Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Invitado

www.rlmm.org

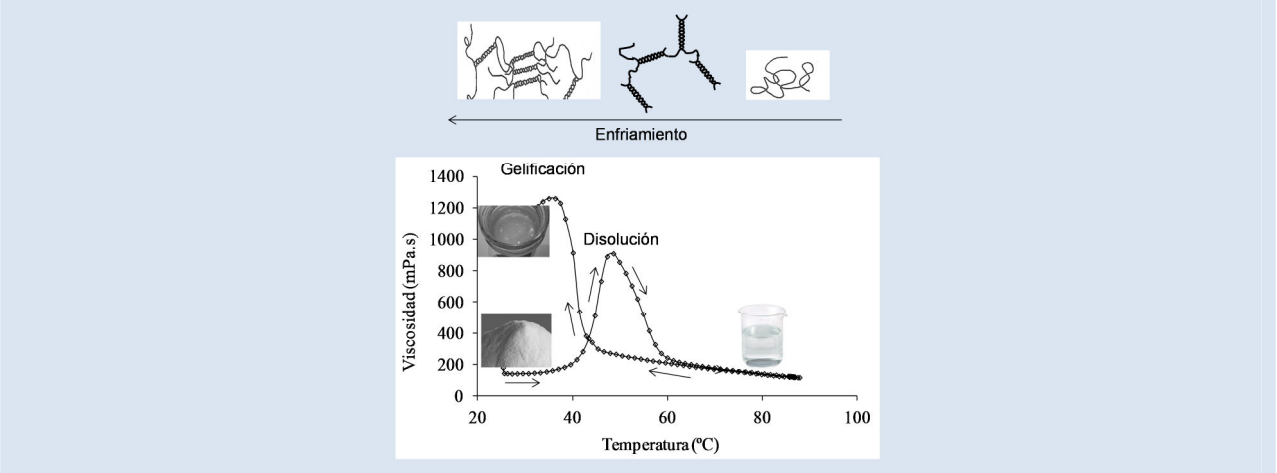
CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS POR GELIFICACIÓN DE POLISACÁRIDOS

M. Isabel Nieto[1], Isabel Santacruz[2], Rodrigo Moreno[1]*

1: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid, España.

2: Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, Málaga, España.

**e-mail: rmoreno@icv.csic.es*



RESUMEN

El conformado neto de materiales cerámicos es una etapa fundamental del procesamiento, ya que en ella se convierte una masa de polvos en una pieza con la geometría y tamaño deseados. Durante la consolidación de la pieza se pueden introducir muchos defectos, por lo que el control de cada etapa para evitar o reducir la presencia de defectos es esencial. Entre las técnicas de conformado más interesantes para el conformado de piezas complejas destacan los métodos de gelificación de polisacáridos, debido a la relativa sencillez del método, el empleo de agua como medio de dispersión y la baja concentración de aditivos necesaria para obtener la pieza. En este trabajo se revisan las aplicaciones más importantes de los polisacáridos en el conformado de materiales cerámicos por técnicas de gelificación. Se describe la estructura química de los polisacáridos más comunes y los mecanismos de gelificación, tanto para aquellos que gelifican por polimerización química, como ocurre con los alginatos en presencia de iones divalentes, así como aquellos que gelifican por un cambio de temperatura, bien por calentamiento, como las celulosas, o por enfriamiento, como en el caso de agares y carragenatos. También se analiza la influencia de otros polisacáridos, empleados por sus propiedades como espesante, pero que presentan efecto sinérgico con polisacáridos gelificantes, como son las gomas de garrofín o de xantana. Junto a la estructura y los mecanismos básicos de gelificación, se muestran diversos ejemplos de la influencia de los polisacáridos en la reología de suspensiones cerámicas y en su conformado.

Palabras Claves: Cerámicas, Procesamiento, Polisacáridos, Conformado.

CONSOLIDATION OF CERAMICS THROUGH POLYSACCHARIDES GELATION

ABSTRACT

Near-net shaping of ceramics is a key step in ceramic processing, because in this step a mass of powder is transformed into a piece with the desired geometry and size. During consolidation many defects can be introduced in the piece, so that the control of any stage is necessary to reduce or avoid the presence of defects. The gelation of polysaccharides constitutes one the most interesting consolidation mechanisms for shaping of ceramics due to the relative simplicity of the method, the use of water as liquid medium and the low concentration of additives necessary to obtain the bodies. In this work the main applications of polysaccharides in ceramic manufacturing through a gelation mechanism are reviewed. The chemical structure of the most common polysaccharides and their gelation mechanisms are described, including those yielding chemical gelation, as in the case of alginates in the presence of divalent ions, as well as polysaccharides that gel by a temperature change, either on heating as in cellulose derivatives, or on cooling, as in the case of agar derivatives and carrageenans. The influence of other polysaccharides used for their thickening properties but having an important synergy with gelling polysaccharides is also analyzed. In addition to the structure and the basic gelation mechanisms, several examples showing the influence of polysaccharides on the rheology and shaping of ceramic slurries are presented.

Keywords: Ceramics, Processing, Polysaccharides, Shaping.

Recibido: 29-04-2013 ; **Revisado:** 01-06-2013

Aceptado: 03-06-2013 ; **Publicado:**18-06-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (1): 2-27

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Procesamiento coloidal de materiales cerámicos

Los materiales cerámicos fueron los primeros materiales sintéticos utilizados por el hombre hace más de 10.000 años. Hasta mediados del siglo XX, los procesos de fabricación cerámica se caracterizaban por un alto grado de empirismo, por lo cual el diseño de productos cerámicos con las propiedades deseadas, y su obtención de manera reproducible, se encontraban bastante limitados. El inicio de la Ciencia Cerámica a mediados del siglo XX, impulsada por la creciente demanda de nuevos materiales, hizo posible la elaboración de materiales cerámicos homogéneos y con propiedades bien definidas, ampliándose enormemente aquéllos con propiedades potenciales que hasta entonces estaban sin explotar.

La fabricación de un producto necesita el establecimiento de una sistemática que permita ejercer un adecuado control de cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del sistema en cada etapa determinan todas las restantes [1-3].

De esta forma, el término "procesamiento de materiales cerámicos" define el conjunto de operaciones que se realizan para obtener una pieza con la forma y estructura deseadas. La producción de componentes cerámicos está basada mayoritariamente en la tecnología de polvos, debido a que sus altos puntos de fusión o descomposición no permiten su obtención por procesos de fusión o deformación, como ocurre en vidrios y metales. El procesamiento cerámico parte de polvos, naturales o sintéticos, que normalmente necesitan una serie de tratamientos de adecuación para su consolidación.

En el comienzo de los 80 el procesamiento de suspensiones cobró un tremendo auge, ya que el estudio y control de las fuerzas de interacción entre las partículas inmersas en un medio de dispersión permite minimizar el efecto nocivo de los aglomerados. Como consecuencia del avance en el conocimiento básico de la coloidequímica de suspensiones cerámicas, en los años 90 comenzaron a florecer multitud de nuevos procesos de conformado basados, en su mayoría, en la consolidación directa de suspensiones. Este conjunto de procesos recibe la denominación genérica de "procesamiento coloidal" [4-6].

Los procesos de consolidación de suspensiones descritos en los últimos años son numerosos, por lo que es necesario realizar una clasificación. Sigmund y col. [5] clasifican los métodos de conformado en dos grandes grupos, según se produzca la consolidación en un molde, o sin la presencia de éste. El primer caso incluye los métodos de colado directo, en los que la consolidación se produce por la formación de una red que, o bien está constituida por las partículas que generan un gel físico mediante cambios inducidos en la suspensión, o bien está constituida por los aditivos, formando un gel químico. En cuanto al segundo caso de la clasificación de Sigmund, la consolidación del material cerámico se realiza sin necesidad de moldes, lo que se conoce en la bibliografía como "solid-free form" (SFF), y consiste en una superposición de capas para formar una pieza tridimensional. Para obtener dichas piezas, se pueden utilizar técnicas basadas en el secado o evaporación del líquido, o técnicas basadas en la formación de geles químicos.

Otra clasificación es la que establece Moreno [7,8], que se basa en el mecanismo por el cual se cambia el límite de fluidez para alcanzar la consolidación, con lo que divide los procesos en:

1) Filtración o Colaje en molde permeable
2) Deposición/Evaporación
3) Coagulación y floculación
4) Gelificación química y térmica

Ambas clasificaciones son coincidentes, ya que los procesos de floculación / coagulación coinciden con la formación de geles físicos, y los procesos de gelificación / polimerización implican la formación de geles químicos.

Teniendo en cuenta las clasificaciones descritas previamente, se puede establecer una nueva clasificación más descriptiva de los procesos de conformado de suspensiones en función de los mecanismos de consolidación, la cual se muestra en la Figura 1. Todos los métodos se han agrupado en 3 mecanismos principales de consolidación: (a) filtración/evaporación, (b) coagulación/floculación, y (c) gelificación, el cual puede a su vez dividirse en gelificación química o térmica.

La obtención de materiales con la forma casi final (NNS, del inglés "Near-Net Shaping"), supone una seria reducción o incluso la desaparición de la etapa

©2014 Universidad Simón Bolívar

de mecanizado, lo que conlleva una importante disminución de los costes de fabricación [9]. La mayoría de estos métodos se basa en la rápida consolidación de un fluido, transformando una suspensión bien dispersa en un cuerpo rígido. Éste es el caso de la coagulación en el proceso de coagulación directa (Direct Coagulation Casting, DCC) [10-13], la gelificación química en el proceso de "gelcasting" con acrilamidas [14], o la gelificación térmica o química empleando suspensiones con polisacáridos [15,16]. Estas técnicas permiten la producción de materiales cerámicos uniformes con elevada densidad, con la geometría deseada, y con menor número de defectos que los obtenidos mediante prensado.

Conformado coloidal

Mecanismo de consolidación	Colado directo			Conformado sin moldes	
	Filtración	**Floculación/ coagulación**	**Polimerización/ gelificación**	**Evaporación**	**Prototipado**
Técnica de conformado	Colaje - con presión - con vacío - centrífugo - con microondas	Coagulación directa Gelificación inducida	Gelificación - Química - Térmica (enfriamiento) - Térmica (calentamiento)	Colaje en cinta Aerografía Serigrafía Proyección térmica Centrifugado Inmersión Electroforesis	Estereolitografía Fotopolimerización Robocasting Impresión de tinta Deposición láser Fusión zonal láser
Características	Secado durante la consolidación Formas complejas Diseño de microestructura	Secado tras la consolidación Alta contracción Formas complejas Gel físico	Secado tras la consolidación Formas complejas Gel químico Eliminación orgánicos	Grietas de secado Sustratos y recubrimientos Eliminación orgánicos	Dificultad procesos Tiempos largos Formas complejas Tamaño restringido

Figura 1. Mecanismos de consolidación y técnicas de conformado a partir de suspensiones más frecuentes en tecnología cerámica.

En el presente trabajo, se efectúa una revisión de la aplicación de las propiedades gelificantes de diferentes polisacáridos en la consolidación de materiales cerámicos. Se abordará el estudio a través de una descripción de dichos polisacáridos, sus mecanismos de gelificación (químico y térmico), y su aplicación en el conformado cerámico.

2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS POLISACÁRIDOS Y SU GELIFICACIÓN

Se puede formar un gel en presencia de un monómero que polimeriza, o mediante la presencia de biopolímeros que evolucionan de un estado sol a un estado de gel por un cambio químico o térmico. Ésta es la base de los procesos de colado con gelificación (gelcasting), cuyo origen data de 1978, año en el que se consolidó una suspensión metálica mediante la polimerización de monómeros [17], si bien fueron Omatete y col. [18-21], quienes desarrollaron este proceso para suspensiones cerámicas en la década de los 90. Pero debido a la alta toxicidad de los aditivos utilizados, así como a los largos ciclos térmicos necesarios en la eliminación de la materia orgánica (pueden durar incluso días), se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de sistemas inocuos, que utilizan suspensiones en medio acuoso, y aditivos no contaminantes que no necesitan largos ciclos térmicos de eliminación.

Por una parte, se pueden formar estructuras tridimensionales de una manera ecológica a través de la formación de geles químicos utilizando biopolímeros como alginato y chitosan, donde el gel, en el primer caso, se genera en presencia de cationes polivalentes, y en el segundo, en presencia de metales de transición y algunos metales de los grupos III a VII. Por otra parte, se encuentran los geles termorreversibles que se pueden formar tras cambios de temperatura sin necesidad de catalizadores. En ese caso, un biopolímero (generalmente un polisacárido), una vez que está

©2014 Universidad Simón Bolívar

disuelto en agua, cambia su estructura desde el estado líquido (sol) a una sustancia sólida (gel) al disminuir la temperatura por debajo de un valor crítico en el que se produce un aumento claro de viscosidad, la cual se denomina "temperatura de gelificación", Tg [22]. El cambio de la estructura se explica mediante la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas del polisacárido y el agua. Existen dos tipos de gelificantes térmicos: a) los que gelifican al enfriar (agaroides, carragenato, gelatina, gomas), y b) los que gelifican al calentar (metilcelulosas, proteínas, etc). Un caso aparte sería la gelificación del almidón [23,24], (que ha dado origen al proceso de consolidación de almidones, conocido en inglés como "Starch Consolidation", SC), en el cual, una vez añadido a la suspensión calentada a 50-80ºC se provoca el hinchamiento del almidón al absorber el agua del medio; esto permite la formación de piezas porosas con la forma del molde tras su eliminación durante el tratamiento térmico.

Los polisacáridos son hidratos de carbono compuestos por unidades de monosacáridos (monómeros) unidos mediante enlaces glicosídicos. Pueden estar formados por un solo tipo de azúcar o por varios diferentes. Los monómeros (monosacáridos) que se encuentran con mayor frecuencia en los polisacáridos son glucosa, galactosa, manosa e incluso, gulosa. En la Figura 2 y en la Tabla 1 se recogen los monosacáridos que se encuentran en los polisacáridos más importantes. La secuencia de los restos de monómeros puede ser totalmente aperiódica o periódica, donde los períodos contienen uno o varios restos diferentes (celulosa, amilosa), y pueden ser más o menos largos, o estar separados por intervalos no periódicos (alginatos, carragenatos, pectinas).

El tipo de monómeros, su posición y el tipo de enlace determinarán la conformación de la cadena del polisacárido, ya que el impedimento estérico [25] limita el número de conformaciones diferentes que pueden presentar los polisacáridos. Por esta razón, en los polisacáridos con un solo tipo de monómero, se puede predecir la conformación en función de los tipos de enlace que se dan entre ellos, especialmente las conformaciones estirada, helicoidal, plegada, de unión laxa y mixta [26], y esto afectará, en el caso de los gelificantes, a su proceso de gelificación.

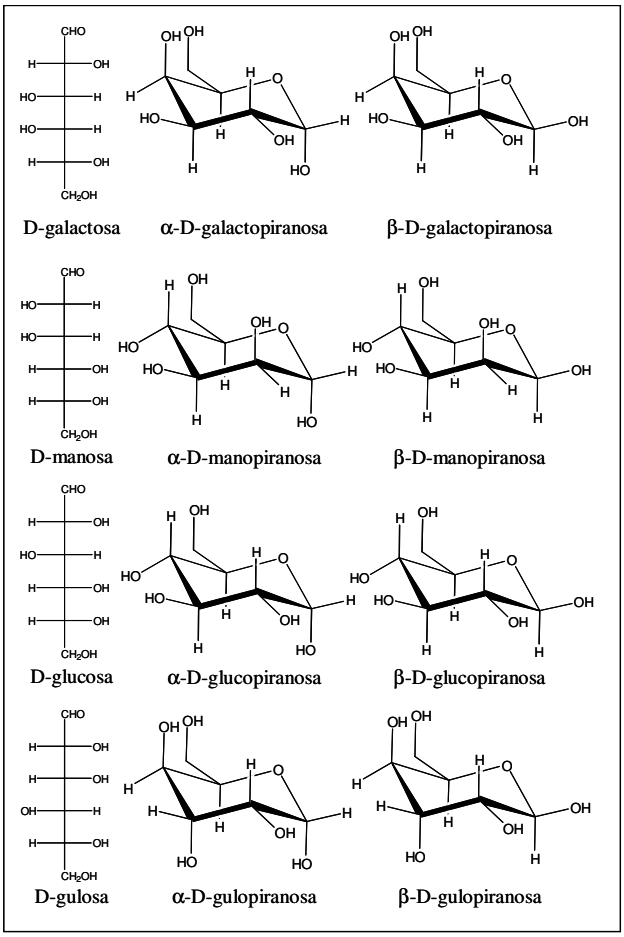


Figura 2. Monosacáridos que se encuentran en los polisacáridos más importantes.

Los polisacáridos no tienen carácter reductor, y se consideran coloides. Las moléculas de los polisacáridos pueden ser lineales perfectas, ramificadas o ramificadas lineales. El grado de ramificación afecta a sus propiedades físicas, como son la solubilidad en agua, viscosidad, y comportamiento de gelificación. Cuando los polisacáridos presentan el mismo peso molecular y concentración, la viscosidad depende del volumen efectivo [25] (volumen de una esfera cuyo diámetro es igual a la longitud máxima de la molécula estirada), con lo que una disolución de molécula lineal, al presentar mayor volumen efectivo, exhibe mayor viscosidad que las disoluciones de moléculas ramificadas. Por otra parte, los polisacáridos ramificados son más solubles que los lineales perfectos, puesto que disminuyen las interacciones intercatenarias, facilitándose así la solvatación y la rehidratación después de desecarlas. Además de los polisacáridos lineales perfectos, y los ramificados,

©2014 Universidad Simón Bolívar

se encuentran los ramificados lineales, que combinan las propiedades de los anteriores (alta viscosidad debido a la longitud de las cadenas, y gran solubilidad por presentar muchas ramificaciones cortas).

Tabla 1. Composición de los polisacáridos más estudiados en esta revisión.

MONOSACÁRIDO	*UNIDADES ESTRUCTURALES*	*POLISACÁRIDO*	*TIPO*
Manopiranosa Gulopiranosa	Ácido β-D-Manurónico Ácido α-L-Gulurónico	Alginato	Gelificante químico
Galactopiranosa-Galactopiranosa	(1→3)β-D-Galactopiranosa-(1→4)-α-3,6-anhidro-L-galactopiranosa	Agar Agarosa	Gelificante térmico
Galactopiranosa-Galactopiranosa	(1→3)β-D-Galactopiranosa-4 sulfato-(1→4)-3,6-anhidro-α-D-galactopiranosa	κ-Carragenato	Gelificante térmico
Manopiranosa-Galactopiranosa	(1→4)β-D-Manopiranosa-(1→6)-α-D-galactopiranosa	Goma de garrofín	No gelifica
Glucopiranosa-(Manopiranosa, Glucopiranosa)	(1→4) β-D-glucopiranosa-(3→1)-[β-D-Manopiranosa (1→4)-β-D-Glucopiranosa (1→2)-α-D-Manopiranosa]	Goma xantana	No gelifica

Todos los hidrocoloides interaccionan con el agua, pudiendo retener el agua a través de enlaces de hidrógeno directos, dependiendo de la temperatura y de la presión. Hasta el momento, no se ha descrito ningún modelo preciso que explique la hidratación de los polisacáridos. En la práctica, los efectos mixtos agua-polisacárido son complejos, y son todavía más complicados en presencia de otras sustancias/compuestos, como las sales.

Los polisacáridos presentan numerosos grupos hidroxilo y en algunos casos presentan, además, grupos carboxilo, acetatos, o éster sulfúrico o fosfórico, o incluso están modificados, lo cual hace que presenten distintas propiedades, como las que se describen a continuación:

(1) Los polisacáridos con grupos carboxilo (alginato, carboximetilcelulosa, etc.) son solubles en medios neutros y alcalinos. Las moléculas se encuentran estiradas por repulsión entre los iones carboxilato y, por la misma razón, no muestran interacciones intermoleculares. La viscosidad de sus disoluciones suele ser elevada, aunque depende del pH y del medio. A pH ≤ 3 se produce la formación de un gel o la precipitación por eliminación de la repulsión electrostática. La formación de geles a pH neutro se consigue mediante la adición de cationes divalentes.

(2) Cuando los polisacáridos presentan grupos ácidos fuertes (éster sulfúrico o fosfórico, como el carragenato, almidón fosfatado, etc.) son solubles y forman disoluciones de alta viscosidad, las cuales son estables también en medio fuertemente ácido.

(3) Los polisacáridos modificados presentan propiedades diferentes a sus predecesores (antes de modificar); asimismo, si se introducen grupos neutros o ácidos en polisacáridos lineales, se aumenta su solubilidad, así como la viscosidad y estabilidad (ejemplo: las propiedades de metil-, etil-, e hidroxipropilcelulosas igualan a las de la goma de garrofín, debido a que los grupos alquilo introducidos favorecen la hidratación). El enlace de polisacáridos a través de grupos hidroximetilo es flexible debido al grado extra de libertad del enlace, siendo más estable la conformación trans.

Las aplicaciones de los polisacáridos dependen de sus múltiples propiedades, como son: su solubilidad, ya que existen polisacáridos totalmente insolubles

©2014 Universidad Simón Bolívar

(celulosa) y otros que presentan buenas características de solubilidad e imbibición en agua (almidón), la viscosidad respecto a la concentración (algunos polisacáridos presentan baja viscosidad incluso a altas concentraciones, mientras que otros presentan siempre altas viscosidades), su capacidad o no de formar geles (algunos forman geles incluso a bajas concentraciones), y su fuerza de gel, que condiciona la resistencia del producto obtenido. Su principal aplicación es la industria alimentaria, en la que se utilizan para controlar las propiedades de los alimentos, como son la viscosidad (ya que pueden ser espesantes y/o gelificantes), la estabilización de emulsiones, y la conservación de alimentos congelados, aunque también son importantes en otras industrias, como la farmacéutica. Las funciones principales son proporcionar viscosidad y favorecer la gelificación. Según esta última propiedad, se podrían dividir los polisacáridos en dos grandes grupos: gelificantes y no gelificantes. A su vez, los polisacáridos gelificantes, se dividen en gelificantes térmicos y químicos.

a) Los térmicos son aquéllos que bajo ciertos cambios de temperatura, una vez disueltos, pasan del estado líquido (sol) al estado sólido (gel). A su vez, se pueden dividir en dos grupos, según gelifiquen al calentar, como los derivados de las celulosas y almidones, o al enfriar, como los derivados del agar-agar (agarosa, agar), carragenato, inulina, etc.

b) Gelificantes químicos, en los que la gelificación se produce debido a la presencia de ciertas sustancias que, por atracción electrostática, hace que se unan las cadenas de polisacárido dando lugar a una estructura tridimensional (gel).

Los geles son redes que contienen agua y que presentan comportamiento de sólido, cuyas características de resistencia a la rotura, dependencia con la concentración, y rigidez dependen de la estructura de los hidrocoloides. En general, la formación de un gel consiste en las interacciones entre cadenas. Existen diferentes formas de interacción de las secuencias regulares de las cadenas existentes entre sí (como son la doble hélice y haz de dobles hélices del carragenato, y agaroides), cintas lineales estiradas (como es la denominada "caja de huevos" del alginato), o incluso otros empaquetamientos como son las cadenas estiradas con forma de cinta que presentan las gomas, o las interacciones entre conformaciones en cinta helicoidales y estiradas resultantes de la mezcla de varios polisacáridos en disolución, (por ejemplo, mezcla de carragenato y goma de garrofín). Las interacciones comentadas se ilustran esquemáticamente en la Figura 3 [25].

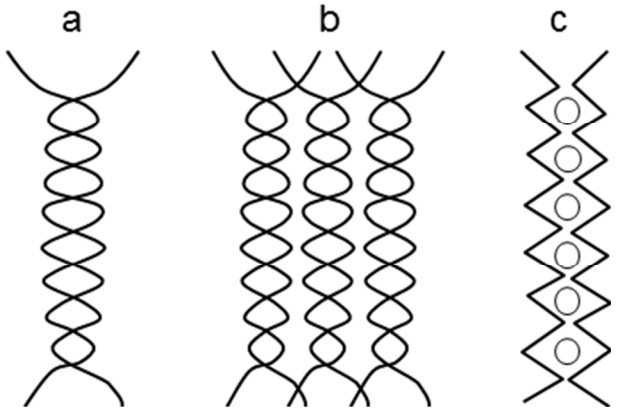


Figura 3. Interacciones intercatenarias entre secuencias de conformación regular: (a) doble hélice, (b) haz de dobles hélices, (c) caja de huevos.

De igual forma, existen otros polisacáridos que no gelifican (como las gomas), por lo que sus aplicaciones principales son como espesantes y estabilizantes. Sin embargo, es bien conocido que la combinación de éstos con otros polisacáridos que sí gelifican, presenta un efecto de sinergia, como es el caso de la goma de garrofín con el agar o con el carragenato, que dan lugar a geles con mayor fuerza de gel y elasticidad.

En la aplicación de dichos polisacáridos en el conformado cerámico es necesario utilizar aquéllos que presenten una alta fuerza de gel incluso a bajas concentraciones, junto a una viscosidad baja, a fin de obtener piezas cerámicas de mayor calidad, y productos de alta pureza. Por esta razón, a continuación se describen los polisacáridos más empleados en el procesamiento cerámico y su mecanismo de gelificación. En la Figura 4 se muestran las estructuras químicas básicas de dichos polisacáridos (gelificantes químicos, gelificantes térmicos y no gelificantes).

©2014 Universidad Simón Bolívar

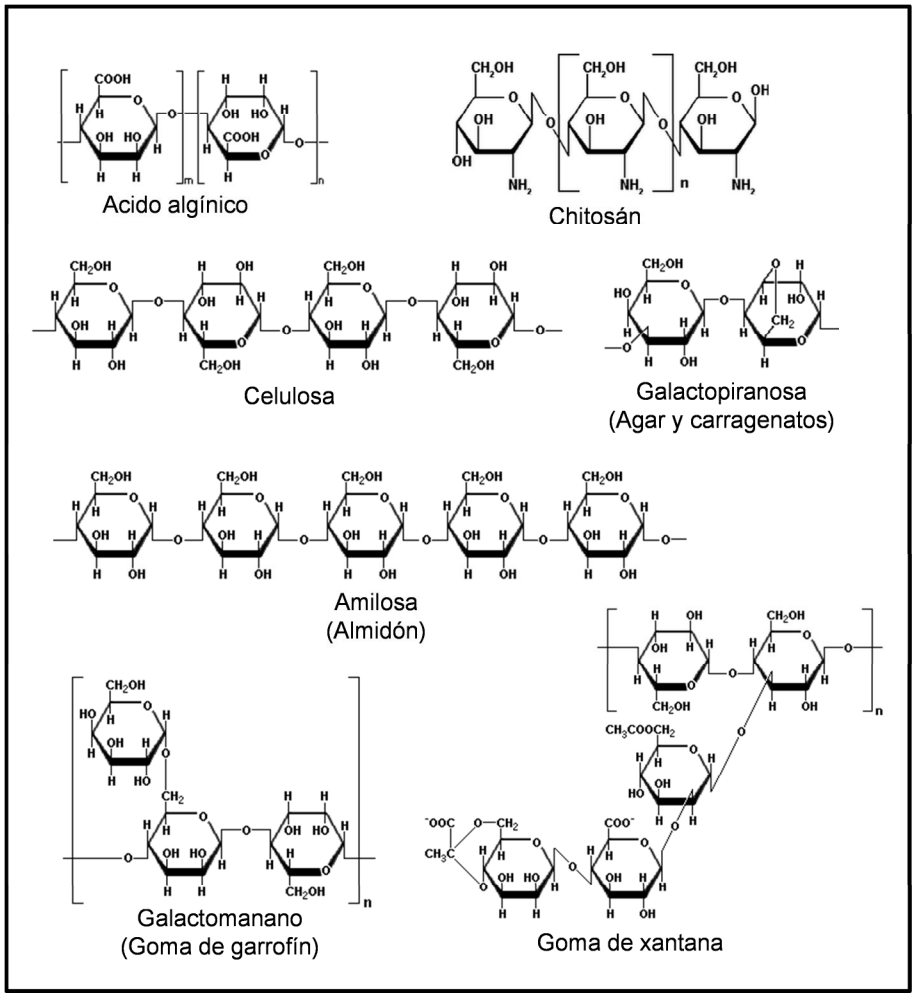


Figura 4. Estructura de los polisacáridos más importantes.

3. GELIFICACIÓN QUÍMICA

Los gelificantes químicos son aquéllos que una vez disueltos forman la estructura de gel al ponerse en contacto con ciertas sustancias que provocan una polimerización química. Los polisacáridos más conocidos por su efectividad como gelificante químico son el alginato y el chitosán (o quitosano), cuyas propiedades se describen a continuación.

3.1 Alginato

Alrededor de las algas surgió una gran industria para la extracción de polisacáridos solubles en agua, siendo las algas "Feofíceas" (algas marrones) las principales plantas de agua salina utilizadas. El algín (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 y 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 bastante abundante en la naturaleza. Presenta un amplio intervalo de polimerización (entre 100 y 3000 monómeros), que da lugar a pesos moleculares entre 20-60·10^4 Dalton [27-29].

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→4) [27,30], formando la estructura secundaria. 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 [31,32]. Las propiedades del alginato vienen dadas por la proporción de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico y su secuencia en la cadena. En

©2014 Universidad Simón Bolívar

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, lo que significa que los ángulos de enlace formados en los grupos G sean 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.

Los alginatos de sales polivalentes son insolubles, con la excepción de la sal de magnesio. La adición controlada de cualquier otro catión polivalente lleva a la formación de un gel, según el siguiente intercambio iónico [33]:

$$Alg_2Me_I + Me_{II}^{2+} \rightleftarrows Alg_2Me_{II}\downarrow + Me_I^{2+}$$

Cuando se añade una sal de catión polivalente a una disolución de alginato sódico, aparece un gel o precipitado de forma inmediata debido a la unión electrostática del catión y los grupos iónicos y polares del alginato, favorecido por su conformación de cadena en zig-zag. En las Figuras 3c y 5 se representa la formación del gel debido a la unión electrostática por la presencia de iones calcio. Cuando el contenido en calcio es pequeño, se produce un gel débil, pero demasiado calcio conduce a un gel heterogéneo o provoca la precipitación de alginato cálcico.

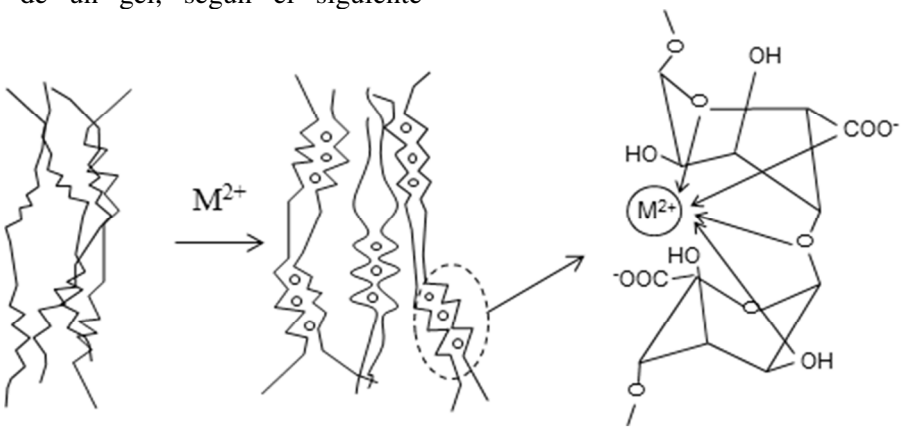


Figura 5. Gelificación del alginato en presencia de cationes divalentes (preferiblemente calcio).

Debido a la rápida, fuerte e irreversible formación de las zonas de unión entre las cadenas de alginato al formarse el gel, si se utiliza una agitación vigorosa, se corre el riesgo de formar geles inhomogéneos, a no ser que se utilicen disoluciones muy diluidas. La gelificación se puede controlar mediante los siguientes métodos [33]:

1) La diálisis, controlada por la difusión de los iones Ca^{2+} en el alginato. La velocidad con la que el Ca^{2+} se libera de la sal de calcio es función de la solubilidad y el pH. En la mayoría de los casos el uso de secuestrantes ayuda a controlar mejor la liberación del calcio.
2) La difusión de una sal de calcio (fosfato, sulfato, etc) junto a un secuestrante (p. ej. 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.
3) Por último, teniendo en cuenta que el calcio a altas temperaturas 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 [28].

3.2 Chitosán

El chitosán es un polisacárido compuesto por glucosamina y acetil-glucosamina que se extrae de las conchas de los crustáceos y del exoesqueleto de insectos. Su proporción relativa fija el grado de acetilación, lo que controla propiedades tales como solubilidad o propiedades ácido-base [34]. Los grados de chitosán comerciales más corrientes,

contienen 75-95% de glucosamina y 5-25% de acetil-glucosamina.

Es insoluble en soluciones acuosas neutras o alcalinas, siendo únicamente soluble en soluciones ácidas y sus soluciones presentan una viscosidad elevada. Debido a sus propiedades de cambio iónico, es capaz de formar complejos con la mayoría de los metales de transición, así como los de los Grupos 3-7 de la Tabla Periódica, lo que le hace un buen candidato para su aplicación en catálisis heterogénea [34].

La gelificación se produce por la formación de una red entre las cadenas del chitosán por la acción de un agente formador de red ("cross-linking"). El par de electrones no ligados de los grupos amina primaria hacen que este compuesto sea un potente nucleófilo, que reacciona con la mayoría de los aldehídos para formar iminas, por lo que éstos, como el formaldehído o el glutaraldehído son excelentes formadores de red en la gelificación del chitosán [26]. La gelificación es muy rápida y la velocidad depende de la temperatura, las concentraciones de chitosán y del aldehído correspondiente y del pH de la disolución [35,36].

4. GELIFICANTES TÉRMICOS

4.1 Polisacáridos que gelifican al calentar

4.1.1 Celulosas

La celulosa es el biopolímero más abundante y de uso más extendido; está formado por unidades β-(1,4)-D-glucopiranosa en conformación 4C1 con la fórmula $(C_6H_{10}O_5)n$ y un peso molecular promedio entre 50.10^3 y 50.10^4 Dalton [26,37]. Es un material higroscópico, insoluble en agua debido a su alto peso molecular, pero puede hincharse en ese medio, siendo también insoluble en ácidos diluidos así como en la mayoría de los disolventes orgánicos. La celulosa es la base de una serie de derivados solubles en agua y cuyas propiedades dependen del grupo característico. Los más importantes son metilcelulosa y sus derivados, que son los gelificantes térmicos. El grado de sustitución y el tipo de sustituyentes afectan tanto a la temperatura de gelificación como a la resistencia del gel. Existen otro tipo de derivados, como carboximetilcelulosa (CMC), sulfoetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, que no tiene propiedades gelificantes.

La gelificación de la metilcelulosa y algunos de sus derivados, como la hidroxipropil-metilcelulosa está causada, principalmente, por la interacción hidrofóbica entre las moléculas que contienen una sustitución metoxil. Cuando están en disolución a bajas temperaturas, las moléculas están hidratadas y existe una baja interacción polímero-polímero. Cuando se incrementa la temperatura, las moléculas pierden el agua de hidratación y al alcanzar un grado de deshidratación suficiente, comienza una asociación polímero-polímero y el sistema evoluciona hacia una red infinita (gel), que origina un aumento brusco de la viscosidad. Estos geles son totalmente reversibles, si bien se observa un ciclo de histéresis entre la curva de calentamiento y la de enfriamiento [22]. En la Figura 6 se muestra la variación de viscosidad con la temperatura de calentamiento y enfriamiento de una disolución al 2% peso de carboximetilcelulosa, en la que se aprecia el ciclo de histéresis descrito.

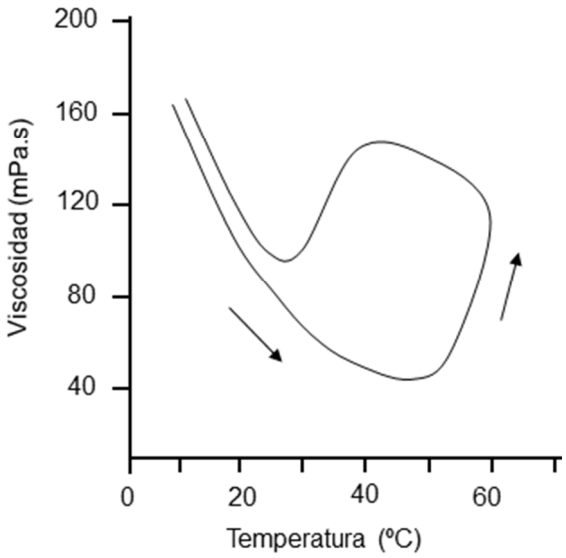


Figura 6. Variación típica de viscosidad con la temperatura de una disolución al 2% de carboximetilcelulosa.

La temperatura de gelificación de la metilcelulosa varía linealmente con la concentración de las disoluciones y puede modificarse por el empleo de aditivos. Así, muchos electrolitos, como el glicerol disminuyen el punto de gel, mientras que el etanol o el propilénglicol provocan la elevación de dicho punto. Hay que destacar que la fuerza de gel fundamentalmente depende del peso molecular y aumenta con el tiempo de tratamiento de la disolución a la temperatura de gelificación.

©2014 Universidad Simón Bolívar

4.1.2 Almidón

El almidón es la mayor reserva de carbohidratos en tubérculos de plantas y endosperma de semillas, y se encuentra formando gránulos. Existen distintos tipos de almidones que difieren en su morfología granular, peso molecular y composición y consecuentemente, en sus propiedades físico-químicas. Las fuentes de almidón más usuales son el maíz, trigo, patata, tapioca y arroz. Está formado por moléculas de amilosa (20-30%) y amilopectina (70-80%). Ambos son polímeros formados por unidades α-D-glucopiranosa, en conformación 4C1, pero el primero es lineal y el segundo es ramificado y no posee una estructura definida. La amilosa es la que confiere al almidón su carácter gelificante. Dado que las moléculas poseen un elevado número de grupos hidroxilo, se origina una gran afinidad por el agua con la formación de puentes de hidrógeno; debido al carácter lineal de la amilosa, las moléculas se alinean y se forman enlaces por puente de hidrógeno entre las cadenas, produciéndose agregados moleculares que tienen agua atrapada, formando un gel. Por el contrario, la amilopectina presenta una estructura muy ramificada que le hace ser una de las mayores moléculas de los polímeros naturales y no gelifica, salvo a temperaturas inferiores a 0ºC [29,37].

Puesto que los gránulos de almidón son insolubles en agua a temperaturas inferiores a 50ºC, éste puede permanecer en suspensión hasta 50 – 55ºC dependiendo del tipo de almidón y del disolvente [33]. A partir de dicha temperatura, los gránulos absorben agua y se hinchan, aumentando en gran proporción su volumen y colapsando con la formación de un cuerpo rígido. El mecanismo transcurre por la hidratación de las regiones amorfas del gránulo, que va progresando y extendiéndose mientras se mantiene la temperatura. También es posible provocar una gelificación a temperatura ambiente mediante la adición de disoluciones alcalinas o algunas sales y se ha comprobado que muchos almidones gelifican más rápidamente a valores altos o bajos de pH [29,38].

4.2 Polisacáridos que gelifican al enfriar

El interés de los agaroides (agar y su derivado más purificado, agarosa) se debe a que sus geles presentan una elevada resistencia de gel a baja concentración. Por ejemplo, los geles de agar y agarosa preparados a partir de disoluciones al 3% peso presentan una resistencia nominal de 1500 y 2500 g/cm^2, respectivamente. Pero los agaroides presentan un alto coste (especialmente la agarosa). Una alternativa para los agaroides es el carragenato, cuyo gel, en las mismas condiciones, también presenta una elevada fuerza de gel (800 g/cm^2), si se compara con el obtenido para la gelatina (30 g/cm^2).

La viscosidad de la disolución aumenta exponencialmente con la concentración para distintos polisacáridos (agar, agarosa y carragenato) [31], tal y como se recoge en la Figura 7. Cuando las moléculas de las diferentes cadenas se unen entre sí, bloquean el acceso del agua y el polisacárido se hace insoluble. En este caso, se produce una reagrupación cristalina y se observa un proceso de exclusión del agua (sinéresis). Por lo tanto, se forma una red tridimensional con moléculas de agua atrapadas, dando lugar a un gel. La formación del gel es reversible, y sus propiedades de gelificación dependen del tipo de polisacárido, así como de distintos parámetros, como son la concentración, el tipo de alga utilizada, y la época del año de recolección, entre otros.

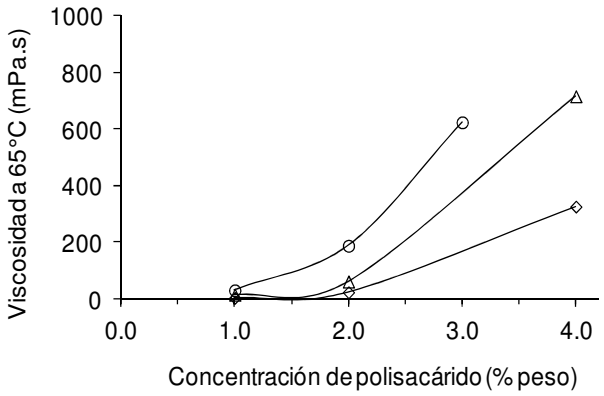


Figura 7. Viscosidad de las disoluciones al 2% de carragenato (o), agar (Δ) y agarosa (◊) medidas a 65ºC y velocidad de cizalla de 100 s^{-1}.

La transición sol-gel de estos polisacáridos presenta histéresis, siendo mayor la temperatura de fusión del gel que la de gelificación. La histéresis es más pronunciada para los agares (40-60ºC, dependiendo del tipo de alga), teniendo o no grupos cargados, y es menor para el κ-carragenato (10-27ºC), y mucho menor para el ι-carragenato (2-5ºC), el cual tiene el mayor contenido en éster de sulfato. En la Figura 8 se representa la evolución de la viscosidad de una mezcla de gránulos de agar en agua durante el proceso de disolución que tiene lugar durante el

©2014 Universidad Simón Bolívar

calentamiento y la gelificación que se produce al pasar por la temperatura de gelificación durante el enfriamiento. En dicha figura se representa también el mecanismo de gelificación con el enfriamiento, observándose que a alta temperatura las cadenas del polisacárido se encuentran dispersas y, al enfriar, las cadenas se van uniendo entre sí mediante puentes de hidrógeno formando dobles hélices que, a su vez, se van entrelazando al seguir disminuyendo la temperatura dando lugar a una estructura tridimensional [31], en buena correspondencia con las medidas reológicas obtenidas.

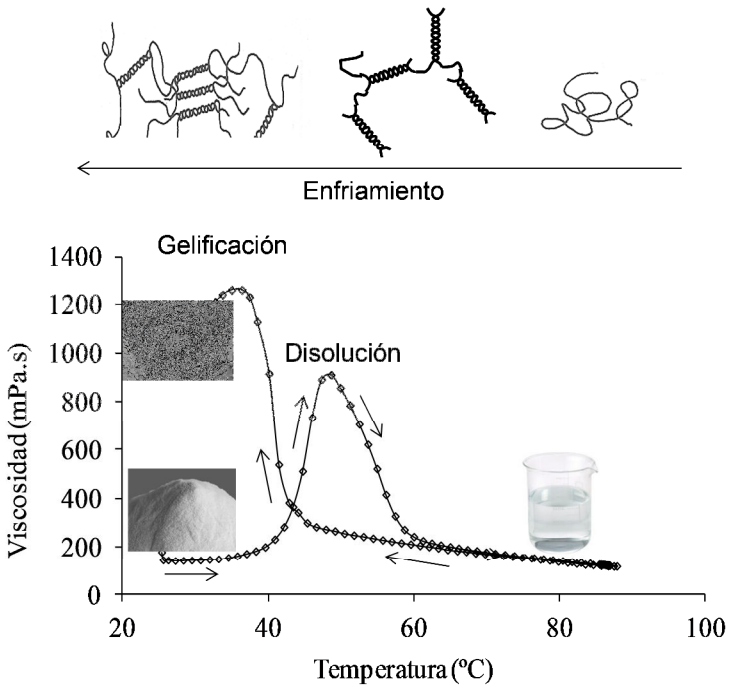


Figura 8. Ciclo de disolución y gelificación de un agaroide y representación esquemática de la formación del gel al enfriar.

La determinación de Tg se puede realizar mediante medidas reológicas, bien a partir de las curvas viscosidad-temperatura, o a partir de medidas de oscilación, en las que la Tg viene definida por el punto de corte de las curvas del módulo de almacenamiento, G', y del módulo de pérdida, G", con la temperatura a frecuencia constante. El valor así calculado está afectado por una cierta indeterminación en la medida de la primera parte de la curva, a T > Tg, así como a bajos valores de G' y G", por lo que otros autores fijan diferentes criterios para su determinación. Así, Labropoulos y col. [39] calculan la Tg a partir de las curvas reológicas de oscilación con temperatura durante el enfriamiento, y toman el valor de la temperatura para el valor de G' de 100 Pa, y Mullens y col. [40] determinan la Tg a partir del máximo de la primera derivada de la curva de G' con la temperatura. Millán y col. [41] obtuvieron el valor de Tg a través de curvas de viscosidad con temperatura medidas a 100 s^{-1}, y calcularon su valor como el valor de temperatura a la que la viscosidad aumenta considerablemente durante la gelificación. Como elevados valores de velocidad de cizalla retrasan la formación de gel debido a la rotura de su estructura, Santacruz y col. utilizaron curvas de temperatura-oscilación y tomaron como Tg la temperatura a la que el valor de G' presenta un aumento brusco [42], la cual coincide con los experimentos de Mullens.

4.2.1 Agaroides (agar y agarosa)

El agar es un polisacárido lineal procedente de las algas rojas ("Rodofíceas"), formado por residuos alternados de β-D-galactopiranosa y 3,6-anhidro-α-L-galactopiranosa unidos por enlaces (1→3) y (1→4) respectivamente, que contiene menos del 4,5% de grupos sulfato, siendo las unidades repetidas disacáridos [27-29, 33] En la Figura 4 se expone la estructura del agar, donde en el carbono 4 de la β-D-galactopiranosa se alternan un grupo OH

©2014 Universidad Simón Bolívar

(un 60% de las veces) y un grupo sulfato (el 40%).

Se pueden separar dos fracciones en el agar: la agarosa, desprovista de grupos sulfato (< 0,1%), y que tiene casi la totalidad del poder gelificante del agar, y la agaropectina, fracción que contiene la mayor parte de los grupos sulfato del agar y que apenas tiene poder gelificante. La agarosa está formada por residuos de D-galactopiranosa conectados a través de 1 y 3 con residuos de 3,6 anhidro-L-galactopiranosa conectados a través de 1 y 4, que se repiten de forma alternativa, con lo que su estructura sería la misma que se ha representado para el agar en la Figura 4. La agarobiosa (el dímero) tiene una estructura parecida, formada por unidades (monómeros) de D-galactopiranosa y 3,6 anhidro-L-galactopiranosa enlazadas por β 1,3 y α 1,4, pero contiene 5-10% de éster sulfato y otros residuos.

En disolución, cuanto mayor sea la concentración y el peso molecular del agar, mayor será la resistencia del gel reversible que se forma al enfriar. Asimismo, la temperatura de gelificación de las disoluciones de agarosa (y por lo tanto de agar) aumenta con el contenido de grupos metoxilo.

4.2.2 Carragenato

El carragenato se obtiene a partir de las algas rojas (Rodofíceas) mediante extracción alcalina. Es un polisacárido lineal sulfatado, en el que se alternan grupos β-D-galactopiranosa y α-D-galactopiranosa [27-29,33]. Su utilización clásica se encuentra en la industria alimentaria y está admitido con el número E-407 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2.

Existen varias fracciones de carragenato, pero las más importantes desde el punto de vista industrial son las fracciones κ (kappa), ι (iota) y λ (lambda). La cantidad de sulfatos aumenta desde el 24,9% para un κ-carragenato puro (mínimo contenido) a un 52,2% para el λ-carragenato (máximo contenido). Su comportamiento depende del efecto de los distintos cationes que se unen a los grupos sulfato. Las propiedades gelificantes aumentan desde la fracción λ, pasando por la ι, hasta la κ (máximo poder gelificante), mientras que la viscosidad disminuye en ese orden. La mayor eficiencia del gel corresponde al κ-carragenato en presencia de iones K^+ a pH neutro. El peso molecular del carragenato se encuentra comprendido entre 20-80·10^4 Dalton.

La viscosidad de las disoluciones de carragenato es mayor que la correspondiente de agar o agarosa, siendo menor su histéresis de gelificación; su temperatura de gelificación depende fuertemente de la concentración del gel de carragenato, a diferencia de lo que ocurre en la agarosa [41].

Las disoluciones de κ-carragenato forman geles reversibles térmicamente en presencia de iones amonio, potasio, rubidio y cesio, mientras que, por el contrario, en presencia de sodio y litio, no los forman. De ahí se deduce que la formación del gel depende, en gran medida, del radio de los iones contrarios hidratados presentes. La construcción del gel reside en la formación parcial de dobles hélices entre diferentes cadenas. De esta forma, la firmeza del gel será mayor cuanto más regular sea la secuencia, pero los grupos sulfato de los monómeros conducen al establecimiento de un codo en la hélice y, por lo tanto, disminuyen la fuerza del gel.

La combinación de su estudio mediante microscopía electrónica y medidas reológicas de viscoelasticidad, ha permitido establecer la evolución de la estructura del carragenato durante el proceso de gelificación, en función de la concentración de iones potasio presentes [43]. Así, se ha descrito un estado transitorio con una estructura "fina" formada por pares de dobles hélices en un intervalo determinado de temperatura y tiempo, durante el proceso de enfriamiento de la disolución. A elevadas concentraciones de K^+ y tras un tratamiento a temperaturas inferiores a T_g, los pares de dobles hélices se agrupan en haces (en paralelo y entrecruzados), dando lugar a superestructuras que llegan a formar las zonas de unión. Si durante el proceso se llega a una estructura mixta entre las superestructuras y la fina, el gel resultante es más fuerte.

4.3 Gomas

Algunos autores describen las "gomas" como moléculas hidrófobas o hidrófilas con alto peso molecular, procedentes de plantas o microorganismos, que en un disolvente apropiado producen disoluciones muy viscosas a bajas concentraciones de polvo, pero no gelifican, por lo que parece más correcto excluirlas del grupo de polisacáridos gelificantes, ya descritos [44]. De todas las gomas (garrofín, xantana, guar, tragacanto, tara, arábiga, etc.), las más interesantes en el procesamiento de polvos son las de garrofín y de xantana, debido a la sinergia que presenta la goma

©2014 Universidad Simón Bolívar

de garrofín con el carragenato, y a su vez con la goma de xantana.

La estructura química de estas gomas se muestra también en la Figura 4.

La sinergia se produce cuando, al mezclar determinadas substancias, las propiedades de la mezcla son mejores que la unión de las propiedades de las substancias por separado. Así, gracias a la estructura que presentan las mezclas de carragenato con goma de garrofín, y la goma de garrofín con la de xantana, por citar dos de los ejemplos más conocidos, se generan geles más deformables antes de secarse pero más rígidos tras su secado. A su vez, en ambos casos, los geles de las mezclas presentan una fuerza de gel muy elevada.

4.3.1 Goma de Garrofín

La goma de garrofín es un galactomanano, que procede de la molturación de los granos de la semilla de algarrobo (Ceratonia Siliqua). Se utiliza en distintas industrias, como la alimentaria, en donde se emplea como estabilizante y regulador de la viscosidad, admitido con el número E-410 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2, y en la fabricación de papel. Presenta un peso molecular típico de $30\text{-}35 \cdot 10^4$ Dalton. Es ligeramente soluble en agua fría, por lo que debe calentarse hasta 85ºC para disolverse, formando disoluciones pseudoplásticas e insolubles en la mayoría de los líquidos orgánicos. Es un polisacárido no iónico, con lo que no se ve afectado por la fuerza iónica del medio o el pH; sin embargo, se degrada a valores de pH extremos, a alta cizalla, o si se mantiene a altas temperaturas durante un espacio de tiempo prolongado. La presencia de ácido tánico, sales cuaternarias de amonio, acetato y otros electrolitos polivalentes hacen que la goma de garrofín precipite en la disolución acuosa. Para su perfecta conservación, a las disoluciones se les puede añadir algún conservante, siendo el más común el ácido benzoico.

Su estructura es fundamentalmente una cadena de D-manosa, con ramificaciones cada 4 ó 5 grupos manosa de unidades de D-galactosa. Concretamente, consta de un esqueleto dorsal de unidades (1,4) β-D-manopiranosa con ramificaciones de grupos (1,6) α-D-galactopiranosa [27-29,33] y la proporción manosa/galactosa (M/G) oscila entre 1 y 5.

La disolución de goma de garrofín no forma geles por sí sola, pero gelifica al añadirle aditivos tales como el bórax, que provoca el entrecruzamiento de las cadenas. Asimismo, presenta sinergia con polisacáridos gelificantes, como el agar y el carragenato, a los que proporciona un carácter elástico y mayor fuerza de gel, además de retrasar la gelificación. Williams y col. [45] demostraron que no se detecta gelificación durante el enfriamiento de la goma de garrofín, mientras que la mezcla carragenato/goma de garrofín presenta un brusco incremento de viscosidad a 44ºC. Cuando en la mezcla hay exceso de carragenato aparecen dos incrementos, el originado por la gelificación del carragenato, y el debido a la mezcla. Ainsworth y col. [46] observaron que el módulo elástico de una disolución de carragenato al 1% peso es menor que para una disolución con 0,5% peso de carragenato y 0,5% peso de goma de garrofín. La relación carragenato/garrofín que da lugar a un máximo efecto sinérgico (máxima fuerza de gel) depende de diversos factores, tales como del origen del polisacárido, y su concentración pero, fundamentalmente, es función de la concentración de iones K^+ presente, y del valor de la relación M/G de la goma [47-52]. Fernandes y col.[52] compararon mezclas de κ-carragenato con gomas de garrofín obtenidas a partir de diferentes variedades de semillas de algarrobo y gomas comerciales, y observaron que el valor máximo de G' es diferente según esté o no presente el ión K^+, el origen de la muestra, la relación M/G y la proporción de κ-carragenato/galactomanano (la cual oscila entre 75/25 y 85/15).

De igual forma, Stading y col. [51] encontraron diferentes valores de la relación carragenato/goma de garrofín, con máximos valores de G' en las medidas de oscilación, en función de la concentración de KCl presente en el medio, e incluso la sinergia desaparece cuando la concentración de KCl es elevada: 2.10^{-3}M. Chen y col. [47] observaron que la relación carragenato/garrofín que da lugar a un máximo de tensión de fractura varía con la concentración de KCl empleada.

El mecanismo de gelificación propuesto para estas mezclas sinérgicas acepta la formación de dobles hélices como resultado de la gelificación del carragenato, lo que implica una reducción del número de contactos carragenato-agua. Estas hélices pueden agregarse a sí mismas, o asociarse con las cadenas de la goma de garrofín, siendo preferencial

©2014 Universidad Simón Bolívar

el segundo caso, debido a que las moléculas de galactomanano no están cargadas. En la Figura 9 se esquematiza la estructura resultante de la sinergia entre carragenato y goma de garrofín. Esto a su vez, conlleva un efecto directo en las propiedades reológicas de la mezcla, como se ilustra en la Figura 10, en la que se muestra la curva de flujo de una disolución al 2% de mezcla sinérgica 1:1 de carragenato y goma garrofín, empleada en el conformado de suspensiones cerámicas [53]. En la figura se observa un aumento de viscosidad en la curva de subida hasta una velocidad de cizalla crítica, en la que se rompe la estructura de las cadenas de polímero y se produce un descenso de viscosidad. Por encima de ese valor crítico la curva de subida (velocidades de cizalla crecientes) coincide con la de bajada (velocidades de cizalla decrecientes) y mantiene un comportamiento fluidificante durante el resto del ciclo de bajada.

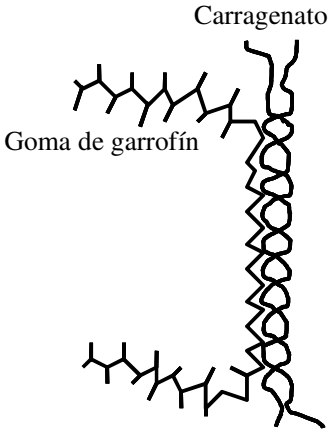


Figura 9. Sinergismo entre carragenato y goma de garrofín.

La goma de garrofín también presenta sinergia con la goma xantana [28], con una considerable retención de la humedad en donde resulta determinante también la relación M/G (manosa/galactosa), como se expondrá en el siguiente apartado.

4.3.2 Goma de Xantana

La goma de xantana es un polímero microbiano preparado comercialmente a partir de las Xanthomonas Campestres. Es un polisacárido muy utilizado en la industria alimentaria para controlar la viscosidad, como estabilizante, emulsionante y agente espumante, debido fundamentalmente a la sinergia que presenta con la goma de garrofín. Su habilidad para retener el agua puede usarse para controlar la sinéresis y en procesos de congelado-descongelado. Está admitido con el número E-415 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2.

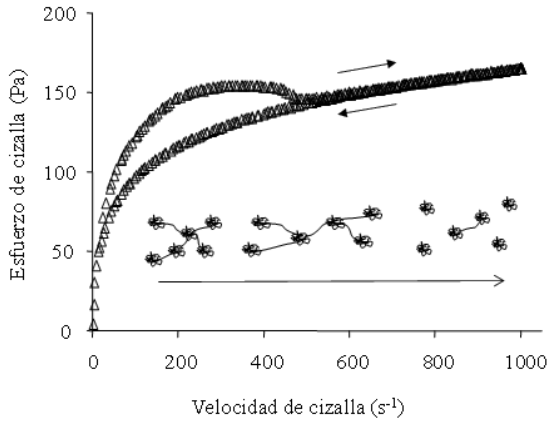


Figura 10. Curva de flujo de una mezcla 1:1 de carragenato y goma de garrofín medida a 60ºC, incluyendo una representación esquemática de la evolución de la estructura.

La goma xantana es un polielectrolito aniónico compuesto de una espina dorsal de (1→4) β-D-glucopiranosa. Por cada dos glucopiranosas, en posición 3 existe un trisacárido compuesto por dos manopiranosas y un ácido gulurónico (β-D-Manopiranosa (1→4)-β-D-Glucopiranosa (1→2)-α-D-Manopiranosa como cadena lateral). La manosa unida a la cadena lateral está acetilada en posición 6 y el 50% aproximadamente de los restos de manopiranosa en posición terminal forman un acetal con piruvato [27-29,33], como se puede observar en la Figura 4.

La goma de xantana se encuentra menos polidispersa que la mayoría de los hidrocoloides, con un peso molecular de $15\text{-}50 \cdot 10^6$ Dalton. Se hidrata rápidamente en agua fría sin formar aglomerados, y sus disoluciones presentan un comportamiento pseudoplástico.

Puede formar una conformación intramolecular muy rígida de doble hélice, que es relativamente estable a los ácidos, álcalis y enzimas. La conversión entre la conformación ordenada de doble hélice y la cadena extendida más flexible tiene lugar durante el calentamiento entre 40 y 80ºC a tiempos prolongados. De esta manera, Yoshida [54] y col. y Fujiwara y col. [55] observaron que cuando se disuelve goma de xantana a temperatura ambiente, se produce heterogeneidad. Sin embargo, cuando las

©2014 Universidad Simón Bolívar

disoluciones se calientan a 40ºC durante un largo período de tiempo, se favorece la formación de geles rígidos tras el enfriamiento.

La interacción de goma de garrofín y goma xantana conlleva la formación de geles deformables que se transforman en estructuras rígidas al enfriar. Al igual que en el caso anterior, la proporción de gomas que da lugar a un máximo efecto sinérgico es función de su concentración, del origen de los polisacáridos, de la concentración de iones y de la relación M/G de la goma de garrofín. La relación M/G influye considerablemente en la temperatura de gelificación, de tal forma que para las mismas condiciones de mezcla de goma xantana con goma de garrofín, se puede encontrar valores de T_g de 40ºC ó de 53ºC según M/G (manosa/galactosa) sea 3 ó 5, respectivamente [56,57].

La fuerza de gel de disoluciones mezcla de gomas garrofín/xantana depende de la proporción de ambos y el pH, siendo mayor para una relación de 60/40 y un valor de pH de 6 [28], y el módulo elástico de viscosidad [56] resulta mayor al aumentar la proporción M/G de goma de garrofín.

En la Figura 11 se muestran las curvas de viscosidad obtenidas durante el enfriamiento de disoluciones al 2% en peso de goma de garrofín (LBG), goma xantana (XG) y una mezcla 1:1 de ambas (LBG+XG). Como se puede apreciar, las gomas de forma aislada muestran una variación lineal de viscosidad con el enfriamiento mientras que la mezcla presenta un cambio brusco de la viscosidad que está asociado a la formación de una estructura rígida (gel) que demuestra el efecto sinérgico entre ambas.

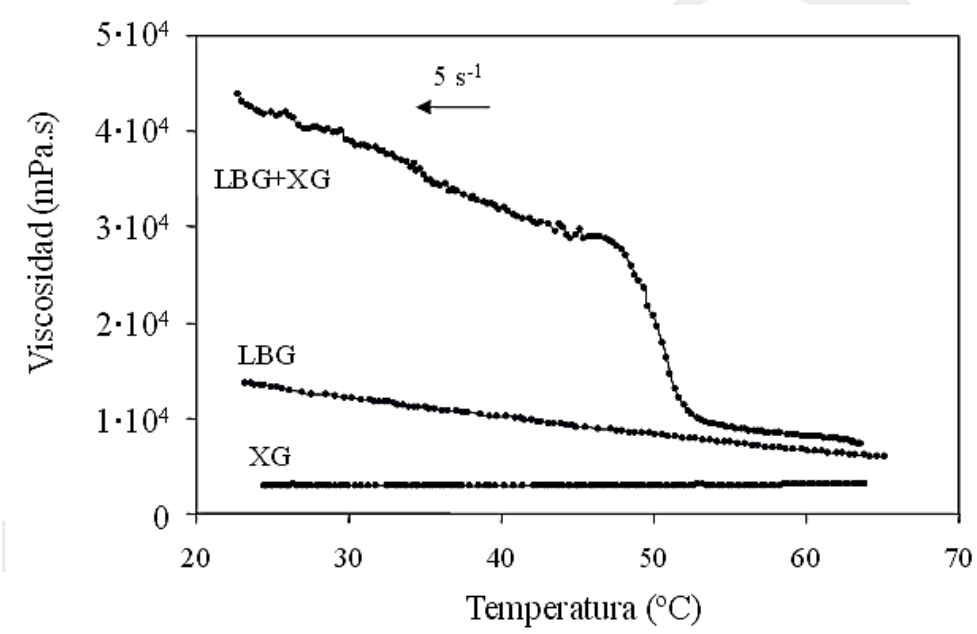


Figura 11. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de disoluciones al 2% peso de goma garrofín (LBG), goma xantana (XG), y una mezcla de ambas (LBG+XG).

5. APLICACIÓN DE LOS POLISACÁRIDOS GELIFICANTES EN EL CONFORMADO CERÁMICO.

Una vez ha sido descrita la química de estos biopolímeros, se muestra su aplicación como agentes gelificantes en el conformado cerámico, siguiendo el orden del apartado anterior, agrupándolos por el tipo de agente gelificantes utilizado (químico o térmico).

5.1 Geles químicos

5.1.1 Alginato

Aunque el alginato es bien conocido en la industria cerámica por su uso como aglomerante en procesos de conformado convencionales como son la extrusión [58] y el moldeo por inyección, H. Katsuki y col. [59] describieron en 1992 la obtención de piezas cerámicas porosas a partir de una suspensión con alginato amónico. Weber [60] en 1998 estudió la utilización de alginato en la

fabricación de muestras porosas tridimensionales, y en 1995 Carisey y col. [61] orientaron plaquetas de alúmina añadidas a una suspensión acuosa de alúmina con alginato sódico mediante colado en cinta.

En 1996, Baskaran y col. [62] patentaron el empleo del alginato y de mezclas de éste con otros polisacáridos para la obtención de piezas en 3D, mediante la técnica del conformado por capas (SFF, solid freeform). En dichos trabajos, el secuestrante utilizado era citrato amónico, como gelificante se empleaba una disolución de alginato amónico, y la sal promotora de la gelificación era cloruro cálcico.

Plovnick [63] obtuvo en 1999 pequeñas esferas de nitruro de aluminio utilizando alginato sódico, y Studart y col. [64] añadieron también diacetato de hidroxialuminio (HADA) a la suspensión para la obtención de alúmina. En 2001 Millán y col. [65] patentaron el uso de gelificantes (incluido el alginato) en la obtención de piezas tridimensionales cerámicas, metálicas y compuestos metal-cerámica de una manera continua que denominaron gel-extrusión.

Xie y col. obtuvieron piezas cerámicas masivas a partir de una suspensión con alginato de dos formas distintas, utilizando fosfato cálcico y un secuestrante (quelato) o bien, usando yodato cálcico, soluble sólo a altas temperaturas, y calentando dentro del molde [66]. Estos mismos autores estudiaron el efecto de diferentes secuestrantes [67]. Yu y col. [68] prepararon cintas a partir de suspensiones con secuestrante, agente gelificante, formador de gel y sistema aglomerante, y Wei y col. [69] prepararon cintas de alúmina con plaquetas orientadas.

La preparación de muestras bidimensionales mediante la aplicación de la gelificación de alginato en combinación con la técnica de colado en cinta fue estudiada por Santacruz y col. [70-73]. En este caso, el objetivo fue reducir o suprimir los largos tiempos necesarios para el secado de cintas preparadas en medio acuoso, etapa durante la cual se generan grandes tensiones debidas al secado diferencial producido entre la superficie de la cinta en contacto con el aire y la superficie que reposa sobre el sustrato. La formulación de esta suspensión es compleja, dado que junto con los aditivos necesarios para el colado en cinta (incluyendo defloculantes, aglomerantes y plastificantes) es preciso añadir los propios de la gelificación (es decir, la disolución de alginato formadora del gel, junto con secuestrantes que evitan la gelificación prematura). Una vez colada la cinta, ésta se introduce en un baño de $CaCl_2$ en donde la presencia de iones Ca^{2+} inducen la gelificación inmediata y, por tanto, permiten separar la cinta del sustrato evitando el secado diferencial. La Figura 12 muestra un esquema del proceso de colado en cinta con gelificación de alginato, en el que se muestra el dispositivo empleado para el colado de la cinta, su paso por la disolución del formador de gel, y una microestructura característica de un material de óxido de aluminio obtenido de esta forma tras su sinterizado a 1500ºC/2h.

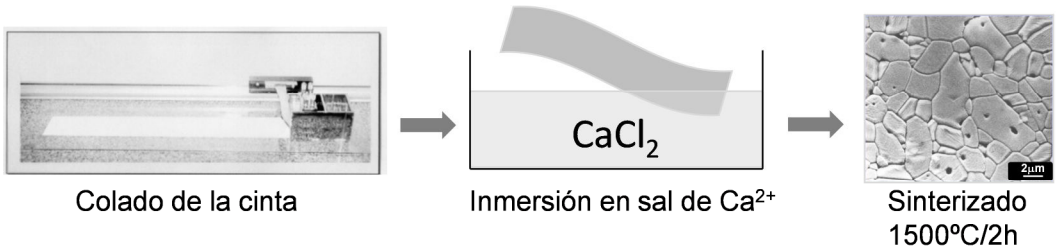


Figura 12. Esquema del proceso de colado en cinta con alginato, con las etapas de colado, inmersión en una disolución de Ca^{2+} y sinterizado tras el secado.

También se han preparado materiales porosos de hidroxiapatito utilizando una suspensión con alginato, $CaCl_2$ y un agente espumante [74], y se han conformado piezas tridimensionales de alúmina nanométrica, utilizando hexametafosfato sódico como agente secuestrante de los iones Ca^{2+} suministrados por el fosfato cálcico [75].

5.1.2 Chitosán

Los trabajos de conformado de materiales cerámicos, en los que se usa chitosán como gelificante son menos numerosos que los relativos a

los otros polisacáridos objeto de esta revisión. Steenkamp y col. [76] describieron la obtención de una película de chitosán porosa sobre una membrana de alúmina, también porosa, para la adsorción y fijación de iones Cu^{2+}, pero el primer trabajo de conformado de materiales cerámicos aparece en 2002, en el que Benjisum y Yilmaz [35] utilizaron chitosán y glutaraldehído para la obtención de piezas de alúmina y de circona, estudiando los diferentes parámetros de procesamiento implicados y resaltando las ventajas del uso de este biopolímero. Así, se demuestra que además de las ventajas medioambientales asociadas a todos los polisacáridos, el uso de chitosán constituye un método versátil, una vez optimizadas las condiciones y una gelificación a temperatura ambiente.

El estudio del comportamiento reológico de las disoluciones de chitosán y de las suspensiones con este compuesto, ha sido realizado por Franks y col. [36,77], que fijaron los intervalos óptimos de los diferentes parámetros (temperatura, concentración y pH) en el procesado, y propusieron el empleo de 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran (DHF) como formador de red.

Como ya se comentó, una de las propiedades del chitosán es su capacidad de formar complejos con muchos metales y, por tanto su aplicación para materiales catalíticos. En este campo, Fajardo y col. [78] y Qin y col [79] describieron la obtención de materiales de alúmina mesoporosos con diferentes metales (Ni para catalizar la conversión de metano en CO_2, y Au para su aplicación catalítica en la oxidación del CO, respectivamente). También se ha empleado este biopolímero para la obtención de biomateriales de apatita [80] e hidroxiapatita [81].

5.2 Geles térmicos formados por calentamiento

5.2.1 Celulosa

La celulosa presenta un gran número de aplicaciones en la industria, debido a su capacidad como espesante, estabilizante, dispersante, y gelificante. En la industria cerámica es muy utilizado en el prensado en seco, prensado isostático, prensado de pastas plásticas, extrusión [82-87], moldeo por inyección [88,89] y obtención de cintas [90] debido a su alta eficacia como aglomerante y la amplia gama de pesos moleculares promedio disponible. Los derivados de celulosa más utilizados en la industria cerámica [91-93] son hidroxietilcelulosa (HEC), metilcelulosa (MC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC), carboximetilcelulosa (CMC), que se emplean en procesos de conformado de suspensiones como el colado en molde de escayola y el colado en cinta en medio acuoso.

Sólo en los últimos años, se encuentra algún trabajo en los que se emplea metilcelulosa como gelificante para el conformado de piezas cerámicas. Así, Xu y col. [94], obtuvieron piezas de γ-$LiAlO_2$ con elevados valores de resistencia a la compresión en verde, si bien no consiguen densificar totalmente. Hareesh y col [95], tras la optimización del contenido de MC, obtienen cuerpos densos de alúmina y relativamente alta resistencia a la compresión de las piezas en verde. En cualquier caso, la viscosidad que proporcionan las disoluciones de metilcelulosa es alta, lo que dificulta su procesado y conformado, y las resistencias de gel obtenidas no son suficientemente altas como las obtenidas con otros polisacáridos, y en especial los que gelifican al enfriar por debajo de su Tg.

5.2.2 Almidón

Debido al mecanismo de gelificación del almidón, que genera gránulos de cierto tamaño, se ha utilizado en el campo cerámico principalmente para la obtención de piezas porosas [96-104] según el proceso de consolidación desarrollado por Lyckfeldt y Ferreira ("Starch Consolidation", SC) [96], aunque se han obtenido materiales densos haciendo uso de técnicas de post-compactación [105] y sinterización con presión como HP o HIP. El procesamiento se lleva a cabo añadiendo el almidón sólido a la suspensión a temperatura ambiente, y una vez colada la suspensión en un molde no permeable, se calienta para provocar el hinchamiento del almidón y la posterior consolidación de la pieza en el interior del mismo. La Figura 13 muestra un esquema del proceso de hinchamiento que tiene lugar durante el calentamiento de la suspensión y la consiguiente consolidación del material.

Desde los años 90 se viene utilizando profusamente para la obtención de cuerpos porosos en las que el control de la porosidad es muy estricto, como membranas para filtración [106-111], espumas [112,113], biomateriales [114-116] o materiales no oxídicos, como el nitruro de silicio [117-119], en los que se estudia tanto la microestructura obtenida, como las propiedades derivadas, con especial interés en las propiedades mecánicas y carburo de silicio [120,121].

©2014 Universidad Simón Bolívar

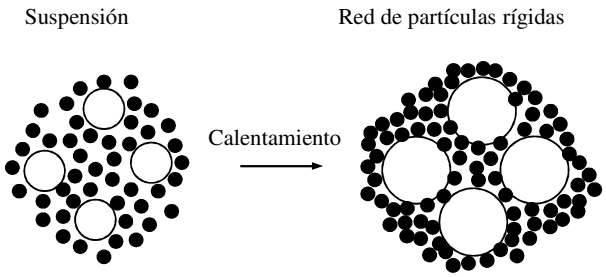


Figura 13. Representación esquemática del proceso de hinchamiento del almidón durante el calentamiento de una suspensión (•) partículas cerámicas, (o) gránulos de almidón.

Asimismo, se han obtenido materiales con aplicaciones funcionales, donde existe una gran influencia de la porosidad en sus propiedades [122], como materiales laminados [103,123], materiales con propiedades eléctricas [111,124], piezoeléctricos [125] o ferroeléctricos [126]; también se ha explorado su aplicación al método de conformado de extrusión [127], habiéndose obtenido fibras de alúmina por este método [128].

Gregorova y Pabst [129-134] han estudiado el procesamiento de materiales cerámicos con almidones, desde la caracterización de diferentes almidones y sus aplicaciones, la reología de las suspensiones [35], el mecanismo de consolidación implicado, y su relación con las propiedades de los materiales compuestos alúmina-circona obtenidos. De igual forma, Camerucci y col. [135-140] estudiaron la reología y el conformado de materiales porosos de mullita y cordierita mediante el uso de distintos almidones, así como las propiedades de los materiales obtenidos. Por último, y debido al largo tiempo necesario para la gelificación, se ha explorado la utilización de almidones modificados, como alternativa para la obtención de dióxido de titanio [141].

5.3 Geles térmicos formados por enfriamiento

El primer trabajo que describió la aplicación de los agaroides en cerámica se publicó en el año 1989. Desde entonces han sido numerosos los estudios que se han realizado al respecto tanto para el procesamiento de polvos cerámicos como metálicos, patentándose en 1988 el procedimiento de gelificación con agar y con la mezcla de agar y carragenato en 1999.

Una de las posibilidades de aplicación es el empleo de suspensiones que contienen agar o carragenato para el conformado de piezas cerámicas con elevada resistencia en verde (antes de la sinterización). El proceso conlleva la preparación de una suspensión concentrada y estable del polvo cerámico que se calienta por encima de 60ºC, y la incorporación del gelificante disuelto en agua. Esta mezcla se vierte o inyecta en un molde no poroso y se somete a un enfriamiento rápido, de forma que consolida instantáneamente la pieza, que puede extraerse del molde y usar este en un nuevo ciclo de conformado. El problema, sin embargo, es que la pieza extraída contiene todo el líquido en la estructura, por lo que debe someterse después a un proceso de secado para eliminar ese agua. El contenido de agua retenida supone una contracción de secado importante (4-10%) previa a la contracción característica de la sinterización, dificultando el control dimensional. Esto se ve aumentado por la necesidad de un proceso de secado de la pieza que contiene el gelificante, que en los minutos posteriores a la consolidación tiene una consistencia de gel y se deforma con gran facilidad, pudiendo deteriorar la geometría y la uniformidad de la pieza.

5.3.1 Agaroides (Agar y Agarosa)

Fanelli y col. utilizaron agar y agarosa para obtener piezas mediante moldeo por inyección a baja presión, LPIM (del inglés "Low Pressure Injection Moulding") [15,142]. A partir de sus investigaciones, muchos autores han seguido estudiando el efecto de los agaroides en el proceso de LPIM sobre suspensiones de alúmina. Así, Rak y col. [143] comprobaron que la resistencia mecánica de las piezas obtenidas por este proceso aumentaba con el tiempo de molienda, el uso de lubricante y mediante la adición de la agarosa a partir de una disolución del polisacárido (en vez de añadirlo directamente en polvo) para favorecer su disolución. Bravo [144] obtuvo piezas de alúmina mediante LPIM con agarosa añadida en disolución, aunque la disolución del polisacárido no era completa; un año más tarde, Xie y col. [145] obtuvieron una pieza con geometría compleja mediante colado con gelificación de agarosa, añadiéndola directamente (como sólido) en la suspensión. En 1999, otros autores patentaron la aplicación de la mezcla de agar con carragenato en el procesamiento cerámico y metálico [146]. El creciente interés por el agar para el conformado se explica por la elevada resistencia mecánica que proporciona a las muestras cerámicas en verde incluso cuando se añade en bajas concentraciones (<

©2014 Universidad Simón Bolívar

1% p). En 2001, Millán y col. [147,148] utilizaron diferentes aditivos gelificantes (agar, agarosa y carragenato) en el conformado de piezas de alúmina tanto por LPIM, como por simple colado directo con gelificación, añadiendo tanto el polisacárido sólido en la suspensión como en disolución. También describieron el empleo de gelificantes para el conformado de polvos cerámicos no oxídicos y polvos metálicos. Labropoulos y col. [39] estudiaron los factores que influyen en el comportamiento gelificante del agar en el moldeo por inyección, analizando el efecto de la temperatura de recalentamiento (fusión) del gel, y la influencia de la velocidad de fusión y enfriamiento del gel.

Mullens y col. [149] estudiaron la eficacia del agar evaluando su comportamiento viscoelástico. Santacruz y col. obtuvieron muestras cerámicas con propiedades mejoradas (densidad y resistencia mecánica en verde) mediante el uso de disoluciones concentradas de agar y agarosa [150,151]. Hoy en día esta metodología se utiliza no sólo para la preparación de piezas cerámicas microestructuradas [152,153] con geometría compleja, sino también en el conformado de piezas nanoestructuradas [154]. Estas piezas tridimensionales presentaban una elevada densidad; sin embargo, Santacruz y col. también aplicaron la gelificación de agaroides en el conformado de piezas tridimensionales porosas mediante el método de espumado directo [155-161] con diferentes propiedades y aplicaciones. En los últimos años, se viene aplicando con éxito para la obtención de biomateriales [162-168] y también para la fabricación de ánodos para pilas de combustible sólido [169,170]. Otra aplicación de la consolidación de agaroides está relacionada con la formación de recubrimientos, tanto microestructurados como nanoestructurados. En este caso, se combina la gelificación con las técnicas de conformado de recubrimientos como la inmersión [171].

5.3.2 Carragenato

Teniendo en cuenta las ventajas económicas del uso de carragenato y sus propiedades gelificantes, en la década de los 90 se hizo un esfuerzo en I+D+i para su aplicación en el campo de la cerámica. Diversos autores han mencionado en sus respectivas patentes [62,172] el carragenato como un posible candidato a utilizar para la fabricación de materiales cerámicos y/o metálicos a partir de suspensiones por gelificación, bien para la obtención de piezas complejas mediante la formación de capas sucesivas (SFF del inlglés "Solid Free Form") o mediante moldeo por inyección. A pesar de la mención del carragenato como posible gelificante, se ha potenciado la utilización de los agaroides (agar y agarosa) por su mayor poder gelificante, o de alginato por su facilidad para formar geles en presencia de cationes divalentes. Sin embargo, los agaroides presentan un elevado coste en el mercado (fundamentalmente la agarosa). Por esta razón, Millán y col. estudiaron y patentaron el uso de carragenatos fundamentalmente en el conformado cerámico (Al_2O_3, Si_3N_4), pero también en el conformado de polvos metálicos (Ni) y materiales compuestos metal-cerámica [173-176].

La Figura 14 muestra la variación de viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 que contienen disolución de agar, agarosa o carragenato con un contenido de materia activa del 0,5% en peso (con respecto al sólido en suspensión), suficiente para provocar el aumento brusco de viscosidad al llegar a la Tg. Cabe destacar que las medidas reológicas se han efectuado a una velocidad de cizalla contante de 100 s^{-1}, por lo que el gel que se va formando se ve sometido a una fuerte cizalla que dificulta la formación de una estructura rígida.

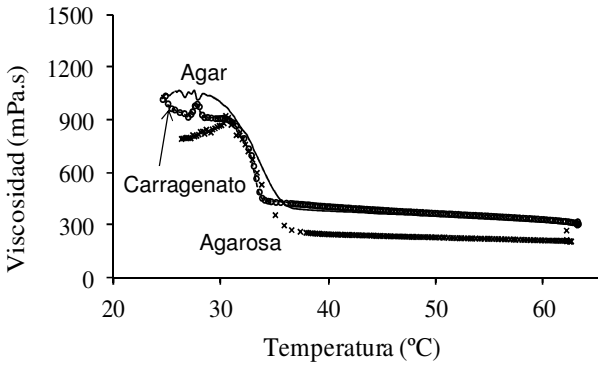


Figura 14. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 con 0,5% peso de agar, agarosa y carragenato. Medidas realizadas a una velocidad de cizalla, 100 s^{-1}.

Gregorova [177] estudió las propiedades reológicas (viscoelasticidad) del mismo carragenato utilizado por Santacruz tanto en disolución como en suspensiones cerámicas de dióxido de circonio (YTZP). En los últimos años, igual que en el caso de los agaroides, aunque con menos frecuencia, se ha empleado carragenato para la obtención de biocerámicas [178] y otros materiales cerámicos,

©2014 Universidad Simón Bolívar

comparándose sus propiedades con las de los materiales obtenidos por otros métodos con presión [179].

5.3.3 Gomas

Las gomas han sido utilizadas con frecuencia en el conformado cerámico como aglomerantes [180]. Sin embargo, la goma de garrofín debido a la sinergia que presenta con el agar, se puede utilizar en cerámica para la obtención de geles más resistentes. Zhang y col. [181] obtuvieron piezas de alúmina mediante LPIM utilizando agar y goma de garrofín, y observaron que la mezcla de los polisacáridos presentaba mayor fuerza de gel, por lo que las piezas exhibían mayor tensión de fractura. Olhero y col. [182,183] obtuvieron piezas cerámicas tanto de alúmina como de porcelana con alta resistencia mecánica, utilizando dicha sinergia. Santacruz y col. [53] estudiaron la sinergia entre el carragenato y la goma de garrofín, y lo aplicaron en la obtención de piezas de alúmina con propiedades mecánicas mejoradas. Un paso más allá fue la aplicación de la múltiple sinergia (goma de garrofín, goma de xantana y carragenato) en el conformado cerámico [184].

Los resultados de estas investigaciones pueden resumirse abreviadamente mediante el estudio del comportamiento reológico de suspensiones cerámicas concentradas que contienen dichos aditivos. A modo de ejemplo, la Figura 15 muestra la variación de viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 preparadas con un contenido en sólidos del 50% en volumen y a la que se ha añadido disoluciones de carragenato (C), mezcla sinérgica de carragenato y goma de garrofín (C+LBG), y mezcla de carragenato con una mezcla sinérgica de gomas de garrofín y xantana (C+LBG+XG). Como se observa, la adición de gomas supone un incremento importante de la viscosidad inicial (a temperatura superior a la Tg donde no hay riesgo de gelificación). Así, en presencia exclusiva de carragenato, la viscosidad es prácticamente constante y solo aumenta al llegar a la Tg, en el caso de la mezcla C+LBG la viscosidad aumenta gradualmente hasta sufrir un aumento brusco a la Tg y en la mezcla C+LBG+XG hay un aumento continuo de viscosidad acompañado del salto brusco debido a la gelificación del carragenato, si bien la viscosidad es mucho más alta en todo el intervalo, haciendo mucho más complicado el procesamiento.

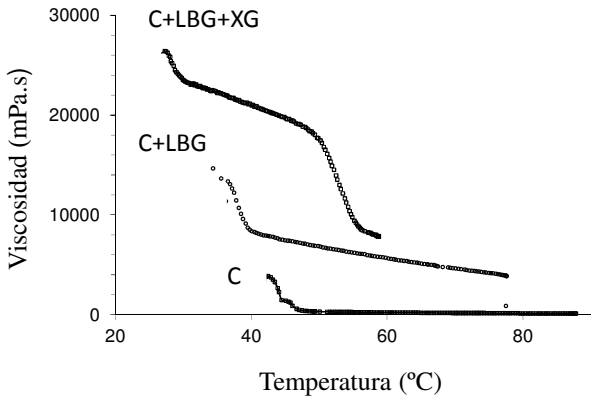


Figura 15. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 con 0,5% peso de carragenato (C) y mezclas sinérgicas de éste con goma de garrofín (LBG, relación 1:1) y con las dos gomas, garrofín y xantana (LBG y XG, relación 1:0,5:0,5). Medidas realizadas a una velocidad de cizalla de 5 s^{-1}.

6. CONSIDERACIONES FINALES

La gelificación de polisacáridos supone una buena alternativa al proceso de polimerización química de monómeros, ya que permite obtener piezas cerámicas con alta resistencia mecánica en verde y elevadas densidades tras el sinterizado haciendo uso de diferentes técnicas de conformado: colado directo en molde no poroso, colado en cinta, moldeo por inyección a baja presión (LPIM), extrusión, etc. La utilización de estos polisacáridos en el conformado cerámico supone importantes ventajas, como son: (a) la utilización de suspensiones acuosas concentradas, (b) el contenido en orgánicos que se requiere es muy reducido (<1% en peso respecto del polvo cerámico) por lo que no necesita un ciclo específico de eliminación de orgánicos, (c) la consolidación de la pieza se produce de forma inmediata (en cuestión de segundos), (d) el material orgánico que se utiliza son polisacáridos, que no son tóxicos, a diferencia de los monómeros utilizados en el proceso de polimerización original

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MEC (MAT2012-31090, España). I. Santacruz agradece al MEC la concesión de un contrato Ramón y Cajal, RYC-2008-03523.

©2014 Universidad Simón Bolívar

8. REFERENCIAS

[1]. Onoda GY, Hench LL (Eds.), "Ceramic processing before firing" John Wiley & Sons, N.Y., EEUU, 1978.

[2]. Wang FFY (Ed.), Vol. 9: "Ceramic fabrication processes", Academic Press, N.Y., EEUU, 1978.

[3]. Reed JS, "Introduction to the principles of ceramic processing", 2ª ed., John Wiley & Sons, N.Y., EEUU, 1995.

[4]. Lange FF, J. Am. Ceram. Soc. 1989; 72 (1): 3-15.

[5]. Sigmund WM, Bell NS, and Bergström L, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (7): 1557-1574.

[6]. Lewis JA, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (10): 2341-2359.

[7]. Moreno R, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2000; 39 (5): 601-608.

[8]. Moreno R, Adv. Appl. Ceram 2012; 111 (5-6): 246-253.

[9]. Wang LA, Aldinger F, Adv. Eng. Mat. 2000; 3 (2): 110-113.

[10]. Graule TJ, Gauckler LJ, Baader FH, Ind. Ceram. 1996; 16 (1): 31-35.

[11]. Baader FH, Graule TJ, Gauckler LJ, Ind. Ceram. 1996; 16 (1): 36-40.

[12]. Szafran M, Jach K, Tomaszewska-Grzeda A, Rokicki G, J. Therm. Anal. Calorimetry, 2003; 74 (2): 639-646.

[13]. Binner JGP, Santacruz I, Mc.Dermott AM, J. Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (3) 863–868.

[14]. Omatete OO, Janney MA, Nunn SD, J. Eur. Ceram. Soc. 1997; 17 (2-3): 407-413.

[15]. Fanelli AJ, Silvers RD, Frei WS, Burlew JV, Marsh GB, J. Am. Ceram. Soc. 1989; 72 (10): 1833–1836.

[16]. Huang Y, Yang J, "Novel colloidal forming of ceramics" Ed. Springer-Verlag N.Y., EEUU, 2011.

[17]. Rivers RD, "Method of injection molding powder metal parts", Patente U.S. 4 113 480, 1978.

[18]. Omatete OO, Young AC, Janney MA, Adair JH, Ceram. Transactions 1990; 12: 537-544.

[19]. Young AC, Omatete OO, Janney MA, Menchhofer PA, J. Am. Ceram. Soc. 1991; 74 (3): 612-618.

[20]. Omatete OO, Janney MA, Strehlow RA, Am. Ceram. Soc. Bull. 1991; 70 (10): 1641-1649.

[21]. Janney MA, Omatete OO, "Method for molding ceramic powder using a water-based gelcasting process", Patente U.S. 5 028 361, 1991.

[22]. Braudo EE, Muratalieva IR, Plashchina IG, Toltoguzov VB, Proc. 7 Int. Seaweed Symp. Ed. K. Nisizawa, Halsted Press, N.Y., EEUU, 1972; 455.

[23]. Lyckfeldt O, Ferreira JMF, J. Eur. Ceram. Soc. 1998; 18 (2): 131-140.

[24]. Pabst W, Tynova E, Mikac J, Gregorova E, Havrda J, J. Mater. Sci. Lett. 2002; 21 (14): 1101–1103.

[25]. Belitz HD, Grosch W, (Eds.), "Carbohidratos" en "Química de los alimentos", 2nd ed., Ed. Acribia S.A., 1997.

[26]. Stephen AM (Ed.), "Food polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. N.Y., EEUU, 1995.

[27]. Imeson A (Ed.), "Thickening and gelling agents for food", 2nd ed. Blackie Academic & Professional, London, U.K., 1997.

[28]. Whistler RL, BeMiller JN (Eds.), "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", 3th ed. Academic Press, Inc., California, EEUU, 1993.

[29]. Cottrell IA, Kovacs P (Eds.), "Hand-book of water-soluble gums and resins", Davidson RL, Ed., McGraw-Hill, N.Y., EEUU, 1980.

[30]. Atkins EDT, Mackie W, Smolko EE, Nature 1970; 225 (5233): 626-628.

[31]. Armisen R, "Ficocoloides. Polisacáridos de algas marinas", R. Armisen Arbos, ed., Madrid, España, 2000.

[32]. Rees DA, Welsh EJ, Angewandte Chem. Int. Ed. Engl. 1977; 16 (4): 214-224.

[33]. Stephen AM (Ed.), "Food polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. N.Y., EEUU, 1995.

[34]. Guibal E, Progress Polymer Science 2005; 30 (1): 71-109.

[35]. Bengisu M, Yilmaz E, Ceram. Int. 2002; 28 (4): 431-438.

[36]. Johnson SB, Dunstan DE, Franks GV, Colloid Polymer Sci. 2004; 282 (6): 602-612.

[37]. Branen AL, Dividson PM, Salminen S, "Functions of polysaccharides in foods," en "Food additives", Eds. Marcel Dekker, Inc., N.Y., EEUU, 1989.

[38]. Soto D, Oliva H, Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2012; 32 (2): 154-175.

[39]. Labropoulos KC, Rangarajan S, Niesz DE, Danforth SC, J. Am. Ceram. Soc. 2001; 84 (6): 1217-1224.

[40]. Mullens S, Cooymans J, De Wilde A, Beyens F, Uytterhoeven J, Luyten J, "Bio gelcasting of ceramic materials," en: Proceedings Shaping II, J.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol, Bélgica, 2002; 57-62.

[41]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, J. Eur. Ceram. Soc. 2002; 22 (13): 2209-2215.

[42]. Santacruz I, Tesis Doctoral "Conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación a partir de suspensiones acuosas", Universidad Autónoma de Madrid, España, 2004.

[43]. Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1989; 10 (3): 163-181.

[44]. Whistler RL, BeMiller JN (Eds.), "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", Academic Press, Inc., California, EEUU, 1993.

[45]. Williams PA, Clegg SM, Langdon MJ, Nichinari K, Phillips GO, "Studies on the synergistic interaction of konjac mannan and locust bean gum with kappa carrageenan", en "Gums and stabilizers for the food industry", G.O. Phillips, D.J. Wedlock, Eds., IRL, Oxford, U.K., 1992.

[46]. Ainsworth PA, Blanschard JMV, J. Texture Studies 1980; 11 (2): 149-162.

[47]. Chen Y, Liao ML, Boger DV, Dunstan DE, Carbohydrate Polymers 2001; 46 (2): 117-124.

[48]. Bresolin TMB, Milas M, Rinaudo M, Reicher F, Ganter JLMS, Int. J. Bio. Macromol. 1999; 26 (4): 225-231.

[49]. Andrade CT, Azero EG, Luciano L, Gonçalves MP, Int. J. Bio. Macromol. 2000; 27 (5): 349-353.

[50]. Lundin L, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1995; 28 (2): 91-99.

[51]. Stading M, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1993; 22 (1): 49-56.

[52]. Fernandes PB, Carbohydrate Polymers 1991; 16 (3): 253-274.

[53]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (10): 2432-2436.

[54]. Yoshida T, Takahashi M, Hatakeyama T, Hatakeyama H, Polym. 1998; 39 (5): 1119-1122.

[55]. Fujiwara J, Iwanami T, Takahashi M, Tanaka R, Hatakeyama T, Hatakeyama H, Thermochim. Acta 2000; 352-353: 241-246.

[56]. Lundin L, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1995; 26 (2): 129-140.

[57]. Tako M, J. Carbohydrate Chem. 1991; 10 (4): 619.

[58]. Pincus AG, Onoda GY, Am. Ceram. Soc. Bull. 1969; 48 (8):817.

[59]. Katsuki H, Kawahara A, Ichinose H, J. Mater Sci. 1992; 27 (22): 6067-6070.

[60]. Weber K, Tomandi G, CFI Ceram. Forum Int. 1998; 75 (8): 22-24.

[61]. Carisey T, Laugierwerth A, Brandon DG, J. Eur. Ceram. Soc. 1995; 15 (1): 1-8.

[62]. Baskaran S, Graft GL, "Method of freeform fabrication by selective gelation of powder suspensions", Patente U.S. 652 872, 1996.

[63]. Plovnick RH, Mater. Res. Bull. 1999; 34 (14-15): 2137-41.

[64]. Studart AR, Pandolfelli VC, Tervoort E, Gauckler LJ, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (11): 2711-18.

[65]. Millán AJ, Santacruz I, Gutiérrez CA, Sánchez-Herencia AJ, Nieto MI, Moreno R, "Fabricación en continuo de artículos cerámicos y/o metálicos por extrusión-gelificación de suspensiones acuosas" Patente 200101097, 2001.

[66]. Jia Y, Kanno Y, Xie ZP, J. Eur. Ceram. Soc. 2002; 22 (12): 1911-1916.

[67]. Xie ZP, Wang X, Jia Y, Huang Y, Mater. Lett. 2003; 57 (9-10): 1635-1641.

[68]. Yu ZY, Huang Y, Wang CA, Ouyang SX, Ceram. Int. 2004; 30 (4): 503-507.

[69]. Wei M, Zhi D, Brandom DG, Scripta Mater. 2005; 53 (12): 1327-1332.

[70]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Adv. Eng. Mater. 2001; 3 (11) 906-909.

[71]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Mater. Res. Bull. 2002; 37 (4): 671-682.

[72]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Key Eng. Mater. 2002; 206-2: 409-412.

[73]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 2005; 44 (1): 45-52.

[74]. Tian JM, Wang XY, Dong LM, Wang C, Xu W, Key Eng. Mater. 2005; 280-283: 1541-1544.

[75]. Akhondi H, Taheri-Nassaj E, Sarpoolaky H, Ceram. Int. 2009; 35(3):1033–1037.

[76]. Steenkamp GC, Neomagus HWJP, Krieg HM, Keizer K, Separation & Purification Technology, 2001; 25 (1-3): 407-413.

[77]. Johnson SB, Dunstan DE, Franks GV, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (7): 1699-1705.

[78]. Fajardo HV, Martins AO, de Almeida RM, de Almeida RM, Noda LK, Probst LFD, Carreno NLV, Valentini, A, Mater. Lett. 2005; 59 (29-30): 3963-3967.

[79]. Qin LS, Yin DH, Liu JF, Li CY, Chin. J. Catal. 2005; 26 (8): 714-718.

[80]. Pena J, Izquierdo-Barba I, Martinez A, Vallet-Regí M, Solid State Sci. 2006; 8 (5): 513-519.

[81]. Pang X, Zhitomirsky I, Mat. Chem. & Phys. 2005; 94 (2-3): 245-251.

[82]. Chen AY, Cawley JD, J. Am. Ceram. Soc. 1992; 75 (3): 575-579.

©2014 Universidad Simón Bolívar

[83]. Takebe H, Yoshida M, Hayashi K, Hayashi K, Morinaga K, J. Ceram. Soc. Japan 1992; 100 (5): 750-754.

[84]. Chen ZC, Ikeda K, Murakami T, Murakami T, Takeda T, J. Mat. Sci. 2000 ; 35 (10) : 2517-2523.

[85]. Liu FJ, Chou KS, J. Chin. Inst. Chem. Eng. 2000; 31 (1): 49-56.

[86]. Chen ZC, Ikeda K, Murakami T, Murakami T, Takeda T, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (5): 1081-1086.

[87]. Chen ZC, Takeda T, Kikuchi K, Kikuchi S, Ikeda, K, J. Am. Ceram. Soc. 2004; 87 (6): 983-990.

[88]. Kumar CS, Balagopal N, Pai BC, Damodaran AD, Warrier KGK, Brit. Ceram. Trans. 1994; 93 (2): 53-56.

[89]. Huzzard RJ, Blackburn S, J. Eur. Ceram. Soc. 1997; 17 (2-3): 211-216.

[90]. Feng JH, Ferguson LG, Dogan F, J. Mat. Process. Techn. 2001; 110 (1): 47-52.

[91]. Schuetz JE, Am. Ceram. Soc. Bull. 1986; 65 (12): 1556-1593.

[92]. Sarkar N, Greminger GK, Am. Ceram. Soc. Bull. 1983; 62 (11) 1280-1288.

[93]. Sarkar N, J. Appl. Polymer Sci. 1979; 24 (4): 1073-1087.

[94]. Xu X, Wen Z, Lin J, Li N, Wu X, Ceram. Int. 2010; 36 (1): 187-191.

[95]. Hareesh UNS, Anantharaju R, Biswas P, Rajeswari K, Johnson R, J. Am. Ceram. Soc. 2011; 94 (3): 749-753.

[96]. Lyckfeldt O, Ferreira JMF, J. Eur. Ceram. Soc. 1998; 18 (2): 131-140.

[97]. Tynova E, Pabst W, Gregorova E, et al., Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 1969-1972.

[98]. Luyten J, Cooymans J, De Wilde A, Thijs I, Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 1937-1940.

[99]. Bhattacharjee S, Besra L, Singh BP, J. Eur. Ceram. Soc. 2007; 27 (1): 47-52.

[100]. Chen L, Peng X, Huang Y, Li L, Li X, Key Eng. Mater. 2008; 368–372: 697–700.

[101]. Zhang XB, Liu XQ, Meng GY, Rare Metal Mat. Eng. 2003; 32 (1): 91-94.

[102]. Barea R, Osendi MI, Miranzo P, Ferreira JMF, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (3): 777-779.

[103]. Chumnanklang RA, Jaroenworaluck A, Panyathanmaporn T, Supothina S, Surf. Interf. Anal. 2006; 38 (4): 539-543.

[104]. Kim JG, Ha JG, Lim TW, Park K, Mat. Lett. 2006; 60 (12): 1505-1508.

[105]. Lindqvist K, Carlstrom E, Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 301-304.

[106]. Singh N, Cheryan M, J. Membrane Sci. 1997; 135 (2): 195-202.

[107]. Singh N, Cheryan M, Chem. Eng. Communications, 1998; 168: 81-95.

[108]. Singh N, Cheryan M, J. Food Eng. 1998; 38 (1): 57-67.

[109]. Hinkova A, Bohacenko I, Bubnik Z, Hrstkova M, Jankovska P, J. Food Eng. 2004; 61 (4): 521-526.

[110]. Slominska L, Grzeskowiak-Przywecka A, Desalination 2004; 162 (1-3): 255-261.

[111]. Garcia-Gabaldon A, Perez-Herranz V, Sanchez E, Mestre S, J. Membrane Sci. 2006; 280 (1-2): 536-544.

[112]. Guy RCE, Evans JRG, Br. Ceram. Trans. 1997; 96 (4): 165-169.

[113]. Colombo P, Philosophical Trans. Royal Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci. 2006; 364 (1838): 109-124.

[114]. Kitamura M, Ohtsuki C, Ogata S, Kamitakahara M, Tanihara M, Mater. Trans. 2004; 45 (4): 983-988.

[115]. Vitale-Brovarone C, Di Nunzio S, Bretcanu O, Verne E, J. Mater. Sci. Mater. Medicine 2004; 15 (3): 209-217.

[116]. Kitamura M, Ohtsuki C, Ogata S, Kamitakahara M, Tanihara M, Miyazaki T, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (4): 822-826.

[117]. Diaz A, Hampshire S, Key Eng. Mater. 2003; 247: 231-234.

[118]. Diaz A, Hampshire S, J. Eur. Ceram. Soc. 2004; 24 (2): 413-419.

[119]. Diaz A, Hampshire S, Silicates Industriels 2004; 69 (7-8): 205-209.

[120]. Wu QD, Yan YG, Guo BJ, Li MJ, Liu XP, J. Inor. Mater. 2004; 19 (2): 302-306.

[121]. Marins EM, Lucena EF, Santos FP, Campos E, Zacharias MA, Rodrigues JAJ, Mater. Sci. Forum, 2005; 498-499: 425-429.

[122]. Pontin MG, Lange FF, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (2): 376-382.

[123]. Davis JB, Kristoffersson A, Carlstrom E, Clegg WJ, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (10): 2369-2374.

[124]. Kim JG, Mater. Sci. Eng. A-Structural Mater. Properties Microstructure & Processing 2003; 347 (1-2): 306-310.

[125]. Marselli S, Pavia V, Galassi C, Roncari E, Craciun F, Guidarelli G, J. Acoust. Soc. Am. 1999; 106 (2): 733-738.

[126]. Navarro A, Whatmore RW, Alcock JR, J. Electroceramics 2004; 13 (1-3): 413-415.

©2014 Universidad Simón Bolívar

[127]. Russell BD, Lasenby J, Blackburn S, Wilson DI, Powder Technology 2003; 132 (2-3): 233-248.

[128]. Greenwood R, Kendall K, Bellon O, J. Eur. Ceram. Soc. 2001; 21 (4): 507-513.

[129]. Tynova E, Pabst W, Mikac J, Macromolecular Symposia 2003; 203: 295-300.

[130]. Gregorova E, Pabst W, Stetina J, Ceramics-Silikaty 2004; 48 (3): 93-99.

[131]. Pabst W, Gregorova E, Ticha G, Tynova E, Ceramics-Silikaty 2004; 48 (4): 165-174.

[132]. Pabst W, Ticha G, Gregorova E, Tynova E, Ceramics-Silikaty 2005; 49 (2): 77-85.

[133]. Gregorova E, Pabst W, Bohacenko I, J. Eur. Ceram. Soc. 2006; 26 (8): 1301-1309.

[134]. Zivcova Z, Gregorova E, Pabst W, Starch/Stärke 2010; 62 (1): 3–10.

[135]. Talou MH, Villar MA, Camerucci MA, Moreno R, J. Eur. Ceram. Soc. 2011; 31 (9): 1563-1571.

[136]. Talou MH, Villar MA, Camerucci MA, Ceram. Int. 2010; 36 (3): 1017-1026.

[137]. Talou MH, Camerucci MA, J. Eur. Ceram. Soc. 2010; 30 (14): 2881-2887.

[138]. Sandoval ML, Talou MH, de Souto PM, Kiminami RHGA, Camerucci MA, Ceram. Int. 2011; 37 (4): 1237-1243.

[139]. Sandoval ML, Pucheu MA, Talou MH, Martinez AGT, Camerucci MA, J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29 (16): 3307-3317.

[140]. Talou MH, Tomba Martinez AG, Camerucci MA, Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure & Processing 2012; 549: 30-37.

[141]. Mahata S, Nandi MM, Mondal B, Ceram. Int. 2012; 38 (2): 909-918.

[142]. Fanelli A, Behi M, Ballard C, Burlew JV, "Gel strength enhancing additives for agaroid-based injection molding compositions", Patente, WO 98/33614, 1988.

[143]. Rak ZS, Van Tilborg PJ (Eds.), "Aqueous injection moulding process", en "Euro-ceramics II, vol. 1: Basis Science and processing of ceramics", Ed. G. Ziegler, H. Hausner, DKG, Berlín, Alemania, 1991.

[144]. Bravo M, "Optimización del conformado de alúmina mediante moldeo por inyección a baja presión (LPIM) en agua", Proyecto fin de carrera, E.T.S.I.M., Madrid, España, 1998.

[145]. Xie ZP, Yang JL, Huang D, Chen YL, Huang Y, Br. Ceram. Trans. 1999; 98 (2): 58-61.

[146]. Toshiharu F, "Binder for metal injection moulding and moulding method using the binder", Patent, JP 11-158505 A, 1999.

[147]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, J. Eur. Ceram. Soc. 2000; 20 (14-15): 2527-33.

[148]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, Mater. Letters, 2001; 47 (6): 324-328.

[149]. Mullens S, Cooymans J, De Wilde A, Beyens F, Uytterhoeven J, Luyten J, pp. Proc. Shaping 2, J. Luyten, J.P. Evaw, eds. VITO, Mol, Bélgica, 2002: 57-62.

[150]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Ceram. Int. 2005; 31 (3): 439-445.

[151]. Santacruz I, Baudin C, Nieto MI, Moreno R, Adv. Eng. Mater. 2004; 6 (8): 672-676.

[152]. Adolfsson E, J. Am. Ceram. Soc., 2006; 89 (6): 1897–1902.

[153]. Munro CD, Plucknett KP, Int. J. Appl. Ceram. Technol 2011; 8 (3): 597–609.

[154]. Santacruz I, Nieto MI, Binner J, Moreno R, Ceram. Int., 2009; 35 (1): 321-326.

[155]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Faraldos M, Sastre E, Adv. Eng. Mater. 2005; 7 (9): 858-61.

[156]. Santacruz I, Rodrigues Neto JB, Moreno R, Int. J. Applied Ceram. Tech. 2008; 5 (1): 74-83.

[157]. Mouazer R, Thijs I, Mullens S, Luyten J, Adv. Eng. Mater. 2004; 6 (5): 340-343.

[158]. Natoli A, Cabeza A, De la Torre AG, Aranda MAG, Santacruz I, J. Am. Ceram. Soc. 2012; 95 (2): 502-508.

[159]. Zhang JY, Ye F, J. Zhejiang University-Science A 2010; 11 (10): 771-775.

[160]. Cabanas MV, Pena J, Roman J, Vallet-Regi M, J. Biomed. Mater. Res. A 2006; 78A (3): 508-514.

[161]. Potoczek M, Ceram. Int. 2008; 34 (3): 661–667.

[162]. Ghomi H, Fathi MH, Edris H, Ceram. Int. 2011; 37 (6): 1819-1824.

[163]. Ghomi H, Fathi MH, Edris H, J. Sol-Gel Sci. & Techn. 2011; 58 (3): 642-650.

[164]. Pittman KJ, Robbins CM, Osborn JL, Stubblefield BA, Gilbert ES, J. Microbiol. Methods 2010; 81 (2): 101-107.

[165]. Pena J, Roman J, Cabanas MV, Vallet-Regi M, Acta Biomater. 2010; 6 (4): 1288-1296.

[166]. Alcaide M, Serrano MC, Pagani R, Sanchez-Salcedo, S, Vallet-Regi M, Portoles MT, Biomaterials 2009; 30 (1): 45-51.

[167]. Cabanas MV, Pena J, Roman J, Vallet-Regi M, Eur. J. Pharmac. Sci. 2009; 37 (3-4): 249-256.

[168]. Roman J, Cabanas MV, Pena J, Doadrio JC, Vallet-Regi M, J. Biomed. Mater. Res. A 2008; 84A (1): 99-107.

[169]. Morales M, Navarro ME, Capdevila XG, Roa JJ,

Segarra M, Ceram. Int. 2012; 38 (5): 3713-3722.

[170]. Morales M, Navarro ME, Capdevila XG, Roa JJ, Segarra M, J. Power Sources, 2012; 200: 45-52.

[171]. Santacruz I, Cabeza A, Ibeh P, Losilla ER, De la Torre AG, Aranda MAG, Ceram. Int. 2012; 38 (8): 6531-6540.

[172]. Hiromichi I, Akihiko K, Hirvaki K, Hiroshi N, "Production of porous ceramics", Patente, WO/ 91308980.1, 1991.

[173]. Moreno R, Millán AJ, Sánchez-Herencia AJ, Nieto MI, "Procedimiento para el conformado de materiales cerámicos y/o metálicos por gelificación de carragenatos", Patente, 200000561, 2000.

[174]. Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, J. Eur. Ceram. Soc. 2002; 22 (3): 297-303.

[175]. Sanchez-Herencia AJ, Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, Adv. Mater. 2000; 12 (16): 1192-95.

[176]. Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, J. Am. Ceram. Soc. 2001; 84 (1): 62-64.

[177]. Gregorova E, Pabst W, Stetina J, J. Eur. Ceram. Soc. 2006; 26 (7): 1185-1194.

[178]. Nakata R, Miyazaki T, Morita Y, Ishida E, Iwatsuki R, Ohtsuki C, J. Ceram. Soc. Japan 2010; 118 (1378): 487-490.

[179]. Liu W, Wang YX, Xiong ZX, Key Eng. Mater. 2007; 336-338 (1-3): 1031-1034.

[180]. Sikora M, Garcia VJ, Schilling CH, Tomasik P, Li CP, Starch-Starke 2004; 56 (9): 424-431.

[181]. Zhang T, Blackburn S, Bridgwater, J. Br. Ceram. Trans. 1994; 96: 229-233.

[182]. Olhero SM, Tari G, Coimbra MA, Ferreira JMF, J. Eur. Ceram. Soc. 2000; 20 (4): 423–429.

[183]. Olhero SM, Tari G, Ferreira JMF, J. Am. Ceram. Soc. 2001; 84 (4) 719-25.

[184]. Santacruz I, Baudin C, Nieto MI, Moreno R, J. Eur. Ceram. Soc. 2003; 23 (11): 1785-1793.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Dra. Mª Isabel Nieto

Científico Titular en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

La Dra. Mª Isabel Nieto recibió su doctorado en CC. Químicas en 1984 por Universidad Complutense de Madrid, España bajo la supervisión del Prof. José Luis Oteo. La Dra. Nieto ha supervisado 3 tesis doctorales y varios trabajos de Máster. Es co-autora de 77 publicaciones científicas (50 en revista incluidas en ISI) y más de 90 contribuciones a Congresos Nacionales e Internacionales sobre estructura de vidrios y procesamiento coloidal de cerámicos. Es co-autora de 3 patentes sobre conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación y es profesora en distintos cursos de doctorado y máster. Actualmente es Científico Titular en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España. Su interés científico se centra en el diseño y procesado de materiales cerámicos, tanto densos como con porosidad controlada, a partir de suspensiones utilizando métodos de gelificación y liofilización. Otro tema de su interés es la síntesis de nanopartículas por liofilización y el procesamiento de materiales nanoestructurados.

Dra. Isabel Santacruz

Personal Docente e Investigador (Contrato Ramón y Cajal) de la Universidad de Málaga, España.

Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España desde junio de 1999. Desarrolló sus estudios de doctorado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, y en febrero 2004 obtuvo el título de Doctora en Ciencias (Químicas) por la UAM. Tras lo cual, realizó una estancia posdoctoral (2004-2006) en la Universidad de Loughborough (Reino Unido). Posteriormente se reincorporó al (ICV-CSIC) con un contrato I3P-Doctor, y desde el año 2009 disfruta de un contrato Ramón y Cajal en la Universidad de Málaga (España).

Es coautora de 63 artículos científicos (47 de los cuales pertenecen a SCI), y ha presentado 46 ponencias (conferencias y pósters) tanto en congresos internacionales (33) como nacionales (13). Presentó su trabajo en el Parlamento Británico (House of Commons) (2006) en una recepción especial del Parlamento para "Top younger scientists" dentro de la Nacional Science Week. Es coautora de 2 patentes sobre conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación y una sobre suspensiones de partículas cerámicas nanométricas. Sus líneas de investigación son: a) Diseño y PROCESADO avanzado de Materiales Cerámicos con diferentes aplicaciones, tanto tradicionales como avanzadas; b) Estudios de hidratación de pastas de eco-cementos; c) Caracterización avanzada de materiales: mecánica, eléctrica, microestructural, y difracción de Rayos X (cuantificación de fases incluyendo amorfo/fases mal cristalizadas mediante ajustes por el método Rietveld y uso de estándares).

Prof. Rodrigo Moreno

Profesor de Investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

Licenciado en Ciencias Químicas en 1984 por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España y doctor por la misma Universidad en 1988. Ha desarrollado toda su actividad en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, ocupando las posiciones de Científico Titular (1990), Investigador Científico (1999) y Profesor de Investigación (2004). Es autor de un libro, varios capítulos de libros, más de 300 publicaciones científicas (215 en revista incluidas en ISI), más de 300 comunicaciones a Congresos, 9 patentes, etc. Ha dirigido 12 tesis doctorales, ha dado más de 40 conferencias invitadas y ha impartido cursos en España, Italia, Argentina, Colombia, Brasil, México, etc. Su actividad se ha centrado en el estudio y preparación de suspensiones cerámicas, habiendo incidido en los estudios de estabilidad coloidal y reología, así como en el conformado de piezas por técnicas de colado, gelificación, inyección a baja presión, y de sustratos y recubrimientos por colado en cinta, inmersión, deposición electroforética, etc.

©2014 Universidad Simón Bolívar