



Facultad de Ingeniería



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA

Proyecto Final

Agustín R. Lambertini

**MATERIALES CERAMICOS POROSOS DE BASE SILICATO
PARA USO COMO AISLANTES TERMICOS**

Dirección

Dra. María Andrea Camerucci, Dra. Analía G. Tomba Martínez

División Cerámicos-INTEMA

Junio 2014



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

INDICE

INTRODUCCION GENERAL	1
OBJETIVOS	4
CAPITULO 1 – MATERIALES DE PARTIDA	
1.1. Introducción	5
1.1.1. Cordierita	5
1.1.2. Almidón	7
1.2. Parte experimental	10
1.2.1. Materiales y métodos	11
1.2.2. Resultados y discusión	12
1.2.2.1. Caracterización de los polvos cerámicos	12
1.2.2.2. Caracterización de los almidones	15
CAPITULO 2 – PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES EN VERDE	
2.1. Introducción	19
2.1.1. Conformado por consolidación directa con almidón	19
2.1.2. Reología de suspensiones cerámicas	20
2.1.3. Comportamiento viscoelástico de suspensiones de almidón	22
2.1.4. Caracterización mecánica de cuerpos en verde	24
2.2. Parte Experimental	27
2.2.1. Materiales y métodos	28
2.2.1.1. Preparación y caracterización de las suspensiones de almidón y cerámico-almidón	28
2.2.1.2. Conformado de discos en verde por consolidación térmica con almidón	30
2.2.1.3. Caracterización de los discos en verde	31

2.2.2. Resultados y discusión	34
2.2.2.1. Propiedades de flujo de las suspensiones	34
2.2.2.2. Comportamiento de las suspensiones de almidón en función de la temperatura	38
2.2.2.3. Caracterización de los conformados en verde	45
2.2.2.4. Evaluación mecánica de los discos en verde	47
CAPITULO 3 –	
3.1. Introducción	52
3.1.1. Materiales cerámicos porosos de cordierita	52
3.1.2. Caracterización de materiales porosos para aislación térmica	54
3.1.2.1. Determinación experimental de las propiedades térmicas	54
3.2. Parte experimental	56
3.2.1. Materiales y métodos	56
3.2.1.1. Evolución de las fases y las microestructuras porosas en función de la temperatura	56
3.2.1.2. Caracterización mecánica y térmica de los materiales porosos	59
3.2.2. Resultados y discusión	60
3.2.2.1. Análisis de fases y de las microestructuras porosas en función de la temperatura	60
3.2.2.2. Caracterización microestructural de los materiales porosos de cordierita	68
3.2.2.3. Evaluación mecánica de los materiales porosos	70
3.2.2.4. Caracterización térmica de los materiales porosos	77
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82

INTRODUCCION GENERAL

La presencia de porosidad controlada en un material le otorga propiedades y características especiales que usualmente no pueden ser obtenidas por sus contrapartes densas. Por este motivo, los materiales porosos desarrollados a partir de un adecuado diseño microestructural y por control de un procesamiento específico son utilizados en campos tecnológicos muy diversos que cambian conforme avanza el conocimiento en ciencia de materiales. Así, en las últimas décadas se ha incrementado la demanda de materiales cerámicos porosos para usos que van desde las áreas biomédica (ingeniería de tejidos, materiales para reemplazos óseos) y de electrónica (sensores, convertidores de energía solar) hasta la industria aeroespacial (electrodos y soportes para baterías, y celdas de combustible sólido), y en aplicaciones donde están involucrados altas temperaturas, ambientes corrosivos y desgaste (aislantes térmicos, filtros para metales fundidos, soportes de catalizadores). El tipo de poros presentes en el material, y su morfología, cantidad y distribución de tamaños, determinan fuertemente las propiedades finales del material poroso. Así, el control de estos parámetros es uno de los aspectos más críticos a considerar en el procesamiento de este tipo de materiales, y no siempre adecuadamente resuelto. Sumado a esto, la selección de la matriz cerámica que también influencia las propiedades finales del material poroso es otro punto importante a considerar.

En los últimos años, ha surgido un renovado interés en el desarrollo de materiales porosos basados en silicatos (cordierita, mullita, entre otros) debido a los nuevos requerimientos de los materiales que están siendo usados en muchas de las tecnologías emergentes (materiales porosos para filtración y control de emisión de partículas finas, compuestos metal-cerámicos). En particular, los materiales basados en silicatos, como la cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$), han recibido considerable atención en cuanto a su desarrollo como aislantes térmicos, filtros para metales fundidos o gases calientes, soportes para catalizadores, y en aplicaciones donde se requieren buena resistencia al choque térmico y buenas propiedades mecánicas a alta temperatura. La baja conductividad térmica ($1\text{-}2 \text{ W/mK}$) y el bajo coeficiente de expansión térmica ($3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que presenta este material son las principales propiedades que hacen que los materiales porosos basados en cordierita sean potencialmente aplicables donde se desarrollan grandes gradientes térmicos, como es el caso de los aislantes térmicos. Esta clase de materiales poseen una elevada porosidad ($> 35\%$) asociada a poros pequeños de tamaño uniforme que originan una

conductividad térmica y permeabilidad bajas y una adecuada resistencia mecánica; propiedades que les confieren una buena respuesta termomecánica en servicio y óptimo tiempo de vida útil.

En lo que respecta a los diversos procesamientos que pueden emplearse para la fabricación de cerámicos porosos, actualmente se presentan con importantes ventajas los métodos de consolidación directa en los cuales una suspensión cerámica consolida directamente en moldes impermeables a partir del uso de agentes no convencionales, en su mayoría orgánicos y cuya remoción no implica la emisión de gases tóxicos al medio ambiente. Los materiales obtenidos a partir de la optimización de los procesos involucrados en estos procesamientos resultan más homogéneos, lo cual conduce a un mayor control de la contracción por sinterizado y, consecuentemente, de las dimensiones finales del componente. Sin embargo, resta superar ciertos inconvenientes para controlar la microestructura porosa final, y explorar aún más sobre las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades.

Entre estos métodos, se destaca un nuevo grupo de técnicas, amigables con el medio ambiente, en las cuales el aditivo gelificante actúa, además de como agente consolidante/ligante de la suspensión cerámica, como formador de poros a alta temperatura. Este es el caso del almidón que, agregado a una suspensión del polvo cerámico, gelifica en caliente. Así, durante el calentamiento de la suspensión a temperaturas entre 55-85 °C, los gránulos de almidón se hinchan por absorción de agua y la cantidad de agua libre disponible disminuye gradualmente causando la unión de las partículas y, consecuentemente, la consolidación del sólido por formación de una red tridimensional de gel de almidón. A su vez, los gránulos de almidón adsorbidos sobre la superficie de las partículas cerámicas actúan como ligante otorgándole la resistencia mecánica al cuerpo en verde. Con posterioridad, a los tratamientos de calcinación (proceso que implica la remoción de las sustancias orgánicas, entre ellas el almidón) y sinterizado, se obtiene un material con una porosidad (hasta 50-60 %) que depende de la cantidad original y de las características del almidón.

De acuerdo a lo mencionado, el 'método por consolidación con almidón' (cuyas siglas en inglés son SCC, 'starch consolidation casting'), es un proceso de bajo costo y no-contaminante en el que, el control de la distribución de tamaños de poros es un problema no trivial que constituye un punto crítico a resolver. Los primeros trabajos sobre este método de procesamiento son del año 1998 y pertenecen a Lyckfeldt y colaboradores. Posteriormente, los estudios reportados por Pabst y Gregorová han sido muy importantes para el desarrollo de este procesamiento. De acuerdo a estos trabajos, el uso de almidones nativos no es recomendable debido a que resulta difícil el

control del proceso de consolidación del sistema cerámico-almidón. Así, en la mayoría de los trabajos publicados hasta el presente, se han empleado almidones comerciales modificados química o físicamente.

También debe tenerse en cuenta que la presencia del polvo cerámico y de los aditivos de procesamiento en la suspensión de almidón modifica el comportamiento de los gránulos en exceso de agua a temperatura, razón por la cual el estudio del comportamiento del sistema cerámico-almidón en relación a las variables que regulan el proceso de consolidación y a su incidencia en las propiedades finales del material es un punto clave en la preparación de cuerpos cerámicos porosos por este método que debe ser abordado.

Considerando la influencia decisiva que tiene el procesamiento empleado sobre la microestructura y propiedades del material, el control de la ruta de procesamiento empleada apunta al desarrollo de materiales cerámicos porosos con microestructuras homogéneas que posean las propiedades deseadas para una determinada aplicación. A esto se suma, en particular en aplicaciones estructurales, la necesidad de desarrollar cerámicos porosos que presenten buena respuesta mecánica aún a alta temperatura, aspecto que no es comúnmente abordado. Para ello, es necesario controlar el tipo de material cerámico y las variables de procesamiento de manera de obtener cerámicos porosos con adecuada resistencia mecánica.

En este marco, el presente proyecto se centra en el desarrollo de materiales cerámicos porosos de uso como aislantes térmicos a partir del control de un procesamiento relativamente sencillo, de bajo costo y no-contaminante basado en la consolidación con almidón. Cabe destacar, que este trabajo final se encuadró en el marco de un proyecto de cooperación internacional llevado a cabo con la República Checa (Mincyt-MEYS) con la dirección del Dr. Willi Pabst como investigador extranjero.

OBJETIVOS

El **objetivo general** del proyecto final es desarrollar materiales cerámicos porosos basados en silicatos para su uso como aislantes térmicos a partir del control del procesamiento basado en la consolidación directa de una suspensión cerámica precursora con almidones nativos. Para ello se plantea alcanzar los siguientes **objetivos específicos**:

- establecer las condiciones experimentales para las distintas etapas del procesamiento de los materiales porosos (consolidación térmica, calcinación y reacción-sinterización),
- analizar las microestructuras en verde desarrolladas y evaluar el comportamiento mecánico en verde en relación a las características microestructurales y los materiales de partida,
- analizar las microestructuras porosas desarrolladas (fases presentes, volumen de poros, tipo y morfología de poros, distribución de tamaños de poros y morfología y tamaño de granos),
- evaluar el comportamiento mecánico y la conductividad térmica en función de la temperatura,
- correlacionar las propiedades obtenidas con las microestructuras desarrolladas en función de las materias primas y variables de procesamiento y
- establecer las condiciones experimentales más adecuadas para obtener materiales aptos para su uso como material aislante.

CAPITULO 1

MATERIALES DE PARTIDA

1.1. Introducción

1.1.1. Cordierita

La cordierita es un silicoaluminato de magnesio cuya fórmula global más aceptada es $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. Así, su composición estequiométrica está dada por 13,8 % de MgO, 34,8 % de Al_2O_3 y 51,4 de % SiO_2 (en peso). Este mineral fue identificado por primera vez en muestras procedentes de la zona de San Pedro de Pinatar en Murcia, España, por el geólogo Pierre Louis Antoine Cordier (1777-1861), de quien deriva su nombre.

Como mineral natural $((\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_2\text{Si}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6))$ es muy escaso y altamente impuro. Se encuentra presente en rocas metamórficas y graníticas ricas en óxido de aluminio, con cationes Mg^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} sustituidos o insertados en la estructura, junto a un elevado porcentaje de hierro (Quintero Alvarez, et al., 2012). Debido a la escasez de la cordierita como materia prima natural y a su bajo grado de pureza, para la fabricación de diferentes productos cerámicos, se utiliza la cordierita sintética obtenida por diferentes vías de síntesis. Para propósitos industriales, la cordierita es comúnmente preparada por reacción entre diferentes materias primas en polvo, por el método sol-gel o la hidrólisis de alcóxidos, entre otras vías. Uno de los métodos de síntesis más tradicionales y de bajo costo es aquél que emplea una mezcla precursora formada por caolín, alúmina y talco o carbonato de magnesio (cuando se requieren cuerpos con un coeficiente de expansión térmico lo más bajo posible) en proporciones adecuadas, siendo el rango de temperatura de síntesis empleado muy estrecho (1330-1450°C). Cuando la reacción se lleva a cabo en estado sólido por debajo de este rango de temperatura, se requieren tiempos prolongados por lo que deja de ser un método práctico.

La cordierita es un compuesto estable a temperatura ambiente. Cristaliza sólo en una zona reducida del sistema ternario $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Figura 1.1), y funde incongruentemente a 1460 ± 5 °C (Okuyama et al., 1992; Werckmann et al., 1993). Su campo de cristalización primaria se encuentra limitado por cinco puntos eutécticos cuyas temperaturas se encuentran entre 1355 °C y 1440 °C. La cordierita exhibe tres formas polimórficas (α , β y μ -cordierita), siendo la α -cordierita (cordierita hexagonal) el polimorfo estable entre 1450 °C y 1460 °C, también denominado cordierita de alta temperatura o *indialita*. La β -cordierita (cordierita ortorrómbica) es estable por

debajo de 1450 °C y en contraposición a la fase anterior es denominada cordierita de baja temperatura. Por último, la μ -cordierita es una cordierita metaestable, que requiere de mucho tiempo para su cristalización, en un rango entre 800 y 900 °C (Quintero Alvarez et al., 2012).

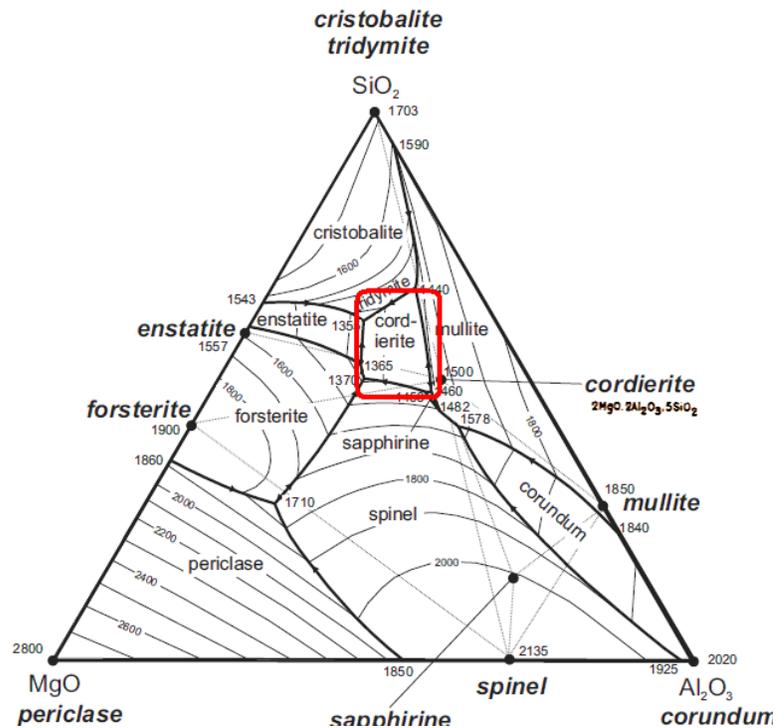


Figura 1.1 Diagrama de fases del sistema ternario MgO-Al₂O₃-SiO₂ a 1 atm (Levin et al., 1964).

La cordierita se encuentra dentro de una clase de materiales cerámicos con aplicaciones técnicas muy importantes en diferentes áreas. A nivel industrial son materiales de gran interés por sus buenas propiedades mecánicas, elevada resistencia al choque térmico, baja constante dieléctrica, bajo coeficiente de expansión térmica, baja conductividad térmica y alta estabilidad química (Paucar Alvarez et al., 2009).

Son materiales ampliamente empleados en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia al choque térmico (bajo coeficiente de expansión térmica) y en la industria microelectrónica, como sustratos en circuitos electrónicos en reemplazo de la alúmina utilizada tradicionalmente (baja constante dieléctrica, alta resistividad y baja pérdida dieléctrica) (Camerucci et al., 2000). Son muy útiles en la industria refractaria, en particular, como elementos estructurales en hornos de ciclo rápido, aislantes térmicos e intercambiadores de calor. Además, se la emplea en esmaltado de azulejos, ya que incrementa la resistencia a la abrasión y a la acción de ácidos, en partes de turbinas, bujías, recubrimientos refractarios sobre sustratos metálicos,

soportes de catalizadores usados a alta temperatura, filtros y convertidores catalíticos en la industria automotriz (como por ejemplo, los 'honeycomb', obtenidos por extrusión para automóviles diesel) para emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno, etc. (Pauca Alvarez et al., 2009; Sandoval et al., 2007).

1.1.2 Almidón

El almidón es la principal fuente de carbohidratos de las plantas y por lo tanto su principal fuente de energía. El mismo se puede encontrar en una gran variedad de tejidos, dependiendo de la especie vegetal, como las hojas, tallos, raíces, semillas y frutas, aunque su principal fuente comercial se encuentra en granos de cereales, particularmente, maíz, trigo y arroz, y en ciertos tubérculos y raíces, como papa, batata y mandioca (Shamekh, 2002).

La separación del almidón de la semilla, raíz o tallo, se realiza generalmente mediante un proceso de trituración y molienda en presencia de agua como medio de transporte y lavado. El material así obtenido conserva su estructura y características originales, y es llamado "almidón nativo". Sus propiedades pueden ser modificadas por tratamientos químicos, físicos y/o enzimáticos para proporcionar productos con usos específicos (Talou, 2012).

Los almidones son utilizados como componentes y/o aditivos de procesamiento en la fabricación de productos textiles, adhesivos, papel, alimentos, productos farmacéuticos y materiales de construcción, entre otros. El amplio uso de este material natural se debe a sus propiedades como espesante, gelificante y adhesivo, a su capacidad para formar películas, y a que resulta fácilmente disponible a bajo costo (Rutenberg, 1979).

El almidón se presenta en la naturaleza formando entidades discretas semicristalinas, las cuales reciben el nombre de *gránulos*. La morfología, el tamaño (puede variar entre 2 y 100 μm) y la distribución de tamaño de los gránulos difieren sustancialmente entre las diversas fuentes botánicas (Whistler y Daniel, 1984) (Tabla 1.1). Así, los gránulos más pequeños se encuentran en la avena y el arroz, mientras que los de mayor tamaño están presentes en la papa y la banana. Las formas pueden ser regulares (esférica, angular, ovoidal) o irregulares, y su cristalinidad varía entre el 15-45 %, dependiendo del origen del almidón.

Los almidones están compuestos principalmente por dos polímeros: la amilosa y la amilopectina, en una proporción que depende de su origen botánico (Tabla 1.2).

Tabla 1.1. Diámetro y forma de los gránulos de almidón en función de su origen botánico (Thomas, D. J. y Atwell, 1999).

Property	Dent Corn	Waxy Corn	High-Amylose Corn	Wheat	Rice	Potato	Tapioca
Source	Cereal	Cereal	Cereal	Cereal	Cereal	Tuber	Root
Diameter (μm)	5–30	5–30	5–30	1–45	1–3	5–100	4–35
Shape	Polygonal, round	Polygonal, round	Polygonal, round, irregular	Round, lenticular	Polygonal, spherical compound granules	Oval, spherical	Oval, truncated, "kettle drum"

^a Adapted from Alexander, R. J., 1995, Potato starch: New prospects for an old product, *Cereal Foods World* 40:763–764.

Tabla 1.2. Contenido de amilosa y amilopectina en función del origen del almidón (Thomas, D. J. y Atwell, 1999).

Starch Type	Amylose Content (%)	Amylopectin Content (%)
Dent corn	25	75
Waxy corn	<1	>99
Tapioca	17	83
Potato	20	80
High-amylose corn	55–70 (or higher)	45–30 (or lower)
Wheat	25	75
Rice	19	81

La amilosa es básicamente un polímero lineal que presenta en el espacio una forma helicoidal. Está compuesto casi en su totalidad por unidades α -1,4-D-glucopiranosas ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) ligadas a través de enlaces α -(1,4), aunque se ha demostrado también la presencia de algunas ramificaciones en su cadena, unidas por enlaces α -(1,6) (Figura 1.2). Dicha molécula se encuentra entre el 25-30 % en los almidones normales (variedad genética más común del almidón).

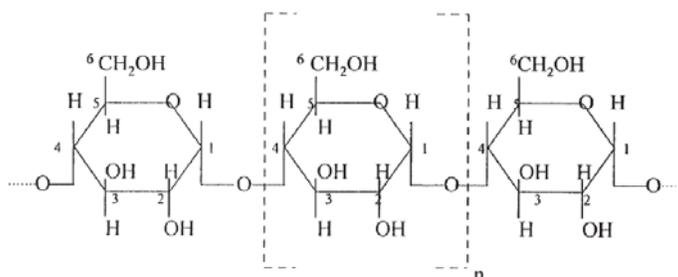


Figura 1.2. Estructura de una cadena de amilosa; n = monómero α -1,4 (Thomas, D. J. y Atwell, 1999).

La amilopectina es una molécula altamente ramificada, bastante más grande que la amilosa. Está compuesta por unidades de α -1,4 glucopiranosas y alrededor de 5 % de enlaces α -1,6 presentes en los puntos de ramificación (Thomas, D. J. y Atwell, 1999). Es el componente que tiene mayor importancia en función de las propiedades del almidón, dado que su estructura y propiedades contribuyen notablemente en la composición y funcionalidad del gránulo. En la mayoría de los almidones se encuentra en concentraciones entre 70-80 %, llegando incluso hasta alcanzar valores entre 98-99% en almidones de tipo cerosos. Debido a su alto grado de ramificación, las propiedades de la amilopectina difieren ampliamente de aquéllas de la amilosa, y es por eso que, dependiendo de las proporciones de amilosa/amilopectina y la organización estructural de las mismas dentro de los gránulos de almidón, varían las propiedades tanto fisicoquímicas como funcionales de los mismos (Talou, 2012).

Las unidades monoméricas de glucopiranosas (glucosa) en la amilosa y la amilopectina poseen una gran cantidad de grupos hidroxilos (-OH) los cuales le dan al almidón un fuerte carácter hidrofílico, facilitando de esta forma la dispersión de los gránulos en un medio acuoso. De esta forma, el almidón en agua puede ser manipulado sin afectar las estructuras de los gránulos siempre que se encuentre por debajo de los 50 °C.

Cuando el almidón se calienta en presencia de una suficiente cantidad de agua a alrededor de los 50-80°C, se produce un proceso físico irreversible conocido como gelatinización (Figura 1.3). Este proceso involucra varios fenómenos físicos y químicos, tales como: difusión del agua, hinchamiento de gránulos, lixiviación de amilosa, ruptura de uniones intermoleculares e intramoleculares, y fusión de estructuras cristalinas (Atwell et al., 1988; Singh et al., 2003). Como consecuencia del hinchamiento de los gránulos por absorción de agua debido al debilitamiento de los enlaces intermoleculares entre los componentes del mismo, se incrementa la viscosidad y se forma un gel elástico con una fase dispersa de granos colapsados en una fase continua rica en amilosa (la capacidad gelificante se asocia a la presencia de esta molécula) (Shamekh, 2002). El grado de hinchamiento y la solubilización depende básicamente de la especie de almidón, al igual que la temperatura de inicio de gelatinización. Esta última y el rango en el que se produce está determinado fundamentalmente por el tipo de almidón, la composición y las características estructurales de los gránulos de almidón, y depende de factores como la concentración de la suspensión, velocidad de calentamiento, daño mecánico que se le produjo a los gránulos, historia térmica de la muestra y condiciones de extracción del almidón, el método de determinación y las heterogeneidades dentro de la población de gránulos estudiada.

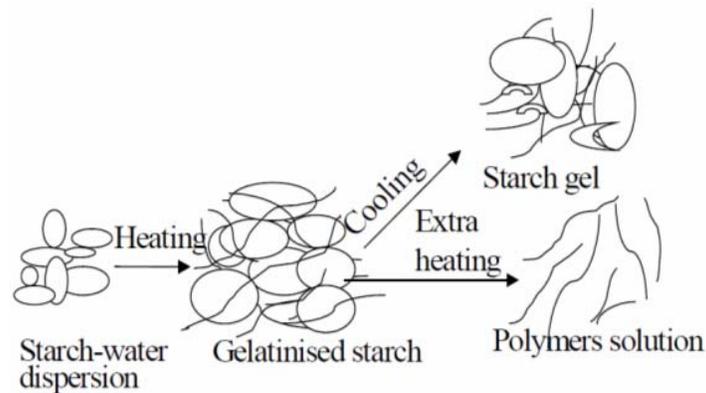


Figura 1.3. Esquema de la formación de gel y solución de polímeros (Shamekh, 2002).

Los almidones poseen un amplio uso en distintas ramas de la industria. En la industria alimenticia se los utiliza como medio de moldeo para caramelos, protector de la humedad para diversos productos, espesante (por ejemplo, en salsas, gelatinas sintéticas, etc.) y como agente coloidal, aglutinante (preparación de embutidos) y estabilizador (elevada capacidad de retención de agua, por ejemplo, en la producción de alimentos), entre otros usos. En la industria textil se lo utiliza como encolante de la urdimbre, aprestado y estampado de tejidos, en lavanderías para almidonar tejidos blancos y darles dureza. Se usa también como agente de dispersión de polvos y ligante de ingredientes activos en tabletas y productos medicinales en la industria farmacéutica y como adhesivo para diferentes aplicaciones en la industria del papel y cartón. También tiene otros usos como aglutinante para formar moldes de arena en la industria de fundición y en la elaboración de explosivos.

1.2. Parte Experimental

Para el desarrollo del trabajo se trabajó con una mezcla precursora de cordierita basada en alúmina, talco y caolín y como agente consolidante/ligante se emplearon almidones de papa, maíz y tapioca.

En el siguiente apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes a la caracterización de los polvos que fueron utilizados como materias primas en el procesamiento de los materiales cerámicos porosos de cordierita.

1.2.1. Materiales y métodos

Los polvos cerámicos y los almidones comerciales empleados fueron provistos por el grupo de investigación de la República Checa participante del proyecto de cooperación en el cual se enmarcó este proyecto. En la Tabla 1.3 se presentan las materias primas comerciales utilizadas y sus correspondientes proveedores y país de origen.

Tabla 1.3. Materias primas cerámicas y almidones empleados.

	Material	Especificación y país productor
Mezcla precursora	Alúmina	Alúmina, CT 3000 SG Almatis (Alemania)
	Caolín	Caolín Sedlec Is. (República Checa)
	Talco	Talco EC75 (Australia)
Almidones	Papa	Almidón de papa, Solamyl de Natura a.s. (República Checa)
	Maíz	Almidón de Maíz, Gustin de Dr. Oetker (República Checa)
	Tapioca	Almidón de Tapioca, Almidón Nacional y Química Ltd. (UK)

Los polvos cerámicos se caracterizaron por análisis cualitativo de fases por: a) difracción de rayos X (DRX, equipo PANalytical X'Pert PRO, Reino Unido), usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ a 40 mA, 40 KV, y $1^\circ 2\theta/\text{min}$, b) análisis químico por fluorescencia de rayos X (XRF, equipo ARL 9400 XP Termo Fisher, con ánodo Rh 4GN, USA) y c) análisis granulométrico por el método de difracción láser (equipo Fritsch Analysette 22 NanoTec, Alemania), para lo cual se emplearon suspensiones acuosas diluidas con agregado de una solución polielectrolítica de un ácido carboxílico (Dolapix CE-64, Zschimmer & Schwarz, Alemania) como dispersante y aplicación de 15 min de ultrasonido.

Los almidones comerciales se caracterizaron por: a) análisis granulométrico (equipo Fritsch Analysette 22 NanoTec, Alemania), para lo cual se emplearon suspensiones acuosas diluidas con agregado de dispersante (Dolapix CE-64, Zschimmer & Schwarz, Alemania) y aplicación de 15 min de ultrasonido, b) análisis de DRX (equipo PANalytical X'Pert PRO, Reino Unido) empleando radiación de $\text{CuK}\alpha$ a 40 mA, 40 kV y $1^\circ 2\theta/\text{min}$, para determinar el tipo y grado de cristalinidad de los gránulos, c) calorimetría diferencial de barrido (DSC, equipo Shimadzu DSC-50, Japón) a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 120°C , para determinar la temperatura de transición de los almidones T_p (temperatura del pico endotérmico, que corresponde a la pérdida de cristalinidad de los gránulos,

uno de los procesos que ocurren durante la gelatinización), utilizando suspensiones acuosas diluidas de almidón (30 % en peso) colocadas en cápsulas de aluminio selladas, d) medidas de porcentaje en peso de humedad por pérdida de peso luego de tratamientos isotérmicos a 120 °C en estufa eléctrica (Mermmet UFP 400, Alemania), hasta peso constante, e) medidas de densidad real por picnometría de He (Multipycnometer, Quantachrome Co., USA) y f) microscopia electrónica de barrido (SEM, Jeol JSM-6460, Japón) para analizar la morfología de los gránulos secos.

1.2.2. Resultados y discusión

1.2.2.1. Caracterización de los polvos cerámicos

En la Tabla 1.4 se detalla la composición química de los polvos cerámicos empleados para preparar la mezcla precursora de cordierita. Los resultados se expresan en porcentaje en peso de los principales componentes, expresados como óxidos.

Tabla 1.4. Análisis químico de las materias primas cerámicas.

	% en peso		
	Caolín*	Alúmina*	Talco
Al ₂ O ₃	36,90	99,85	1,090
SiO ₂	47,40	0,03	64,440
Na ₂ O	0,03	0,08	0,040
MgO	0,23	0,09	33,060
K ₂ O	0,94		
CaO	0,30	0,02	0,415
P			0,022
S			
Cl			0,006
TiO ₂	0,17		0,020
V			0,003
Fe ₂ O ₃	0,85	0,02	0,880

*datos provistos por el proveedor.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el caolín presentó una relación en peso $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ cercana a 0,8, que corresponde a la proporción estequiométrica de la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), principal componente arcilloso de este mineral, con un contenido de Fe_2O_3 , CaO , MgO y $\text{Na}_2\text{O} < 1,9\%$ en peso y $\text{K}_2\text{O} \approx 0,9\%$ en peso. Por su parte, el talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) también presentó una relación SiO_2/MgO cercana a la estequiométrica, con un contenido en peso de impurezas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0,9\%$ y $\text{CaO} \approx 0,4\%$. El polvo de alúmina (Al_2O_3) presentó una muy elevada pureza, con un nivel de impurezas alcalinas y alcalinotérreas inferior al $0,2\%$ en peso y un muy bajo porcentaje de óxidos de silicio y hierro ($0,05\%$ en peso).

En la Figura 1.4 se presentan los difractogramas correspondientes a los polvos comerciales de caolín, talco y alúmina.

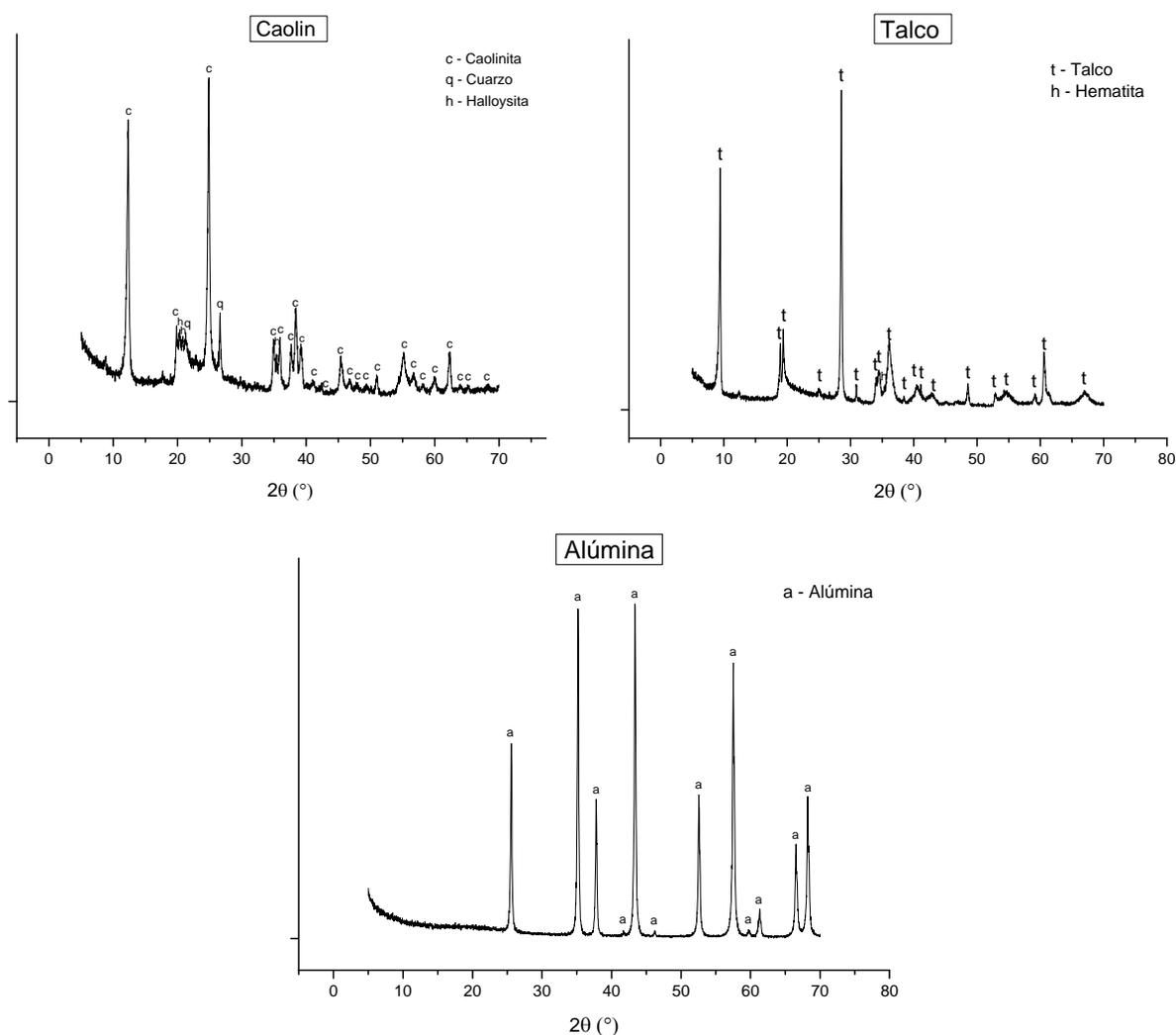


Figura 1.4. Difractogramas de los polvos comerciales de caolín, talco y alúmina.

A partir del análisis cualitativo de los difractogramas obtenidos se identificaron las fases cristalinas presentes en cada uno de los polvos comerciales empleados. En el difractograma del caolín (Figura 1.4) se determinaron caolinita (File 06-0221) como fase mayoritaria, junto a cuarzo (File 01-083-2465) y halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; File 00-013-0375) como fases secundarias.

En el difractograma correspondiente al talco (Figura 1.4) se identificó talco (File 00-19-0770) como fase principal y un pico muy pequeño de hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$; File 01-073-0603), mientras que en el polvo de alúmina (Figura 1.4) se determinó corindón (File 01-82-1399) como la única fase presente. Para cada materia prima, las fases identificadas resultaron consistentes con los resultados obtenidos a partir del análisis químico (Tabla 1.4).

En las Figuras 1.5a, b y c se presentan las curvas diferencial y acumulada de las distribuciones de tamaños de partículas de los polvos cerámicos y en la Tabla 1.5 se muestran los valores de los parámetros estadísticos que caracterizan a las distribuciones de tamaños obtenidas: diámetro medio de partícula D_{50} (diámetro de partícula correspondiente al 50 % en volumen de la distribución) y ancho de la distribución W (siendo $W = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$, y D_{10} y D_{90} los diámetros de partícula para el 10 y el 90 % en volumen de partículas, respectivamente).

Se determinó que tanto el caolín como el talco presentaron una distribución granulométrica bimodal. En el primer caso, se determinaron valores de D_{50} y D_{10} bajos (Tabla 1.5) y la presencia de una fracción de partículas más gruesas que pueden asociarse a aglomerados de hasta 10 μm , formados a partir de la interacción de una fracción de las partículas más finas, en particular de caolinita, que componen el polvo y a las partículas más gruesas de cuarzo (materia prima no plástica) presente como impureza. El talco presentó aglomerados de hasta 100 μm y su diámetro medio resulta elevado ($D_{50} = 9 \mu\text{m}$) a diferencia del caolín y la alúmina; el mismo comportamiento se observa en los valores de D_{10} , D_{50} y D_{90} . Finalmente, el polvo de alúmina posee una granulometría submicrónica ($D_{50} = 0,8 \mu\text{m}$), con un elevado porcentaje de partículas (~ 20 % en vol.) de partículas con tamaños menores a 0,5 μm .

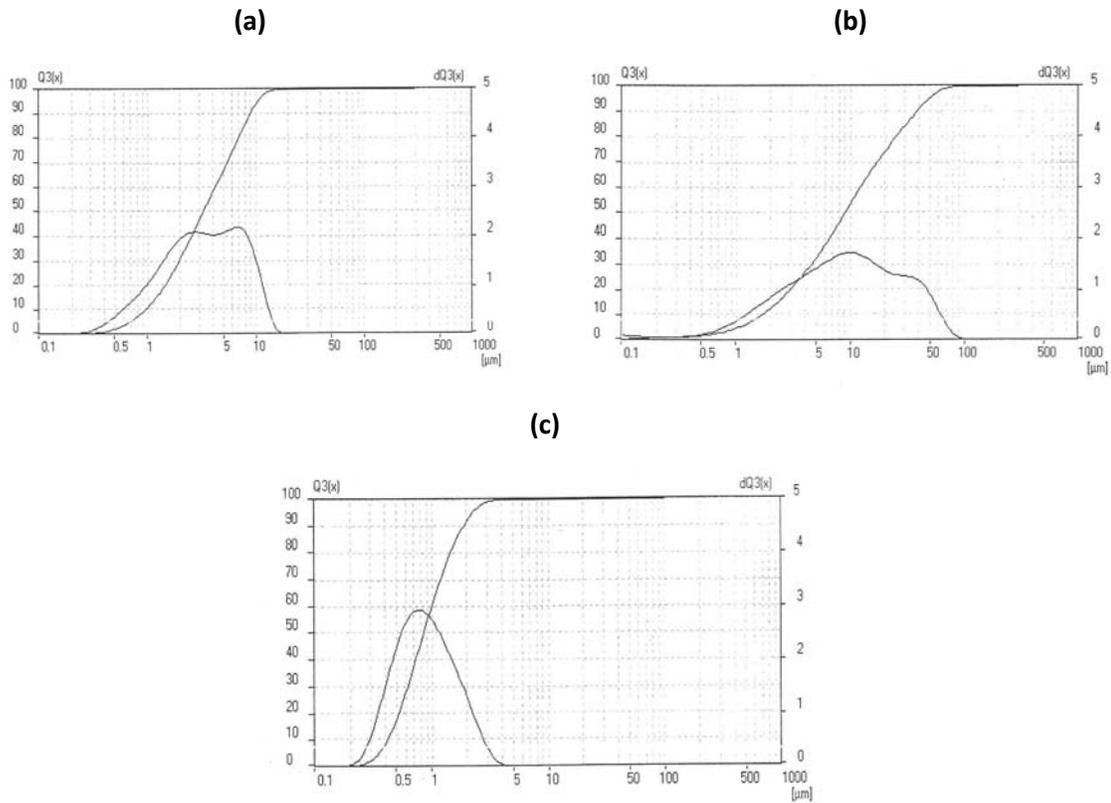


Figura 1.5. Curvas diferencial y acumulada de las distribuciones de tamaños de partículas correspondientes al caolín (a), talco (b) y alúmina (c).

Tabla 1.5. Parámetros característicos de las distribuciones de tamaños de partícula de los polvos cerámicos.

	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	W
Caolín	1,0	3,2	9	2,5
Talco	1,8	9,0	40	4,2
Alúmina	0,4	0,8	2	2,0

1.2.2.2. Caracterización de los almidones

En las Figuras 1.6 y 1.7 se grafican los diagramas de DRX y las curvas granulométricas de cada almidón, respectivamente y en la Tabla 1.6 se muestran los resultados de las características evaluadas para cada almidón, junto con los parámetros estadísticos de las distribuciones granulométricas.

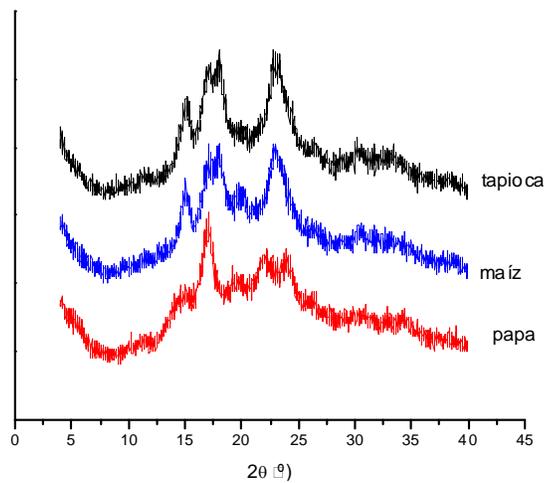


Figura 1.6. Diagramas de difracción de rayos X de los almidones de papa, maíz y tapioca.

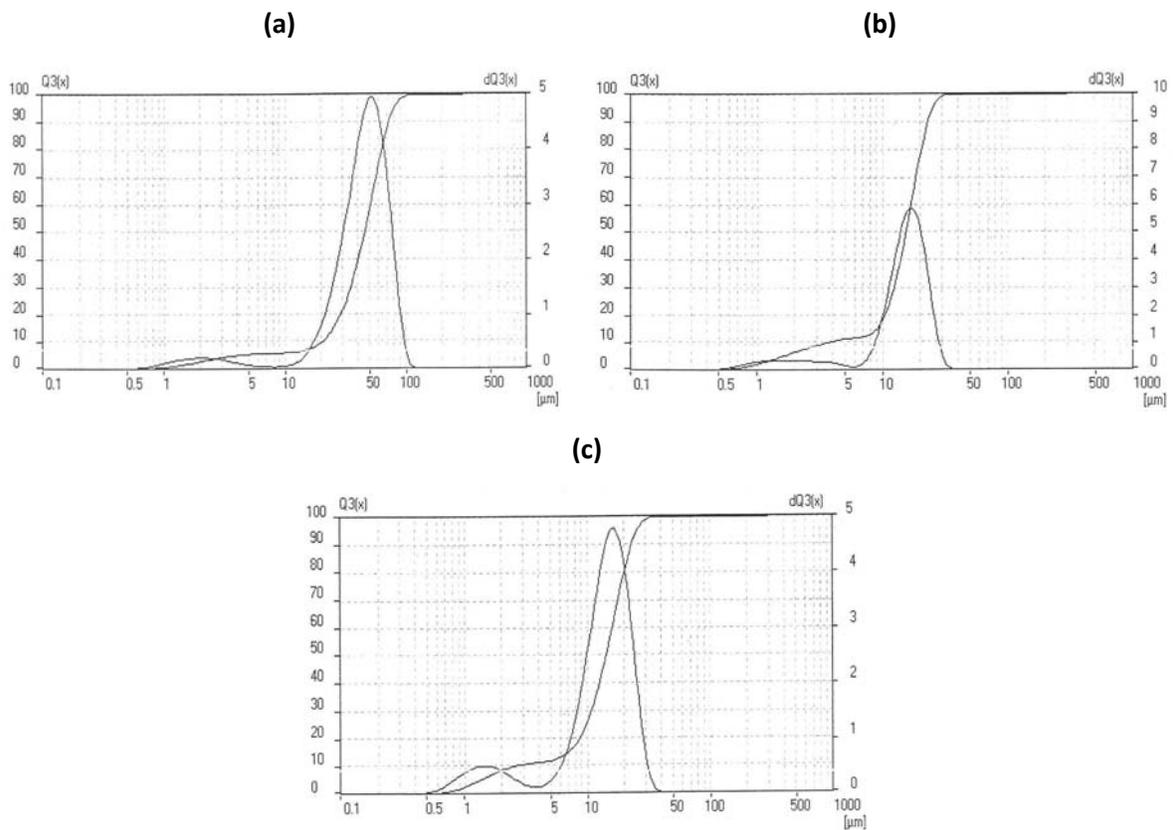


Figura 1.7. Curvas diferencial y acumulada de las distribuciones de tamaños de gránulos de los almidones de papa (a), maíz (b) y tapioca (c).

Tabla 1.6. Características de los almidones nativos comerciales.

Almidón	ρ (g/cm ³)	Contenido de humedad (% peso)	T_p (°C)	Distribución de tamaño de partículas			
				D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	W
Papa	1,47	13,1	63,0	20	45	70	1,1
Maíz	1,49	10,6	68,0	8	15	20	0,8
Tapioca	1,49	12,2	68,5	3	15	23	1,3

Los valores de densidad picnométrica, los porcentajes en peso de humedad y las temperaturas de transición obtenidos para cada almidón están de acuerdo con los valores reportados para almidones de papa, maíz y tapioca determinados en condiciones experimentales similares (Jane, 2009).

A partir de los patrones de difracción de rayos X (Figura 1.6), que caracterizan el ordenamiento cristalino de las moléculas dentro de los gránulos, los almidones pueden ser clasificados como tipo A, B ó C. En los almidones nativos, la forma cristalina tipo-A se asocia principalmente con los almidones de cereales, mientras que la forma B se obtiene generalmente a partir de almidones de tubérculos. Por su parte, la forma de tipo-C ocurre de manera natural en algunos almidones de leguminosas. A partir de las posiciones de los picos característicos de los difractogramas, los almidones de tapioca y maíz fueron identificados como almidones de tipo-A (2θ : 15,2; 17,1; 18,0 y 22,9), mientras que el almidón de papa resultó ser de tipo-B (2θ : 5,4; 15,0; 17,2; 21,8; 24,0 y 17,2) (Ratnayake et al., 2001).

Todos los almidones presentaron distribuciones granulométricas bimodales (Figura 1.7), con bajo porcentaje en volumen (< 5 % para los almidones de papa y maíz y < 10 % para el almidón de tapioca) de pequeñas partículas, que pueden ser asociadas a impurezas o a gránulos rotos. Los almidones de tapioca y de maíz presentan distribuciones de tamaño similares (D_{10} , D_{50} y D_{90} en valores muy cercanos, Tabla 1.6), mientras que el almidón de papa tiene una distribución más ancha, con un tamaño medio de partícula tres veces superior a los anteriores, y con aglomerados de hasta 110 μm. Los almidones de papa y maíz exhibieron una menor cantidad de gránulos pequeños (0,5-6,0 μm) que el almidón de tapioca (0,5-5,0 μm). El parámetro $W = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$ elegido como parámetro para estimar el ancho de las distribuciones de tamaños de gránulos, resultó similar para los tres almidones estudiados.

En la Figura 1.8 se muestran imágenes de SEM de los almidones empleados. El almidón de papa exhibió los gránulos más grandes, con superficies lisas, y formas ovaladas o esféricas. El resto de los almidones presentaron gránulos con morfología poliédrica, similares en ambos casos. Las diferencias observadas en tamaño y morfología se atribuyen a los distintos orígenes biológicos de los mismos.

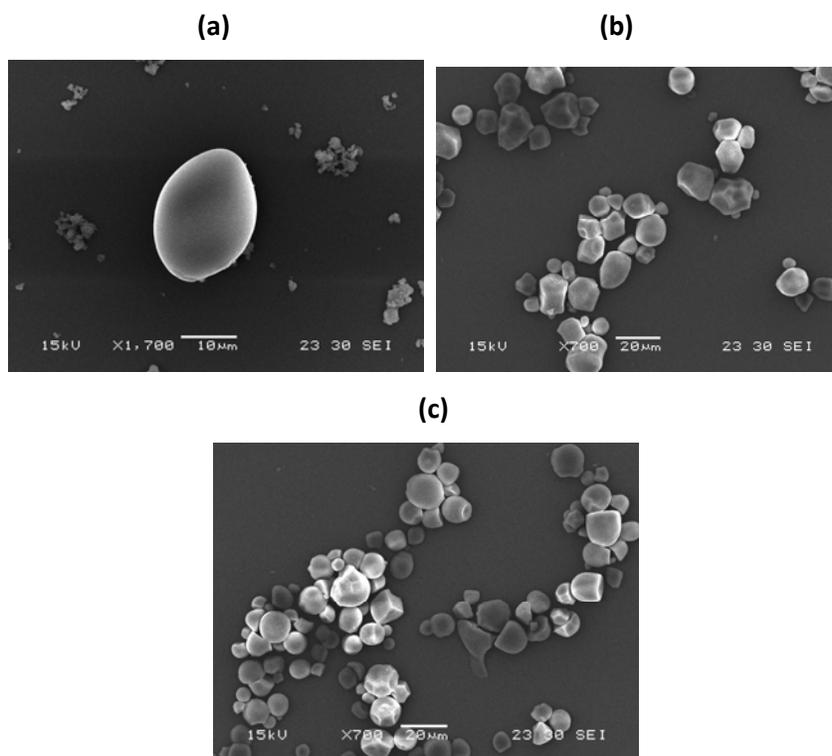


Figura 1.8. Imágenes SEM de los almidones checos a temperatura ambiente: papa (a), maíz (b) y tapioca (c).

CAPITULO 2

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN VERDE

2.1. Introducción

2.1.1. Conformado por consolidación directa con almidón

Teniendo en cuenta que el cuerpo en verde tiene que soportar la manipulación, el transporte, así como también los esfuerzos inducidos en el mecanizado, se debe lograr maximizar el contenido de sólidos y obtener una fuerte unión entre las partículas cerámicas. En este sentido, la selección del método de conformado es un aspecto clave para satisfacer estos requisitos de la pieza en verde. Sumado a esto, deben tenerse en cuenta otros factores de índole económico-financiero, como la inserción en el mercado, basado principalmente en la rentabilidad del producto, la cantidad de piezas a producir, su homogeneidad y reproducibilidad, y no menos importante, el impacto que tendrá en el medio ambiente (Reed, 1995; Terpstra et al., 1995; Moreno, 2000).

En las últimas décadas, se han desarrollado nuevos métodos para el conformado de piezas cerámicas con formas complejas, de elevada uniformidad y relativo bajo costo (Moreno, 2000), los cuales se encuadran dentro de los denominados “métodos de conformado coloidal”. El conformado por la vía coloidal se basa principalmente en la consolidación de partículas en suspensión para formar un compacto, luego de haber eliminado el líquido, por ejemplo, por filtración en un molde poroso (colaje).

Dentro de estos métodos, existen las denominadas “técnicas de consolidación directa”, de más reciente desarrollo, en las cuales la suspensión cerámica consolida, sin la eliminación de líquido, por floculación, coagulación o gelificación. Estas técnicas se caracterizan por el alto grado de homogeneidad alcanzado en la suspensión y un buen control de la contracción durante el secado y el sinterizado y en consecuencia de las dimensiones del cuerpo. (Rodríguez-Lorenzo et al., 2002).

Entre los métodos de consolidación directa por gelificación se destacan las técnicas, en las cuales el agente gelificante actúa como consolidante/ligante de la suspensión cerámica y como formador de poros a alta temperatura. En este contexto, el almidón posee la capacidad de actuar de esta forma, permitiendo consolidar la suspensión cerámica por gelificación a temperaturas entre 55-85 °C (Lyckfeldt y Ferreira, 1998; Alves et al., 1998), además de ser un

aditivo de bajo costo y no contaminante. Cuando se calienta una suspensión acuosa de almidón y partículas cerámicas, los gránulos de almidón que anteriormente eran insolubles a temperatura ambiente ahora gelatinizan y se produce la lixiviación parcial de sus componentes (amilosa principalmente) y la ruptura de uniones inter e intramoleculares con una consiguiente fusión de las estructuras cristalinas (Atwell et al., 1988; Singh et al., 2003). Para que ocurran estos procesos debe producirse la difusión de agua hacia el interior de los gránulos y la formación de uniones por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos oxidrilos de la amilosa y amilopectina, incrementando el volumen granular del almidón, a lo que se denomina “hinchamiento”. Dependiendo de cuán grande sea la capacidad de interacción entre las cadenas de los dominios amorfos y cristalinos de los gránulos, mayor será el grado de hinchamiento. El mismo también depende de la composición, morfología, estructura y organización de los gránulos de almidón (Li y Yeh, 2001). Luego del hinchamiento, se produce la reasociación de las moléculas del almidón gelatinizado y la formación de una red tridimensional, el gel de almidón.

El modelo de formación del cuerpo cerámico propuesto por Pabst y colaboradores (2002) consta de dos pasos: 1) el drenaje del exceso de agua producto del hinchamiento de los gránulos de almidón (disminución de la cantidad de agua libre) y 2) la formación de una estructura rígida por parte de los constituyentes del almidón gelatinizado, los cuales se extienden a través de los intersticios entre las partículas, antes de que ocurra la transformación en un gel viscoelástico, con el consiguiente incremento de la viscosidad. Como consecuencia de estos procesos, se produce la unión de las partículas cerámicas y la consolidación de la pieza. Luego de los tratamientos de calcinación (eliminación de aditivos, entre otros) y sinterizado, se obtiene un material con una porosidad, en particular asociada a poros abiertos, relacionada con la cantidad, forma y tamaño de los gránulos hinchados.

2.1.2. Reología de suspensiones cerámicas

En el *procesamiento coloidal* de polvos, se controlan las fuerzas de interacción entre partículas en suspensión con el fin de obtener un sistema estable y homogéneo, que derive un producto final con propiedades controladas (Aksay et al., 1983; Hong, 1998). Al logro de este objetivo se ha sumado el estudio reológico de los sistemas, por el cual se evalúan sus propiedades de flujo bajo distintas condiciones, así como también el alcance de las fuerzas de interacción entre partículas (Moreno, 2000). Su parámetro más característico es la viscosidad (η), el cual mide la resistencia

interna que el fluido ofrece al movimiento relativo de sus distintas partes (Moreno et al., 1985), y se define como la relación entre el esfuerzo o tensión de corte (τ) que experimenta la suspensión y el gradiente de velocidad o velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). La representación gráfica de la viscosidad en función de la velocidad de deformación se conoce como curva de viscosidad.

Según el comportamiento reológico, los fluidos pueden ser *newtonianos*, como es el caso de las suspensiones cerámicas idealmente diluídas, cuya curva de flujo es una recta que pasa por el origen, o pueden ser más complejos. Al incrementar la concentración de las suspensiones, empiezan a ser relevantes las interacciones entre partículas, generando comportamientos reológicos complejos en los cuales la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación no es lineal.

Los fluidos *pseudoplásticos* presentan un descenso de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Esto se explica por la ruptura de aglomerados al aumentar la velocidad, liberando solvente, y por la alineación de partículas al aplicar esfuerzos de corte. A su vez, los fluidos *dilatantes* aumentan su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este comportamiento es típico en suspensiones de partículas con un elevado factor de forma, como son las arcillas, ya que la aplicación de esfuerzos de corte favorece la formación de estructuras tipo “castillo de naipes”, mediante interacciones cara-borde o borde-borde, o la formación de agregados de partículas con forma de plaqueta o alargadas (Camerucci et al., 1998; Carty, 1999). Estas formaciones ocluyen solvente, reduciendo la fluidez de la mezcla. La dilatancia también ocurre en sistemas en las que se produce la formación de un gel.

También existen suspensiones que presentan un comportamiento reológico dependiente del tiempo, fenómeno denominado *tixotropía*, donde la viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo de corte. En este caso, se produce un equilibrio entre la destrucción de la estructura y su nueva formación, luego el sistema adquiere su estructura original si se lo deja en reposo, permitiendo obtener un ciclo de histéresis tixotrópica. Por el contrario, el fenómeno de aumento de viscosidad con el tiempo bajo esfuerzos de corte constante se denomina *reopexia*. En general, la tixotropía se asocia con el comportamiento pseudoplástico y la reopexia con el dilatante, tanto uno como el otro pueden ser reversibles o irreversibles.

La *reometría* es la parte de la reología que describe cómo se realizan las medidas reológicas con un reómetro, con el que se puede medir la variación del esfuerzo de corte en función de la velocidad de deformación (curvas de flujo). Para caracterizar suspensiones cerámicas se emplean

comúnmente los reómetros rotacionales, en los que la muestra se coloca en una parte fija (el vaso de medición) y la otra parte es la que rota (el rotor). Luego, se aplica un gradiente de velocidad controlado y se determina su efecto en el esfuerzo de corte. Las mediciones se llevan a cabo utilizando diversas geometrías, siendo una de las más comunes la de cilindros concéntricos, que ofrece una gran versatilidad y abarca grandes intervalos de viscosidad. Entre sus ventajas se encuentran la gran superficie de contacto con la muestra (gran exactitud en la medida sin efectos secundarios indeseados como deslizamiento en la pared, calentamiento, etc.), y el control de la temperatura de la muestra ya que queda confinada entre el cilindro exterior y el rotor. Sus desventajas principales son la necesidad de emplear un volumen de muestra relativamente alto (de hasta 50 cm³), dificultad de llenado y velocidad de corte máxima limitada por la tendencia de la muestra a escaparse del vaso de medición debido a la inercia o a efectos elásticos. La configuración de platos paralelos, por su parte, se utiliza para realizar mediciones de oscilación a baja amplitud (determinación de propiedades viscoelásticas) y en muestras que poseen elevada viscosidad. En este sistema a diferencia de los demás el flujo no es homogéneo.

2.1.3. Comportamiento viscoelástico de suspensiones de almidón

Al aplicar una tensión dada, un sólido elástico sufre una deformación instantánea proporcional al valor de la tensión aplicada, recuperando su forma al retirar el esfuerzo aplicado, mientras que un fluido viscoso se deforma a velocidad constante y permanece deformado una vez eliminado dicho esfuerzo (Macosko, 1994). Así, los materiales reales pueden presentar un comportamiento puramente elástico, puramente viscoso o una combinación de ambos, es decir, un comportamiento *viscoelástico*; un material viscoelástico exhibe tanto propiedades viscosas como elásticas al ser deformado (Moreno, 2005). Una sustancia es un sólido o un líquido dependiendo no sólo de la tensión aplicada sino también del tiempo de aplicación. La viscoelasticidad es, de hecho, un comportamiento dependiente del tiempo.

Si bien el comportamiento viscoelástico es típico de los materiales poliméricos, algunas suspensiones cerámicas que se usan habitualmente también exhiben propiedades elásticas y viscosas cuando se deforman. Por otra parte, los sistemas en los que se forman estructuras tridimensionales como los geles de almidón, también presentan propiedades reológicas viscoelásticas. Los procesos involucrados en la gelificación de la suspensión acuosa de almidón son

los responsables de los distintos cambios en las propiedades reológicas de estas suspensiones cuando son calentadas.

Para caracterizar el comportamiento viscoelástico de suspensiones se realizan ensayos dinámicos o de oscilación de baja amplitud en la región viscoelástica lineal, es decir, en el rango donde el esfuerzo resulta linealmente proporcional a la deformación. Estos ensayos, en los cuales se aplica una deformación o esfuerzo oscilatorio, permiten caracterizar la viscosidad y la elasticidad en función del tiempo de respuesta, relacionando la velocidad angular o frecuencia con la tensión o deformación de oscilación (Barnes et al., 1989; Gutiérrez et al., 2000).

Los sistemas viscoelásticos sometidos a pequeñas deformaciones oscilatorias quedan caracterizados por un módulo complejo G^* , constituido por una parte real G' y una parte imaginaria G'' :

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.1)$$

donde G' y G'' son el *módulo de almacenamiento* y el *módulo de pérdida*, respectivamente.

El módulo de almacenamiento (G') es un parámetro que indica que la energía suministrada por la tensión es temporalmente almacenada durante el ensayo y recuperada una vez liberado el esfuerzo (es decir, por ciclo). Por otra parte, el módulo de pérdida (G'') es una medida de la energía disipada o perdida en forma de calor por ciclo de deformación sinusoidal. Otro parámetro indicativo del comportamiento físico de un sistema es la relación de la energía disipada a la energía almacenada por ciclo (G''/G') la cual se define como la *tangente de pérdida* ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.2)$$

En los límites donde no hay pérdidas disipativas (G'' y $\tan \delta$ son iguales a cero) el material se comporta como un sólido elástico, mientras que cuando no se almacena energía elástica ($G'' = 0$) el material se comporta netamente como un fluido viscoso.

Para una estructura de red unida con entrecruzamientos no permanentes, como es el caso de muchos geles, las interacciones más fuertes contribuyen principalmente al valor de G' , mientras que los enlaces débiles tienen mayor incidencia sobre G'' .

Un estudio riguroso del proceso de gelificación de suspensiones acuosas de almidón puede realizarse por reología dinámica a partir de medidas reológicas no isotérmicas de pequeña

amplitud (Keetels et al., 1996). De esta forma con bajos valores de deformación se evita la ruptura del gel en formación durante el ensayo y se garantiza un régimen de viscoelasticidad lineal (Svegmark y Hermansson, 1991). Por otro lado, el análisis del comportamiento viscoelástico de las suspensiones de almidón y la evaluación de la incidencia de las partículas cerámicas en dicho comportamiento, resulta fundamental para el estudio del procesamiento de materiales cerámicos por consolidación directa.

2.1.4. Caracterización mecánica de cuerpos en verde

En el proceso de fabricación de un producto cerámico, probablemente la etapa más costosa es la de mecanizado del material sinterizado, que se lleva a cabo para proporcionar la forma y dimensiones definitivas y el acabado superficial requerido en relación a su aplicación. Por este motivo se prefiere, de ser posible, el mecanizado de cuerpos cerámicos en verde ('green machining'), que es habitualmente utilizado en cuerpos pequeños con alta simetría. Si bien esta alternativa reduce costos y es mucho más rápida que el mecanizado de cuerpos sinterizados, se incrementa el riesgo de rotura de las piezas debido a la baja resistencia mecánica que presentan los cuerpos en verde. Consecuentemente, la mejora de las propiedades mecánicas de las piezas en verde es un punto clave en la optimización del ciclo completo de producción. Entre ellas, cabe destacar la resistencia a la fractura (σ_F), definida como la tensión para el cual rompe una pieza sometida a un esfuerzo de tracción uniforme, aunque también se requiere una adecuada combinación con la rigidez para evitar la falla de las partes durante el mecanizado.

Para determinar la resistencia a la fractura de un material, se utiliza en general un ensayo de tracción. Sin embargo, en el caso de los cerámicos, dada su fragilidad debida a la ausencia de plasticidad, se utilizan configuraciones de carga en las que, si bien no se alcanza una distribución uniforme de tensiones, se obtiene una medida estimativa directa de la resistencia a la fractura. Este es el caso del ensayo de compresión diametral y los de flexión en 3 y 4 puntos (Amorós et al., 2008). Ambos se emplean tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, y hay normas disponibles, dependiendo del tipo de material y la temperatura.

El ensayo de compresión diametral ('brazilian disk test') consiste en la aplicación de una carga compresiva uniaxial sobre una probeta de geometría cilíndrica, distribuida a lo largo de dos generatrices diametralmente opuestas (Figura 2.1), hasta alcanzar la rotura de la misma.

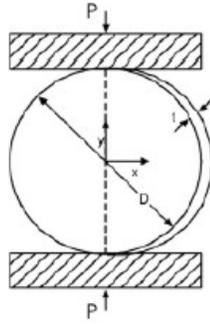


Figura 2.1. Ensayo de compresión diametral.

Si bien esta técnica de medición fue desarrollada para otro tipo de materiales frágiles como el hormigón, su uso se ha extendido a otros materiales como cerámicos, compuestos metálicos y biomateriales, entre otros. Esto se debe a las ventajas que presenta la técnica: a) usa una geometría de probeta simple, b) es relativamente simple y rápida, en la medida que no requiere de dispositivos, c) carece de los problemas de colinealidad de los ejes de carga, d) los resultados son independientes del acabado y los defectos superficiales y 2) carece de efectos de borde. También se aplica a materiales que exhiben una cierta deformación irreversible plástica antes de romper, como es el caso de los compactos en verde, en los que este ensayo es también utilizado (Amorós et al., 2008). Se han reportado estudios sobre la validez de los resultados de este ensayo en materiales con una ductilidad limitada (Procopio et al., 2003). Si bien han surgido algunos cuestionamientos acerca de la validez de sus resultados (Darvel, 1990), el ensayo de compresión diametral es de gran utilidad para llevar a cabo comparaciones dentro de un grupo de materiales similares con pequeñas variaciones de composición y/o microestructura, o para un dado material obtenido dentro de un estrecho rango de parámetros de procesamiento (Procopio et al., 2003).

En 1895 se desarrollaron expresiones matemáticas para intentar describir el estado de tensiones que se genera en un disco o esfera de material elástico que se somete a compresión diametral, bajo condiciones de carga puntual (Procopio et al., 2003). La solución propuesta por Hertz predice que a lo largo del diámetro cargado ($x = 0$), el esfuerzo normal σ_x es en tracción y con un valor constante dado por la ecuación (2.3) (Fahad, 1996):

$$\sigma_x = \frac{2P}{\pi D} \quad (2.3)$$

Aunque cerca del centro de la probeta la distribución de esfuerzos no se modifica significativamente, en los puntos de aplicación de la carga el esfuerzo horizontal (σ_x) se hace compresivo y los valores del esfuerzo vertical (σ_y) son considerablemente menores que los calculados para la condición de carga puntual. Es por ello que si la distribución de carga se realiza sobre un arco con apertura angular mayor a 30° se produce una desviación de la solución mayor al 10 % respecto de considerar una carga puntual ($2\alpha = 0$).

2.2. Parte experimental

A partir de trabajos previos (Pucheu, 2009) y considerando los resultados que derivan del análisis químico y mineralógico de los polvos de partida, se formuló la mezcla precursora de cordierita (denominada MP) basada en alúmina, talco y caolín: 37 % en peso de caolín, 22 % en peso de Al_2O_3 y 41 % en peso de talco. Sobre la base de la composición química, se estimaron los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 y MgO de la mezcla precursora de cordierita (MP): 46,6 % en peso de SiO_2 , 38,1 % en peso de Al_2O_3 y 13,6 % en peso de MgO, y un nivel de impurezas alcalino y alcalinotérreas menor al 0,7 % en peso. De esta manera, MP presentó un menor contenido de sílice, mayor proporción de alúmina y similar contenido de magnesia que la composición estequiométrica (51,4 % en peso de SiO_2 , 34,8 % en peso de Al_2O_3 y 13,8 % en peso de MgO), localizándose próxima a esa composición. Tradicionalmente, cuerpos refractarios con elevados contenidos de cordierita son comúnmente obtenidos a partir de una mezcla de talco y arcilla (caolín), siendo también habitual la incorporación de alúmina a la mezcla, o mezclas de arcilla, hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y aditivos (Rodríguez Neto y Moreno, 2008). Existen escasos estudios en los cuales se ha reportado la síntesis de cordierita pura, ya que en general, otros componentes minoritarios y/o fases secundarias tales como mullita, corindón, espinela, fosterita, enstatita, cristobalita, y otras, suelen acompañar a la fase cordierita en el producto final. Además, de la naturaleza de los materiales de partida empleados, la síntesis de cordierita es también influenciada por el estado estructural de los respectivos reactivos, por la presencia o ausencia de impurezas y por las características granulométricas y composicionales de los polvos de partida.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de: a) la evaluación del comportamiento al flujo de suspensiones acuosas de la mezcla precursora de cordierita, con y sin agregado de almidón; b) la determinación de las propiedades viscoelásticas de suspensiones acuosas de almidón en función de la temperatura, a partir de ensayos de reología oscilatoria ; c) el

conformado de discos en verde precursores de cordierita por consolidación térmica de suspensiones cerámico-almidón, previa determinación de las condiciones experimentales; d) la caracterización microestructural de los discos en verde y e) la evaluación de las propiedades mecánicas en verde en relación con las microestructuras desarrolladas y con el tipo de almidón empleado con vistas a determinar su poder ligante.

2.2.1. Materiales y métodos

2.2.1.1. Preparación y caracterización de las suspensiones de almidón y cerámico-almidón

En primer lugar, con el objetivo de seleccionar el contenido de sólidos a emplear en la preparación de las suspensiones acuosas de alúmina, talco y caolín, se prepararon con 50, 60 y 70 % en peso de contenido de sólidos, con contenidos de aditivos (dispersante y surfactante) establecidos como óptimos en trabajos previos (Pucheu, 2009; Talou, 2012), como se describe a continuación,

(a) mezclado intensivo de las materias primas adicionadas en forma secuencial: primero el caolín dejándolo 24 h para desleír en agua, con 0,5 % en peso de surfactante naftalenosulfonato; luego se agregaron el talco y la alúmina dispersos en un 10 % en peso de agua (respecto al contenido total de agua en la suspensión) y 1 % en peso de dispersante Dolapix CE-64 (Zschimmer & Schwarz, Alemania),

(b) homogeneización en molino de bolas, 4 h, y

(c) desaireado en vacío, 20 min.

Las suspensiones cerámico-almidón se prepararon con la concentración de sólidos seleccionada (60 % en peso) empleando básicamente el mismo procedimiento. Luego de cumplimentar la etapa de homogeneización en molino de bolas, se adicionó 25 % en peso de almidón respecto del contenido total de sólidos (15 % en volumen de almidón respecto del volumen de suspensión) y agua en una cantidad tal que permita llevar el contenido de sólidos de la suspensión a la concentración seleccionada (60 % en peso). El almidón se homogenizó en la suspensión cerámica por mezclado a baja velocidad durante 1-2 min de modo de evitar la ruptura de gránulos de almidón, y en consecuencia, producir la incipiente gelatinización a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión se desaireó en vacío durante 20 min. La cantidad de almidón adicionada a la suspensión cerámica se seleccionó teniendo en cuenta resultados previos (Talou, 2012) y datos bibliográficos (Barea et al., 2005), con el objetivo de obtener materiales cerámicos

con porosidades mayores a 35 % por el método de consolidación directa, empleando este agente como consolidante/ligante y formador de poros a alta temperatura.

Las propiedades de flujo de las suspensiones cerámicas y de las suspensiones cerámico-almidón se determinaron a partir de ensayos llevados a cabo en un reómetro rotacional (MCR 301 Anton-Paar Physica, Alemania) con un sensor de configuración de cilindros concéntricos ('gap' de 1 mm) (Figura 2.3) empleando el siguiente programa: incremento lineal constante de velocidad de deformación desde 0 a 1000 s^{-1} en 300 s, 'plateau' a 1000 s^{-1} durante 60 s, y disminución de la velocidad de deformación hasta valor nulo en 300 s.



Figura 2.3. Equipo MCR 301 Anton-Paar Physica.

Por otra parte, con el objetivo de evaluar las propiedades viscoelásticas de las suspensiones de almidón y de las suspensiones cerámico-almidón en función de la temperatura, se llevaron a cabo ensayos reológicos dinámicos empleando el mismo reómetro que para la determinación de las curvas de flujo, y una configuración de platos paralelos (diámetro = 25 mm; 'gap' = 1 mm; $f = 1 \text{ Hz}$; $\varepsilon = 0,5 \%$). Para la evaluación del comportamiento viscoelástico de las suspensiones acuosas de almidón, se emplearon suspensiones de 10 % en volumen y 1 % en peso de Dolapix CE-64 como dispersante, para asegurar la ocurrencia del proceso de gelatinización aún cuando se produzca la evaporación de un cierto volumen de agua. Se obtuvieron curvas de los parámetros viscoelásticos G' (módulo elástico) y G'' (módulo de almacenamiento) en el rango de temperatura de 30 a 105

°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. A partir de las curvas se determinaron las temperaturas de 'onset' de gelatinización, $T_{G'}^0$, la temperatura para el valor máximo de G' ($T_{G'max}$), el máximo módulo elástico (G'_{max}) y la tangente de pérdida (definida como la relación G''/G') correspondiente al máximo G' ($\tan \delta_{G'max}$) de cada sistema. En estos ensayos, se colocó una película de aceite de silicona de baja viscosidad en los bordes de los platos y sobre la superficie de la muestra expuesta al aire, para evitar la evaporación del agua de la suspensión durante el calentamiento.

Por último, se prepararon suspensiones acuosas diluidas de cada tipo de almidón (0,1 % en peso) para su observación por microscopia óptica con el fin observar los cambios producidos en los gránulos de almidón en presencia de un volumen en exceso de agua, durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 85 °C. Para ello se empleó un microscopio óptico de transmisión (Leica DMLB, Alemania) equipado con una cámara de video (Leica DC 100, Alemania) y una platina calefactora (Linkam THMS 600, UK). Las muestras se calentaron a una velocidad de 2 °C/min.

2.2.1.2. Conformado de discos en verde por consolidación térmica con almidón

Sobre la base de los resultados obtenidos de los ensayos reológicos (curvas de flujo y de G' y G'' vs. temperatura), de estudios previos y de datos bibliográficos, se establecieron las condiciones experimentales (temperatura y tiempo) para la consolidación de los discos en verde, como se describe a continuación.

La suspensión de la mezcla cerámica precursora con almidón se vertió en moldes impermeables de acero inoxidable (diámetro = 20 mm; altura = 10 mm) recubiertos con Teflón adhesivo (politetrafluoroetileno, PTFE) y con grasa de alto vacío libre de siliconas y halógenos (Apiezon, Reino Unido) para facilitar el desmolde de los mismos. Para hacer más sencilla la aplicación de la grasa sobre las superficies, los moldes fueron previamente termostatizados en estufa eléctrica. Luego del llenado, los moldes se cubrieron con una placa de metal para evitar la pérdida de agua por evaporación y asegurar la disponibilidad de agua en exceso requerida para que ocurra el proceso de gelatinización. Posteriormente, los moldes rellenos con la suspensión fueron tratados térmicamente en estufa eléctrica con circulación de aire forzado (Memmert UFP 400, Alemania) a 80 °C durante 4 h, y secados a 40 °C durante 12 h. Para la elección de los moldes (material, geometría y dimensiones) se tuvieron en cuenta los requerimientos geométricos y las

dimensiones de las piezas necesarias para la realización de los ensayos mecánicos (compresión diametral) y de conductividad térmica. La temperatura de consolidación empleada se seleccionó de modo de asegurar la ocurrencia un proceso de gelatinización completo en la mayoría de los gránulos, que minimice a la vez la segregación de las partículas cerámicas y los gránulos de almidón durante la consolidación. El tiempo de permanencia a dicha temperatura permitió la consolidación de los discos y el posterior desmolde.

2.2.1.3. Caracterización de los discos en verde

Los discos en verde (diámetro = 18,0 mm; espesor = 4-5 mm) se caracterizaron por medidas de densidad en verde (ρ_v) por el método de Arquímedes en Hg (error: $\pm 10\%$), cálculo de la porosidad total (P_v), análisis microestructural y determinación de las propiedades mecánicas.

Para el cálculo de la densidad en verde y de las porosidades totales se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\rho_v = \frac{m_{seca} \rho_{Hg}}{E_{Hg}} \quad (2.5)$$

$$P_v = 100 \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_{pic}} \right) \quad (2.6)$$

donde m_{seca} es el peso de la muestra seca en aire, E_{Hg} es el empuje (que equivale al peso de la muestra sumergida en mercurio) y ρ_{Hg} es la densidad de mercurio a la temperatura de medida. En la ecuación 2.6 la densidad de la mezcla precursora con almidón (ρ_{pic}), previamente determinada en kerosén a 37 °C, utilizando un termostato (Vicking 4100, Argentina) y una balanza analítica (Sartorius BP 221 S, Alemania), resultó igual a $2,4 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$. Dada la similitud de la densidad real de los almidones ($1,5 \text{ g/cm}^3$), se emplearon discos preparados con almidón de papa para determinar la densidad picnométrica de la mezcla, previamente triturados y molidos (con mortero de W de alto impacto) hasta 65 μm . Cabe señalar que para la determinación de la densidad aparente en verde se emplea el método de inmersión en mercurio porque no moja la pieza debido a su alta energía superficial.

El análisis microestructural de los conformados en verde obtenidos se realizó por SEM (Jeol JSM-6460, Japón) en superficie de fractura. La evaluación del comportamiento mecánico se llevó a cabo a partir de la realización de ensayos en compresión diametral empleando una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica INSTRON modelo 8501 (Figura 2.4).



Figura 2.4. Máquina Universal de ensayos mecánicos INSTRON 8501.

La aplicación de la carga se llevó a cabo mediante dos platos de compresión de acero, que se acoplan a un dispositivo que consta de un mecanismo que permite regular el paralelismo. Se utilizó una celda de carga de ± 100 kN INSTRON 2527-103 y el registro de la posición se llevó a cabo mediante el sistema de medición propio de la máquina, con un error asociado menor a $\pm 0,5$ % a fondo de escala. Para todos los ensayos se usaron discos separadores de acero tratado térmicamente (HRC 65) con superficies transversales planas. Entre la probeta y los discos separadores se colocó una capa delgada de grasa de MoS_2 para que se produzca una distribución adecuada de la carga en los puntos de aplicación, reduciendo los efectos de fricción y concentración de esfuerzos en estos puntos. Con el objetivo de distribuir la carga aplicada, se colocó un papel blanco y un papel carbónico (material 'pad') entre el disco y los platos de compresión, que a su vez sirvió para controlar el área de contacto.

Se ensayaron mecánicamente discos de $1,86 \pm 0,09$ cm de diámetro (D) y $0,37 \pm 0,07$ cm de espesor (l). La relación l/D osciló entre 0,2 y 0,3, tendiendo a que durante los ensayos se generaren condiciones de tensión plana y se reduzca la no uniformidad de la distribución axial de carga aplicada. Las superficies planas de los discos fueron acondicionadas por mecanizado manual utilizando papel de SiC de grado abrasivo 600. Cada disco fue inspeccionado visualmente antes de

ser ensayado para determinar la presencia de defectos que pudieran influir en los resultados del ensayo, principalmente en las zonas de contacto con los platos de compresión.

Para cada tipo de muestra se ensayaron entre 3 y 5 discos, en control por posición, estableciendo una velocidad de desplazamiento del actuador constante. Para todos los discos en verde se empleó una velocidad de desplazamiento de 0,6 mm/min. Para seleccionar una adecuada velocidad se debe tener en cuenta que no ocurran procesos dependientes del tiempo como el crecimiento subcrítico de fisuras que se favorecen a velocidades lentas y, por otro lado, permitir un adecuado acomodamiento del tren de carga, sin generar un impacto sobre la probeta. Se consideró adecuada una duración de ensayo de ~ 1 min, aceptando como cotas inferior tiempos no menores a 0,5 min y superior, un par de minutos. Durante el ensayo se llevó a cabo el registro de carga-desplazamiento del actuador, hasta la rotura evidente de los discos.

A partir de las curvas carga (P) vs. desplazamiento (d) se obtuvieron los gráficos esfuerzo (σ) en función de la deformación (ε). El esfuerzo se calculó a partir de la ecuación 2.3 y el valor de deformación específica de la relación 2.7.

$$\varepsilon = \frac{d}{D} \quad (2.7)$$

A partir de estas curvas se llevó a cabo el análisis del comportamiento mecánico del material (elástico, plástico, con ablandamiento, entre otros), así como también, la determinación de varios parámetros mecánicos de interés: a) la resistencia mecánica (σ_F), usando la carga máxima, que en general se considera como condición de fractura; b) la deformación a la fractura (ε_F), considerada como la deformación correspondiente a la tensión máxima; d) el módulo de Young aparente (Ea), determinado como la pendiente de la parte lineal de la curva y e) el límite elástico (σ_Y), definido como la tensión donde la curva se desvía de la linealidad. Además, la relación porcentual entre el límite elástico y la resistencia mecánica (% σ_Y/σ_F) se consideró como indicativa del grado de desviación del comportamiento lineal, causado por algún mecanismo de deformación irreversible como microfisuración, plasticidad global o local, compactación de material, entre otros.

Es importante aclarar que se agrega el término 'aparente' al módulo de Young que se obtiene de la pendiente de la porción lineal de la curva σ vs. ε debido a dos razones. En primer lugar, la tensión obtenida por la ecuación 2.3 y la deformación (ε) calculada por la relación 2.7, corresponden a direcciones del espacio ortogonales x e y . La relación de Poisson relaciona las magnitudes de la deformación en direcciones ortogonales:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta esta ecuación, combinada con la ley de Hooke que define el módulo de Young (verdadero) E :

$$\sigma_x = E\varepsilon_x \quad (2.9)$$

resulta que el módulo de Young aparente (Ea) es el producto entre el módulo de Poisson y E :

$$\sigma_x = -E\nu\varepsilon_y = -Ea\varepsilon_y \quad (2.10)$$

Teniendo en cuenta que durante la compresión diametral el disco es comprimido, la magnitud de ε_y resulta negativa, cancelándose el signo negativo de la relación 2.10.

Por otra parte, la magnitud del desplazamiento del actuador o del cabezal (d) no corresponde a una medida directa realizada sobre el disco e incluye todas las contribuciones a la deformación, independientemente del tipo (reversible ó irreversible) y ubicación, además de la puramente elástica lineal a partir de la cual se define el módulo de Young verdadero (E). Este punto es relevante para el ensayo de compresión diametral debido a la existencia de efectos en la zona de contacto con los platos de compresión (Darvel, 1990; Procopio et al., 2003; Amorós et al., 2008).

Por último, se evaluaron las características de la fractura en los discos ensayados mediante inspección ocular, durante el ensayo mecánico y posterior al mismo.

2.2.2. Resultados y discusión

2.2.2.1. Propiedades de flujo de las suspensiones

En la Figura 2.5a y b se presentan las curvas de viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación a temperatura ambiente para las suspensiones acuosas de la mezcla precursora de cordierita, preparadas con distintos contenidos de sólidos (50, 60 y 70 % en peso) y para la suspensión de la mezcla precursora con 60 % en peso de sólidos y agregado de 25 % en peso de almidón. En la Tabla 2.1 se presentan los valores de viscosidad aparente determinados a 1000 s^{-1} y de viscosidad relativa. El término viscosidad aparente (η_a) se define en el contexto de los fluidos denominados “no newtonianos” (fluidos en los que la viscosidad es función de la velocidad de deformación), por comparación del comportamiento al flujo de este tipo de fluidos con el de uno

fluido newtoniano, pero sólo en un punto singular de la curva de flujo. La viscosidad relativa (η_r) se considera como la relación entre la viscosidad aparente de la suspensión cerámica con almidón y la viscosidad aparente de la suspensión cerámica sin agregado de almidón.

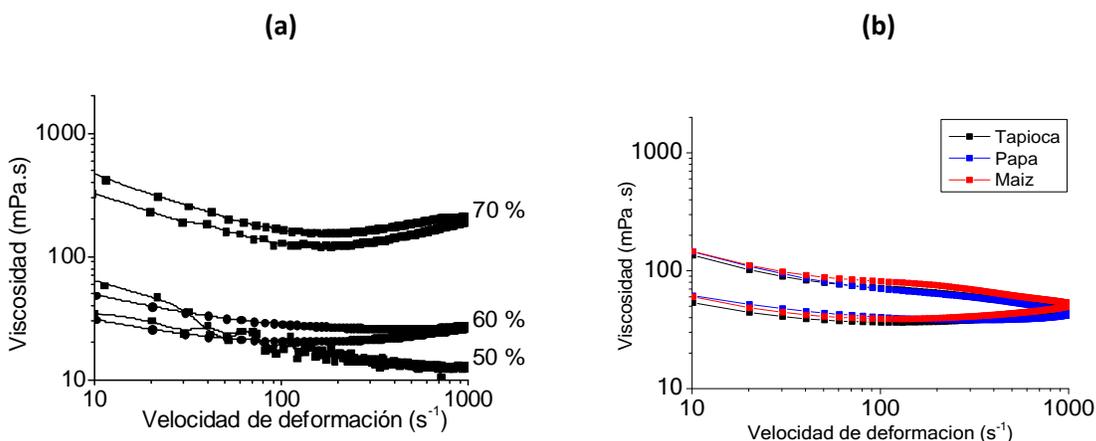


Figura 2.5. Curvas de viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación para suspensiones acuosas de la mezcla precursora con: (a) 50, 60 y 70 % en peso de sólidos, y (b) 60 % en peso y 25 % en peso de almidón de maíz, papa o tapioca.

Tabla 2.1. Viscosidades aparente (η_a) y relativa (η_r) a 1000 s⁻¹ de las suspensiones acuosas de la mezcla precursora (MP) y de la mezcla precursora con almidón.

Suspensiones acuosas	Contenido de sólidos (% en peso)	Contenido de almidón* (% en peso)	η_a (mPa.s)	η_r
MP	50	0	13	-
MP	70	0	210	-
MP	60	0	27	1
MP-Maíz	60	25	52	2,0
MP-Papa	60	25	45	1,7
MP-Tapioca	60	25	49	1,8

*respecto de los sólidos

Las suspensiones cerámicas sin almidón (Figura 2.5a) evidenciaron un cambio progresivo en el comportamiento reológico con el incremento de la carga sólida cerámica. La suspensión con 50 % en peso de sólidos presentó un claro comportamiento pseudoplástico en todo el rango de velocidades de deformación analizado y una muy leve tixotropía. Al incrementar el contenido de sólidos hasta 60 % en peso, la suspensión fue pseudoplástica en casi todo el rango de velocidades de deformación hasta aproximadamente 700 s^{-1} , donde se registró una dilatancia muy pequeña. Por su parte, para el máximo contenido de sólidos (70 % en peso), se observó un comportamiento reológico de fluido complejo, exhibiendo una ligera transición desde un comportamiento pseudoplástico ('shear-thinning') a uno dilatante ('shear-thickening') a una velocidad de deformación de 200 s^{-1} , y en el cual la viscosidad disminuyó mientras se mantuvo el sistema a la más alta velocidad de corte (1000 s^{-1}) durante 60 s. Para las dos últimas concentraciones, y en mayor medida para 70 % en peso de sólidos, se observó un mayor grado de tixotropía que el registrado en la suspensión de menor concentración. El comportamiento tixotrópico es característico de suspensiones de materiales arcillosos, entre otros tipos de materiales. Sumado a esto, es habitual que suceda en suspensiones concentradas con alto o, incluso, bajo contenido de aditivos orgánicos poliméricos, como el polielectrolito empleado en la estabilización del sistema estudiado. Teniendo esto en cuenta, la tixotropía observada, en mayor o menor medida, se puede atribuir al efecto conjunto de las partículas de arcilla en suspensión, al tipo de dispersante empleado (polielectrolito orgánico) y al elevado contenido de sólidos totales. El fenómeno de tixotropía, asociado en particular a las partículas de arcilla, se explica considerando que una vez formado un cierto número de estructuras tridimensionales tipo "castillo de naipes", el efecto de una alta velocidad de corte durante un cierto tiempo es ir destruyendo la estructura formada, a la vez de permitir la reorientación de las partículas para adoptar una configuración más estable, que en general tiende a un nuevo ordenamiento en capas.

Por otra parte, todas las suspensiones presentaron un rango de viscosidades aparentes (Tabla 2.1) que resulta adecuado para el colaje: $\eta_a < 2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Reed, 1995). Sin embargo, la suspensión con el mayor contenido de sólidos fue la que evidenció las viscosidades más altas en todo el rango de velocidades de deformación analizado ($\eta_a = 210 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, a 1000 s^{-1}). Para 50 y 60 % de sólidos, se registraron valores de viscosidad aparente similares entre sí hasta 50 s^{-1} , a partir de la cual la suspensión con 60 % en peso presentó viscosidades más elevadas ($\eta_a = 27 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, a 1000 s^{-1}) llegando a ser el doble de viscosa que la suspensión con 50 % en peso de sólidos ($\eta_a = 13$

mPa.s, a 1000 s^{-1}). Sobre la base de los resultados obtenidos, y considerando la conveniencia de emplear en el procesamiento coloidal suspensiones cerámicas concentradas para tener un contenido máximo de sólidos cerámicos y que posean un comportamiento reológico pseudoplástico con poca dependencia con el tiempo, se seleccionó un contenido de sólidos de 60 % en peso para preparar las suspensiones de la mezcla precursora con almidón.

Cuando el almidón fue añadido a la suspensión cerámica (Figura 2.5b), si bien se observó un comportamiento reológico similar al de la suspensión cerámica (60 % en peso de sólidos), la dependencia con el tiempo resultó mucho mayor, independientemente del tipo de almidón empleado. Este incremento en la tixotropía de las suspensiones se puede asociar, principalmente, a la presencia del almidón que actúa como ligante de las partículas cerámicas en una suspensión concentrada. Adicionalmente, las viscosidades de las suspensiones con almidón fueron más elevadas que la viscosidad de la suspensión de la mezcla precursora (las η_r fueron ~100 % más altas que la suspensión sin almidón, Tabla 2.1). Se observó también que el aumento en la viscosidad de la suspensión cerámica fue mayor para el almidón de maíz, mientras que para los almidones de papa y tapioca las viscosidades relativas de las suspensiones resultaron similares entre sí pero por debajo del primero. Para explicar el aumento en la viscosidad, se debe analizar la incidencia de los siguientes factores, considerando que el contenido de sólidos totales de la suspensión no cambia al adicionar el almidón: (a) la presencia de gránulos de almidón de mayor tamaño que las partículas cerámicas y con un área superficial menor, (b) el aumento del ancho de la distribución de tamaños de las partículas suspendidas, que mejoraría su empaquetamiento, (c) la contribución de los gránulos de almidón en evitar la formación de aglomerados por parte de las partículas cerámicas (el mecanismo de este efecto no está esclarecido, pero podría estar relacionado con una adsorción preferencial de las partículas minerales sobre la superficie de los gránulos de almidón), y (d) la pérdida de agua libre producto de la interacción de las moléculas de agua con los gránulos de almidón, que se suma a la ya existente con las partículas cerámicas, principalmente de arcilla. Los tres primeros factores sustentarían que la viscosidad de la suspensión cerámico-almidón fuese menor que la de la suspensión sin almidón, mientras que el último, sería consistente con un incremento de la viscosidad. Por otro lado, si bien la captura de agua por parte de algunos gránulos disminuye el volumen de agua libre disponible (efecto de exclusión de volumen), y por consiguiente incrementaría la viscosidad, se infiere que este efecto no fue significativo en el comportamiento reológico analizado, ya que estas mediciones se

realizaron a temperatura ambiente, es decir, por debajo de la temperatura requerida para que comience el hinchamiento de los gránulos. Sobre la base de lo mencionado, se desprende que la pérdida de agua libre de la suspensión cerámica (punto d) sería el factor de mayor peso que explicaría la variación registrada de la viscosidad de la suspensión por agregado de almidón.

2.2.2.2. Comportamiento de las suspensiones de almidón en función de la temperatura

Propiedades viscoelásticas de las suspensiones

En la Figura 2.6 se muestran las curvas de los parámetros viscoelásticos G' y G'' en función de la temperatura para las suspensiones acuosas de los almidones de papa, maíz y tapioca, y para las suspensiones acuosas de la mezcla precursora con almidón. En la Tabla 2.2 se presentan los valores de la temperatura de 'onset' de gelatinización ($T_{G'o}$), la temperatura para el valor máximo de G' ($T_{G'max}$), el máximo módulo elástico (G'_{max}) y la tangente de pérdida correspondiente al máximo G' ($\tan \delta_{G'max}$) obtenidos en los sistemas estudiados.

En todas las suspensiones se observó un aumento significativo de G' desde un determinado valor de temperatura, definida como la temperatura de 'onset' de gelatinización $T_{G'o}$, hasta alcanzar un valor máximo (G'_{max}) a una cierta temperatura ($T_{G'max}$), y luego una disminución de G' para temperaturas superiores, debido a la ruptura de la estructura formada durante el calentamiento. Por otro lado, el módulo de pérdida (G'') exhibió un patrón similar al de G' en función de la temperatura, permaneciendo por debajo de este valor en todo el rango de temperaturas analizado, lo cual indica que las suspensiones acuosas de almidón se comportan principalmente como sólidos elásticos. El comportamiento de G' con la temperatura refleja la incidencia de tres factores principales: (a) la remoción de agua libre del medio cuando se origina la liberación de amilosa y el proceso de hinchamiento de los gránulos, (b) al grado de hinchamiento granular relativo al volumen libre del sistema, y el más importante, (c) la formación de una red de gel tridimensional formada por la amilosa liberada de los gránulos con una fuerte interacción entre los gránulos hinchados (Singh et al., 2003). Por otro lado, la ruptura de la estructura del gel se puede atribuir a otros tres factores: (a) la unificación de las regiones cristalinas que existen en el gránulo hinchado, (b) al ablandamiento del granulo hinchado debido al desenrollamiento de las moléculas de amilopectina que existen en los mismos, y (c) a la disminución en la interacción entre los gránulos y la matriz de amilosa que constituye la red (Li y Yeh, 2001).

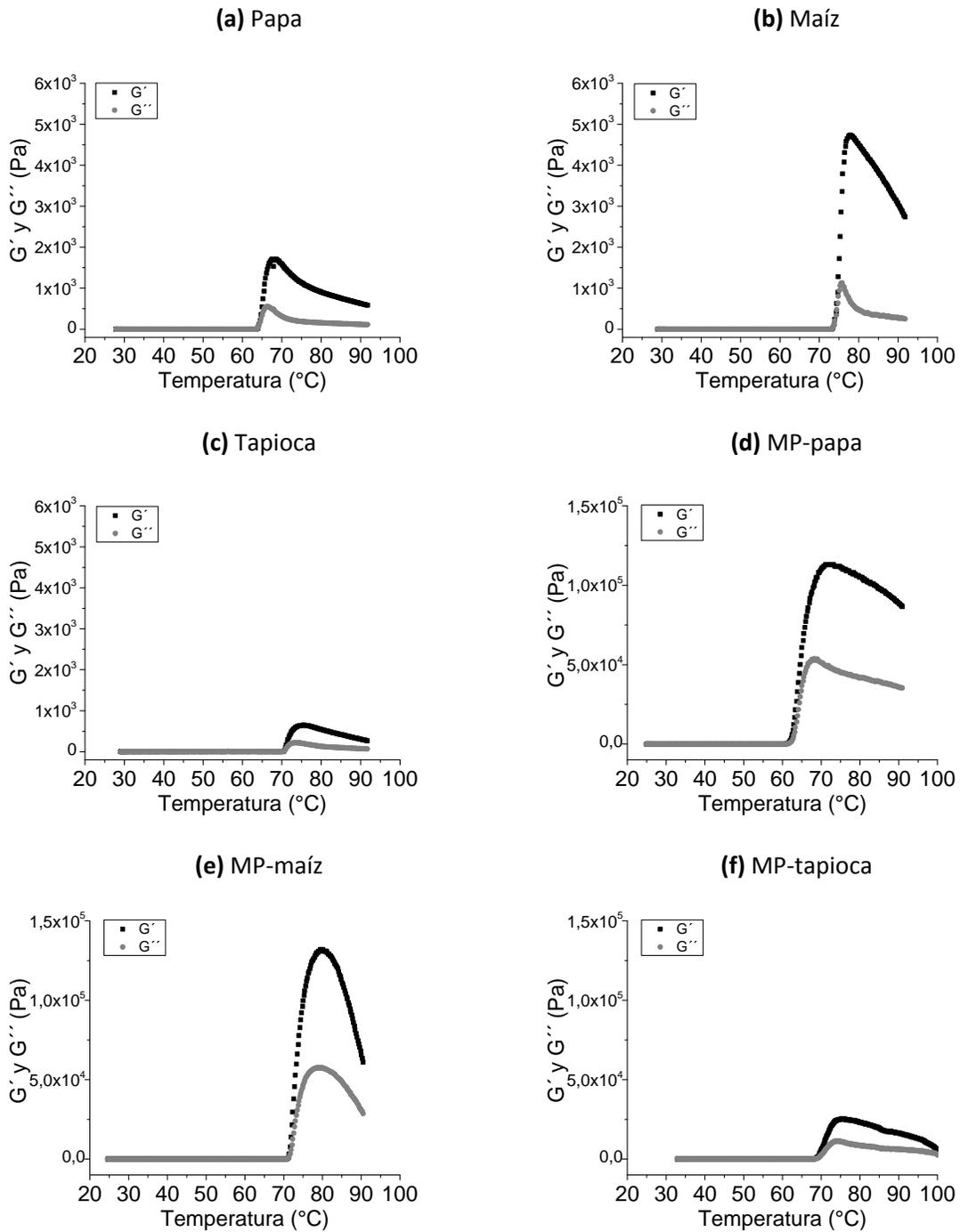


Figura 2.6. Curvas de G' y G'' en función de la temperatura para las suspensiones de almidón y las suspensiones de la mezcla cerámica con almidón.

Tabla 2.2. Propiedades viscoelásticas de las suspensiones de almidón y de las suspensiones de la mezcla precursora con almidón.

Suspensiones	$T_{G'0}$ (°C)	$T_{G'_{max}}$ (°C)	G'_{max} (Pa)	$\tan \delta_{G'_{max}}$
Papa	62	67	1710	0,3
MP-Papa	61	72	115000	0,5
Maíz	72	77	4740	0,2
MP-Maíz	71	80	132000	0,4
Tapioca	68	73	863	0,4
MP-Tapioca	69	75	25200	0,5

Si bien los valores de $T_{G'0}$ obtenidos por reología dinámica (Tabla 2.2) para los almidones de papa y tapioca resultaron muy cercanos a aquéllos obtenidos por DSC (Capítulo 1, Tabla 1.6), 0,5 y 1 °C de diferencia para estos dos almidones, se debe tener en cuenta que los parámetros físicos cuantificados por ambas técnicas son diferentes: por DSC se analiza el comportamiento térmico del sistema, mientras que por reología dinámica se cuantifican propiedades físicas que dependen de la temperatura y de la estructura interna cuando se emplean condiciones experimentales específicas. Para el almidón de maíz, por ejemplo, se registró una $T_{G'0}$ 4 °C por encima de la temperatura de transición determinada por DSC. De este modo, no resulta válida la comparación directa entre los resultados obtenidos por ambas técnicas (Xie et al., 2008), si bien sus resultados, evaluados en forma conjunta, son útiles para explicar el mecanismo de gelatinización.

Se concluye entonces que el comportamiento de G' con la temperatura involucra a los procesos que ocurren durante la gelatinización de los gránulos, como así también la interacción de los gránulos gelatinizados dispersos en el medio con la red tridimensional de amilosa.

De acuerdo con el análisis de los valores obtenidos, se determinaron diferencias entre cada tipo de almidón en relación a los valores de G'_{max} y $\tan \delta_{G'_{max}}$, que determinan las características del gel formado, y a su temperatura de formación ($T_{G'0}$). Una alta temperatura de 'onset' de gelatinización indica una alta resistencia de los gránulos de almidón a hincharse. La suspensión acuosa de almidón de maíz exhibió el valor más alto de $T_{G'0}$ (72 °C) y luego la de tapioca (68 °C), mientras que

el almidón de papa presentó el valor más bajo (62 °C). Los resultados obtenidos son consistentes con el hecho de que, en general, los gránulos de almidón de tubérculo, como es el caso de los almidones de papa, gelatinizan más rápidamente y a una menor temperatura que los almidones de cereales tales como el almidón de maíz. Para los tres almidones, el incremento de G' hasta alcanzar su valor máximo ocurrió en un mismo rango de temperatura ($T_{G'_{max}} - T_{G'o}$) de 5 °C, lo cual indicaría que una vez que se alcanza la $T_{G'o}$, la cinética de formación de gel es similar para los almidones estudiados. En cuanto a los valores de G'_{max} y $\tan \delta_{G'_{max}}$, el almidón de maíz exhibió el mayor G'_{max} y la menor $\tan \delta_{G'_{max}}$, indicando que los gránulos presentan una elevada resistencia a la ruptura y que el gel desarrollado posee una alta rigidez. Contrariamente al almidón de maíz, el almidón de tapioca exhibió el valor más bajo de G'_{max} y la mayor $\tan \delta_{G'_{max}}$. El valor notablemente bajo de G'_{max} es consistente con la ocurrencia de un proceso de gelatinización incompleto, que proporciona el desarrollo de un gel de muy baja rigidez, con mayor capacidad de deformación (mayor aporte de la componente viscosa). Cabe señalar que, debido a que el proceso de gelatinización de los gránulos de almidón es en sí mismo un proceso cinético, los valores obtenidos de los parámetros viscoelásticos por reología oscilatoria resultan significativamente dependientes de la concentración de la suspensión y de las condiciones experimentales del ensayo, en particular, la velocidad de calentamiento.

Por otra parte, la presencia de las partículas cerámicas no modificó significativamente la temperatura de 'onset' de gelatinización (sólo se registró una diferencia de 1 °C en los tres casos, respecto a las suspensiones con almidón solamente), pero implicó un aumento en los valores de $T_{G'_{max}}$ y G'_{max} . Estos resultados se pueden explicar si se asume que el hinchamiento de los gránulos no fue impedido por efectos de exclusión de volumen, con lo cual la formación del gel en presencia de las partículas cerámicas estaría controlada por el almidón. De este modo, en los sistemas con almidón de papa o maíz, la ocurrencia de un avanzado proceso de gelatinización en todos los gránulos conduce a la formación de una estructura tridimensional de gel de almidón altamente desarrollada que incluye a las partículas cerámicas. En el caso del sistema con almidón de tapioca, se considera que la incidencia de las partículas cerámicas en el gel de almidón escasamente desarrollado resultó similar. Sin embargo, si se tiene en cuenta que en los sistemas cerámico-almidón, las moléculas de agua interactúan con las partículas cerámicas, en particular las partículas de arcilla, y en consecuencia hay menos agua disponible en el proceso de gelatinización, las partículas cerámicas podrían actuar como puntos de discontinuidad en la red tridimensional de

gel ocasionando la pérdida de su elasticidad. Esto resulta consistente con los valores de $\tan \delta_{G_{max}}$ obtenidos en las suspensiones cerámico-almidón, los cuales resultaron ligeramente superiores a los obtenidos cuando los geles se formaron a partir de los almidones sin partículas cerámicas. Este resultado también indicaría que el comportamiento viscoelástico de la estructura formada está controlado por la red del gel de almidón.

Hinchamiento de los gránulos de almidón

En las Figuras 2.7 a 2.9 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las suspensiones de los distintos almidones calentadas desde temperatura ambiente hasta 85 °C, pasando por las correspondientes temperaturas de 'onset' de gelatinización ($T_{G'o}$) y las temperaturas para G_{max} ($T_{G'_{max}}$).

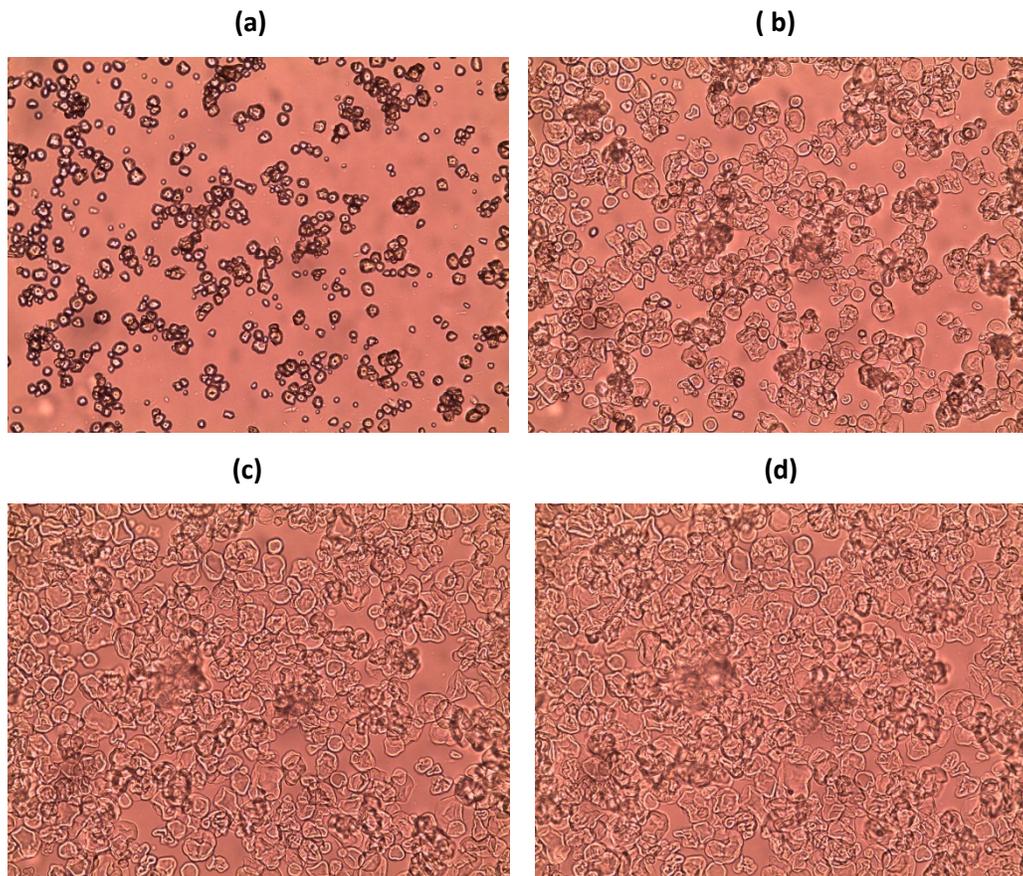


Figura 2.7. Imágenes de microscopía óptica (200×) de suspensiones acuosas de almidón de maíz a: (a) 30 °C, (b) 72 °C ($T_{G'o}$), (c) 80 °C ($T_{G'_{max}}$) y (d) 85 °C.

Las suspensiones de los almidones de maíz y tapioca a 30 °C presentaron gránulos de tamaños y morfologías poliédricas bastante similares entre sí. En el caso particular de los gránulos de almidón de maíz, se aprecia una mayor tendencia a asociarse formando aglomerados. Los gránulos de papa, con tamaños notablemente superiores a los anteriores, presentaron superficies lisas y una morfología oval. En los tres casos, los gránulos presentaron características muy similares a las observadas en los gránulos nativos secos (Capítulo 1, Figura 1.8), lo cual indica que el grado de hinchamiento de los gránulos a esta temperatura es despreciable. Las diferencias observadas en lo que respecta al tamaño y la morfología de los gránulos de los diferentes almidones se atribuyen a su origen botánico, en concordancia con lo observado por SEM.

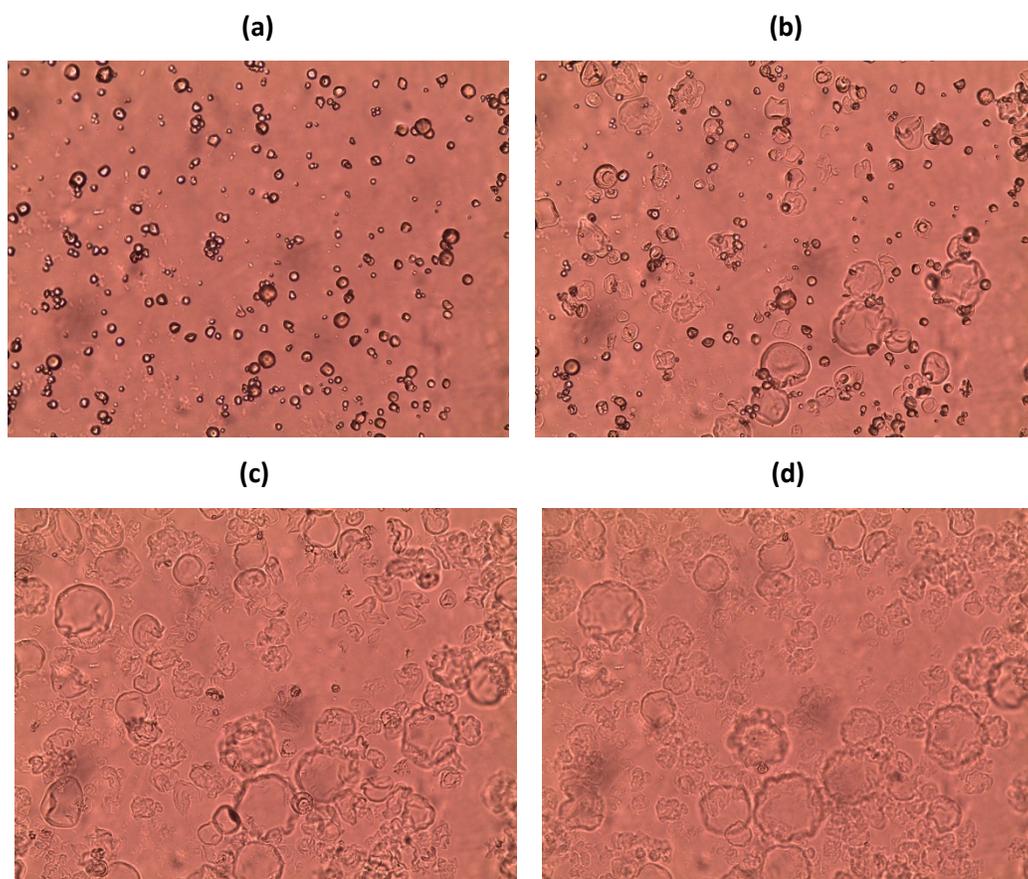


Figura 2.8. Imágenes de microscopía óptica (200×) de suspensiones acuosas de almidón de tapioca a: (a) 30 °C, (b) 68 °C (TG'_0), (c) 75 °C (TG'_{max}) y (d) 85 °C.

A medida que se incrementa la temperatura, se observa que, en mayor o menor medida dependiendo del tipo de almidón, una cierta cantidad de gránulos aumentan su tamaño, se

deforman y fragmentan, lo cual conduce a la pérdida de la integridad granular. Para los tres almidones, al alcanzar la correspondiente $T_{G'o}$, se observa que una fracción de gránulos hincharon en un grado que dependió del tipo de almidón. En particular, en el caso del almidón de papa se observa también la presencia de algunos gránulos deformados. A la TG'_{max} , una gran cantidad de gránulos incrementaron su tamaño, deformaron y fragmentaron, en mayor grado aún cuando la temperatura fue superior (85 °C). Cabe destacar que la intensidad con la que se produjeron los cambios mencionados y la cantidad de gránulos que experimentaron dichos cambios dependió exclusivamente del origen biológico del almidón. Finalmente a temperaturas superiores a los 85 °C, los sistemas están constituidos por una mezcla de gránulos hinchados y fragmentos de los mismos. Entre los almidones estudiados, los gránulos de almidón de papa fueron los que experimentaron un mayor grado de deformación, fragmentación y pérdida de identidad estructural, mientras que en el almidón de tapioca estos procesos ocurrieron en un grado mucho menor.

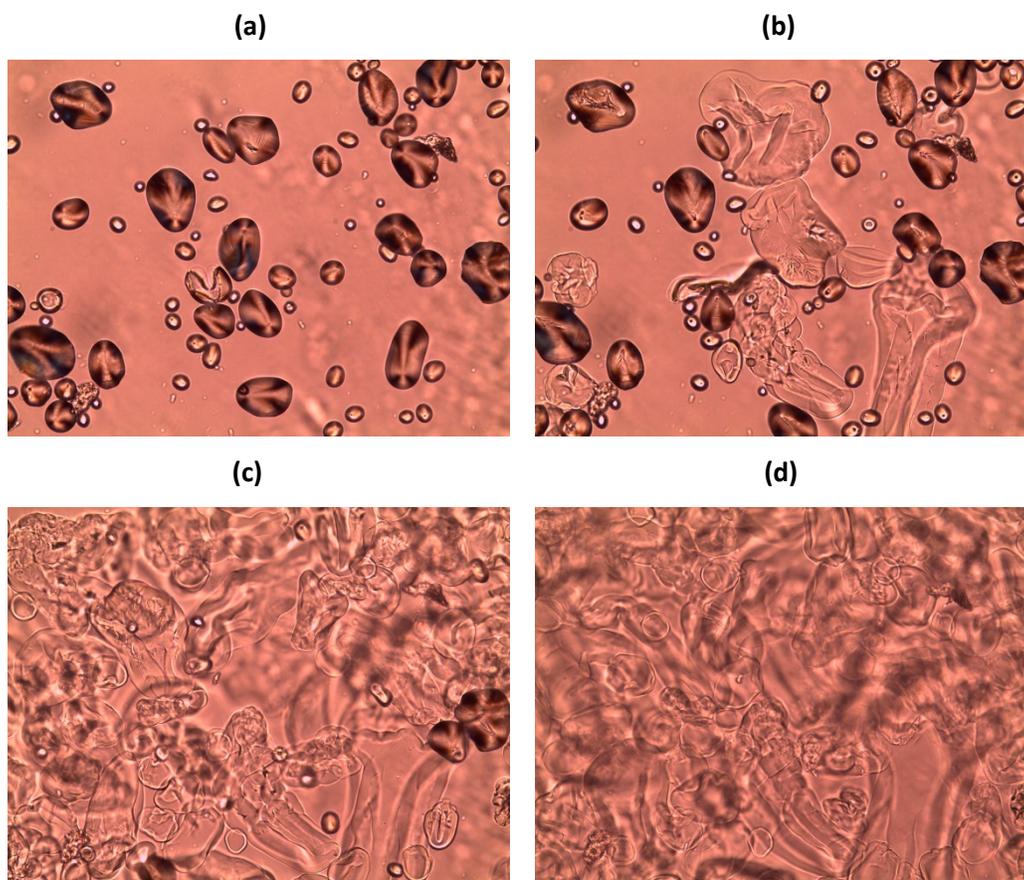


Figura 2.9. Imágenes de microscopía óptica (200×) de suspensiones acuosas de almidón de papa a: (a) 30 °C, (b) 62 °C (TG'_o), (c) 67 °C (TG'_{max}) y (d) 85 °C.

2.2.2.3. Caracterización de los conformados en verde

La mayoría de los discos preparados empleando los almidones de papa y maíz, obtenidos con posterioridad al tratamiento de secado, no presentaron fisuras ni deformaciones en su geometría. Sin embargo, un elevado número de discos conformados con almidón de tapioca presentaron fisuras que se generaron desde el centro del disco, probablemente debido a una contracción volumétrica diferencial, asociada, en parte, a un cierto grado de segregación de gránulos de almidón favorecido por la ocurrencia de un proceso de gelatinización incompleto. En sintonía con este último hecho, en estos discos se determinó una mayor contracción volumétrica por secado como consecuencia de una marcada pérdida de agua por evaporación. En los discos que no presentaron defectos, se determinó un diámetro promedio de $1,86 \pm 0,09$ cm de diámetro y $0,37 \pm 0,07$ cm con lo cual experimentaron una contracción del 7 % en el diámetro. En la Tabla 2.3 se presentan los valores medios y la desviación estándar de la densidad (ρ_v) y porosidad total de los discos en verde conformados con los tres almidones.

Tabla 2.3. Valores de densidad (ρ_v) y porosidad total (P_v) de los discos en verde.

Discos	ρ_v (g/cm ³)	P_v (%)
MP-papa	$1,5 \pm 0,2$	38 ± 6
MP-maíz	$1,6 \pm 0,1$	36 ± 5
MP-tapioca	$1,8 \pm 0,1$	25 ± 3

De acuerdo con los valores obtenidos, los discos conformados con los almidones de papa y maíz presentaron porosidades similares entre sí, mientras que en el caso de los discos conformados con el almidón de tapioca, la porosidad resultó significativamente más baja. El elevado valor de densidad obtenido en los discos conformados con almidón de tapioca podría atribuirse a dos factores: a la pérdida de una cierta cantidad de almidón segregado, como consecuencia del mecanizado de las superficies de los discos, y a la ocurrencia de un bajo grado de hinchamiento y de un proceso de gelatinización incompleto en algunos de los gránulos. De todos

modos, debe tenerse en cuenta que si ocurre pérdida de almidón, la porosidad total del disco calculada a partir de medidas de densidad del disco en verde y densidad picnométrica del polvo (en este caso, de la mezcla precursora con almidón) debería ser algo mayor a la obtenida, ya que el valor de la densidad picnométrica del polvo se incrementaría como consecuencia de la menor cantidad de almidón presente (que es el componente con menor densidad). Se observó entonces que el tipo de almidón empleado incidió significativamente en los valores de porosidad obtenidos para los discos en verde.

En la Figura 2.10 se muestran micrografías de SEM típicas de la superficie de fractura de los discos en verde preparados con los almidones de papa, maíz y tapioca.

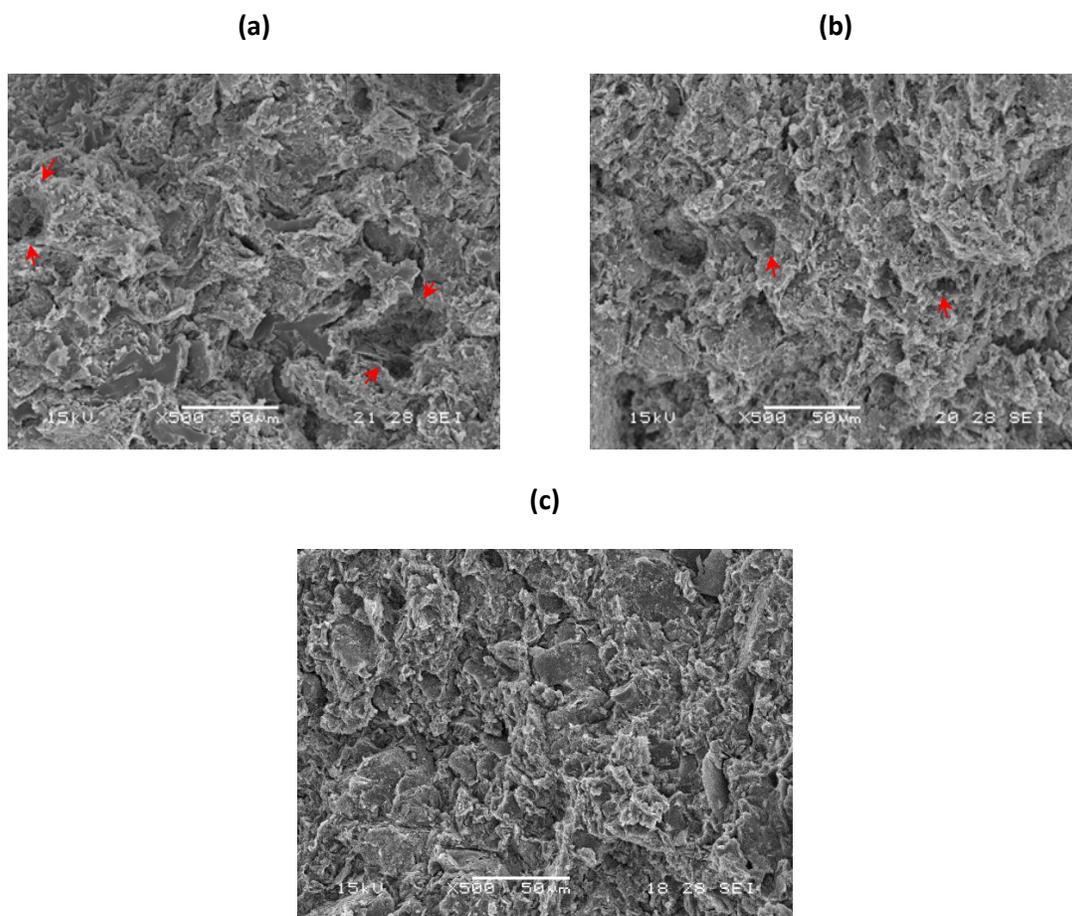


Figura 2.10. Micrografías de SEM típicas de las microestructuras en verde de los discos: (a) MP-papa, (b) MP-maíz, (c) MP-tapioca.

En la micrografía correspondiente al disco preparado con almidón de tapioca, la porosidad no está claramente definida debido a la heterogeneidad microestructural de la matriz, aunque puede apreciarse una superficie de fractura ligeramente más compacta y lisa que en los restantes materiales. En las imágenes correspondientes a las microestructuras de los discos conformados con almidón de papa y maíz, se observan algunas cavidades de morfología inespecífica originadas por el desprendimiento de gránulos de almidón (indicadas con flechas rojas en la Figura 2.10); sin embargo, no se pudo apreciar el desarrollo de cavidades interconectadas. Estas características, junto con el hecho de que no se observaron gránulos con integridad estructural, se pueden asociar a la ocurrencia de un proceso de gelatinización muy avanzado, en la mayoría de los gránulos de almidón de papa y maíz. En el caso de los discos conformados con almidón de tapioca, se considera que la fracción de gránulos de almidón que permaneció en el disco (es decir, los que no segregaron), o una parte de ella, los cuales hincharon y perdieron su integridad, contribuyeron a la consolidación de las partículas cerámicas.

2.2.2.4. Evaluación mecánica de los discos en verde

Las curvas típicas tensión-deformación (σ - ϵ) obtenidas por compresión diametral para los discos en verde consolidados con los distintos almidones se presentan en la Figura 2.11 y los valores de los parámetros mecánicos, sus promedios y respectivas desviaciones estándar, se muestran en la Tabla 2.4.

Las curvas tensión-deformación para los discos en verde preparados a partir de almidones de papa y maíz (Figura 2.11a y 2.11b) comienzan siendo lineales, para luego desviarse de este comportamiento, más pronunciadamente en el caso de maíz, como lo muestra su valor más bajo de la relación σ_V/σ_F . Este comportamiento se puede atribuir a la ocurrencia de un cierto grado de deformación irreversible (aunque no puede descartarse que ocurra un comportamiento de los materiales del tipo elástico no lineal), debido a la contribución de la plasticidad del almidón y de la microfisuración del compacto. Este último mecanismo puede ocurrir predominantemente en la zona de contacto entre el disco y los platos de compresión.

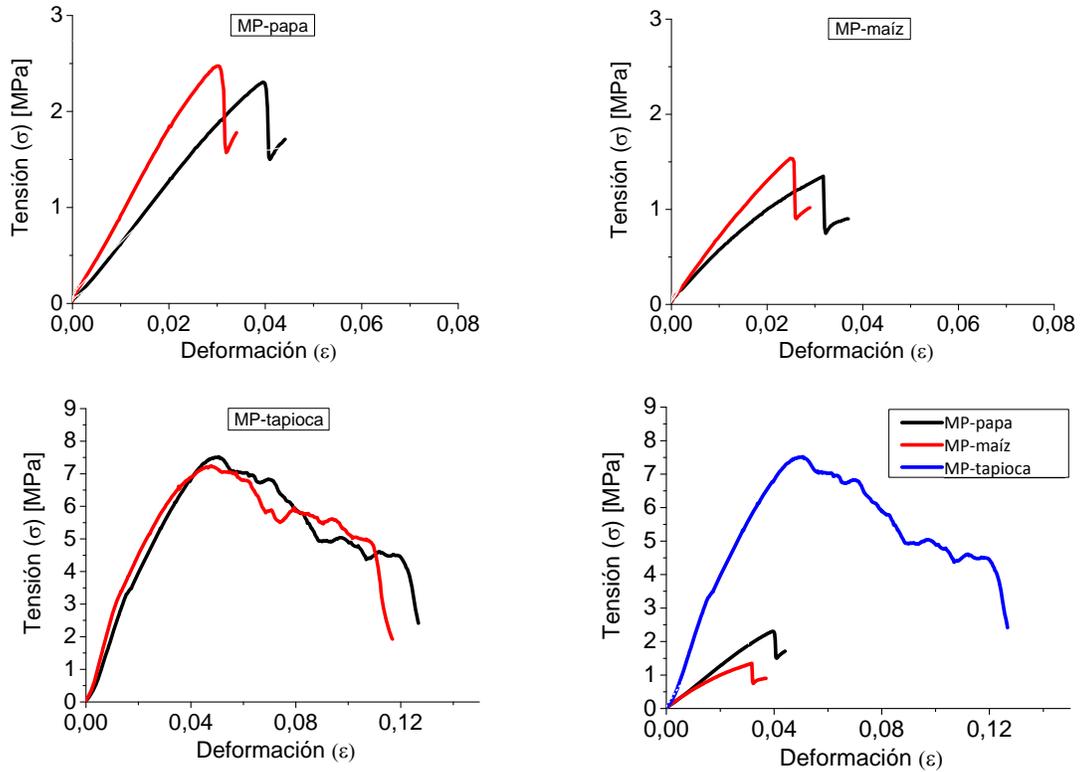


Figura 2.11. Curvas típicas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) para los distintos sistemas: MP-papa, MP-maíz y MP-tapioca.

Tabla 2.4. Valores de los parámetros mecánicos de los discos en verde.

Sistema	E (MPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F	σ_y (MPa)	σ_y/σ_F (%)
MP-papa	72 ± 18	$2,3 \pm 0,2$	$0,039 \pm 0,008$	$1,5 \pm 0,3$	64 ± 7
MP-maíz	57 ± 12	$1,6 \pm 0,4$	$0,029 \pm 0,004$	$0,5 \pm 0,3$	33 ± 19
MP-tapioca	255 ± 30	$7,7 \pm 0,6$	$0,049 \pm 0,001$	$3,1 \pm 0,1$	40 ± 3

Los patrones de fractura típicos observados en los compactos en verde se muestran en la Figura 2.12. Los discos con almidones de papa y de maíz rompieron en forma diametral en todos los casos, que es el tipo de fractura que se espera en esta clase de ensayos mecánicos. Este tipo de rotura se manifiesta en las curvas de tensión-deformación (Figura 2.11) como una caída abrupta en la tensión luego de su valor máximo cuando propaga la fisura diametral.

Los valores de los parámetros mecánicos resultaron bastante cercanos entre los discos que contenían los almidones de papa y maíz, en consistencia con la similitud de los porcentajes de porosidad total de las muestras. Aún así, los discos MP-papa presentaron valores de rigidez, resistencia mecánica y deformación de rotura algo mayores que los que contienen almidón de maíz. Este hecho podría indicar un poder ligante ligeramente mayor del almidón de papa respecto al de maíz, como ha sido observado en trabajos previos (Talou, 2012). La resistencia a la fractura algo menor en los discos MP-maíz podría relacionarse con un mayor grado de microfisuración, que contribuiría al mayor grado de desviación de la linealidad que se registró en estos compactos.

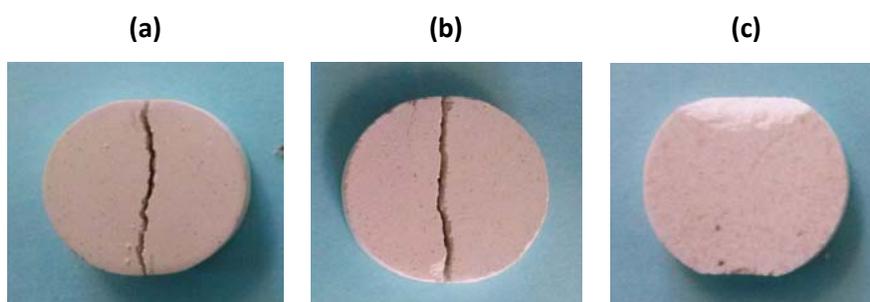


Figura 2.12. Patrones de fractura típicos obtenidos por compresión diametral: (a) MP-papa, (b) MP-maíz y (c) MP-tapioca.

En relación a los discos preparados usando almidón de tapioca, presentaron curvas $\sigma-\varepsilon$ muy diferentes a los discos MP-papa y MC-maíz en cuanto a rangos de tensión y deformación (Figura 2.11), si bien también se observó la desviación de la linealidad en un grado intermedio entre estos tipos de compactos, como pone en evidencia el valor de σ_y/σ_f (Tabla 2.4). Además, el comportamiento posterior a la tensión máxima también fue diferente entre los discos conformados con almidón de mandioca y el resto de los compactos: el tipo de curva más típica presentó una caída paulatina de la carga, en consistencia con la fractura que se observó en los discos con almidón de mandioca (Figura 2.12c), que manifiesta un fuerte deterioro en la zona de contacto entre el disco y los platos de compresión, y ausencia de fractura diametral en la mayor parte de los casos.

Por otra parte, los valores de los parámetros mecánicos de los discos en verde obtenidos usando almidón de tapioca resultan significativamente más elevados (más de tres veces mayores

en el caso de E y σ_f) que los calculados para los otros dos tipos de compactos. Considerando los parámetros mecánicos en sí mismos, de su alta resistencia mecánica podría inferirse un poder ligante muy superior del almidón de tapioca respecto a los de papa y maíz. Una posible explicación podría encontrarse en la menor porosidad determinada para los discos MP-tapioca. Sin embargo, ya se ha discutido el hecho de que los valores de P_v para este tipo de compactos presentan dudas en cuanto a que representen realmente la porosidad total, considerando que han sido subestimados. Aún con porosidades algo menores que los discos MP-papa y MP-maíz, los parámetros mecánicos de los compactos con almidón de tapioca resultan exageradamente elevados, sobre todo teniendo en cuenta conjuntamente los resultados reportados en las secciones anteriores. Tanto el análisis del comportamiento de las suspensiones cerámico-almidón, como el estudio de la evolución del hinchamiento de los gránulos y lo registrado en el propio procesos de conformado, llevan a establecer la existencia de segregación y un proceso de gelatinización incompleta cuando los discos se preparan a partir de suspensiones acuosas con almidón de tapioca. Estas características son incompatibles con el comportamiento mecánico observado en este tipo de discos.

El tipo de rotura típica observada en los discos MP-tapioca está indicando que la distribución de tensiones dista de la que supone la determinación de la resistencia mecánica mediante la compresión diametral (que lleva además a que la fractura sea diametral), lo cual de por sí pone dudas sobre los parámetros mecánicos calculados en este caso. El hecho de estar sobreestimándolos puede explicarse si se tiene en cuenta que la ocurrencia de aplanamiento en la zona de contacto entre el disco y los platos de compresión, que ha sido observado en algunos discos MP-tapioca que no perdieron material de esta región y también se observa en la parte inferior del disco de la Figura 2.12c, tiende a disminuir los esfuerzos generados en el centro de la probeta y a aumentar la pendiente de la curva carga vs. desplazamiento (Fahad, 1996). Como consecuencia, con el uso de la solución de Hertz (ecuación 2.3) para el cálculo de la tensión (y de allí, de la curva tensión-deformación), se sobreestimaría su valor. Además, el aplanamiento contribuiría en mayor grado a la deformación de la probeta, y junto con lo anterior, contribuiría a la sobreestimación del módulo de Young aparente. La fractura típica de los discos preparados a partir de almidón de tapioca es consistente con la existencia de efectos significativos en la zona de contacto como el mencionado, que suele ponerse de manifiesto en materiales de baja resistencia mecánica (Talou., 2012). Debido a que la carga se transmite con una velocidad finita, la zona

cercana a los puntos de contacto con el tren de carga es la primera en comenzar a sufrir los efectos de la tensión generada y, en el caso de tener una baja resistencia mecánica, se microfisura con facilidad, lo cual puede conducir al aplanamiento de esta región.

En base a lo expuesto y teniendo en cuenta los resultados de las propiedades mecánicas analizados conjuntamente con el resto de la información discutida en este capítulo, se puede inferir que el almidón de papa, en los sistemas cerámicos estudiados y en las condiciones experimentales utilizadas, se desempeña como un ligante algo mejor que el de maíz. Por otro lado, el almidón de tapioca estudiado no presenta hasta el momento un comportamiento suficientemente satisfactorio para su uso en el conformado de compactos en verde precursores de cuerpos porosos de cordierita.

CAPITULO 3

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS

3.1. Introducción

3.1.1. Materiales cerámicos porosos de cordierita

En el procesamiento de materiales cerámicos, mediante la utilización de los distintos métodos de conformado, se obtiene un compacto en verde constituido por una red sólida de partículas y poros interconectados. Cuando se somete al compacto a una elevada temperatura, por debajo de la temperatura de fusión del sólido, se provoca un aumento en el transporte de masa a nivel atómico, formando uniones sólidas entre partículas y generando una estructura consolidada. Este proceso recibe el nombre de “sinterización” y es una de las etapas clave en el procesamiento convencional de piezas cerámicas. La fuerza impulsora para la sinterización es la disminución de la energía libre superficial por eliminación de interfaces sólido-vapor y formación de nuevas interfaces sólido-sólido, de menor energía. Esta disminución de energía se puede lograr con la densificación (disminución del volumen total de poro) o por cambios geométricos en la interfaz grano-poro, procesos que en muchos casos ocurren en simultáneo (Exner y Müller, 2009).

El proceso de sinterización puede involucrar: a) la eliminación de poros con cambios en la forma y el tamaño de los poros remanentes, b) la contracción volumétrica acompañada por crecimiento de grano y formación de enlaces fuertes entre las partículas y c) la modificación de las fases presentes por transformación de fases o reacción entre componentes (reacción-sinterización). Algunos de los mecanismos más comunes por los cuales puede ocurrir el sinterizado de un material cerámico son: a) sinterizado en estado sólido, y b) sinterizado en presencia de fase líquida. El primer mecanismo ocurre cuando la temperatura de sinterización es inferior al punto de fusión de cualquiera de las fases que forman el cuerpo en verde (Kingery et al., 1960; German, 1996), e incluye: a) la formación y crecimiento de cuellos de unión entre partículas, b) el crecimiento de granos y c) el reordenamiento, disminución de cantidad de poros, y finalmente, el cierre de los poros, que se sitúan en los bordes de grano, hasta que desaparecen por el crecimiento de los mismos. En el sinterizado en presencia de fase líquida, que puede ser o no reactiva (Exner y Müller, 2009), se favorece la transferencia de masa, incrementando la velocidad de densificación. Durante este tipo de sinterización puede ocurrir: a) el reacomodamiento de las partículas, tendiendo a un mejor empaquetamiento, favorecido por la desintegración de las

partículas en fragmentos provocada por la penetración del líquido en los bordes de grano por presión capilar, y el posterior empaquetamiento de esos fragmentos, b) la disolución del sólido y su reprecipitación, que es la etapa esencial del proceso en presencia de un líquido reactivo, y c) la recristalización y crecimiento de grano por difusión en estado sólido.

En el caso de los materiales cerámicos de cordierita, la sinterización en estado sólido es un proceso difícil, debido a su estructura compleja y a su constitución química, y el sinterizado en presencia de fase líquida sólo ocurre en un rango de temperatura muy estrecho. En la actualidad, se emplean varios métodos alternativos a la sinterización en estado sólido de cordierita como el sol-gel, las síntesis por combustión y mecanoquímica, y la co-precipitación. Otro método comúnmente usado es la obtención de cordierita por reacción-sinterización usando materias primas naturales como caolín, talco y alguna fuente de Al_2O_3 (alúmina calcinada, bohemita, entre otros), si bien presenta como inconvenientes el nivel de impurezas que pueden formar fases de bajo punto de fusión y el tamaño de partículas, que suele ser grueso, disminuyendo la reactividad. La temperatura requerida para la formación de cordierita en estado sólido es cercana a los 1400 °C, pudiendo ser más baja dependiendo del nivel de impurezas de las materias primas.

En la preparación de un material poroso, debe considerarse la evolución de los poros durante el sinterizado, lo cual depende, entre otros factores, de su tamaño. En general, la densificación de un material disminuye al incrementar el tamaño de poro y una elevada cantidad de poros de tamaño mayor que los granos retrasa el crecimiento de grano durante la sinterización (Kingery et al., 1960; Slamovich y Lange, 1992). En muchos materiales, es necesario un tamaño de poro inferior a la mitad del tamaño de grano para preservar la densificación (German, 1996), de manera que poros de tamaño grande resultan muy difíciles de remover. Estrictamente, cuando la distancia entre poros grandes es un múltiplo del tamaño de grano, la contracción requiere que ocurra difusión a largo alcance para condensar uniformemente las vacancias en los bordes de grano. Como esto es impedido cinéticamente, es prácticamente imposible la contracción de los poros. De esta manera, se considera que la eliminación de grandes poros por sinterización resulta impracticable, aún disminuyendo el número de coordinación por aumento del crecimiento de grano (Pan et al., 2009).

En base a lo expuesto, y considerando que poros grandes inmersos en una matriz de poros finos no contribuyen en sí mismos a la densificación (German, 1996), resulta razonable asumir que

la densificación de cuerpos procesados con almidón se debe a la disminución de la porosidad intergranular de la matriz cerámica.

3.1.2. Caracterización de materiales porosos para aislación térmica

Para que un material cerámico sea usado como aislante térmico debe tener baja conductividad térmica y capacidad calorífica, lo cual se puede lograr introduciendo poros. Sin embargo, en la medida que se favorece la capacidad del material para aislar el calor, también se empobrecen sus propiedades mecánicas. Además, debe tenerse en cuenta que tanto en su uso como aislante, como en muchas otras aplicaciones, los materiales cerámicos están sometidos a gradientes térmicos que originan tensiones residuales y degradan su resistencia mecánica (García et al., 2001; Nait-Ali et al., 2006). Si se desea utilizar los materiales porosos como materiales aislantes a alta temperatura, deben comprenderse los factores que controlan los parámetros mecánicos y las propiedades térmicas en las condiciones de uso.

La elevada fracción volumétrica de poros, aislados o interconectados, que caracteriza a los materiales cerámicos porosos, compromete la resistencia mecánica de la estructura. La influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de este tipo de materiales ha sido extensamente descrita en la literatura, principalmente en términos del módulo elástico y la resistencia a la flexión, y en menor medida se presentan datos en compresión, en todos los casos a temperatura ambiente. En diversas publicaciones se ha observado un empobrecimiento de las propiedades mecánicas cuando aumenta la porosidad.

3.1.2.1. Determinación experimental de las propiedades térmicas

La conductividad térmica y capacidad calorífica de un cerámico es una función de la temperatura, del tamaño de grano y, en mayor medida, de la porosidad. La transferencia de calor en medios porosos generalmente ocurre por tres posibles mecanismos: conducción, convección y radiación. En muchos casos, los dos últimos mecanismos pueden ser despreciados, dependiendo de las características del sólido y el rango de temperaturas. La conducción del calor en materiales cerámicos, que no poseen especies móviles, ocurre fundamentalmente por vibraciones de la red cristalina denominadas “fonones” (Barea, 2004; Barea et al., 2006).

Para la utilización de materiales cerámicos porosos en condiciones donde se necesita una buena aislación térmica trabajando a altas temperaturas, resulta indispensable la predicción de

sus propiedades térmicas efectivas. Es por ello que parámetros como la difusividad térmica (α) y la conductividad térmica (k) en función de la temperatura resultan esenciales para evaluar luego las prestaciones del material. Las magnitudes mencionadas se pueden relacionar mediante la siguiente ecuación:

$$k = \alpha C_p \rho \quad (3.1)$$

donde C_p es el calor específico y ρ la densidad de la muestra.

Los materiales porosos pueden ser considerados como materiales compuestos de dos fases, donde los poros contribuyen con una conductividad térmica casi nula. Como resulta evidente de los diferentes mecanismos de transferencia de calor, la efectividad para transmitirlo tendría que depender del tamaño de los poros. Para un rango de tamaño medio de poros entre 1-100 μm , se ha reportado que la conductividad térmica a temperatura ambiente no depende de este parámetro (Živcová et al., 2009). Sin embargo, se ha registrado una dependencia del valor de k con el tamaño de poro, en particular a alta temperatura, cuando el aporte de radiación se vuelve significativo (Barea et al., 2005), así como la transferencia de calor por convección.

Dependiendo del material y rango de difusividad o conductividad térmica a analizar, existen varios métodos para la medición de estas propiedades, los que miden directamente la difusividad, como el del *pulso láser*, y aquéllos que miden directamente la conductividad, como el método del *hilo caliente*, entre otros. En ellos el gradiente de temperatura en la muestra varía con el tiempo. El método del pulso láser, estandarizado en la norma ASTM 1461-92, tiene varias ventajas sobre otros como rapidez en determinación (menos de 1 h para cada temperatura), amplio intervalo de temperaturas de medida (20-2000 °C) y de difusividades térmicas (0,001 cm^2/s a 1 cm^2/s), y tamaños de probetas pequeños y simples. Las mismas pueden ser cilíndricas (alrededor de 10 mm de diámetro) o de sección cuadrada (8 mm x 8 mm), con espesores entre 1 y 3 mm, y caras planoparalelas.

En la técnica de pulso láser, la muestra es calentada a través de una de sus caras de forma homogénea haciendo incidir un pulso láser; el calor absorbido en la superficie se conduce a través de la muestra y se produce un incremento de temperatura en la cara opuesta, el cual se registra en función del tiempo mediante un detector de infrarrojos, situado en la línea de transmisión de calor. La conductividad térmica se obtiene por cálculo a partir de medidas de difusividad térmica (García et al., 2001; Barea et al., 2005) utilizando la ecuación (3.1).

El método de pulso láser resulta especialmente adecuado para materiales densos y opacos, siendo más limitado para materiales transparentes a la radiación infrarroja o que tengan poros de tamaño tal que permitan a la radiación láser penetrar en la muestra. Se ha intentado resolver este inconveniente asumiendo una cierta penetración de la radiación y corrigiendo numéricamente las ecuaciones de conducción de calor o bien, como ha sido reportado por García y colaboradores (García et al., 2002), evaluando la difusividad térmica de una estructura tipo *'sandwich'* (Cu-cerámico-Cu) y usando el modelo de tres capas. Sumado a esto, en muestras altamente porosas, puede cometerse un error significativo en la medida del espesor de la muestra debido a la rugosidad superficial asociada a la porosidad. Este problema puede ser superado corrigiendo el espesor medido por el tamaño de poro (García et al., 2002; Barea et al., 2006).

3.2. Parte experimental

En este capítulo, se presentan, en una primera parte, los resultados obtenidos a partir de los estudios llevados a cabo sobre la obtención y caracterización microestructural de los materiales porosos desarrollados, y en una segunda parte, los resultados concernientes a la evaluación del comportamiento mecánico a temperatura ambiente y a alta temperatura, y de la conductividad térmica en función de la temperatura, de los materiales porosos basados en cordierita con vistas a su uso como aislantes térmicos.

La primera parte, incluye los estudios realizados sobre: a) la evolución de las fases y las microestructuras desarrolladas a distintas temperaturas de tratamiento, b) el estudio del tratamiento de sinterización, previa selección de la temperatura y c) el análisis de las microestructuras porosas desarrolladas, a partir de los cuales se establecieron las condiciones experimentales finales para la obtención de los materiales porosos basados en cordierita.

La segunda parte, está compuesta por los ensayos mecánicos y los realizados para la determinación de la difusividad térmica, ambos a temperatura ambiente y a alta temperatura, y por el análisis de las propiedades mecánicas y la conductividad térmica obtenidas, en relación a las microestructuras porosas desarrolladas.

3.2.1. Materiales y métodos

3.2.1.1. Evolución de las fases y las microestructuras porosas en función de la temperatura

En primer lugar, se estudió la evolución de fases en función de la temperatura de tratamiento. Para ello, los discos en verde conformados con los tres almidones se trataron a 1275, 1300 y 1330 °C, durante 4 h, en un horno eléctrico de cámara con elementos calefactores de MoSi₂ (Carbolite RHF 17/6S, Reino Unido). Las temperaturas y tiempo de tratamiento se seleccionaron considerando las condiciones habitualmente empleadas para la sinterización de materiales de cordierita, y resultados previamente obtenidos (Pucheu, 2009), de modo de alcanzar un buen grado de densificación en la matriz cerámica. El ciclo de calentamiento/enfriamiento empleado contempla una primera etapa destinada a la remoción de los aditivos orgánicos por calcinación, consistente en el calentamiento a 1 °C/min hasta 650 °C y permanencia de 2 h. A ésta continúa una segunda etapa durante la cual ocurre la reacción y sinterización de las materias primas cerámicas de partida, y en la que emplea una velocidad de 3 °C/min hasta la temperatura final de tratamiento y permanencia de 4 h. Finalmente, el sistema se enfría a 5 °C/min hasta temperatura ambiente. En las condiciones experimentales para el tratamiento de calcinación, establecidas en un estudio previo (Talou, 2012), se logra la eliminación completa tanto del almidón como del dispersante orgánico presentes en las muestras en verde. Las fases formadas a cada temperatura de tratamiento se determinaron mediante análisis por DRX (equipo PANalytical X'Pert PRO, Reino Unido), usando radiación de CuK α a 40 mA, 40 KV, y 1 °2 θ /min. Para la identificación de las fases se empleó la base de datos PDF-2 del año 1998 y el programa de análisis PCPDF-Win.

Los discos sinterizados (diámetro = 16-18 mm; espesor = 3-5 mm) obtenidos a las distintas temperaturas, 1275, 1300 y 1330 °C, se caracterizaron por medidas de densidad aparente (ρ_s), (propiedad que tiene en cuenta la porosidad abierta y cerrada) y de porosidad abierta (P_o) por el método de Arquímedes en agua, y cálculo de las porosidades total (P_s) y cerrada (P_c). Para la determinación de la densidad aparente y la porosidad abierta, los discos se hirvieron durante 30 min y se mantuvieron sumergidos durante 1 h antes de realizar las mediciones de los pesos correspondientes: la masa de la muestra seca (m_{seca}), la masa de la muestra saturada de agua y sumergida (m_{sum}) y la masa de la muestra saturada y eliminada el agua superficial (m_{sat}). A partir de estas medidas y de la densidad del agua a la temperatura de medida, y aplicando las siguientes fórmulas, se obtienen los correspondientes valores:

$$\rho_s = \left(\frac{m_{seca}}{m_{sat} - m_{seca}} \right) \rho_{agua} \quad (3.2)$$

La porosidad total se obtiene a partir de la medida de densidad aparente y de la densidad picnométrica del polvo tratado (ρ_{pic}), de acuerdo a la siguiente relación:

$$\% P_s = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_{pic}} \right) \quad (3.3)$$

La densidad picnométrica del polvo tratado se determinó por el método de Arquímedes utilizando kerosén a 37 °C como fluido, un termostato (Vicking 4100, Argentina) y una balanza analítica (Sartorius BP 221 S, Alemania). Luego, la porosidad cerrada (P_c) se obtiene de la diferencia entre los valores de las porosidades total y abierta. Los porcentajes de contracción lineal y volumétrica se calcularon a partir de medidas geométricas de las piezas en verde y sinterizadas utilizando un calibre.

La caracterización microestructural de los materiales porosos desarrollados en función de la temperatura se realizó por microscopia electrónica de barrido (Jeol JSM 6460, Japón) sobre las superficies de fractura de las muestras con 'etching térmico'. El tratamiento de 'etching térmico' se llevó a cabo a 50 °C por debajo de la correspondiente temperatura de tratamiento durante 30 min, empleando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min. A partir del análisis por SEM de las microestructuras en función de la temperatura se evaluó cualitativamente el grado de sinterización obtenido.

Finalmente, las distribuciones de tamaños de las interconexiones (ventanas) entre cavidades ('pore throat size distribution') y de poros intersticiales entre los granos de la matriz del material parcialmente sinterizado se obtuvieron mediante la técnica de porosimetría de intrusión de Hg (AutoPore IV 9500, Micromeritics, USA). Para ello se empleó una tensión superficial de mercurio de 0,485 N/m y un ángulo de mojado de 130°. Esta técnica permite la caracterización de la porosidad de los materiales mediante la determinación del volumen de mercurio forzado a penetrar en los poros en función de la presión aplicada. El hecho de que el mercurio no moja la superficie de los materiales cerámicos (es decir no penetra en los poros por flujo capilar), determina que deba aplicarse presión para introducirlo en los poros. La presión aplicada está relacionada con el tamaño de los poros en los cuales el mercurio puede penetrar, de acuerdo a la ecuación de Washburn:

$$\Delta P = - \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (3.4)$$

donde ΔP es la presión aplicada (la diferencia entre la presión del líquido y la presión del gas), γ es la tensión superficial del mercurio a la temperatura del ensayo, θ el ángulo de contacto entre el mercurio y las paredes del capilar o poro, y r el radio equivalente del poro cilíndrico que se llena con mercurio. Así, cuanto menor es el diámetro del poro, mayor es la presión necesaria para introducir el mercurio.

3.2.1.2. Caracterización mecánica y térmica de los materiales porosos

Los discos sinterizados a 1330 °C se evaluaron mecánicamente en compresión diametral a temperatura ambiente, 1000 y 1100 °C, empleando una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica INSTRON modelo 8501. Para la ejecución de los ensayos, así como también para la adquisición y el análisis de datos, se utilizó la misma metodología que la empleada en los ensayos mecánicos de los discos en verde (punto 2.2.1.3., Capítulo 2). La velocidad de los ensayos, establecida con los mismos criterios considerados para los discos en verde fue de 0,2 mm/min. En los ensayos a temperatura ambiente, se utilizó grasa de MoS₂ para reducir los efectos de fricción y concentración de esfuerzos en los puntos de aplicación de la carga.

En el caso de los ensayos a alta temperatura, los platos de compresión se reemplazaron por barras cerámicas de mullita/alúmina de 60 mm de diámetro. Además, se empleó un horno eléctrico (elementos calefactores de MoSi₂; SFL, Reino Unido), con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura de ensayo (1000 y 1100 °C). Al igual que a temperatura ambiente, los ensayos se llevaron a cabo en control por desplazamiento, a una velocidad de 0,7 mm/min, para cuya selección se consideraron los mismos criterios usados en los ensayos a temperatura ambiente.

Se ensayaron discos de diámetro (D) de $1,70 \pm 0,10$ cm y espesor (l) de $0,34 \pm 0,07$ cm. La relación l/D osciló entre 0,2 y 0,3, tendiendo a lograr que durante los ensayos se generen condiciones de tensión plana y se reduzca la no uniformidad de la distribución axial de carga aplicada.

La difusividad térmica (α) de los discos porosos de cordierita fue determinada por el método de pulso láser (LFA 1000, Linseis, Alemania) con una precisión del 5 %. Los ensayos se llevaron a cabo en aire hasta 400 °C, empleando probetas de 1×1 cm² y entre 2,5 y 3 mm de espesor (obtenidas por corte a partir de discos). Las superficies de las probetas se recubrieron con una capa de grafito coloidal de 10 μ m de espesor para mejorar la absorción de la energía del haz láser y la emisión de

calor. La señal ΔT vs. t para cada corrida (2-3 mediciones por valor de temperatura) fue introducida en los modelos incorporados en el software del equipo para calcular la difusividad térmica en función de la temperatura. A partir de los valores de α se calculó la conductividad térmica a cada temperatura empleando la ecuación (3.1). Los valores de la capacidad calorífica (C_p) de la cordierita en función de la temperatura se tomaron de la literatura (García et.al, 2002):

$$C_p[J/gK] = 0,7327 + 1,946 \times 10^{-3} \times T - 4,261 \times 10^{-6} \times T^2 + 5,889 \times 10^{-9} \times T^3 - 3,459 \times 10^{-12} \times T^4 \quad (3.5)$$

3.2.2. Resultados y discusión

3.2.2.1. Análisis de fases y de las microestructuras porosas en función de la temperatura

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras en polvo obtenidas a partir de discos en verde tratados a 1275, 1300 y 1330 °C, durante 4 h.

A 1275°C, se determinó cordierita (File 01-080-2316), que presentó los picos más intensos y estrechos, y protoenstatita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ ortorrómbico, File 01-076-1806), como fases principales, junto a α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, File 01-082-1399) y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, File 01-074-2419), como fases secundarias. Cuando se elevó la temperatura hasta 1300 °C, creció la intensidad de los picos de cordierita y protoenstatita, y disminuyeron significativamente las intensidades relativas de los picos asignados a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mullita. Por último, a 1330 °C los picos correspondientes a la fase cordierita resultaron más intensos y agudos que en el polvo tratado a 1300 °C, desaparecieron los picos asignados a protoenstatita y disminuyeron las intensidades de los picos correspondientes a las fases mullita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cabe destacar que en todos los difractogramas se registró una banda de muy baja intensidad entre 20-30 °2 θ , que creció en intensidad al aumentar la temperatura, la cual se asoció a la presencia de fase vítrea proveniente de las impurezas presentes en las materias primas, y generada durante los tratamientos térmicos.

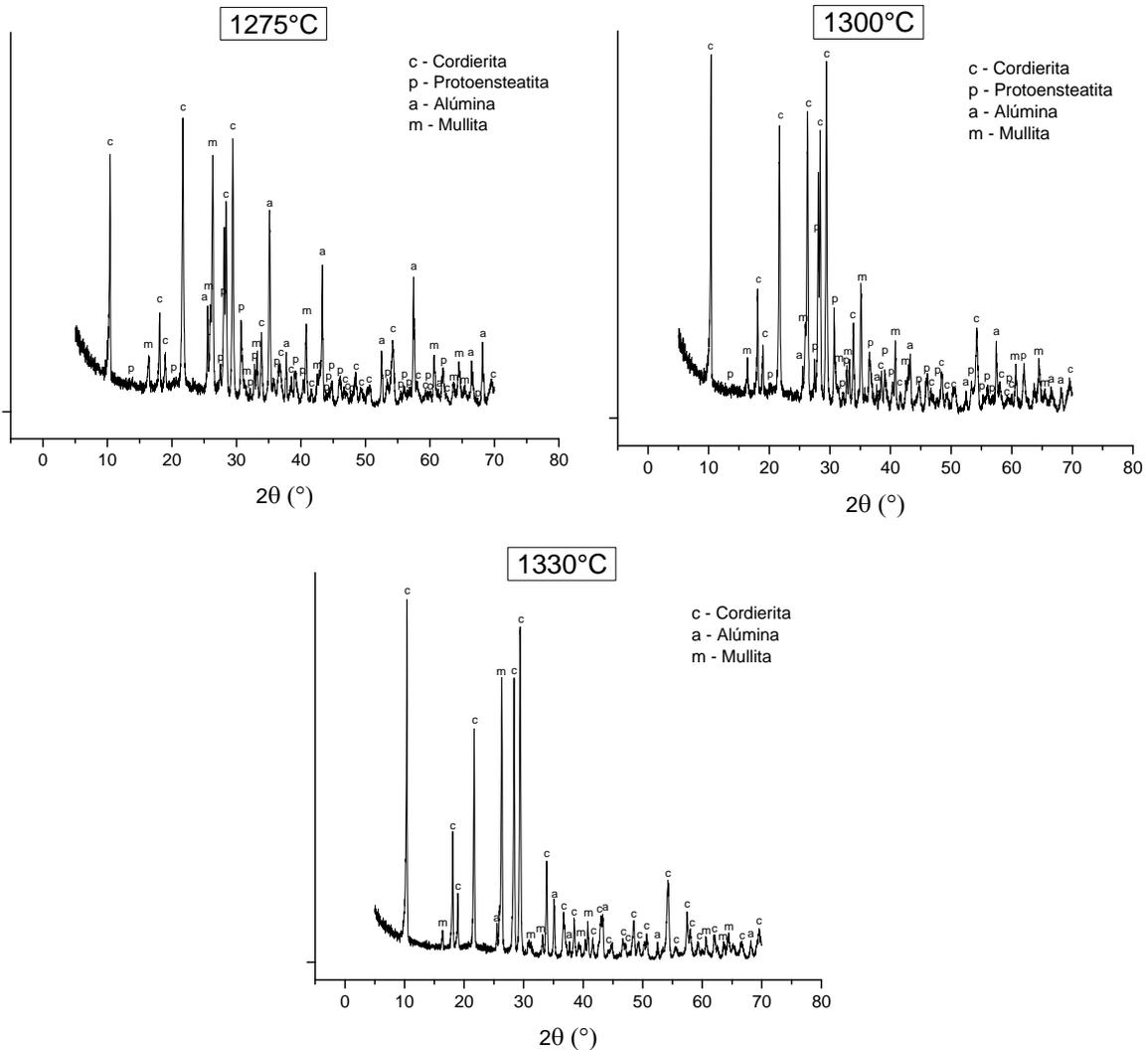


Figura 3.1. Diagramas de DRX de muestras tratadas a 1275, 1300 y 1330 °C, 4 h.

Sobre la base de estos resultados, y teniendo en cuenta lo reportado en la literatura para sistemas similares al estudiado (De Aza y De los Monteros, 1972), se propuso que la formación de cordierita ocurrió, en primer lugar, por reacción en estado sólido entre las fases mullita proveniente del caolín, protoenstatita derivada del talco y sílice proveniente de la descomposición del caolín y del talco. Luego, a partir de granos de protoenstatita sin reaccionar, cordierita y sílice, se produjo la formación de fase líquida en el sistema a una temperatura inferior a la del eutéctico (1355 °C), debido a la presencia de impurezas que forman fases de bajo punto de fusión, para luego reaccionar con la mullita y/o la alúmina al incrementarse la temperatura, generando el crecimiento de la fase cordierita.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de densidad aparente (ρ_s) y porosidad abierta (P_a) alcanzados en los discos tratados a 1275, 1300 y 1330 °C, durante 4 h.

Tabla 3.1. Densidad aparente y porosidad abierta (P_a) de los discos tratados térmicamente.

Temperatura (°C)	Sistema	ρ_s (g/cm ³)	P_a (%)
1275	MP-papa	1,3±0,1	55±1
	MP-maíz	1,5±0,2	46±7
	MP-tapioca	1,6±0,1	45±5
1300	MP-papa	1,3±0,1	54±5
	MP-maíz	1,6±0,1	43±5
	MP-tapioca	1,6±0,1	44±1
1330	MP-papa	1,4±0,1	49±4
	MP-maíz	1,5±0,1	42±3
	MP-tapioca	1,6±0,1	39±2

De acuerdo a los valores obtenidos, la porosidad abierta de los discos conformados con los tres almidones disminuyó ligeramente con el aumento de la temperatura de tratamiento. La disminución de la porosidad fue más notoria cuando se incrementó la temperatura a 1330 °C. Si bien a cada temperatura, la incidencia del tipo de almidón en los valores de porosidad abierta fue leve, los materiales obtenidos a partir de la consolidación con almidón de papa, tratados a las tres temperaturas, fueron los que se ubicaron en el extremo superior de porosidad. Sobre la base de estos resultados, y teniendo en cuenta los valores de porosidad en verde, así como también el valor el estimado a partir de considerar que todo el almidón fue eliminado por calcinación (~57 %), se infiere que a la menor temperatura de tratamiento (1275 °C), la densificación de los materiales resultó despreciable en los materiales conformados con almidón de papa. Sin embargo, en los materiales conformados con almidón de maíz y tapioca, los valores de porosidad indican la ocurrencia de un cierto grado de densificación durante el tratamiento térmico a 1275 °C.

Los materiales tratados a 1300 °C no mostraron un cambio muy significativo en el grado de densificación, mientras que a 1330 °C, se registró una marcada disminución de la porosidad, que

dependió también del tipo de almidón empleado en el conformado. El material conformado con almidón de papa tratado a la máxima temperatura fue el que alcanzó la porosidad abierta más elevada, mientras que a partir del uso del almidón de tapioca, se desarrollaron cuerpos que presentaron la menor porosidad.

A partir de los resultados obtenidos, se asume que la temperatura de tratamiento y el tipo de almidón empleado en el conformado de los discos fueron los factores que determinaron la evolución de la porosidad en los materiales finales.

En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan imágenes de SEM en superficie de fractura, características de las microestructuras desarrolladas a 1275, 1300 y 1330 °C, 4 h. En la Figura 3.5. se muestran imágenes típicas de la matriz cerámica a las distintas temperaturas de tratamiento.

En primer lugar, de acuerdo a las imágenes de SEM, las microestructuras desarrolladas a las tres temperaturas presentaron una elevada porosidad asociada a grandes cavidades, originadas principalmente por la remoción del almidón, y a poros en la matriz de tamaño significativamente menor. Las cavidades presentaron cierta tortuosidad y su tamaño dependió del tipo de almidón empleado en la consolidación. Además, se aprecia en la mayoría de las cavidades, la formación de canales (ventanas) que las conectan. Este tipo de microestructura es característica de materiales porosos desarrollados por consolidación directa con almidón cuando se emplea un contenido de almidón alto como el usado en este trabajo (Pabst et al., 2011).

Las microestructuras desarrolladas a 1275 °C fueron las que resultaron más porosas, en acuerdo con los valores de P_o (Tabla 3.1) determinados para estos materiales. La porosidad se asoció a cavidades de morfología inespecífica y considerable tortuosidad, cuyos tamaños se corresponden con los de los gránulos originales y los de aquéllos que han sufrido hinchamiento, y en las cuales se observa la formación de ventanas con tamaños menores a 20 μm . Además, se observa que la matriz cerámica desarrollada en los tres sistemas tratados a 1275 °C (Figura 3.5), se compone por partículas cuyos tamaños y características morfológicas indicarían que a esta temperatura el grado de sinterización (formación de cuellos sólidos) fue muy bajo.

A 1300 °C, las microestructuras resultaron muy similares a las desarrolladas a 1275 °C, observándose en este caso una porosidad algo menor. Los tamaños de las cavidades también dependieron del tipo de almidón empleado en la consolidación del material en verde, resultando muy similares a los alcanzados a menor temperatura. No se aprecia un cambio significativo en los tamaños de las ventanas respecto del observado a 1275 °C. Por otro lado, se observa una disminución de la

porosidad de la matriz, la cual alcanzó una mayor cohesión y presentó granos, principalmente, con morfología equiaxial.

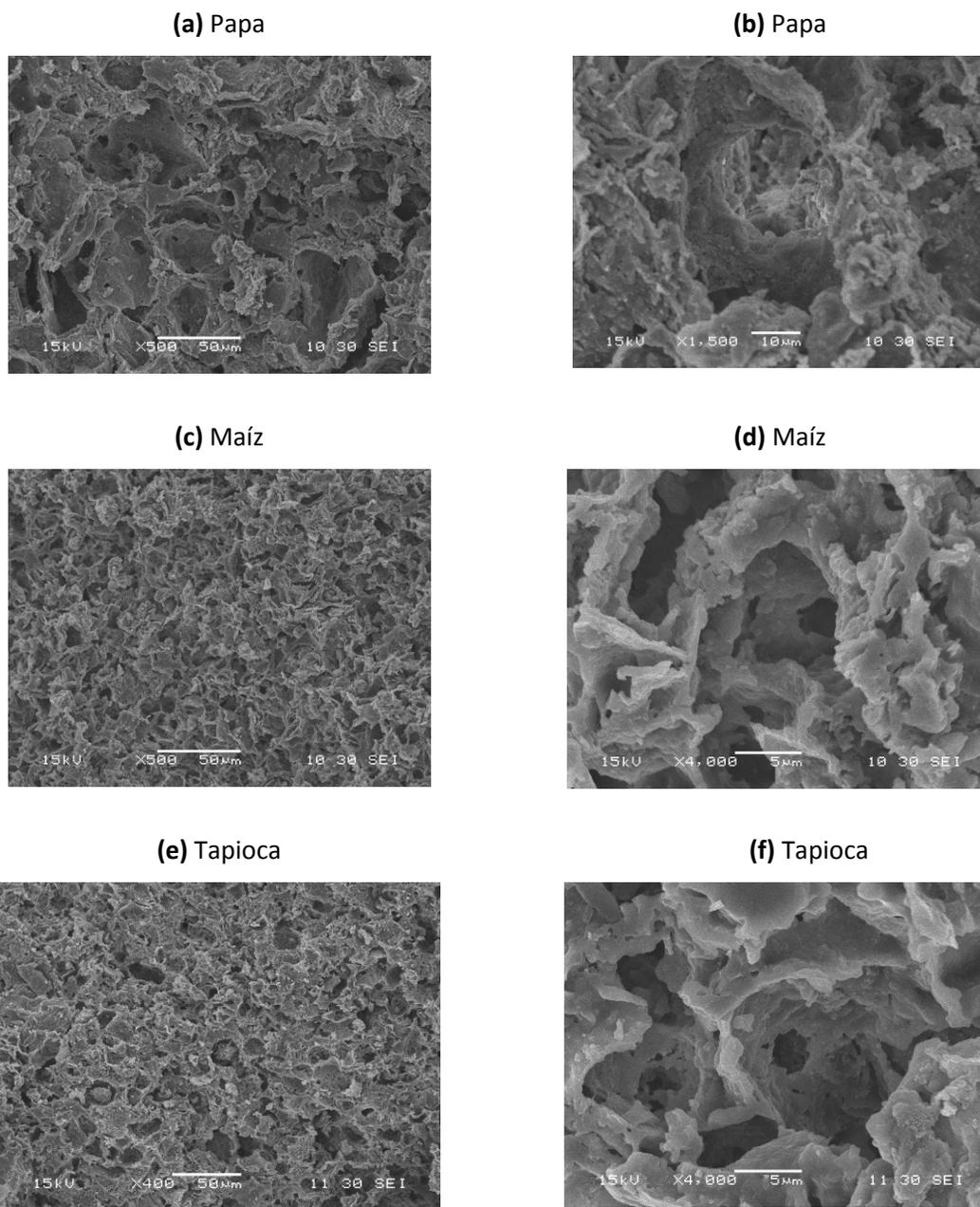


Figura 3.2. Imágenes de SEM de la superficie de fractura (a, c y e) y de una cavidad (b, d y f) de discos conformados con almidón de papa, maíz y tapioca, tratados a 1275 °C.

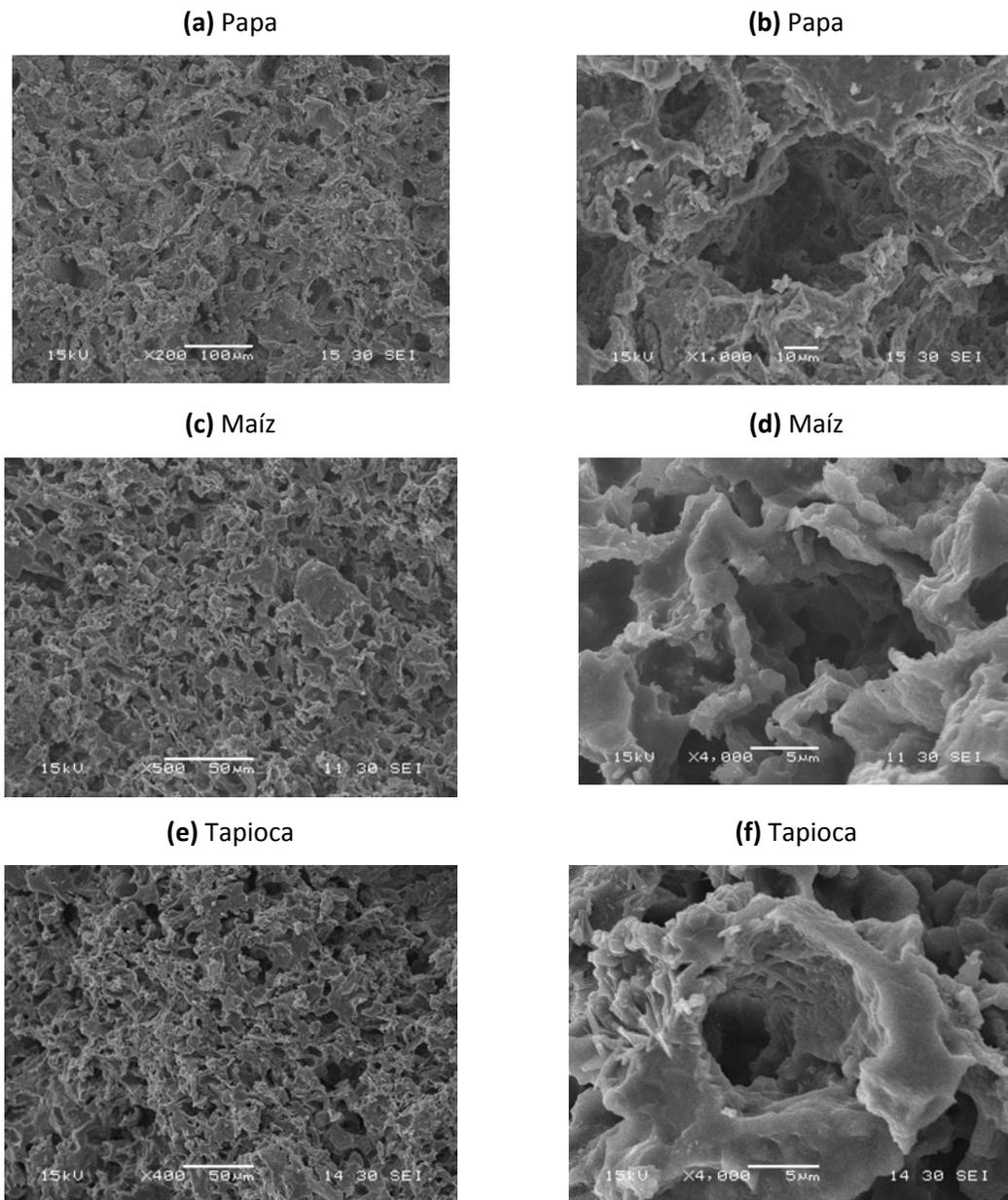


Figura 3.3. Imágenes de SEM de la superficie de fractura (a, c y e) y de una cavidad (b, d y f) de discos conformados con almidón de papa, maíz y tapioca, tratados a 1300 °C.

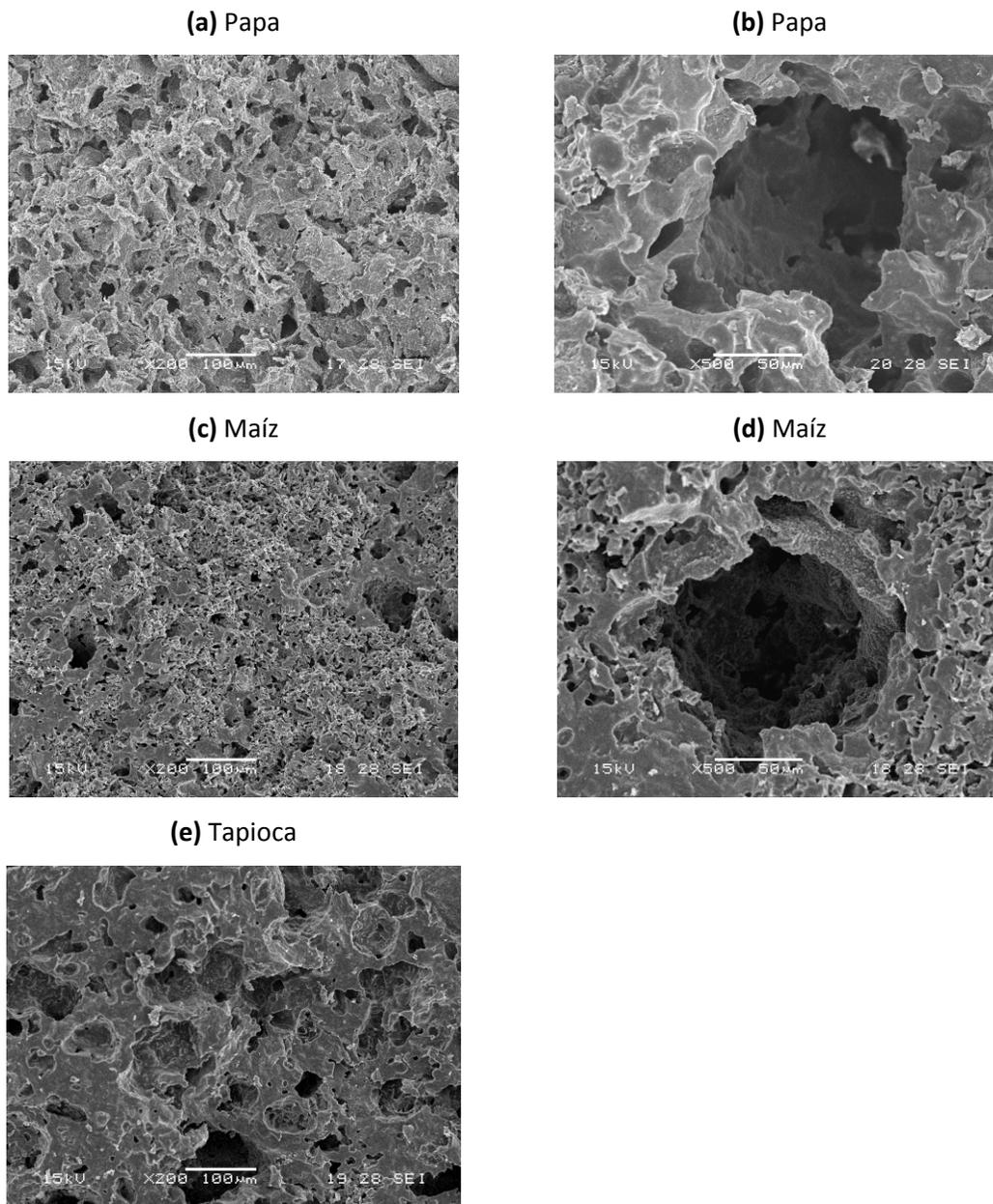


Figura 3.4. Imágenes de SEM de la superficie de fractura (a, c y e) y de una cavidad (b y d) de discos conformados con almidón de papa, maíz y tapioca, tratados a 1330 °C.

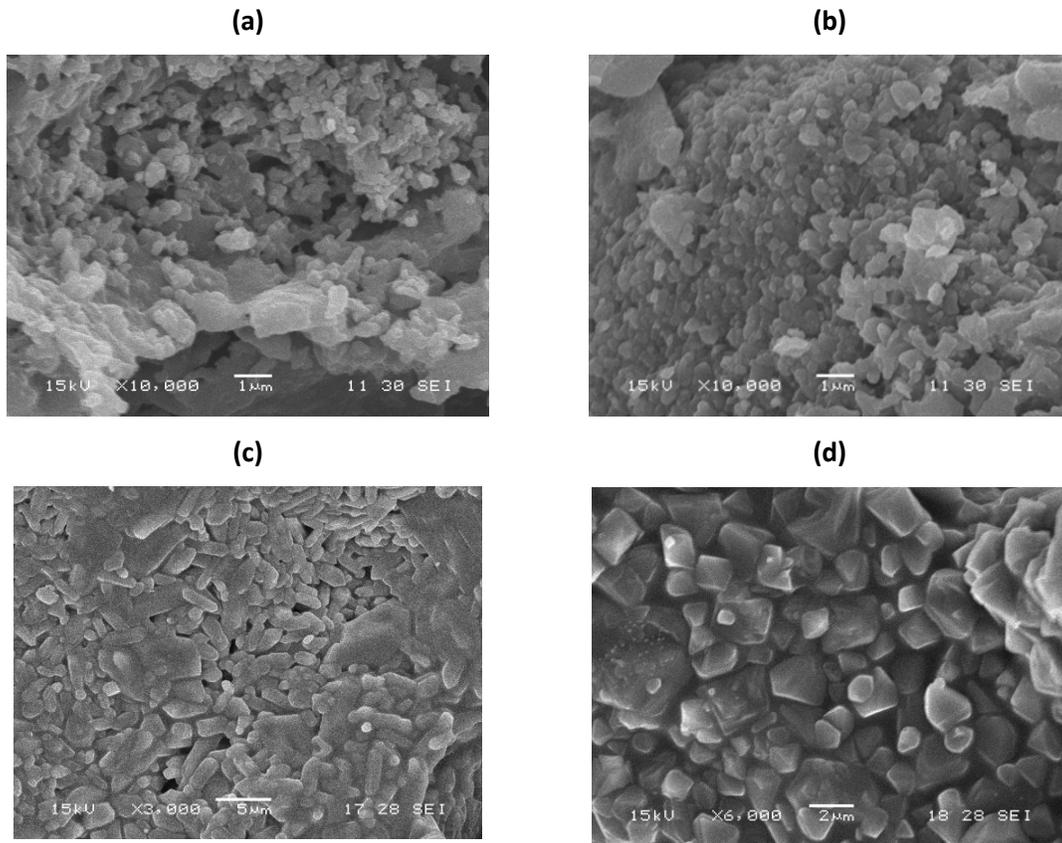


Figura 3.5. Matriz cerámica típica desarrollada en materiales tratados a 1275 °C (a), 1300 °C (b) y 1330 °C (c y d), 4 h.

Finalmente a la máxima temperatura de tratamiento, las microestructuras presentaron una porosidad ligeramente inferior y características similares a la desarrollada en los materiales tratados a las restantes temperaturas. Sin embargo, se aprecia un cambio notable en lo que respecta a las características microestructurales de la matriz cerámica. Se aprecia una disminución significativa de la porosidad intersticial, que se atribuye a un cierto avance del proceso de sinterización de la matriz, y el desarrollo de granos equiaxiales y elongados con tamaños $< 5 \mu\text{m}$.

A partir de la identificación por análisis cualitativo por difracción de rayos X de las fases generadas luego de los tratamientos de calcinación (eliminación del almidón y los aditivos de procesamiento) y sinterizado de los compactos obtenidos a distintas temperaturas (1275, 1300 y 1330°C, 4 h), y considerando que el grado de densificación de la matriz cerámica aumentó con la temperatura de tratamiento, se seleccionó 1330°C como la temperatura adecuada para desarrollar los materiales porosos de cordierita.

Teniendo en cuenta la evolución de fases determinada producto de la reacción química y del origen y tipo de las materias primas empleadas, se propone que la densificación de la matriz cerámica a 1330 °C ocurrió por un mecanismo favorecido por la presencia de fases basadas en silicatos de bajos punto de fusión, que facilitan el transporte de materia aumentando la velocidad de densificación. Por otro lado, considerando las características de la porosidad desarrollada (poros grandes originados por la remoción del almidón y poros intersticiales remanentes de menor tamaño) y la teoría clásica de sinterizado, se asume que la densificación del material ocurrió principalmente en la matriz cerámica.

3.2.2.2. Caracterización microestructural de los materiales porosos de cordierita

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de porosidad total y cerrada junto a los valores de porosidad abierta, ya presentados (Tabla 3.1).

Tabla 3.2. Porosidad total (P_s), abierta (P_a) y cerrada (P_c) de los discos sinterizados.

Sistemas	P_a (%)	P_s (%)	P_c (%)
MPCZ-papa	49±4	53±4	4±1
MPCZ-maíz	42±3	49±3	7±1
MPCZ-tapioca	39±2	45±2	6±1

El orden relativo de las porosidades totales resultó equivalente al de los valores de porosidad abierta. Los materiales desarrollados presentaron una cantidad similar de poros cerrados en una proporción significativamente menor que la de los poros abiertos, en acuerdo con las características de la porosidad que se genera con este tipo de método de consolidación. Se infiere además, que los valores de porosidad total obtenidos no se corresponden directamente con el contenido en volumen de almidón adicionado, debido al grado de hinchamiento que experimentan los gránulos durante el proceso de consolidación, que está restringido por efectos estéricos (efecto de exclusión de volumen).

En la Figura 3.6 se presentan los resultados obtenidos de los análisis de porosimetría de intrusión de mercurio de los materiales sinterizados. A partir de las porosimetrías de intrusión de Hg se determinaron los tamaños de las interconexiones entre cavidades. Los rangos de tamaños determinados en todos los materiales resultaron muy inferiores a los tamaños de las cavidades

observadas por SEM, tal como era esperable en base a las características de los poros desarrollados: grandes cavidades interconectadas por canales de poros de tamaño mucho menor. Este resultado se atribuye al denominado efecto de “cuellos de botella”, que se produce cuando el mercurio accede a una cavidad grande a través de un conducto estrecho.

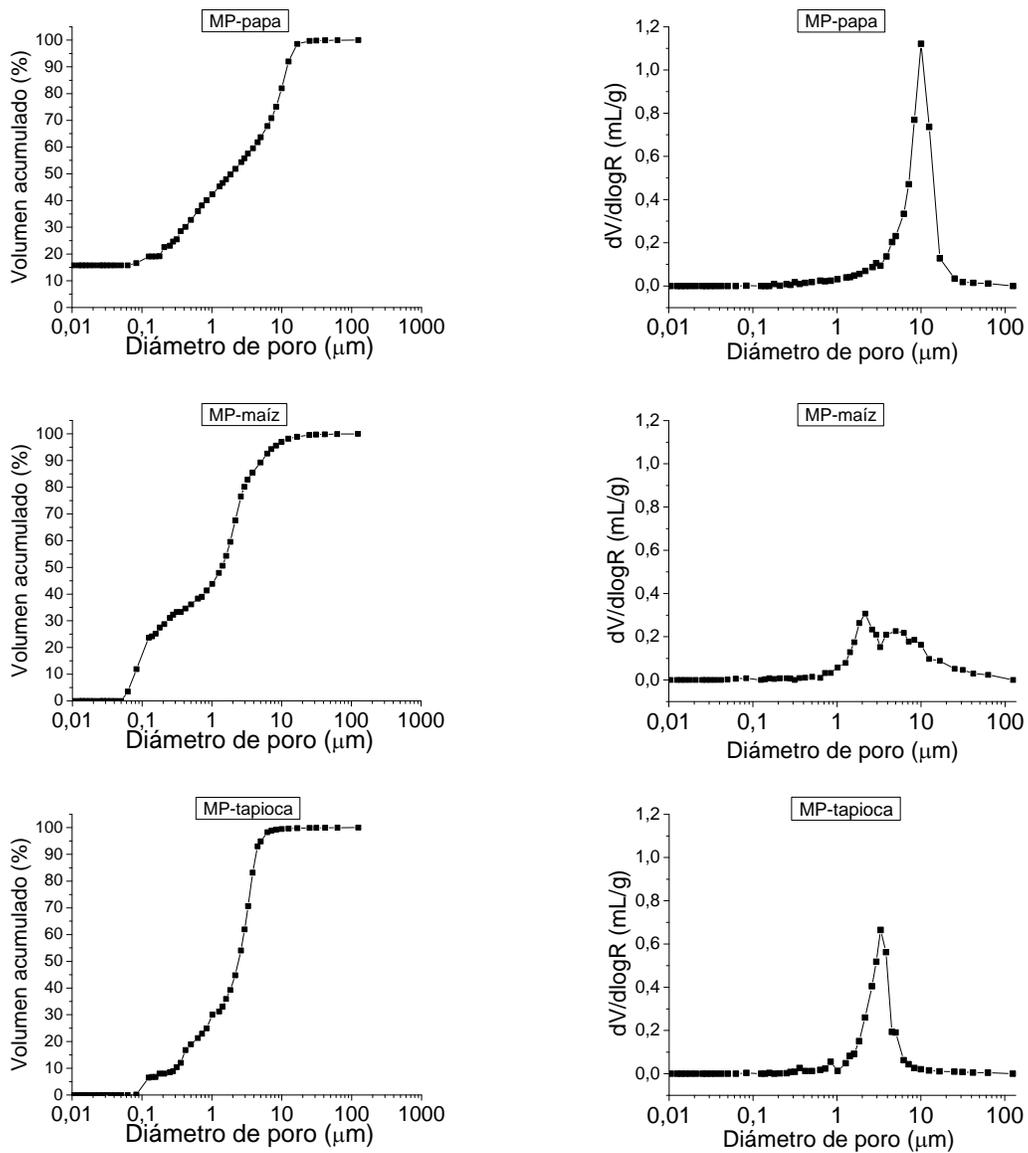


Figura 3.6. Distribuciones de tamaños de poros de los materiales sinterizados preparados a partir de los distintos sistemas estudiados.

Los materiales porosos obtenidos por tratamiento a 1330 °C durante 4 h exhibieron una distribución bimodal de tamaños de poros debido a que en estos materiales la densificación de la matriz fue parcial. Es decir, hay dos poblaciones de poros diferentes, una distribución que corresponde a los tamaños de las interconexiones entre cavidades (ventanas), y otra, que se relaciona con los tamaños de los poros intersticiales abiertos, mucho más pequeños. Para la primera distribución, se determinó una dependencia con el tipo de almidón obteniéndose los siguientes rangos de tamaño: 2-20 μm para el material preparado con almidón de papa, y 1-10 μm , para el material obtenido con almidón de tapioca. Para el material preparado a partir del sistema MP-maíz, se determinó un tamaño mínimo de ventana de 1 μm . Sin embargo, las características de la curva de distribución de tamaños de poros para diámetros mayores a 3 μm impidieron la determinación precisa del límite superior del rango de diámetro de ventana. Por su parte, los tamaños de los poros de la matriz resultaron iguales en todos los materiales, menores a 0,5 μm . Resultados reportados por otros autores para materiales obtenidos por el método de consolidación con almidón (Pabst et al., 2011) indican que los tamaños de ambas poblaciones de poros no dependieron del tipo de almidón empleado.

3.2.2.3. Evaluación mecánica de los materiales porosos

Curvas típicas de tensión-deformación a temperatura ambiente (RT) obtenidas en ensayos de compresión diametral para los discos sinterizados de cordierita, consolidados con los distintos almidones, se presentan en la Figura 3.7. Los valores de los parámetros mecánicos, sus promedios y respectivas desviaciones estándar se reportan en la Tabla 3.2.

Las curvas de tensión-deformación de los discos sinterizados presentaron una primera región de deformación elástica lineal, para luego desviarse de la linealidad, tal como fue evidenciado en los valores relativamente bajos de σ_Y/σ_F . El grado de no-linealidad fue elevado para los sistemas en que se utilizó almidón de maíz y de papa durante el conformado. Los mecanismos que llevan a esta desviación son los mismos que pueden ocurrir en los compactos en verde, a excepción de aquellos aportados por el ligante orgánico, como la plasticidad. La microfisuración, que se favorece con la presencia de una mayor cantidad de poros, podría explicar el apartamiento temprano de la linealidad de los discos preparados con el sistema MP-papa y MP-maíz.

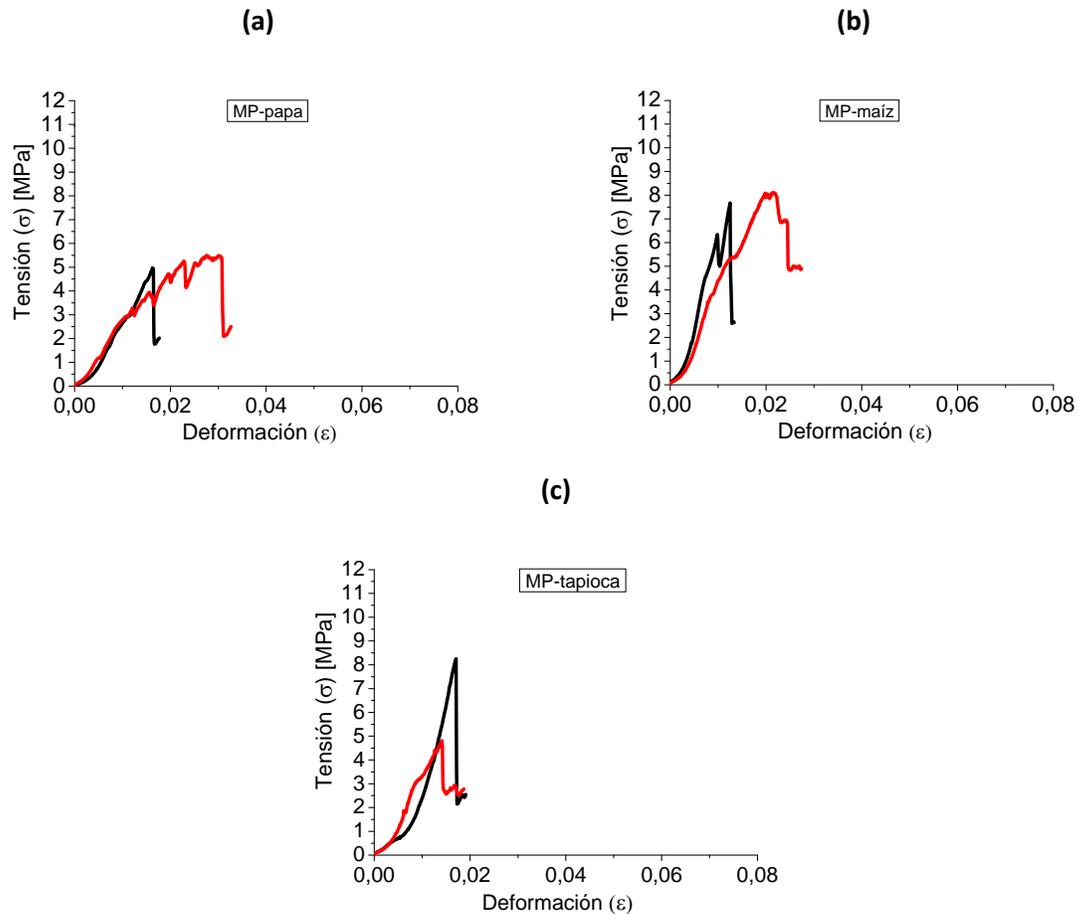


Figura 3.7. Curvas tensión-deformación típicas de discos porosos de cordierita ensayados a RT: (a) MP-papa, (b) MP-maíz, (c) MP-tapioca.

En la Figura 3.8 se muestran ejemplos de la forma en la que fracturaron típicamente los diferentes tipos de discos de cordierita ensayados a temperatura ambiente. En los tres casos, la rotura de los discos fue diametral, lo cual valida los valores de resistencia mecánica obtenidos. Además, este tipo de falla se pone en evidencia en las curvas σ - ϵ como una caída abrupta en la tensión al propagar la fisura diametral. Sólo los discos conformados con almidón de maíz exhibieron también rotura en la zona de los apoyos.

Los discos obtenidos a partir del sistema MP-papa presentaron los menores valores de resistencia mecánica y módulo de Young aparente, lo cual se atribuye a su porosidad total más elevada, sumado a un grado de avance menor en el proceso de densificación. Por otro lado, aún con la menor cantidad de poros, los discos preparados con almidón de tapioca exhibieron valores

de σ_F y Ea ligeramente más bajos que los especímenes conformados con almidón de maíz, cuya porosidad fue algo mayor. Además, los discos preparados con el sistema MP-tapioca presentaron una significativa dispersión de los parámetros mecánicos, bastante más elevada que la determinada en el resto de los discos. La menor deformación de rotura registrada en los discos preparados con almidón de maíz se atribuye principalmente a su mayor rigidez.

Tabla 3.2. Propiedades mecánicas de los discos sinterizados a 1330 °C, ensayadas a distintas temperaturas para cordieritas procesadas con distintos almidones.

Temperatura de ensayo	Sistema	Ea (MPa)	σ_F (MPa)	ε_F	σ_y (MPa)	σ_y/σ_F (%)
RT	MP-papa	400±60	5,3±0,4	0,023±0,009	2,4±0,1	47±2
	MP-maíz	900±90	7,9 ±0,3	0,016±0,006	4±1	46±17
	MP-tapioca	700±100	7±2	0,022±0,008	5±3	73±24
1000 °C	MP-papa	400±10	7,1±0,5	0,032±0,003	4,4±0,1	62±6
	MP-maíz	500±50	6,6±0,9	0,029±0,005	4,6±0,4	55±7
	MP-tapioca	1100±400	7±1	0,015±0,004	2,4±1,1	32±10
1100 °C	MP-papa	700±10	4,6±0,7	0,036±0,015	1,0±0,0	22±4
	MP-maíz	900±300	9±2	0,022±0,006	2,4±0,4	26±2

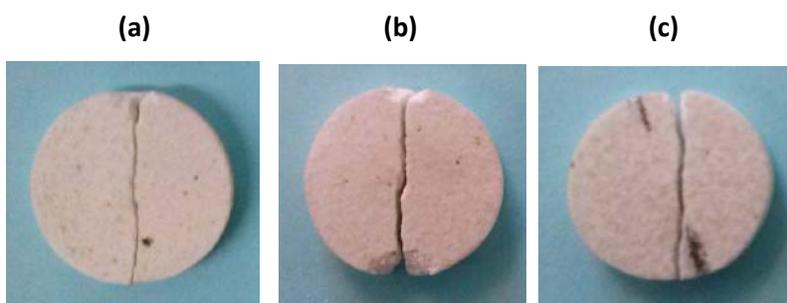


Figura 3.8. Patrones de fractura típicos obtenidos por compresión diametral de discos sinterizados ensayados a RT: (a) MP-papa, (b) MP-maíz y (c) MP-tapioca.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos a temperatura ambiente, la similitud entre los diferentes tipos de discos porosos de cordierita fue mayor que en el caso de los compactos en verde, en especial en el caso de aquéllos preparados a partir del almidón de tapioca. Este hecho es consistente con la semejanza encontrada en el tipo de microestructura porosa desarrollada en cada caso. Sin embargo, en el caso de los discos obtenidos a partir del almidón de tapioca, se tuvieron materiales en el rango inferior de porosidad y propiedades mecánicas, con una elevada dispersión en los valores de los parámetros. Estas características son indicativas de una baja calidad de microestructural, producto posiblemente de las dificultades registrada en el uso de almidón de tapioca en el conformado del material.

La Figura 3.9 y 3.10 reúne curvas típicas tensión-deformación a 1000 y 1100 °C, respectivamente, y los parámetros mecánicos están reportados en la Tabla 3.2. Cabe aclarar que en el caso de los materiales obtenidos usando almidón de tapioca se registró una significativa dispersión del comportamiento mecánico 1000 °C, manifestado en curvas σ - ε con características dispares (en la Figura 3.9c se muestran algunas que resultaron similares, y que se usaron para estimar los parámetros mecánicos), por lo cual no se llevó a cabo su evaluación mecánica a 1100 °C. Este hecho confirmó la inconveniencia de utilizar este almidón en el conformado de discos porosos de cordierita por reacción-sinterización.

Cuando los discos de cordierita fueron ensayados a 1000 °C, las curvas esfuerzo-deformación (Figura 3.9) resultaron similares a las obtenidas en los ensayos a RT (Figura 3.7), si bien el grado de desviación de la linealidad resultó menor en los sistemas MP-papa y MP-maíz, como lo muestra el aumento de la relación σ_Y/σ_F respecto a su valor en frío. En los discos obtenidos a partir del almidón de tapioca, por el contrario, la desviación ocurrió más tempranamente pese a tener una menor porosidad total. A elevada temperatura, a los mecanismos que dan origen a la no-linealidad de la curva a temperatura ambiente, se suma la deformación irreversible que produce el ablandamiento de la fase vítrea de base silicato presente en estos sistemas, que favorece el deslizamiento de partículas por flujo viscoso. Además, la presencia de fases de baja viscosidad puede alterar el aporte de la microfisuración por favorecer el redondeo de la punta de las fisuras, desfavoreciendo su propagación. El dominio de uno u otro efecto dependerá de la distribución de la fase vítrea y del tamaño de las microfisuras, entre otros factores microestructurales. El hecho de que estos materiales presentan la misma matriz cordierítica, con la misma fase vítrea, hace suponer que las diferencias en el grado de no-linealidad entre los distintos materiales y entre las

dos temperaturas de ensayo, dependen de la distribución de la fase líquida en relación al grado de densificación y al tipo de interconexiones presentes en cada caso.

Los patrones de fractura fueron similares entre los tres tipos de especímenes, con presencia de rotura diametral y fragmentación adicional. Esta última es responsable de las pequeñas caídas de tensión que se observan en las curvas tensión-deformación, hasta que finalmente ocurre la rotura diametral, con una disminución abrupta y pronunciada de la tensión (Figura 3.8). En los discos preparados con el sistema MP-tapioca, se observó un leve aplanamiento de la zona de los apoyos, el cual podría favorecerse por la presencia de la fase de baja viscosidad, que en este tipo de discos parece haber tenido un rol más protagónico a esta temperatura, comparado con el caso de los otros dos tipos de discos.

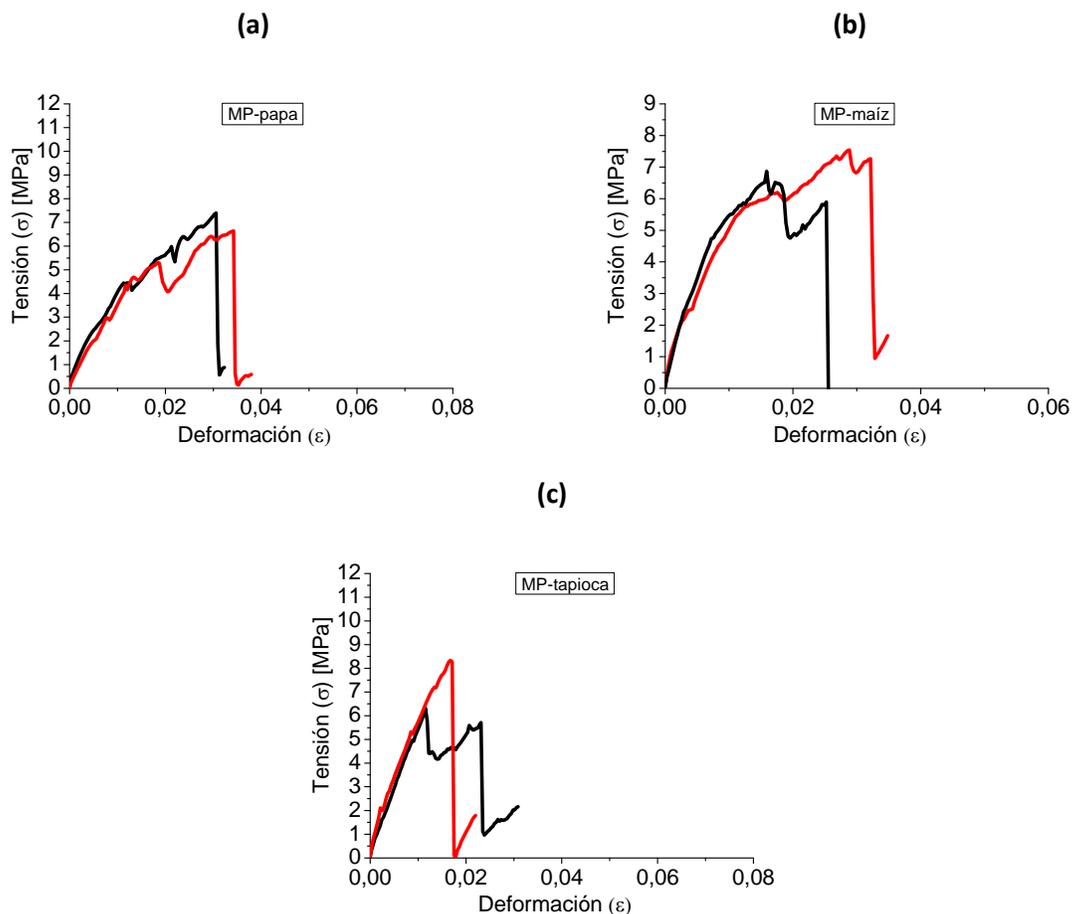


Figura 3.9. Curvas de tensión-deformación de discos de cordierita ensayados a 1000 °C: (a) MP-papa, (b) MP-maíz y (c) MP-tapioca.

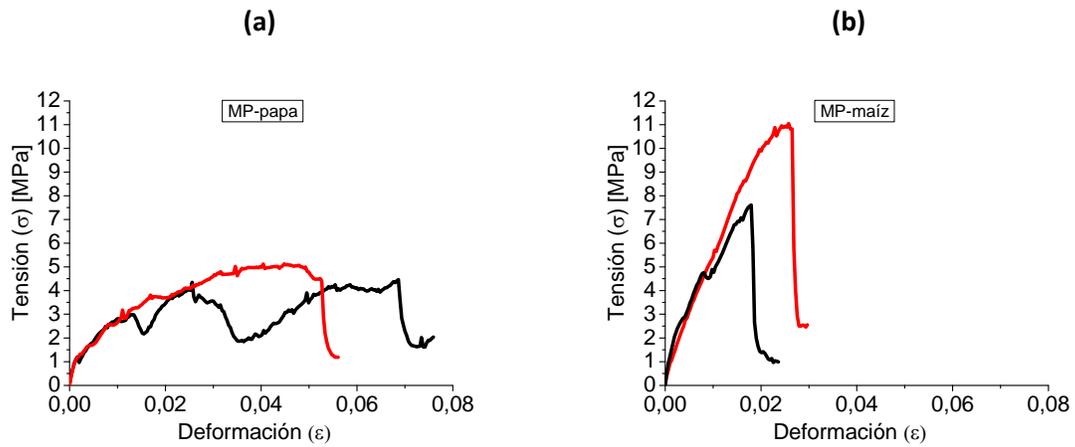


Figura 3.10. Curvas de tensión-deformación de discos de cordierita ensayados a 1100 °C: (a) MP-papa, (b) MP-maíz.

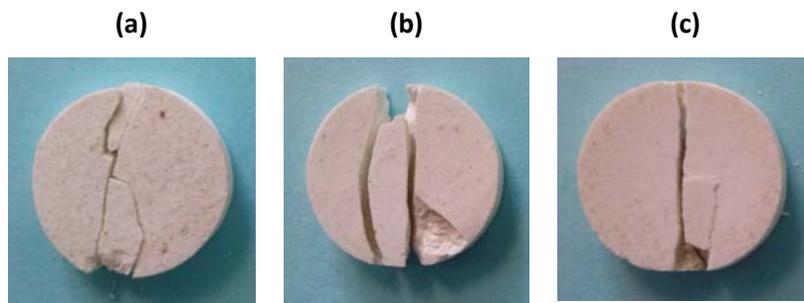


Figura 3.11. Patrones de fractura típicos obtenidos por compresión diametral de discos sinterizados ensayados a 1000 °C: (a) MP-papa, (b) MP-maíz y (c) MP-tapioca.

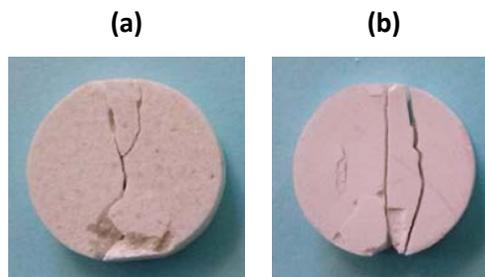


Figura 3.12. Patrones de fractura típicos obtenidos por compresión diametral de discos sinterizados ensayados a 1100 °C: (a) MP-papa, (b) MP-maíz.

La variación de los parámetros mecánicos σ_F y Ea con la temperatura no es muy significativa, o bien, como sería de esperarse en el caso de estar presente una fase vítrea de base silicato que se ablanda a temperaturas menores a 1000 °C, disminuyeron. La excepción a este comportamiento es el aumento de la resistencia mecánica en los discos preparados con almidón de papa respecto al valor a RT, que es el material con mayor porosidad total y menor grado de densificación de la matriz. La fase de baja viscosidad, además de favorecer el deslizamiento de partículas por flujo viscoso, puede apantallar la tensión aplicada por el redondeo de las fisuras, o bien, relajar las tensiones aplicadas por su propia deformación irreversible. Cualquiera de los dos últimos fenómenos lleva a disminuir la tensión experimentada en el material, contraponiéndose al primero. En el caso de dominar el efecto positivo de la fase poco viscosa, aumentará la resistencia mecánica del material, como ocurre en los discos provenientes del sistema MC-papa. La oclusión de la fase viscosa en los pequeños poros intersticiales y ventanas de la matriz porosa también compensan el movimiento de esta fase. Es posible que los poros intersticiales presentes aún en la matriz de los discos preparados a partir del almidón de papa estén desalentando el flujo viscoso, en mayor grado que en los otros tipos de discos en los que se considera que la matriz sintetizó más efectivamente. Menos probable es que las ventanas sean el “cuello de botella” en el movimiento de la fase viscosa en el caso del material proveniente del sistema MP-papa, debido a que su tamaño es mayor que en los discos obtenidos con almidón de maíz o tapioca como ligante.

Cuando los ensayos se llevaron a cabo a 1100 °C, la forma de las curvas manifiesta que hubo participación de una fase poco viscosa en el comportamiento mecánico de los discos analizados en esta condición, debido al significativo apartamiento del comportamiento lineal, del que también es indicativo la relación σ_V/σ_F que alcanzó los valores más bajos dentro del rango de temperaturas ensayados. Las curvas tensión-deformación de los discos conformados usando almidón de papa resultaron muy diferentes a las de temperatura ambiente, mientras que la de los especímenes preparados con almidón de maíz fueron muy similares a las determinadas a RT. Por otra parte, el patrón de fractura también fue diametral, con fisuración secundaria, y algunos casos fue evidente la deformación en la zona de los apoyos, en especial en los discos provenientes del sistema MC-papa, como consecuencia de la deformación irreversible que aporta la fase viscosa.

En cuanto a los parámetros, se observó el empobrecimiento esperado de las propiedades, a excepción del incremento en el módulo aparente y la resistencia mecánica en los materiales preparados con el sistema MP-papa y MP-maíz, respectivamente. Este comportamiento se

atribuye a los diferentes efectos, positivos y negativos, que puede tener la fase viscosa proveniente del vidrio (formado durante la sinterización de los materiales), asociados a las características de la microestructura de los materiales, en especial la porosidad. En particular en el caso de los discos preparados con almidón de maíz, se considera que el menor tamaño de las ventanas presentes en las cavidades podría ocluir de manera más efectiva el flujo viscoso, reduciendo sus efectos sobre el deslizamiento de partículas que llevaría, en última instancia, a la fractura del material. En el caso de los especímenes preparados usando almidón de papa, el tipo de curvas σ - ε , la degradación de la resistencia mecánica entre 1000 y 1100 °C, el mayor tamaño de las ventanas y el evidente aplanamiento de la zona de los apoyos en esta última condición, hacen probable que el aumento del valor de Ea sea ficticio, y que en realidad se esté incurriendo en una sobreestimación de su magnitud, tal como fue discutido en el caso de los compactos en verde con almidón de tapioca (punto 2.2.2.4, Capítulo 2).

En resumen, el comportamiento mecánico de los materiales porosos de cordierita no sufrió una degradación significativa a 1000 °C cuando se emplearon en el conformado los almidones de papa y maíz. A 1100 °C, los discos preparados usando el primer almidón manifestaron un empobrecimiento de las propiedades mecánicas, mientras que los especímenes obtenidos con el sistema MP-maíz presentaron propiedades que equipararon las de RT, lo cual representa una ventaja a la hora de ser usado en estas condiciones. Por el contrario, los discos obtenidos con almidón de tapioca volvieron a poner de manifiesto las deficiencias de su comportamiento, en comparación al uso de los otros dos almidones evaluados.

3.2.2.4. Caracterización térmica de los materiales porosos

La variación de la difusividad térmica y la conductividad térmica con la temperatura para los distintos discos sinterizados a 1330 °C se presentan en la Figura 3.13.

En acuerdo con la reducción de la capacidad de transferencia de calor fonónica de la matriz, la difusividad térmica y la conductividad térmica en los tres tipos de muestras disminuyó a medida que aumentó la temperatura.

Ambas propiedades térmicas resultaron en el rango de valores reportados en la literatura para materiales de basados en cordierita con porosidades similares (García et al., 2002). Sin embargo, teniendo en cuenta la porosidad total de los discos conformados a partir de los diferentes almidones, los valores de α y k efectivos no siguen el orden relativo esperado, ya que el material

menos poroso (preparado al partir del sistema MP-tapioca) presenta la menor capacidad para transferir el calor. Un factor que puede haber afectado la determinación de los valores de difusividad térmica efectiva en este tipo de discos es la pérdida de calor a través del espesor de las probetas, ya que parte del calor se transferiría de un extremo al otro de la probeta sin pasar por ella. Dicho efecto es más marcado cuanto mayor es el espesor de la probeta y afecta en un grado más elevado a la determinación cuanto más poroso es el material. Considerando que el material obtenido a partir de almidón de papa es el que presenta la porosidad más elevada, es posible que la medición experimental esté afectada en mayor medida por este efecto, y que el valor resultante de la difusividad térmica esté siendo sobrevaluado.

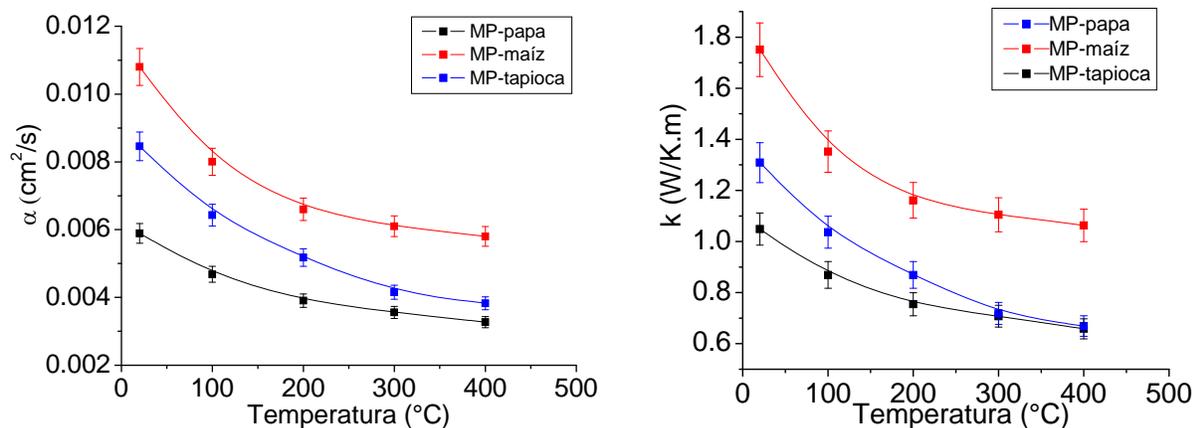


Figura 3.13. Variación de la difusividad térmica (α) y la conductividad térmica (k) con la temperatura.

Teniendo en cuenta que valores de conductividad térmica inferiores a 1,75 W/m.K se consideraron adecuados al uso de materiales cerámicos porosos como aislante térmico (Talou, 2012), los discos obtenidos a partir de los tres tipos de almidones resultan aptos para ser usados en esta aplicación en el rango de temperatura evaluado.

CONCLUSIONES

A partir de los estudios llevados a cabo durante el desarrollo de este trabajo derivan importantes resultados, que posibilitaron dar cumplimiento a los objetivos planteados.

A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas:

- * Las materias primas inorgánicas corresponden a polvos de elevada pureza y tamaños de partículas finos; el material con granulometría más gruesa fue el talco y el más fino la alúmina, la cual presentó tamaño de partícula sub-micrónico.
- * Los tres tipos de almidones nativos presentaron, pese a sus distintos orígenes, similitudes en cuanto a ciertas características físicas. A su vez, los almidones de maíz y tapioca resultaron del mismo tipo, con formas y tamaños de gránulos similares, y diferentes al almidón de papa.
- * En las condiciones en las que los almidones de papa y maíz presentaron un proceso de gelatinización de grado avanzado, principalmente en papa, el almidón de tapioca sólo sufrió una gelatinización parcial. Los gránulos de almidón de papa fueron los que experimentaron un mayor grado de deformación, fragmentación y pérdida de identidad estructural, mientras que en el almidón de tapioca estos procesos ocurrieron en un grado mucho menor.
- * La presencia de almidón en la suspensión cerámica, no modificó significativamente su comportamiento reológico, que resultó pseudoplástico, aunque incrementó, en mayor o menor medida, dependiendo del tipo de almidón, la viscosidad aparente y la tixotropía de la suspensión. La tixotropía se asoció a la presencia del almidón que actúa como ligante de las partículas cerámicas en una suspensión concentrada, mientras que la pérdida de agua libre de la suspensión cerámica se consideró el factor que explica el aumento de la viscosidad.
- * La formación del gel en las suspensiones cerámico-almidón parece estar controlada por el almidón. En el caso de los almidones de papa y maíz, el gel se encuentra bien desarrollado, incluyendo a las partículas cerámicas, las cuales al actuar como puntos de discontinuidad de la red tridimensional de gel, reducen su elasticidad. Para el gel de almidón de tapioca ocurrió algo similar, aunque el grado de desarrollo fue escaso.
- * Los compactos en verde obtenidos con almidones de papa y maíz presentaron buenas características geométricas y superficiales. Sin embargo, los discos con almidón de tapioca manifestaron segregación del almidón y fisuras luego del secado.

* Los cuerpos en verde presentaron porosidades relativamente bajas, alrededor de 38-36 % para los discos con almidones de papa y maíz. La menor cantidad de poros calculada en los compactos con almidón de tapioca, se considera subestimada por efecto de su segregación.

* Luego de los tratamientos a 1275 °C, en los tres tipos de discos se identificó la presencia de cordierita como fase principal, cuya proporción aumentó al incrementar la temperatura hasta 1330 °C. En esta condición, se identificaron mullita, alúmina y fase vítrea como fases secundarias, además de un grado de densificación mayor a las restantes temperaturas de tratamiento.

* La densificación de los materiales fue parcial y ocurrió exclusivamente en la matriz cerámica, por un mecanismo de sinterización en presencia de fase líquida.

* Las microestructuras desarrolladas resultaron altamente porosas, con cavidades cuyos tamaños están en relación con el tipo de almidón empleado en el conformado, e interconectadas a través de ventanas más pequeñas. El material preparado con almidón de papa alcanzó las porosidades aparente y total más elevadas, seguido del material conformado con almidón de maíz.

* El comportamiento mecánico de los discos en verde resultó muy similar cuando se emplearon los almidones de papa y maíz, presentado el primero un poder ligante algo mayor. Los compactos preparados con almidón de tapioca exhibieron valores de los parámetros mecánicos exageradamente elevados, en discordancia con otros resultados en relación a su comportamiento.

* La similitud en el comportamiento mecánico a temperatura ambiente entre los diferentes tipos de discos porosos de cordierita fue mayor que en el caso de los compactos en verde, en acuerdo con la semejanza encontrada en el tipo de microestructura porosa desarrollada en cada caso. La elevada dispersión en los valores de los parámetros para los discos obtenidos a partir del almidón de tapioca, dan indicios de la baja calidad de microestructural de estos materiales.

* Los discos obtenidos a partir del sistema MP-maíz presentaron el mejor comportamiento mecánico hasta 1100 °C, mientras que aquéllos preparados usando almidón de papa manifestaron un empobrecimiento de las propiedades mecánicas en esta condición, lo cual se atribuye a los efectos de diferente naturaleza que ejerce la fase viscosa en combinación con la microestructura porosa desarrollada en cada caso.

* Los valores de conductividad térmica determinados en los materiales porosos de cordierita resultaron del orden de los reportados en la literatura para materiales de similar composición y porosidad, y adecuados para su uso como aislantes térmicos.

Finalmente, y analizando en forma conjunta los resultados obtenidos, se considera que el almidón de maíz reúne propiedades adecuadas para su uso como consolidante y ligante en el conformado en verde, derivando en materiales porosos de cordierita con buenas propiedades mecánicas hasta 1100 °C, y conductividades térmicas en el rango de las requeridas en aplicaciones de aislamiento térmico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alves, H. M., Tarì, G., Fonseca, A. T. y Ferreira, J. M. F. (1998). Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. *Mater. Res. Bull.*, 33, 1439–1448.
- Aksay, I. A., Lange, F. F. y Davis, B. I. (1983). Uniformity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites by colloidal filtration. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, C190–C192.
- Amorós, J. L., Cantavella, V., Jarque, J. C. y Felú, C. (2008). Green strength testing of presses compacts: An analysis of the different methods. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 701–710.
- Atwell, W. A., Hood, L. F., Lineback, D. R., Varriano-Marston, E. y Zobel, H. F. (1988). The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World.*, 33, 306–311.
- ASTM 1461-92 (2001). Standart test method for thermal diffusivity by the Flash Method.
- Barea, R. (2004). Conductividad térmica de materiales cerámicos bifásicos. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.
- Barea, R., Osendi, M. I., Ferrerira, J. M. F. y Miranzo, P. (2005). Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Mat.*, 53, 3313–3318.
- Barea, R., Marín, R., Osendi, M. I., Martínez, R. y Miranzo, P. (2006). Equipo comparativo para la medida de conductividad térmica de materiales cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 45, 2, 80–86.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F. y Walters, K. (1989). An introduction to rheology. Elsevier, London.
- Camerucci, M. A. y Cavalieri, A. L. (2000). Thermal, mechanical and electrical properties of cordierite-mullite composites. *Anales 44° Congreso Brasileiro de Cerámica, San Pedro, Brasil*, 45, 6, 1-13.
- Carty, W. M. (1999). The colloidal nature of kaolinite. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77, 72–76.
- Darvel, B.W. (1990). Review uniaxial compression tests and the validity of indirect tensile strength. *J. Mater. Sci.*, 25, 757–780.
- De Aza, S. y De los Monteros, J. E. (1972). Mecanismos de la formación de cordierita en cuerpos cerámicos, IV Scientific-Technical Conference Glass and Fine Ceramic. Varna (Bulgaria), 4-7.
- Exner, H. E. y Müller, C. (2009). Particle rearrangement and pore space coarsening during solid-state sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1384–1390.
- Fahad, M. K.(1996). Stress and failure in the diametral compression test. *J. Mater. Sci.*, 31, 3723–3729.
- García, E., Martínez, R., Osendi, M. I. y Miranzo, P. (2001). Método del “Pulso láser” para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 40, 4, 289-294.

García E., Osendi M. I., y Miranzo P. (2002). Thermal diffusivity of porous cordierite ceramic burners.

German, R. M. (1996). Sintering theory and practice. John Wiley & Sons, New York.

Gutiérrez, C. A., Sánchez-Herencia, A. J. y Moreno, R. (2000). ¿Plástico o pseudoplástico? Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones industriales. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 39, 105–117.

Hong, C. W. (1998). From long-range interactions to solid-body contact between colloidal surfaces during forming. J. Eur. Ceram. Soc., 18, 2159–2167.

Keetels, C. J. A. M., van Vliet, T. y Walstra, P. (1996). Gelation and retrogradation of concentrated starch systems: 1 Gelation. Food Hydrocoll., 10, 343–353.

Jane, J. (2009). Structural Features of Starch Granules II. En: Starch: Chemistry and Technology, Third Edition. BeMiller J. N. y Whistler, R. L. (eds.). Academic Press, New York.

Kingery, W. D., Bowen, H. K. y Uhlmann, D. R. (1960). Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, New York.

Levin, E.M., C.R. Robbins, and H.F. McMurdie, Phase diagrams for ceramists ed. M.K. Reser. 1964: American Ceramic Society in Columbus, Ohio.

Li, J. Y. y Yeh, A. I. (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. J. Food. Eng., 50, 141–148.

Lyckfeldt, O. y Ferreira, J. M. F. (1998). Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. J. Eur. Ceram. Soc., 18, 131–140.

Macosko, C. W. (1994). Rheology. Principles, measurements and applications. Wiley-VCH, New York.

Moreno, R., Moya, J. S. y Requena, J. (1985). Colaje de óxidos cerámicos. I. Fundamentos. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 24, 165–171.

Moreno, R., (2000). Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas - Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, 28500 Arganda del Rey, Madrid.

Moreno, R. (2005). Reología de suspensiones cerámicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

Nait-Ali, B., Haberlo, K. Vesteghem, H. Absi, J. y Smith, D. S. (2006). Thermal conductivity of highly porous zirconia. J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3567-3574.

Okuyama, M., Fukui, T., Sakurai, C. (1992). Effects of complex precursors on alkoxide-derived cordierite powder". J.Am.Ceram.Soc., 75 (1), 153-60.

Pabst, W., Týnova, E., Mikač, J., Gregorová, E. Y Hayvrda, J. (2002). A model for the body formation in starch consolidation casting. J. Mater. Sci. Lett., 21, 1101-1103.

- Pabst, W. y Gregorová, E. (2011). Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 2073–2081.
- Pan, J., Cocks, A., Rödel, J., Huang, R. y Ch'ng, H. N. (2009). Densification of powder compact containing large and small pores. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1414–1418.
- Paucar Alvarez, C. G., Díaz Garzón, A. I., Ribero Rodriguez, D., Quintero Alvarez, K., García García, C. P. (2009). Cordierita $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ sintetizada por la ruta de los hidroxigeles. *Bol. Ciencias de la Tierra*, 26, 39-46.
- Pucheu, M. A. (2009). Evaluación mecánica de materiales cerámicos porosos mediante ensayos de compresión diametral. Tesis de grado, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Procopio, A. T., Zavalangos, A. y Cunningham J. C. (2003). Analysis of the diametrical compression test and the applicability to plastically deforming materials. *J. Mater. Sci.*, 38, 3629–3639.
- Quintero Alvarez, K. (2012). Síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Ratnayake, W. S., Hoover, R., Shahidi, F., Perera, C. y Janeb, J. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food Chem.*, 74, 189–202.
- Reed, J. S. (1995). Introduction to the principles of ceramic processing, Second Edition. John Wiley & Sons, New York.
- Rodríguez-Lorenzo, L. M., Vallet-Regí, M., Ferreira, J. M. (2002). Fabrication of porous hydroxyapatite bodies by a new direct consolidation method: starch consolidation. *J. Biomed. Mater. Res.*, 60, 232–40.
- Rodrigues Neto, J.B., Moreno, R. (2008). Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies. *App. Clay Sci.*, 38, 209-18.
- Rutenberg, M. W. (1979). Starch and its modifications. En: *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*. R. L. Davidsson (ed.). McGraw-Hill, New York.
- Sandoval, M. L., Camerucci, M. A., Garrido, L., Scian, A. N. (2007). Correlación entre la reología de suspensiones precursoras de cordierita porosa y la microtextura de los materiales obtenidos por consolidación directa. *Actas CONAMET-SAM 2007, San Nicolás, Argentina*, 09-27, 1033-38.
- Shamekh, S. S. (2002). Effects of lipids, heating and enzymatic treatment on starches. Technical research centre of Finland, VTT Publications 460.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S. y Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.*, 81, 219–231.
- Slamovich, E. B. y Lange, F. F. (1992). Densification of large pores: I, Experiments. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2498–2508.

Svegmark, K. y Hermansson, A. M. (1991). Changes induced by shear and gel formation in the viscoelastic behavior of potato, wheat and maize starch dispersions. *Carbohydr. Polym.*, 15, 151–169.

Talou, M. H. (2012). Procesamiento de materiales cerámicos porosos de mullita por consolidación directa con almidón, Tesis doctoral, Universidad Nacional de Mar del Plata.

Terpstra, R. A., Pex, P. P. A. C. y de Vries, A. H. (eds). (1995). *Ceramic processing*. Chapman & Hall, London.

Thomas, D. J. y Atwell, W. A. (1999). Starch Structure. En: *Starches*. Thomas, D. J. y Atwell, W. A. (eds.). Eagan Press, Minnesota.

Werckmann, J., Humbert, P., Esnouf, C., Broudic, J.C. y Vilminot, S. (1993). Microscopic characterization of sol-gel processed cordierite. *J.Mat.Sci.*, 28, 5229-5236.

Whistler, R. L. y Daniel, J. R. (1984). Molecular structure of starch. En: *Starch: Chemistry and Technology*. Whistler, R. L., BeMiller J. N. y Paschall, E. F. (eds). Academic Press, New York.

Xie, F., Yu, L., Chen, L. y Li, L. (2008). A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. *Carbohydr.Polym.*, 72, 229-34.

Živcová, Z., Gregorová, E., Pabst, W., Smith, D. S., Michot, A. y Poulhier, C. (2009). Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 347–353.