



## CARACTERIZACION DE CUERPOS EN VERDE PRECURSORES DE MATERIALES POROSOS DE CORDIERITA CONFORMADOS POR CONSOLIDACIÓN TÉRMICA DE ALMIDONES NATIVOS

A. Lambertini<sup>(1)</sup>, M. L. Sandoval<sup>(1)</sup>, M. Talou<sup>(1)</sup>, A. G. Tomba Martinez<sup>(1)</sup>,  
M.A. Camerucci<sup>(1)</sup>, E. Gregorová<sup>(2)</sup>, W. Pabst<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>División Cerámicos – Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales-  
INTEMA (CONICET-UNMdP), Argentina.

<sup>(2)</sup>Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology-  
ICT, Prague, Czech Republic.

### RESUMEN

*En este trabajo se presenta una parte de los resultados obtenidos en el marco de un proyecto de cooperación internacional en el que se estudian materiales porosos a base de cordierita obtenidos por consolidación térmica de suspensiones cerámicas con diferentes almidones nativos, en particular, aquéllos relacionados a la caracterización de los compactos en verde. Para la obtención del material de cordierita se partió de una mezcla precursora de caolín, talco y alúmina, y como agente consolidante/ligante y formador de poros a alta temperatura se emplean: almidones nativos de papa, maíz o tapioca. La caracterización de los materiales en verde se llevó a cabo por medidas de densidad y porosidad, análisis microestructural y evaluación del comportamiento mecánico. En base a la información obtenida, se concluyó que el almidón con mejor comportamiento global es el de papa.*

### ABSTRACT

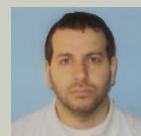
*In this work, part of the results obtained in the framework of an international cooperation project to study cordierite-based porous materials prepared by thermal consolidation of ceramic suspensions with different native starches, are presented. In particular, results related to the characterization of green compacts are reported and discussed. In order to obtain a based-cordierite material, a precursor mixture of kaolin, talc and alumina was employed, together with native starches of potato, corn and cassava as consolidating/bonding and pore former at high temperature agent. The green materials characterization was carried out by density and porosity measurements, microstructural analysis and mechanical evaluation. Based on the obtained information, it was concluded that the agent with the best global behaviour is the potato starch.*



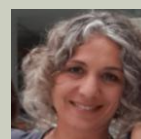
**Agustín Lambertini.** Ingeniero en Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata.



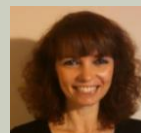
**María Laura Sandoval.** Doctora en Ciencia de Materiales de la Universidad Nacional de Mar del Plata.



**Mariano Talou.** Doctor en Ciencia de Materiales de la Universidad Nacional de Mar del Plata.



**Analía Tomba Martinez.** Doctora en Ciencia de Materiales de la Universidad Nacional de Mar del Plata.



**María Andrea Camerucci.** Doctora en Ciencia de Materiales de la Universidad Nacional de Mar del Plata.



**Eva Gregorová.** Ingeniera Profesor Asistente de la Facultad de Tecnología Química del Instituto de Tecnología Química de Praga.



**Willi Pabst.** Doctor en Química y Tecnología de Materiales Inorgánicos de la Facultad de Tecnología Química del Instituto de Tecnología Química de Praga.



## INTRODUCCIÓN

La presencia de porosidad controlada en un material le otorga propiedades y características especiales que usualmente no pueden ser obtenidas por sus contrapartes densas. 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 como la biomedicina, la electrónica, la industria aeroespacial, entre otras. En los últimos años, ha surgido un renovado interés en el desarrollo de materiales porosos (> 35%) 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 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. Entre los diversos procesamientos que pueden emplearse para la fabricación de cerámicos porosos, 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. Entre ellos 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 de la técnica SCC por sus siglas en inglés '*starch consolidation casting*' y de los almidones. Cuando una suspensión acuosa cerámico-almidón se calienta (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 al-

midón que actúa como ligante de las partículas cerámicas otorgándole la resistencia mecánica al cuerpo en verde. Con posterioridad a los tratamientos térmicos, se obtiene un material con una porosidad (hasta 50-60%) que depende de la cantidad original y de las características del almidón.

Considerando la influencia decisiva que tiene el procesamiento empleado sobre la microestructura y propiedades del material, se planteó un estudio (Proyecto MINCyT-MEYS 2012-2013) centrado en el desarrollo de materiales cerámicos porosos de base cordierita para su uso como aislantes térmicos, a partir del control de un procesamiento relativamente sencillo, de bajo costo y no-contaminante basado en la consolidación con almidones nativos. El presente trabajo se enmarca en este proyecto y reporta una parte de los resultados obtenidos, aquéllos relacionados a la caracterización microestructural y mecánica de los compactos en verde conformados por SCC a partir de una mezcla precursora a base de caolín, talco y alúmina.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Materiales

Se emplearon polvos comerciales de caolín (CZ-Sedlec, la, República Checa), talco (Talc EC75, Australia) y alúmina (CT3000 SG, Almatis, Alemania) para obtener una mezcla precursora de cordierita. Esta mezcla, denominada MP y compuesta por 37 % en peso de caolín, 41 % en peso de talco y 22 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se formuló sobre la base de su análisis químico para obtener una composición cercana a la cordierita estequiométrica (51,4 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 34,8 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 13,8 % en peso de MgO), resultando con un contenido algo menor de sílice (46,6 % en peso), mayor proporción de alúmina (38,1 % en peso) y un contenido similar de magnesia (13,6 % en peso).

Los polvos cerámicos de partida fueron previamente caracterizados, y los resultados ya han sido reportados [1]. La composición química de las materias primas se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF, equipo ARL 9400 XP Termo Fisher, con ánodo Rh 4GN, USA) y el análisis cualitativo de fases de

los materiales de partida se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX, equipo PANalytical X'Pert PRO, Reino Unido). El caolín presentó una relación en peso  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  cercana a la estequiométrica de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), principal componente arcilloso de este mineral. El talco también presentó una relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  cercana a la estequiométrica ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), consistente con el hecho de ser la fase principal en este polvo, 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en el que se identificó corindón como única fase, presentó una muy elevada pureza ( $< 0,26\%$  en peso)

La granulometría de los polvos de partida se analizó por el método de difracción láser (Fritsch Analysette 22 NanoTec, Alemania). El diámetro medio de partícula, correspondiente al 50 % en volumen de la distribución ( $D_{50}$ ), resultó de  $3,2\ \mu\text{m}$  para el polvo de caolín, de  $9,0\ \mu\text{m}$  para el talco y de  $0,8\ \mu\text{m}$  para la alúmina.

Como agente consolidante/ligante y formador de poros se emplearon almidones de papa (Solamyl, Natura a.s., República Checa), maíz (Gustin, Dr. Oetker, República Checa) y tapioca (National Starch and Chemical Ltd., Reino Unido), cuyas propiedades, previamente reportadas [2] se resumen en la Tabla I.

**Tabla I. Características de los almidones**

almidón	$\rho_r$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	humedad (% p/p)
papa	1,47	45	13,1
maíz	1,49	15	10,6
tapioca	1,49	15	12,2

$\rho_r$ : densidad real;  $D_{50}$ : diámetro medio en volumen

Las densidades reales ( $\rho_r$ ) se determinaron por picnometría en He (Multipycnometer, Quantachrome Co., USA), estando los valores obtenidos en el rango de los reportados en la literatura para este tipo de almidones [3]. Sobre la base del análisis por DRX (equipo PANalytical X'Pert PRO, UK), los almidones de tapioca y maíz fueron identificados como almidones de tipo-A, mientras que el almidón de papa resultó ser de tipo-B [4].

Los almidones comerciales también se caracterizaron por análisis granulométrico (Fritsch Analysette 22 NanoTec, Alemania). Los tres almidones presentaron distribuciones granulométricas bimodales, con bajo porcentaje en volumen de pequeñas partículas, que pueden ser asociadas a impurezas o a gránulos rotos. Los almidones de tapioca y de maíz mostraron distribuciones de tamaño similares, mientras que el almidón de papa presentó una distribución más ancha, con un tamaño medio de partícula tres veces superior a los anteriores, y con aglomerados de hasta  $110\ \mu\text{m}$ . El ancho de las distribuciones de tamaños de gránulos, resultó similar para los tres almidones estudiados ( $W \sim 1$ ).

Por análisis termogravimétrico (Shimadzu, TGA-50, Japan) en aire se determinó el porcentaje de humedad, obteniéndose contenidos en el orden de los valores reportados en la literatura para este tipo de almidones [5, 6].

Por microscopía electrónica de barrido (SEM, Jeol JSM-6460, Japón) de los almidones secos, se determinó que el almidón de papa tiene 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.

## 2. Conformado en verde

El contenido de sólidos a emplear en la preparación de las suspensiones acuosas de alúmina, talco y caolín, fue seleccionado previamente en base a un estudio en el que se varió el contenido de sólidos en 50, 60 y 70 % en peso [2, 7]. En base a las propiedades reológicas de estos sistemas, y considerando la conveniencia de emplear suspensiones cerámicas concentradas en el procesamiento coloidal, se fijó el contenido de sólidos en 60 % en peso. La cantidad de almidón utilizada, 25 % en peso para los tres tipos de almidón, se seleccionó con el objetivo de obtener un material final (luego que el almidón se ha quemado) con una porosidad mayor al 35 %, teniendo en cuenta trabajos previos [8] y datos reportados en la literatura [9]. Además, se utilizaron contenidos de dispersante y surfactante previamente establecidos como óptimos en trabajos previos [10].

Las propiedades de flujo de la suspensión cerámica sin almidón y de las suspensiones MP-almidón se determinaron en 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). Estos ensayos, cuyos resultados han sido previamente publicados [2, 7], mostraron que la suspensión cerámica tiene un comportamiento predominantemente pseudoplástico, con cierto grado de tixotropía debido principalmente a la presencia del mineral arcilloso. El agregado de almidón, independientemente de su naturaleza, aumentó el grado de tixotropía y la viscosidad de las suspensiones, debido a la disminución de agua libre producto de las interacciones gránulos-moléculas de agua, que se suman a las ya presentes en la suspensión con partículas cerámicas. El incremento en la viscosidad de la suspensión cerámica fue mayor para el almidón de maíz, mientras que para los de papa y tapioca las viscosidades relativas de las suspensiones resultaron similares entre sí pero por debajo del primero.

Por otra parte, se evaluaron las propiedades viscoelásticas de las suspensiones de almidón y de las suspensiones MP-almidón en función de la temperatura mediante ensayos reológicos dinámicos, empleando el mismo reómetro que para la determinación de las curvas de flujo, y una configuración de platos paralelos. Los detalles experimentales de estas determinaciones y los resultados obtenidos fueron previamente reportados [2, 7]. La evolución de los parámetros viscoelásticos  $G'$  (módulo elástico) y  $G''$  (módulo de almacenamiento) puso en evidencia que: a) las suspensiones acuosas de almidón se comportan principalmente como sólidos elásticos; b) los gránulos de almidón de papa gelatinizaron más rápidamente y a una menor temperatura que los del almidón de maíz, y que en el caso del almidón de tapioca el proceso de gelatinización fue incompleto, con el desarrollo de un gel de muy baja rigidez, con mayor capacidad de deformación; c) la formación del gel en presencia de las partículas cerámicas estaría controlada por el almidón; d) la estructura tridimensional del gel formado incluye a las partículas cerámicas, las cuales podrían actuar

como puntos de discontinuidad en la red tridimensional.

Sobre la base de los resultados obtenidos de los ensayos reológicos (curvas de flujo y de  $G'$  y  $G''$  vs. temperatura), de estudios previos [10, 11] y de datos bibliográficos [12, 13], se establecieron las condiciones experimentales (temperatura y tiempo) para el conformado de compactos en verde. Se seleccionó la geometría de discos, teniendo en cuenta el tipo de caracterización de los materiales en verde y sinterizados, como ha sido previamente reportado [7].

Para la preparación de las suspensiones MP-almidón se utilizó el siguiente procedimiento:

- (a) mezclado intensivo de las materias primas en agua, con 1 % en peso de Dolapix CE-64 (Zschimmer & Schwarz, Alemania) como defloculante y 0,5 % en peso de surfactante naltalenosulfonato respecto al contenido de sólidos cerámicos, adicionadas en forma secuencial: primero se agregó el caolín dejándolo 24 h para desleír, luego el talco y finalmente la alúmina
- (b) homogeneización en molino de bolas (4 h)
- (c) adición del almidón (25 % en peso respecto del contenido total de sólidos, que equivale a un 15 % del volumen de suspensión) y agua en una cantidad tal que permita llevar el contenido de sólidos de la suspensión al 60 % en peso
- (d) homogeneización por mezclado a baja velocidad, 1-2 min
- (e) desaireado en vacío (20 min).

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, UK) 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

te 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.

### 3. Caracterización de los cuerpos en verde

Los discos en verde (diámetro = 18,0 mm; espesor = 4-5 mm) se caracterizaron por medidas de densidad en verde ( $\rho_v$ ) por el método de Arquímedes en Hg (error:  $\pm 10\%$ ) y cálculo de la porosidad total ( $P_v$ ) mediante la relación:  $P_v = 100 \times [1 - (\rho_v / \rho_{pic})]$ . La densidad de la mezcla precursora con almidón ( $\rho_{pic}$ ), 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  $2,4 \pm 0,3$  g/cm<sup>3</sup>. Dada la similitud de la densidad real de los almidones (1,5 g/cm<sup>3</sup>), 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  $\mu$ m.

El análisis microestructural de los conformados en verde obtenidos se realizó por SEM en superficie de fractura.

La evaluación del comportamiento mecánico de los discos en verde se llevó a cabo mediante ensayos en compresión diametral empleando una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica INSTRON modelo 8501. La aplicación de la carga se realizó 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  $\pm 100$  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<sub>2</sub> 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 ( $t$ ). La relación  $t/D$  osciló entre 0,2 y 0,3, tendiendo a que durante los ensayos se generasen condiciones de tensión plana y se reduzca la no uniformidad de la distribución axial de la 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, principalmente en las zonas de contacto con los platos de compresión, que pudieran influir en los resultados del ensayo.

Para cada tipo de muestra se ensayaron entre 3 y 5 discos, en control por posición, estableciendo una velocidad de desplazamiento del actuador constante 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  $\sim 1$  min.

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 ( $\sigma$ ) en función de la deformación ( $\epsilon$ ), para lo cual se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_x = \frac{2P}{\pi D} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{d}{D} \quad (2)$$

dónde  $D$  y  $t$  son el diámetro y el espesor del disco, respectivamente. A partir de estas curvas se determinaron los parámetros mecánicos de interés: a) la resistencia mecánica ( $\sigma_F$ ), usando la carga máxima, que en general se considera como condición de fractura; b) la deformación a la fractura ( $\epsilon_F$ ), 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 ( $\sigma_V$ ), definido como la tensión donde la curva se desvía de la linealidad. Además, la relación porcentual entre el límite elástico y la resistencia mecánica ( $\% \sigma_V/\sigma_F$ ) 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.

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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

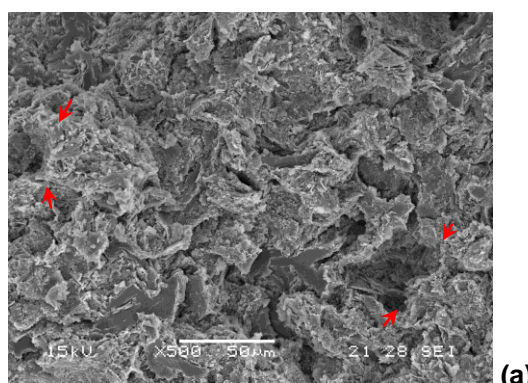
La mayoría de los discos preparados empleando los almidones de papa y maíz, obtenidos con posterioridad al tratamiento de secado, no presentaron fisuras ni deformaciones en su geometría. Sin embargo, un elevado número de discos conformados con almidón de tapioca presentaron fisuras que se generaron desde 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 II se presentan los valores medios y la desviación estándar de la densidad y porosidad total de los discos en verde conformados con los tres almidones.

**Tabla II.** Valores de densidad ( $\rho_V$ ) y porosidad total ( $P_V$ ) de los discos en verde.

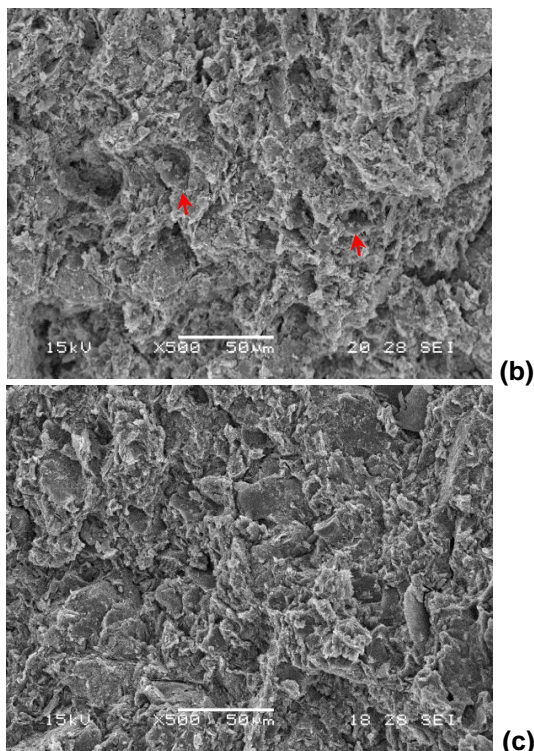
discos	$\rho_V$ (g/cm <sup>3</sup> )	$P_V$ (%)
MP-papa	$1,5 \pm 0,2$	$38 \pm 6$
MP-maíz	$1,6 \pm 0,1$	$36 \pm 5$
MP-tapioca	$1,8 \pm 0,1$	$25 \pm 3$

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 estos últimos discos 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 1, 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.



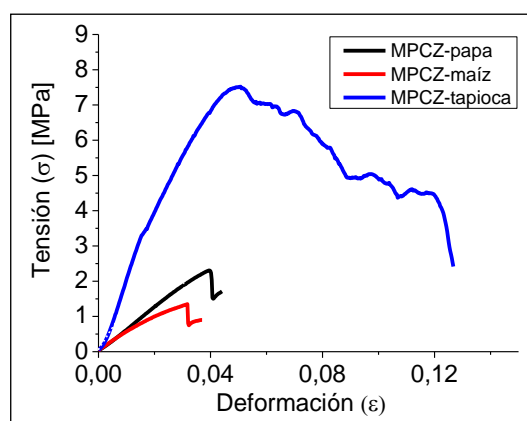
(a)



**Figura 1.** 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 (Figura 1c), 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 (Figuras 1a y 1b), se observan algunas cavidades de morfología inespecífica originadas por el desprendimiento de gránulos de almidón (indicadas con flechas rojas en la Figura 1); 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, aunque algo menor en el caso de estos últimos (en el compacto preparado con este almidón se aprecian algunos gránulos que han conservado su integridad).

En la Figura 2, se presentan curvas típicas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) obtenidas por compresión diametral para los discos en verde consolidados con los distintos almidones. En la Tabla III se muestran los valores promedios y las desviaciones estándar de los parámetros mecánicos.



**Figura 2.** Curvas típicas esfuerzo-deformación para los sistemas MP-papa, MP-maíz y MP-tapioca.

Las curvas tensión-deformación para los discos en verde preparados a partir de almidones de papa y maíz (Figura 2) 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  $\sigma_y/\sigma_F$  (Tabla III). 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.

Los patrones de fractura típicos observados en los compactos en verde se muestran en la Figura 3. 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) como una caída abrupta en la tensión luego

de alcanzar 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. Aun 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 [8]. 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.

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), 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  $\sigma_V/\sigma_F$  (Tabla III). Además, el comportamiento posterior a la tensión máxima también fue diferente: el tipo de curva más típica presentó una caída paulatina de la carga, en consistencia con el tipo de fractura que se observó en estos discos (Figura 3c), 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 resultaron significativamente más elevados (más de tres veces mayores en el caso de  $E$  y  $\sigma_F$ ) 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, en discordancia con el resto de sus características (comportamiento reológico, presencia de defectos en los discos en verde y segregación de los componentes). Una posible explicación podría encontrarse en la menor porosidad determinada en los discos MP-

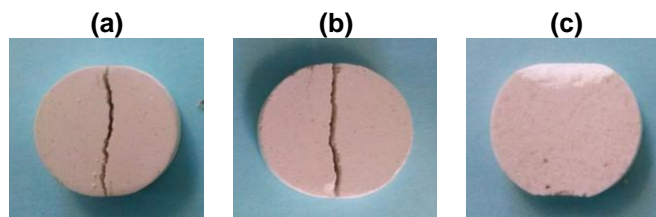
tapioca. Sin embargo, ya se ha discutido el hecho de que los valores de  $P_v$  para este tipo de compactos presentan dudas en cuanto a que representen realmente la porosidad total, considerando que han sido subestimados. Aún con porosidades algo menores que los discos MP-papa y MP-maíz, los parámetros mecánicos de los compactos con almidón de tapioca resultaron 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 proceso de conformado, llevan a establecer la existencia de segregación y de 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 3c, tiende a disminuir los esfuerzos generados en el centro de la probeta y a aumentar la pendiente de la curva carga vs. desplazamiento [14]. Como consecuencia, con el uso de la ecuación (1) para el cálculo de la tensión (y de allí, de la curva tensión-deformación), se sobreestimaría su valor. 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 [8]. Debido a que la carga se transmite con una velocidad finita, la zona cercana a los puntos de contacto con el



**Tabla III.** Valores de los parámetros mecánicos de los discos en verde

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



**Figura 3.** Patrones de fractura típicos obtenidos por compresión diametral: (a) MP-papa, (b) MP-maíz y (c) MP-tapioca.

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 trabajo, 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.

### CONCLUSIONES

Los compactos en verde obtenidos a partir de la mezcla precursora de cordierita y 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.

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 relacionados a su comportamiento reológico y características de los compactos obtenidos.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo en el marco del Proyecto de Cooperación Internacional MINCYT-MEYS 2012-2013 “Cerámicos porosos de base silicato preparados con almidón y productos basados en almidón: desde la optimización del procesamiento hasta la caracterización del material”.

### REFERENCIAS

- [1] The use of starch for the preparation of porous cordierite ceramics by slip casting processes, W. Pabst, M.L. Sandoval, E. Gregorová, M.A. Camerucci. 8<sup>th</sup> International Conference on Polysaccharides-Glycoscience, (Prague, Czech Republic, 2012).



- [2] Procesamiento de cuerpos cerámicos en verde por gelificación térmica de precursores de cordierita y almidones nativos, A. Lambertini, M.L. Sandoval, M.H. Talou, M.A. Camerucci, J. Hostaša, E. Gregorová, W. Pabst. 13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de materiales 2013 - Simposio Internacional sobre materiales lignocelulósicos (Puerto Iguazú, Argentina, 2013).
- [3] Structural Features of Starch Granules II, J. Jane, en "Starch: Chemistry and Technology", Third Edition, J.N. BeMiller y R.L. Whistler (Eds.), Academic Press, New York (2009).
- [4] Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars, Ratnayake, W.S., Hoover, R., Shahidi, F., Perera, C., Janeb. *J.Food.Chem.*, 74, 189–202 (2001).
- [5] Starches from different botanical sources.I. Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility, S. Srichuwong, T.C. Sunarti, T. Mishima, N. Isono, M. Hisamatsu. *Carbohydr. Polym.* 60, 529-538 (2005).
- [6] Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation, X. Mao, S. Wang, S. Shimai. *Ceram.Int.*, 34, 107-112 (2008).
- [7] Materiales cerámicos porosos de base silicato para uso como aislantes térmicos, A.R. Lambertini. Proyecto Final, Ingeniería en Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata (2014).
- [8] Procesamiento de materiales cerámicos porosos de mullita por consolidación directa con almidón, M.H. Talou. Tesis Doctoral, Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2012.
- [9] Fabrication of highly porous mullite materials R. Barea, M.I. Osendi, P. Miranzo, J.M.F. Ferreira. *J.Am.Ceram.Soc.*, 88, 777–779 (2005).
- [10] Evaluación mecánica de materiales cerámicos porosos mediante ensayos de compresión diametral, M.A. Pucheu. Proyecto Final, Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Mar del Plata (2009).
- [11] Thermogelling behaviour of starches to be used in ceramic consolidation processes, M.H. Talou, M. Villar, M. A. Camerucci. *Ceram.Int.*, 36, 1017-1026 (2010).
- [12] Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation, H.M. Alves, G. Tarí, A.T. Fonseca, J.M. Ferreira. *Mater. Res. Bull.*, 33, 1439–1448 (1998).
- [13] Rheology of ceramic suspensions with organic or biopolymeric gelling additives. Part III: Suspensions with starch, E. Gregorová, Z. Živcová, W. Pabst, J. Štětina, M. Keuper. *Ceramics - Silikáty*, 52, 250–259 (2008).
- [14] Stress and failure in the diametral compression test, M.K. Fahad. *J.Mater.Sci.*, 31, 3723-3729 (1996).