Resumen

Este proyecto trata de crear un aerogel biodegradable, mediante procesos amigables con el medio ambiente, que pueda sustituir a las contaminantes espumas poliméricas convencionales en aplicaciones de *packaging*. Se han empleado materiales biodegradables y abundantes en la naturaleza, como el alginato, la montmorillonita de sodio (arcilla) y el ácido tánico. Se han creado aerogeles con diferentes composiciones de estas tres sustancias y se han caracterizado para estudiar cómo influye cada una de las sustancias en base a tres parámetros que se consideran fundamentales para la aplicación de *packaging*: densidad, resistencia a compresión y comportamiento a la llama.

Los aerogeles resultantes han sido sometidos a una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ensayos de compresión, test vertical y pyrolysis-combustion flow calorimeter. Se ha encontrado que la adición de arcilla a los aerogeles con base alginato aumenta el módulo específico de los aerogeles; con la adición de ácido tánico, también hay un incremento del módulo específico, pero éste es menor para la misma concentración. La arcilla crea una estructura tridimensional por lamelas muy característica, que queda encapsulada dentro de la red interconectada de polímero. El ácido tánico actúa como retardante a la llama, disminuyendo la capacidad de liberación de calor (J/gK) de los aerogeles. Finalmente, se ha conseguido mejorar las propiedades mecánicas a compresión de los aerogeles mediante la incorporación de 1% de lactato de calcio hidratado; éste reticula con el alginato e incrementa hasta en un 37% el módulo específico de los aerogeles.

Sumario

RESUMEN 1

SUMARIO 3

1. GLOSARIO 5

2. PREFACIO 6

2.2. Origen del proyecto 6
2.3. Motivación 7
2.4. Requerimientos previos 8

3. INTRODUCCIÓN 9

3.1. Objetivos del proyecto 10
3.2. Alcance del proyecto 10

4. INTRODUCCIÓN A LOS AEROGELES 13

4.1. Definición y propiedades de los aerogeles 13
4.2. Proceso de obtención 14
4.2.1. Etapa 1: Proceso sol-gel 14
4.2.2. Etapa 2: obtención del aerogel 15
4.3. Tipos de aerogeles 18
4.4. Aplicaciones 19
4.4.1. Aplicaciones de aislamiento térmico 19
4.4.2. Aplicaciones de aislamiento acústico 21
4.4.3. Recolección de partículas de polvo de cometas 21
4.4.4. Aplicaciones eléctricas 22
4.4.5. Aplicaciones químicas 22
4.4.6. Aplicaciones como aditivos o medios de encapsulación 23
4.4.7. Aplicaciones debidas a sus propiedades mecánicas 23
4.4.8. Aplicaciones ópticas 24

5. MATERIALES 26

5.1. Alginato 26
5.2. Montmorillonita de Sodio 27
5.3. Ácido Tánico 28

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 30

6.1. Obtención de los aerogeles 30
6.1.1. Aerogeles a base de alginato 30

6.1.2. Aerogeles a base de alginato de amonio y montmorillonita de sodio.....32
6.1.3. Aerogeles a base de alginato de amonio y ácido tánico.....33
6.2. Caracterización..... 35
6.2.1. Densidad 35
6.2.2. Resistencia a la compresión 36
6.2.3. Microscopía óptica 37
6.2.4. Comportamiento a la llama 39
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 42
7.1. Parámetros mecánicos: densidad, módulo de Young y módulo específico. 42
7.2. Microscopía óptica..... 46
7.3. Resistencia a la llama..... 49
7.3.1. Test vertical 49
7.3.2. Pyrolisis-combustion flow calorimeter (PCFC) 51
7.4. Plan de mejora..... 53
CONCLUSIONES 57
AGRADECIMIENTOS 59
BIBLIOGRAFÍA 61
Referencias bibliográficas..... 61
Bibliografía complementaria 62

1. Glosario

Símbolos y abreviaturas

ρ: densidad

A: Alginato de Amonio

SA: del inglés *Sodium Alginate*. Alginato de Sodio

Na^+-MMT: Montmorillonita de Sodio

TA: del inglés *Tannic Acid*. Ácido Tánico.

Acrónimos

PCFC: del inglés *Pyrolisis-combustion flow-calorimeter.*

SEM: del inglés *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía Electrónica de Barrido

HRR: del inglés *Heat Release Rate*. Ratio de liberación de calor.

HRC: del inglés *Heat Release Capacity*. Capacidad de liberación de calor.

pHRR: del inglés *peak Heat Release Rate*. Pico del ratio de liberación de calor.

IT: del inglés *Ignition Temperature*. Temperatura de ignición.

2. Prefacio

2.2. Origen del proyecto

El grupo de investigación del Dr.Schiraldi, dentro del Department of Macromolecular Science and Engineering de Case Western Reserve University (CWRU), lleva más de una década dedicando su investigación a los aerogeles. Como muchos otros descubrimientos científicos, el aerogel de arcilla del Dr.Shiraldi comenzó de manera accidental hace una década.

Antes de unirse a Case Western Reserve University, el Dr. Schiraldi trabajaba como científico investigador en una gran empresa química que fabricaba plásticos y otros polímeros. El Dr. Shiraldi quiso utilizar arcilla como relleno para mejorar la rigidez y resistencia al fuego de sus polímeros. Para ello, era necesario que la arcilla estuviera muy seca; sin embargo, la arcilla recién extraída contiene mucha agua, lo que puede desbaratar el proceso de manufactura del polímero. Para solucionar esta dificultad, un estudiante sugirió liofilizar la arcilla. Las bolitas granulares se transformaron en una sustancia blanca y acojinada que tenía aspecto de bolas de algodón. El Dr. Shiraldi estaba convencido de que el estudiante había cometido un error; quizás algún contaminante dentro de la arcilla había causado este efecto. Se repitió el experimento varias veces, sin alterarse el resultado; cuando el agua dentro de la arcilla congelaba, se expandía y los cristales actuaban como molde para la arcilla; el hielo presionaba la arcilla en series de capas interconectadas, como una “house of cards”. El proceso de secado quitaba el hielo, dejando atrás las capas apiladas de arcilla, separadas por poros de aire.

Otros materiales de baja densidad y de aspecto parecido, como las espumas de poliestireno (utilizadas como embalajes amortiguadores y paneles de aislamiento) requieren un proceso de manufactura complicado que involucra el soplado de burbujas de gas en polímeros basados en petróleo. Ellos habían conseguido algo parecido con agua, arcilla y una liofilizadora. Sin embargo, se desmenuzaba sólo tocarse. Al llegar a CWRU, añadió polímero a la mezcla; el polímero reforzaba la estructura de arcilla, manteniéndose la estructura esponjosa por capas. Los resultados fueron suficientemente buenos y el laboratorio del Dr.Shiraldi ganó el primer premio (75.000$) en una competición de idea de negocio internacional sobre nanotecnología organizada en 2005 por CWRU.

En los últimos años, el Dr. Shiraldi ha experimentado con aditivos poliméricos que pueden dar a los aerogeles de arcilla diferentes propiedades y mejor resistencia. Su equipo ha estado testeando aditivos de bajo coste, benignos ambientalmente y abundantes en la naturaleza, como la caseína (un bioproducto de la producción de quesos), proteínas de algas y almidones de plantas.

Este proyecto surge de la idea de utilizar unos aditivos (biodegradables) que puedan mejorar las propiedades de los aerogeles ya testeados del grupo del Dr.Schiraldi para aplicaciones de *packaging*.

2.3. Motivación

Durante los últimos años, ha existido una creciente preocupación por minimizar el impacto de las actividades industriales y de los materiales sobre el medio ambiente. Las espumas poliméricas se producen a partir de agentes espumantes, como el pentano y el butano; éstos se clasifican como Compuestos Volátiles Orgánicos (CVO) y contribuyen a la contaminación fotoquímica y a la formación de smog. Los polímeros a partir de los que se producen las espumas son derivados del petróleo, por lo que persisten en el medio ambiente con el paso del tiempo. El reciclaje de este tipo de desechos es problemático, debido a la logística de identificación, separación y transporte que involucra [1].
Los últimos enfoques de investigación se han centrado en la producción de espumas a partir de materias primas amigables con el medio ambiente: polioles a base de lignina, policaprolactona (PCL), almidón, poli(ácido láctico) (PLA), poli(alchol vinílico) (PVOH) copolímeros de etileno y alchol vinílico [2].

Los pronósticos del mercado global de *packaging* sostenible hablan de un alcance de 244 billones de dólares en 2018, un 32% del cual procedente de un mercado asiático cada vez más consciente de los problemas de salud y ambientales [3]. Las tendencias más comunes en *packaging* sostenible son (1) la reducción del peso de los embalajes, (2) uso incremental de contenido reciclado, (3) el uso incremental de materiales renovables y (4) mejoras en la eficiencia de la logística del *packaging*.

Este proyecto surge de la motivación de avanzar hacia el uso de materiales nuevos, baratos, reciclables, respetuosos con el medio ambiente (desde su conformado hasta el fin de su ciclo de vida) y que permitan sustituir a otros materiales que no cumplan con estos

requisitos. Se pretende avanzar hacia el *packaging* sostenible, a partir de la creación de espumas biodegradables basadas en nanocompuestos.

2.4. Requerimientos previos

Para llevar a cabo este proyecto han sido necesarios varios conocimientos sobre Ciencia de Materiales, concretamente del ámbito de los polímeros y de su caracterización. También ha sido preciso leer muchas publicaciones sobre aerogeles, puesto que es un tema muy nuevo sobre el que todavía no hay mucha difusión.

Se ha realizado el curso de Seguridad y Prevención de Riesgos Laborales en Laboratorios (4h) impartido por Case Western Reserve University, y se ha superado el posterior examen de evaluación.

También ha sido necesario hacer la formación de cada máquina antes de poder usarla libremente:

- Curso *Scanning Electron Microscopy* (1,5h)*:* impartido por Cong Zhang
- Curso *Sputter Coating* (1h): impartido por Zhenpeng Li
- Curso máquina ensayo compresión (1h): impartido por Matthew Herbert
- Curso test vertical (1h): impartido por Taneisha Deans
- Curso liofilizadora (1h): impartido por Rocco Viggiano

3. Introducción

Entrado el siglo XXI, los científicos están dando grandes pasos en el estudio de los fenómenos a nanoescala y en el intento de obtener un mayor control sobre la materia. La nanotecnología es un nuevo planteamiento centrado en la comprensión y el dominio de las propiedades de la materia a escala nanométrica que permite crear materiales especiales mediante la manipulación y control de la materia a nivel de átomos y moléculas. Cuando se manipula la materia a escala tan minúscula, ésta presenta fenómenos y propiedades totalmente nuevos que tienen aplicaciones excepcionales a nivel de almacenamiento, producción y conversión de energía, tratamiento y remediación de aguas, sistemas de administración de fármacos, construcción, informática, procesamiento de alimentos…

Los aerogeles surgen de esta nueva revolución tecnológica. Tienen un gran interés industrial y se pueden comercializar en un amplio número de sectores. Los centros de investigación más punteros los están investigando como posibles sustitutos de las espumas poliméricas convencionales (Poliestireno (PS) expandido o Poliuterano (PU)) en aplicaciones para el aislamiento térmico, la resistencia mecánica al impacto (embalajes) y construcción.

En los últimos años, se han realizado esfuerzos para mejorar la resistencia a la llama de los embalajes, mediante la incorporación de agentes retardantes a la llama en las espumas. Hasta hace relativamente poco, los compuestos halogenados eran los más utilizados, pese a poseer ciertas desventajas como el desarrollo de gases tóxicos, humo corrosivo y contaminación al medio ambiente. Ha crecido la preocupación por las actividades industriales y los polímeros en el ecosistema. Debido a esto, resulta indispensable buscar nuevas formas de producción que sean amigables con el medio ambiente, utilizando procesos más limpios y ecológicos. En esta línea, se está avanzando en el desarrollo de agentes retardantes a la llama seguros desde el punto de vista ecológico.

Hasta ahora, la mayor parte de los aerogeles comercializados estaban hechos a base de sílice y, en general, tenían pobres propiedades mecánicas. En los últimos años se han desarrollado mejoras en los aerogeles que los han hecho válidos para infinidad de aplicaciones diferentes, entre ellas el *packaging*.

3.1. Objetivos del proyecto

El objetivo de este proyecto es crear aerogeles poliméricos biodegradables a base de alginato con unas propiedades mecánicas y un comportamiento a la llama mejorados en relación a los biomateriales desarrollados a lo largo de la última década por el grupo de trabajo del Dr.Schiraldi en el Departamento de Ciencia Macromolecular e Ingeniería de Case Western Reserve University. Para ello, se estudiará el impacto de la adición de montmorillonita de sodio ($MMT\text{-}Na^{+}$) y de ácido tánico a los aerogeles con base de alginato. Se espera que los aerogeles obtenidos puedan sustituir en el mercado a las espumas poliméricas convencionales en aplicaciones de *packaging*.

Se estudiarán los efectos de añadir iones Ca^{2+} a los aerogeles que presenten mejores propiedades para aplicaciones de *packaging* y se seleccionará aquél aerogel que presente mejores propiedades para dicha aplicación.

3.2. Alcance del proyecto

En este proyecto se ha:

- Recopilado información para entender mejor qué son los aerogeles, qué métodos hay para obtenerlos, qué tipos existen y cuáles son sus aplicaciones.
- Creado en el laboratorio aerogeles con varias composiciones de alginato, montmorillonita de sodio y ácido tánico.
- Calculado la densidad de los aerogeles y su resistencia a la compresión, analizando la influencia de la composición de cada sustancia en los resultados.
- Observado su morfología mediante SEM, tratando de ver qué diferencias hay entre las diferentes composiciones, cómo influye la adición de cada material a la morfología y que sucede en el proceso de conformado.
- Testeado su comportamiento a la llama mediante dos pruebas (test vertical y Pyrolisis-Combustion Flow Calorimeter), analizando la influencia de cada sustancia en los resultados.
- Seleccionado en base a diversos criterios aquél aerogel que tiene mejores propiedades para aplicaciones de *packaging*, en base a tres criterios: baja densidad, alto módulo específico y buen comportamiento a la llama.

- Estudiado un posible plan de mejora de la resistencia mecánica de los aerogeles, mediante la adición de iones de calcio a la mezcla precursora.

4. Introducción a los aerogeles

4.1. Definición y propiedades de los aerogeles

El aerogel es una sustancia coloidal derivada del gel, en el que el componente líquido es reemplazado por un gas, de modo que se obtiene un sólido de muy baja densidad (0,003g/cm^3), altamente poroso. Está compuesto por un 90,5%-99,8% de aire; esto lo hace mil veces menos denso que el vidrio y únicamente 3 veces más denso que el aire.

Debido a la naturaleza semitransparente de los primeros aerogeles de sílice, también es conocido como humo helado, humo sólido o humo azul.

Fig. 4.1: Aerogel de Sílica. Fuente: [4]

Las propiedades tienen una fuerte dependencia de la composición del aerogel. Aun así, todos ellos tienen en común:

- Porosidad muy elevada para un sólido monolítico.
- Gran área superficial (hasta 3200m^2/g).
- Baja densidad
- Baja conductividad térmica (≈0,016W/mK). Los aerogeles transparentes de sílica tienen la conductividad térmica más baja jamás encontrada en un material sólido.
- Índice de refracción muy bajo para un sólido (≈1,0).
- Baja constante dieléctrica (3-40GHz)
- Velocidad del sonido a través de él muy baja (70-100m/s)

- Son hidrofílicos, pero mediante tratamientos químicos se pueden convertir en hidrofóbicos.
- En general, buena resistencia a compresión.
- En general, mala resistencia a flexión. Se puede modificar mediante el dopaje con polímeros. En el caso de los x-aerogeles (aerogeles reticulados con polímeros) se puede lograr una flexibilidad parecida a la goma.

El color depende esencialmente de la composición: los de sílica (los más investigados hasta el momento) son transparentes con un tinte azul debido al efecto Rayleigh; los de carbono son totalmente opacos y negros; los de óxidos metálicos suelen ser un poco traslúcidos y con tonos que tiran a los amarillos, etc.

4.2. Proceso de obtención

Los aerogeles se obtienen tras un proceso de dos etapas: obtención de un gel húmedo por el proceso sol-gel y secado.

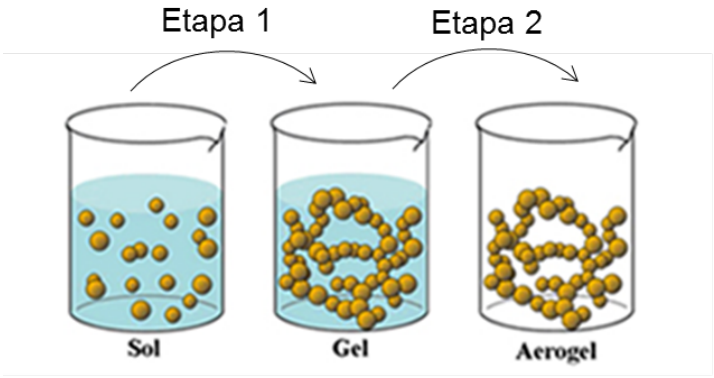

Fig. 4.2: Proceso sol-gel y secado

4.2.1. Etapa 1: Proceso sol-gel

La primera etapa consiste en la obtención de un gel húmedo por el proceso sol-gel. En la solución inicial se producen reacciones de hidrólisis y de polimerización de los diferentes precursores, formándose un sol, constituido por partículas coloidales de diámetros del orden de 1 a 1000nm dispersas en un líquido. Si las reacciones de hidrólisis y polimerización continúan, se producirá la gelificación, dando lugar al denominado gel húmedo. El gel

húmedo es un sólido esponjoso constituido por una red tridimensional donde sus poros han sido ocupados por una sustancia, normalmente líquida.

El proceso sol-gel es muy sensible a los siguientes parámetros: ph, solvente, temperatura, tiempo, catalizadores, agitación.

4.2.2. Etapa 2: obtención del aerogel

La obtención del aerogel se puede dar mediante el secado del gel, evacuación del disolvente en condiciones supercríticas o liofilización. Este paso implica la sustitución del disolvente del gel por aire, manteniendo la estructura porosa del gel. Cuando el secado se realiza por simple evaporización del disolvente (ver recorrido 1-5 en Fig. 4.3) se produce el colapso de los poros y se obtiene un material con una porosidad muy inferior a la del aerogel, denominado *xerogel.*

Secado en condiciones supercríticas

Es la técnica tradicional de secado. Se basa en llevar al disolvente por encima de su estado crítico de presión y temperatura, de manera que el líquido se va expandiendo hasta que se transforma en un fluido supercrítico. La clave de este proceso consiste en mantener una sola fase en todo momento, evitándose la aparición de una interfase que provoque la aparición de un menisco como resultado de la tensión superficial del líquido.

Una vez hecho el secado en condiciones supercríticas, el sistema se despresuriza lentamente, hasta llegar a presión atmosférica (de 3 a 4) y finalmente se enfría hasta temperatura ambiente (de 4 a 5).

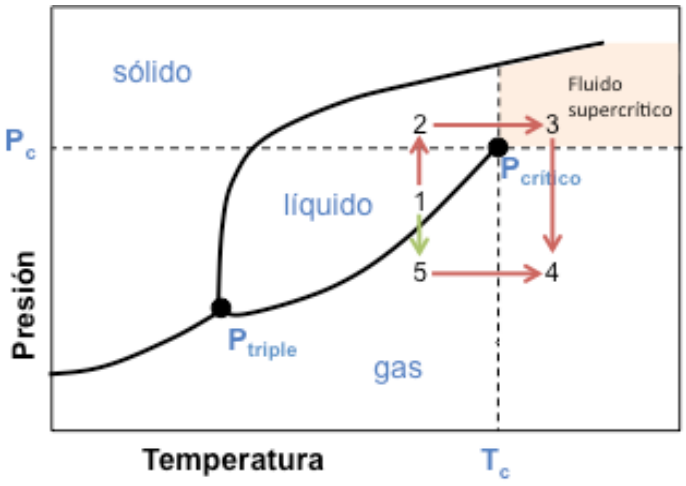

Fig. 4.3: Diagrama de fases. El camino de color verde representa el secado por evaporación y el camino de color rojo representa el secado en condiciones supercríticas

Un fluido supercrítico existe por encima de la temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c). En el punto crítico (P_c), acaba la curva de presión de vapor (equilibrio líquido-vapor) y ambas fases se hacen indistinguibles. Por encima de las condiciones críticas, pequeños cambios en la presión y temperatura producen grandes cambios en la densidad. Los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre las de los líquidos y las de los gases; pueden difundir como un gas (efusión) y disolver sustancias como un líquido (disolvente). Las condiciones en que se obtiene un fluido supercrítico varían según la sustancia. Los siguientes disolventes son los más utilizados como fluidos supercríticos:

Fluido	Fórmula	Tc (ºC)	Pc(Mpa)
Agua	H_2O	374,1	22,04
Dioxido de carbono	CO_2	31	7,37
Freon 116	$(CF_3)_2$	19	2,97
Acetona	$(CH_3)_2$	235	4,66
Óxido nitroso	N_2O	36,4	7,24
Metanol	CH_3OH	239,4	8,09
Etanol	C_2H_5OH	243	6,3

Tabla 4.1: Parámetros críticos de los disolventes más utilizados como fluidos supercríticos

Si el secado se realiza por evaporación (recorrido del 1 al 5, Fig. 4.3), tenemos dos fases (fase líquida y fase vapor), lo que genera una interfase liquid-vapor en el interior del poro. En esta interfase, la presencia de las tensiones superficiales del líquido hacen que aparezca un menisco en el poro del gel, lo que provoca una enorme presión capilar en los poros y lleva al colapso de la estructura y, consecuentemente, a un aumento de la densidad.

o Secado supercrítico a bajas temperaturas

Este procedimiento se da cuando el disolvente utilizado es CO_2. De entre los fluidos supercríticos que se muestran en la Tabla 4.1 es el más común porque es barato, incombustible, innocuo y tiene parámetros críticos accesibles. Como inconveniente, se debe destacar que antes de llevarse a cabo el secado, se debe hacer un intercambio previo del disolvente presente en el gel por CO_2 líquido. El tiempo necesario para el intercambio completo es determinado por la difusión del CO_2 en el interior del gel. Para ello será necesaria la miscibilidad del disolvente con el CO_2 líquido; de no ser miscibles, será necesario otro intercambio previo del disolvente por uno que sí sea miscible con el CO_2

líquido. En el aerogel resultante apenas hay cambio de estructura y suelen ser más hidrofílicos.

o Secado supercrítico a altas temperaturas

Este procedimiento se da cuando el disolvente utilizado es de tipo orgánico (metanol, etanol o acetona) ya que, tal y como se muestra en la Tabla 4.1 estos disolventes necesitan temperaturas elevadas para alcanzar su punto crítico. Las altas temperaturas pueden dar lugar a una reorganización de la estructura; por ejemplo, en los aerogeles de sílice, puede darse una conversión de los grupos Si-OH de la superficie a Si-OR, dando lugar a materiales más hidrofóbicos. Las elevadas temperaturas también pueden provocar la degradación de los grupos orgánicos que poseen tanto los aerogeles orgánicos como los aerogeles híbridos orgánicos-inorgánicos. También existen riesgos debido a la elevada inflamabilidad de los disolventes orgánicos.

Este tipo de secado suele dar aerogeles con menor área superficial específica, una distribución de diámetro de poro más reducida y una estructura más tensionada.

Secado a presión ambiental

Para secar en condiciones de presión ambiental es necesario previamente reforzar la estructura del gel para evitar su colapso una vez se intercambie el disolvente por aire. Son varios los métodos encontrados en la bibliografía.

Liofilización

El secado por liofilización se presenta como otra alternativa al secado tradicional (flecha verde en Fig. 4.4) para eliminar la interfase líquido-vapor.

Se trata de un proceso mediante el cual se congela el producto y se introduce en una cámara de vacío para realizar la separación del agua por sublimación, es decir, eliminando el agua desde el estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido. El proceso se da rodeando el punto triple (flecha azul en Fig. 4.4):

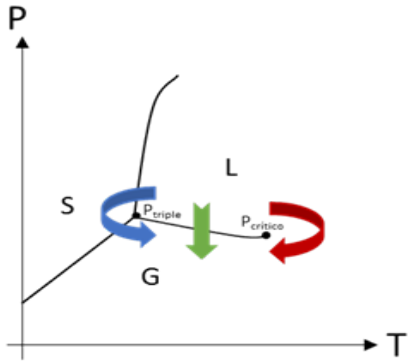

Fig. 4.4: Diagrama de fases
Flecha azul: secado por liofilización
Flecha verde: secado tradicional
Flecha roja: secado supercrítico

Esta técnica requiere tiempos de envejecimiento más largos para estabilizar la estructura del gel, el disolvente normalmente tiene que ser intercambiado por otro con un coeficiente de expansión bajo y es necesaria la adición de sales para disminuir la temperatura de congelación.

Es la técnica que se utiliza en este proyecto debido a que es la que menor impacto tiene sobre el medio ambiente.

4.3. Tipos de aerogeles

Según [5] hay varias maneras de clasificar los aerogeles, dependiendo de los criterios que se usen:

- Apariencia: monolíticos, polvo y films.
- Método de preparación: xerogel, criogel, aerogel.
- Microestructura: microporoso (<2nm), mesoporoso (2-5nm), poros mezclados.

• Composición: como se muestra en la siguiente figura, los aerogeles se pueden dividir en dos categorías: aerogeles de un componente y aerogeles compuestos. Los primeros consisten en aerogeles a base de óxidos (silica y no-silica), aerogeles orgánicos (basados en resinas y celulosa), aerogeles a base de carbono (plástico carbonizado, CNT y grafeno), aerogeles de calcogenuro… los segundos, consisten en aerogeles de multicomposición, aerogeles de gradiente y micro-nano composites.

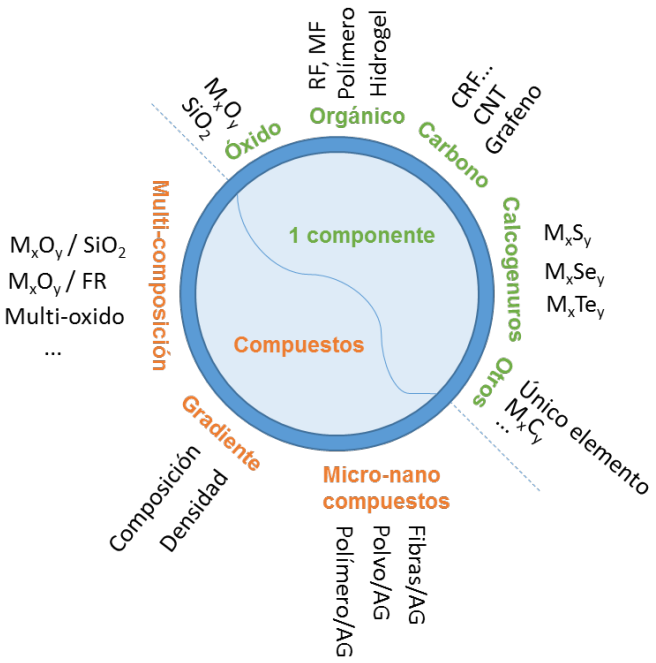

Fig. 4.5: Clasificación de los aerogeles según la composición

4.4. Aplicaciones

El aerogel, debido a sus atractivas propiedades físicas y químicas, tiene muchas aplicaciones comerciales. Su versatilidad recae en la extraordinaria flexibilidad del proceso sol-gel, sobretodo de la composición y los parámetros de secado.

4.4.1. Aplicaciones de aislamiento térmico

Los aerogeles se encuentran entre los mejores aislantes térmicos.

La siguiente tabla muestra una comparativa de la conductividad de los aerogeles de sílice, los más comercializados hasta el momento, en relación a algunos de los aislantes térmicos más utilizados en la actualidad.

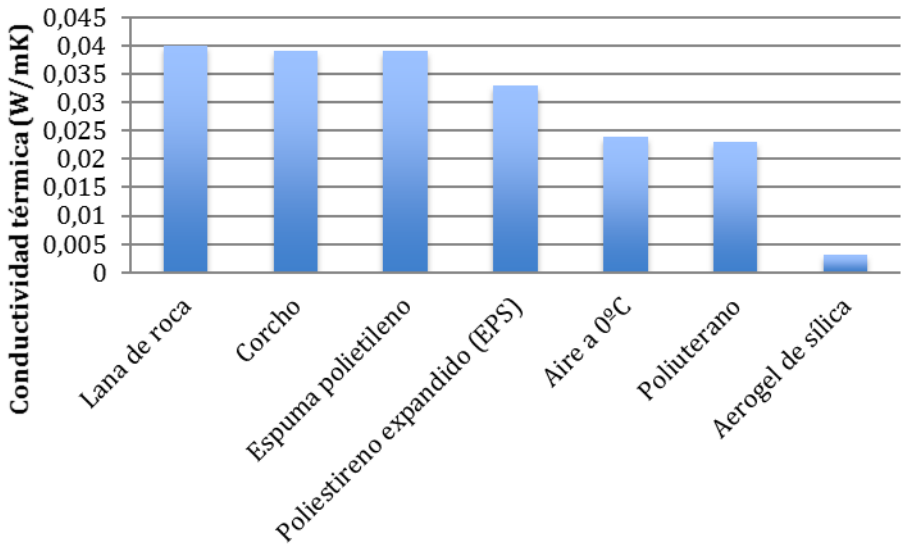

Fig. 4.6: Conductividad térmica de los aislantes térmicos más utilizados

Se instalan básicamente en ventanas de edificios de oficinas para evitar la pérdida de calor, aunque también tiene buenas aplicaciones aislantes en claraboyas o cúpulas, como demostró Georgia Institut of Technology, al utilizar en 2007 un aerogel como aislante en su techo semitransparente para el Solar Decathlon House Project (Fig. 4.7a).

Otro caso curioso es el de Bob Stoker, de Nottingham, que fue el primer británico en tener su propiedad aislada con aerogel: “La calefacción ha mejorado perceptiblemente. He bajado el termostato cinco grados. Es un cambio notable.”

Los montañeros y escaladores también han encontrado aplicaciones. Anne Parmenter, una montañera británica, subió al Everest usando unas botas que tenían unas plantillas de aerogel (ToastyFeet™, producidas por Polar Wrap) y unos sacos de dormir rellenos de este material (InsulMat™, producidos por Pacific Outdoor Equipment).

Se ha estudiado también la posibilidad de utilizar aerogeles como aislantes térmicos para trajes aeroespaciales. Marque Krakewski, químico y profesor de la Nortwestern University de Illinois, dice que una capa de 18mm de aerogel será suficiente para proteger a los astronautas contra temperaturas tan bajas como -130ºC.

De cara al futuro, se prevén grandes aplicaciones en ropa inteligente. Se destaca una primera propuesta en 2003 con la chaqueta absolute-Zero en el i-Wear Fashion Show de París (Fig. 4.7b).

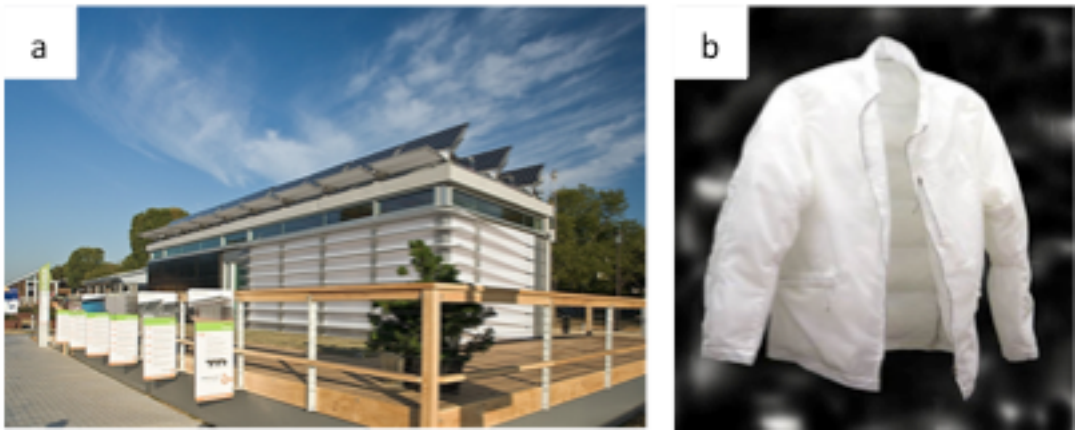

Fig. 4.7: Aplicaciones de los aerogeles como aislante térmico
a. Solar Decathlon House Project
b. Chaqueta absolute-zero

4.4.2. Aplicaciones de aislamiento acústico

Los aerogeles son también excelentes aislantes acústicos. La propagación acústica de los aerogeles depende del tipo y la presión del gas intersticial, de la densidad del aerogel y, más generalmente, de su textura en el proceso de preparación. Esta propiedad lo hace idóneo para aplicaciones de impedancia acústica: películas en transductores ultrasónicos, telémetros láser, altavoces…

4.4.3. Recolección de partículas de polvo de cometas

Desde 1987, el Jet Propulsion Laboratory ha desarrollado nuevas técnicas basadas en aerogeles para la recolección de partículas de polvo de los cometas, área de gran interés para los científicos planetarios y para la NASA. Estas pequeñas partículas, con dimensiones del orden del micrómetro (de 0,1 a 100), se consideran partículas de hipervelocidad debido a que viajan por el espacio a velocidades de decenas de quilómetros por segundo. Por ello, su captura intacta y sin fusión resulta complicada, pero es posible con las propiedades que ofrecen los aerogeles transparentes de sílice: adecuada mesoporosidad, buena transparencia (para poder separar fácilmente las partículas extraterrestres), amplio rango de bajas densidades aparentes, elevadas áreas superficiales internas, higiene, robustez al despegue y aterrizaje, bajo coeficiente de conductividad térmica, estabilidad frente la radiación magnética y UV, estabilidad frente la erosión iónica y ligereza. La aptitud se demostró con el proyecto Stardust de la NASA en 2006.

4.4.4. Aplicaciones eléctricas

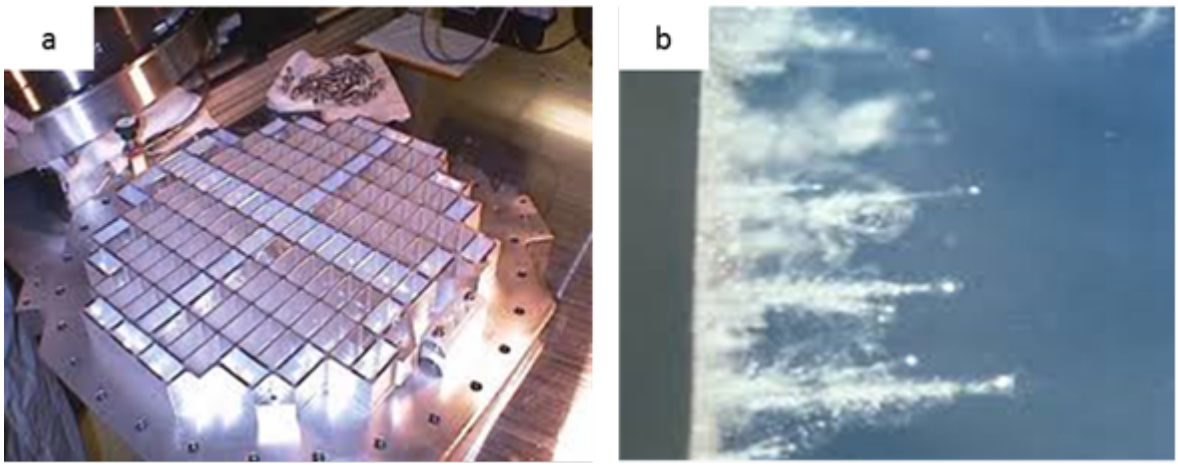

Fig. 4.8: Proyecto Stardust de la NASA

a. Placas de aerogel en la cámara de Stardust
b. Vista transversal del aerogel en el momento de collision con las partículas interestelares

En el caso de los aerogeles de carbono, debido a su elevada área superficial y elevada conductividad eléctrica, los campos de aplicación más importantes son: almacenamiento de hidrógeno, electrodos para baterías recargables y supercapacitadores, electrodos para la desionización capacitiva del agua y soportes de catalizadores en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM). La gran ventaja de los aerogeles de carbono sobre otros soportes de carbono más tradicionales es que el área superficial, el tamaño del poro y el volumen del poro se pueden controlar y hacer a medida.

4.4.5. Aplicaciones químicas

Otra aplicación de los aerogeles, sobretodo de los de sílice y carbono, es el soporte para catalizadores de diferentes reacciones químicas, ya que su gran área superficial permite la difusión de los reactivos y productos. Son aptos para reacciones tanto en fase líquida como en fase gas, ya que son inertes químicamente, no tóxicos, no contaminan y presentan una gran estabilidad química. Una de las áreas más exploradas es la incorporación de especies metálicas dentro de la estructura del aerogel para conseguir un material catalítico con un elevado número de centros activos por gramo de material.

4.4.6. Aplicaciones como aditivos o medios de encapsulación

La elevada porosidad de los aerogeles los hace óptimos para aplicaciones de absorción selectiva. Un ejemplo sería la absorción de agentes contaminantes del agua y de derrames de aceite, mediante la creación de aerogeles con alta hidrofobicidad y superoleofilicidad. Podría utilizarse para salvar catástrofes ambientales como la del petrolero “Sea Empress” en 1996 (cuando se arrojaron 72.000 toneladas de crudo a la costa de Milford en Pembroskeshire) o el accidente en el Golfo de México en 2010.

Actualmente, los métodos tradicionales para este fin abarcan materiales a base de (1) minerales inorgánicos (ceolitas, perlita expandida y sepiolita), (2) materiales naturales (fibras de abeto carbonizadas, lana y fibras vegetales) y (3) polímeros sintéticos y materiales compuestos a base de polímeros (poliéster, poliuretano, caucho butílico y materiales cubiertos con polidimetilsiloxano). En el primer caso, las reservas de minerales son limitadas y además presentan mala reciclabilidad; en el segundo, la capacidad de absorción es baja y la capacidad de selección bastante pobre; en el tercer caso, el problema recae en la lenta degradabilidad de los polímeros, así como en un impacto ambiental y ecológico incierto. Por todo ello, los aerogeles se presentan como una buena alternativa, válida incluso bajo condiciones exigentes (temperaturas extremas…)

Entre los aerogeles con mayor capacidad de absorción, además de buena reciclabilidad y amigabilidad con el medioambiente, destacan diversos a base de carbono: esponjas de nanotubos de carbono (CNT), esponjas de grafeno, espumas híbridas de grafeno/CNT y aerogeles de nanofibras de carbono.

Los aerogeles de sílica también han sido propuestos para el almacenamiento de residuos nucleares de larga vida (esencialmente actínidos), ya que son muy estables a lo largo del tiempo y poseen un volumen de poros muy elevado por cada cm^3. Además, se pueden transformar fácilmente en una estructura vítrea tras someterse a una baja temperatura (1000ºC) y a un corto tratamiento térmico.

4.4.7. Aplicaciones debidas a sus propiedades mecánicas

Debido a su baja densidad y a su buena resistencia a la compresión, también tiene buenas aplicaciones de embalaje, ya que absorbe la energía cinética cuando se somete a impactos. Además, según los materiales que se utilicen se pueden lograr embalajes. Debido a su biocompatibilidad, es apto como sistema de suministro de fármacos. En farmacia y

agricultura, donde algunas aplicaciones requieren un progresivo lanzamiento de agentes activos, las partículas de aerogel pueden operar como nanorecipientes para llevar sustancias como fungicidas, herbicidas, pesticidas…

Partículas de aerogeles se pueden utilizar como relleno de otros materiales, para proveerles de dureza, resistencia o características espesantes. Este es el caso con algunas pinturas, barnices y elastómeros en neumáticos.

Se ha estudiado también para aplicaciones de impacto balístico. Se ha demostrado que aerogeles basados en titanio de 2mm de grueso pueden detener una bala. Se está probando también para cubiertas y armaduras a prueba de bombas y explosivos para vehículos militares; en el laboratorio, una placa de metal cubierta de 6mm de aerogel quedó casi intacta frente a una ráfaga directa de la explosión de 1kg de dinamita.

4.4.8. Aplicaciones ópticas

Otra aplicación es como detector de radiación Cherenkov. Se ha demostrado que los aerogeles de sílica con bajo índice de refracción constituyen un medio conveniente para los medidores de Cherenkov, que son utilizados para la identificación de partículas cargadas eléctricamente en experimentos físicos de alta energía. El principio de los contadores de Cherenkov reside en el hecho de que las partículas elementales cargadas eléctricamente, que viajan a través del medio a una velocidad “v” superior a la velocidad de la luz “c” en el mismo medio, emiten una luz por sí mismas. Los medidores de Cherenkov pueden ser de dos tipos: contadores de umbral y contadores de tipo RICH [6].

En los **contadores de umbral**, las partículas se identifican según si existe o no emisión de luz mientras las partículas viajan a través del medio. Para separar los piones de los kaones con un momento del orden de 3 GeV/c, el material debe tener un índice de refracción inferior a 1.03, cosa que se logra con los aerogeles de sílica. Este tipo de contadores fueron instalados en el detector BELLE en el KEK B-Factory de Japón. Para esta parte del equipo, se hicieron alrededor de mil placas de aerogel transparente de dimensiones 24mm x 12 cm x 12 cm, que representaban un volumen total de aerogel de alrededor de $2m^3$. El índice de refracción n era del orden de 1.01-1.03. Debido a que el agua podía modificar este índice, se hicieron completamente hidrofóbicos mediante maduración en hexametildisilazano. Estos aerogeles podían operar sin problema bajo campos magnéticos de hasta 1.8T y podían

resistir irradiaciones de hasta 9.8Mrad. Variantes de este tipo de contador se han hecho para el detector KEDR de Rusia.

Los **contadores de tipo RICH** (Ring Imaging Cherenkov), miden la velocidad de las partículas a partir del ángulo cónico. Matsushita Electrica Works (Japón) utilizó aerogeles con índice de refracción de 1.03 y dimensiones 11cm x 11cm x 1cm para el contador RICH del experimento HERMES en el sincrotrón de electrones alemán DESY-HERAN.

Otra aplicación de los aerogeles de sílica, debido al parecido de su índice de refracción con el valor del del aire, es como revestimiento en fibras ópticas. El espesor del film es del orden de 20μm. Maximiza el ángulo de colección al final de las fibras y puede mejorar la fracción de trampa de luz hasta un factor de 4. Similarmente, el revestimiento de células solares mejora su eficiencia, puesto que las pérdidas por Difracción de Fresnel se atenúan y es más la luz que alcanza la superficie activa.

5. Materiales

5.1. Alginato

Se ha utilizado alginato de sodio y alginato de amonio del fabricante Pfaltz&Bauer.

El alginato es un biopolímero y un polielectrólito considerado biocompatible, no-tóxico, no-inmunogénico y biodegradable.

La obtención del alginato es posible mediante algas y bacterias, aunque la mayoría de los alginatos comerciales provienen únicamente de algas, lo que garantiza una abundante cantidad del material en la naturaleza. La producción industrial anual de alginato es de aproximadamente 30000 toneladas métricas y se estima que es inferior al 10% del material biosintetizado.

Se puede caracterizar como un copolímero aniónico compuesto de unidades de ácido manurónico (bloque M) y ácido gulurónico (bloque G). El ácido manurónico forma enlaces β, de modo que los segmentos con bloques M muestran una conformación lineal y flexible; el ácido gulurónico da lugar a enlaces α, que sirven como inserción de impedimentos estéricos alrededor de los grupos carboxilo. Estos bloques se atan de manera covalente en diferentes secuencias o bloques: bloques de repetidos residuos M (MMMMM), bloques de repetidos residuos G (GGGGGG) o bloques alternados de residuos M y G (GMGMGM).

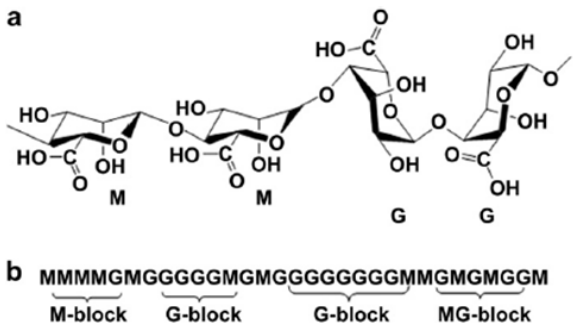

Fig. 5.1: Estuctura representativa del alginato. Fuente: [7]

a. configuración en cadena
b. conformación bloques

Se conoce que el alginato forma un hidrogel en presencia de cationes divalentes, como el calcio (Ca^{2+}), que actúa como reticulador entre los grupos funcionales de las cadenas de alginato. Dos bloques G de cadenas poliméricas adyacentes se pueden reticular con múltiples cationes (ej: Ca^{2+} o $Ba^{2+)}$, razón por la que en en el apartado 7.4 se estudiará el efecto sobre las propiedades mecánicas de la adición de iones de Ca^{2+} a los aerogeles. Los bloques MG también pueden participar, formando uniones más débiles. Los alginatos con mayor contenido G conducen, pues, a geles más fuertes. En la siguiente imagen se muestra la posible unión entre GG/GG, MG/MG, GG/MG.

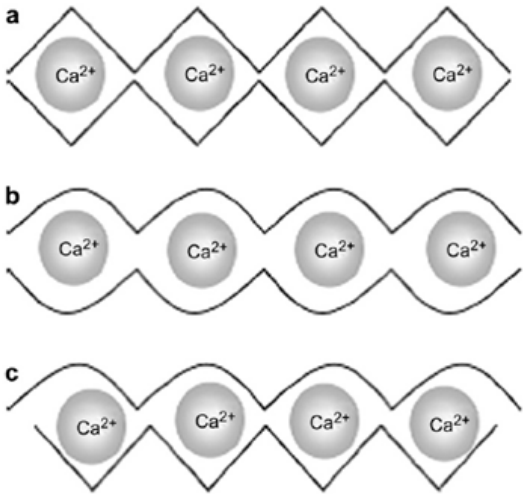

Fig. 5.2: Posibles puntos de unión del alginato, según [8]
a. unión GG/GG b: unión MG/MG c. unión GG/MG

5.2. Montmorillonita de Sodio

La montmorillonita de sodio se ha obtenido de Nanocor Inc.

Los minerales de arcilla se utilizan extensivamente en un amplio abanico de aplicaciones.

La estructura de los minerales de arcilla está compuesta de capas compuestas por láminas de sílica y alúmina ajuntadas y apiladas unas encima de otras. Dos unidades estructurales están involucradas en la red atómica: por un lado, la lámina octaédrica, que consiste en dos capas bien encajadas de oxígenos e hidroxilos, donde los átomos de hierro, aluminio o magnesio están incrustados en coordinación octaédrica, de forma que son equidistantes a seis oxígenos o hidroxilos; por otro lado, la lámina tetraédrica, una unidad construida por

tetraedros de sílica. En cada tetraedro, un átomo de silicio equidista de 4 átomos de oxígeno (o hidroxilos si hay que equilibrar la estructura). Los grupos tetraédricos de sílica están organizados para formar una red hexagonal, que se repite indefinidamente para formar una capa de composición $Si_4O_6(OH)$.

La simetría análoga y las dimensiones en las láminas tetraédrica y octaédrica permiten que se compartan átomos de oxígeno en medio de ambas. A la combinación de una lámina octaédrica con una/dos láminas tetraédricas se la denomina celda unidad. La celda unidad es estable, puesto que las láminas se mantienen unidas mediante enlaces covalentes. La mayoría de los minerales de arcilla consisten en celdas unidad que se apilan paralelas las unas a las otras, mediante fuerzas de Van der Waals. A continuación se muestra una representación esquemática de la organización de los átomos para la celda unidad de la montmorillonita, la clase de arcilla con la que se trabaja en este proyecto:

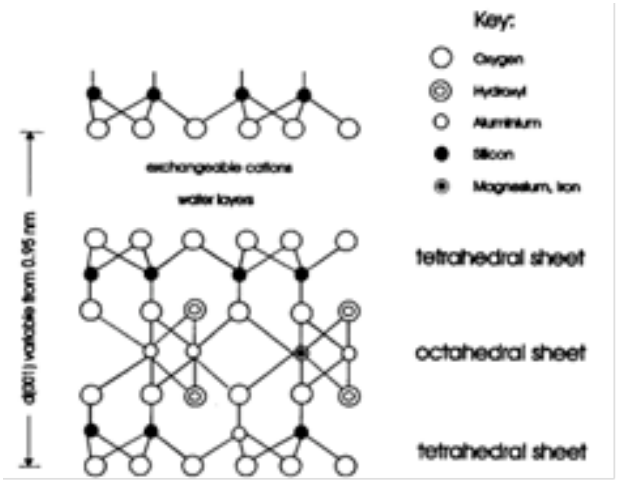

Fig. 5.3: Estructura de la montmorillonita según [9]

5.3. Ácido Tánico

Se ha utilizado ácido tánico del fabricante SIGMA-ALDRICH.

Los taninos son materiales muy abundantes en la naturaleza. Son no-tóxicos, biodegradables, disponibles a escala industrial con calidades consistentes, y se pueden adquirir a un precio moderado de 1,5€/kg [10]. Distribuidos en el citoplasma de varias células vegetales, los taninos son naturalmente resistentes al fuego. Las mayores concentraciones en la naturaleza se encuentran en las cortezas de los árboles, entre los que

destacan los pinos, los robles y la mimosa. Los taninos forman grafito durante la quema; las capas de grafito-carbón son muy pobres como conductores de calor, lo que socorre a la supervivencia de los árboles en incendios forestales.

Como retardantes a la llama, los taninos también son capaces de reducir e inactivar radicales. Los taninos son muy usados en la producción del cuero, producción del vino y en la industria química como un material polifenólico natural que puede sustituir compuestos tóxicos como el fenol o el resocinol en resinas y adhesivos.

Los taninos condensados son muy adecuados para preparar geles y aerogeles, bien puro en presencia de un *crosslinker*, bien después de mezclarlo con otras moléculas sintéticas o naturales.

6. Procedimiento experimental

6.1. Obtención de los aerogeles

Cuando en este apartado se habla de composición en peso x%, se refiere a que se añaden x gramos de soluto por cada 100mL de agua destilada.

Para conocer el material utilizado, ver *Anexo A2: Equipos para la obtención de los aerogeles.*

6.1.1. Aerogeles a base de alginato

Se han realizado muestras a base de alginato de sodio con las siguientes composiciones en peso 5%, 7,5%, 10%: SA5 SA7.5 SA10. Siguiendo el mismo procedimiento, se han realizado muestras a base de alginato de amonio con las mismas composiciones: A5, A7.5 A10.

Se siguen los siguientes pasos (ver Fig. 6.2):

i. Se pesan los gramos deseados de soluto.

ii. Se disuelve el alginato en agua destilada a temperatura ambiente, agitando a baja velocidad hasta que la disolución tiene aspecto homogéneo.

iii. La mezcla se incorpora a los 5/6 moldes correspondientes, previamente etiquetados.

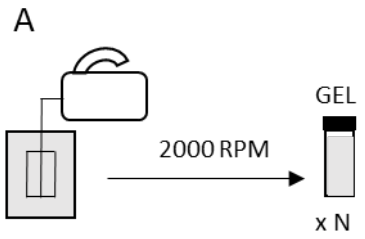

Fig. 6.1: Esquema de las fases ii-iii

iv. Se enfrían en un baño de etanol a -72ºC durante 30min.

vi. Liofilización. Se someten a secado supercrítico en la SP Scientific Lyophilizer.

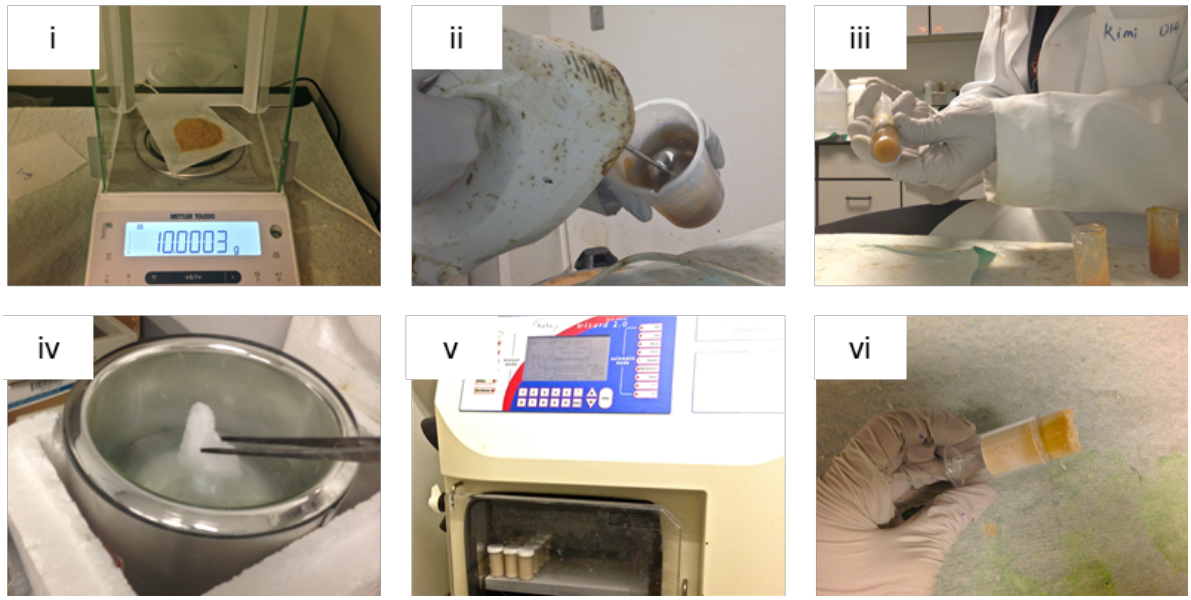

Fig. 6.2: Proceso de obtención de los aerogeles a base de alginato

vii. Se extrae el aerogel del molde.

Los aerogeles que se obtienen tienen un aspecto muy parecido. Los aerogeles a base de alginato de sodio tienen un color más amarillento y una apariencia más espumosa que los aerogeles a base de alginato de amonio. La diferencia de color ya se apreciaba en el gel inicial.

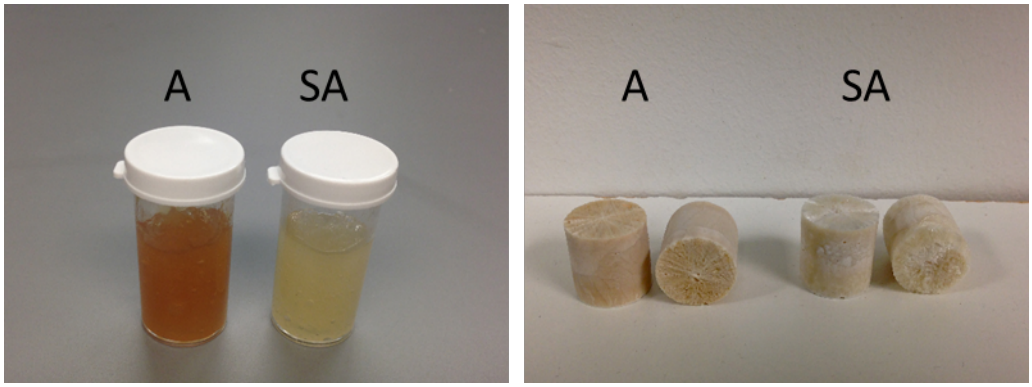

Fig. 6.3: Gel (imagen izq.) y aerogel (imagen dcha.) de alginato de amonio (A) y alginato de sodio (SA)

6.1.2. Aerogeles a base de alginato de amonio y montmorillonita de sodio

Se han realizado muestras a base de alginato de amonio/MMT-Na+ con las siguientes composiciones en peso: 5/2,5, 5/5, 5/7,5, 7,5/2,5, 7,5/5, 7,5/7,5, 10/2,5, 10/5, 10/7,5.

Se siguen los siguientes pasos (ver Fig. 6.5):

i. Se pesan separadamente los gramos deseados de alginato de amonio y montmorillonita de sodio.

ii. Se disuelve el alginato de amonio en agua destilada a temperatura ambiente, agitando a baja velocidad.

iii. Simultáneamente se prepara un gel de arcilla mediante la dispersión de la MMT-Na+ en agua con un agitador de alta velocidad (12.000rpm) durante 60s.

iv. Se incorpora el gel de arcilla a la primera disolución, agitando a baja velocidad (2000rpm).

v. La mezcla se incorpora a los 5 moldes correspondientes, previamente etiquetados.

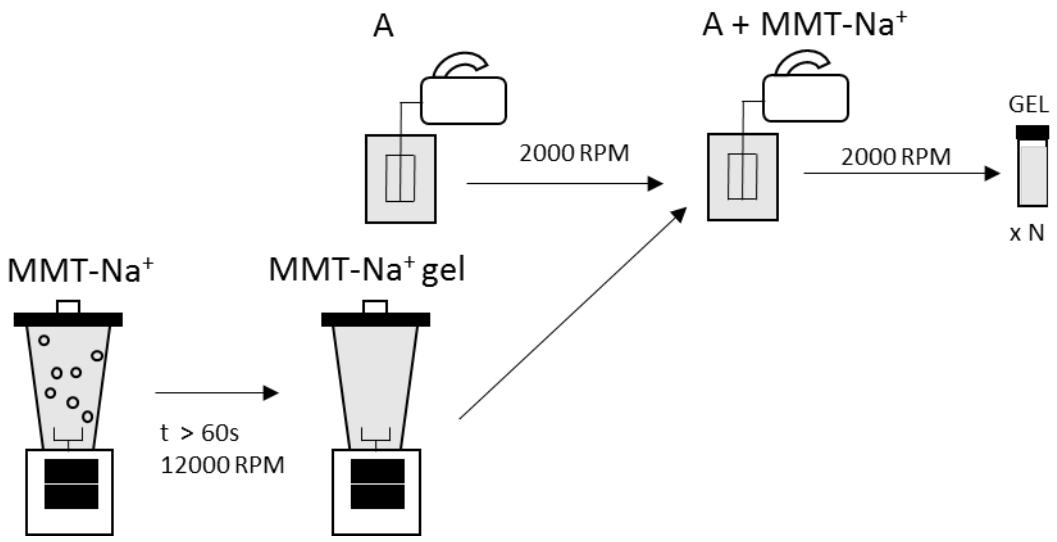

Fig. 6.4: Esquema de las fases ii-v

vi. Se enfrían los moldes en baño de etanol a -70ºC.

vii. Se someten a liofilización.

viii. Se extrae el aerogel del molde.

Fig. 6.5: Proceso de obtención de los aerogeles a base de alginato de amonio y montmorillonita de sodio

6.1.3. Aerogeles a base de alginato de amonio y ácido tánico

Se han realizado muestras a base de alginato de amonio/ ácido tánico con las siguientes composiciones en peso: 5/2.5, 5/5, 7.5/2.5, 7.5/7.5, 10/2.5, 10/5.

Se siguen los siguientes pasos (ver Fig. 6.7):

i. Se pesan separadamente los gramos deseados de alginato de amonio y ácido tánico.

ii. Se disuelve el ácido algínico en agua destilada a temperatura ambiente, agitando a baja velocidad (2.000rpm).

iii. Se incorpora el ácido tánico con un poco más de agua destilada a la mezcla, agitando a baja velocidad (2.000rpm)

iv. La mezcla se incorpora a los 5 moldes correspondientes, previamente etiquetados.

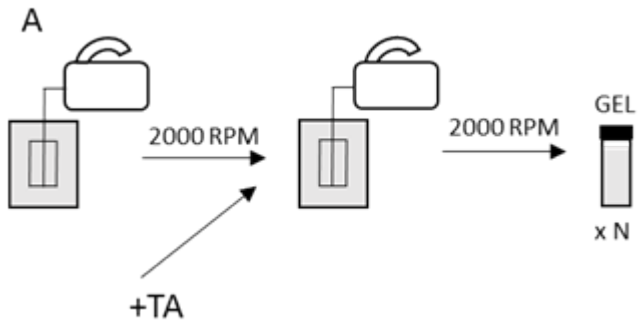

Fig. 6.6: Esquema de las fases ii-iv

v. Se enfrían los moldes en baño de etanol a -70ºC.

vi. Se someten a liofilización.

vii. Se extrae el aerogel del molde.

Fig. 6.7: Proceso de obtención de los aerogeles a base de alginato de amonio y ácido tánico

6.2. Caracterización

Para conocer el material utilizado, ver *A2: Equipos para la caracterización de los aerogeles.*

6.2.1. Densidad

Antes de realizar los ensayos necesarios para caracterizar cada uno de los aerogeles producidos, será importante cortar las muestras de manera que tengan todas unas mismas dimensiones preestablecidas. Sabiendo que el diámetro de las muestras es cercano a los 20mm, se fijará una altura de 20mm. De este modo, se consigue un ratio cercano a 1, que irá bien a la hora de hacer los ensayos mecánicos de compresión para evitar el "bending".

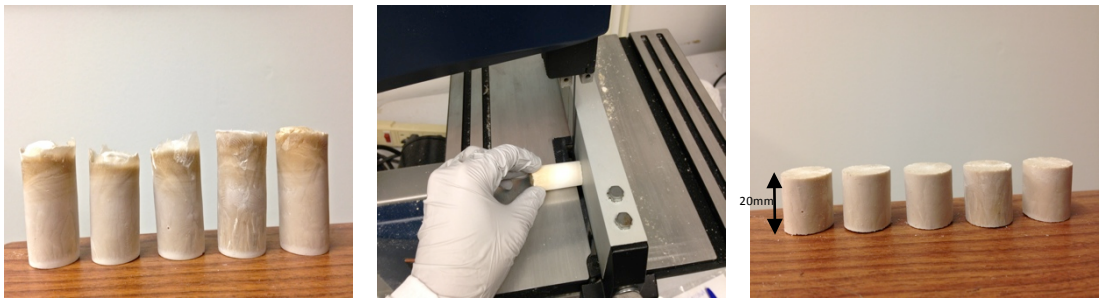

Fig. 6.8: Proceso de corte de las muestras h=20mm

El cálculo de la densidad (g/cm^3) se realiza dividiendo la masa (g) entre el volumen (cm^3) de cada muestra. Se han tomado 7-8 medidas para cada aerogel y se ha calculado la media y la desviación. Las medidas se han llevado a cabo con una báscula analítica Mettler Toledo AB204-S y un pie de rey digital RCBS. Para el cálculo del volumen se ha asumido que las muestras son cilindros perfectos: $V = \pi r^2 h$. De esta forma, la densidad queda calculada como: $\rho = \frac{m}{\pi r^2 h}$ (g/cm^3)

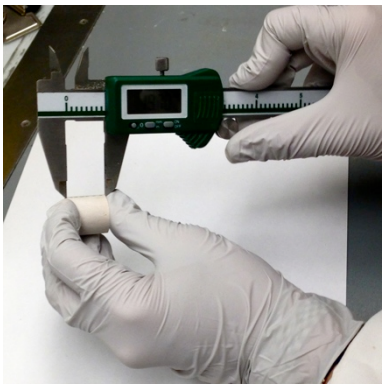

Fig. 6.9: Medición de la altura de una muestra con un pie de rey digital RCBS

6.2.2. Resistencia a la compresión

El fin del ensayo de compresión es la obtención del módulo de Young de cada aerogel. Actualmente, no existen normas de compresión específicas para aerogeles. Los aerogeles poliméricos reticulados son bastante fuertes mecánicamente; consecuentemente, se hacen los ensayos en base a la norma ASTM D695-02: “Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics”.

El ensayo de compresión se lleva a cabo en las muestras ya cortadas utilizando la máquina *Instron Model 5500 Universal,* cargada con una célula de 1kN. Los tests se llevan a cabo a un ratio constante de presión de 1mm/min, con 4 réplicas para cada set de muestras, y se detienen cuando se ha alcanzado un 75% de deformación (ver Fig. 6.11)

Panel Inputs	Value	Units	Report Order	Input Order
TestType	1) Run Compression Test			1
Platen Separation	20.000	mm		2
Data Acq. Rate	100.0	Hz		
Initial Speed	1.00	mm/min		
Strain Endpoint	0.750	mm/mm		

Fig. 6.10: Introducción de datos en el software

El software conectado a la máquina va trazando a tiempo real la curva tensión-deformación para la pieza dada, tal y como se muestra en la Fig. 6.11. El módulo de compresión se obtiene con el pendiente de la zona lineal en la curva tensión-deformación.

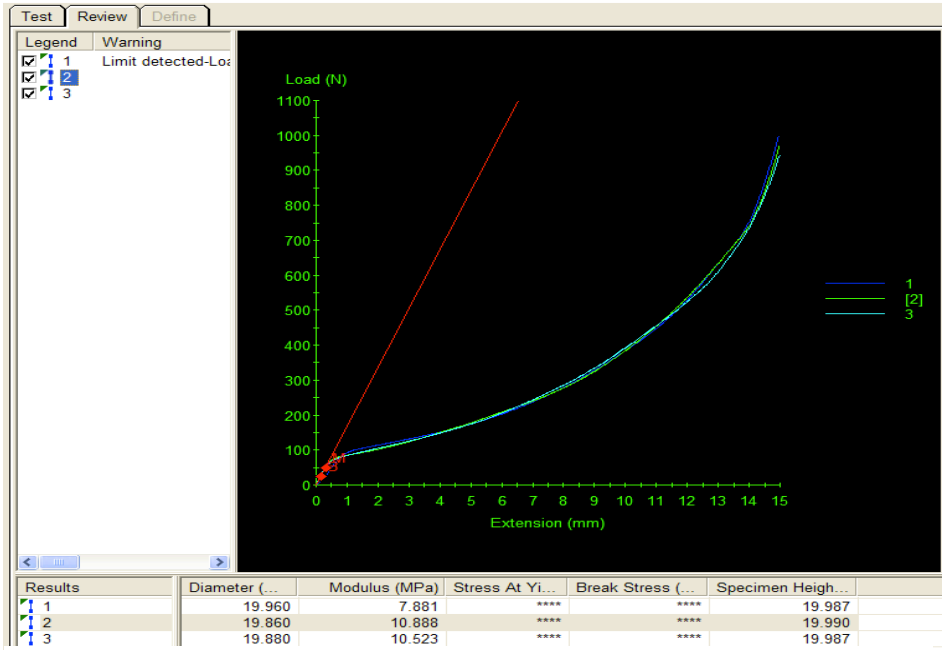

Fig. 6.11: Ejemplo de la información que proporciona el software

Se realiza el ensayo con tres/cuatro muestras para cada aerogel y se calcula la media y la desviación típica. El análisis de datos se realiza con Microsoft Excel.

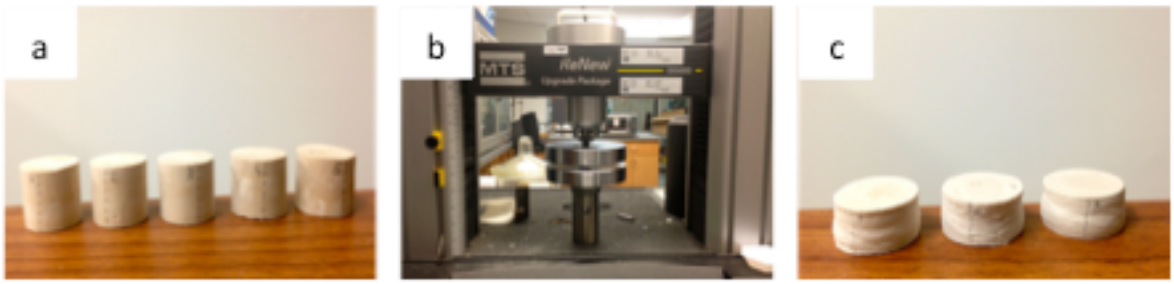

Fig. 6.12: Ensayo de compresión
a. muestras de aerogel b. Proceso de compresión c. aerogeles comprimidos

6.2.3. Microscopía óptica

El estudio de la morfología de los aerogeles se ha llevado a cabo utilizando *Scanning Electron Microscopy* (SEM), tras una adecuada preparación de las muestras.

Las muestras deben ser manipuladas con cuidados extremos para no dañar su superficie ni romper partes de ellas. Por esta razón, se ha optado por la técnica del "flash freezing", que consiste en sumergir la muestra en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de -196ºC. De esta manera, se consigue congelar la muestra suficientemente rápido para que no se formen grandes cristales de hielo, de manera que no se daña la muestra.

Posteriormente, se han montado las muestras en bases metálicas para microscopios electrónicos. Para ello, se han utilizado discos adhesivos de doble pegamento. Las muestras han sido manipuladas en todo momento con pinzas de punta fina, tratando de evitar cualquier contacto con las partes que serán observadas.

El Microscopio Electrónico de Barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para ello, es preciso que la muestra sea eléctricamente conductiva, condición que no se cumple con los aerogeles de este proyecto. Por esta razón, se ha aplicado en toda la topografía una capa de 5µm de oro. El oro forma partículas muy finas y, al tener gran número atómico, imparte mayor conductividad a la muestra, emitiendo una señal más fuerte para formar su imagen. El equipo especial utilizado para este fin es el *Sputter Coater*.

Las piezas montadas no deben presentar espacios entre el portaobjetos y la superficie de la muestra, ya que en estos espacios pueden retenerse electrones que impidan la emisión de señal de la muestra, dificultando así su observación. En muestras con cierta altura, se puede dar el caso de que el baño de oro no cubra perfectamente las paredes laterales. En los casos en los que ha sucedido, se han rellenado estas zonas con cinta adhesiva conductora para poder permitir el escape de los electrones.

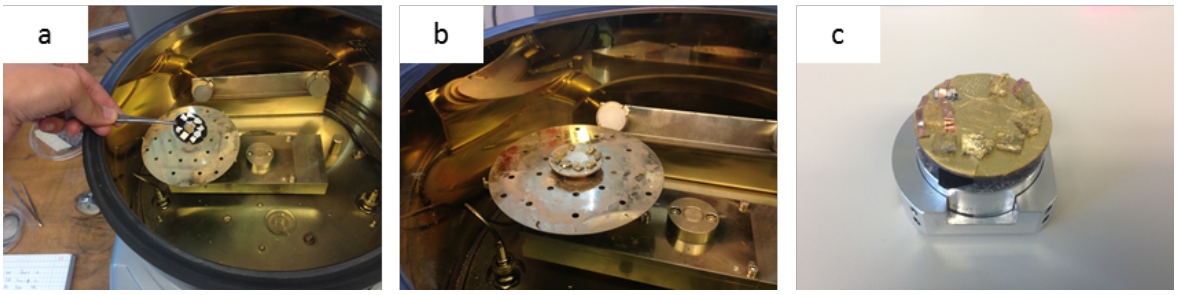

Fig. 6.13: Preparación de las muestras para SEM
a. Introducción de las muestras a la Sputter Coater
b. Muestras cubiertas de oro
c. Relleno de zonas no cubiertas con cinta adhesive conductor

La muestra se ha pegado a una base metálica y se ha fijado para evitar la estática por las cargas de alto voltaje cuando los electrones golpean la muestra. Las funciones de movimiento x, y, z e inclinación han permitido orientar la muestra de manera precisa respecto al haz de electrones que inciden y al detector.

Algunos factores que se han tenido en cuenta para lograr la imagen deseada han sido:

- Distancia de trabajo (Work distance, WD): Se ha utilizado una WD=10-14mm, distancia suficientemente pequeña para que la imagen este cerca del detector (y tenga buena calidad) pero suficientemente grande como para obtener una amplia profundidad de foco.

- Tamaño de apertura de los lentes objetivo

- Tamaño del diámetro del haz de electrones (Spot size, SS): se utilizan valores de SS=50, puesto que son los que crear una imagen con menos ruido.

- Voltaje de aceleración (kV)

6.2.4. Comportamiento a la llama

Test vertical

El test más común es probablemente el UL94 - Test Vertical. Las muestras se montan verticalmente y son prendidas con un mechero Bunsen a un ángulo de 30º. La llama se aplica durante 10 segundos y luego se aparta; se vuelve a aplicar 10 segundos si la primera aplicación se ha autoextinguido. El test se ha hecho utilizando una espuma de control, tal y como se muestra en la Fig. 6.14.

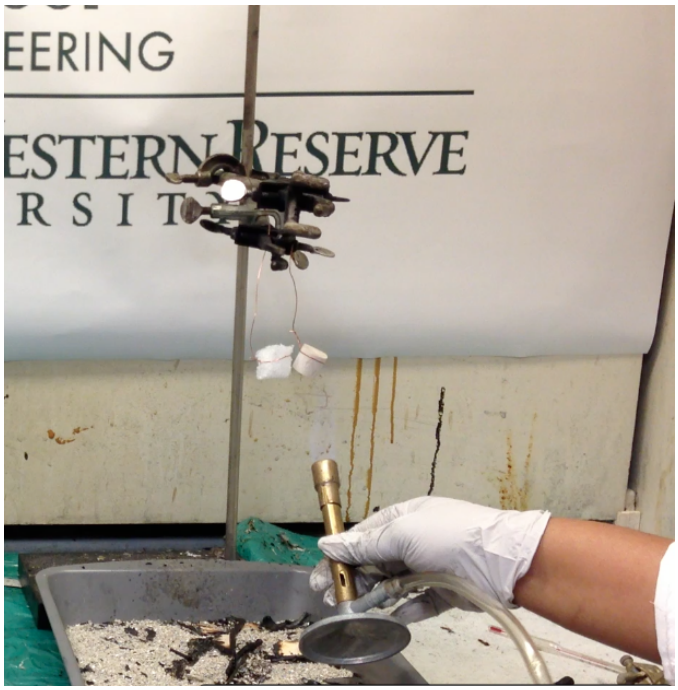

Fig. 6.14: Test Vertical de una muestra

La clasificación de los resultados abarca:

- V-0: el fuego se extingue en 10 segundos. No se permite goteo.
- V-1: el fuego se extingue en 30 segundos. Se permite el goteo siempre y cuando las gotas no estén inflamadas.
- V-2: el fuego se extingue en 30 segundos. Se permiten gotas de partículas inflamadas.

Pyrolisis-combustion flow calorimeter (PCFC)

Se ha utilizado el método de Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry (PCFC) para evaluar la combustibilidad de diversas muestras y ver el impacto que tiene la concentración de arcilla y de ácido tánico en el retraso a la llama de los aerogeles y en la reducción de riesgo de incendios.

El Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC) , también conocido como Micro-Scale Combustion Calorimetry (MCC), es un método para medir de manera cuantitativa los parámetros de inflamabilidad de materiales combustibles y se usa extensivamente en investigación para desarrollar nuevos polímeros con mejorado rendimiento al fuego [11]. En PCFC, la fase condensada y la fase vapor del proceso de combustión se reproducen separadamente a partir de una pirolisis controlada de muestras de pocos miligramos en una corriente de gas inerte y a partir de la oxidación térmica a alta temperatura del pirolizado en exceso de oxígeno (ver Fig. 6.15). El ratio de calor liberado en la combustión por unidad de masa de la muestra durante el test (HRR) se mide a partir del consumo de oxígeno. La integración sobre el tiempo del HRR específico da el calor neto de combustión de los gases combustibles. El valor máximo del HRR específico, normalizado por el ratio de calentamiento de la muestra, es un parámetro de flamabilidad del material que actúa como un buen predictor del rendimiento al fuego. La temperatura al máximo HRR específico es una buena aproximación de la temperatura de ignición.

Este nuevo instrumento de pruebas de fuego fue estandarizado como ASTM7309.

Científicos especializados en fuego han concluido que la liberación de calor (*Heat Release*) es mucho más que un simple set de datos; múltiples análisis de riesgos de incendio han demostrado que el *Heat Release Rate* es la propiedad de fuego más importante para determinar el peligro de incendio (sobretodo en espacios cerrados como un edificio, camión, etc.) y que el *Peak Heat Release Rate* es el indicador numérico de la intensidad de un fuego [4]. Un estudio clave ha demostrado que el *Heat Release Rate* es mucho mas critico que la ignición o la toxicidad del fuego en cuanto a la probabilidad de supervivencia en un fuego [1]; la cantidad máxima de calor liberado por unidad de temperatura ($Jg^{-1}K^{-1}$) es, pues, una propiedad que aparece como buen predictor de la inflamabilidad.

Lyon y co-workers han desarrollado correlaciones con otros instrumentos de liberación de calor estándares, como son el test vertical UL-94 y la calorimetría cónica [12].

- HRC ≥ 400 J/(g K): no hay clasificación en el test vertical UL 94 y LOI < 25.
- HRC = 200–400 J/(g K): autoextinguible en UL 94 (V-2/V-1) y LOI = 25–30.
- HRC = 100–200 J/(g K): autoextinguible en UL 94 (V-0/5V) y LOI = 30–40.
- HRC ≤ 100 J/(g K): no hay ignición en UL 94 y LOI > 40.

El Limiting Oxygen Index (LOI) es un test (ASTM D2863) que ofrece una buena indicación de la inflamabilidad de los materiales plásticos; mide el porcentaje de oxígeno en una corriente constituida por una mezcla circulante de oxígeno/nitrógeno, donde se encuentra el material. El valor de LOI representa la dificultad con la que el material quema; a mayores LOI, mayor dificultad. Ejemplos de LOI de diferentes materiales son 17,5% para el polietlieno (PE) y 40-45% para el PVC rígido.

Se ha realizado el test de PCFC a las muestras A10, A10C2.5, A10C5, A10T2.5, A10T5. Se han cortado trocitos de muestra de alrededor de 5mg de peso y se han calentado con una corriente de nitrógeno de 80 cm^3/min, utilizando un ratio de calentamiento de 1ºC/min. Los productos de degradación anaeróbica térmica (gases combustibles) se mezclan con una corriente de oxígeno de 20cm^3/min, antes de entrar en un horno de combustión a 900ºC que mide los parámetros de fuego mediante el consumo de oxígeno (Fig. 6.15)

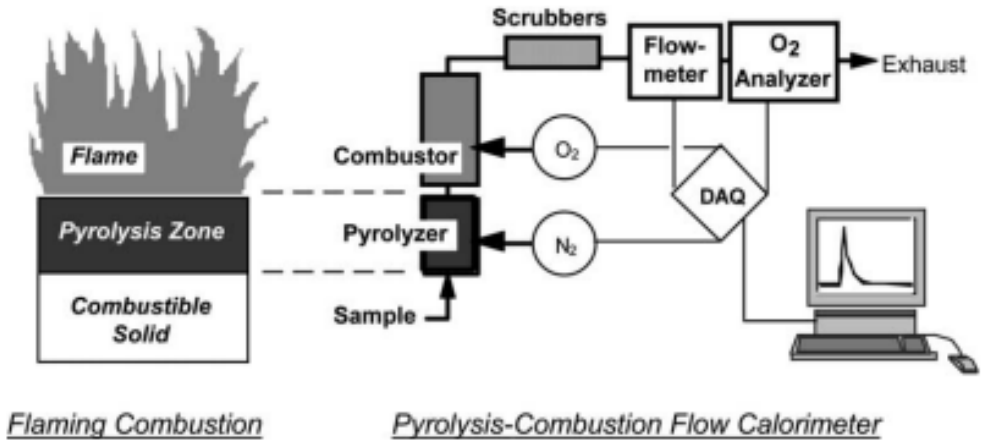

Fig. 6.15: Esquema de la combustión y Pyrolisis-Combustion Flow Calorimeter. Fuente [11]

7. Resultados y discusión

7.1. Parámetros mecánicos: densidad, módulo de Young y módulo específico

A continuación se muestran los parámetros relativos a la densidad (g/cm^3), el módulo de Young (MPa) y el módulo específico (MPa•cm^3/g) de cada una de las muestras. Los valores reflejados en la tabla representan los valores medios obtenidos. Para cada muestra se han tomado entre 6 repeticiones para la densidad y 4 repeticiones para el módulo de Young.

	Densidad (g/cm3)	Módulo de Young (MPa)	Módulo específico (MPa•cm3/g)
A5	0,05	1,2	22,5
A7.5	0,07	3,9	54,8
A10	0,09	4,9	53,8
SA5	0,05	0,06	1,2
SA7.5	0,08	0,18	2,2
SA10	0,09	2,10	21,4

Tabla 7.1: Parámetros mecánicos de los aerogeles a base de alginato

	Densidad (g/cm3)	Módulo de Young (MPa)	Módulo específico (MPa•cm3/g)
A5C2.5	0,074	4,789	64,4
A5C5	0,097	7,706	79,2
A5C7.5	0,119	13,334	111,6
A7.5C2.5	0,101	12,061	119,1
A7.5C5	0,120	11,896	98,9
A7.5C7.5	0,150	12,330	82,2
A10C2.5	0,125	27,194	218,3
A10C5	0,161	20,220	125,7
A10C7.5	0,166	30,132	181,6

Tabla 7.2: Parámetros mecánicos de los aerogeles a base de alginato y arcilla

	Densidad (g/cm3)	Módulo de Young (MPa)	Módulo específico (MPa•cm3/g)
A5T2.5	0,076	3,1	41,4
A5T5	0,102	4,8	47,3
A7.5T2.5	0,097	7,1	73,5
A7.5T5	0,121	13,5	111,8
A10T2.5	0,119	9,8	81,8

Tabla 7.3: Parámetros mecánicos de los aerogeles a base de alginato de amonio y ácido tánico

La mayoría de aerogeles presentan un comportamiento similar al de las espumas poliméricas cuando son sometidos a compresión. La curva de esfuerzo-deformación típica de estos materiales se caracteriza por una zona inicial de elasticidad lineal a bajos esfuerzos, seguido por un *plateau* de colapso y, finalmente, un régimen de densificación [13], tal y como se muestra en la Fig. 7.1. La región elástica lineal se debe a la deformación de las celdas (poros) presentes en las espumas; cuando el material se encuentra en compresión, el plateau se debe al colapso de las celdas y en las espumas frágiles ocurre la fractura sistemática de las paredes de las mismas. Finalmente, las paredes opuestas de las celdas se tocan entre sí produciéndose la densificación del material, lo que se traduce en un incremento pronunciado del esfuerzo [14].

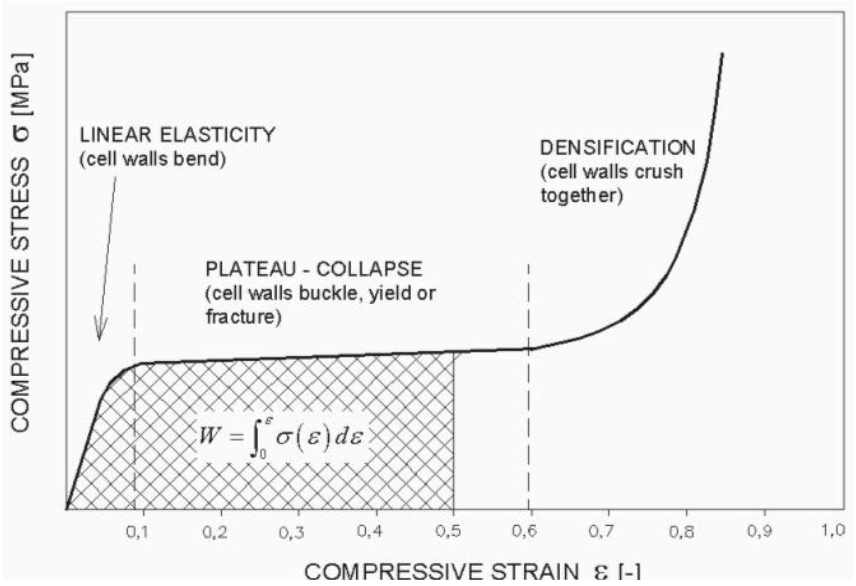

Fig. 7.1: Típica forma curva tensión-deformación espuma polimérica [14]

Esto se puede apreciar claramente en el gráfico siguiente, que muestra la curva esfuerzo-deformación de los aerogeles de alginato de amonio:

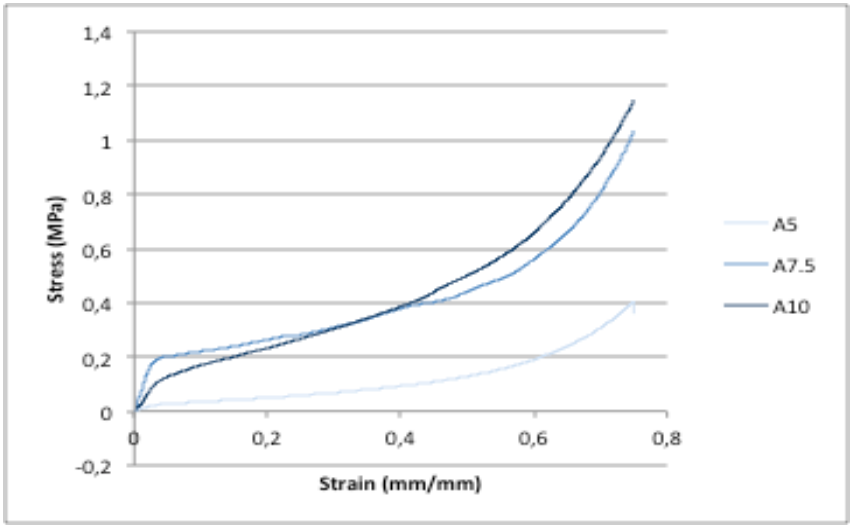

Fig. 7.2: Curva tensión-deformación de los aerogeles A5, A7.5, A10

Como se puede apreciar en la Tabla 7.1, el alginato de amonio da mejores propiedades mecánicas a los aerogeles que el alginato de sodio; pese a ser las densidades muy similares, el módulo de Young es muy superior en el caso del alginato de amonio, lo que se traduce en un mayor módulo específico. Esto ha sido determinante para seguir el estudio (adición de Na^+-MMT y TA) con el alginato de amonio. Como es lógico, tanto la densidad como el módulo de Young aumentan con la concentración. En los aerogeles a base de alginato de amonio, la relación entre la densidad y el módulo de Young es completamente lineal, como se muestra en el gráfico siguiente:

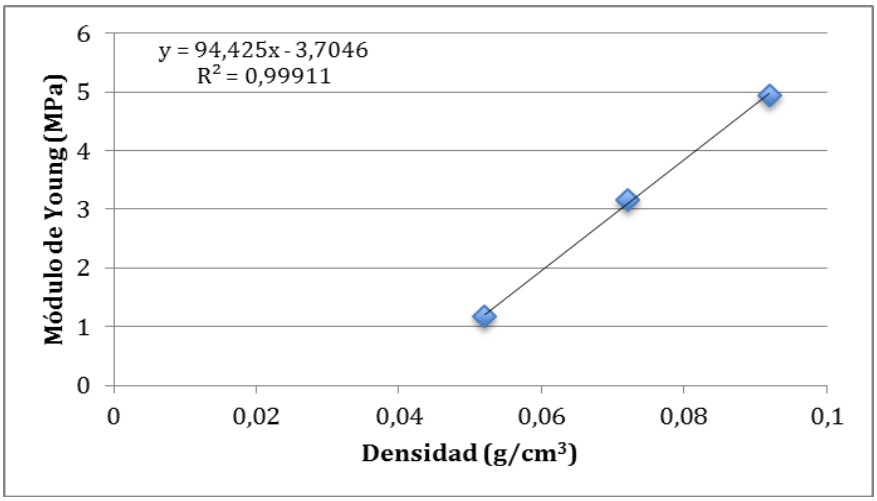

Fig. 7.3: Relación módulo de Young - densidad para los aerogeles de Alginato de Amonio

Debido a la naturaleza frágil y quebradiza del alginato, los correspondientes aerogeles, aunque son duros, son incapaces de recuperarse cuando se comprimen. Esto no sucede en los aerogeles compuestos, donde el aspecto es menos quebradizo.

En el caso de los aerogeles Alginato/Na^{+}-MMT:

Estudios anteriores demuestran que los aerogeles de arcilla sintetizados con solución de agua al 5% poseen un módulo inicial de 10kPa; al incorporar un 5% de alginato (aerogel A5C5), el módulo de Young alcanza los 7,7 MPa, lo que supone un incremento del 770%; al incorporar un 10% de alginato (aerogel A10C5) el módulo de Young alcanza los 20,2MPa, lo que supone un incremento del 2020% respecto del aerogel que sólo contiene arcilla.

Cuanto más polímero (alginato), más aumenta el esfuerzo a compresión. Esto se debe a que a medida que la cantidad de polímero aumenta, mayores son las redes interpenetradas que se forman dentro del aerogel y la transferencia del esfuerzo aplicado es más efectiva.

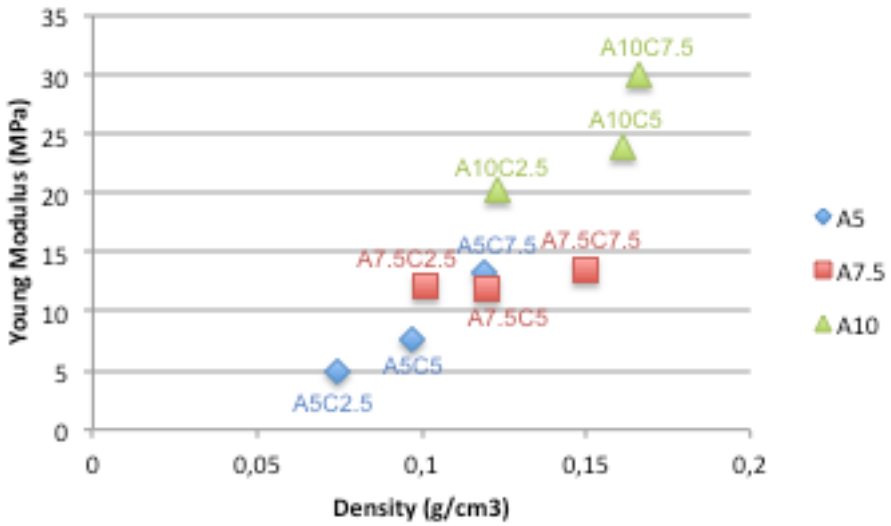

Fig. 7.4: Relación entre el Módulo de Young y la densidad para los aerogeles a base de AA/MMT-Na+

En el caso de los aerogeles A/TA, se puede apreciar como a mayores concentraciones de alginato y de ácido tánico aumenta el módulo de Young:

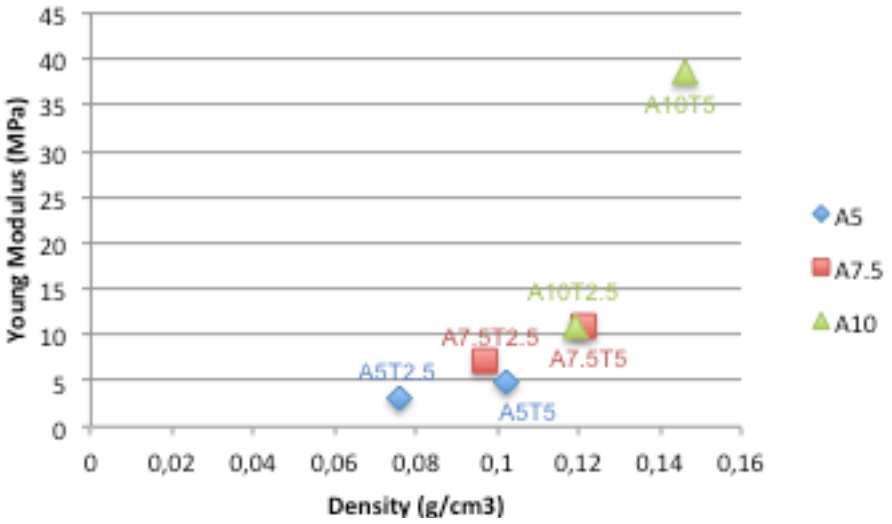

Fig. 7.5: Relación entre el Módulo de Young y la densidad para los aerogeles A/TA

Para las propiedades mecánicas resulta mejor añadir una concentración determinada de montmorillonita de sodio que la misma concentración de ácido tánico, ya que se obtiene un módulo específico superior.

7.2. Microscopía óptica

La SEM permite un entendimiento cualitativo de la estructura de los aerogeles a partir de una observación directa.

En la Fig. 7.6 se muestran las morfologías de los aerogeles a base de Alginato de Sodio y Alginato de Amonio. En los aerogeles con menor concentración de alginato se observa una arquitectura en múltiples capas en la dirección del crecimiento cristalino. En los aerogeles con mayor concentración se observa una estructura en red.

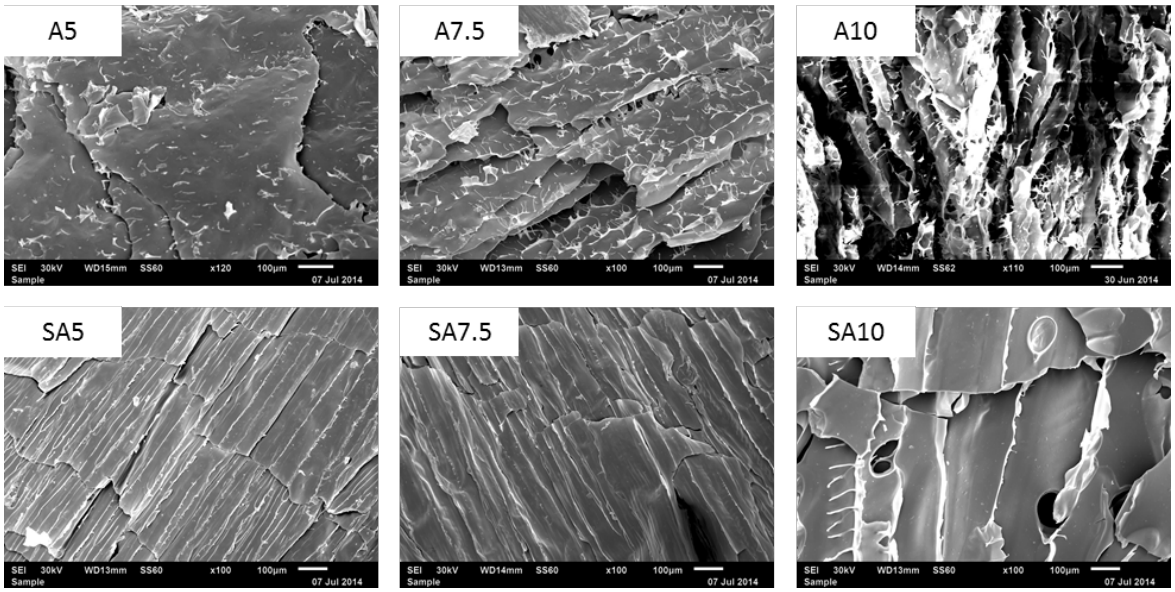

Fig. 7.6: Morfología de los aerogeles a base de Alginato de Amonio y Alginato de Sodio

La adición de montmorillonita de sodio a los aerogeles de alginato de amonio crea una estructura co-continua con una superficie mucho más áspera. Después del enfriamiento, se da una reorganización geométrica en la que las láminas de arcilla se orientan en la dirección del crecimiento de los cristales de hielo, formándose así una microestructura compuesta por arreglos en capas o lamelar [15], como se puede apreciar en la Fig. 7.7.

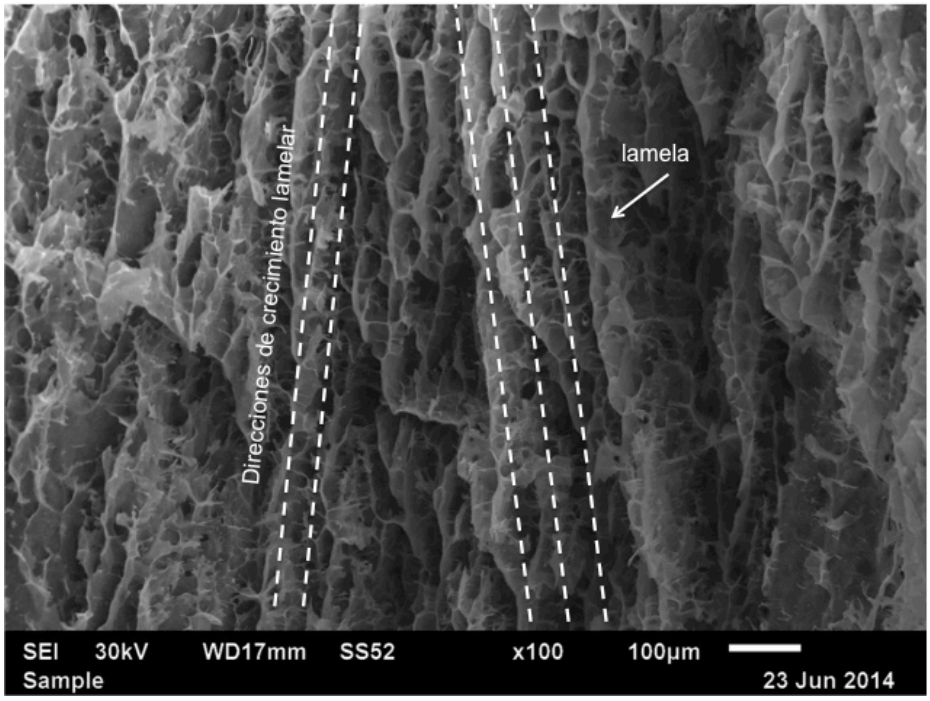

Fig. 7.7: Morfología de la muestra A10C2.5

Durante el proceso de liofilización, los cristales de hielo son sublimados y se producen espacios interlamelares de aproximadamente 10-100 micrómetros de largo. El enfriamiento de las probetas se produce en diferentes direcciones (no direccional), por lo que los frentes de crecimiento de los cristales dan lugar a dominios caracterizados por diferentes orientaciones, como se puede apreciar en la Fig. 7.7.

A mayores concentraciones de MMT-Na^+, el gel se vuelve más viscoso y aumenta la dificultad para crear estas capas longitudinales; esto se debe a que a altas concentraciones de arcilla, la solución precursora se vuelve más viscosa y, como consecuencia, se reduce la velocidad de crecimiento de los cristales de hielo cuando ésta es congelada. Se puede apreciar de manera clara cómo el aerogel A10C2.5 presenta una estructura mucho más capeada que el aerogel A10C5. A continuación se muestra la comparación entre la morfología del aerogel A10C2.5 y A10C5 (a diferentes zooms: x100 y x300).

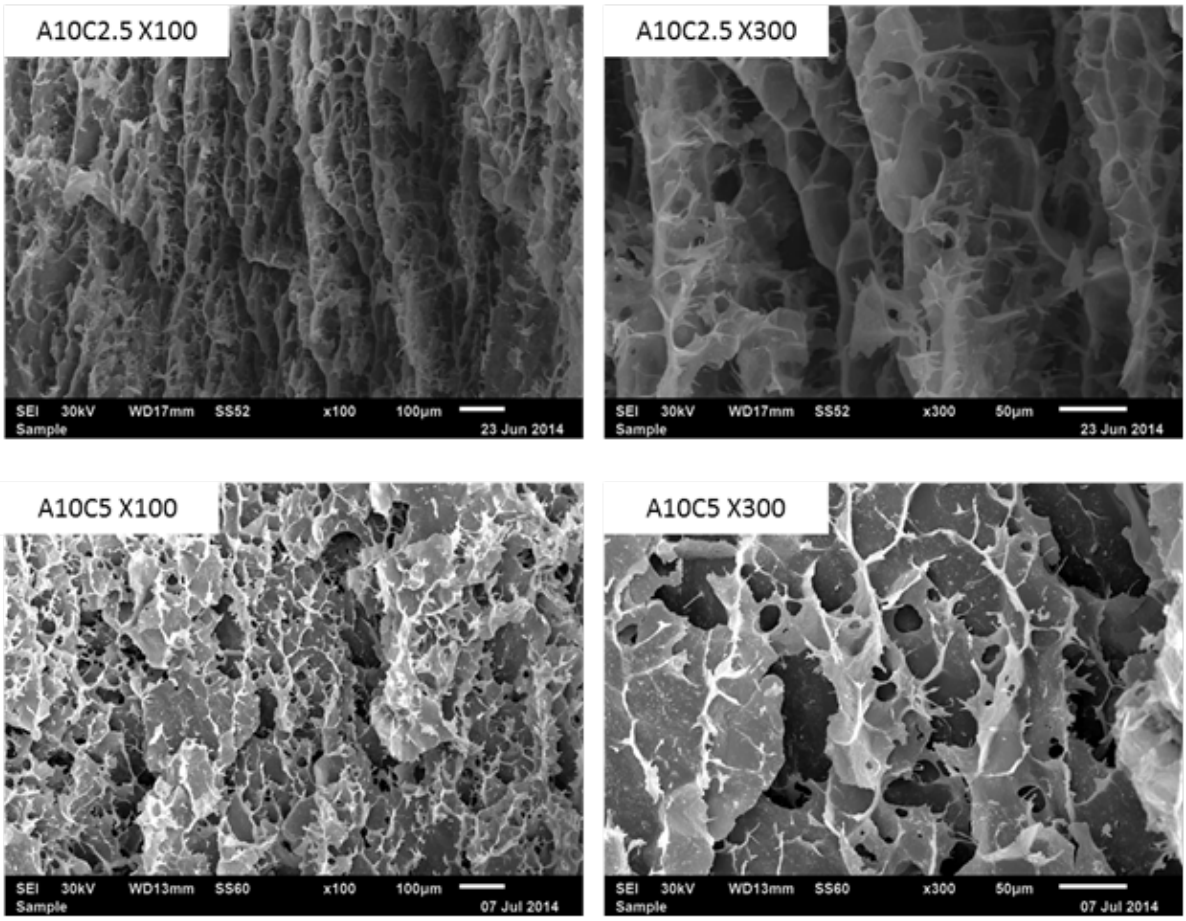

Fig. 7.8: Morfología de los aerogeles A10C2.5 y A10C5 a zoom x100 y x300

Por otro lado, es importante destacar que si a medida que se aumenta la cantidad de polímero presente en la composición (en este caso, alginato de amonio), la estructura del aerogel cambia desde altamente lamelar hasta una estructura continua, en la cual las capas se encuentran conectadas por una densa red de polímero. A mayor concentración de alginato de amonio se observa un aumento de la cantidad de filamentos o conexiones entre lamelas, hasta llegar al punto que las capas del esqueleto de arcilla quedan recubiertas casi por completo por polímero.

La adición de ácido tánico a los aerogeles de alginato de amonio aumenta el número de enlaces, pero a diferencia de la arcilla no crea estructura por capas.

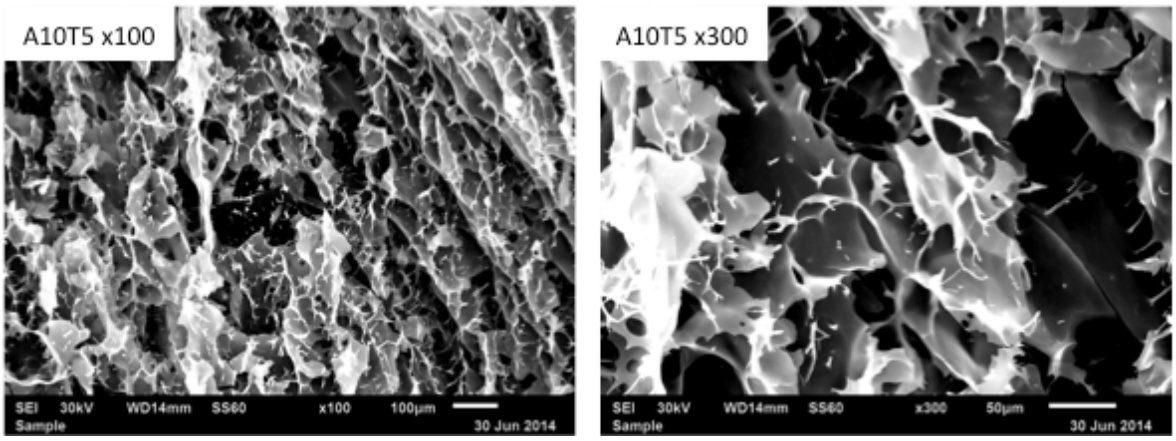

Fig. 7.9: Morfología del aerogel A10T5 a zoom x100 (izq.) y x300 (dcha.)

7.3. Resistencia a la llama

7.3.1. Test vertical

Se ha realizado el test vertical a las muestras A5, A10, A5C5, A10C2.5, A10C5, A5T5, A10T2.5, A10T5, haciendo una observación directa de las muestras para ver a qué clasificación del test corresponden.

En los aerogeles que tienen montmorillonita de sodio y ácido tánico, parece que no se produzca la ignición de las muestras.

En los aerogeles que sólo contienen alginato de amonio, parece que haya ignición pero que el aerogel se autoextinga con mucha rapidez. Por lo tanto, corresponderían a una clasificación V-0/V-1 del Test Vertical.

Hay una clara diferencia entre el aspecto después del test de las muestras que contienen Ácido Tánico respecto de las que no lo contienen. Las muestras a base de A/TA quedan muy negras después del test y hay una clara disminución de su volumen tras someterlas a 10s de llama.

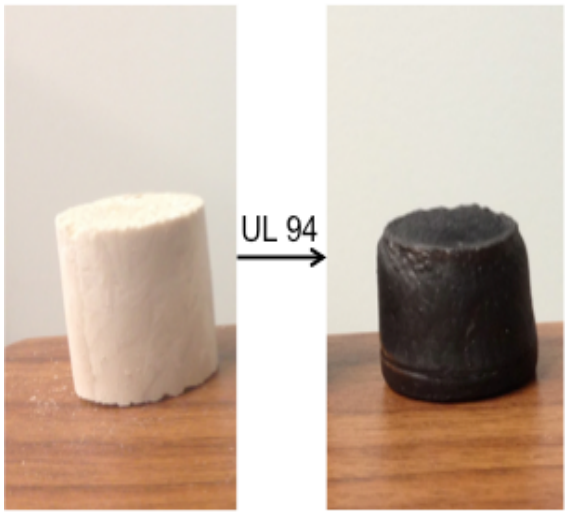

Fig. 7.10: Muestra A5T5 antes(izq.) y después (dcha.) del test vertical

Sin embargo, las muestras que no contienen ácido tánico no hay esta diferencia tan brusca de color ni de volumen:

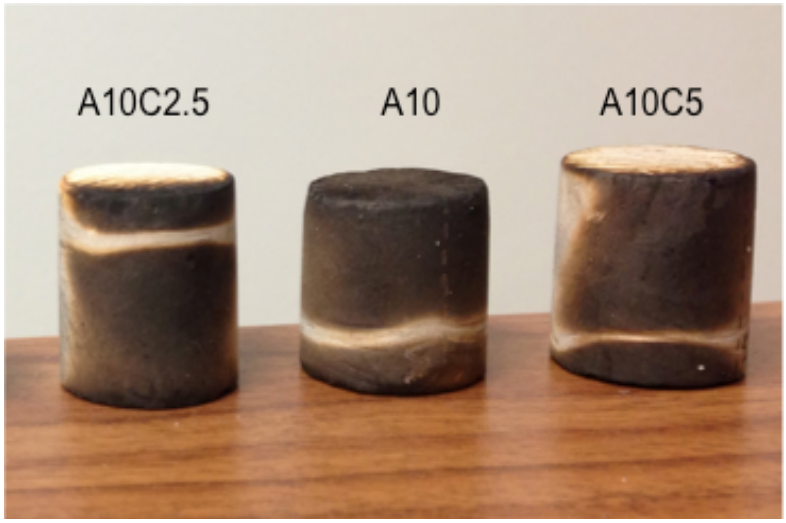

Fig. 7.11: Aerogel A10, A10C2.5 y A10C5 después del Test Vertical

7.3.2. Pyrolisis-combustion flow calorimeter (PCFC)

Se ha realizado el test a 5 muestras (A10, A10C2.5, A10C5, A10T2.5, A10T5) para ver el efecto de la concentración de arcilla y de la concentración de ácido tánico en el comportamiento a la llama de los aerogeles de alginato.

Se han medido y analizado los tres parámetros más importantes relacionados con el riesgo de fuego de los materiales: ratio de liberación de calor (HRR), Temperatura de ignición (IT) también conocida como la temperatura en el pico del ratio de liberación de calor (TPHHR) y liberación total de calor (THR). Los resultados se muestran a continuación:

	Heat Release Capacity HRC (J/gK)	peak Heat Release Rate pHRR (W/g)	Total Heat Release (kJ/g)	Ignition Temperature (IT) (ºC)
A10	295,06	12,57	3,04	252,48
A10C2.5	149,28	27,54	3,05	228,65
A10C5	82,54	25,40	2,11	234,03
A10T2.5	54,90	25,21	2,88	237,35
A10T5	30,28	28,26	2,45	242,07

Tabla 7.4: Parámetros relacionados con la inflamabilidad de los aerogeles

El aerogel A10 presenta una capacidad de liberación de calor de HRC=295,06J/gK.

La adición de un 2.5% de montmorillonita de sodio disminuye el HRR en un 49% pero reduce la temperatura de ignición de 252,48ºC a 228,65ºC; si se aumenta la concentración de montmorillonita de sodio a un 5%, el HRR disminuye en un 72% y la temperatura de ignición baja a los 234,03ºC (disminución del 7%). Se deduce que la adición de arcilla tiene efectos positivos en la resistencia al fuego de los aerogeles, pero que la ignición se produce antes.

La adición de un 2.5% de ácido tánico disminuye el HRR en un 81% y reduce la temperatura de ignición de 252,48ºC a 237,35ºC; si se aumenta la concentración de ácido tánico a un 5%, el HRR disminuye en un 90% y la temperatura de ignición baja a los 242,07ºC (disminución del 4%). Se deduce que el ácido tánico actúa como retardante a la llama en los aerogeles, con efectos muy positivos sobre la capacidad de liberación de calor y, por lo tanto, sobre la probabilidad de supervivencia en caso de incendio. No obstante, la ignición

se produce un poco antes, por lo que el riesgo de incendio es un poco mayor; esto se puede deber a que los aerogeles A/TA tienen una estabilidad térmica un poco menor que los que sólo contienen alginato.

A continuación, se muestra el gráfico HRR(J/gK)-T(ºC) para cada uno de los aerogeles.

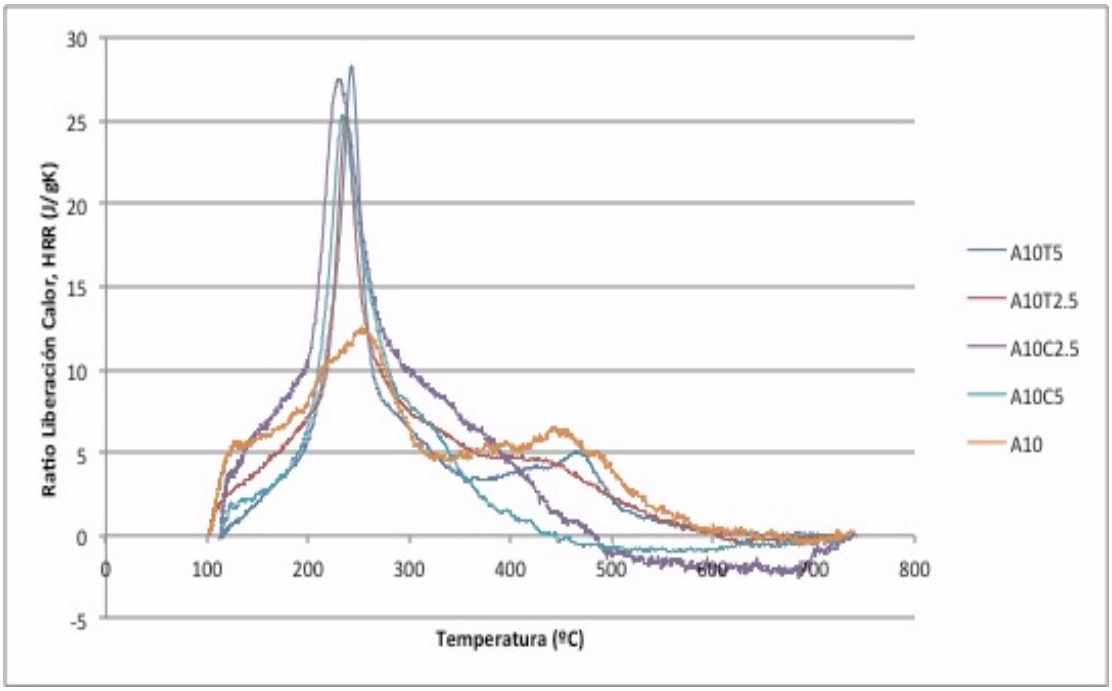

Fig. 7.12: Ratio de liberación de calor en función de la temperatura para los 5 aerogeles sometidos a PCFC

En algunas de las muestras, se puede apreciar que hay dos picos (Fig. 7.12); en estos casos, el primer pico corresponde a la combustión de los gases de pirolisis, mientras que el segundo a la oxidación de los productos carbonizados.

En los aerogeles que tienen el pico más fino, el rango de temperaturas de degradación térmica es más estrecho y esto deriva en una descomposición más rápida.

Cuando el aerogel con ácido tánico se somete a calor, el ácido tánico funde parcialmente, ennegrece, se hincha y prende, quemándose con una llama brillante [16]. La capa exterior es la que quema primero (de ahí que la ignición se produzca antes); entonces los taninos se carbonizan y forman una capa de carbón en la superficie que se expone a la fuente de calor y que presenta una conductividad térmica pobre y puede actuar como capa aislante para

prevenir futuras descomposiciones del polímero. Esto puede explicar el aspecto de este aerogel tras someterse al test vertical UL94.

Según la correlación estudiada por Lyon y coworkers, los resultados obtenidos a partir del PCFC tendrían la siguiente correspondencia con el Test Vertical y con el LOI:

	HRC (J/gK)	Test Vertical UL 94	LOI
A10	200-400	Autoextinguible. V-2 / V-1	25-30
A10C2.5	100-200	Autoextinguible. V-0 / 5V	30-40
A10C5	<100	No hay ignición	>40
A10T2.5		No hay ignición	>40
A10T5		No hay ignición	>40

Tabla 7.5: Correlación de los resultados de PCFC con los de test vertical y LOI

7.4. Plan de mejora

Se ha querido estudiar la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas de los aerogeles. Para ello, se ha seleccionado el aerogel con mejores propiedades mecánicas de cada bloque (Tabla 7.6) y se ha intentado mejorar su resistencia a la compresión.

Bloque	Aerogel seleccionado	Módulo específico (MPa•cm^3/g)
A**lginato de amonio**	A10	53,8
Alginato de amonio y Na^+-MMT	A10C2.5	218,3
Alginato de amonio y ácido tánico	A10T5	264,0

Tabla 7.6: Aerogeles seleccionados para el plan de mejora

Se conoce que la estructura del alginato es la siguiente:

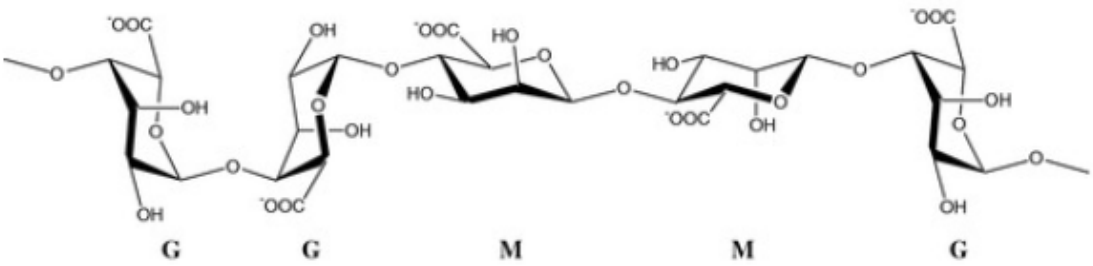

Fig. 7.13: Estructura del alginato. Fuente: [7]

Como se ha comentado en el apartado 5.1 *Alginato*, se cree que la adición de ciertos iones (como por ejemplo Ca^{2+}) podría interactuar con los grupos COO^-, reticulando la estructura de la siguiente manera:

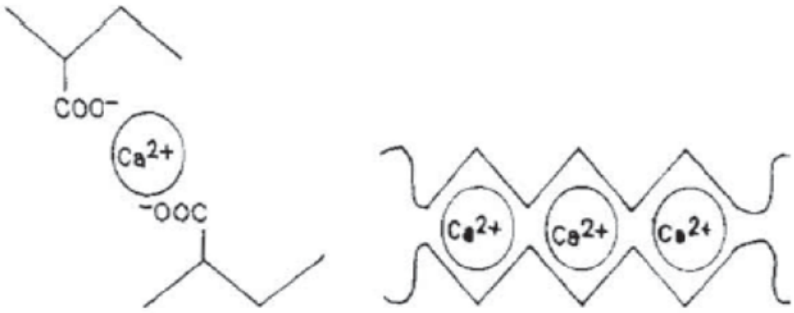

Fig. 7.14:Representación esquemática de las interacciones iónicas entre Ca^{2+} y COO^- del alginato. Fuente: [7]

Se cree que la reticulación podría fortalecer la estructura, mejorando así sus propiedades mecánicas; por esta razón, se adicionará iones de calcio a los aerogeles seleccionados (ver Tabla 7.6). Esto se hará mediante la incorporación de Lactato de Calcio Hidratado al gel inicial, puesto que de entre las alternativas existentes es la más soluble en agua, lo que facilita el conformado del aerogel. Se sigue el mismo procedimiento experimental comentado en el capítulo 6.1, únicamente añadiendo un 1% de Lactato de Calcio Hidratado tras incorporar el alginato.

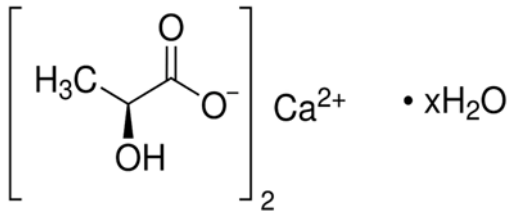

Fig. 7.15: Estructura del Lactato de Calcio Hidratado

La adición de 1% de Lactato de Calcio Hidratado apenas aumenta la densidad de los aerogeles pero aumenta el módulo de Young de manera significativa, lo que se traduce en un incremento significativo del módulo específico. La adición de 1% de Lactato de Calcio Hidratado aumenta el módulo específico del aerogel A10 en un 32%; el de A10C2.5 en un 37%; y el de A10T5 en un 13%, como se puede apreciar en la tabla siguiente:

Muestra	Módulo específico (MPa•cm^3/g)	¿Mejora?
A10	53,8	√
A10c1	70,9	+ 32%
A10C2.5	218,3	√
A10C2.5c1	298,7	+ 37%
A10T5	264,0	√
A10T5c1	300,0	+ 13%

Tabla 7.7: Comparativa del módulo específico tras la incorporación de Ca^{2+}

Se ha hecho SEM para intentar ver qué sucede en la microestructura al añadir el 1% de Lactato de Calcio Hidratado y ver si tiene coherencia con los resultados mecánicos obtenidos.

En los tres casos (A10, A10C2.5 y A10T5) se puede observar claramente el efecto reticulador de los iones de calcio. La microestructura de las muestras con calcio (imágenes columna derecha) muestra mayor cantidad de enlaces y menos espacios vacíos. Esto contribuye al fortalecimiento de la estructura, lo que justifica el aumento de módulo de Young en los 3 casos.

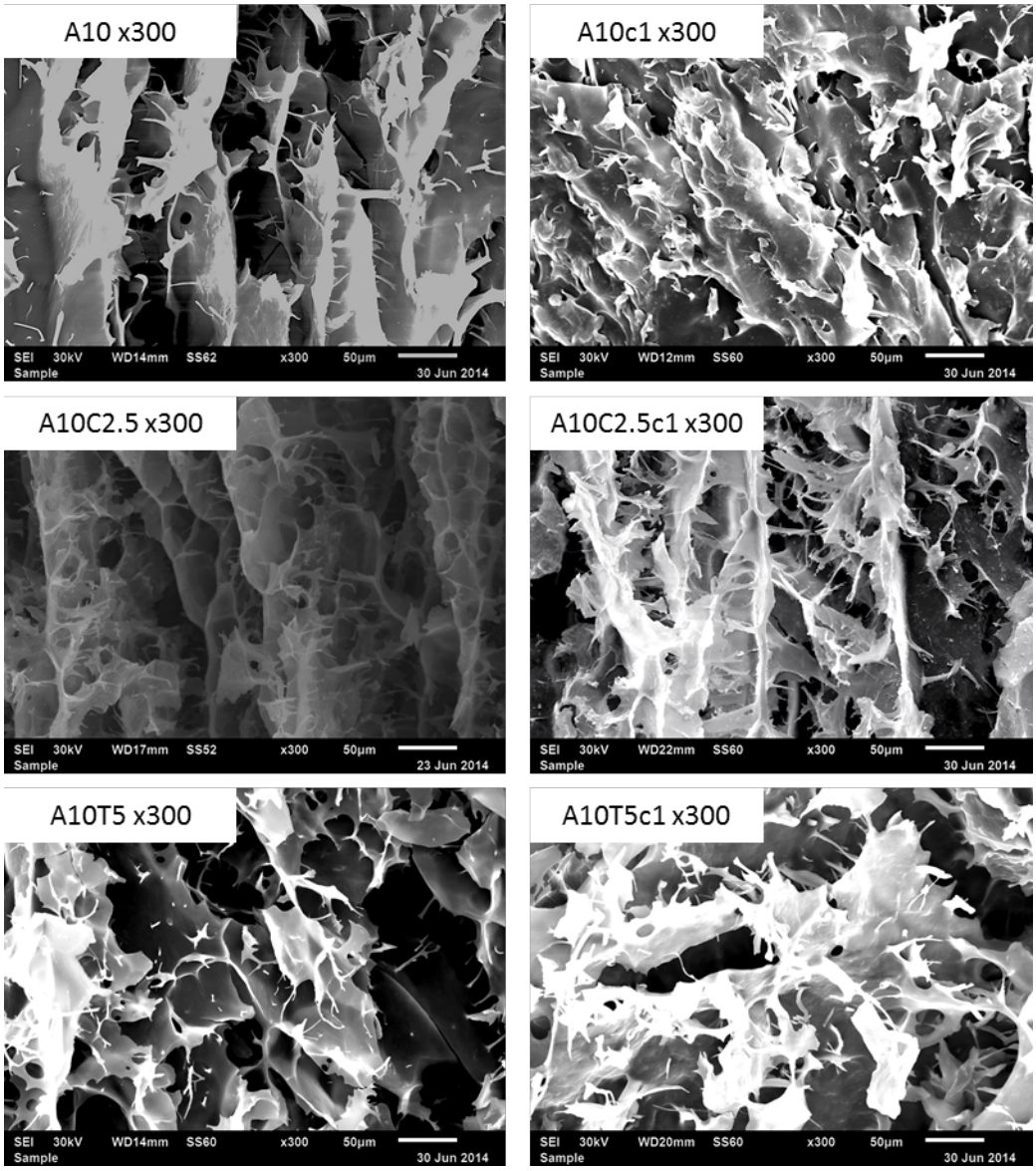

Fig. 7.16: Comparativa de la microestructura de los aerogeles seleccionados sin (columna izq.) y con (columna dcha.) la incroporación de 1% de Lactato de Calcio Hidratado

Conclusiones

Se han creado aerogeles con baja densidad, alta resistencia y baja infamabilidad a partir de alginato, montmorillonita de sodio y ácido tánico mediante un proceso de secado amigable con el medio ambiente que utiliza agua como solvente. Se ha demostrado que los aerogeles reforzados con polímeros son 3 veces más densos que los aerogeles de sílica tradicionales, pero hasta 100 veces más resistentes.

Los aerogeles seleccionados serían muy adecuados para aplicaciones de *packaging*, ya que con ellos se podrían crear embalajes (1) ligeros (2) capaces de mantener la integridad de su contenido, (3) capaces de mantener la temperatura interior, (4) resistentes al fuego. Gracias a la facilidad de moldeo de los aerogeles producidos, estos materiales pueden servir para construir:

- Contenedores aislantes ideales para envíos de productos biomédicos y farmacéuticos, con el acolchado diseñado a medida según la forma y la fragilidad del contenido.

- Embalajes robustos con altas capacidades térmicas, ideales para transportar productos sensibles a la temperatura como medicinas, vacunas y equipos electrónicos.

El alginato de amonio presenta mejores características mecánicas que el alginato de sodio y un comportamiento a la llama bastante parecido. Por esta razón, se concluye que es más idóneo para aplicaciones de *packaging*. Además, para un mismo fabricante (Pfaltz&Bauer) el precio es muy inferior: 528$/kg el Alginato de Amonio y 78$/kg para el Alginato de Amonio.

Los aerogeles creados únicamente a base de alginato son los que tienen peores propiedades mecánicas (menor módulo específico) y peor comportamiento a la llama (mayor *Heat Rate Capacity*).

Las propiedades mecánicas de los aerogeles de alginato modificados internamente con montmorillonita de sodio han aumentado significativamente, manteniendo sus bajas densidades aparentes. Las propiedades mecánicas de los aerogeles de alginato modificados internamente con ácido tánico también han aumentado, pero de manera menos

notable. Sin embargo, la adición de ácido tánico tiene mayor influencia en la mejora de la resistencia al fuego. El retraso a la llama de los taninos se puede explicar por su habilidad para crear capas impermeables que se caracterizan por su baja conductividad.

Los aerogeles de alginato/arcilla presentan una morfología en capas o lamelas de arcilla que se encuentran encapsuladas en una extensa red de polímero. A medida que aumenta la cantidad de alginato, se observa un incremento de las conexiones de red de polímero; a medida que aumenta la cantidad de arcilla, se pierde la estructura de lamelas.

De entre todos los aerogeles fabricados, se deduce que el mejor para aplicaciones de packaging es el A10T5 ya que, de entre todos los aerogeles conformados, es aquel que:

- Tiene mayor módulo de Young: 38,5 MPa
- Tiene mayor módulo específico: 264 MPa•cm^3/g
- Tiene mejor comportamiento a la llama: HRC=30,28 J/gK; pHRR=28,26 W/g; THR=2,45 kJ/g; IT=242,07 ºC.

Se ha demostrado que los iones de calcio actúan como agente reticulador en los aerogeles que contienen alginato, aumentando sus propiedades mecánicas pero manteniendo su baja densidad. Al incorporar un 1% de Lactato de Calcio Hidratado, el módulo específico del aerogel A10 ha aumentado en un 32%; el del aerogel A10C2.5 en un 37%; y el del aerogel A10T5 en un 14%. Antes del plan de mejora, el aerogel A10T5 tenía mejores propiedades mecánicas que el A10C2.5; tras el plan de mejora, ambos aerogeles tienen mismo módulo específico (300 MPa•cm^3/g).

Uno de los problemas a los que deben hacer frente los aerogeles en la actualidad es el alto coste de las instalaciones y equipos, así como el elevado gasto energético que se da en el proceso de liofilización. Esto está ralentizando su comercialización en aplicaciones en las que existen sustitutos baratos.

Agradecimientos

El presente Proyecto de Final de Carrera se ha llevado a cabo en el *Department of Macromolecular Science and Engineering* de la universidad Case Western Reserve University (Ohio, Estados Unidos) bajo la dirección del Dr. David Schiraldi. A él le debo agradecer la posibilidad de realizar el trabajo en sus instalaciones, la confianza depositada en mí en todo momento, la dedicación que me ha ofrecido y los conocimientos transmitidos a nivel científico y personal.

También debo agradecer a Antonio Martínez, ponente del proyecto, el interés y la dedicación al seguimiento del proyecto.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

[1] MÜLLER, A. *Desarrollo de plásticos biodegradables a partir de mezclas de polímeros sintéticos y amidón de yuca*. Congreso Avipla, 2008, p.28-30.

[2] EAVES, A. *Polymer foams: trends in use and technology.* Rapra Technology, 2001, p.11-13.

[3] SMITHER, P. Sustainable Packaging Symposium 2014. [https://www.smitherspira.com/market-reports/packaging/news/sustainable-packaging-trends-to-2018.aspx]

[4] www.aerogel.org, Julio 2014.

[5] DU A., SHEN J., SHANG Z., SHOU B. *A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of Aerogel.* Materials, Vol.6, 2013, p. 918-968.

[6] PIERRE, A.C., PAJONK, G.M. *Chemistry of Aerogels and Their Applications.* Chemical Reviews, Vol.102 (11), 2002, p. 4243-4265.

[7] MALLEPALLY, R.R., MCHUGH, M.A., WARD, K.R. *Superabsorbent alginate aerogels.* The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 79, 2013, p. 202-208.

[8] BORGOENA M., DENTINI M., DONATI L., HOLTAN S., MERCH Y.A., SKJAK-BREAEK G. *New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels. Biomolecules*, Vol. 6(2), 2005, p. 1031-1040.

[9] ENDELL, HENDRICKS, HOFFMAN, MAEGDEFRAU, MARSHALL. *Developments in Clay Science.* , Vol. 4, 2012, p. 3-45.

[10] AMARAL-LABAT G., CELZARD A, FIERRO V., PIZZI A., SZCZUREK A. *Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties.* Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 14, 2013.

[11] LYON, R.E., WALTERS, R.N. *Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry,* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, 2014, p.27-46.

[12] SCHARTEL, B., PAWLOWSKI, K.H., LYON, R.E. *Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials?* Thermochimica Acta, Vol. 462, 2007, p.1-14.

[13] AVALLE, M., BELINGARDI, G., MONTANINI, R. *Caracterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy – absorption diagram*. International Journal of Impact Engineering. Vol.25, 2001, p.455-472.

[14] VLADIMÍR, G. *Measurement of the energy absorption capability of polyurethane foam.* Posterus, 2014.

[15] BANDI, S. *High performance blends and composites. Part 1: Clay aerogel/polymer composites.* Case Western Reserve University, 2006, p.3.

[16] WOOD, G. B., BACHE, F., Remington, J. P., SADTLER, S. P. *The dispensatory of the United States of America.* Lippincott, 1892.

[17] SCHARTEL, B. *Development of Fire Retarded Materials – The Use of the Cone Calorimeter and the Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter.* Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM

Bibliografía complementaria

[1] BABRAUSKAS, V., PEACOCK, R.D. *Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard.* Fire Safety, Vol. 18, 1992, p. 255-272.

[2] DONG P., LI J., LUO J., WU L., XIE J., YANG S., ZHAO L. *Porous graphene oxide-chitosan aerogel for tetracycline removal.* Material Research Express, Vol. 1, 2014,

[3] GRIM R.E., KULBICKI G. *Montmorillonite: High temperature reactions and classification.* The American Mineralogist, Vol. 46, 1961, p. 1329-1369.

[4] HIRSCHLER Marcelo M., *Flame retardants and heat release: review of data on individual polymers.* Fire and Materials, 2014.

[5] JOHNSON, J., SPIKOWSKI, J., SCHIRALDI, D. *Mineralization of Clay/Polymer aerogels: bioinsired approach to composite reinforcement*. Applied Materials and Interface. Vol. 1(6), 2009, p. 1305-1309.

[6] LI Y., ZHONGZHU Q., ZHU Q. *Research Progress on aerogels as Transparent Insulation materials.* Challenges of Power Engineering and Environment, 2007, p.1117-1121.

[7] MONTALBÁN, L., SÁNCHEZ-SOTO, M., CANDAL, M.V. *Fabricación y caracterización de aerogeles de arcilla/polímero.* Rev. LatinAm. Metal. Mat., Vol.83, 2011, p.14-15.

[8] SÁNCHEZ-SOTO, M., WANG, L., MARTÍNEZ, A.B., VELASCO, J.I., SANTANA, O.O., MASPOCH M.LL. *Caracterización mecánica, térmica y a fuego de aerogeles arcilla/polímero modificados con partículas.* 2013.

[9] TOLEDO-FERNÁNCEZ, J.A., MENDOZA-SERNA, R., MORALEZ-FLÓREZ, V., DE LA ROSA-FOX, N., SANTOS, A., PIÑERO, M., ESQUIVIAS, L. *Aerogeles con aplicaciones en biomedicine y medioambiente.* Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 46 (3), 2007, p.138-144.

[10] WALTERS, R.N. *Development of instrumental and computational tools for investigation of polymer flammability.* 2013.

[11] YANG, H., FU, Q., CHENG, X., YUEN, R.K.K., ZHANG, H. *Investigation of the flammability of different cables using pyrolysis combustion flow calorimeter.* Procedia Engineering, Vol. 62, 2013, p.778-785.