



Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico

I. SANTACRUZ, M^a I. NIETO, R. MORENO

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, C/Kelsen 5, 28049 Madrid

Los alginatos son polisacáridos naturales empleados a menudo en el procesamiento cerámico como ligantes temporales. Sin embargo, además de su función espesante, los alginatos presentan interesantes propiedades como agente gelificante. Esta función ha sido menos explotada en cerámica pero está empezando a recibir gran atención por su versatilidad de cara a nuevas rutas de conformado de piezas y, sobre todo, de láminas y recubrimientos. En este trabajo se revisan los procesos de conformado neto (near-net shaping, NNS) por formación de geles químicos, entre los que se pueden distinguir dos grupos de técnicas, las que emplean monómeros que polimerizan en presencia de un activador y/o catalizador y las que emplean polisacáridos de elevado peso molecular que forman estructuras a través de cationes presentes en el medio. Este trabajo se centra en el último caso y, en particular, se revisa la química de los alginatos, haciendo énfasis en su estructura y en los mecanismos de gelificación y, por último, se evalúan las posibilidades de aplicación de la gelificación química con alginatos en la producción de láminas por la técnica de colaje en cinta, con especial atención a los parámetros que gobiernan el proceso.

Palabras clave: Procesamiento, Conformado, Suspensiones, Aditivos de procesamiento, Gelificación química, Alginatos

New applications of alginates in the shape forming of ceramics

Alginates are naturally occurring polysaccharides frequently used as temporary binders in ceramic processing. However, behind their thickening behaviour, alginates have interesting gelling properties. This function has not been exploited in ceramics, although it is receiving increased attention because of the versatility facing new shaping routes for manufacturing bulk pieces and, in particular, films and coatings. This work reviews the near-net shaping of ceramics through chemical gelation, among which two groups of techniques can be distinguished: those using monomers that polymerize by means of initiators/catalysts, and those using high molecular weight polysaccharides that develop a network structure by means of cations present in the medium. The last case is reviewed in this work, which presents the basis of the chemistry of alginates, focusing their structure and the gelation mechanism, and explores the viability of alginate gelation in the manufacture of thick films by tape casting on the basis of the processing parameters.

Key words: Processing, Shaping, Suspensions, Processing additives, Chemical gelation, Alginates

1. INTRODUCCIÓN

Los costes totales de producción y el impacto medioambiental son aspectos determinantes para la implantación de un proceso de conformado. El procesamiento coloidal permite obtener piezas de forma compleja con un elevado control del número y tamaño de defectos, así como una alta reproducibilidad y fiabilidad (1,2,3). Por estas razones, se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos métodos de conformado coloidal más versátiles y rentables (2,3). Una vía importante en este aspecto, es la fabricación de piezas con forma casi final, como es el caso de los procesos de tecnología del producto semifinal o procesamiento inteligente (*Near Net Shaping*, NNS), en los que el mecanizado que se requiere es mínimo (4). La mayoría de estos métodos se basa en la rápida consolidación de un fluido, transformando una suspensión bien dispersa en un cuerpo rígido, como es el caso de la coagulación directa (DCC) (5), la gelificación (6,7), el conformado por vibración (8), el conformado por capas o fabricación directa de cerámicas (*solid free-form*, SFF) (9), el conformado inducido por la temperatura (*temperatura induced forming*, TIF) (10), etc.

Una de las alternativas más prometedoras para el conformado neto es la gelificación química, en la que se forma un gel químico irreversible mediante una reacción iniciada por un monómero o un componente polimérico presente en la suspensión, de forma que las partículas quedan atrapadas en la red. El proceso de colado con gelificación (*gelcasting*) fue propuesto en 1991 por Omatete y col. (11) y desarrollado a lo largo de toda la década de los noventa (6,12,13,14,15) para suspensiones cerámicas, tanto acuosas como orgánicas. Uno de los sistemas poliméricos más empleados es el basado en la acrilamida, que está constituido por un monómero (acrilamida o metacrilamida), un formador de puentes (N,N'-metileno-bisacrilamida), un iniciador de radicales libres (persulfato amónico) y un catalizador (N,N,N',N'-tetrametiletildiamina). Pero debido a la alta toxicidad de tales aditivos, y en virtud de los largos ciclos térmicos necesarios para la eliminación de dicha materia orgánica (que pueden suponer hasta varios días de duración), actualmente se están realizando grandes esfuerzos en el estudio de sistemas inocuos que utilicen suspensiones acuosas y aditivos no contaminantes y que no necesiten largos ciclos térmicos de eliminación.

Asimismo, aparecen los geles termorreversibles que gelifican térmicamente sin necesidad de ningún agente formador de enlaces, excepto los productos de la disociación del agua. En este caso, un polímero (generalmente un polisacárido) en disolución pasa de ser un fluido a ser una sustancia vítrea de elevada rigidez cuando cambia la temperatura y se pasa la temperatura de transición vítrea (T_g) (16) debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas. En este caso, se encuentran gelificantes térmicos de dos tipos: (a) aquellos que gelifican al enfriar (como es el caso de los agaroides y el carragenato), y (b) los que gelifican al calentar (como es el caso de las metilcelulosas). La gelificación térmica permite obtener piezas cerámicas con alta resistencia mecánica en verde ($\sigma_f = 3-4$ MPa) (17,18) y por diferentes técnicas de conformado: colaje, LPIM, extrusión, EPD, etc. Un caso aparte sería la gelificación del almidón (19,20) (Starch Consolidation, SC), que una vez añadido en la suspensión, se introduce en una estufa a 50-80°C provocando su hinchamiento al absorber el agua del medio; esto permite la formación de piezas porosas tras su sinterizado.

También es conocida la consolidación producida por proteínas, en la que se produce un entrecruzamiento de cadenas de aminoácidos al aumentar la temperatura, formando un gel químico. Lyckfeldt y col. (21) consolidaron piezas de nitruro de silicio, alúmina y circonita a partir de suspensiones acuosas utilizando distintas proteínas (albúmina bovina, albumen y un concentrado proteínico de leche). Debido a la naturaleza polimérica de las proteínas al ser calentadas en medio acuoso, es posible el conformado de materiales cerámicos a partir de suspensiones acuosas.

Otra alternativa a la polimerización del radical libre (primer caso), sería el autoendurecimiento de la suspensión, como ocurre en el proceso SSC (*Self-hardening Slip Casting*), el cual consiste en la incorporación de una resina epoxi con su respectivo endurecedor a la suspensión acuosa, que tras ser calentada o por variación del pH, consolida debido a la formación de una red polimérica por unión química (22). Un inconveniente de este proceso es el largo ciclo térmico (entre 12 y 24 h) necesario para eliminar la materia orgánica, aunque menor que el requerido en el moldeo por inyección.

Se han desarrollado otras técnicas basadas en el entrecruzamiento de polímeros. Así, por ejemplo, Morissette y Lewis (23,24) han utilizado la química de coordinación del titanio (Ti^{4+}) para obtener complejos de titanio coordinados con grupos alcohol de polímeros (proceso que denominan *chemorheology*). En una suspensión estabilizada electrostáticamente se mezcla un complejo de titanio con un aglomerante de bajo peso molecular presente en la suspensión que contiene grupos alcohol. El sistema gelifica al calentar, y el tiempo de gelificación decrece al aumentar la concentración del agente formador de puentes, la temperatura y el contenido de sólidos.

En contraste con lo descrito hasta aquí, las técnicas de fraguado rápido (Quickset™) (25,26) se basan en la retención del estado disperso por solidificación de la suspensión, debido a la congelación del medio dispersante. El caso más frecuente es el de la liofilización (*freeze-drying*), que consiste en la congelación de una suspensión acuosa y la sublimación del agua en vacío. Este método permite la obtención de materiales densos y con porosidad controlada, tanto direccionalmente como en volumen total de poro (27,28).

TABLA 1.- CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CONFORMADO POR FORMACIÓN DE GELES QUÍMICOS.

PROCESO	SUSPENSIÓN	ESTABILIZACIÓN	ADITIVOS	T PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN	MECANISMO Y T DE CONSOLIDACIÓN	PERMANENCIA	
GEL QUÍMICO	Gelcasting (polimerizac. de monómeros)	Acuoso u Orgánico	Electrostática o Estérica	Monómeros	T ambiente	Polimerización de un monómero <i>in situ</i>	Gel químico irreversible
	Sistemas que gelifican térmicamente al enfriar	> 50% vol Acuoso	Electroestérica	Polisacáridos (agaroides, carragenato...), ≤ 1% peso	~ 60°C	Entrecruzamiento del polisacárido disuelto al enfriar.	Gel químico reversible
	Sistemas que gelifican térmicamente al calentar	> 50% vol Acuoso	Electroestérica	Polisacáridos (metilcelulosas)	T ambiente	Entrecruzamiento del polisacárido disuelto al calentar	Gel químico reversible
	Consolidación del almidón (SC)	45-55% vol. Acuoso	Electroestérica	Almidón 8-50% peso	T ambiente	El almidón a alta temperatura se hincha, formando piezas porosas tras el sinterizado. 50-80°C	Gel químico irreversible
	Entrecruzamiento de proteínas	45-55% vol Acuoso	Electroestérica	Proteína	~ 80°C	Aminoácidos (cisteína o cistina) se entrecruzan al calentar. 80°C	Gel químico irreversible
	Entrecruzamiento de polímeros. Química de coordinación	Acuoso	Electroestérica	Poli (vinil alcohol)	T ambiente	Formación de un complejo de Ti^{4+} coordinado con grupos alcohol. Gelifica al calentar	Gel químico irreversible
	Consolidación por congelación (Quickset™)	50% vol acuoso u orgánico	T ambiente	Congelación del medio de dispersión	Gel químico reversible
	Solidificación asistida por hidrólisis (HAS)	50% vol acuoso	Electroestérica	AlN (1,5% peso)	T ambiente	Consumo del medio dispersante y precipitación de una fase sólida. > 40°C	Gel químico irreversible
	Autoendurecimiento con resinas epoxi (SSC)	acuoso	Electroestérica	Endurecedor y Resina (3% p)	T ambiente	Al calentar (70°C) se forma red polimérica con resina y endurecedor	Gel químico irreversible
	LPIM	> 50% vol Acuoso	Electroestérica	Polisacáridos que gelifican al enfriar, ≤ 1% peso	~ 60°C	Entrecruzamiento del polisacárido disuelto al enfriar. Se utiliza máquina con presión.	Gel químico reversible

Una técnica relacionada con el fraguado rápido es la solidificación asistida por hidrólisis (*Hydrolysis-assisted solidification*, HAS) (29,30,31), en la que se produce una reacción que consume el medio de dispersión. Concretamente, se emplea AlN en medio acuoso en concentraciones de 1-2% p, el cual se descompone en presencia de agua, produciéndose un hidróxido de aluminio y amoníaco. El proceso conduce a la gelificación al consumirse el agua y aumentar el contenido en sólidos. Además, debido a la precipitación de hidróxido de aluminio, las piezas en verde presentan una alta resistencia mecánica y una baja contracción lineal durante el secado. Pero tiene algunos inconvenientes, como la relativamente alta porosidad de las piezas, debido al amoníaco que se desprende, y la irreversibilidad del sistema, que impide el reciclaje, y la dificultad de conseguir reactivos adecuados.

En la tabla 1 se presentan las técnicas que se utilizan en la formación de los geles químicos, así como sus principales características, los mecanismos de estabilización de las suspensiones y los de consolidación de las piezas.

En este sentido, se ha desarrollado la búsqueda de gelificantes químicos de origen natural como son algunos polisacáridos, que aúnan las ventajas de tener un bajo costo, no ser tóxicos y no provocar emisiones dañinas. La mayoría de ellos presentan excelentes propiedades como espesantes y como gelificantes térmicos, como ya se ha explicado, pero otros polisacáridos poseen una gran capacidad para la gelificación química al ponerse en contacto sus disoluciones con algunos cationes. La familia de polisacáridos más conocida por sus aplicaciones como gelificante químico es la de los alginatos, cuya potencialidad en las rutas emergentes de conformado se explora en este trabajo.

2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS ALGINATOS

Alrededor de las algas surgió una gran industria para la extracción de polisacáridos solubles en agua, siendo las algas "Feofíceas" (algas marrones) y "Rodofíceas" (algas rojas) las principales plantas de agua salina utilizadas. El algín (la sal sódica de ácido algínico), o la algina (que engloba al ácido algínico, sus sales y derivados) proceden de las algas marrones. El alginato es uno de los hidrocoloides más utilizados en la industria alimentaria, admitido por los códigos E-400-E-404 (según el catión que le acompañe) por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2. Fue descubierto por el químico galés Stanford en 1881, y es muy abundante en la naturaleza. Presenta un amplio intervalo de polimerización (entre 100 y 3000 monómeros), que da lugar a pesos moleculares comprendidos entre 20.000 y 600.000 daltons (32,33,34). Hasta el año 1955 se pensaba que los ácidos algínicos de distintas algas marrones eran químicamente idénticos, y sólo se diferenciaban en sus propiedades físicas debido a sus diferentes pesos moleculares. El descubrimiento de la presencia en el ácido algínico de residuos de ácido L-gulurónico, además de D-manurónico, ha hecho necesario revisar la definición de dicho ácido (35). Actualmente se sabe que el ácido algínico se forma a partir del ácido β -D-manurónico (M) o de su epímero C-5, el ácido α -L-gulurónico (G), monómeros que se unen para formar largas moléculas lineales con enlaces glicosídicos (1 \rightarrow 4) (36), dando lugar a la estructura secundaria (37), ilustrada en la figura 1. La secuencia de ambos ácidos es variable, y depende del alga utilizada, de la parte del alga empleada para su fabricación y de la vejez de las algas (38), ya que las epimerasas que realizan

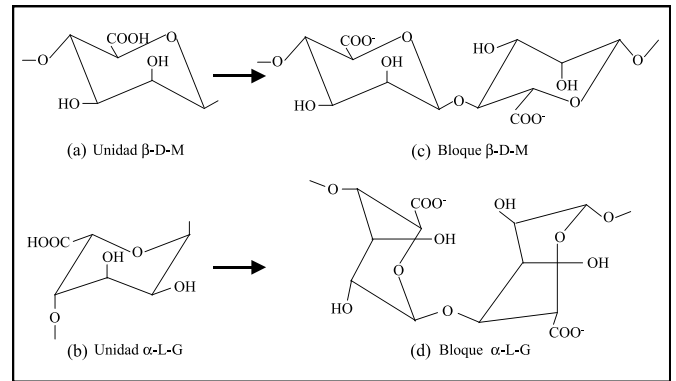


Figura 1. Estructura del alginato, (a) y (b) monosacáridos, ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico, respectivamente, y (c) y (d) unidades que se repiten en cadena.

esta transformación (de M a G) son enzimas que se presentan sobre todo en las algas de mayor edad, lo que significa que en las algas más maduras el contenido en grupos G es mayor que en algas más jóvenes, lo que repercutirá en su poder gelificante. Las propiedades del alginato vienen dadas por las proporciones relativas de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico y de su secuencia en la cadena.

Los residuos monoméricos M y G se unen en secciones homopoliméricas de bloques M (MMMMMM) y bloques G (GGGGGG), o bloques heteropoliméricos con cadenas alternantes (MGMGMG). Los monómeros tienden a encontrar la estructura energética más favorable dentro de la cadena del polímero. De esta forma, en el bloque G-G, es la silla 1C_4 , la que forma un enlace glicosídico α -(1,4). Para M-M, es la silla 4C_1 , la que se une con un enlace glicosídico β -(1,4). En los bloques M-M se produce un enlace ecuatorial/ecuatorial, y en grupos M-G el enlace que se da es ecuatorial/axial, debido a la posición del grupo carboxílico. La consecuencia de esto es un polímero con estructura en zig-zag en las regiones de bloque G, y un polímero de cadena más lineal en las regiones de bloque M (figura 1), lo que significa que los ángulos de enlace (37) formados en los grupos G son más favorables para la unión electrostática con cationes polivalentes, y éstos tienen mayor tendencia que los bloques M a formar geles, mientras que las regiones de bloque MG presentan una linealidad intermedia. Por todo lo anterior, los porcentajes de los diferentes tipos de bloques determinan las propiedades gelificantes de los alginatos, y su manipulación permite obtener un amplio espectro de propiedades.

Junto con el propio ácido algínico, los alginatos comerciales más utilizados son los siguientes: alginato sódico, potásico, amónico, cálcico y sales mixtas de amonio-calcio de ácido algínico, así como alginato de propilenglicol. Tanto el alginato sódico como el amónico son aglomerantes aniónicos solubles en agua, muy similares a muchas carboximetilcelulosas, pero que no gelifican térmicamente, y han sido muy utilizados en la industria cerámica como aglomerantes. Son polisacáridos hidrofílicos que absorben humedad del ambiente. La estabilidad del alginato durante el almacenamiento del polvo es excelente a 25°C o temperaturas inferiores, en un lugar seco.

Existen tres parámetros principales que determinan la solubilidad de los alginatos en agua: el pH del disolvente (a pH ácido precipita el ácido algínico), la fuerza iónica del medio, y el contenido de los iones gelificantes en el disolvente (39). Por otra parte, se encuentran otros parámetros (34) que también influyen sobre la viscosidad de las disoluciones de alginato, como son:

(a) la concentración: al aumentar la concentración de la disolución aumenta fuertemente su viscosidad. A modo ilustrativo, en la figura 2 (40) se representan las curvas de flujo de disoluciones de alginato sódico a diferentes concentraciones (0,1%, 0,5%, y 1,0% peso). A bajas concentraciones (0,1% p), la curva presenta un comportamiento newtoniano, pero al aumentar la concentración, el comportamiento reológico pasa a ser fluidificante y aumenta la viscosidad. Sin embargo, ninguna de ellas muestra ciclo tixotrópico. En los tres casos, el pH es constante (~ 6,7), y el alginato se halla completamente disociado ($\alpha \sim 1$).

(b) la temperatura: por cada 6°C de aumento de la temperatura, la viscosidad disminuye en torno a ~ 12% y, al enfriar, no se recuperan los valores de viscosidad inicial (33), debido a la despolimerización producida, la cual depende de la temperatura, del tiempo que se esté calentando, y del peso molecular del alginato. Este efecto se observa en la figura 3, donde se registra la evolución de la viscosidad con la temperatura de una disolución de alginato al 1% en peso, medida a 100 s⁻¹ (calentamiento y enfriamiento). A modo comparativo, en dicha figura se muestra también la variación de viscosidad con la temperatura del agua desionizada, la cual presenta una viscosidad muy inferior pero una pendiente comparable.

(c) la longitud (peso molecular) y rigidez de las moléculas de alginato.

En consecuencia, la viscosidad de una disolución al 1% puede variar entre 20 y 2.000 mPa.s dependiendo del tipo de alginato utilizado y del pH (las disoluciones de alginato sódico son inestables a valores de pH $\geq 11,0$), así como de la presencia de sales monovalentes (que disminuyen la viscosidad de las disoluciones diluidas), de sales inorgánicas polivalentes, ya que su compatibilidad se ve limitada a sales de magnesio, y de sales de iones alcalinos, puesto que el resto causan la gelificación o precipitación del alginato.

3. APLICACIONES TRADICIONALES EN CERÁMICA

Se conocen más de 300 aplicaciones comerciales del alginato en áreas tan generales como impresión textil, fabricación de papel, obtención de fibras artificiales y tecnología de alimentos, en donde se usa para la confección de helados, salsas de ensalada, estabilizantes para la espuma de la cerveza y comida de animales, entre otras muchas aplicaciones (33).

El alginato también es bien conocido en la industria cerámica. La posibilidad de conferir a sus disoluciones la viscosidad deseada ha hecho que los alginatos se hayan empleado frecuentemente en el sector cerámico como ligantes o espesantes, especialmente en la formulación de suspensiones de esmaltes y engobes (41), en los que el alginato mejora la adhesión. Asimismo, se usan como aglomerantes en procesos de conformado convencionales como son la extrusión (42,43,44), el moldeo por inyección a baja presión (45), y especialmente en serigrafía. Sin embargo, el alginato sódico deja cenizas sódicas (25%) tras la cocción, que pueden incorporarse al esmalte, por lo que se emplean alginatos de amonio cuando conviene reducir el contenido de cenizas. Por otra parte, en 1994 Staley y col. (46) patentaron el uso del alginato como dispersante en suspensiones cerámicas, y en 2000 Xie y col. (47) añaden

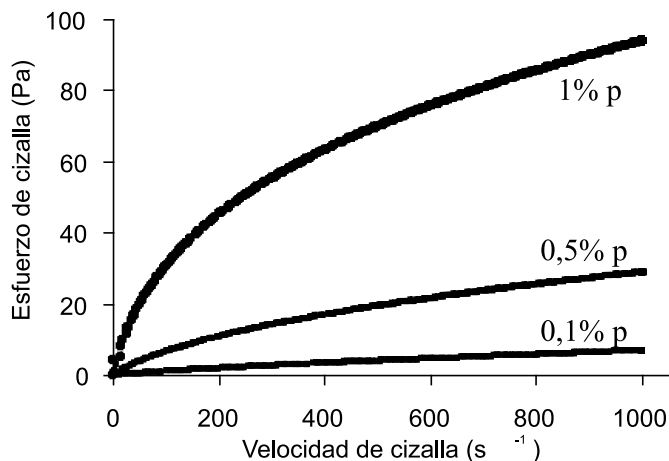


Figura 2. Curva de flujo de disoluciones de alginato sódico con distintas concentraciones medidas a 25°C (24)

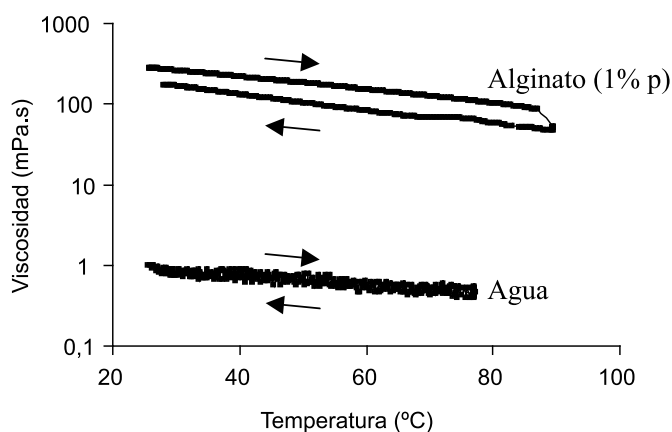


Figura 3. Curva de viscosidad de una disolución de alginato al 1% peso, y del agua, medidos a 100s⁻¹ (calentamiento y enfriamiento).

alginato como dispersante a una suspensión con acrilamida y N,N'-metilenbisacrilamida, para provocar la polimerización tras la adición de un iniciador (persulfato amónico), según el método de colado con gelificación de Omatete y col. (11).

Sin embargo, su enorme capacidad para formar estructuras gelificadas en presencia de ciertos cationes polivalentes ha recibido escasa atención en el conformado cerámico hasta fechas muy recientes, lo que contrasta con su masiva aplicación en sectores como el alimentario.

3.1 Mecanismo de gelificación

Los alginatos de sales polivalentes son insolubles, con excepción de la de magnesio. La razón de que el magnesio sea el único catión divalente que no forma gel con el alginato es la preferencia del Mg²⁺ por el entrecruzamiento intramolecular frente al intermolecular de los demás cationes polivalentes. De esta forma, la adición controlada de cualquier otro catión polivalente lleva al alginato a la formación de un gel, pudiéndose establecer una serie de afinidad creciente de los alginatos por

los cationes alcalinotérreos de la forma $Mg \ll Ca < Sr < Ba$. Asimismo, la fuerza de gel aumenta con la afinidad entre el polímero y los cationes.

Cuando se añade una sal de catión polivalente a la disolución del alginato, aparece instantáneamente un gel o precipitado como consecuencia de la interacción electrostática entre el catión y los grupos iónicos y polares del alginato, la cual se ve favorecida por la conformación en zig-zag de sus cadenas. En la figura 4 se ilustra esquemáticamente la formación del gel debido a la unión electrostática producida en presencia de iones calcio. Cuando el contenido en calcio es pequeño, se produce un gel débil, mientras que un exceso de calcio conduce a un gel con grumos o provoca la precipitación de alginato cálcico.

Para controlar la gelificación, es habitual añadir secuestrantes, cuyo efecto es el de retrasar la formación de los puentes moleculares responsables de la gelificación. Los secuestrantes más empleados son citratos y fosfatos, entre otras sales inorgánicas.

Debido a la rápida, fuerte e irreversible formación de las zonas de unión entre las cadenas de alginato al formarse el gel, si se aplica una agitación vigorosa se corre el riesgo de formar geles no homogéneos, a no ser que se utilicen disoluciones muy diluidas. Para favorecer la homogeneidad del gel formado se han propuesto diversos métodos de preparación, entre los que cabe mencionar (39): (1) la diálisis, controlada por la difusión de los iones Ca^{2+} en el alginato, (2) la difusión de una sal de calcio inactiva por la presencia de un secuestrante y (3) mediante el control de la temperatura. A continuación se describen brevemente estos métodos de preparación.

- *Diálisis*. La introducción controlada de Ca^{2+} en la disolución de alginato soluble por difusión es un método muy simple. El principal inconveniente es que se limita a capas finas de producto gelificado con bajas velocidades de difusión. La velocidad con la que el Ca^{2+} se libera de la sal de calcio es función de su solubilidad y del pH. En la mayoría de los casos se puede ejercer un mayor control en la liberación del calcio mediante el uso de secuestrantes.
- *Difusión de calcio*. La difusión de una sal de calcio (fosfato cálcico, sulfato cálcico, etc.) junto a un secuestrante (citrato amónico) y el posterior tratamiento que libere los iones de calcio (cambio de pH, temperatura, etc.), conduce a la formación del gel en toda la masa. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la reactividad con cationes metálicos es reversible (pasan nuevamente al estado de sol) cuando el catión es secuestrado, por lo que un aumento de concentración de secuestrante debilita el gel.
- *Temperatura*. Por último, teniendo en cuenta que a altas temperaturas el calcio no se une a las cadenas de alginato, es posible obtener geles de alginato controlando la temperatura, que no funden cuando ésta aumenta. Estos geles son más estables, no son termorreversibles y son particularmente resistentes a la sinéresis. La diferencia en la estabilidad del gel es consecuencia del mecanismo de formación del gel (33).

3.2 Posibilidades de la gelificación de alginatos en cerámica

El elevado poder gelificante de los alginatos, explotado en la industria alimentaria, ha suscitado el interés de la industria cerámica, que empieza a explorar las grandes posibilidades de encontrar nuevas aplicaciones, como muestran las recientes

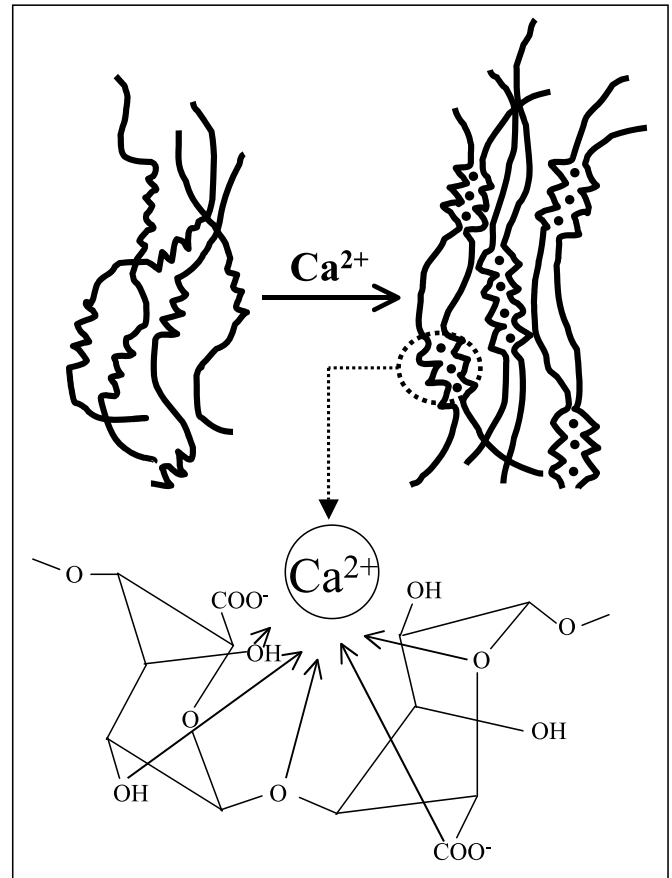


Figura 4. Mecanismo de gelificación del alginato en presencia de cationes de calcio.

investigaciones existentes al respecto, que se resumen a continuación:

En 1992, Katsuki y col. (48) obtuvieron piezas cerámicas porosas a partir de una suspensión con alginato amónico, que dejaban caer gota a gota en ácido clorhídrico para provocar una estructura de gel. De esta forma, consiguieron piezas más porosas (15-20%) que las obtenidas por métodos tradicionales como el prensado o el colado en escayola.

En 1995, Carisey y col. (49) orientaron plaquetas de alúmina en una suspensión acuosa de alúmina con alginato sódico mediante colaje en cinta. Gelificada la cinta, se somete a su troquelado y laminación con presión. De las diferentes sales utilizadas para provocar la gelificación, es con la sal cálcica con la que obtuvieron las densidades más altas. No reportan el uso de secuestrantes ni sistema aglomerante/plastificante.

En 1996, Baskaran y col. (50) patentaron la utilización del alginato y la mezcla de éste con otros polisacáridos para la obtención de piezas tridimensionales, mediante la técnica de conformado por capas (*solid freeform*, SFF). En sus trabajos (9,50), el secuestrante utilizado es citrato amónico, como gelificante utilizan una disolución de alginato amónico, y la sal promotora de la gelificación es cloruro cálcico.

También se ha utilizado para la obtención de materiales porosos. Así Weber y col (51) (1998) aplicaron el método de gelificación del alginato, combinado con diferentes métodos de secado, tales como secado supercrítico o liofilización, para la obtención de materiales de alúmina con capilaridad uniforme y una porosidad del 64 %.

En 1999, Plovnick (52) obtuvo pequeñas esferas de nitrógeno de aluminio utilizando alginato sódico, a las que le añadió AEDT para conseguir una mejor adherencia entre sí, y verterlas en contenedores con la forma deseada. El secado de las piezas se efectuó en microondas y la sinterización en atmósfera de nitrógeno.

Stuart y col. (53) (2002) añadieron a la suspensión diacetato de hidroxialuminio (HADA) y alginato. De esta forma, provocaban simultáneamente una gelificación física debido a la liberación gradual de iones aluminio y de iones acetato (disminuyendo el pH y aumentando la fuerza iónica), y una gelificación química, al ponerse en contacto los iones aluminio que se han liberado del HADA con el alginato.

Xie y col. (2002) obtuvieron piezas cerámicas masivas a partir de una suspensión con alginato, para lo cual procedieron de dos formas distintas:

- (a) En una suspensión de alúmina con alginato (54,55,56) añadían una sal de calcio (fosfato cálcico), y un quelato para evitar la gelificación. Posteriormente, tras la adición de ácido hexanodioico, colaban en un molde no poroso a temperatura ambiente, donde dejaban que el alginato gelificase con los cationes de calcio, ya que el ácido hexanodioico se encarga de liberar el calcio del quelato. Las piezas obtenidas presentaban alta resistencia mecánica en verde, pero la dispersión de los resultados era elevada.
- (b) Provocando la gelificación de una suspensión acuosa de alúmina que contenía alginato y yodato cálcico (57). Como dicha sal es sólo soluble a altas temperaturas, colaban la suspensión en un molde no poroso y, para provocar la gelificación, calentaban la suspensión dentro del molde a 60°C. Tras seis horas en el molde, procedían a su desmoldeo.

Contemporáneos a Xie y col., en 2001 Millán y col. (58) patentaron un proceso continuo de fabricación de piezas tubulares mediante la técnica de gel-extrusión haciendo uso tanto de gelificantes térmicos como de gelificantes químicos como el alginato, en cuyo caso se procedía al conformado de la pieza mediante la extrusión de suspensiones con alginato y el contacto de la misma con un baño de CaCl_2 a la salida de la boquilla para provocar su gelificación.

Dado que el entrecruzamiento de las cadenas de alginato se produce por contacto con los cationes formadores de puentes, es más sencillo formar el gel cuando se dispone de una superficie grande y un bajo espesor, es decir, en el caso de láminas y recubrimientos. Desde esta óptica, Santacruz y col. (59,60) primero y, posteriormente, Yu y col (61,62) estudiaron las posibilidades de aplicación de la gelificación del alginato en la obtención de cintas de alúmina por colaje en cinta. La gelificación inmediata de la cinta permite que se pueda separar del sustrato sobre el que se ha obtenido con lo que se evitan las grietas que aparecen como consecuencia de las tensiones entre el sustrato y la cinta durante la contracción de la misma.

El estudio de la reología de las suspensiones tras la adición de alginato, de las condiciones apropiadas de incorporación de los distintos aditivos en juego, así como de los posibles problemas derivados de las interacciones entre ellos y de adsorción competitiva sobre la superficie de las partículas en suspensión, permitieron optimizar los parámetros de procesamiento. En este sentido, hay que resaltar que la adición de alginato previamente disuelto, reduce considerablemente la formación de burbujas, llegando a una mayor uniformidad y que, dado

el elevado número de aditivos presentes, el orden de adición de los mismos ejerce una gran influencia en las características de flujo y/o en las propiedades de las cintas conformadas (59,60).

A modo de ejemplo, en la figura 5 se muestra la microestructura representativa obtenida mediante MEB de la sección transversal de cintas de alúmina en verde y sinterizadas (59). En el material en verde se observa un bajo grado de aglomeración entre partículas y una fase polimérica más desarrollada que las retiene y la cinta sinterizada presenta una microestructura típica de materiales de alúmina con elevada densidad y poros residuales, inter e intragranulares.

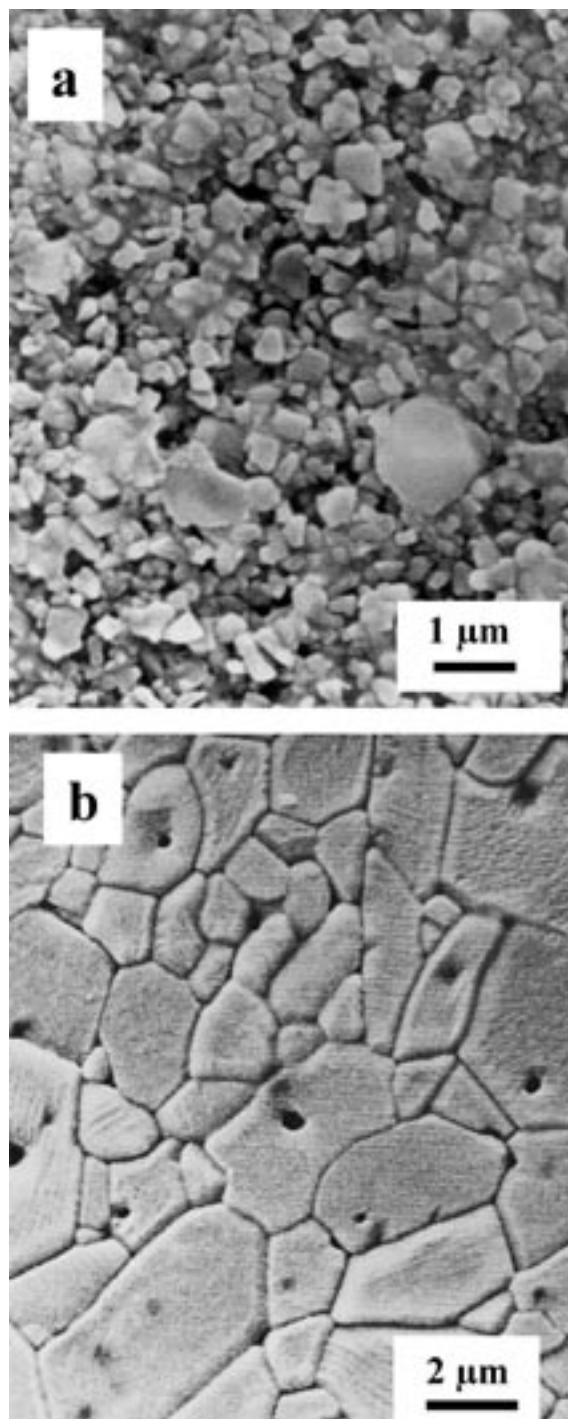


Figura 5. Micrografías de una sección transversal de una cinta obtenida por gelificación de alginato en verde (a) y sinterizada a 1550 °C (b).

En la tabla 2 se resumen las principales aplicaciones del alginato como gelificante en el campo de la cerámica.

TABLA 2. APLICACIÓN DEL ALGINATO COMO GELIFICANTE EN EL CAMPO CERÁMICO.

FECHA	AUTOR	COMENTARIO
1992	Katsuki	Piezas cerámicas porosas a partir de suspensión con alginato amónico, dejando caer gota a gota HCl para provocar gelificación
1995	Carisey	Orientación de plaquetas de alúmina al colar la suspensión cerámica con alginato sódico, y una sal de catión polivalente
1996	Baskaran	Piezas complejas en 3D de alúmina mediante el conformado por capas (SFF) utilizando suspensiones de alúmina con secuestrante y gelificante. Producen la gelificación por la adición de disolución de CaCl ₂
1998	Weber	Piezas porosas de alúmina con capilaridad uniforme, a partir de suspensiones con alginato sódico que gelifica por cambio iónico con metales divalentes y secado drástico.
1999	Plovnick	Obtienen pequeñas esferas de AlN utilizando alginato sódico. Las vierten en moldes con la forma deseada y secan la pieza con microondas
2001	Millán	Patente de fabricación en continuo por el método de gel-extrusión haciendo uso de gelificantes térmicos y químicos (alginatos)
2002	Studart	Provocan simultáneamente una gelificación física y una química, mediante la adición de HADA (diacetato de dehidroxialuminio) y alginato.
2002	Xie	Piezas masivas a partir de suspensión cerámica con alginato, sal de calcio y quelato. Antes de colar la suspensión en el molde, añaden ácido hexanodioico para liberar los iones de calcio y producir la gelificación
2002	Xie	Piezas cerámicas tridimensionales a partir de suspensiones acuosas de alúmina con alginato y yodato cálcico (insoluble a temperatura ambiente). Cuelan la suspensión en molde no poroso y posteriormente calientan la suspensión para solubilizar la sal y provocar la gelificación
2002	Santacruz	Cintas de alúmina obtenidas mediante colaje en cinta de una suspensión acuosa con alginato sódico y gelificación inmediata por inmersión en un baño de CaCl ₂ .
2004	Yu	Cintas de alúmina obtenidas mediante colaje en cinta de una suspensión acuosa con alginato sódico, sales de Ca y un secuestrante y gelificación tras la adición de ácido adípico.

3.3 Consideraciones finales

Existen otras posibilidades de aplicación de los alginatos que, aunque no se han descrito aún en la bibliografía, los autores han constatado que pueden incitar a nuevos desarrollos. En el campo de la cerámica avanzada, se ha descrito en párrafos precedentes, la posibilidad de aplicación en procesos de colaje en cinta y, dadas las similitudes, en procesos de impresión y serigrafía. Pruebas realizadas en laboratorio han confirmado que suspensiones análogas conteniendo alginatos pueden proyectarse sobre una superficie sobre la que los aditivos favorecen la adhesión y, en presencia de calcio, ya sea en la superficie o en la trayectoria de la suspensión proyectada, se puede formar una película rígida con alginatos. Obviamente, el método experimental empleado para la deposición de las partículas en la superficie, aún cuando requiera la optimización de parámetros propios, no influye en la formación de la película gelificada. Es, por tanto, factible emplear esta estrategia en procesos de aerografía, atomización, inmersión, etc. Una posible aplicación que está despertando interés en el ámbito de los refractarios es la aplicación de cementos y no conformados por gunitado.

En resumen, además de las aplicaciones tradicionales del alginato en el conformado cerámico, las propiedades gelificantes de este polisacárido le hacen un buen candidato para su utilización en los procesos NNS mediante gelificación química. Teniendo en cuenta que el proceso de gelificación se desarrolla por intercambio iónico con cationes polivalentes, es un método adecuado para gelificación de piezas con muy alta relación superficie / volumen, por lo que es un procesamiento muy adecuado para su utilización en técnicas de conformado como el colaje en cinta, serigrafía, aerografía, gunitado, proyección, etc.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos nacionales CICYT MAT2000-0949 y MAT2003-00836. Los autores agradecen la colaboración de Danisco Cultor (Barcelona) en el suministro de alginatos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 F.F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [1] 3-15 (1989).
- 2 W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, "Novel powder-processing methods for advanced ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [7] 1557-74 (2000).
- 3 J.A. Lewis, "Colloidal processing of ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10] 2341-59 (2000).
- 4 L.A. Wang, F. Aldinger, "Near-net shape forming of advanced ceramics", *Adv. Eng. Mat.* 3 [2] 110-13 (2000).
- 5 B. Balzer, M.K.M. Hruschka, L.J. Gauckler, "Coagulation kinetics and mechanical behavior of wet alumina green bodies produced via DCC", *J. Colloid Interface Sci.* 216, 379-86 (1999).
- 6 O.O. Omatete, M.A. Janney, S.D. Nunn, "Gelcasting: from laboratory development toward industrial production", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 407-13 (1997).
- 7 A.J. Millán, R. Moreno, M.I. Nieto, "Aqueous gelcasting of alumina with thermogelling polysaccharides-part I: a comparative study of gelling additives", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 [13] 2209-15 (2002).
- 8 B.V. Velamakanni, J.C. Chang, F.F. Lange, D.S. Pearson, "New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces", *Langmuir* 6, 1323-25 (1990).
- 9 S. Baskaran, G.D.D. Maupin, G.L. Graff, "Freeform fabrication of ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76 [7] 53-58 (1998).
- 10 N.S. Bell, L.Wang, W.M. Sigmund, F. Aldinger, "Temperature induced forming: application of bridging flocculation to Near-Net Shape production of ceramic parts", *Z. Metallkd.* 90 [6] 388-92 (1999).
- 11 O.O. Omatete, M.A. Janney, R.A. Strehlow, "Gelcasting - a new ceramic forming process", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 [10] 1641-49 (1991).
- 12 O.O. Omatete, A.C. Young, M.A. Janney, "Investigation of dilute gelcasting alumina suspensions," pp. 537-44, en "Ceram. Trans.: Vol. 12, Ceramic Processing Science III", G.L. Messing, S. Hirano, H. Hausner, Eds., Westerville OH (EEUU) 1990.
- 13 A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, P.A. Menchhofer, "Gelcasting of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [3] 612-18 (1991).
- 14 O.O. Omatete, R. Strehlow, C. Walls, "Drying of gelcast ceramics", pp. 101-07, en "Ceram. Trans.: Vol. 26, Ceramic Processing Science", G.L. Messing, S. Hirano, H. Hausner, Eds., Westerville OH (EEUU) 1992.
- 15 M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, S.D. Nunn, R.J. Ogle, G. Westmoreland, "Development of low-toxicity gelcasting systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (3) 581-91 (1998).
- 16 E.E. Braudo, I.R. Muratalieva, I.G. Plashchina, V.B. Toltozov, "Correlation between the temperatures of formation/breakdown of the gel network and conformation temperature", p. 455, en "Proc. 7th. Int. Seaweed Symp.", K. Nisizawa, Ed., Halsted Press, New York (EEUU) 1972.
- 17 A.J. Millán, M.I. Nieto, R. Moreno, C. Baudín, "Aqueous gelcasting of alumina with thermogelling polysaccharides-part iii: mechanical and microstructural characterization of green alumina bodies", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 [13] 2223-30 (2002).
- 18 I. Santacruz, C. Baudín, M.I. Nieto, R. Moreno, "Improved green mechanical properties of gelcast alumina bodies through addition of concentrated polysaccharide", *Adv. Eng. Mater.*, en prensa.

- 19 O. Lyckfeldt, "Novel water-based shaping of ceramics components", *Br. Ceram. Proc.*, 60, 219-20 (1999).
- 20 E. Tynová, W. Pabst, E. Gregorová, J. Havrda, "Zirconia and alumina-zirconia composite ceramics prepared by starch consolidation", pp. 77-82, en: *Proceedings Shaping II*, J. Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol, Bélgica (2002).
- 21 O. Lyckfeldt, J. Brandt, S. Lesca, "Protein forming-a novel shaping technique", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2551-59 (2000).
- 22 M. Takeshita, S. Kurita, "Development of self-hardening slip casting", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 415-19 (1997).
- 23 S.L. Morissette, J.A. Lewis, "Chemorheology of aqueous-based alumina poly(vinylalcohol) gelcasting suspension", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [3] 521-28 (1999).
- 24 S.L. Morissette, J.A. Lewis, "Solid free-form fabrication of aqueous alumina poly(vinylalcohol) gelcasting suspension", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2409-16 (2000).
- 25 B.E. Novich, C.A. Sundback, R.W. Adams, "Quickset™ injection molding of high performance ceramics", pp. 157-64, en: "Ceramic Transactions, Vol 26: Ceramic Processing Science III", H. Hausner, G.L. Messing, S. Hirano, Eds., The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, O.H., EEUU (1992).
- 26 R.W. Adams, W.B. Householder, C.A. Sundback, "Aplicability of Quickset™ injection molding to intelligent processing of ceramics", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12 [9-10] 2062-71 (1991).
- 27 S.W. Sofie, F. Dogan, "Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [7] 1459-64 (2001).
- 28 T. Fukarawa, Z.Y. Deng, M. Audo, "Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [9] 2151-55 (2002).
- 29 S. Novak, T. Kosmac, "SiC-based ceramics prepared by the hydrolysis assisted solidification (HAS) process", pp. 55-62, en: *Proceedings Shaping II*, J. Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol, Bélgica (2002).
- 30 T. Kosmac, S. Novak, M. Sajko, "Hydrolysis-assisted aolidification (HAS): a new setting concept for ceramic net-shaping", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 427-32 (1997).
- 31 S. Novak, T. Kosmac, K. Krnel, G. Drazic, "Principles of the hydrolysis assisted solidification (HAS) process for forming ceramic bodies from aqueous suspension", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 289-95 (2002).
- 32 A. Imeson (Ed.), "Thickening and gelling agents for food", 2ª edición, Blackie Academic & Professional, Londres (G.B.) 1997.
- 33 R.L. Whistler, J.N. BeMiller (Eds.), "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", 3ª edición, Academic Press, Inc., California (EEUU) 1993.
- 34 I.A. Cottrell, P. Kovacs (Eds.), "Hand-book of water-soluble gums and resins", R.L. Davidson, Ed., McGraw-Hill, N.Y. (EEUU) 1980.
- 35 A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen, O. Smidsrod, "Correlation between chemical structure and physical properties of alginates", *Acta Chem. Scan.* 21, 768-78 (1967).
- 36 E.D.T. Atkins, W. Mackie, E.E. Smolko, "Crystalline structures of alginic acids", *Nature* 225, 626-28 (1970).
- 37 R. Armisén, "Ficocoloides. Polisacáridos de algas marinas", R. Armisén Arbós, ed., Madrid (España) 2000.
- 38 D.A. Rees, E.J. Welsh, "Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 214-24 (1977).
- 39 A.M. Stephen (Ed.), "Food polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. N.Y. (EEUU) 1995.
- 40 I. Santacruz, C.A. Gutiérrez, M.I. Nieto, R. Moreno, "Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology," *Matter. Res. Bull.*, 37 671-82 (2002).
- 41 R. Hevia, N. Centritto, P.A. Novaes, A.M. Bernardín, A. Durán, "Introducción a los esmaltes cerámicos", A. Durán, ed., Castellón (España) 2002.
- 42 C. Kaya, R.J. Huzzard, S. Blackburn, "Influence of paste formulation on tubes with controlled bends", pp. 309-14, en: *Proceedings Shaping II*, J. Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol (Bélgica) 2002.
- 43 A.G. Pincus, L.E. Shipley, "The role of organic binders in ceramic processing", *Ceram. Ind. Mag.* 106-09 (1969).
- 44 S. Levine, "Organic (temporary) binders for ceramic systems. Part I", *Ceram. Age.* 76 [2] 39-42 (1960).
- 45 C.C. Treischel, E. W Emrich, "Study of several groups of organic binders under low-pressure extrusion," *J. Am. Ceram. Soc.*, 29 [5] 129-32 (1946).
- 46 J.T. Staley, I.A. Akssey, G.L. Graff, N.B. Bellerin, T. Ren, "Process for suspension of ceramic or metal particles using biologically produced polymers", *Pat. USA* 189278 (1994).
- 47 Z.P. Xie, J.W. Lu, Y. Huang, Y.L. Cheng, "Gelcasting of SiC/Si for preparation of silicon nitride bonded silicon carbide", *J. Aust. Ceram. Soc.* 36 [2] 145-51 (2000).
- 48 H. Katsuki, A. Kawahara, H. Ichinose, "Preparation and some properties of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of ammonium alginate", *J. Mater. Sci.* 27, 6067-70 (1992).
- 49 T. Carisey, A. Laugier-Werth, D.G. Brandon, "Control of texture in Al₂O₃ by gel-casting", *J. Eur. Ceram. Soc.* 15, 1-8 (1995).
- 50 S. Baskaran, G.L. Graft, "Method of freeform fabrication by selective gelation of powder suspensions", *Patente USA* 652 872 (1996).
- 51 K. Weber, G. Tomandl, "Porous Al₂O₃ - ceramics with uniform capillaries" *CFI-Ceram. Forum Intern.* 75 [8] 22-24 (1998)
- 52 R.H. Plovnick, "Shaped silicon nitride bead aggregates", *Mater. Res. Bull.* 34 [14-15] 2137-41 (1999).
- 53 A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, E. Tervoort, L.J. Gauckler, "Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [11] 2711-18 (2002).
- 54 Y. Jia, Y. Kanno, Z.P. Xie, "New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 [12] 1911-16 (2002).
- 55 Z.P. Xie, X. Wang, Y. Jia, Y. Huang, "Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate", *Mater. Lett.* 57, 1635-41 (2003).
- 56 X. Wang, Z.P. Xie, Y. Huang, Y.B. Cheng, "Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate", *Ceram. Int.* 28, 865-71 (2002).
- 57 Y. Jia, Y. Kanno, Z.P. Xie, "Fabrication of alumina green body through gelcasting process using alginate", *Mater. Lett.* 57, 2530-34 (2003).
- 58 A.J. Millán, M.I. Santacruz, C.A. Gutiérrez, A.J. Sánchez-Herencia, M.I. Nieto, R. Moreno, "Fabricación en continuo de artículos cerámicos y/o metálicos por extrusión-gelificación de suspensiones acuosas", *Patente* 200101097 (2001).
- 59 I. Santacruz, C.A. Gutiérrez, M.I. Nieto, R. Moreno, "Fast consolidation in aqueous tape casting through alginate gelation," *Adv. Eng. Mat.*, 3 [11] 906-09 (2001).
- 60 I. Santacruz, C.A. Gutiérrez, M.I. Nieto, R. Moreno, "Aqueous tape casting of Al₂O₃ based on alginate gelation," *Key Eng. Mater.* 206-213, 409-12 (2002).
- 61 Z.Y. Yu, Y. Huang, C.-A. Wang, X.M. Cui, S.X.Ouyang, "Application of sodium alginate gelation to aqueous tape casting" *Br. Ceram. Trans.* 102 [3] 129-132 (2003).
- 62 Z.Y. Yu, Y. Huang, C.-A. Wang, S.X.Ouyang, "A novel gel tape casting process based on gelation of sodium alginate" *Ceram. Intern.* 30 503-507 (2004).

Recibido: 16-05-04

Aceptado: 30-10-04

