ligne]. Available: <https://www.compagnie-des-sens.fr/puissance-des-argiles/>.
- [50] K. Pal, Allan T. Paulson et Dérick Rousseau, «Biopolymers in Controlled-Release Delivery Systems,» 2013.
- [51] N. SH, «Synthesis of glutaraldehyde from acroleine and methyl vinyl ether,» Wikipedia, 2022. [En ligne].
- [52] H. Uhr, B. Mielke, O. Exner, K. R. Payne et E. Hill, «"Biocides". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,» 2013.
- [53] «Agitador de varilla RZR-1, HEIDOLPH®, Laboquimia,» [En ligne]. Available: <http://www.laboquimia.es/catalogo/producto.php?codigo=20985050111>.
- [54] «Magnetic Stirrer with Selecta Heating 10L,» Kubus, [En ligne]. Available: <https://www.kubus-sa.com/producto/magnetic-stirrer-with-selecta-heating-10l/?lang=en>.

- [55] «IKA T-25 ULTRA-TURRAX Digital Homogenizer,» Cole-Parmer, [En ligne]. Available: <https://www.coleparmer.in/i/ika-t-25-ultra-turrax-digital-homogenizer-115-vac/0473901>.
- [56] G. Shao, Dorian A. H. Hanaor, Xiaodong Shen et Aleksander G, «Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures,» A Review of Novel Materials, Methods, and Applications, 2020.
- [57] «Telstar. USER'S MANUAL: Laboratory Freeze Dryer CRYODOS,» [En ligne]. Available: [https://citius.us.es/web/serv\\_documento\\_equipo.php?file=3133071b8](https://citius.us.es/web/serv_documento_equipo.php?file=3133071b8).
- [58] S. Shukla, «Freeze drying process: A review.,» International journal of pharmaceutical sciences and research, 2(12), 3061, 2011. [En ligne].
- [59] C. A. Nonato, Anderson de Jesus Araújo Ramos, Carlos Raposo, Manoel Jeremias Dos Santos et Mirelson Martins Freitas, «The clay swelling process, Stabilization of swelling porous elastic soils with fluid saturation, time varying-delay and time-varying weights,» 2022.
- [60] J. Zlopasa, Ben Norder, Eduard A.B.Koenders et Stephen J.Picken, «Rheological investigation of specific interactions in Na Alginate and Na MMT suspension,» Carbohydrate Polymers, Vol.151, 144-149, 2016.
- [61] X. Sua et Biqiong Chen, «Transparent, UV-proof and mechanically strong montmorillonite/alginate/Ca<sup>2+</sup> nanocomposite hydrogel films with solvent sensitivity,» Applied Clay Science, Vol.165, 223-233, 2018.
- [62] C. A et Morris V, «Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) How a Fourier Transform Infrared Spectrometer Work,» 2017. [En ligne].
- [63] J. V. Keulen, «Density of porous solids. Matériaux et Construction, 6(3), 181-183.,» 1973.
- [64] C. d. S. Buey et Manuel Raya García, «Análisis del peso específico y porosidad de materiales porosos mediante picnometría de helio, Vol.151, 95-103,» 2008.
- [65] «Precisa. What is a Moisture Analyser and how can it be used for Moisture Analysis?,» [En ligne]. Available: <https://www.precisa.co.uk/what-is-a-moisture-analyser/>.
- [66] L. Berglund, Tuukka Nissilä, Deeptanshu Sivaraman, Sanna Komulainen, Ville-Veikko Telkki et Kristiina Oksman, «Seaweed-Derived Alginate–Cellulose Nanofiber Aerogel for Insulation Applications,» ACS Applied Materials & Interfaces, 13(29), 34899-34909, 2021.
- [67] «Gemini Lab, Heraeus UT 6060 oven,» [En ligne]. Available: <https://www.geminibv.com/labware/heraeus-ut-6060-oven/>.
- [68] «ProfiLab, SHIMADZU Balanza analítica AUW120D,» [En ligne]. Available: <https://profilab24.com/es/laboratorio/balanzas/shimadzu-balanza-analitica-auw120d>.
- [69] «Pre-owned Z010 - AllroundLine, 10 kN,» ZwickRoell, [En ligne]. Available: <https://www.zwickroell.com/products/pre-owned-market/pre-owned-z010-allroundline-10-kn/>.
- [70] «PhotoMetrics, Inc,» [En ligne]. Available: <https://photometrics.net/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [71] «Industry Plaza, Mettler Toledo, TGA/DSC 1 Instrument,» [En ligne]. Available: <https://www.industry-plaza.com/thermogravimetric-analyzer-tga-p125364890.html>.
- [72] «Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers - ISO 11358-1,» International Standard, 2014.

- [73] B. Schartel et T. R. Hull, «Development of fire-retarded materials—interpretation of cone calorimeter data,» *Fire and Materials: An International Journal*, 31(5), 327-354., 2007.
- [74] L. Montalbán, Miguel Sanchez-Soto et Maria Virginia Candal, «Fabricación y caracterización de aerogeles de arcilla/polímero, Vol. S3, p. 14-15,» *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 2011.
- [75] A. Saarai, V. Kasparikova, T. Sedlacek et P. Saha, «On the development and characterisation of crosslinked sodium alginate/gelatine hydrogels, Vol.18, 152–166,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013.
- [76] H. S. Mansur, Carolina M. Sadahira, Adriana N. Souza et Alexandra A.P. Mansur, «FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde,» *Materials Science and Engineering*, 2008.
- [77] «Tabla y gráfico de espectros infrarrojos,» Merck, [En ligne]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>.
- [78] M. Mohamed, Inimfon Udoetok, Lee D Wilson et John Headley, «Fractionation of Carboxylate Anions from Aqueous Solution Using Chitosan Cross-Linked Sorbent Materials, 5:82065,» *RSC Advances* , 2015.
- [79] M. Maqsood et Gunnar Seide, «Improved Thermal Processing of Polylactic Acid/Oxidized Starch Composites and Flame-Retardant Behavior of Intumescent Non-Wovens,» *Flame Retardant Coatings for Plastics and Textiles*, 2020.
- [80] R. Nazir, Dambarudhar Parida, Joel Borgstädt, Sandro Lehner, Milijana Jovic, Daniel Rentsch, Ezgi Bülbül, Anja Huch, Stefanie Altenried, Qun Ren, Patrick Rupper, Simon Annaheim et Sabyasachi Gaan, «In-Situ Phosphine Oxide Physical Networks: A facile Strategy to Achieve Durable Flame Retardant and Antimicrobial Treatments of Cellulose,» *Chemical Engineering Journal*, 2021.
- [81] «Factor de emisión de la energía eléctrica: el mix eléctrico,» *Gencat* , 2022. [En ligne]. Available: [https://canviclimatic.gencat.cat/es/actua/factors\\_demissio\\_associats\\_a\\_lenergia/#:~:text=El%20mix%20de%20la%20red%20el%C3%A9ctrica%20espa%C3%B1ola%20publicado%20por%20la,259%20g%20CO2eq%2FkWh](https://canviclimatic.gencat.cat/es/actua/factors_demissio_associats_a_lenergia/#:~:text=El%20mix%20de%20la%20red%20el%C3%A9ctrica%20espa%C3%B1ola%20publicado%20por%20la,259%20g%20CO2eq%2FkWh).
- [82] C. Meng, Hong Zhang, Sen Zhang, Jing Guo et Xinquan Zou, «The preparation of hydrophobic alginate-based fibrous aerogel and its oil absorption property, 7:704 - 712,» *Sol-Gel Science and Technology* , 2018.
- [83] H. N. Rabetafika, Michel Paquot et Philippe Dubois, «Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique,» *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 2006.
- [84] «Tannic Acid, Antropocene,» [En ligne]. Available: <https://antropocene.it/2019/04/07/acido-tannico/>.
- [85] M. Zoveidavianpoor, *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, 2017.
- [86] «Eau déminéralisée : tout savoir de ses utilisations,» [En ligne]. Available: <https://www.adoucisseurdeau.info/eau-demineralisee/>.
- [87] J. Schmidt, Mohsen Mirzaie Yegane, Fatima Dugonjic-Bilic, Benjamin Gerlach et P. L. J. Zitha, «Novel Method For Mitigating Injectivity Issues During Polymer Flooding at High Salinity Conditions,» 2019.

- 
- [88] «Magnetic Stirrer: Working Principle and Uses,» Kewlab, 2021. [En ligne]. Available: <https://www.kewlab.com/blog/post/magnetic-stirrer-working-principle-and-uses>.
- [89] F. D. Pioluogo, «Characterization of bio-based reinforced composite aerogels,» 2022.
- [90] Qiongzhen Liu, Kun Yan, Jiahui Chen, Ming Xia, Mufang Li, Ke Liu, Dong Wang, Changzheng Wu et Yi Xie, «Recent advances in novel aerogels through the hybrid aggregation of inorganic nanomaterials and polymeric fibers for thermal insulation, Vol.2,» Aggregate, 2021.