

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 782**

51 Int. Cl.:

H01M 10/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2022** **PCT/EP2022/056185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2022** **WO22189566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2022** **E 22710632 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024** **EP 4305698**

54 Título: **Electrolitos de polisacárido**

30 Prioridad:

11.03.2021 EP 21382198

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2025

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.00%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Vitoria-Gasteiz, ES**

72 Inventor/es:

**MORANT MIÑANA, MARÍA CARMEN;
GARCÍA GAITÁN, ESTIBALIZ y
ORTIZ VITORIANO, NAGORE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 3 014 782 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrolitos de polisacárido

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la electroquímica. Más particularmente, la invención se refiere a electrolitos de gel adecuados para su uso en sistemas de almacenamiento electroquímico.

Antecedentes

10 La alta energía específica de la batería de Zn-aire ($1.218 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) y su seguridad y bajo coste inherentes la convierten en una de las baterías de última generación más prometedoras. En el funcionamiento de estas baterías, el rendimiento de la batería se ve afectado directamente por la conductividad iónica del electrolito y sus propiedades interfaciales con respecto al ánodo y al cátodo. Además, afecta adicionalmente a la capacidad, a la estabilidad del ciclo y a la eficiencia de carga y descarga de la celda. Sin embargo, en el desarrollo de estas baterías hacia soluciones de alta eficiencia y durabilidad, la investigación sobre electrolitos se ha pasado por alto en cierto modo.

15 Más específicamente, diferentes problemas limitan la aplicabilidad industrial de las baterías de zinc. Por ejemplo, la formación de dendritas de zinc en el ánodo tras ciclos repetidos reduce gravemente la vida útil del ciclo, la seguridad, la eficiencia coulombica, y la capacidad de carga de la celda electroquímica. En cuanto al electrolito, los electrolitos alcalinos tales como los hidróxidos, y más particularmente el hidróxido de potasio, son los que se emplean normalmente en las baterías a base de zinc. Sin embargo, estos electrolitos están sujetos a la formación de carbonato debido a la reacción del hidróxido en el electrolito con el CO_2 atmosférico. La pérdida de hidróxido disminuye la disponibilidad del electrolito y, en última instancia, la capacidad de la celda. Además, dado que los carbonatos son menos solubles que el hidróxido, precipitan y obstruyen los poros del electrodo de aire, lo que afecta negativamente a su permeabilidad al oxígeno y, por tanto, al rendimiento de la celda. Además, debido a la basicidad del electrolito de KOH en disoluciones acuosas, el zinc se corroe produciendo hidrógeno durante la descarga anódica de la batería, lo que da lugar a pérdidas de carga y a una acumulación de gas de hidrógeno potencialmente peligrosa.

25 Se han obtenido resultados prometedores con electrolitos líquidos iónicos y electrolitos híbridos, pero su alto coste, baja conductividad y alta viscosidad limitan su uso práctico en las baterías de Zn-aire. Los electrolitos sólidos presentan la ventaja de que pueden sustituir tanto al electrolito líquido como al separador porque son materiales mecánicamente resistentes e iónicamente conductores. El uso de electrolitos sólidos minimiza la inundación de los electrodos y los problemas de corrosión en el ánodo, pero presentan conductividades iónicas relativamente bajas. Por el contrario, los electrolitos de gel con alta conductividad iónica a menudo tienen una resistencia mecánica débil.

Por tanto, es de suma importancia desarrollar nuevos materiales de electrolito en los que los cambios en la resistencia mecánica y la conductividad iónica no se muevan en direcciones opuestas, y en donde se minimicen los problemas descritos anteriormente que limitan la aplicabilidad industrial de las baterías de Zn-aire.

Breve descripción de la invención

35 Los presentes inventores han revelado ahora un tipo de electrolito de gel que posee excelentes propiedades mecánicas y conductividad que pueden evitar penetraciones y fugas del electrolito a través de los capilares en el cátodo de aire poroso, así como suprimir la formación de dendritas, el desprendimiento de hidrógeno, el cambio de forma, y la pasivación de la superficie; permitiendo en última instancia niveles de utilización de zinc cercanos al 100 %.

40 Por tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a un método para preparar un gel, comprendiendo el método las etapas de:

a) mezclar:

- al menos un polisacárido de algas rojas; y
- una disolución que comprende un hidróxido de metal, en donde la concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos $1,21 \text{ mol/l}$, y en donde la concentración de metal en dicha disolución es de al menos $2,79 \text{ mol/l}$;

para obtener una mezcla inicial;

b) calentar la mezcla inicial obtenida en la etapa a) hasta la temperatura de fusión del polisacárido de algas rojas, para obtener una mezcla fundida;

50 c) gelificar la mezcla fundida obtenida en la etapa b).

En un segundo aspecto, la invención proporciona un gel que comprende una red de polisacáridos de algas rojas que

comprende intersticios, en donde dichos intersticios comprenden una disolución que comprende un hidróxido de metal, en donde la concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos 1,21 mol/l, y en donde la concentración de metal en dicha disolución es de al menos 2,79 mol/l.

5 Una realización muy preferida del segundo aspecto de la invención se refiere a dicho gel, que puede obtenerse mediante el método del primer aspecto de la invención.

En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso del gel del segundo aspecto de la invención como electrolito, en particular en una celda electroquímica. Un aspecto relacionado se refiere a una celda electroquímica que comprende el gel del segundo aspecto de la invención. En una realización particularmente preferida, la celda electroquímica es una celda electroquímica de zinc-aire. Los inventores han descubierto que tales electrolitos de gel no forman
10 gránulos durante el procedimiento de gelificación, lo que proporciona superficies de contacto lisas entre el electrolito de gel y tanto el cátodo como el ánodo de la celda electroquímica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra diferentes etapas en el ensamblaje de una celda electroquímica según la presente invención: (a) lámina de Zn colocada en la parte inferior de la celda (ánodo); (b) electrolito de gel perforado listo para usar; (c)
15 electrolito colocado encima del ánodo; (d) cátodo de MnO₂ colocado encima del electrolito (cátodo); (e) celda completa de Zn-aire.

La figura 2 muestra las conductividades iónicas para un electrolito líquido de referencia y para electrolitos de gel de agarosa de diferentes cantidades de agarosa según la presente invención, a diferentes concentraciones de KOH.

La figura 3 compara las conductividades de los electrolitos de gel de agarosa, agar y carragenano según la presente invención, tal como se mide mediante EIS, a una cantidad de polisacárido del 2 % en peso y una concentración de
20 KOH de 8 M.

La figura 4 muestra el nivel de utilización de zinc cuando se emplea un electrolito de gel de agarosa al 2 % en peso según la presente invención en una celda electroquímica de zinc-aire. Los cuadrados identifican un electrolito de KOH 6 M, mientras que los círculos identifican un electrolito de KOH 8 M.

25 La figura 5 refleja una comparación de la utilización de zinc entre celdas electroquímicas de zinc-aire en donde se sintetiza un electrolito de agar según la presente invención (cuadrado relleno) o según un método comparativo (cuadrado vacío). El valor de un electrolito de agarosa según la presente invención también se incluye como referencia.

30 Las figuras 6 y 7 reflejan una comparación en la utilización de zinc y la capacidad entre celdas electroquímicas de zinc-aire en donde se sintetiza un electrolito de agarosa según la presente invención o según un método comparativo de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método para preparar un gel. El término gel en el presente documento se refiere a una red de polímero no fluida que se expande en todo su volumen mediante un fluido (definición de la IUPAC). La red de
35 polímero puede ser una red de polímero covalente; o una red de polímero física, es decir, una red formada a través de la agregación física de cadenas de polímero que dan como resultado regiones de orden local que actúan como puntos de unión de la red, tal como, por ejemplo, mediante enlaces de hidrógeno, por ejemplo, para formar hélices. Preferiblemente, la red de polímero es una red física. Más preferiblemente, la red de polímero es una red física en donde las hebras de polímero forman hélices entre sí, tal como, por ejemplo, mediante enlaces de hidrógeno, y en donde a) cada una de dichas hebras de polímero se une para dar hélices con dos o más hebras de polímero
40 diferentes (también conocido como ramificación helicoidal), y/o b) dichas hélices se agregan entre sí mediante interacción física (también conocido como agregación superhelicoidal), tal como se describe en Viebke *et al.*, *Macromolecules*, 1994, 27, 4160-4166.

45 Más específicamente, el polímero comprendido en el gel de la invención es un polisacárido, e incluso más específicamente, es un polisacárido de algas rojas.

La etapa a) del método de la presente invención comprende mezclar al menos un polisacárido de algas rojas con una disolución de hidróxido de metal.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polisacárido de algas rojas" se refiere a un polímero que comprende, como unidades de repetición, unidades de repetición que se encuentran en cualquiera de los
50 polisacáridos, preferiblemente en cualquiera de los galactanos, que pueden obtenerse a partir de especies de plantas marinas que pertenecen a la clase de *Rhodophyceae*.

Para los fines de esta invención, una unidad de repetición se refiere a una unidad de monosacárido que representa al menos el 5 %, preferiblemente al menos el 15 %, en particular al menos el 30 % en peso con respecto al peso total del polisacárido. Preferiblemente, la cantidad de un monosacárido específico en el polisacárido se mide

mediante cualquiera de los dos métodos descritos en Quemener *et al.*, Journal of Applied Phycology, 1998, 10:75-81, tal como mediante el método de hidrólisis reductora descrito en el mismo.

En una realización preferida, el polisacárido de algas rojas es un polisacárido que puede obtenerse a partir de especies de plantas marinas que pertenecen a la clase de *Rhodophyceae*. Estos polisacáridos pueden extraerse de las algas mediante métodos bien conocidos en la técnica. Tales métodos se describen en detalle en el documento técnico de pesca 288 de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Production and utilization of products from commercial seaweeds", 1987, que se incorpora en el presente documento como referencia.

En una realización preferida, el polisacárido de algas rojas es un galactano, es decir, un polisacárido que comprende o consiste en unidades de repetición de galactosa, preferiblemente al menos dos unidades de repetición de galactosa diferentes, en particular dos unidades de repetición de galactosa diferentes, que preferiblemente son alternas. Para los fines de esta invención, la anhidrogalactosa, tal como 3,6-anhidrogalactosa, se considera una unidad de galactosa.

En una realización, el polisacárido comprende las unidades de repetición alternas en una cantidad de al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 %, más preferiblemente al menos el 90 % en peso con respecto al peso total del polisacárido.

En una realización, el contenido de sulfato del polisacárido es como máximo del 50 %, tal como entre el 0,1 y el 50 %. Preferiblemente, el contenido de sulfato del polisacárido es de menos del 15 %, tal como menos del 3 %, tal como menos del 0,5 %, o como máximo el 0,35 %, o entre el 0,1 y cualquiera de estos valores máximos. En el contexto de la presente invención, el contenido de sulfato se determina según el método turbidimétrico descrito en Dodgson *et al.*, Biochem. J., 1962, 84(1):106-110.

En una realización, el peso molecular promedio en peso del polisacárido es de entre 17.000 y 600.000 g/mol, preferiblemente entre 80.000 y 145.000 g/mol. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso se determina mediante el procedimiento de cromatografía de exclusión molecular con dispersión de luz láser multiángulo (HPSEC-MALLS) descrito en Normand *et al.*, Biomacromolecules, 2000, 1(4):730-738.

En una realización, la polidispersidad del polisacárido es de entre 1,3 y 5,1, preferiblemente entre 1,3 y 3,3. Preferiblemente, la polidispersidad se determina mediante el procedimiento de cromatografía de exclusión molecular con dispersión de luz láser multiángulo (HPSEC-MALLS) descrito en Normand *et al.*, Biomacromolecules, 2000, 1(4):730-738.

En una realización, la resistencia de gel del polisacárido es de entre 75 y 3200 g/cm², preferiblemente entre 300 y 2000 g/cm², más preferiblemente entre 750 y 1500 g/cm². En una realización, el límite inferior en cualquiera de estas realizaciones es de 1000 g/cm². En una realización particular preferida, la resistencia de gel del polisacárido es de 1000 g/cm². Preferiblemente, la resistencia de gel se determina según el método Nikan-Sui, tal como se notifica en Freile-Pelegrín *et al.*, Ciencias Marinas, 2002, 28(3):289-296.

En una realización, la temperatura de gelificación del polisacárido está por debajo de su punto de fusión. La diferencia entre la temperatura de gelificación y el punto de fusión puede ser de al menos 1 °C, tal como al menos 10 °C, tal como hasta 60 °C. Preferiblemente, la temperatura de gelificación y el punto de fusión se determinan tal como se describe en Freile-Pelegrín *et al.*, Ciencias Marinas, 2002, 28(3):289-296.

En una realización, cada una de las realizaciones anteriores de contenido de sulfato, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, resistencia de gel y temperatura de gelificación se combinan individualmente. En otra realización, se combinan todas ellas.

Los polisacáridos de algas rojas adecuados para su uso en la presente invención incluyen agar, agarosa y carragenano. Preferiblemente, el polisacárido de algas rojas es agar o agarosa; más preferiblemente, es agarosa.

En una realización, el polisacárido es agar. Tal como se usa en el presente documento, agar se refiere a una mezcla de los polímeros agarosa y agarpectina. Preferiblemente, la razón en peso agarosa:agarpectina es de 90:10 o inferior, tal como de 90:10 a 50:50, más particularmente de 90:10 a 70:30. El agar se obtiene más comúnmente a partir de la familia de algas rojas *Gelidiaceae*. Cuando se obtiene a partir de otras familias, tales como *Gracilariaceae*, *Pterocladaceae*, *Gelidiellaceae*, *Ahnfeltiaceae* o *Ceramiales*, el agar se denomina a veces agaroides, pero, no obstante, se considera agar para los fines de esta invención. Por tanto, en una realización, el agar se obtiene a partir de cualquiera de las familias anteriores, en particular a partir de la familia *Gelidiaceae*. Ejemplos no limitativos de algas específicas a partir de las cuales puede obtenerse agar son *Gelidium*, tal como *Gelidium pacificum* o *Gelidium amansii*, *Gracilaria*, *Gelidiella*, *Pterocladia capillacea*, *Pterocladia lucida*, *Ahnpheltia plicata*, *Acanthopheltia japonica*, *Ceramium hypnaeoides* o *Ceramium boydenii*.

En una realización, el peso molecular promedio en peso del agar es de entre 17.000 y 500.000 g/mol, preferiblemente entre 80.000 y 420.000 g/mol.

En una realización, la polidispersidad del agar es de entre 1,3 y 4, preferiblemente entre 1,3 y 3,3.

5 El agar puede obtenerse mediante métodos bien conocidos en la técnica. De hecho, la recogida y el aislamiento del agar se conocen desde 1658, cuando fue descubierto por primera vez por Minoya Tarozaemon en Japón. Tales métodos se describen en detalle en el documento técnico de pesca 288 de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Production and utilization of products from commercial seaweeds", 1987, capítulo 1.

Alternativamente, el agar puede adquirirse de fuentes comerciales, tales como Sigma-Aldrich (ref. A7002) o Millipore (ref. 05040).

10 En una realización, el agar usado en el método de la presente invención está deshidratado, y más particularmente es un xerogel. El agar deshidratado se refiere a un agar en donde el agua está presente en una cantidad de menos del 20 %, preferiblemente menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, en peso con respecto al peso total del agar. El agar deshidratado, en particular los xerogeles de agar, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante congelación y descongelación o mediante sinéresis de disoluciones que comprenden agar extraído de las algas.

15 En una realización, el agar usado en el método de la presente invención está en forma de polvo, escama, cuadrado o tira, preferiblemente en forma de polvo.

20 En una realización, el polisacárido es agarosa. Agarosa se refiere a un polímero que comprende o consiste en unidades de repetición, en particular alternas, de D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa. La 3,6-anhidro-L-galactosa es una L-galactosa con un puente anhidro entre las posiciones 3 y 6. La D-galactosa está conectada a través de enlaces α -(1,3) a la 3,6-anhidro-L-galactosa, mientras que la 3,6-anhidro-L-galactosa está conectada a través de enlaces β -(1,4) a la D-galactosa. En una realización particular, el polímero es lineal.

En una realización, la suma de unidades de D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa representa al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 %, más preferiblemente al menos el 85 %, en peso con respecto al peso total del polímero de agarosa.

25 En una realización, la cantidad de unidades de D-galactosa con respecto al peso total del polímero de agarosa oscila entre el 20 y el 50 %, tal como entre el 35 y el 50 %, en peso.

En una realización, la cantidad de unidades de 3,6-anhidro-L-galactosa con respecto al peso total del polímero de agarosa oscila entre el 20 y el 50 %, tal como entre el 35 y el 50 %, en peso.

30 El polímero de agarosa también puede comprender otras unidades de sacárido. Por ejemplo, puede comprender unidades de L-galactosa. En una realización, la cantidad de unidades de L-galactosa con respecto al peso total del polímero de agarosa es como máximo del 4 % en peso.

El polímero de agarosa puede comprender cualquiera de las unidades de sacárido anteriores en un estado metilado (uno o más grupos OH en la unidad de sacárido están metilados a OMe), tales como 6-O-metil-D-galactosa o 2-O-metil-L-galactosa. En una realización, la cantidad de unidades metiladas con respecto al peso total del polímero de agarosa es como máximo del 20 %, tal como como máximo del 5 %, en peso.

35 El polímero de agarosa puede comprender además cualquiera de las unidades de sacárido anteriores en un estado sulfatado (uno o más grupos OH están sulfatados a OSO_3^-), o la agarosa puede comprender agaropectina residual. En tal caso, el contenido de sulfato del polímero de agarosa o de la agarosa es de menos del 3 %, preferiblemente menos del 1 %, más preferiblemente menos del 0,5 %, tal como desde el 0,1 % o desde el 0,2 %.

40 El polímero de agarosa puede comprender cualquiera de las unidades de sacárido anteriores en un estado piruvado (uno o más grupos OH están piruvados). En una realización, la cantidad de unidades piruvadas con respecto al peso total del polímero de agarosa no supera el 1,5 % en peso.

El polímero de agarosa puede comprender unidades de xilosa. En una realización, la cantidad de unidades de xilosa con respecto al peso total del polímero de agarosa no supera el 1 % en peso.

45 En una realización, el peso molecular promedio en peso de la agarosa es de entre 17.000 y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000 y 170.000 g/mol.

En una realización, la polidispersidad de la agarosa es de entre 1,3 y 2,4.

En una realización, se combinan los pesos moleculares promedio en peso y las polidispersidades anteriores de la agarosa.

50 La agarosa puede obtenerse a partir de las mismas fuentes que se han descrito anteriormente para el agar. La agarosa puede obtenerse mediante métodos bien conocidos en la técnica. Tales métodos se describen en detalle en el documento técnico de pesca 288 de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Production and utilization of products from commercial seaweeds", 1987, capítulo 1.

Los métodos para obtener agarosa se basan normalmente en separarla de la agarpectina. El grado en que se elimina la agarpectina de la agarosa depende del método de separación que se emplee. Por tanto, no todos los productos comerciales de agarosa están libres de agarpectina. La referencia a agarosa en el campo de la invención normalmente no significa agarosa pura, sino agarosa en donde la agarpectina está presente en cantidades reducidas en comparación con las del agar, normalmente después de la purificación de la agarosa a partir del agar. Cuando la agarosa está libre de agarpectina, generalmente se denomina agarosa de alta pureza. Por tanto, en el contexto de la presente invención, cuando se dice que el polisacárido es agarosa, el polisacárido comprende agarpectina en una cantidad de menos del 10 %, preferiblemente menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, aún más preferiblemente menos del 0,1 % en peso, con respecto al peso combinado de agarosa y agarpectina, o incluso más preferiblemente está desprovisto de agarpectina. Desde un punto de vista estricto de patentes, la agarosa puede considerarse como una mezcla de polímeros que comprende agarosa y agarpectina en las cantidades indicadas anteriormente. Los métodos para obtener agarosas de diferente pureza se describen en el documento GB 1 023 179. También es común hacer referencia a la cantidad de agarpectina en agarosa indirectamente por referencia al contenido de sulfato de la agarosa, tal como se describió adicionalmente antes.

Otra medida indirecta es el valor de electroendosmosis (EEO) (-mr) de la agarosa, que puede medirse tal como se describe en Hu *et al.*, Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2007, 25(4), 367-372. En una realización, la agarosa tiene una EEO de menos de 0,4, preferiblemente menos de 0,3, más preferiblemente menos de 0,2, tal como entre 0,13 y 0,17.

Alternativamente, la agarosa puede adquirirse de fuentes comerciales, tales como Scharlau (ref. AG00300) o Sigma-Aldrich (ref. A9539).

En una realización, la agarosa usada en el método de la presente invención está deshidratada, y más particularmente es un xerogel. La agarosa deshidratada se refiere a una agarosa en donde el agua está presente en una cantidad de menos del 20 %, preferiblemente menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, en peso con respecto al peso total de la agarosa. La agarosa deshidratada, en particular los xerogeles de agarosa, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante congelación y descongelación o mediante sinéresis de disoluciones que comprenden agarosa extraída de las algas.

En una realización, la agarosa usada en el método de la presente invención está en forma de polvo, escama, cuadrado o tira, preferiblemente en forma de polvo.

La agarpectina se refiere a una mezcla de polímeros de galactanos sulfatados, en donde dichos galactanos comprenden o consisten en unidades de repetición, preferiblemente alternas, de D-galactosa y L-galactosa, y unidades de D-galactosa y/o L-galactosa en un estado sulfatado, tales como 4-sulfato de D-galactosa, 2,6-disulfato de D-galactosa o 6-sulfato de L-galactosa. Cualquiera de los galactanos también puede comprender unidades de 3,6-anhidro-L-galactosa, 4,6-O-(1-carboxietilideno)-D-galactosa o ácido glucurónico.

En una realización, el contenido de sulfato en la agarpectina es de más del 3 %, tal como entre el 5 y el 15 %.

La agarpectina puede obtenerse mediante métodos bien conocidos en la técnica. Tales métodos se describen en detalle en el documento técnico de pesca 288 de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Production and utilization of products from commercial seaweeds", 1987, capítulo 1.

En una realización, el polisacárido es carragenano. Carragenano se refiere a un polisacárido que comprende o consiste en unidades de repetición, en particular alternas, de D-galactosa que pueden estar sulfatadas o no. Una primera unidad de D-galactosa está conectada a través de enlaces α -(1,3) a una segunda unidad de D-galactosa, mientras que la segunda unidad de D-galactosa está conectada a través de enlaces β -(1,4) a la primera unidad de D-galactosa. En algunos carragenanos, la segunda unidad de D-galactosa se reemplaza por una unidad de 3,6-anhidro-D-galactosa. Estas unidades de repetición pueden estar desprovistas de grupos sulfato, tal como en β -carragenano, o pueden estar sulfatadas (y, de hecho, lo más común es que estén) en cualquiera de sus grupos hidroxilo. Además, el número de grupos hidroxilo sulfatados en cada unidad y la posición específica del grupo hidroxilo sulfatado en el anillo de sacárido pueden variar, dando lugar así a diferentes subtipos de carragenanos. La sulfatación en la primera unidad de D-galactosa se encuentra normalmente en la posición 2 ó 4 del anillo de sacárido; mientras que la sulfatación en la segunda unidad de D-galactosa se encuentra normalmente en las posiciones 2, 6 ó 2 y 6 del anillo de sacárido, o en la posición 2 en el caso de la unidad de 3,6-anhidro-D-galactosa. En una realización particular, el polímero es lineal.

En una realización, el contenido de sulfato en el carragenano es de hasta el 40 %, tal como entre el 10 y el 40 %, en particular entre el 20 y el 40 %.

Ejemplos de carragenanos conocidos son κ -carragenano, β -carragenano, α -carragenano, λ -carragenano, ν -carragenano, ι -carragenano, θ -carragenano, μ -carragenano, ξ -carragenano y δ -carragenano, así como furcellarano.

En una realización, el carragenano no es λ -carragenano, ξ -carragenano y/o θ -carragenano. En otra realización, el carragenano se selecciona de κ -carragenano, μ -carragenano, ν -carragenano y ι -carragenano y furcellarano, más preferiblemente de κ -carragenano y ι -carragenano.

En una realización preferida, el carragenano es κ -carragenano. En el κ -carragenano, la sulfatación en la primera unidad de repetición de D-galactosa se encuentra en la posición 4 del anillo de sacárido; mientras que la segunda unidad es una unidad de 3,6-anhidro-D-galactosa no sulfatada.

5 Los polímeros de carragenano pueden comprender además cualquiera de las unidades de sacárido anteriores en un estado metilado o piruvado.

Las carragenanos pueden obtenerse a partir de las familias de algas rojas *Gigartinaceae*, *Solieriaceae*, *Rhabdoniaceae*, *Hypneaceae*, *Phyllophoraceae*, *Furcellariaceae*, o *Rhodophyllidaceae*. En una realización particular, se obtiene a partir de las familias *Gigartinaceae* y *Solieriaceae*, y más particularmente a partir de la familia *Gigartinaceae*. Ejemplos no limitativos de algas específicas a partir de las cuales puede obtenerse carragenano son

10 *Chondrus crispus*, *C. ocellatus*, *Gigartina stellata*, *G. acicularis*, *G. pistillata*, *G. canaliculata*, *G. chamissoi*, *G. radula*, *G. skottsbergii*, *Gymnogongrus furcellatus*, *Eucheuma cottonii*, *E. spinosum*, *E. gelatinae*, *Furcellaria fastigiata*, *Hypneamusciformis*, y *H. spicifera*.

El carragenano puede obtenerse mediante métodos bien conocidos en la técnica. De hecho, la recogida y el aislamiento de carragenano se conocen desde el año 600 a. C. Tales métodos se describen en detalle en el

15 documento técnico de pesca 288 de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Production and utilization of products from commercial seaweeds", 1987, capítulo 3.

En una realización, el peso molecular promedio en peso del carragenano es de entre 300.000 y 600.000 g/mol.

En una realización, la polidispersidad del carragenano es de entre 2,3 y 5,1.

En una realización, se combinan los pesos moleculares promedio en peso y las polidispersidades anteriores del

20 carragenano.

Alternativamente, los carragenanos pueden adquirirse de fuentes comerciales, tales como Acros Organics (ref. 431591000) o Sigma-Aldrich (ref. C1138, 22049).

En una realización, el carragenano usado en el método de la presente invención está deshidratado, y más particularmente es un xerogel. El carragenano deshidratado se refiere a un carragenano en donde el agua está

25 presente en una cantidad de menos del 20 %, preferiblemente menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, en peso con respecto al peso total del carragenano. El carragenano deshidratado, en particular los xerogeles de carragenano, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante congelación y descongelación o mediante sinéresis de disoluciones que comprenden carragenano extraído de las algas.

En una realización, el carragenano usado en el método de la presente invención está en forma de polvo, escama,

30 cuadrado o tira, preferiblemente en forma de polvo.

En una realización, el polisacárido de algas rojas no es un carragenano.

En una realización, el método de la invención no comprende el empleo de poli(alcohol vinílico) en ninguna etapa. En otra realización, el método de la invención no comprende el empleo de goma xantana en ninguna etapa. Por tanto, los geles de la presente invención no comprenden dicho poli(alcohol vinílico) ni dicha goma xantana.

Para los fines de esta invención, los polisacáridos de algas rojas tal como se describieron anteriormente en cualquiera de sus realizaciones comprenden derivados de los mismos. La derivatización química se logra normalmente mediante métodos conocidos en la técnica, tales como por hidrólisis, por sulfatación o desulfatación, por metilación, por acetilación, o por fosforilación del polisacárido. Se notifican ejemplos de tales métodos en

35 Matsuhiro *et al.*, Journal of Applied Phycology, 2014, 26(5):2011-2019; Wang *et al.*, Int J Biol Macromol, 2016, 93(Pt A):600-608; Gu *et al.*, Chem Cent J., 2017, 11:104; Yuan *et al.*, Carbohydrate Research, 2005, 340(4):685-92. En otra realización, los polisacáridos de algas rojas tal como se describieron anteriormente en cualquiera de sus realizaciones no comprenden derivados de los mismos, en particular derivados de cualquiera de los tipos especificados anteriormente.

40

En cualquier realización descrita en el presente documento que hace referencia a unidades sulfatadas, cualquiera o la totalidad de los grupos sulfato pueden formar una sal con un contracatión, tal como un catión de metal tal como se describió anteriormente.

45

Se entiende que el polisacárido de algas rojas que se mezcla en la etapa a) del método de la invención se refiere a un polisacárido que se ha extraído de la planta. En una realización, lo que se mezcla en la etapa a) es una composición que comprende al menos el 70 %, preferiblemente al menos el 90 %, más preferiblemente al menos el

50 99 %, en peso de polisacárido de algas rojas con respecto al peso total de la composición.

En una realización preferida, la etapa a) se lleva a cabo añadiendo la disolución que comprende el hidróxido de metal al polisacárido de algas rojas. Más particularmente, la disolución que comprende el hidróxido de metal se vierte sobre el polisacárido de algas rojas.

Se entiende que el hidróxido de metal está comprendido en la disolución en forma de iones de metal e iones hidróxido. En una realización preferida, la disolución que comprende el hidróxido de metal es una disolución acuosa, tal como una disolución en agua. En otra realización, la disolución que comprende el hidróxido de metal es una disolución de líquido iónico, es decir, una disolución en donde el líquido iónico es el disolvente.

- 5 En una realización, en la disolución que comprende un hidróxido de metal, la concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos 1,21 mol/l, y/o la concentración de metal en dicha disolución es de al menos 2,79 mol/l.

En la disolución que comprende hidróxido de metal, la concentración de hidróxido es de al menos 1,21 mol/l. En una realización preferida, es de al menos 1,51 mol/l, más preferiblemente al menos 1,82 mol/l, incluso más preferiblemente al menos 2,12 mol/l, tal como al menos 2,42 mol/l. En otra realización, la concentración de hidróxido es como máximo de 4,24 mol/l, preferiblemente es como máximo de 3,63 mol/l, más preferiblemente como máximo de 3,03 mol/l, tal como como máximo de 2,72 mol/l. En una realización, cada uno de estos valores límite se combina para generar intervalos individuales. En una realización preferida, la concentración de hidróxido es de entre 1,21 mol/l y 3,03 mol/l, más preferiblemente es de entre 1,51 mol/l y 2,72 mol/l, tal como entre 1,82 mol/l y 2,42 mol/l, y aún más preferiblemente es de entre 2,12 mol/l y 2,72 mol/l. En una realización particular preferida, la concentración de hidróxido es de 2,42 mol/l.

En una realización más preferida, en la disolución que comprende hidróxido de metal, la concentración de hidróxido es de al menos 2 mol/l, tal como al menos 3 mol/l o tal como al menos 4 mol/l. Preferiblemente, es de al menos 5 mol/l, tal como al menos 7 mol/l. En una realización, la concentración de hidróxido es como máximo de 14 mol/l, preferiblemente es como máximo de 12 mol/l, tal como como máximo de 10 mol/l, o como máximo de 9 mol/l. En una realización, cada uno de estos valores límite se combina para generar intervalos individuales. Más preferiblemente, la concentración de hidróxido es de entre 4 mol/l y 10 mol/l, incluso más preferiblemente entre 5 mol/l y 9 mol/l, tal como entre 6 mol/l y 8 mol/l, y aún más preferiblemente es de entre 7 mol/l y 9 mol/l. En una realización particular preferida, la concentración de hidróxido es de 8 mol/l.

En la disolución que comprende hidróxido de metal, la concentración de metal es de al menos 2,79 mol/l. En una realización preferida, es de al menos 3,49 mol/l, más preferiblemente al menos 4,18 mol/l, incluso más preferiblemente al menos 4,88 mol/l, tal como al menos 5,58 mol/l. En otra realización, la concentración de metal es como máximo de 9,76 mol/l, preferiblemente es como máximo de 8,37 mol/l, más preferiblemente como máximo de 6,97 mol/l, tal como como máximo de 6,28 mol/l. En una realización, cada uno de estos valores límite se combina para generar intervalos individuales. En una realización preferida, la concentración de metal es de entre 2,79 mol/l y 6,97 mol/l, más preferiblemente es de entre 3,49 mol/l y 6,28 mol/l, tal como entre 4,18 mol/l y 5,58 mol/l, y aún más preferiblemente es de entre 4,88 mol/l y 6,28 mol/l. En una realización particular preferida, la concentración de metal es de 5,58 mol/l.

En una realización más preferida, en la disolución que comprende hidróxido de metal, la concentración de metal es de al menos 2 mol/l, tal como al menos 3 mol/l o tal como al menos 4 mol/l. Preferiblemente, es de al menos 5 mol/l, tal como al menos 7 mol/l. En una realización, la concentración de metal es como máximo de 14 mol/l, preferiblemente es como máximo de 12 mol/l, tal como como máximo de 10 mol/l, o como máximo de 9 mol/l. En una realización, cada uno de estos valores límite se combina para generar intervalos individuales. Más preferiblemente, la concentración de metal es de entre 4 mol/l y 10 mol/l, incluso más preferiblemente entre 5 mol/l y 9 mol/l, tal como entre 6 mol/l y 8 mol/l, y aún más preferiblemente es de entre 7 mol/l y 9 mol/l. En una realización particular preferida, la concentración de metal es de 8 mol/l.

El metal puede seleccionarse de cationes de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición, preferiblemente de cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos, más preferiblemente de cationes de metales alcalinos. Ejemplos de cationes de metales alcalinos adecuados son Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ o Cs^+ , preferiblemente Li^+ , K^+ o Na^+ . Ejemplos de cationes de metales alcalinotérreos adecuados son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} . Un ejemplo de un catión de metal de transición adecuado es Fe^{3+} . En una realización, la disolución que comprende hidróxido de metal comprende diferentes hidróxidos de metal, que pueden seleccionarse de hidróxidos de los cationes descritos anteriormente. En una realización, la concentración de metal se aumenta añadiendo a la disolución que comprende el hidróxido de metal una especie que comprende cationes de metal tal como se describió anteriormente. En una realización, la disolución que comprende el hidróxido de metal comprende cationes en diferentes estados de oxidación, tales como cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos.

En una realización preferida, el metal es K^+ , dicho de otro modo, el hidróxido de metal es KOH.

Tal como se describe adicionalmente a continuación, la elección del metal y su concentración específica pueden ayudar a afinar el procedimiento de gelificación y, por tanto, se decide en función de las necesidades de cada caso.

En la disolución que comprende el hidróxido de metal, preferiblemente KOH, la concentración de hidróxido de metal es de al menos 4 mol/l. En una realización preferida, es de al menos 5 mol/l, tal como al menos 7 mol/l. En otra realización, la concentración de hidróxido de metal es como máximo de 14 mol/l, preferiblemente es como máximo de 12 mol/l, tal como como máximo de 10 mol/l, o como máximo de 9 mol/l. En una realización, cada uno de estos valores límite se combina para generar intervalos individuales. En una realización preferida, la concentración de

hidróxido de metal es de entre 4 mol/l y 10 mol/l, más preferiblemente entre 5 mol/l y 9 mol/l, tal como entre 6 mol/l y 8 mol/l, y aún más preferiblemente es de entre 7 mol/l y 9 mol/l. En una realización particular preferida, la concentración de hidróxido de metal es de 8 mol/l. En una realización adicional, la invención se refiere a cualquier aspecto o realización tal como se describe en el presente documento, en donde la concentración de hidróxido de metal es de al menos 2 mol/l, tal como al menos 3 mol/l, más particularmente entre 2 mol/l, tal como 3 mol/l, y cualquiera de los valores de concentración máximos proporcionados en otras partes del presente documento. La disolución es preferiblemente una disolución acuosa, más preferiblemente una disolución en agua. El polisacárido de algas rojas es preferiblemente agarosa, y está presente preferiblemente en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 %, más preferiblemente entre el 1,5 y el 2,5 %, tal como el 2 %, en peso con respecto al peso total de la mezcla inicial.

Por tanto, una realización se refiere a un método para preparar un gel, comprendiendo el método las etapas de:

a) mezclar:

- al menos un polisacárido de algas rojas; y
- una disolución que comprende un hidróxido de metal, preferiblemente KOH, en donde la concentración de hidróxido de metal en dicha disolución es de al menos 2 mol/l, preferiblemente al menos 3 mol/l, más preferiblemente al menos 4 mol/l, más particularmente entre 4 mol/l y 10 mol/l;

para obtener una mezcla inicial;

b) calentar la mezcla inicial obtenida en la etapa a) hasta la temperatura de fusión del polisacárido de algas rojas, para obtener una mezcla fundida;

c) gelificar la mezcla fundida obtenida en la etapa b).

En una realización, la disolución que comprende hidróxido de metal comprende además un aditivo neutralizante. El aditivo neutralizante es un aditivo que reduce la basicidad de la disolución que comprende hidróxido de metal. Ejemplos de aditivos neutralizantes adecuados son cloruros de metal o de amonio. El metal en este cloruro de metal puede seleccionarse de cationes de metales alcalinos, alcalinotérreos o de los grupos 12 a 15 de la tabla periódica. Ejemplos de cationes de metales alcalinos adecuados son Li^+ , K^+ , Na^+ . Un ejemplo de un catión de metal alcalinotérreo adecuado es Mg^{2+} . Ejemplos de cationes de metales de los grupos 12 a 15 de la tabla periódica adecuados son Pb^{2+} , Pb^{4+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . En una realización preferida, el aditivo neutralizante es ZnCl_2 o NH_4Cl o una mezcla de los mismos.

En una realización, la cantidad de polisacárido de algas rojas añadido en la etapa a) es de entre el 0,1 y el 10 %, preferiblemente entre el 0,5 y el 5 %, más preferiblemente entre el 1 y el 3 %, lo más preferiblemente entre el 1,5 y el 2,5 %, tal como el 2 %, en peso con respecto al peso total de la mezcla inicial. De manera similar, el gel de la presente invención comprende el polisacárido de algas rojas en una cantidad de entre el 0,1 y el 10 %, preferiblemente entre el 0,5 y el 5 %, más preferiblemente entre el 1 y el 3 %, lo más preferiblemente entre el 1,5 y el 2,5 %, tal como el 2 %, en peso con respecto al peso total del gel.

En la etapa b) del método de la presente invención, la mezcla inicial obtenida en la etapa a) se calienta hasta la temperatura de fusión del polisacárido de algas rojas. El propósito de esta etapa es fundir el polisacárido.

Las temperaturas de fusión de los polisacáridos de algas rojas son bien conocidas o pueden determinarse fácilmente por el experto en la técnica. Un método común para determinar tal temperatura o intervalo de temperatura es la calorimetría diferencial de barrido, tal como mediante el método notificado en Watase *et al.*, Polymer Journal, 1986, 18(12): 1017-1025. La temperatura de fusión de los polisacáridos de algas rojas se encuentra normalmente en el intervalo de 50 a 95 °C. Como aproximación general, cuanto mayor sea el contenido de sulfato del polisacárido de algas rojas, menor será su punto de fusión. Así, por ejemplo, la agarosa, que comprende un contenido de sulfato relativamente bajo tal como se describió anteriormente, se funde normalmente en el intervalo de 75 a 95 °C, mientras que los carragenanos se funden habitualmente en un intervalo de temperatura inferior, dependiendo del grado de sulfatación de cada carragenano. En una realización, la mezcla inicial se calienta hasta la temperatura de ebullición (cuando esta es superior al punto de fusión del polisacárido de algas rojas), tal como desde el punto de ebullición de la mezcla hasta cualquier temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del polisacárido de algas rojas.

En una realización preferida, el calentamiento de la etapa b) se realiza exponiendo la mezcla inicial a energía radiante en el rango de microondas, tal como a una energía radiante de entre 100 y 700 vatios, preferiblemente de entre 150 y 350 vatios, en particular de 250 vatios. Esto puede realizarse en un horno microondas. En una realización, la mezcla inicial se calienta hasta la temperatura de ebullición (cuando esta temperatura es mayor que la temperatura de fusión del polisacárido de algas rojas), tal como desde el punto de ebullición de la mezcla hasta cualquier temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del polisacárido de algas rojas. La exposición a energía radiante en el rango de microondas puede realizarse durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos, tal como de entre 3 y 6 minutos, tal como de entre 4 y 5,5 minutos.

En una realización preferida, la mezcla inicial se somete a agitación durante el calentamiento. Alternativamente, se alternan periodos de calentamiento con periodos de agitación. Esto ayuda a obtener una mezcla fundida más homogénea en la etapa b).

La etapa c) del método de la invención comprende gelificar la mezcla fundida obtenida en la etapa b).

- 5 El procedimiento de gelificación implica una transición desde un estado desordenado de las hebras de polímero de polisacárido (también conocido como estado de bobina aleatoria) presente en la mezcla fundida hasta una conformación de red helicoidal ordenada de dichas hebras, tal como se explicó anteriormente.

10 En una realización, la gelificación se logra llevando la temperatura de la mezcla fundida hasta la temperatura (también conocida como punto) de gelificación (también conocida como gel, gelación) de la mezcla fundida. La temperatura de gelificación de la mezcla fundida corresponde normalmente a la temperatura de gelificación del polisacárido de algas rojas, aunque dicha temperatura de gelificación puede modularse tal como se describe a continuación. Llevar la temperatura de la mezcla fundida hasta la temperatura de gelificación se logra normalmente enfriando la mezcla fundida.

15 Las temperaturas de gelificación de los polisacáridos de algas rojas son bien conocidas por los expertos en la técnica. La temperatura de gelificación de los polisacáridos de algas rojas se encuentra normalmente en el intervalo de 30 a 65 °C. Por ejemplo, las agarosas y los agares normalmente gelifican en el intervalo de 30 a 45 °C, mientras que los carragenanos normalmente gelifican en el intervalo de 35 a 65 °C.

Alternativamente, el experto sabe cómo determinar fácilmente las temperaturas de gelificación, tal como se describió anteriormente.

- 20 La temperatura de enfriamiento a la que se somete la mezcla fundida en la etapa c) depende de la rapidez con la que se desea alcanzar la temperatura de gelificación.

En una realización, el enfriamiento se realiza reduciendo gradualmente la temperatura de manera controlada, tal como reduciendo la temperatura a una velocidad de entre 0,1 °C/min y 5 °C/min, preferiblemente entre 0,1 °C/min y 1,5 °C/min, más preferiblemente entre 0,5 °C/min y 1,0 °C/min.

- 25 En otra realización, el enfriamiento se realiza sometiendo la mezcla fundida a temperatura ambiente.

En otra realización, el enfriamiento se realiza sometiendo la mezcla fundida a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, tal como, por ejemplo, entre 0,1 °C y temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, en particular entre 10 °C y temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Esto puede lograrse poniendo en contacto un recipiente que contiene la mezcla fundida con un baño de agua a las temperaturas indicadas.

- 30 El punto de gelificación, el grado de gelificación y la velocidad de gelificación pueden afinarse mediante diferentes factores.

Los presentes inventores han descubierto que cuanto mayor sea la concentración de metal en la disolución que comprende hidróxido de metal de la etapa a), mayor será el punto de gelificación de la mezcla fundida y más rápidamente se producirá la gelificación en la etapa c).

- 35 Por ejemplo, cuando el polisacárido es agarosa, las concentraciones de metal de 10 mol/l o más en la etapa a) conducen a una gelificación rápida en la etapa c), tal como en un minuto o menos, tan pronto como la mezcla fundida se deja enfriar a temperatura ambiente una vez completada la etapa b).

40 Cuando la concentración de metal es de entre menos de 10 mol/l y más de 6 mol/l en la etapa a), la mezcla fundida puede someterse a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente en la etapa c) tal como se describió anteriormente; esto se hace con el fin de alcanzar más rápidamente la temperatura de gelificación, que es inferior a la del caso de 10 mol/l, y así obtener tiempos de gelificación similares a los del caso de 10 mol/l.

45 A medida que la concentración de metal se reduce hasta 6 mol/l o menos en la etapa a), el tiempo de gelificación aumenta considerablemente y la temperatura de gelificación normalmente corresponde a la notificada para la agarosa convencional en la técnica tal como se describió anteriormente. En estos casos, la mezcla fundida se somete normalmente a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente en la etapa c) tal como se describió anteriormente, para que la mezcla fundida alcance más rápidamente la temperatura de gelificación. Una vez que se alcanza la temperatura de gelificación, la mezcla fundida se mantiene a dicha temperatura, tal como en un horno, tal como a 36 °C, hasta que gelifica. Alternativamente, se ha descubierto que enfriar la mezcla fundida hasta por debajo de la temperatura de gelificación de la agarosa, tal como hasta temperatura ambiente, seguido de elevar la temperatura hasta la temperatura de gelificación de la agarosa, puede reducir el tiempo que es necesario mantener la mezcla fundida a la temperatura de gelificación para que se produzca la gelificación. Por tanto, en una realización, la etapa c) del método de la invención comprende en primer lugar enfriar la mezcla fundida hasta por debajo de la temperatura de gelificación del polisacárido de algas rojas, tal como hasta temperatura ambiente, y luego aumentar la temperatura para alcanzar la temperatura de gelificación del polisacárido de algas rojas, y mantenerla a dicha

temperatura de gelificación hasta que se produzca la gelificación.

También se ha descubierto que cuanto mayor sea el contenido de sulfato en el polisacárido de algas rojas, menor será el grado de gelificación.

Por tanto, cuando se desean geles más débiles, pueden elegirse polisacáridos con un contenido de sulfato más alto, tales como polisacáridos que pueden obtenerse a partir de las algas rojas que comprenden un contenido de sulfato más alto, o polisacáridos que pueden obtenerse a partir de las algas rojas que comprenden un contenido de sulfato más bajo que se han sometido a sulfatación tal como se describió anteriormente. Por el contrario, si se desean geles más resistentes, pueden elegirse polisacáridos con un contenido de sulfato más bajo, tales como polisacáridos que pueden obtenerse a partir de las algas rojas que comprenden un contenido de sulfato más bajo, o polisacáridos que pueden obtenerse a partir de las algas rojas que comprenden un contenido de sulfato más alto que se han sometido a desulfatación tal como se describió anteriormente. Alternativamente, cuanto mayor sea la concentración de metal en la disolución que comprende hidróxido de metal de la etapa a), más se protegerán los grupos sulfato y más se cancelará su efecto de debilitamiento del gel durante la formación del gel en la etapa c).

La resistencia del gel también puede ajustarse según el grado de metilación del polisacárido, produciendo niveles de metilación más altos unos geles más resistentes.

Además, las velocidades de enfriamiento más lentas hasta el punto de gelificación en la etapa c) aumentan el grado de gelificación.

En otro aspecto, la invención se refiere a un gel que comprende una red de polisacáridos de algas rojas que comprende intersticios, en donde dichos intersticios comprenden una disolución que comprende un hidróxido de metal. La concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos 1,21 mol/l, y/o en donde la concentración de metal en dicha disolución es de al menos 2,79 mol/l. En una realización, la concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos 4 mol/l, y/o la concentración de metal en dicha disolución es de al menos 4 mol/l. En realizaciones adicionales, la concentración de hidróxido y/o metal en dicha disolución es la que se describió adicionalmente antes para el método de la invención. Más particularmente, la red de polisacáridos de gel no es fluida. Más particularmente, la red se expande en todo su volumen mediante la disolución que comprende el hidróxido de metal. Los intersticios (también conocidos como cavidades o poros) se refieren a los espacios dentro de la red que están delimitados por las hebras de polímero de la red. Dado que los geles de la presente invención actúan como un electrolito sólido, se entiende que los intersticios de la red de gel están interconectados de tal manera que los iones, en particular los iones hidróxido, pueden desplazarse a través de la red desde el cátodo hasta el ánodo y viceversa. La red es preferiblemente una red tridimensional.

En una realización, la red comprende el polisacárido de algas rojas en una cantidad de al menos el 50, el 80 o el 95 % en peso. En otra realización, la red consiste en el polisacárido de algas rojas.

En el gel de la invención, el polisacárido es preferiblemente agar o agarosa, más preferiblemente es agarosa.

En una realización particularmente preferida, el gel de la invención es uno que puede obtenerse mediante el método del primer aspecto de la invención tal como se describe en cualquiera de las realizaciones anteriores.

En realizaciones adicionales, los diferentes componentes del gel tienen el significado descrito en las realizaciones del método de la invención.

La invención también se refiere a una celda electroquímica de metal-aire que comprende un gel según la presente invención como electrolito. Las celdas electroquímicas de metal-aire son bien conocidas en la técnica anterior y se revisan, por ejemplo, en Wang *et al.*, Appl. Sci., 2019, 9(14), 2787. Durante la descarga, el oxígeno en el cátodo se reduce a hidróxido, mientras que el metal en el ánodo se oxida; durante la carga se aplica el procedimiento inverso.

Las celdas electroquímicas de metal-aire según la presente invención comprenden un ánodo; un cátodo; y un electrolito que es un gel según la presente invención en contacto con el ánodo y el cátodo, en particular entre el ánodo y el cátodo. Las celdas electroquímicas de la presente invención no requieren ningún separador ya que el electrolito, que es un gel sólido, normalmente separa físicamente el ánodo y el cátodo.

En la presente invención, el gel que comprende el polisacárido de algas rojas no es simplemente un depósito de electrolito, sino que es el electrolito en sí mismo. El electrolito de gel de la presente invención permite el transporte de iones hidróxido desde el cátodo hasta el ánodo y viceversa.

En una realización, el grosor del electrolito es mayor que el de los electrodos. En una realización, la celda electroquímica de la presente invención no comprende ningún gel hidropónico. En particular, no comprende ningún gel hidropónico que comprenda KOH. Más particularmente, no comprende ningún gel hidropónico ni ningún gel hidropónico que comprenda KOH como electrolito.

El ánodo comprende o consiste preferiblemente en metal, o una aleación de dicho metal, tal como una aleación metálica, o un óxido de dicho metal. Más preferiblemente, el ánodo comprende o consiste en metal. El metal puede

ser el identificado en el nombre de la celda electroquímica de metal-aire. En una realización, la celda electroquímica de metal-aire es una celda de metal alcalino-aire, una celda de metal alcalinotérreo-aire, o una celda de metal de transición de primera fila-aire. En una realización, la celda electroquímica de metal-aire es una celda electroquímica de litio, sodio, potasio, zinc, magnesio, calcio, aluminio o hierro-aire. Más preferiblemente, es una celda electroquímica de zinc, aluminio o hierro-aire. Lo más preferiblemente, es una celda electroquímica de zinc-aire. Un ejemplo de una aleación de metal es Zn-Al, y un ejemplo de un óxido de metal es ZnO. En una realización, la celda electroquímica de metal-aire no es una celda electroquímica de aluminio-aire.

Cuando el ánodo comprende metal, aleación u óxido del mismo, lo hace en una cantidad de al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, con respecto al peso total del ánodo.

- 10 El cátodo comprende una capa de difusión a través de la cual puede difundir el aire, y más particularmente el oxígeno, y una capa catalítica que comprende un catalizador que puede catalizar reversiblemente la reacción del oxígeno que difunde y el agua del electrolito para formar hidróxido.

Ejemplos de catalizadores usados en la capa catalítica son platino o plata; óxidos de metales de transición, tales como óxidos de rutenio, iridio, manganeso, cobalto o níquel; hidróxidos de metales de transición, tales como hidróxidos dobles en capas de NiCoFe; nitruros de metales de transición, tales como nitruros de cobalto; sulfuros de metales de transición, tales como sulfuros de cobalto-níquel; óxidos de tipo espinela, tales como los de fórmula $A_xB_{3-x}O_4$ (A y B son metales de transición), por ejemplo, $CuCo_2O_4$; óxidos de perovskita, tales como los de fórmula ABO_3 (A y B son metales de transición), tales como los de fórmula $LaNi_{1-x-y}Cu_xFe_yO_3$; materiales a base de carbono, tales como nanotubos de carbono o grafeno dopado con nitrógeno; materiales compuestos que comprenden un catalizador que puede catalizar la reacción en una dirección y un catalizador que puede catalizar la reacción en la dirección inversa, tales como Fe-N-C y NiFe, o MnO_2 y RuO_2 ; o mezclas de estos. Se notifican varios ejemplos específicos en Stock *et al.*, ACS Energy Lett., 2019, 4:1287-1300, todos los cuales se incorporan en el presente documento como referencia. El cátodo, y en particular la capa catalítica, puede comprender además un aglutinante, tal como carboximetilcelulosa (CMC), polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), caucho de estireno-butadieno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter (PFA), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (resina de ETFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de fluoruro de vinilideno-pentafluoropropileno, copolímero de propileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluorometil vinil éter-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-ácido acrílico, o cualquier mezcla de los anteriores. El aglutinante está presente preferiblemente en una cantidad del 10 % o menos en peso con respecto al peso total de la capa catalítica para no minimizar excesivamente la cantidad de catalizador en la capa catalítica y, por tanto, la actividad catalítica.

- 35 En una realización, la celda electroquímica según la presente invención comprende un ánodo que comprende o consiste en zinc.

En una realización, la celda electroquímica según la presente invención comprende un cátodo en donde la capa catalítica comprende un óxido de metal de transición, preferiblemente MnO_2 , como catalizador.

- 40 En una realización preferida, la celda electroquímica según la presente invención comprende: un ánodo que comprende o consiste en zinc; un electrolito según la presente invención, que es preferiblemente agar o agarosa; y un cátodo en donde la capa catalítica comprende un óxido de metal de transición, preferiblemente MnO_2 , como catalizador.

Se entiende que el ánodo y el cátodo comprenden un colector de corriente. Puede formarse un circuito conectando eléctricamente una carga eléctrica al colector de corriente de ánodo y al colector de corriente de cátodo. Ejemplos de colectores de corriente son estaño, acero inoxidable, cobre, níquel o papel de carbono, tales como placas de los mismos. En el caso del colector de corriente de cátodo, el colector es preferiblemente poroso de modo que no interfiera con la difusión del aire, y en particular del oxígeno, a través del cátodo.

La celda electroquímica puede tener cualquier forma, tal como forma de botón (es decir, superficie sustancialmente plana y redonda u ovalada), rectangular, cilíndrica o prismática.

- 50 En una realización, la celda electroquímica está comprendida dentro de una carcasa, en donde la carcasa es permeable al aire.

La invención también se refiere de manera más general a una celda electroquímica que comprende, como electrolito, un gel de agar o de agarosa, preferiblemente un gel de agarosa, que comprende una disolución que comprende un hidróxido de metal. La celda electroquímica puede ser una celda electroquímica de metal-aire tal como se describió anteriormente. La disolución que comprende un hidróxido de metal puede ser como en cualquier realización descrita anteriormente. El agar o la agarosa puede estar presente en cualquier forma o cantidad como en cualquier realización descrita anteriormente.

La invención también se refiere a una celda electroquímica de NiMH, NiZn o NiCd que comprende un gel según la presente invención como electrolito.

5 La invención también se refiere a una batería que comprende una o más celdas electroquímicas según la presente invención. Las celdas pueden ensamblarse en paralelo o en serie, o ambos. En una realización, cualquiera, varias o cada una de las celdas están conectadas a un módulo para monitorizar el rendimiento de la celda, por ejemplo, para monitorizar la temperatura, la tensión, el estado de carga o la corriente de la celda. Los métodos de ensamblaje de baterías son bien conocidos en la técnica y se revisan, por ejemplo, en: Maiser, Review on Electrochemical Storage Materials and Technology, AIP Conf. Proc. 1597, 204-218 (2014).

10 La invención también se refiere a un supercondensador que comprende un gel según la presente invención como electrolito.

La presente invención también se refiere a un vehículo, a un dispositivo electrónico o a una red eléctrica que comprende una celda electroquímica o una batería según la presente invención.

15 De manera similar, la invención se refiere al uso de una celda electroquímica o una batería según la presente invención para almacenar energía, y más particularmente para almacenar energía en un vehículo, un dispositivo electrónico o una red eléctrica.

El vehículo puede ser un automóvil, en particular un automóvil pesado tal como un autobús o un camión, un vehículo ferroviario, un vehículo marino, un avión o una nave espacial.

Preferiblemente, el dispositivo electrónico es un dispositivo electrónico portátil, tal como un ordenador portátil, un ordenador de tipo tableta, un teléfono celular, un teléfono inteligente o un reloj inteligente.

20 Preferiblemente, la red eléctrica está asociada a un panel solar o a una turbina eólica.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero no está limitada por los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de electrolitos según la invención

Gel de agarosa:

25 Se añaden 25 ml de disolución acuosa de KOH (Scharlab) a la cantidad correspondiente (0,53 g para 2 M, 0,57 g para 4 M, 0,61 g para 6 M, 0,64 g para 8 M, 0,67 g para 10 M, donde M se refiere a la molaridad de KOH) de agarosa (2 % en peso) (Scharlab). Después de mezclar ambos componentes, se coloca la mezcla dentro del microondas a 250 W (MILESTONE, RotoSynth, reactor de microondas rotatorio de fase sólida). Después de calentar la muestra durante 3 minutos, se agita a mano la mezcla para asegurar una buena homogeneidad de la mezcla y se calienta nuevamente durante el tiempo de calentamiento total (4 min para 2, 4 y 10 M; 5 min para 6 y 8 M). Para 6 y 30 8 M, se agita a mano la mezcla 3 veces en total (en el 3^{er}, 4^o y 5^o minuto). Como resultado, se obtiene una disolución transparente de color amarillento. Posteriormente, para las disoluciones de 2, 4 y 6 M, se sumerge la mezcla en un baño de agua (no se requiere baño de agua para 10 M porque el gel se forma instantáneamente) hasta alcanzar su temperatura de gelificación e inmediatamente se vierte en una placa de Petri. Se mantuvieron las muestras 1 h en el horno a 36 °C introduciendo la placa de Petri en un horno (Thermo Scienific, oven-lab, Heraeus) previamente calentado a 36 °C. Después de eso, se mantuvieron las muestras a temperatura ambiente hasta la obtención del gel final. Dependiendo de la molaridad de KOH, el tiempo necesario para la obtención de un gel varía significativamente. En el caso de la disolución de 8 M, también gelifica rápidamente, por lo que en primer lugar se vierte la mezcla en una placa de Petri e inmediatamente se sumerge en un baño de agua durante 3 minutos.

40 Además, se sometieron a prueba las mejores condiciones de realización para el electrolito de polímero de agarosa (KOH 8 M, 2 % en peso de polisacárido) empleando agar o κ -carragenano como polisacárido.

Gel de agar:

45 Se añaden 0,64 g de agar (2 % en peso) (Scharlab) a 25 ml de disolución acuosa de KOH (Scharlab) con una molaridad de 8 M. Después de mezclar ambos componentes, se coloca la mezcla dentro del microondas a 250 W (MILESTONE, RotoSynth, reactor de microondas rotatorio de fase sólida). Después de calentar la muestra durante 3 minutos, se agita a mano la mezcla para mejorar la homogeneidad de la mezcla. Este procedimiento se repite dos veces durante un minuto con un tiempo de calentamiento total de 5 min. Como resultado, se obtiene una disolución transparente de color amarillento. Posteriormente, se vierte la mezcla en una placa de Petri y se sumerge inmediatamente en un baño de agua durante 3 minutos. El gel se forma en 15 minutos a temperatura ambiente.

50 Gel de κ -carragenano:

Se añaden 0,64 g de κ -carragenano (2 % en peso) (Scharlab) a 25 ml de disolución acuosa de KOH (Scharlab) con una molaridad de 8 M. Después de mezclar ambos componentes, se coloca la mezcla dentro de un microondas a

250 W (MILESTONE, RotoSynth, reactor de microondas rotatorio de fase sólida). Después de calentar la muestra durante 3 minutos, se agita a mano la mezcla para mejorar la homogeneidad de la mezcla. Este procedimiento se repite dos veces durante un minuto con un tiempo de calentamiento total de 5 min. Como resultado, se obtiene una disolución transparente de color amarillento. Posteriormente, se vierte la mezcla en una placa de Petri y se sumerge inmediatamente en un baño de agua durante 3 minutos. El gel no se forma inmediatamente; se requieren 45 h para formar un gel (42,5 a temperatura ambiente, seguido de 0,5 h a 50 °C en un horno (Thermo Scienific, oven-lab, Heraeus) y 2 h a temperatura ambiente).

Ejemplo 2 - Preparación de una celda electroquímica de zinc-aire según la invención

Se perforaron los geles de electrolito del ejemplo 1 con una herramienta de perforación de 3 mm y se ensamblaron en una celda de Teflon para someter a prueba su rendimiento en una configuración de batería de zinc-aire convencional. El procedimiento se muestra en la figura 1.

a) Se coloca el ánodo en la parte inferior de la celda de Teflon, en contacto con un colector de corriente colocado debajo. b) Se perfora el gel de electrolito con una herramienta de perforación de 24 mm. c) Se deposita el electrolito perforado 24 mm encima del ánodo. d) Después de eso, se deposita el cátodo encima del electrolito. e) Para terminar de ensamblar la celda, se coloca el colector de corriente seguido del cierre de la celda.

Ejemplo 3 - Pruebas electroquímicas

Ejemplo 3.1 - Conductividad

La conductividad del electrolito del ejemplo 1, que emplea agarosa como polisacárido de algas rojas, y de los electrolitos correspondientes en donde se varió la cantidad de agarosa se midió mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) usando un analizador de impedancia/ganancia de fase Solartron 1260A. Se usó una celda de botón CR2032 para medir la conductividad iónica; se coloca el electrolito de gel en el medio de una película de Teflon para evitar un cortocircuito. El valor de la resistencia del electrolito se obtiene a partir de la intersección del gráfico de Nyquist con el eje x. A continuación, se calcula la conductividad iónica de la membrana usando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{t}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

en donde t, A y R son el grosor, el área, y la resistencia de la membrana, respectivamente. El grosor de la membrana se midió después de realizar las mediciones de EIS.

Las conductividades obtenidas para diferentes molaridades de KOH se muestran en la figura 2. La conductividad medida para los electrolitos según la presente invención es sorprendentemente similar a la notificada generalmente para electrolitos líquidos (0,5 S cm⁻¹). Las mejores condiciones de realización (KOH 8 M, 2 % en peso de polisacárido) se sometieron a prueba adicionalmente empleando agar o κ-carragenano como polisacárido, y también se observaron buenas conductividades (aproximadamente 0,3 S cm⁻¹) (figura 3).

Ejemplo 3.2 - Capacidad de descarga y utilización de zinc

Se ensamblaron las celdas electroquímicas según el ejemplo 2 usando electrolitos de KOH 6 y 8 M, 2 % en peso de agarosa, ya que estos tuvieron el mejor rendimiento en las pruebas de conductividad. Se estudió la capacidad de descarga completa de las celdas para diferentes densidades de corriente y la utilización de zinc se notifica en la figura 4. La utilización de zinc se define como el porcentaje de la capacidad teórica de la masa de zinc que se usa realmente cuando el electrodo está completamente descargado (0,8 V). Se demostró que era excepcional la utilización de zinc a densidades de corriente de 1 a 30 mA cm⁻², aproximándose al 100 % a determinadas densidades de corriente específicas.

Se llevaron a cabo pruebas comparativas con electrolitos de agar para demostrar el efecto del método de la presente invención sobre el rendimiento electroquímico. La utilización de zinc de una celda electroquímica que comprende agar como electrolito (KOH 8 M, 2 % en peso de polisacárido) y preparada tal como se describe en el ejemplo 1 se midió a una densidad de corriente de 5 mA cm⁻², y se comparó con la de una celda electroquímica en donde el electrolito se preparó sumergiendo un gel de agar ya formado en un medio acuoso con un electrolito de KOH acuoso (2,78 M). Tal como resulta evidente a partir de la figura 5, el electrolito según la presente invención produjo un aumento sustancial en la utilización de zinc (97 %) en comparación con el electrolito comparativo (7 %).

Se sometieron electrolitos de gel comparativos adicionales a la misma prueba.

Se preparó el segundo electrolito comparativo siguiendo el procedimiento notificado en Di Palma *et al.*, Carbohydrate Polymers, 157 (2017) 122-127. Específicamente, se añadió una disolución de KOH 8 M a la agarosa, seguido de mezclado rápido a 200 rpm durante 30 minutos y calentamiento por debajo de la temperatura de fusión del polisacárido. El gel obtenido se sometió a la misma prueba de descarga que la anterior. Los resultados se muestran en la figura 6 y muestran que el segundo electrolito comparativo tuvo un rendimiento deficiente en comparación con

el electrolito de la presente invención en cuanto a utilización de zinc (46 %) y capacidad.

Se observó además que el segundo electrolito comparativo también condujo a conductividades (en un orden de magnitud) y propiedades mecánicas (tales como flexibilidad) peores que las del electrolito de la presente invención.

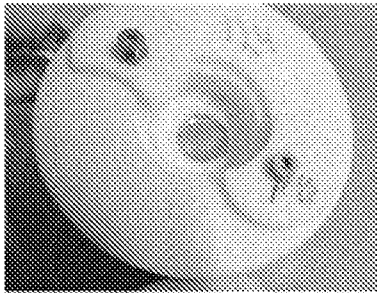
Se preparó el tercer electrolito comparativo siguiendo el procedimiento notificado en el documento CN111224153A. Específicamente, se añadió una disolución de KOH 0,5 M a la agarosa, seguido de calentamiento hasta la temperatura de fusión de la agarosa, gelificación, e inmersión del gel formado en una disolución de KOH 7 M u 8 M. Se sometió el gel obtenido a la misma prueba de descarga que la anterior. Los resultados se muestran en la figura 7 y muestran que el tercer electrolito comparativo tuvo un rendimiento más deficiente que el electrolito de la presente invención en cuanto a utilización de zinc (73 % para KOH 8 M) y capacidad.

- 10 Se observó además que el tercer electrolito comparativo también condujo a propiedades mecánicas (tales como flexibilidad) peores que las del electrolito de la presente invención.

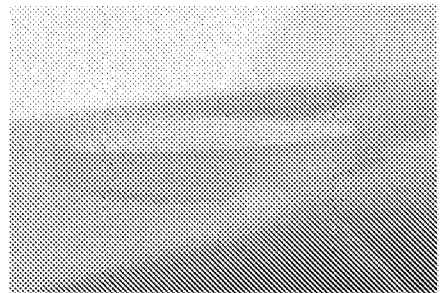
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un gel, comprendiendo el método las etapas de:
a) mezclar:
 - al menos un polisacárido de algas rojas; y
 - una disolución que comprende un hidróxido de metal, en donde la concentración de hidróxido en dicha disolución es de al menos 1,21 mol/l, y en donde la concentración de metal en dicha disolución es de al menos 2,79 mol/l;para obtener una mezcla inicial;
- b) calentar la mezcla inicial obtenida en la etapa a) hasta la temperatura de fusión del polisacárido de algas rojas, para obtener una mezcla fundida;
- c) gelificar la mezcla fundida obtenida en la etapa b).
2. Método según la reivindicación 1, en donde el polisacárido de algas rojas es un galactano.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el polisacárido de algas rojas se selecciona de agar, agarosa y carragenano.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polisacárido de algas rojas se selecciona de agar y agarosa.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polisacárido de algas rojas es agarosa.
6. Método según la reivindicación 5, en donde la cantidad de polisacárido de algas rojas en la mezcla inicial es de entre el 1,5 y el 2,5 % con respecto al peso total de la mezcla inicial.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la concentración de hidróxido de metal en dicha disolución es de al menos 3 mol/l.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la concentración de hidróxido de metal en dicha disolución es de entre 5 mol/l y 9 mol/l.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el hidróxido de metal comprendido en dicha disolución es hidróxido de potasio.
10. Gel que puede obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Uso de un gel según la reivindicación 10 como electrolito.
12. Celda electroquímica de metal-aire que comprende:
 - un ánodo;
 - un cátodo; y
 - un electrolito, en donde el electrolito es un gel según la reivindicación 10.
13. Celda electroquímica de metal-aire según la reivindicación 12, que es una celda electroquímica de zinc-aire.
14. Celda electroquímica de metal-aire según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde el ánodo es metal de zinc y el cátodo comprende MnO₂.
15. Vehículo, dispositivo electrónico o red eléctrica que comprende una celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

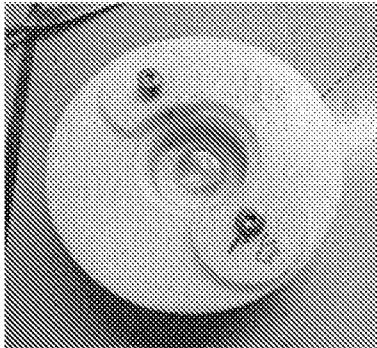
a)



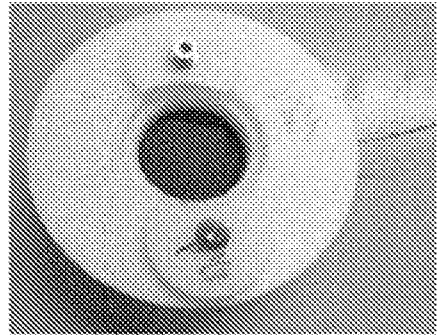
b)



c)



d)



e)

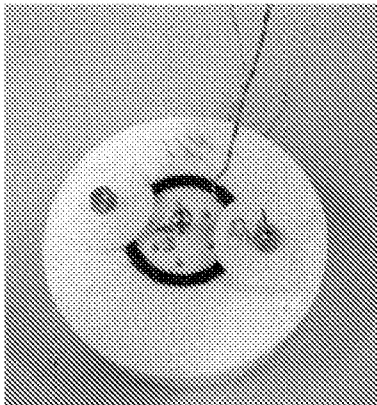


Figura 1

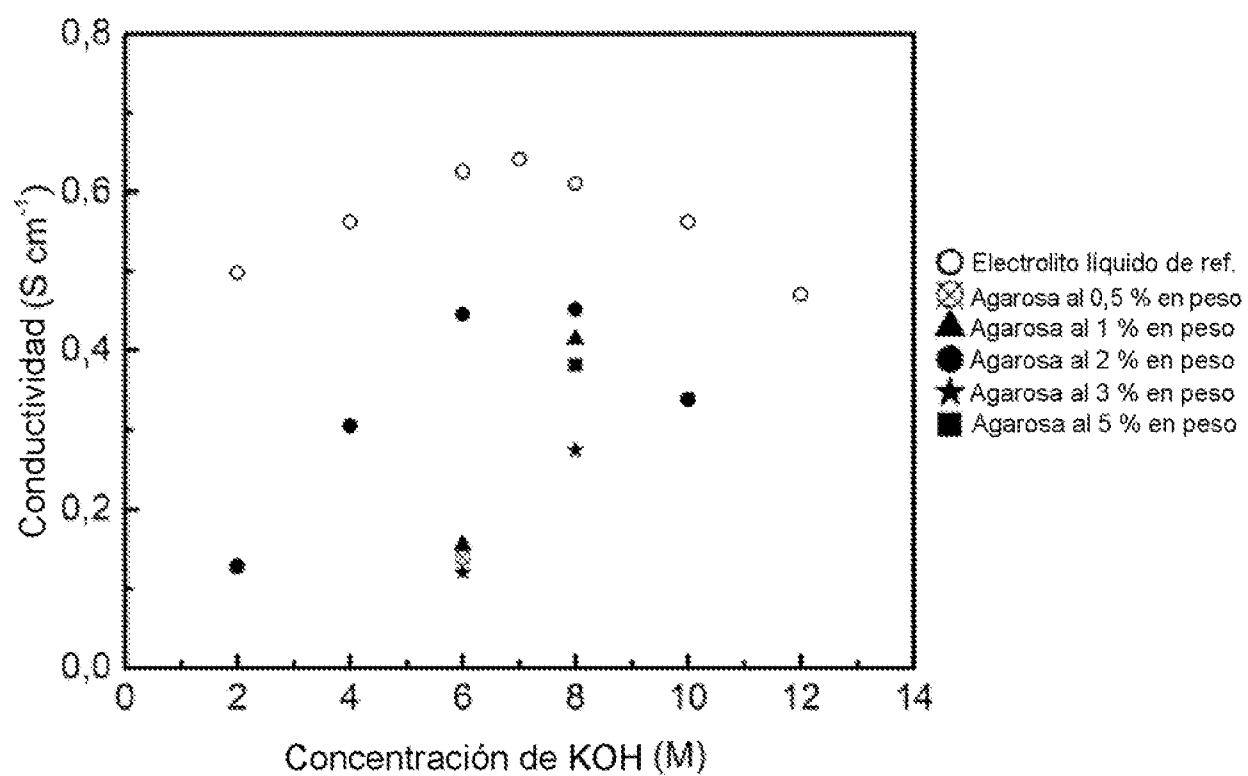


Figura 2

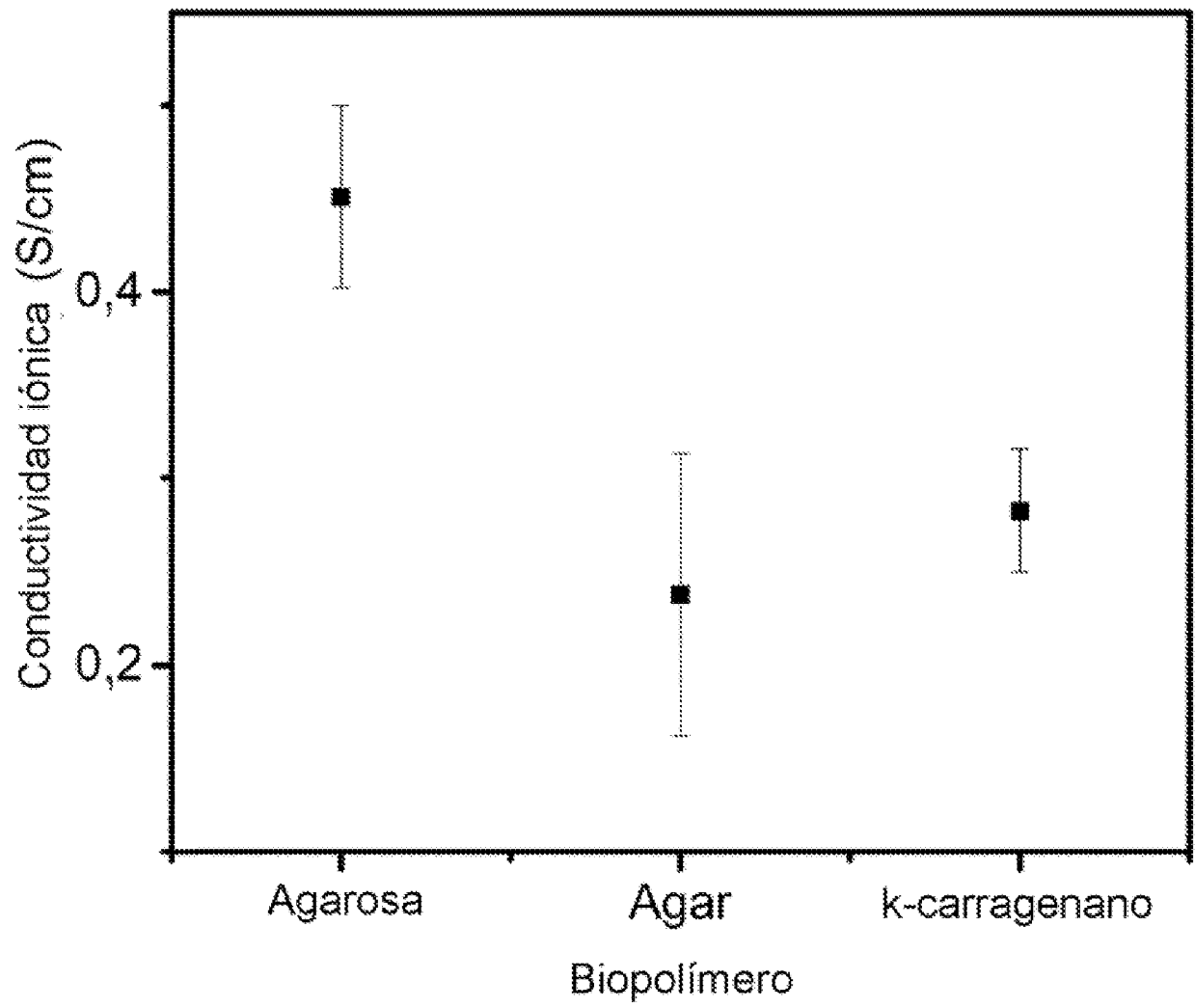


Figura 3

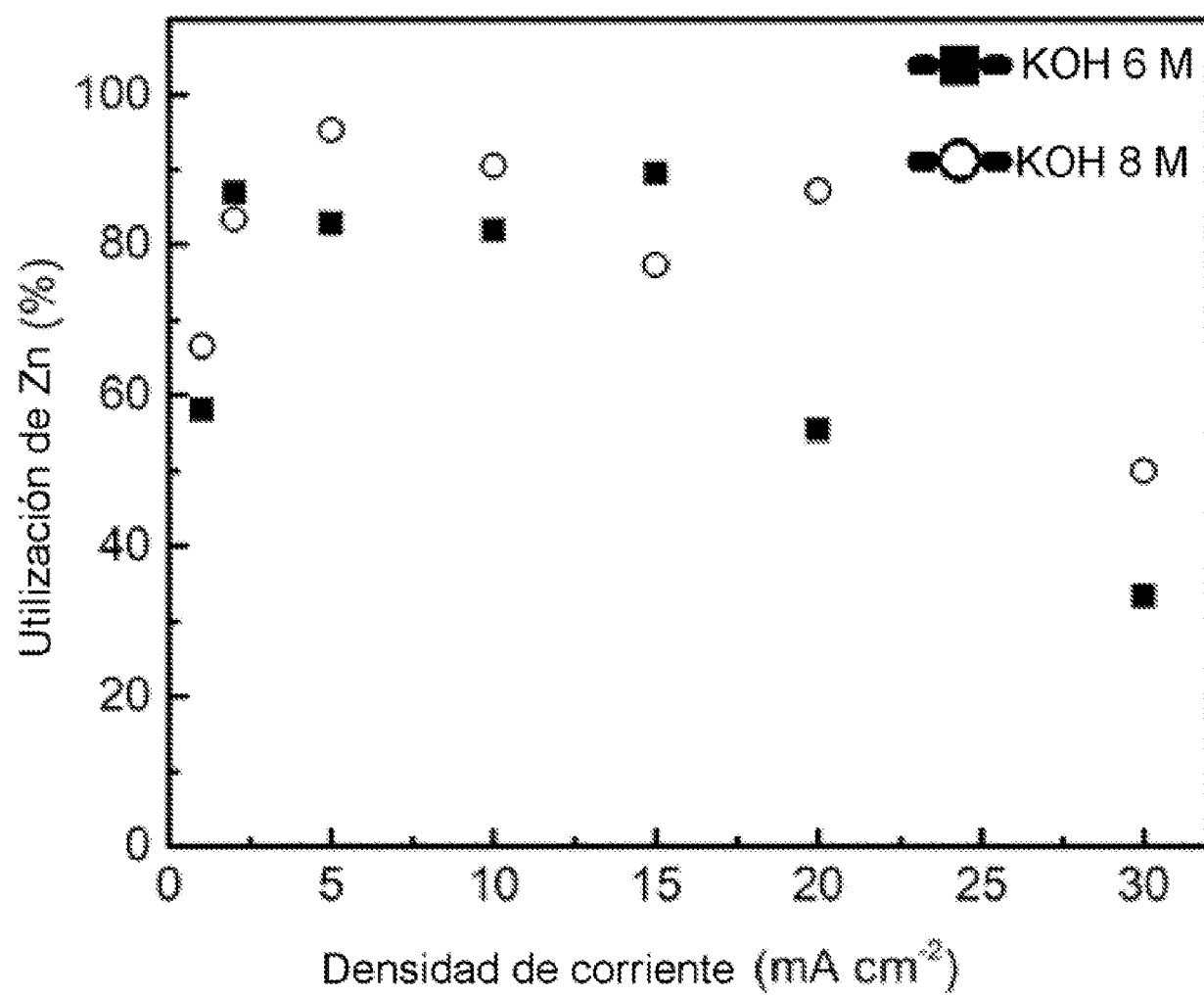


Figura 4

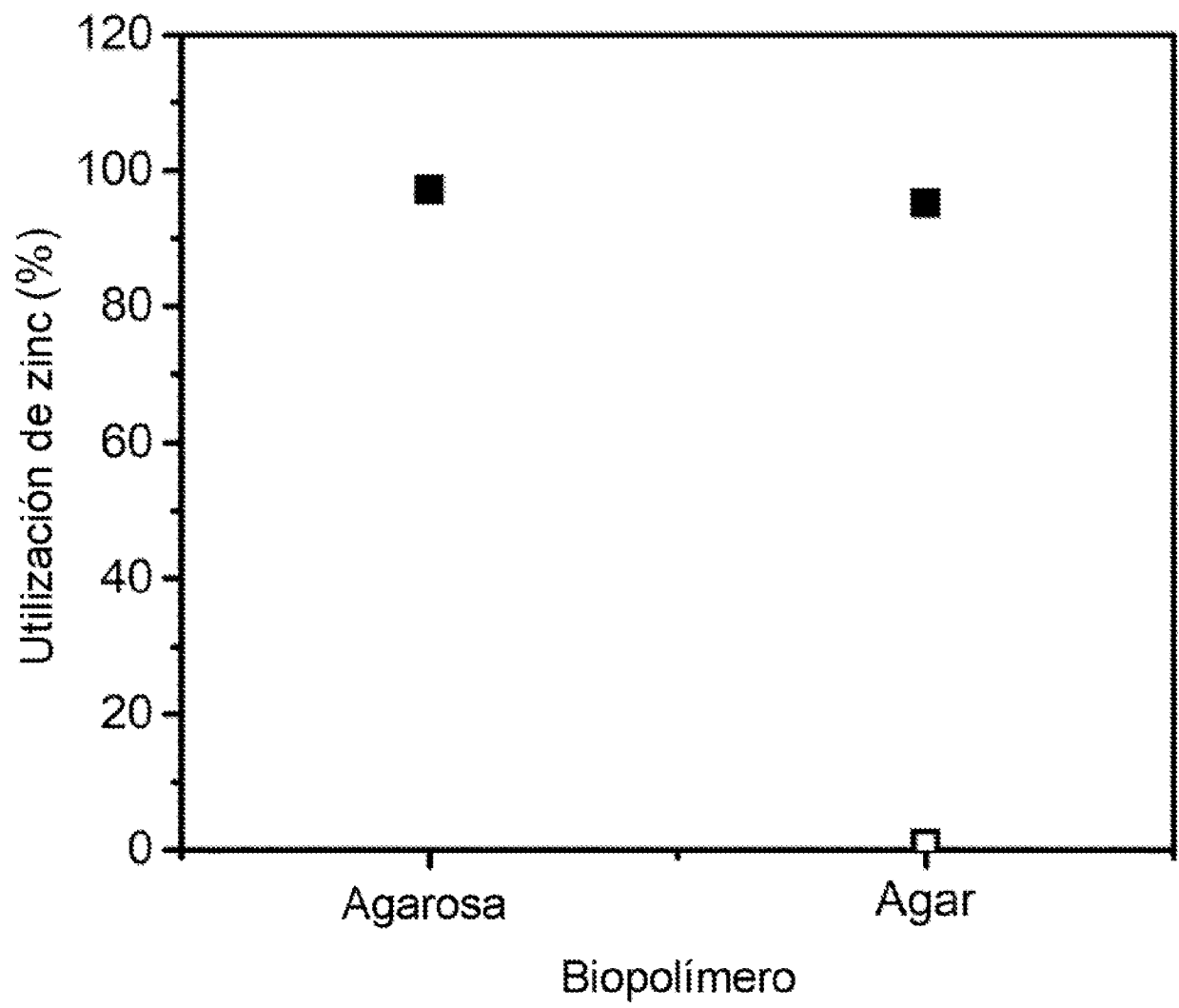


Figura 5

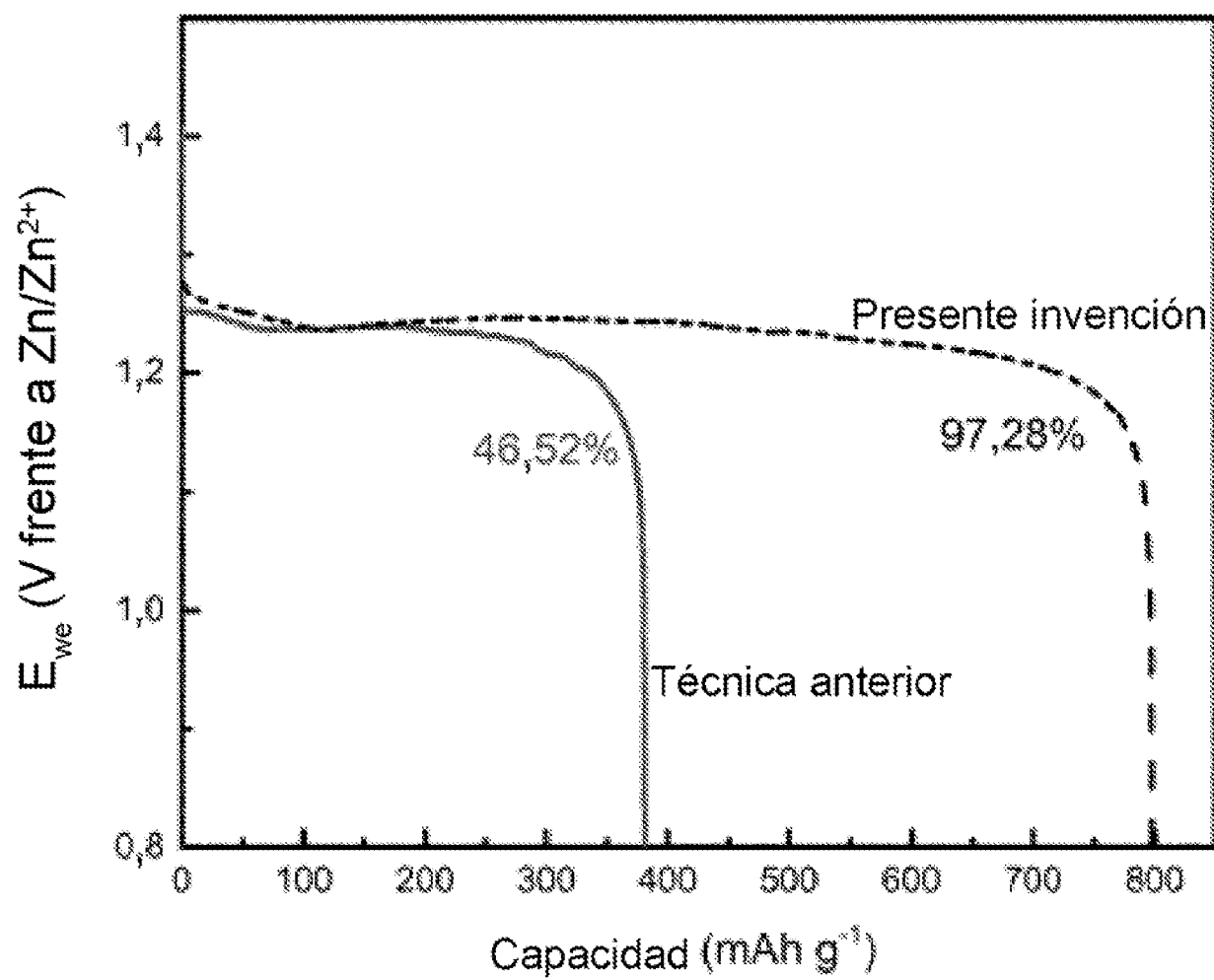


Figura 6

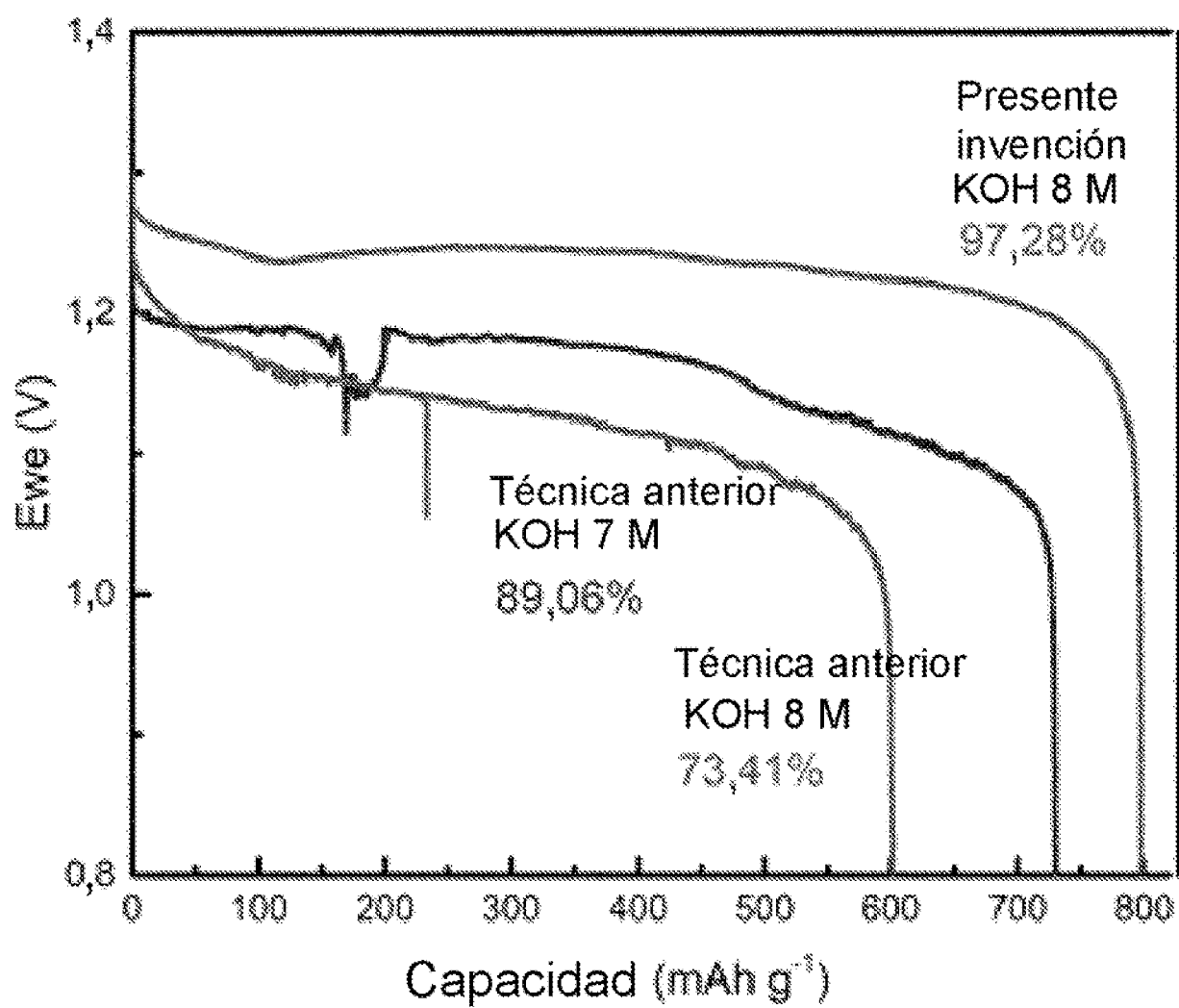


Figura 7