

CONFORMADO DE CUERPOS POROSOS EN VERDE DE MULLITA POR CONSOLIDACION TERMICA CON ALBUMINA

M. L. Sandoval, A. G. Tomba Martinez, M. A. Camerucci

Laboratorio de Materiales Estructurales - División Cerámicos, INTEMA-CONICET, Fac. de Ingeniería-UNMdP. Av. Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina.

RESUMEN

Se desarrollaron microestructuras porosas en verde de mullita a partir de un novedoso método de conformado coloidal, no contaminante, basado en la consolidación térmica de suspensiones acuosas con proteínas como agente espumante y consolidante/ligante. Se trabajó con polvos comerciales de mullita (Baikowski) y albúmina bovina (BSA, Aldrich). Se prepararon suspensiones acuosas estables (40 % vol.) de mullita-BSA (10 % vol.) espumadas (2300 rpm, 10 min) a: i) temperatura ambiente; ii) 68 °C, temperatura ligeramente menor a la de 'onset' de gelación, T_G^0 ; iii) 68 °C con agregado de 2 % en peso de metilcelulosa. Los discos en verde se prepararon por colada de las suspensiones en moldes de acero precalentados (70 °C), gelación térmica (80 °C, 3h) y secado (50 °C, 12h). Previamente, se caracterizaron las espumas y se determinaron sus propiedades reológicas en función de la temperatura (T_G^0). La caracterización de las microestructuras en verde se realizó por medidas de porosidad (>80%) y análisis microestructural por SEM.

Palabras claves: consolidación con proteínas, cerámicos porosos, mullita, aislantes térmicos.

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos porosos presentan propiedades específicas, tales como bajas densidad y conductividad térmica, gran área superficial y alta permeabilidad, que los hacen aptos para ser utilizados como soportes para catalizadores, bio-cerámicos, filtros, quemadores de combustión de gases, materiales estructurales livianos y aislantes térmicos o acústicos. En particular, los materiales porosos de mullita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) se utilizan como aislantes térmicos, entre otras aplicaciones, debido a sus bajos coeficientes de expansión térmica y conductividad térmica, así como también, a su buena resistencia mecánica a alta temperatura (1-5).

Existen numerosos métodos de conformado coloidales que se pueden emplear para generar cuerpos porosos. Entre los métodos de consolidación directa (6-8), se encuentra un novedoso procesamiento coloidal, de relativo bajo costo y no-contaminante, basado en el empleo de proteínas globulares como agente espumante y consolidante/ligante (9-11). En este caso, se hace uso de la capacidad de las proteínas globulares de: a) asistir a la formación de una espuma húmeda estable; b) consolidar y ligar a las partículas cerámicas en suspensión a temperatura $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y c) formar, con posterioridad a los tratamientos de calcinación y sinterizado, una estructura porosa con tamaños y cantidad de poros que están, en parte, en estrecha relación con las propiedades de la suspensión espumada. Estas propiedades que poseen las proteínas globulares están asociadas con su capacidad de actuar como surfactante, disminuyendo la tensión superficial del agua, y de gelificar por efecto de la temperatura, proceso que implica su desnaturalización y la subsecuente formación de una red polimérica (12-13). En este contexto, la calidad de las espumas húmedas producidas está determinada por la capacidad de espumado de la proteína, su estabilidad y propiedades viscoelásticas las cuales resultan significativamente influenciadas por la distribución de tamaños y morfología de las burbujas generadas, características que son determinadas por la concentración de proteína y tiempo de reposo, entre otros factores. Por otra parte, cuando se emplean métodos coloidales, el estudio de la reología de las suspensiones proporciona información relevante para establecer condiciones experimentales para la consolidación de los cuerpos cerámicos.

En este trabajo se desarrollaron microestructuras porosas en verde de mullita por gelación térmica de suspensiones acuosas de mullita-albúmina, espumadas en tres condiciones diferentes: a) a temperatura ambiente (ruta convencional); b) a una temperatura ligeramente menor a la de 'onset' de gelación de la suspensión (pre-gelado de la suspensión) y c) a temperatura ambiente y con agregado de metilcelulosa (ligante adicional). Las rutas alternativas a la convencional se propusieron con el objetivo de aumentar la viscosidad de la suspensión, y por consiguiente, reducir al mínimo los mecanismos de desestabilización de la espuma antes de la consolidación de la suspensión por gelación, a la vez, de minimizar la segregación de las partículas cerámicas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materias primas

Se trabajó con un polvo de mullita comercial (Baikalox MULSM, Baikowski) de elevada pureza (99,8 %), muy bajo tamaño medio de partícula ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$; equipo láser Mastersizer S, Malvern, UK) y elevada superficie específica ($S_e = 13,5 \text{ cm}^2/\text{g}$; método BET de adsorción de nitrógeno en un punto equipo Monosorb Quantachrome). Por análisis químico se determinó que posee un exceso de 2,87 % en peso de Al_2O_3 respecto de la composición estequiométrica ($\text{Al}_2\text{O}_3=71,8 \%$; $\text{SiO}_2=28,2 \%$), resultado que se corresponde con la identificación por DRX (equipo Philips, radiación de $\text{CoK}\alpha$ a 30 mA y 40 kV y a $1^\circ 2\theta/\text{min}$) de mullita como fase mayoritaria (File 15-0776) y alúmina (File 10-0173) como fase secundaria (además de una muy escasa cantidad de cristobalita, File 39-1425), y con la determinación de un valor de densidad picnométrica (obtenido en querosén a 37°C) intermedio ($3,35 \text{ g}/\text{cm}^3$) entre los correspondientes a las densidades teóricas de las fases cristalinas mullita ($3,16 \text{ g}/\text{cm}^3$) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3,98 \text{ g}/\text{cm}^3$).

Como agente espumante y consolidante/ligante se utilizó albúmina de suero bovino (BSA) en polvo (A7906 - Sigma-Aldrich), de elevada pureza ($>98 \%$), densidad picnométrica en He (Multipycnometer, Quantachrome Co., USA) de $1,27 \text{ g}/\text{cm}^3$, 607 aminoácidos y peso molecular de 66,4kDa.

Preparación y caracterización de las suspensiones acuosas espumadas

Se prepararon suspensiones acuosas estables (40 % vol.) de mullita-BSA (10 % vol.) con agregado de 0,45 % en peso de solución comercial de poliacrilato de amonio (Dolapix CE 64, Zschimmer & Schwarz) como dispersante por mezclado intensivo y homogenización en molino de bolas, 4h. Las condiciones experimentales utilizadas para la preparación de la suspensión se obtuvieron a partir de estudios previos (14) realizados con el polvo de mullita. Se determinó que la suspensión de mullita presenta un comportamiento reológico (reómetro rotacional Haake RS50, Thermo Electron Corp. con sensor de configuración de doble cono-plato DC60/2°) de fluido complejo exhibiendo una ligera transición pseudoplástica-dilatante con baja tixotropía, punto de flujo nulo y una viscosidad aparente de 25,8 mPa.s. El espumado de las suspensiones se llevó a cabo por agitación mecánica turbulenta con un mezclador de alta intensidad e impulsor de 4 aspas cóncavas a 2300 rpm (velocidad seleccionada previamente (14)) durante 10 minutos en las siguientes condiciones: a) a temperatura ambiente; b) a 68°C en baño de agua, temperatura ligeramente menor a la de 'onset' de gelación de la suspensión ($T_G^0 = 72^\circ\text{C}$); c) a temperatura ambiente y con agregado de 2 % en peso de metilcelulosa para aumentar la viscosidad de

la suspensión y permitir la incorporación de una mayor fracción de líquido en la espuma. Se utilizó un polvo comercial de metilcelulosa (M6385 - Sigma-Aldrich; número promedio de grupos metoxilos por número de unidades de glucosa, DS=1,7; PM = 17kDa; $\delta_{PIC} = 1,28 \text{ g/cm}^3$, determinada por picnometría en He).

Se determinó la capacidad de espumado (%Overrun; fracción en volumen de espuma) de la suspensión acuosa de mullita-BSA y de las soluciones de BSA y BSA-metilcelulosa, espumadas a temperatura ambiente (ruta convencional), así como también, la estabilidad de las espumas generadas a partir de la determinación del %Overrun (A), de la fracción en volumen de espuma (B) y de la fracción en volumen de líquido (C) incorporado en la espuma, en función del tiempo:

$$\%Overrun = 100 \cdot (V_T - V_L) / V_L \quad (A)$$

$$\Phi_E = (V_T - V_{ini}) / V_T \quad (B)$$

$$\Phi_{LE} = (V_L - V_{ini}) / (V_T - V_{ini}) \quad (C)$$

donde V_T , V_L y V_{ini} son los volúmenes total, de líquido inicial y de líquido no incorporado en la espuma, respectivamente.

Se analizó la morfología de las burbujas desarrolladas y se determinaron el diámetro medio (D_{50}) y el ancho de la distribución de tamaños de burbujas (se consideró como parámetro indicativo del ancho de la distribución a $W = D_{90} - D_{10} / D_{50}$ donde D_{90} , D_{10} , y D_{50} son los diámetros correspondientes para el 90, 10 y 50 % en número de burbujas) a partir del análisis (Image Pro-plus 7.0) de imágenes capturadas con una lupa binocular (Stemi-2000-C-Zeiss).

Se evaluó el comportamiento reológico dinámico de los sistemas espumados y sin espumar a partir de la variación de los parámetros viscoelásticos, G' y G'' , (reómetro rotacional Anton-Paar; configuración de platos paralelos de 25 mm de diámetro; gap = 2 mm; $f = 1 \text{ Hz}$; $\varepsilon = 0,4 \%$) en función de la temperatura (20-95 °C; empleando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min), y la deformación (0,05-500%). Se ha reportado (15) que independientemente del tipo de flujo de la espuma, ocurre un considerable deslizamiento en la pared de los platos, debido a la presencia de una película de líquido muy delgada, que interfiere en la exactitud de las medidas reológicas. Para evitar la ocurrencia de este fenómeno en los ensayos en los que se empleó espuma, se adhirió un disco de papel de SiC (320 'grit') sobre cada una de las superficies paralelas de los platos. De esta manera la película de líquido se mantiene en las depresiones entre las partículas del papel de SiC. En los ensayos a

temperatura, para evitar la evaporación del agua durante el calentamiento, se colocó una película de aceite de silicona de baja viscosidad en los bordes de los platos.

Conformado y caracterización de cuerpos porosos en verde de mullita

Se conformaron discos (diámetro=20 mm, altura=0,2 mm) por colado de las suspensiones espumadas en moldes de metal impermeables recubiertos con cinta de Teflón, previamente calentados a 70 °C en baño de arena; gelación a 80 °C, 3h y secado a 50 °C, 12h. Para la consolidación de las suspensiones y secado de los discos se empleó una estufa eléctrica con circulación de aire forzado (Memmert UFP 400). Las densidades de los discos en verde (δ_V) se determinaron por el método de Arquímedes (inmersión en mercurio) y la porosidad aparente se obtuvo por cálculo (D):

$$\%P = 100*[1 - \delta_V/(\delta_{\text{mezcla en polvo}})] \quad (D)$$

Para el cálculo de la porosidad se empleó el valor de las densidades de las mezclas en polvo de mullita-BSA (2,71 g/cm³) ó mullita-BSA-metilcelulosa (2,60 g/cm³), según corresponda, calculadas por la regla de las mezclas con los valores de densidad picnométrica de los polvos de mullita (3,35 g/cm³), BSA (1,27 g/cm³) y metilcelulosa (1,28 g/cm³) y las fracciones en volumen de cada componente.

El análisis microestructural de los cuerpos porosos en verde se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-6460), sobre la superficie libre del material y en superficie de fractura. Se analizaron el tamaño y la morfología de los poros desarrollados en relación con las características y propiedades de las espumas producidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las espumas húmedas

En la Figura 1 se presentan los valores de %Overrun, fracción en volumen de espuma y fracción en volumen de líquido en la espuma en función del tiempo de reposo para los sistemas espumados BSA, BSA-metilcelulosa y BSA-mullita. La solución de BSA presentó una elevada capacidad de espumado en función del tiempo de reposo la cual disminuyó cuando se agregaron metilcelulosa o partículas de mullita. Los valores de %Overrun determinados para cada sistema espumado a tiempo de reposo (t_R) cero fueron: BSA = 233; mullita-BSA = 210 y mullita-BSA-metilcelulosa = 128,5. La fracción en volumen de espuma resultó ligeramente mayor en el sistema

BSA-metilcelulosa que en la solución de BSA, presentando la espuma generada con metilcelulosa una mayor fracción de líquido incorporado (espuma más húmeda). Estos resultados se atribuyen a la mayor viscosidad de la solución de BSA con metilcelulosa. Por otro lado, en los sistemas BSA y BSA-metilcelulosa espumados, se observó una disminución del %Overrun a partir de los 10 minutos de reposo mientras que en presencia de partículas cerámicas, dicha disminución ya se registró a partir de los primeros minutos. Este resultado estaría indicando que las partículas cerámicas no promueven la estabilización de la espuma. Para ambos sistemas, BSA y BSA-metilcelulosa espumados, la fracción en volumen de espuma y la fracción de líquido en la espuma disminuyeron de forma similar en función del tiempo de reposo, siendo este cambio mayor durante los primeros 10 minutos. Esto se atribuyó principalmente al drenaje del líquido por capilaridad a través de la capa de espuma debido a las fuerzas de gravedad. Al incrementar más el tiempo de reposo, dichos parámetros disminuyeron más lentamente lo cual se asoció principalmente al 'coarsening' (difusión del gas desde las burbujas pequeñas a las grandes o hacia la atmósfera), coalescencia (debido a la inestabilidad del film entre burbujas) y colapso de las burbujas. Este mecanismo global se fundamenta sobre la base del análisis de las distribuciones de tamaños de burbujas en función del tiempo de reposo.

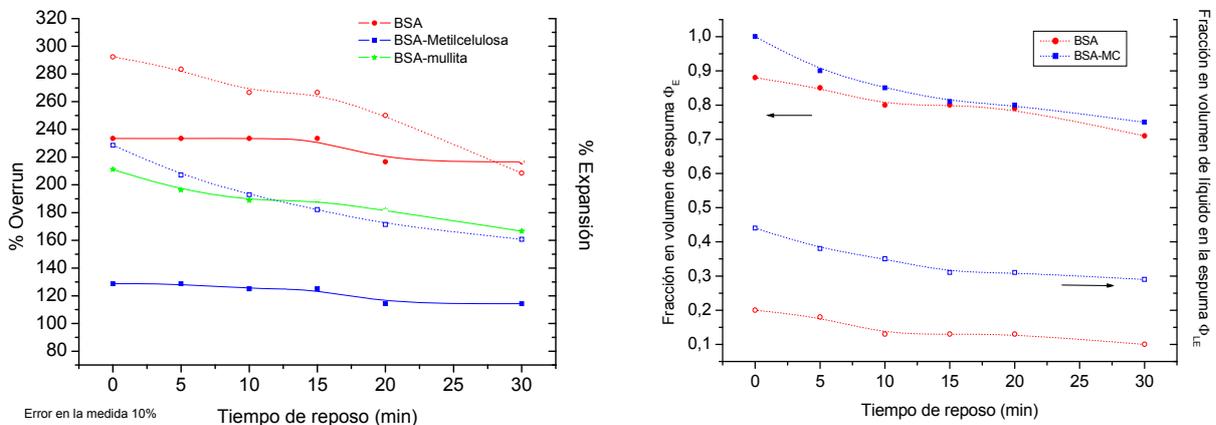


Figura 1. %Overrun vs. tiempo de reposo (a); fracción en volumen de espuma y fracción en volumen de líquido en la espuma vs. tiempo de reposo (b).

En la Figura 2 se muestran las imágenes de las espumas de BSA y BSA-metilcelulosa para un tiempo de reposo de 10 minutos. La espuma de BSA presentó burbujas con morfología casi esférica, presentando algunas de ellas cierto grado de deformación. En cambio, en la espuma generada por el sistema BSA-metilcelulosa se observan burbujas con morfología esférica y de tamaño significativamente menor. La morfología desarrollada en la espuma de BSA con metilcelulosa está de acuerdo

con la mayor fracción de líquido determinado en esta espuma (bordes de Plateau más gruesos) (16). Se determinó un menor tamaño medio de burbuja, ($D_{50} = 0,09$ mm) y ancho de la distribución ($W = 1,04$) para la espuma de BSA-metilcelulosa respecto a la producida por la solución de BSA ($D_{50} = 0,2$ mm y $W = 2,14$), que está de acuerdo con la generación de una espuma en un medio acuoso de mayor viscosidad debido a la acción ligante de la metilcelulosa (17-19). Adicionalmente, a $t_R = 30$ minutos, se determinó en ambos sistemas un mayor tamaño medio de burbuja ($D_{50} = 0,24$ mm para la solución de BSA y $D_{50} = 0,12$ mm para el sistema BSA-metilcelulosa) que a t_R cero, mientras que W fue ligeramente menor para la solución de BSA ($W = 1,7$) y mayor para el sistema con metilcelulosa ($W = 1,8$) respecto de los valores determinados a $t_R = 0$. Estos resultados se pueden atribuir a un aporte dominante del 'coarsening' de las burbujas más pequeñas al mecanismo de desestabilización global del sistema BSA-metilcelulosa y a 'coarsening' y colapso de las burbujas más grandes en la solución de BSA.

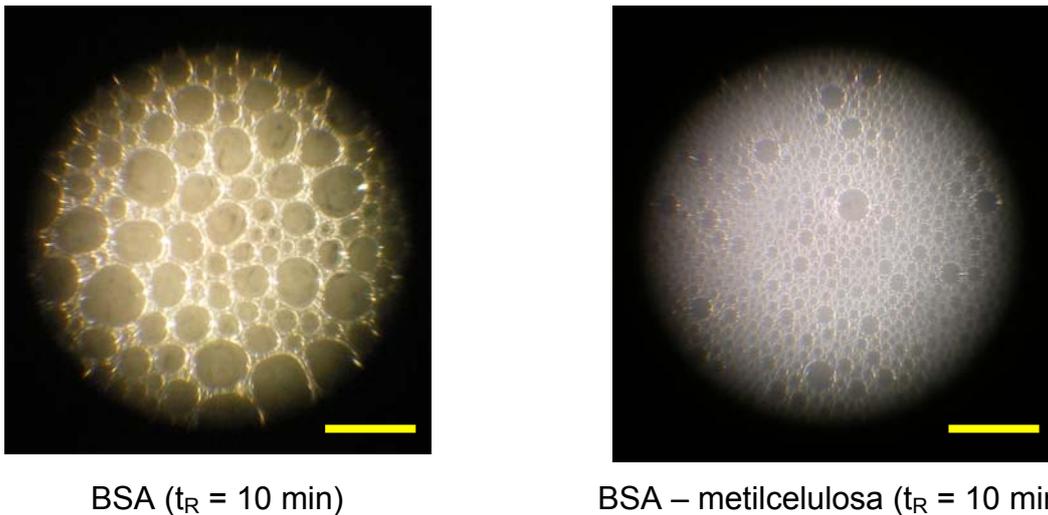


Figura 2. Imágenes de microscopía óptica de las espumas de BSA y BSA-metilcelulosa (barra = 1 mm).

A partir de las curvas de G' y G'' vs. % deformación (Figura 3) se puede estimar un valor crítico de deformación oscilatoria ($\epsilon_{crítica}$), punto donde $G' = G''$, que determina el límite superior del comportamiento viscoelástico lineal ("onset" del comportamiento viscoelástico no lineal) de las espumas. La deformación crítica puede ser considerada como una medida de la fluencia de las espumas. Por encima de este valor, la espuma se encuentra en la región viscoelástica no lineal, y en la mayoría de los casos, ocurre la ruptura de la estructura de espuma. A bajas deformaciones todas las espumas presentan valores de G' similares (10-20 Pa) y mayores que los de G'' (3-5 Pa) indicando que su comportamiento se asemeja más al de un sólido elástico. La presencia de las partículas cerámicas produjo espumas con G' y $\% \epsilon_{crítica}$ li-

geramente mayores. Estos hechos podrían atribuirse principalmente a la presencia de partículas cerámicas rígidas que producen aumento de la viscosidad de la fase líquida generando una estructura con mayor capacidad de deformación.

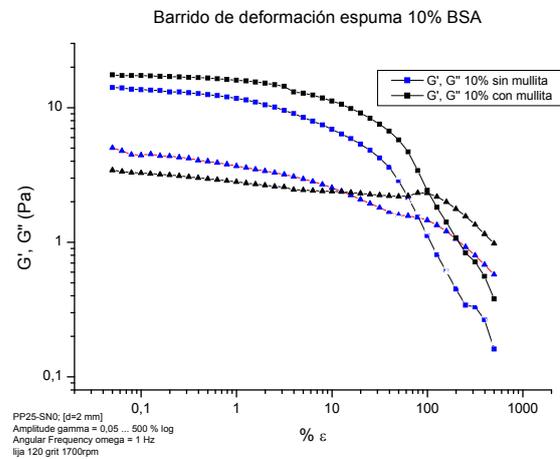


Figura 3. G' y G'' en función del porcentaje de deformación.

Con vistas a seleccionar las condiciones experimentales para la consolidación de las suspensiones, en primer lugar, se evaluó la variación de los módulos elástico (G') y de almacenamiento (G'') en función de la temperatura (Figura 4) para los sistemas sin espumar. A partir de las curvas obtenidas se determinaron las temperaturas de 'onset' de gelación de cada sistema.

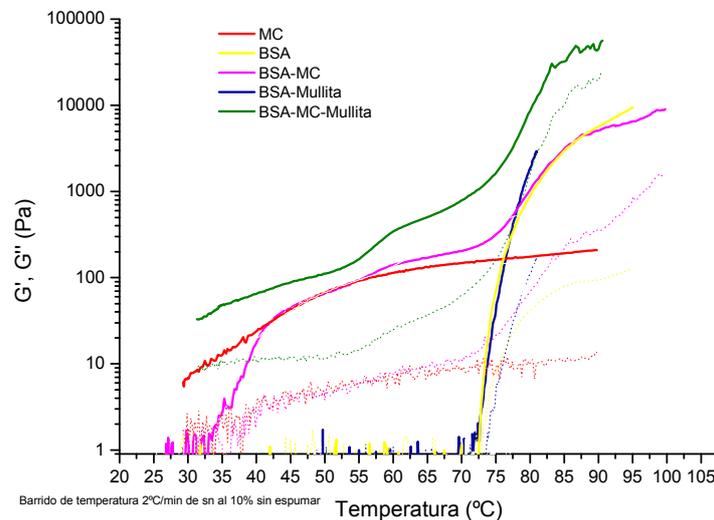


Figura 4. Parámetros viscoelásticos en función de la temperatura.

Para la solución de BSA se registró un significativo y abrupto incremento de G' a partir de 72 °C (temperatura de 'onset' de gelación, T_G^0) que se asocia a la formación del gel, proceso que implica la desnaturalización de la proteína (reorganización de las estructuras secundarias y terciarias donde los grupos hidrófobos quedan expuestos al solvente resultando en la formación de nuevas conformaciones de vida

media corta), formación de agregados y entrecruzamiento de éstos para dar lugar a la formación irreversible de una red polimérica. En la solución de metilcelulosa, que presentó un mayor valor de G' a temperatura ambiente, se observó un leve incremento de G' desde 30 hasta 55 °C, temperatura a partir de la cual G' permaneció constante, pero no se determinó la gelación de la solución a pesar de tener una concentración superior a la concentración crítica para la formación de gel reportada por Kobayashi et al. (20). El comportamiento observado se puede atribuir sólo al 'onset' de formación de agregados (clusters) por asociación hidrofóbica de las cadenas de metilcelulosa. En cuanto al comportamiento de la solución de BSA-metilcelulosa se observó una primera etapa, desde 30 °C hasta aproximadamente 55 °C, que se atribuyó al comportamiento de la metilcelulosa, seguido por un muy leve aumento de G' (no registrado en la curva de metilcelulosa) desde esta última temperatura hasta la temperatura de 'onset' de gelación de BSA (72 °C), asociado a la formación de interacciones entre los clusters de metilcelulosa y las cadenas desplegadas de BSA, y finalmente un incremento más significativo de G' debido a la formación del gel de BSA en presencia de metilcelulosa. El gel desarrollado presentó una rigidez algo inferior al formado a partir de BSA, si bien el proceso de gelación en sí fue controlado por la proteína.

De acuerdo con los resultados obtenidos con la suspensión de mullita-BSA, la temperatura de 'onset' de gelación y la velocidad de cambio de G' con la temperatura no se modificó significativamente por agregado de las partículas cerámicas indicando que la gelación del sistema es un proceso controlado por la proteína. No obstante, a partir de la observación de los geles formados durante el ensayo reológico se infiere que las partículas de mullita se encuentran incluidas en la estructura del gel desarrollado. Si bien por el agregado de partículas cerámicas a la solución de BSA-metilcelulosa no se modificó el comportamiento global de la solución en función de la temperatura (no hubo cambio en la T_G^0), G' resultó mayor en todo el rango de temperatura analizado. Este resultado estaría indicando que las partículas cerámicas intervienen tanto en las interacciones entre los clusters de metilcelulosa (acción ligante de la metilcelulosa) y las cadenas de BSA, como en la gelación de la proteína.

En la evaluación del comportamiento reológico en los sistemas espumados, el aumento en el valor de G' con la temperatura se asoció exclusivamente a la evaporación de la fase líquida de la espuma, proceso que impidió la formación del gel.

En todos los sistemas, G' resultó significativamente mayor que G'' lo cual indica que los geles formados se comportan más como sólidos elásticos que como fluidos viscosos.

Caracterización de los conformados en verde

En la Tabla 1 se presentan los valores de densidad y porosidad aparentes de los discos porosos en verde obtenidos por consolidación térmica de las suspensiones acuosas espumadas según las rutas b) y c). Por consolidación de la suspensión espumada a temperatura ambiente (ruta convencional) se obtuvieron discos en verde con muy baja cohesión de partículas y huecos de gran tamaño en su interior. Sólo en la capa superficial libre se observó el desarrollo del gel de BSA conteniendo una elevada cantidad de burbujas y escasas partículas de mullita. Esto se asoció con la ocurrencia de un rápido proceso de gelación de la proteína que al incluir un alto porcentaje de burbujas (en los primeros minutos del tratamiento térmico en estufa) produjo una significativa disminución de la conductividad térmica a través de la capa formada que impidió el desarrollo del gel en el interior del cuerpo.

Tabla 1: Densidades (δ_v) y porosidades (% P_v) promedio de los discos en verde.

| Suspensión | Temperatura de espumado | δ_v (g/cm³) | % P_v |
|----------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| Mullita-BSA | 68 °C | 0,21 ± 0,02 | 92,3 ± 0,2 |
| Mullita-BSA-metilcelulosa | ambiente | 0,37 ± 0,02 | 85,7 ± 0,4 |

Los discos en verde obtenidos por consolidación de las suspensiones espumadas según las vías alternativas propuestas presentaron una mayor cohesión de las partículas sólidas en comparación con el espumado por la vía tradicional (espumado a temperatura ambiente) y elevada porosidad. Los discos preparados sin metilcelulosa alcanzaron porosidades más altas que aquéllos obtenidos a partir de la suspensión con metilcelulosa, en acuerdo con la mayor capacidad de espumado que presentó el primer sistema (menor viscosidad).

En la Figura 5 se muestran las imágenes de SEM de las microestructuras obtenida para los conformados en verde preparados con BSA y BSA-metilcelulosa. Se presentan imágenes que corresponden a la superficie libre de los cuerpos y a la superficie de fractura.

En las micrografías obtenidas se observa claramente como el material cerámico consolidó manteniendo la estructura celular de la espuma. Los cuerpos en verde

obtenidos a partir de la suspensión espumada con BSA presentaron poros con tamaños de $\sim 300 \mu\text{m}$, mientras que los preparados con la suspensión mullita-BSA-metilcelulosa exhibieron poros de menor tamaño ($\sim 100 \mu\text{m}$), en acuerdo con los tamaños medios de burbujas determinados en ambas soluciones espumadas. Este resultado indicaría que el desarrollo del gel en cada sistema ocurre más rápido que los mecanismos de desestabilización de la espuma, especialmente el 'coarsening' y la coalescencia.

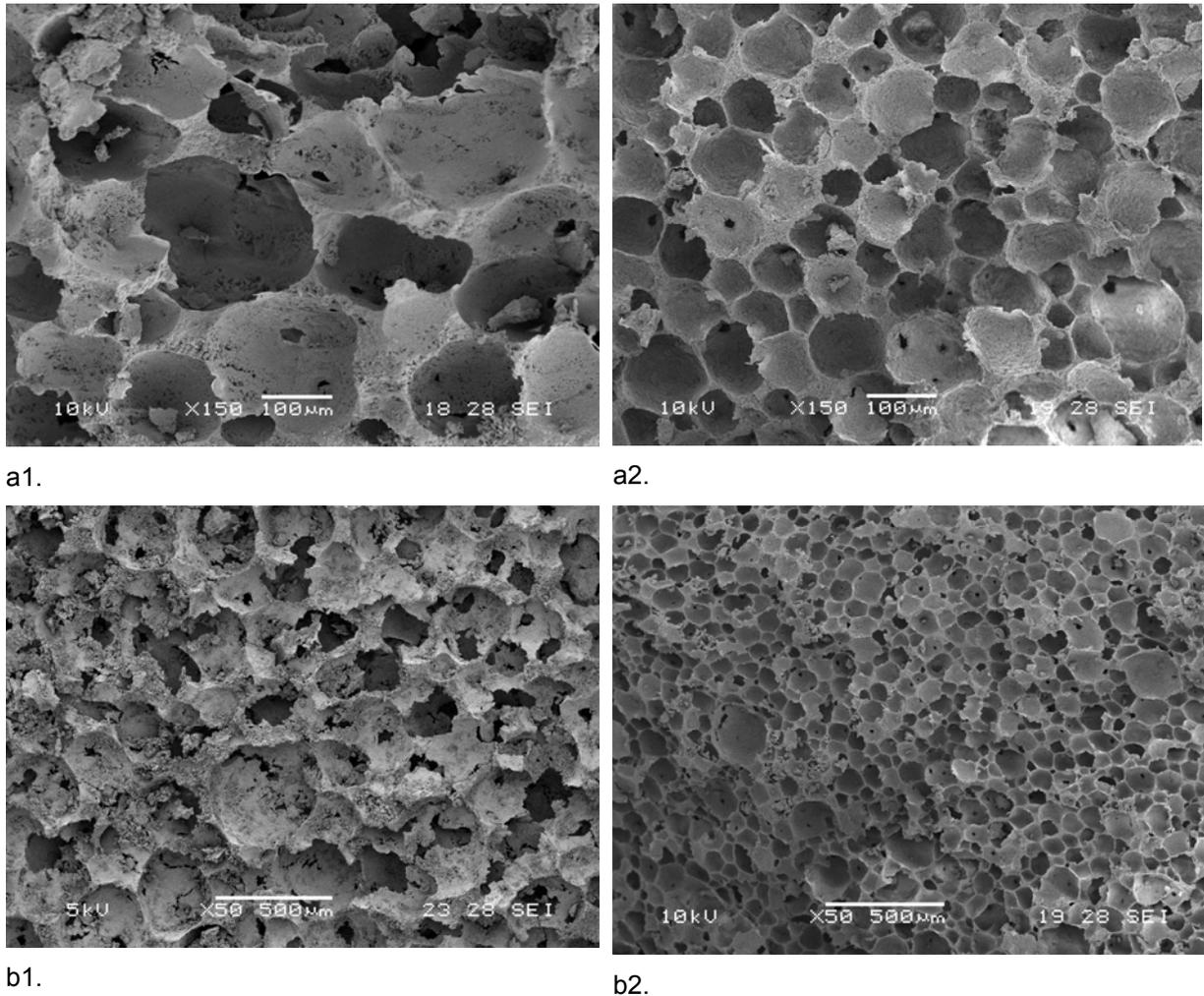


Figura 5. Microestructuras en superficie de fractura (a1 y a2) y en superficie libre (b1 y b2) de los cuerpos porosos en verde obtenidos a partir de las suspensiones espumadas de mullita-BSA (a1 y b1) y mullita-BSA-metilcelulosa (a2 y b2).

Además, los cuerpos obtenidos a partir de la suspensión espumada con BSA que presentó menor viscosidad, mostraron una homogeneidad en la microestructura algo menor que los obtenidos a partir de la suspensión de mayor viscosidad. La morfología de los poros desarrollados también se relacionó con la morfología de las burbujas desarrolladas. Los poros desarrollados en el material obtenido con metilcelulosa presentaron elevada esfericidad con paredes de mayor espesor que los presentes en el material preparado sólo con BSA.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron cuerpos en verde de mullita con microestructuras homogéneas y altamente porosas por consolidación térmica de suspensiones acuosas espumadas por dos vías propuestas diferentes. El agregado de metilcelulosa a la suspensión de mullita-BSA promovió el desarrollo de una microestructura porosa con mayor homogeneidad, poros de menor tamaño con paredes de mayor espesor y alta esfericidad, en estrecha relación con las propiedades de las espumas producidas. El proceso de consolidación de estos cuerpos en verde fue controlado por la formación de un gel de proteína que incluye partículas de mullita y cadenas de metilcelulosa que le confiere una mayor rigidez.

REFERENCIAS

1. H. Schneider, J. Schreuer and B. Hildmann, "Structure and properties of mullite – a review", *J Eur Ceram Soc* 28 (2) (2008), pp. 329–344.
2. B. Hildmann and H. Schneider, "Heat capacity of mullite – new data and evidence for a high-temperature phase transformation", *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2) (2004), pp. 227–234.
3. H. Schneider and E. Eberhard, "Thermal expansion of mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (67) (1990), pp. 2073–2076.
4. M.I. Osendi and C. Baudín, "Mechanical properties of mullite materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (2) (1996), pp. 217–224.
5. J.H. She and T. Ohji, "Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics", *Mater Chem. Phys.* 80 (3) (2003), pp. 610–614
6. International Outlook, "Porous materials: expanding applications"; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 (12) (1992), pp. 1770-1776.
7. H.M. Alves, G. Tari, A.T. Fonseca and J.M.F. Ferreira, "Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation"; *Mater. Res. Bull.*, 33 (10) (1998), pp. 1439-1448.
8. O. Lyckfeldt and J.M.F. Ferreira, "Processing of porous ceramics by starch consolidation"; *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18 (1998), pp. 131-140.
9. O. Lyckfeldt, J. Brandt and S. Lesca, "Protein forming - a novel shaping technique for ceramics"; *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20 (2000), pp. 2551-2159
10. I. Garnn, C. Reetz, N. Brandes, L.W. Kroh and H. Schubert, "Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams"; *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24 (2004), pp. 579-587.
11. S. Bhattacharjee, L. Besra and B.P. Singh, "Effect of additives on the microstructure of porous alumina"; *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 27 (2007), pp. 47-52.
12. S. Damodaran and A.Paraf. "*Food proteins and their applications*". New York: Marcel Dekker, 1997.
13. W. Gosal and S. Ross-Murphy, "Globular protein gelation"; *Current Opinion in Colloid and Interface Sc.* Vol 5 (2000), pp. 188-194
14. M.H. Talou, M.A. Villar, M.A. Camerucci and R. Moreno; "Rheology of aqueous mullite–starch suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2011) [doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.031](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.031)
15. S. A. Khan, C. A. Schenepper and R.C. Armstrong, "Foam rheology: III. Measurement of shear flow properties" *J. of Rheology*, 32, pp. 69-92
16. D. Weaire and S. Hutzler, "The physics of foams". New York: Oxford, 1999
17. M. Tomsic, F. Prossnigg and O. Glatter, "A thermoreversible double gel: Characterization of a methylcellulose and K-carrageenan mixed system in water by SAXS, DSC and rheology". *J. Colloid and Interface Sc.*, 322, pp. 41-50 (2008).
18. N. Sarkar and L.C. Walter: "Hydratation-dehydratation properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose". *Carbohydrate Polymers* 27, pp. 177-185 (1995).
19. N. Sarkar, "Kinetics of thermal gelation of methylcellulose and hydroxypropylcellulose in aqueous solutions". *Carbohydrate Polymers*, 26, pp. 195-203 (1995).
20. K. Kobayashi, Ch. Huang and T. P. Lodge, "Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions". *Macromolecules*, 32, 7070-7077 (1999)

FORMING OF POROUS MULLITE GREEN BODIES BY ALBUMIN THERMAL CONSOLIDATION

M. L. Sandoval, A. G. Tomba Martinez, M. A. Camerucci

Laboratorio de Materiales Estructurales - División Cerámicos, INTEMA-CONICET, Fac. de Ingeniería-UNMdP. Av. Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina.

ABSTRACT

Pre-firing mullite microstructures developed by a new thermal consolidation method using globular proteins as foaming and consolidator/binders were analyzed.

Commercial available powders of mullite (Baikowski) and bovine serum albumin (BSA, Aldrich) were employed. Stable aqueous suspensions (40 vol.%) of mullite-BSA (10 vol.%) were foamed (2300 rpm, 10 min) at: i) room temperature; ii) 68 °C, temperature slightly lower to the gelling 'onset' T_G^0 , and iii) 68 °C with the addition of 2 wt.% of methylcellulose. Green disks were prepared by pouring of foamed suspensions into pre-heated metal molds (70 °C), thermal gelling (80 °C, 3h) and drying (50 °C, 12h). Previously, the developed foams were characterized and their rheological properties were determined as a function of temperature (T_G^0). The characterization of the pre-firing microstructures were carried out by measurements of porosity (>80%) and microstructural analysis in fracture surface by SEM.

Keywords: protein forming, porous ceramics, mullite, thermal insulators.