



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

**Contribución al estudio sobre la efectividad de  
diversos polielectrolitos en la preparación de  
suspensiones cerámicas concentradas**

M<sup>a</sup> Pilar Marco Buj



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



**“Contribución al estudio sobre la  
efectividad de diversos polielectrolitos en  
la preparación de suspensiones cerámicas  
concentradas”**

Memoria de la Tesis Doctoral presentada por:

M<sup>a</sup> Pilar Marco Buj

Dpto. Ingeniería Química  
Facultad de Química  
Universidad de Barcelona

Memoria presentada por la Sra. M<sup>a</sup> Pilar Marco para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas que lleva por título:

“CONTRIBUCION AL ESTUDIO SOBRE LA EFECTIVIDAD DE LOS DIVERSOS POLIELECTROLITOS EN LA PREPARACION DE SUSPENSIONES CERAMICAS CONCENTRADAS”

Realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, en el programa de doctorado de Ingeniería Química del bienio 1996-1998.

Dirigida por el Dr. Joan Llorens Llacuna, profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, y bajo la tutela de la Dra. Maribel Galán Lázaro.

Firma del Director de la Tesis: Dr. Joan Llorens Llacuna

A mis padres, a mi marido, a todos los que están y a los que se han ido. GRACIAS.

El sector de la cerámica es un campo de gran interés para la Ingeniería. Bajo el término cerámica se incluyen la cerámica tradicional y la cerámica avanzada o de alta tecnología. Ambos procesos requieren de un acondicionamiento de las materias primas, un procesado para conformar el producto y, posteriormente una cocción y un acabado.

La preparación de las pastas cerámicas es una fase muy importante en el ciclo de producción, ya que determinará las características básicas del producto final. La regularidad de las características finales de los productos cerámicos obliga a caracterizar las materias primas cerámicas por diferentes técnicas de análisis. En este estudio la identificación de los distintos materiales se ha efectuado mediante un análisis granulométrico (determinación de la distribución de tamaños de partículas), difracción de rayos-X (evaluación de los componentes mineralógicos), espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (estimación de la composición química), isoterma de adsorción B.E.T. (determinación de la superficie específica) y punto de carga cero (estimación de la carga neta superficial cero). Por otro lado las suspensiones cerámicas o pastas cerámicas han de ser estables es decir, las partículas (fase dispersa) se mantienen individualizadas sin formar agregados en el medio líquido (fase continua). Las interacciones existentes entre las partículas determinan esta estabilidad. Estas fuerzas se determinan como la suma de las atracciones de Van der Waals y las repulsiones electrostáticas de la doble capa. Las fuerzas repulsivas son función de la fuerza iónica y de la distancia de separación, mientras que las fuerzas atractivas son función solamente de la distancia de separación. De forma que las suspensiones podrán ser estables dependiendo de la distancia entre partículas. La adición de macromoléculas tales como los polielectrolitos al medio acuoso modifica la estabilidad de las suspensiones ya que actúa sobre la fuerza iónica y varía la distancia entre partículas (repulsión estérica).

En este proyecto se ha estudiado el efecto de la adición de distintos defloculantes en la estabilización de suspensiones cerámicas de diferentes materias primas, en concreto de un caolín, una arcilla, una dolomita y un material sintético como es el gres porcelánico. Mediante la determinación de las isotermas de adsorción de Langmuir se ha estimado la cantidad de polímero

adsorbida sobre la superficie de la partícula. Por otro lado se ha estimado el potencial zeta como medida de la carga neta superficial de la partícula, o lo que es lo mismo, como estimación de las fuerzas electrostáticas entre partículas. Por último se han caracterizado reológicamente las suspensiones cerámicas mediante la determinación de unos parámetros característicos a partir de un simulador reológico. Estas variables se engloban en (i) los parámetros de equilibrio  $k$  (índice de consistencia),  $n$  (índice de comportamiento) y  $\eta_0$  (viscosidad a gradientes de velocidad bajos), (ii) el parámetro cinético  $t_t$  (tiempo de tixotropía) y, (iii) el parámetro de comportamiento elástico  $G$  (módulo de elasticidad).

Por último se propone evaluar el efecto de la adición de los distintos polielectrolitos sobre la desfloculación de las pastas cerámicas a partir de un solo índice reológico  $I$ . El modelo matemático que aquí se propone permite evaluar de forma teórica los parámetros reológicos característicos para cada polímero conocida la contribución de los grupos funcionales que constituyen a la cadena del polielectrolito y su peso molecular. En general se observa una buena correlación entre los valores relativos ponderados determinados a partir del modelo propuesto y los calculados experimentalmente a partir del simulador reológico.

En resumen, este estudio pretende evaluar la capacidad desfloculante de una serie de polímeros con el objetivo de incrementar el contenido en sólidos de las suspensiones cerámicas manteniendo la viscosidad y así disminuir el contenido en agua.

Ceramic powder synthesis and processing are two of the most important technologies in chemical engineering. Prior to the forming of ceramic components, it is desirable to characterize the raw material. In this work, the characterization was done by a granulometric analysis to estimate the pore size distribution, an X-ray fluorescence and X-ray diffraction to determine the mineralogical components and the chemical composition of the ceramic powder and, the B.E.T. adsorption isotherm and the point of zero charge to evaluate the specific surface area and the zero surface charge density of the raw material.

The physical properties of suspensions such as sedimentation, aggregation and viscosity, are strongly dependent on the electrical nature and ion structure on the particle–liquid interface. The production and stability of suspensions depend on the degree of repulsive forces between the particles. Therefore, the specific material's surface charge properties in water and /or their affinity to surface active compounds, so called dispersing agents, must be considered. The electrostatic and steric phenomena, related to the electrical double layer of the particles and polymeric molecules adsorption, respectively, are combined to explain the electrosteric stabilization mechanism. The deflocculant used to afford such dispersion mechanism, named polyelectrolytes, are macromolecules ionisable in solution.

The effect of chemical composition and molecular weight of different polyelectrolyte on the stability of concentrated ceramic suspensions has been studied. Suggesting that the dispersant effectiveness is determined by the adsorbing polyelectrolytes on the surface, we have studied the Langmuir isotherm and the zeta potential. The polymeric adsorbed amount to the surface of the particles has been evaluated using the Langmuir isotherm. In order to relate the stability and the surface electrical charge of the particles, the zeta potential has been estimated. Rheological properties of suspensions under a linear increasing-decreasing rheological test have also been considered. Experimental results have used to estimate the characteristic parameters by a rheological model. In order to relate these parameters to the chemical composition and molecular weight of different polyelectrolytes, a new method is

proposed by the inclusion of only one rheological index, ***I***. Actually, it can be observed that there exists a good correlation between the statistical relative values measuring by the method proposed and the experimental values evaluated using the rheological model.

**INDICE.**

---

---

0. <u>UBICACIÓN Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO</u> .....	pp. 1-6
I. <u>CERAMICA TRADICIONAL. FABRICACION DE BALDOSAS</u> . ....	pp. 7-112
I.1. <i>INTRODUCCION</i> . ....	pp. 7-17
I.1.1. Un poco de historia de la cerámica. ....	pp. 7
I.1.2. Cerámica tradicional y cerámica avanzada. ....	pp. 7-11
I.1.3. Importancia económica de la industria del azulejo. ....	pp. 11-17
I.2. <i>PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS BALDOSAS CERÁMICAS</i> . ....	pp. 17-21
I.2.1. Tipos de baldosas cerámicas. ....	pp. 21
I.3. <i>CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS CERAMICAS</i> . ....	pp. 22-37
I.3.1. Composición de las materias primas cerámicas. ....	pp. 22-29
I.3.2. Materiales cerámicos arcillosos. ....	pp. 30-37
I.4. <i>SUSPENSIONES CERAMICAS</i> . ....	pp. 38-75
I.4.1. Fuerzas de interacción entre partículas arcillosas. ....	pp. 39-72
I.4.2. Estabilización electroestérica. ....	pp. 71-75
I.5. <i>LA DESFLOCULACION Y LOS DESFLOCULANTES</i> . ....	pp. 75-98
I.5.1. Adsorción de los desfloculantes sobre las partículas. ....	pp. 78-89
I.5.2. Desfloculantes más utilizados. ....	pp. 89-98
I.6. <i>IMPORTANCIA DE LA REOLOGIA EN LAS SUSPENSIONES</i> . ....	pp. 98-110
I.6.1. Reología. ....	pp. 99
I.6.2. Fluidos newtonianos y fluidos no newtonianos. ....	pp. 99-110
I.6.3. Factores que determinan la reología de una suspensión. ....	pp. 109-110
II. <u>TECNICAS DE ANALISIS Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES</u> . ...	pp. 111-162
II.1. <i>CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS CERAMICAS</i> ...	pp. 112-137
II.1.1. Composición mineralógica y química. ....	pp. 112-118
II.1.2. Distribución de tamaños de partículas. ....	pp. 118-122
II.1.3. Determinación del punto de carga cero. ....	pp. 123-130
II.1.4. Determinación de la superficie específica. ....	pp. 131-135
II.2. <i>CARACTERIZACION DE LOS POLIACRILATOS</i> . ....	pp. 138-140
II.3. <i>INSTRUMENTOS UTILIZADOS EN EL ANALISIS REOLOGICO</i> ...	pp. 141-152
II.3.1. Reómetros. ....	pp. 141-145
II.3.2. Tipos de ensayos reológicos realizados. ....	pp. 145-152
II.4. <i>DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION</i> . ....	pp. 153-158
II.4.1. Técnicas de de análisis para determinar la concentración de equilibrio en el líquido de la sustancia adsorbida. ....	pp. 153-155

---

II.4.2. Determinación de las isothermas de Langmuir. ....	pp. 155-158
II.5. <i>DETERMINACION DEL POTENCIAL ZETA. ELECTROFORESIS.</i> .	pp. 158-162
II.5.1. Determinación de la movilidad electroforética.....	pp. 158-159
II.5.2. Relación entre potencial zeta y concentración de desfloculante. .	pp. 160
II.5.3. Efecto del $\eta$ en la estabilidad de las suspensiones. ....	pp. 160-162
III. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u> .....	pp. 163-210
III.1. <i>REOLOGIA DE LAS SUSPENSIONES CERAMICAS.</i> .....	pp. 163-186
III.1.1. Procedimiento experimental. ....	pp. 163-174
III.1.2. Determinación de los parámetros globales. ....	pp. 175-186
III.2. <i>OBTENICION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION.</i> .....	pp. 187-200
III.2.1. Procedimiento experimental. ....	pp. 187-200
III.3. <i>DETERMINACION DEL POTENCIAL ZETA.</i> .....	pp. 200-210
III.3.1. Procedimiento experimental. ....	pp. 200-210
IV. <u>PARAMETROS CARACTERISTICOS UTILIZADOS PARA EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE LAS SUSPENSIONES ESTUDIADAS.</u> .....	pp. 211-260
IV.1. <i>PARAMETROS Y MODELO REOLOGICO.</i> .....	pp. 211-216
IV.2. <i>ECUACIONES BASICAS PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS REOLOGICOS.</i> .....	pp. 217-238
IV.2.1. Determinación de los parámetros característicos. ....	pp. 222-235
IV.2.2. Determinación de los parámetros reológicos relativos. ....	pp. 236-238
IV.3. <i>ECUACIONES BASICAS PARA DETERMINAR UN INDICE I.</i> .....	pp. 239-260
IV.3.1. Determinación del índice $I$ a partir de un simulador. ....	pp. 239-260
V. <u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</u> .....	pp. 261-263
VI. <u>BIBLIOGRAFIA.</u> .....	pp. 264-278
VII. <u>NONMENCLATURA.</u> .....	pp. 279-282
VIII. <u>APENDICES.</u> .....	pp. 283-346

---

**0. OBJETIVOS.**

---

## **0. OBJETIVOS.**

Los objetivos de este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- ? Estudiar el efecto en la defloculación de las suspensiones cerámicas, de:
  - el peso molecular del polímero.
  - los grupos terminales de los polímeros.
  - el efecto de la modificación del pH del medio de la disolución de los polímeros.
  - la composición química y la proporción de los diversos monómeros que componen el polímero.
  
- ? Evaluar el poder defloculante de diferentes polímeros sobre diversas materias primas cerámicas individuales: arcillas, caolines, y carbonatos entre otros.
  
- ? Evaluar el poder defloculante de diferentes polímeros sobre diferentes formulaciones cerámicas industriales, como por ejemplo el gres porcelánico.
  
- ? Utilizar la Reología como instrumento para evaluar el poder defloculante. Para ello se han introducido los parámetros globales de fluidez y tixotropía, y los parámetros característicos de viscosidad a gradientes de velocidad bajos, índice de consistencia, índice de comportamiento, tiempo de tixotropía y módulo de elasticidad.
  
- ? Estudiar la relación entre la reología y otros parámetros relacionados con la adsorción de los polielectrolitos sobre las partículas cerámicas como son las isothermas de adsorción y el potencial zeta.

### **Marco industrial en el que se centra el estudio realizado.**

A lo largo de los siglos, la cerámica ha jugado un papel importante en el desarrollo del hombre. El progreso ha comportado un crecimiento y mejora en la industria cerámica; de esta forma se ha pasado de la fabricación manual de alfarería, a la producción de superconductores cerámicos pasando por los importantes "chips" informáticos. Este avance ha precisado mejoras, tanto en la producción, como en la preparación de las materias primas necesarias; incrementando así la calidad del producto final.

En este trabajo se ha realizado un estudio sobre una de las etapas que se emplea en algunos de los procesos de fabricación de productos cerámicos: la preparación de suspensiones concentradas de materias primas cerámicas. Estas suspensiones concentradas se utilizan en la preparación del producto atomizado que posteriormente servirá para dar forma al producto final mediante prensado.

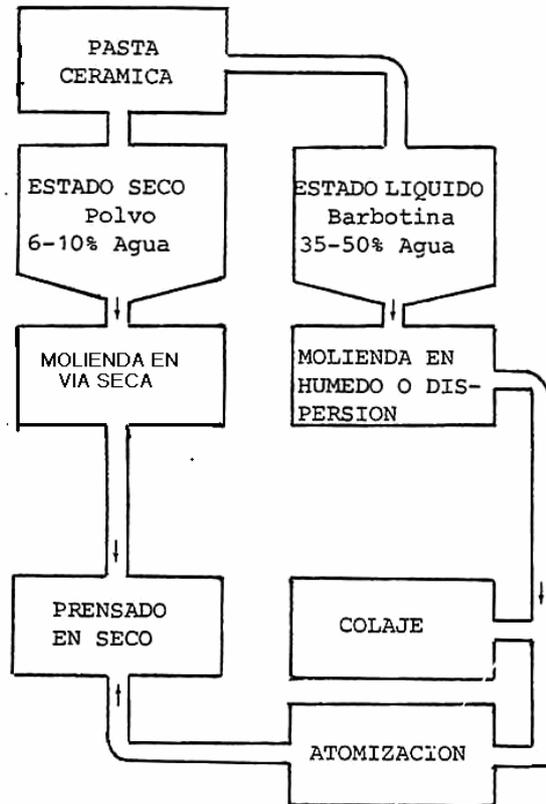
La preparación de las pastas cerámicas es la fase inicial del ciclo de producción de los diversos productos cerámicos. Esta fase se considera importante, ya que determina las características finales del producto y tiene implicaciones en todas las etapas posteriores. Incluso antes de considerar la elección de la maquinaria, es importante estudiar la composición de la pasta en función del producto a obtener. En la producción de materiales cerámicos hay que procurar el máximo cuidado en la preparación de la pasta, tanto en la homogeneización de materias primas, como la dosificación, la molienda y el mezclado.

En la **Figura 0.1**. se representa un esquema de los métodos de preparación de pastas cerámicas aplicable al proceso de fabricación de un material. En general, la preparación de una pasta cerámica para ser prensada se puede realizar por vía seca o por vía húmeda:

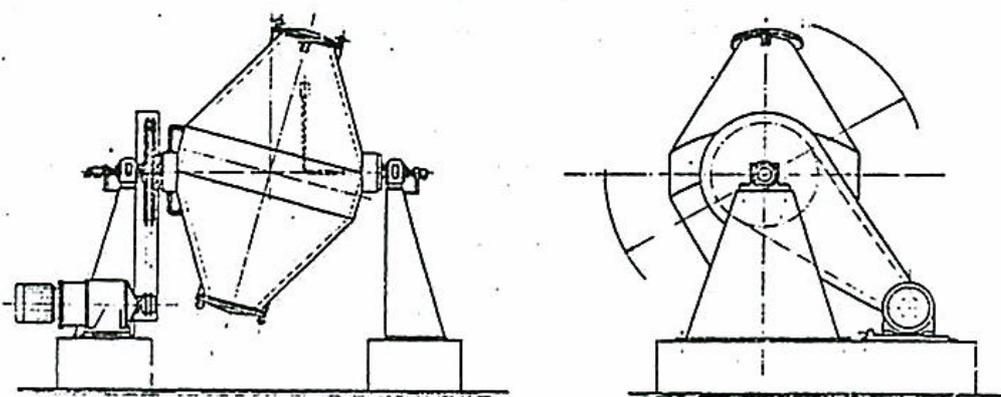
A. En la vía seca, inicialmente se realiza una molienda de las arcillas en los molinos pendulares, los cuales admiten materiales hasta el 2% de humedad, por encima de esta humedad la capacidad de producción disminuye. Seguidamente tiene lugar la granulación; donde el polvo cerámico pasa a formar gránulos cerámicos, para ello es necesario una humectación entre el 4% y el 8% (véase la **Figura 0.2**).

Como resultado no se obtiene una mezcla monodispersa perfectamente homogénea, sino una mezcla polidispersa de gránulos macizos. Al introducir esta mezcla en el molde, aparece el problema de la segregación, es decir, se tiene acumulaciones puntuales de partículas según su tamaño. Esta es la razón de que al ejercer la presión necesaria para compactar la mezcla se creen zonas con diferente densidad relativa. Este gradiente de densidades originará defectos en la pieza final, puesto que en la etapa de cocción la compactación del cuerpo arcilloso no es uniforme debido a la diferente densidad relativa.

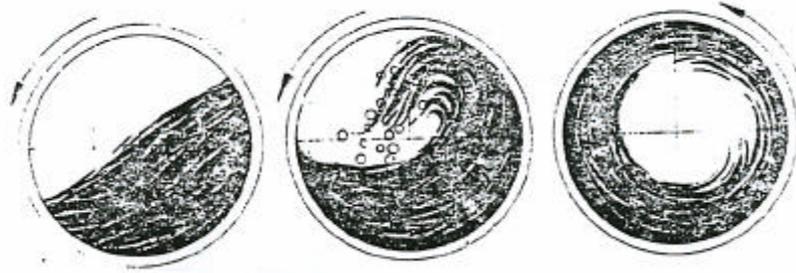
B. En la vía húmeda, las arcillas se deslíen en agua. La molienda y trituración de los materiales arcillosos tienen lugar en los molinos de bolas, con un contenido en agua del 35% al 85% (véase la **Figura 0.3**).



**Figura 0.1.** Esquema de los métodos de preparación de las pastas cerámicas.



**Figura 0.2.** Esquema de un granulador.



**Figura 0.3.** Esquema de funcionamiento de un molino de bolas. Mezclado vía húmeda.

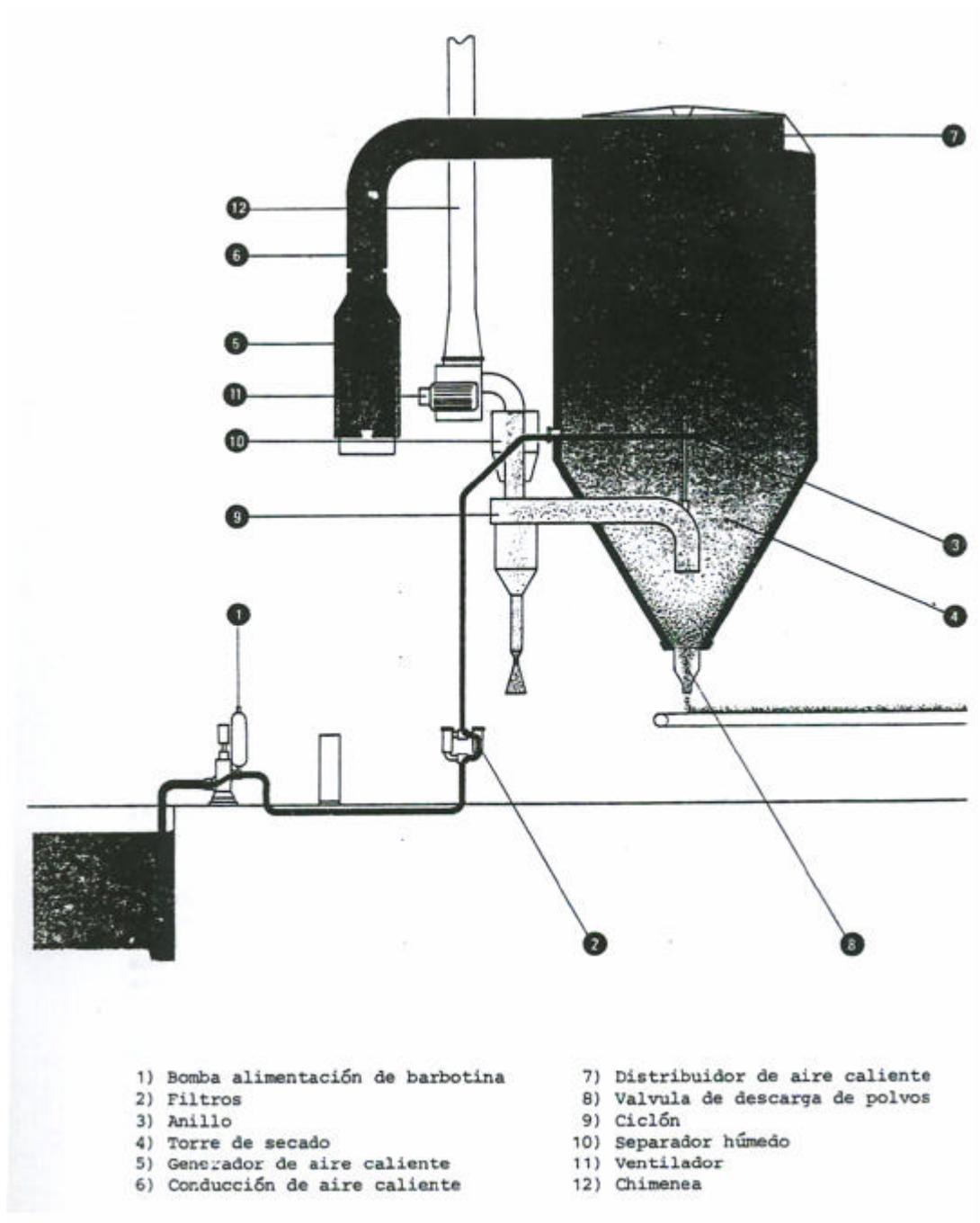
Como resultado se obtiene una suspensión cerámica íntima y homogénea. Una vez preparada la suspensión el siguiente paso es la eliminación del agua de las partículas en los atomizadores (véase la **Figura 0.4.**). En éstos se evapora el agua de la suspensión y se forman los gránulos esféricos, huecos y de tamaño relativamente uniforme. Esta mezcla de cerámica “seca” (aproximadamente un 6% de humedad) presenta una composición exactamente igual a la de la suspensión cerámica de partida inicial, o lo que es lo mismo, sigue siendo una mezcla homogénea.

En este caso, debido a la uniformidad de los tamaños de los gránulos, no existen problemas de segregación en el proceso de moldeado o conformado. Por otro lado, debido a que los gránulos son huecos, la presión que se ha de ejercer para compactar la pasta no es tan elevada como en el caso de los gránulos compactos de la vía seca. Pero existe la desventaja del elevado coste económico, ya que en la etapa de atomización se requiere un elevado consumo de energía para eliminar el agua.

A pesar de este inconveniente, en la mayoría de los casos, la industria cerámica opta por la preparación de las pastas cerámicas por vía húmeda debido a las ventajas técnicas que reporta.

El consumo de energía en el atomizador depende del contenido de agua de la suspensión cerámica. Lo más conveniente es trabajar con poco agua o contenidos en sólidos lo más altos posibles pues, además del ahorro energético, supone un incremento de producción que puede ser también importante. El inconveniente es que estas suspensiones cerámicas concentradas presentan unos valores muy elevados de viscosidad y tixotropía. Para poder ajustar esta viscosidad se utilizan los desfloculantes o dispersantes, que añadidos en una

correcta composición y proporción disminuyen la viscosidad de la suspensión concentrada sin una penalización económica excesiva.



**Figura 0.4.** Esquema de una instalación de secado por atomización.

El metasilicato sódico y el tripolifosfato sódico son algunos de los desfloculantes más utilizados en la industria cerámica. En un amplio estudio de los desfloculantes existentes en el mercado, se ha visto que las mezclas de

metasilicato sódico y tripolifosfato sódico, pueden alcanzar importantes incrementos en los contenidos de sólidos, disminuyendo en muchas ocasiones el coste.

En general, lo que se hace es un estudio previo de optimización de la composición del desfloculante en el laboratorio, y posteriormente se ajusta a nivel industrial. En este trabajo se estudia la viabilidad de la incorporación de los polímeros en las formulaciones de desfloculantes de suspensiones cerámicas concentradas. Los resultados obtenidos nos indican que la adición de estos polímeros a las formulaciones tradicionales puede reducir la viscosidad de la mezcla pudiéndose así incrementar el contenido en sólidos. Los resultados de este trabajo han permitido la incorporación de algunos polímeros en formulaciones industriales que están funcionando adecuadamente a nivel industrial.

**I. CERAMICA TRADICIONAL.**  
**FABRICACION DE BALDOSAS CERAMICAS.**

---

## **I. CERAMICA TRADICIONAL: FABRICACION DE BALDOSAS CERAMICAS.**

### **I.1. Introducción.**

#### **I.1.1. Un poco de historia de la cerámica.**

El término cerámica deriva del término griego "*keramos*" que significa "*tierra cocida*". Las propiedades de plasticidad, resistencia, y dureza de la cerámica fueron ya descubiertas en el año 10.000 a.C.. Existen indicios de que ya era utilizada en el 5.500 a.C. (*Ullmann's, Vol.A6; Kirk-Othmer, Vol.6*). Las primeras agrupaciones humanas que proporcionan evidencia razonable de una industria cerámica surgieron en el Próximo Oriente entre el 7.000-8.000 a.C.. En Asia Central, los habitantes de China ya fabricaban cerámica pintada alrededor del 4.500 a.C.. En la Dinastía Shang (1.500 - 1.025 a.C.) se pasó de la alfarería no refinada a una cerámica fina que permitía fabricar porcelana blanca. Los primeros indicios de la utilización del feldespato como fundente, aparecen en la Dinastía Zhou (1.000 - 771 a.C.); mientras que en el período Han (206 a.C. - 220 d.C.) aparecen los primeros vidriados a base de silicatos. Durante seis dinastías (265 - 970) se avanzó notoriamente en la fabricación de utensilios cerámicos. Los ceramistas de la Dinastía Song (960 - 1.127 y 1.127 - 1.279) y los de la Dinastía Ming (1.368 - 1.644), desarrollaron nuevas formulaciones cerámicas para obtener porcelana dura. Es una época donde ya se crea una primera industria con un proceso de fabricación. Estas primeras industrias estaban formadas por un horno de forma oval, y tanques especiales de mezcla. No fue hasta 1.700 d.C., cuando la tecnología de la cerámica China fue transmitida al Próximo y Medio Oriente. En Inglaterra durante 1.768, *Cookworthy (Reiner M., 1968)* desarrolló y patentó la porcelana dura, utilizada posteriormente para la fabricación de azulejos y sanitarios. Durante la década de los ochenta, *Wedgwood et al. (Norton F.H., 1970)* mecanizaron las operaciones del preparado y formado.

#### **I.1.2. Cerámica tradicional y cerámica avanzada.**

La palabra cerámica es un "*término general aplicado al arte o técnica de la producción de artículos mediante un determinado proceso cerámico*" (*Ullmann's, Vol.A6*). En general el vocablo cerámica engloba, o se define, como un sólido inorgánico no metálico que se ha sometido a altas temperaturas

durante su proceso de fabricación. "*Elevada temperatura*" implica cualquier temperatura superior a 540 °C.

Bajo el término general de cerámica se incluyen los campos de la cerámica tradicional y la cerámica avanzada (o de alta tecnología). Ambos procesos implican un tratamiento o acondicionamiento de las materias primas, un procesado para conformar, y posteriormente una cocción y un acabado.

Así pues, el término de cerámica tradicional engloba a los materiales producidos a partir de materiales arcillosos no refinados. La cerámica tradicional se caracteriza por; (1) su obtención a partir de procesos sencillos, (2) bajo precio añadido, (3) baja calidad debida a su relativamente alta porosidad, (4) una cocción a temperaturas no muy altas y (5) un fácil moldeo.

Cerámica tradicional y cerámica a base de arcilla son expresiones equivalentes. El término alfarería a veces se utiliza como un término genérico referido a materiales cerámicos que contienen básicamente arcillas en su composición (*Kirk-Otmer, Vol.6*).

Los principales productos de la cerámica, tanto la fina como la dura, se resumen en la **Tabla I.1.1** y la **Tabla I.1.2**.

**Tabla I.1.1.** Principales productos de cerámica fina.

<b>Tipo de producto</b>	<b>Loza de barro Color</b>	<b>Gres Color</b>	<b>Gres blanco Color</b>	<b>Porcelana Color</b>
Decoración	rojo-blanco	rojo-blanco	blanco	blanco
Molinos de bolas				blanco
Soportes Químicos		gris-blanco		blanco
Hornos		gris-blanco		
Tubos de desagüe		gris		
Aislantes				blanco
Baldosas	blanco	gris		
Vajillas	blanco	blanco		
Sanitarios			bronce-blanco	

**Tabla I.1.2.** Principales productos de cerámica dura.

<b>Porosos</b>		<b>Densos</b>	
Construcción	Refractarios	Químicos	Estructurales
Ladrillos	Ladrillos	Ladrillos resistentes	Teja de pizarra
Terra cotta	Ladrillos aislantes		Alcantarillado
Tejas			Cerámica sanitaria
Canaletas			

En los últimos 50 años el interés en el diseño de productos cerámicos de especiales propiedades (*Ullmann's, Vol.A6.*) ha aumentado considerablemente. Es lo que se conoce como cerámica avanzada. La cerámica avanzada, o cerámica nueva, se utiliza como componente clave en campos tales como la tecnología electrónica, ordenadores, herramientas de corte, entre otros. La cerámica avanzada se caracteriza por; (1) obtención a partir de procesos complejos, (2) elevado coste añadido, (3) calidad alta, (4) cocción a temperaturas elevadas y (5) difíciles de moldear.

Una clasificación sistemática de la cerámica avanzada basada o fundamentada en su utilización, se representa en la **Tabla I.1.3.**

**Tabla I.1.3.** Clasificación de la cerámica avanzada según su campo de aplicación.

<b>Función</b>	<b>Material</b>
Eléctricas	Materiales aislantes
	Materiales ferroeléctricos
	Materiales piezoeléctricos
	Semiconductores y iónicos conductores
Magnéticas	Ferrita dura
	Ferrita blanda
Ópticas	Alúmnina translúcida
	Magnesita translúcida
Térmicas	Zirconita y Titanio
Mecánicas	Materiales resistentes al calor
	Materiales cortantes
Biológicas	Implantes de alúmina
	Biovidrio
Funciones nucleares	Materiales de revestimiento
	Materiales de protección

### **I.1.2.1. Cerámica tradicional: baldosas.**

Los pavimentos y revestimientos cerámicos, denominados también baldosas cerámicas, son piezas que están constituidas normalmente por un soporte, de naturaleza arcillosa y porosidad variable, con o sin un recubrimiento de naturaleza esencialmente vítrea.

Los usos de las baldosas cerámicas son, entre otros, los siguientes (*Barba A. et. al., 1997*):

- Revestimiento para interiores de viviendas (cocinas, baños, etc.)
- Pavimento para interiores de viviendas.
- Revestimiento para exteriores (fachada, equipamiento urbano, etc.)
- Pavimento para exteriores (terrazas, etc.)
- Pavimentos y revestimientos para locales públicos (hospitales, escuelas, etc.)
- Pavimentos y revestimientos diversos (piscinas, suelos industriales, etc.).

Los soportes de los revestimientos cerámicos son normalmente porosos, lo que favorece su adherencia a la pared y una mayor estabilidad dimensional en su fabricación. Los soportes de pavimentos cerámicos presentan una baja porosidad con lo que se consiguen mejores características mecánicas.

La fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos en España tienen una gran importancia. En 1996 la producción de baldosas fue de alrededor de 420 millones de m<sup>2</sup> (cuyo importe asciende a más 2.700 millones de euros), cifra que sitúa a España como segundo país del mundo en cuanto a volumen de producción tras Italia. En España, la exportación es aproximadamente el 50% del total producido.

Los pavimentos y revestimientos se pueden clasificar según los siguientes parámetros:

a) La coloración de la pasta:

- **Pasta roja** (productos de color rojo en cocido debido a su alto contenido en óxido de hierro)
- **Pasta blanca** (productos de color blanco en cocido debido a su bajo contenido en óxido de hierro)

b) Uso al que van destinados:

- **Pavimentos:** Presentan una alta resistencia mecánica de las piezas cocidas. Esta propiedad se consigue con la reducción de la porosidad de las piezas. Normalmente acompañada de una alta contracción de cocción, que será superior cuanto más baja sea la porosidad requerida en el producto final.
- **Revestimientos:** A estos productos se les exige una alta estabilidad dimensional para facilitar su colocación sin necesidad de juntas, que se obtendrá mediante el uso de una pasta con una baja contracción de cocción que supone una alta porosidad.

### **I.1.3. Importancia económica de la industria cerámica del azulejo para pavimentos y revestimientos.**

#### **I.1.3.1. La industria cerámica española del azulejo para pavimentos y revestimientos en el ámbito europeo.**

La industria cerámica española presenta una facturación global próxima al 1% del PIB nacional y ha sido capaz de ocupar, detrás de Italia, un papel de liderazgo internacional en la producción mundial de azulejos (*Gil I. et.al., 1999*). No obstante, las últimas cifras del sector confirman un mayor crecimiento de la cuota española (14,39%) frente a la italiana (3,84%) respecto a la producción mundial.

La situación actual podría resumirse de la siguiente forma: España y Portugal han incrementado su cuota de mercado mundial en un 0,9% y un 1,7% respectivamente. Siendo España e Italia los fabricantes de un 30% de la producción mundial.

La Unión Europea (U.E.) es el primer productor y consumidor de azulejos del mundo, representa una cuota de mercado mundial del 37,1% con una producción en 1996 de 1.189,2 millones de m<sup>2</sup>. Durante 1996 la U.E. tuvo un crecimiento muy pequeño en la producción, 2,2%, casi cuatro veces menos que el crecimiento mundial. La explicación a la disminución se encuentra en la caída de la producción italiana junto con el acelerado crecimiento chino y de los países del sudeste asiático (véase la **Tabla I.1.4.**).

El consumo de azulejos depende en gran medida del sector de la construcción. La construcción sufrió una importante recesión a principios de la década de los 80 y el consumo de revestimientos y pavimentos cerámicos pasó por un período de estancamiento. Durante la segunda mitad de la misma década el sector se recuperó.

La mayor parte de las empresas se encuentran: en Italia, en la región de Sassuolo (provincia de Módena y Reggio Emilia), y en España, en la región de "La Plana" de la provincia de Castellón.

**Tabla I.1.4.** Producción mundial de azulejos en m<sup>2</sup> de producción por zonas geográficas en el periodo comprendido entre los años 1991 y 1996.

	<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1991-1996</b>
	<b>Produc.</b>	<b>Produc.</b>	<b>Produc.</b>	<b>Produc.</b>	<b>Produc.</b>	<b>Produc.</b>	<b>Variac.</b>
							<b>Produc.</b>
<b>UE</b>	862,4	906,7	948,8	1030,3	1164,1	1189,2	37,9%
<b>Europa</b>	1053,8	1117,2	1186,7	1289,3	1450,2	1497,9	42,1%
<b>Asia</b>	393,5	470,5	625,7	743,2	864,9	969,8	146,5%
<b>América</b>	341,5	392,4	468,0	560,3	536,6	625,4	83,1%
<b>Africa</b>	55,3	71,6	65,8	89,3	96,6	104,8	89,4%
<b>Oceanía</b>	3,6	4,5	4,7	4,3	5,5	5,7	59,8%
<b>Total Mundo</b>	1847,6	2056,1	2350,9	2686,0	2953,6	3203,6	73,4%

*Fuente: CET, Asociaciones Nacionales, Assopiastrelle, Oficinas Comerciales, Andar per Ceramiche y ASCER..*

La producción en la Comunidad Valenciana supone más de un 80% del conjunto de la producción nacional, manteniendo un crecimiento constante desde 1982 (véase la **Tabla I.1.5.**).

Los tipos de materiales fabricados a escala nacional se han mantenido más o menos constantes, aunque los prensados han ido ganado terreno con relación a los extrusionados (véase la **Tabla I.1.6.**). A diferencia de España, en Italia se producen en términos relativos más pavimento que revestimientos (véase la **Tabla I.1.7.**).

**Tabla I.1.5.** Reparto geográfico de la producción de azulejos en España expresada en millones de m<sup>2</sup> de producción durante el periodo que va desde 1994 hasta 1997.

<b>Provincia</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>Crecimiento (1994-1997)</b>
Castellón	114	166	174	177	22,9%
Barcelona	12	12	12	12	0%
Valencia	8	9	10	9	12,5%
Gerona	5	5	5	5	0%
Madrid	2	2	2	2	0%
Teruel	2	2	2	2	0%
Toledo	1	1	1	2	100%
Alicante	1	1	1	1	0%
Huelva	1	1	1	1	0%
Granada	1	1	1	1	0%
Jaén	1	1	1	1	0%
Lugo	1	1	1	1	0%
Pontevedra	1	1	1	1	0%
Sevilla	2	1	1	1	-50%
Tarragona	1	1	1	1	0%
Valladolid	1	1	1	1	0%
Zaragoza	1	1	1	1	0%
<b>Total</b>	<b>185</b>	<b>207</b>	<b>216</b>	<b>219</b>	<b>18,4%</b>

**Tabla I.1.6.** Tipología de los distintos materiales producidos durante el periodo que va desde 1994 hasta 1997.

<b>Tipos de productos</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>
Extruidos sin esmaltar	3,46%	3,64%	3,23%	3,7%
Extruidos	2,61%	1,35%	1,41%	0,09%
Gres porcelánico	4,02%	3,46%	3,33%	3,471%
Azulejos	49,59%	49,14%	47,09%	46,21%
Pavimentos esmaltados	40,32%	42,40%	44,78%	46,59%
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
Prensados	93,93%	95,01%	95,35%	96,21%
Extruidos	6,07%	4,99%	4,65%	3,79%
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
Esmaltados	92,52%	92,9%	93,29%	92,89%
Sin esmaltar	7,48%	7,10%	6,71%	7,11%
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
Azulejos	49,59%	49,14%	47,09%	46,21%
Pavimentos	50,41%	50,86%	52,91%	53,79%
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
Pasta roja				83,81%
Pasta blanca				16,19%
<b>Total</b>				<b>100%</b>

**Tabla I.1.7.** Comparación entre la producción de España e Italia de los azulejos de pavimento (P) y revestimiento (R).

	1994				1995				1996			
	España		Italia		España		Italia		España		Italia	
	Mill.m <sup>2</sup>	%										
<b>R</b>	159	49,6	138	27,2	197	49,1	155	27,6	200	47,1	145	26,2
<b>P</b>	161	50,4	372	72,9	203	50,9	407	72,4	224	52,9	409	73,8
<b>TP</b>	320	100	510	100	400	100	562	100	424	100	559	100

Fuente: Estudio sobre el sector, 1998 (ASCER) (TP: Total Producción).

En la actualidad, en España aproximadamente la mitad de la producción se destina a la exportación. Esto es consecuencia de las mejoras en la calidad, el diseño y al fuerte aumento de la capacidad productiva. En 1997 las exportaciones se situaron en niveles del 52,82% del conjunto total de ventas estimadas en el sector y que representa aproximadamente 241,4 millones de m<sup>2</sup>/año (véase la **Tabla I.1.8.**). La facturación en pesetas se incrementó en un 24,2%. La exportación ha pasado de vender azulejos en 1990 por un valor de 393,06 millones de euros a ser en 1997 de 1369.11 millones de euros, lo que supone un espectacular crecimiento del 71,28%. El precio medio de exportación ha sufrido un incremento del 23,62%, ello supone pasar de 4,33 €/m<sup>2</sup> en 1990 a 5,67 €/m<sup>2</sup> en 1997 (véase la **Tabla I.1.8.**).

**Tabla I.1.8.** Evolución de las exportaciones de azulejos durante el período que va desde 1990 hasta 1997.

Años	Exportación m <sup>2</sup> * 10 <sup>-3</sup>	% exportación sobre el total de ventas estimadas	Precio medio de exportación	Exportación MM€
1990	90721	40,32	4,33	393,18
1991	95103	43,6	4,62	439,41
1992	101548	41,75	5,10	518,05
1993	126499	43,97	5,29	669,75
1994	158443	46,8	5,43	861,13
1995	188117	48,93	5,40	1015,93
1996	195207	50,94	5,64	1102,06
1997	241397	52,82	5,67	13691,54

Fuente: Datos sobre el sector proporcionados por ASCER y elaboración propia.

## SITUACIÓN ACTUAL Y TENDENCIAS.

Tal como se ha comentado, uno de los rasgos básicos de la industria española del azulejo es su vocación exportadora. Por otra parte, España se sitúa a la cabeza de la tecnología mundial en el desarrollo continuo de programas de investigación, tanto en materias primas, como en el proceso de fabricación y como en el producto acabado.

La tendencia al cambio tecnológico, como variable estratégica del sector, se orienta al progresivo incremento del gres porcelánico, como materia prima, buscando una mayor diferenciación y superiores niveles de calidad. Estas mejoras han supuesto una tendencia a la eliminación de la vía líquida para la incorporación de los esmaltes, la mejora de las técnicas decorativas, así como la eliminación de problemas medioambientales.

Las tendencias actuales en el sector se centran en medidas de ahorro basadas en la reducción del consumo de energía en las diferentes fases de producción.

## DATOS ECONÓMICOS.

Un estudio orientativo de los datos económicos básicos de la industria cerámica, se resumen en las tablas siguientes, **Tabla I.1.9.**, **Tabla I.1.10.** y **Tabla I.1.11.**

**Tabla I.1.9.** Datos económicos básicos del sector español de pavimentos y revestimientos cerámicos expresados en miles de euros.

<b>CONCEPTO</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>
Producción	1688,84	1923,24	2404,05	2548,29
Exportación	757,28	952,26	1130,61	1173,22
% exportación	43,97	46,80	48,93	50,94
Ventas Interior	968,90	1082,40	1179,96	1129,92
Importación	8,82	9,78	10,40	10,64
Consumo aparente	761,36	1092,18	1190,36	1140,56
Producción Mundo	13933,06	10012,23	17483,09	18500,75
Cuota Española	12,12	12,0	13,75	13,77
Prod.				
Cuota Española	19,9	22,0	21,95	
Com.				
Superavit Comercial	655519,03	844734,39	997789,77	1082947,09

**Tabla I.1.10.** Exportaciones Españolas por áreas geográficas expresadas en millones de metros cuadrados.

AREA	1995	1996	% DEL TOTAL
EUROPA	90,7	95,8	48,3
AMERICA	25,3	24,9	14,0
ASIA	57,1	55,9	29,7
AFRICA	13,0	12,9	7,4
OCEANIA	2,4	2,1	0,9

**Tabla I.1.11.** Principales países de destino de las exportaciones españolas expresadas en millones de euros y evolución.

PAIS	1192	1993	1994	1995	1996	% Incre.
Portugal	35,23	44,68	53,12	77,69	86,62	11,5
Alemania	55,11	70,49	81,71	96,81	82,68	-14,6
EEUU	47,47	73,70	87,50	78,63	81,09	3,3
UK	38,67	40,70	52,87	67,24	74,43	10,7
Francia	43,48	43,96	50,09	71,87	73,87	2,8
Polonia	3,50	10,46	19,82	30,23	51,63	10,8
Hong Kong	15,63	24,92	32,31	48,06	47,03	-2,2
Italia	31,82	27,29	33,22	40,15	40,15	9,5
Grecia	25,13	23,22	27,23	39,94	38,87	-2,7
Singapur	17,25	21,23	28,64	27,64	38,12	37,9

*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 73 N.6 (1998)*

### **I.1.3.2. Costes del producto.**

El coste de un producto cerámico depende del coste de las materias primeras, del capital invertido en las instalaciones, del mantenimiento, y de la mano de obra.

En general los productos de cerámica fina tienen un mayor coste de fabricación por unidad de peso que los de cerámica estructural. El coste del transporte es un factor importante, por lo que hasta ahora se han utilizado materias primas locales. Sin embargo, la necesidad de fabricar productos de más calidad ha obligado a importar materias primas en grandes cantidades.

Las tendencias actuales en el sector se centran en medidas de ahorro basadas en la reducción del consumo de energía en las diferentes fases de producción (molienda, secado y cocción). Esto implica un perfeccionamiento del proceso gracias a los programas de investigación.

## **I.2. Proceso de fabricación de baldosas cerámicas.**

En la elaboración de la cerámica intervienen diversos materiales y aditivos que se transforman a través de una secuencia de operaciones en un producto final diversificado en formas, tamaños, estructuras y costes.

La preparación de las pastas cerámicas es la fase inicial en el ciclo de producción. Esta fase es importante, ya que determinará las características básicas del producto final y tendrá implicaciones en todas las etapas del proceso de fabricación.

En la **Figura I.2.1.** se representa el esquema de las etapas en la fabricación de baldosas cerámicas.

En un proceso inicial, las arcillas se secan en grandes superficies, las eras de secado, donde se esparcen por separado y se rastrillan para que queden bien sueltas. Una vez secas, se amontonan y almacenan en el granero, que suele ser abierto.

### **- Mezcla y molturación.**

Posteriormente, se mezclan los distintos componentes en las proporciones adecuadas para pasar a la etapa de trituration y molienda. El objetivo de esta etapa es reducir el tamaño de las partículas individuales del sólido y obtener una composición homogénea. El resultado de la trituration y molienda es una mezcla uniforme de los distintos materiales sólidos. La maquinaria utilizada en esta etapa son los molinos pendulares y los molinos de bolas. Los molinos pendulares son los utilizados para la molienda por vía seca. La molturación se consigue al hacer rodar unos grandes rodillos verticales de acero sobre un anillo horizontal estático también de acero. La presión de los rodillos sobre el anillo se consigue mediante la fuerza centrífuga que proporciona el giro del eje vertical que sustenta los rodillos que pueden pendular libremente. El material pasa repetidamente entre los rodillos y el anillo hasta conseguirse la finura

adecuada. Para la molienda por vía húmeda se utilizan los molinos de bolas que procesan suspensiones cerámicas, conocidas como "barbotinas" en el argot propio del sector, con un contenido en agua entre el 35% y el 55%. Las bolas son uno de los factores determinantes de la molienda. Sus dimensiones y naturaleza dependerán de la composición y de la granulometría del producto que debe molerse.

- **Granulado y secado por atomización.**

Una vez molturada la suspensión cerámica se seca con aire caliente en los atomizadores. En este proceso las gotas de la suspensión, provenientes de las boquillas aspersoras, se secan bruscamente por la acción del calor, manteniendo su forma original. Las altas velocidades de evaporación y los bajos tiempos de residencia hacen que el polvo seco que se obtiene presente una temperatura menor que la del aire de la cámara. De este modo, el producto no se ve sometido a temperaturas excesivamente altas y una vez separado del aire de secado no presenta degradación térmica. Las propiedades de la suspensión cerámica determinan la viabilidad económica de la operación del secado. La variable fundamental que afecta al consumo energético del atomizador es el contenido en agua de la suspensión cerámica. Un alto contenido en sólidos supondrá un ahorro energético y un incremento en la producción. Estas suspensiones cerámicas de elevado contenido en sólidos presentan el inconveniente de una elevada viscosidad y tixotropía. Para evitar este problema se adicionan los desfloculantes.

- **Moldeado o conformado por prensado.**

La etapa siguiente es el conformado. El buen funcionamiento del proceso de conformado o moldeado está condicionado por la granulometría y consistencia del material atomizado. El conformado mediante prensado representa uno de los medios más económicos de la fabricación de productos cerámicos. El prensado del polvo implica tres etapas: (1) llenado del molde, (2) compactación, y, (3) expulsión de la pieza. Los productos obtenidos por prensado pueden ser diversos: ladrillos, baldosas, piezas especiales, etc. En el prensado de la pasta cerámica es importante conocer la humedad de la pieza a formar, la granulometría de la muestra, la presión aplicada y la relación espesor/longitud de la pieza deseada. Los efectos derivados de la magnitud de la presión aplicada son la disminución del tamaño del poro y un mejor contacto

entre las partículas. Por otro lado las distribuciones granulométricas más adecuadas son las obtenidas con los atomizadores. La utilización de desfloculantes hace que la fluidez y la cohesión disminuyan, que disminuya la abrasión, y que ayuden a la lubricación de las paredes del molde.

**- Moldeado o conformado por extrusión.**

En este caso se parte de material que se ha mezclado y molturado por la vía seca. Se le añade agua para dar una pasta de consistencia plástica (humedad entre el 14 y 18 %) y se deja el tiempo necesario para que el agua plastifique adecuadamente la arcilla. Esta pasta se extruye de forma continua a través de un molde especial, obteniéndose una barra que se va cortando para obtener así la pieza definitiva.

**- Moldeado o conformado por colado.**

El método más sencillo es un moldeado a mano, lo cual requiere un sistema de plasticidad muy blanda. El método más utilizado es el "slip casting" (colado). En este proceso la suspensión cerámica es bombeada introducida dentro de un molde permeable al agua (el material del molde suele ser yeso) de una forma determinada, en el que por succión capilar y filtración del agua los sólidos se concentran en las paredes del molde. Un parámetro muy importante que debe ser controlado es la viscosidad. Durante el proceso de moldeado al eliminar el agua y gelificar en la pared del molde, la viscosidad aumenta localmente. Por lo que la utilización de desfloculantes es necesaria para poder obtener una mezcla arcillosa de firmeza, densidad y plasticidad adecuada.

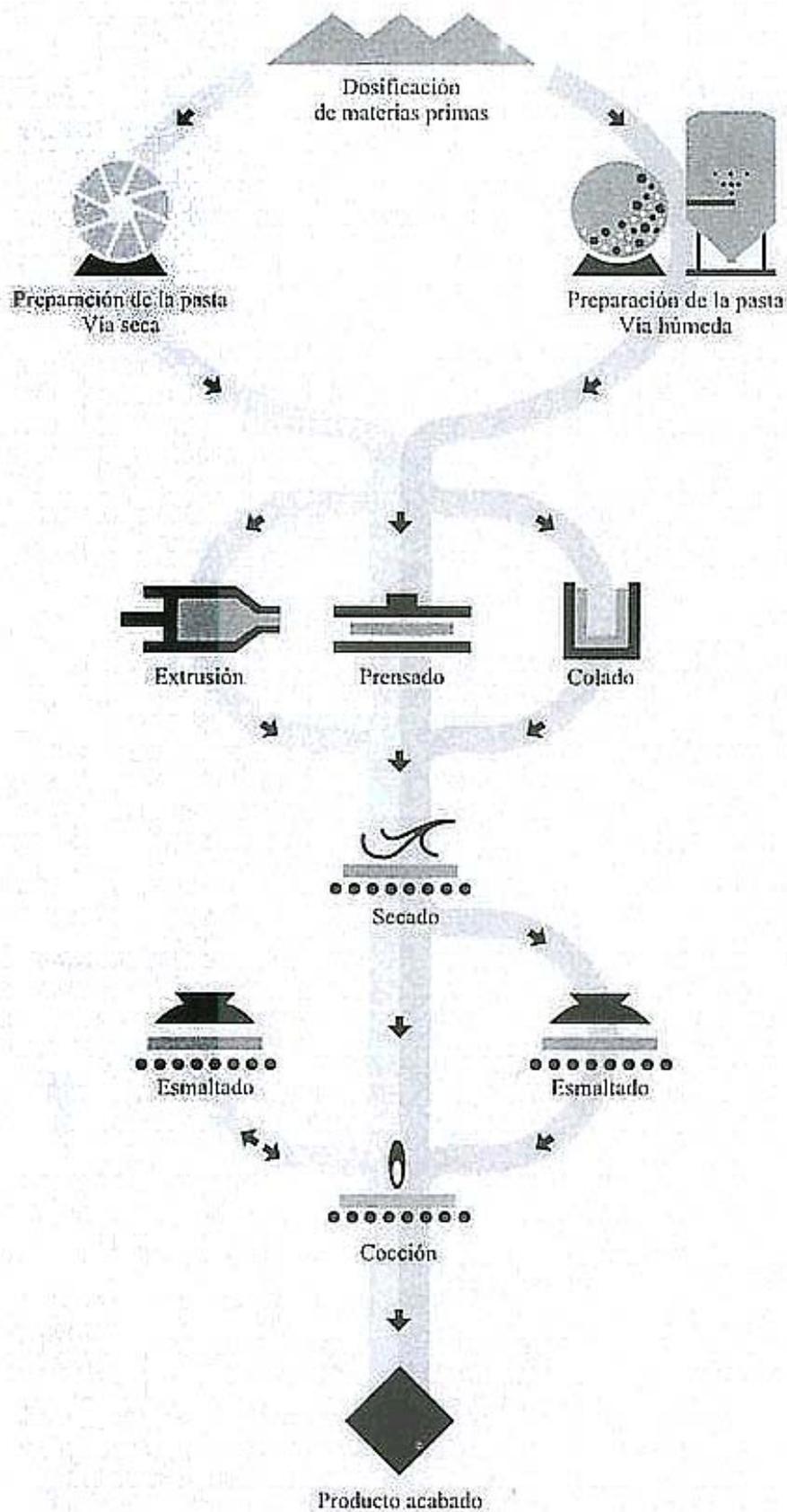


Figura I.2.1. Esquema de las etapas del proceso de fabricación de cerámicas.

### **I.2.1. Tipos de baldosas cerámicas.**

Las baldosas cerámicas se pueden clasificar en función de su uso, de su aspecto y de sus características técnicas. Así se distinguen:

- pavimentos y revestimientos,
- gres porcelánico,
- gres rústico.

Las principales características en la producción de cada grupo son las siguientes:

#### a) Pavimentos y revestimientos.

Para el revestimiento el conformado de la pieza es el prensado. La forma de preparar la pasta arcillosa puede ser por vía seca o vía húmeda. Para el pavimento el conformado también suele ser el prensado y la molienda se realiza mayoritariamente por vía húmeda. En ambos casos se utiliza una cocción simultánea de esmalte y soporte.

#### b) Gres porcelánico.

La molienda es siempre por vía húmeda debido a la necesidad de una determinada finura de partícula. El procedimiento de conformado utilizado es el prensado. El material puede ser coloreado en masa y decorado en la operación de prensado combinando gránulos de distinto color.

#### c) Gres rústico.

Se utiliza normalmente la molienda por vía seca. La adición de partículas gruesas refractarias de material inerte o chamotas proporciona a la baldosa estabilidad en su cocción y el aspecto rústico. La extrusión es el procedimiento mayoritariamente utilizado para el moldeo. En general, las piezas no se esmaltan.

### I.3. Caracterización de las materias primas cerámicas.

La necesidad de controlar adecuadamente los procesos de fabricación para obtener una regularidad de características finales de los productos cerámicos obliga a caracterizar las materias primas cerámicas.

#### I.3.1. Composición de las materias primas cerámicas.

Se define la caracterización, "como la descripción de los rasgos de la composición y estructura de un material que son significantes para una particular preparación, estudio de las propiedades y reproducción del material" (Material Advisory Board of the National Research Council, EEUU). Por tanto la caracterización, desarrollada como una disciplina, sugiere y selecciona los caminos del proceso a seguir según su uso.

La **Tabla I.3.1.** proporciona una lista de los principales parámetros, medidas y propiedades que pueden ser útiles para caracterizar un material y su proceso de fabricación.

**Tabla I.3.1.** Parámetros, medidas y propiedades de los materiales cerámicos.

<u>Características materia</u>	
Composición química	
Composición mineralógica	
Tamaño de partícula	
Area específica	
<u>Propiedades del producto</u>	
<u>Proceso de formado</u>	<u>Proceso de cocción</u>
Viscosidad	Vitrificación
Plasticidad	Piroplasticidad
Manejabilidad	Dureza
Dureza	Color
Grado de dispersión	Comportamiento térmico
Reología	Microestructura

### **I.3.1.1. Técnicas de identificación de la materia.**

La caracterización de las diferentes materias primas se realiza por diferentes técnicas de análisis.

El análisis granulométrico permite determinar la distribución de tamaños de las partículas. Mediante la técnica de difracción de rayos-X se puede identificar los componentes mineralógicos de las materias primas. La espectrometría de fluorescencia de rayos-X permite conocer la composición química. La técnica de la isoterma de adsorción del nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (B.E.T.) se utiliza para determinar la superficie específica de los sólidos. Y por último, es posible determinar el punto de carga cero de los sólidos con una técnica adecuada.

#### **a) DETERMINACION DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTICULA**

Una partícula es una unidad discreta de materia caracterizada por su tamaño, normalmente expresado en micrómetros,  $\mu\text{m}$ .

Toda partícula puede ser descrita en términos de una esfera de diámetro equivalente,  $d$ , que tiene igual masa o igual volumen o igual área superficial.

El método ha utilizar para la determinación de la distribución de tamaños de partícula dependerá del propio material y de las diferentes necesidades. Los métodos más utilizados son:

- El cribado. Esta técnica se fundamenta en la retención de las partículas en tamices con distinta luz de malla.
- Análisis de imagen. La estimación de la distribución de tamaños de partícula se realiza a partir de la comparación de su imagen microscópica con partículas de diámetro conocido.
- Campo de flujo fraccionado. La determinación de la distribución de tamaños de partícula se realiza a partir de su deposición en el medio por el que fluyen cuando se le aplica una fuerza gravitacional o centrífuga.

- Espectroscopia de correlación fotónica. Conocida como "light scattering" (luz dispersada). La distribución de tamaños de partículas suspendidas en un medio líquido se determina a partir del movimiento aleatorio de las mismas originado por el propio movimiento de difusión Browniano.
- Espectroscopia ultrasónica. La distribución de tamaño de partícula se determina a partir de la estimación de la atenuación de las ondas de sonido que viajan a través de la dispersión de partículas.
- Sedimentación. Se fundamenta en la determinación de la distribución de tamaños de partícula a partir de la velocidad de caída libre de las partículas en el seno de un fluido. El movimiento de las partículas es seguido por luz visible y/o rayos-X.

La técnica más utilizada para la estimación de la distribución de los tamaños de las partículas arcillosas en la industria cerámica es la sedimentación. Esta técnica se fundamenta en la correlación entre la velocidad de sedimentación de las partículas coloidales, y las fluctuaciones de la luz dispersada que llega al detector. Estas dispersiones de la luz sirven para poder estimar el radio hidrodinámico de las partículas. Así, a partir de la ecuación de Stokes-Einstein es posible evaluar dicho radio como:

$$d_H = \frac{k.T}{6.\pi.\eta.D} \quad (1.3-1)$$

donde **D** representa el coeficiente de difusión, **k** es la constante de Boltzmann's, **T** representa la temperatura absoluta, **η** es la viscosidad media del líquido, y **d<sub>H</sub>** el diámetro hidrodinámico de la partícula.

#### b) ESTIMACION DEL PUNTO DE CARGA CERO

Se conoce como punto de carga cero (pzc), pH<sub>pzc</sub>, al valor de pH del líquido que rodea la partícula, que hace que la carga eléctrica neta de la superficie de la partícula sea cero. Los óxidos metálicos presentan la propiedad de intercambiar iones. Intercambian cationes para partículas cargadas negativamente y aniones para partículas cargadas positivamente. La carga de la superficie de las partículas depende del pH.

Las partículas también se pueden caracterizar por el punto isoeléctrico (IEP). Corresponde al punto donde la carga eléctrica neta de la superficie es cero. Equivale al punto de carga cero pero determinado electroforéticamente. Si no existe adsorción de iones diferentes a  $H^+$  o  $OH^-$ , entonces el  $IEP = pzc$ . Pero si los iones adsorbidos son diferentes a  $H^+$  o  $OH^-$ , el  $pzc$  y el  $IEP$  pueden ser totalmente diferentes.

### c) DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA (B.E.T.)

Las irregularidades y la porosidad que presentan la superficie de las partículas dificultan la determinación directa del área específica de los sólidos. La superficie específica se estima mediante la adsorción física de gases. La cantidad de gas (adsorbato) que se adsorbe en forma de monocapa sobre la superficie del sólido (adsorbente) es directamente proporcional a su superficie. La ventaja de utilizar una molécula pequeña de adsorbato en esta determinación está en que esta molécula se adsorbe en las irregularidades más pequeñas de la superficie del adsorbente sólido. Esto hace que la técnica de adsorción de gases en sólidos sea una herramienta muy potente en la determinación de la morfología de esos sólidos.

El área o superficie específica,  $S$  ( $m^2/g$ ), es directamente proporcional a la capacidad de la monocapa,  $x_m$  (gramos de gas adsorbido en forma de monocapa por gramo de sólido), la relación entre estas variables viene dada por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{x_m}{M} \cdot \frac{N}{10^4} \cdot A_m \cdot 10^{-2} \quad (1.3-2)$$

donde  $M$  es el peso molecular del adsorbato, y  $A_m$  es el área ( $\text{\AA}^2$ ) ocupada por la moléculas de adsorbato en la monocapa completa.

Para determinar el valor de  $x_m$ , es necesario conocer las isotermas de adsorción. La interpretación de las isotermas más utilizada, es la proporcionada por la teoría de *Brunauer, Emmett and Teller*, que es la que ha dado nombre a la técnica B.E.T. y que, ha proporcionado buenos resultados en el cálculo de la superficie específica.

La ecuación del método B.E.T. se basa en la generalización de la isoterma monocapa de Langmuir a una isoterma multicapa.

Langmuir (1916) (*Langmuir I., 1918*) consideró la superficie de un sólido como un conjunto de puntos de adsorción, donde la adsorción quedaba restringida a una monocapa. Como resultado llegó a la siguiente isoterma:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{k.P}{1 + k.P} \quad (1.3-3)$$

donde  $x$  son los gramos de gas adsorbidos por gramo de sólido cuando la presión del gas es  $P$  y  $k$  es un parámetro de la isoterma. Brunauer, Emmett and Teller extendieron el mecanismo de adsorción de Langmuir a una adsorción multicapa (véase la **Figura I.3.1.**), el resultado es la siguiente isoterma:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c.(P/P_0)}{1 - \frac{P}{P_0}} \cdot \frac{1 - (n+1).(P/P_0)^n + n.(P/P_0)^{n+1}}{1 + (c-1).(P/P_0) - c.(P/P_0)^{n+1}} \quad (1.3-4)$$

donde  $P_0$  corresponde a la presión a la que se produce la licuación (sobre una superficie plana) del gas a la temperatura de la adsorción,  $n$  representa el número de capas de moléculas de gas que se pueden adsorber sobre la superficie del sólido y  $c$  es un parámetro de la isoterma. En el caso de  $n = 1$  se tiene la isoterma de Langmuir.

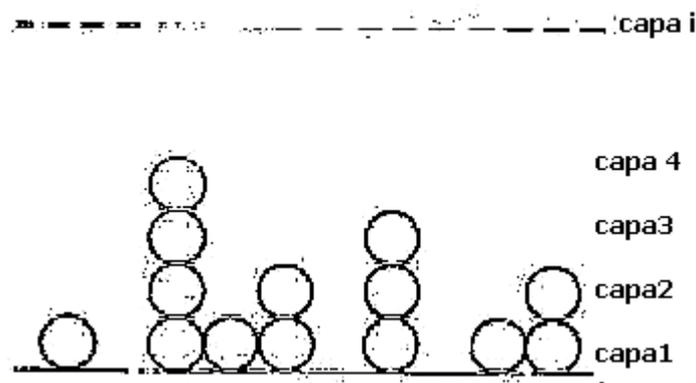
Para el caso de un número infinito de capas, ( $n \rightarrow \infty$ ), la ecuación de la isoterma se reduce a la ecuación B.E.T.:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c.(P/P_0)}{(1 - P/P_0) - [1 + (c-1).P/P_0]} \quad (1.3-5)$$

o bien:

$$\frac{P}{x.(P_0 - P)} = \frac{1}{x_m.c} + \frac{(c-1)}{x_m.c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.3-6)$$

si se representa gráficamente  $(P / (x.(P_0-P)))$  v.s.  $(P/P_0)$ , se obtiene una línea recta, donde la ordenada en el origen es  $(1 / (x_m.c))$  y la pendiente vale  $((c-1) / (x_m.c))$ . Como resultado los dos parámetros,  $c$  y  $x_m$ , quedan perfectamente definidos.



**Figura I.3.1.** Representación de la adsorción multicapa de B.E.T.

#### d) TECNOLOGIA DE RAYOS-X. COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA.

Existen básicamente dos técnicas que se basan en la tecnología de los Rayos-X. La difracción de rayos-X, útil en la determinación las estructuras cristalinas, y la fluorescencia de rayos-X, utilizada en la determinación de la composición química elemental.

##### Difracción de rayos-x.

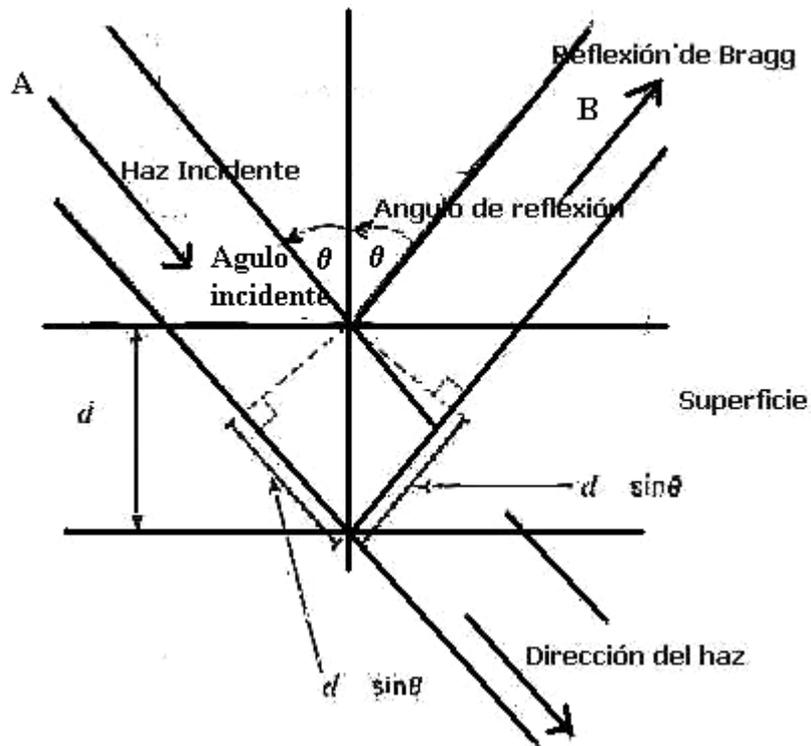
En un mineral, las partículas están distribuidas en superficies reticulares que se agrupan en sistemas de planos paralelos. El análisis de rayos-X permite determinar las distancias reticulares relativas en las distintas direcciones de los planos reticulares. El conocimiento de las distancias reticulares y la interpretación de las intensidades de las rayas obtenidas en los difractogramas constituyen el mejor método para determinar el grupo estructural de un mineral.

La técnica utilizada se fundamenta en la Ley de Bragg (véase la **Figura I.3.2.**). Consiste en hacer incidir un haz de rayos-X, previamente colimado y de longitud de onda conocida, representado en la figura I.3.2. con la letra **A**, sobre una fina lámina de polvo, que gira en el centro del difractómetro. Como consecuencia de ello, el haz de rayos-X se difracta y refleja con ángulos que son característicos del retículo cristalino, obteniéndose finalmente el correspondiente difractograma, el haz de luz difractado se representa en la

figura con la letra **B**. El ángulo de difracción,  $2 \cdot \theta$ , es el comprendido entre la radiación que atraviesa la muestra sin cambiar su dirección ( $2 \cdot \theta = 0$ ) y la línea que une el detector con el punto de la muestra donde incide la radiación proveniente de la fuente de rayos-X. Si la interferencia es constructiva, esta diferencia es igual a un número entero de longitud de onda de la radiación,  $\lambda$ . Según la ley de Bragg solamente tiene lugar la difracción si se cumple la siguiente relación:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (1.3-7)$$

donde  $n$  es un número entero.



**Figura I.3.2.** Geometría de difracción y su relación con la ley de Bragg.

### Espectrometría de fluorescencia de rayos-x.

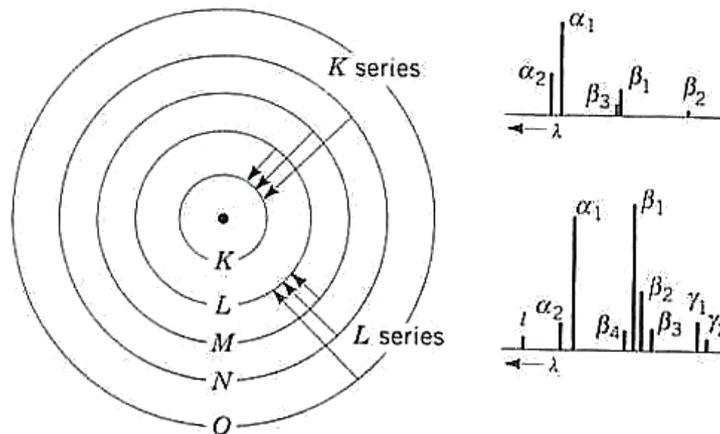
La técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X permite determinar la composición química de la muestra. La base o fundamento de la técnica es la identificación y correlación entre la longitud de onda,  $\lambda$ , de los fotones de

rayos-X emitidos, y la diferencia de energía de los electrones entre capas electrónicas. Esta energía está relacionada con el número atómico del elemento:

$$\frac{E}{1.24} = \frac{1}{\lambda} = K \cdot (z - s)^2 \quad (1.3-8)$$

donde  $E$  representa la energía en KeV,  $\lambda$  es la longitud de onda en nanómetros,  $z$  es el número atómico del elemento, y  $K$  y  $s$ , son constantes que dependen del espectro de la serie de las líneas del espectro de emisión.

Cuando un átomo es bombardeado con fotones de rayos-X de suficiente energía, un electrón de un orbital interno puede desplazarse a un orbital externo más energético, llevando al átomo a un estado excitado. Esta migración del electrón crea una vacante en la capa interna (capa K, L, etc.). El átomo excitado puede regresar al estado inicial por una transferencia de otro electrón de un orbital superior a la capa vacante. Esto produce un fotón de rayos-X de una energía determinada que es característica del átomo del elemento en cuestión (véase la **Figura I.3.3.**)



**Figura I.3.3.** Esquema de saltos electrónicos.

### **I.3.2. Materiales cerámicos arcillosos.**

El término "arcilla" define o engloba el concepto de ingrediente de grano fino y comportamiento plástico tradicionalmente utilizado para producir material cerámico.

Las arcillas son rocas de naturaleza y origen variable, constituidas mayoritariamente, por una mezcla de: (1) sustancias cristalinas silicatoaluminicas, denominadas minerales arcillosos, y (2) minerales no arcillosos como feldespato, cuarzo, carbonatos y otros.

Los principales minerales presentes en las rocas arcillosas son:

- Minerales arcillosos propiamente dichos.
- Sílice libre, normalmente en forma de cuarzo cristalino.
- Carbonatos.
- Feldespato, alcalinos y alcalinotérreos.
- Micas no hidratadas, tales como la moscovita y la biotita
- Óxidos de hierro y titanio
- Sales solubles
- Materia orgánica (generalmente ácidos húmicos).

Las arcillas se caracterizan por su plasticidad y composición:

a) La plasticidad consiste en la capacidad que tiene la pasta de arcilla y agua de deformarse considerablemente de forma permanente cuando se somete a un esfuerzo.

b) Los materiales que componen las arcillas son, mayoritariamente, filosilicatos hidrolizados, en su mayoría de aluminio, magnesio, hierro y potasio. La estructura de las arcillas se compone de una mezcla ordenada de unidades tetraédricas (T) y octaédricas (O). Dependiendo del estado de oxidación de los elementos que componen dichas estructuras, éstas pueden ser neutras o cargadas eléctricamente. Si están cargadas eléctricamente coexisten iones externos a estas estructuras que neutralizan dichas cargas.

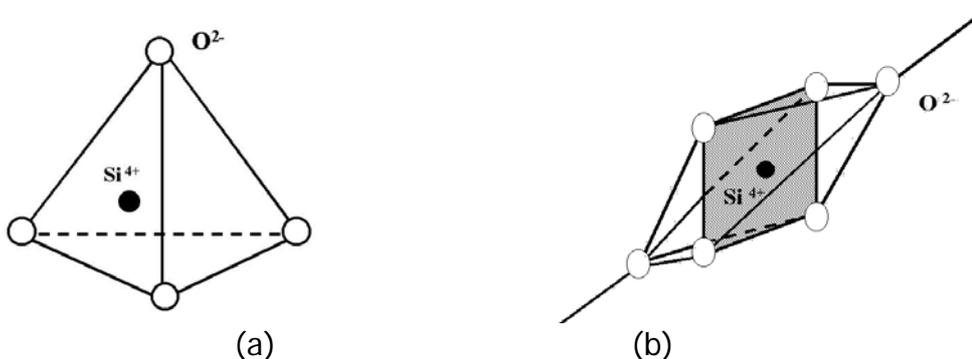
La variedad en la composición química de los materiales arcillosos diversificará las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos con ellas. De esta forma, un alto contenido en óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , proporcionará un color rojizo característico; mientras que una arcilla con un elevado contenido en óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , producirá materiales refractarios, mientras que las arcillas con contenidos altos de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  (7–12%) producirán materiales más fundentes. Por otro lado, la presencia de carbonatos (de Ca o Mg) proporcionará porosidad al material cerámico obtenido.-

### **I.3.2.1. Mineralogía de los materiales arcillosos.**

La aparición de técnicas, como la difracción de Rayos-X, ha contribuido, en gran parte, al desarrollo del estudio mineralógico de los minerales arcillosos.

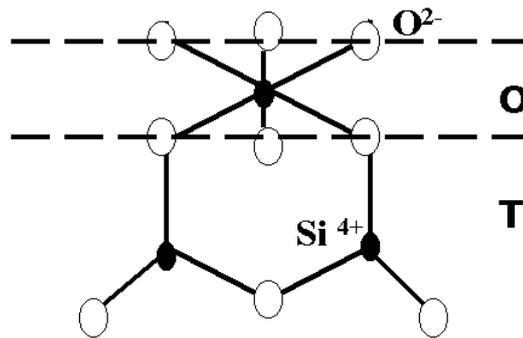
Como ya se ha dicho anteriormente, las unidades estructurales de las arcillas son la unidad tetraédrica y la unidad octaédrica.

Las unidades tetraédricas (T) están compuestas por  $\text{Si}^{4+}$  (situado en el centro del tetraedro) y  $\text{O}^{2-}$  (situado en los vértices del tetraedro), y en menor cantidad  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  que pueden sustituir al  $\text{Si}^{4+}$ . Esta sustitución de  $\text{M}^{3+}$  por el  $\text{Si}^{4+}$  crea un déficit de carga eléctrica. Las unidades octaédricas (O) están compuestas, por un lado, por  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  (situado en el centro del tetraedro), y, por otro lado, por  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  o  $\text{F}^-$  (situado en los vértices del tetraedro) (véase la **Figura I.3.4.**).



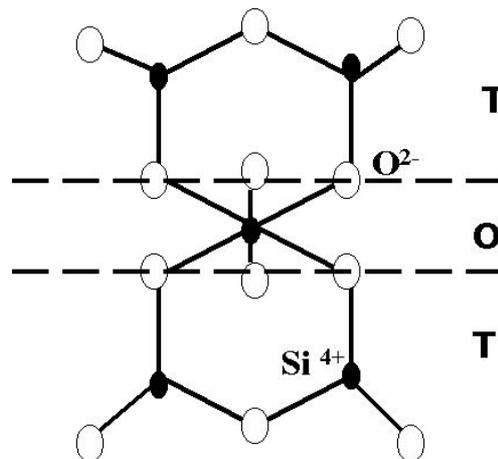
**Figura I.3.4.** Unidades estructurales de las arcillas: (a) Tetraédrica y (b) Octaédrica.

La disposición estructural más sencilla es la formada por una capa de tetraedros (T) y otra de octaedros (O), **1:1**, simbolizado como estrato **TO**, (véase la **Figura I.3.5.**). Por cada unidad tetraédrica hay una unidad octaédrica. Un ejemplo de mineral con estructura TO es la caolinita, con una carga eléctrica neta igual a cero.



**Figura I.3.5.** Disposición estructural TO, formada por una capa de tetraedros (T) y otra de octaedros (O).

Otra disposición estructural es la formada por dos capas de tetraedros y una de octaedros, **2:1**, también conocido como **TOT**, (véase la **Figura I.3.6.**). Un ejemplo de este tipo de disposición estructural puede ser el talco, con una carga eléctrica neta igual a cero.



**Figura I.3.6.** Disposición estructural TOT, formada por una capa de octaedros (O) entre dos capas de tetraedros (T).

La multiplicidad de disposiciones estructurales con diferentes átomos en los minerales arcillosos se debe a las sustituciones del  $\text{Si}^{4+}$  por metales  $\text{M}^{3+}$ , tanto en las capas octaédricas como en las capas tetraédricas. El resultado de estas sustituciones son los déficits de carga eléctrica que hay que neutralizar con otros cationes. Algunos ejemplos pueden ser: la ollita, con un déficit de carga negativa de aproximadamente 0.9, neutralizada por iones  $\text{K}^+$  situados entre las capas de los tetraedros; o la mica con un déficit de 1.0, neutralizado por el catión  $\text{K}^+$ .

Los minerales arcillosos se pueden clasificar según su tipo de estructura en:

a) CAOLINES

Su fórmula molecular es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y su estructura es del tipo 1:1 (TO) constituida por la asociación de una capa octaédrica de  $\text{Al}^{3+}$  y una capa de tetraedros de silicio; los oxígenos ocupan los vértices comunes de los poliedros, y los vértices de los octaedros que no están unidos a los tetraedros de sílice están ocupados por oxhidrilos (véase la **Figura I.3.7.**).

b) MONTMORILLONITAS

Las montmorillonitas son minerales con disposición estructural 2:1. Si se ponen en contacto agua y/o alcoholes se hinchan para introducir el agua y/o alcoholes entre las capas TOT (véase la **Figura I.3.7.**). Las montmorillonitas se caracterizan por un alto contenido en magnesio, el cual puede sustituir al  $\text{Al}^{3+}$  en las posiciones octaédricas. Su fórmula molecular es  $[\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}(\text{Na}_{0,33})]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . El déficit de carga eléctrica se compensa con los cationes,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , o  $\text{Ca}^{2+}$ , situados entre las capas, formando los llamados "sandwiches" de los minerales de arcillas. El agua de solvatación entre capas hace que las fuerzas de unión entre esas capas sean más débiles, y además, implica un aumento de volumen de la partícula, tal como ocurre con la bentonita.

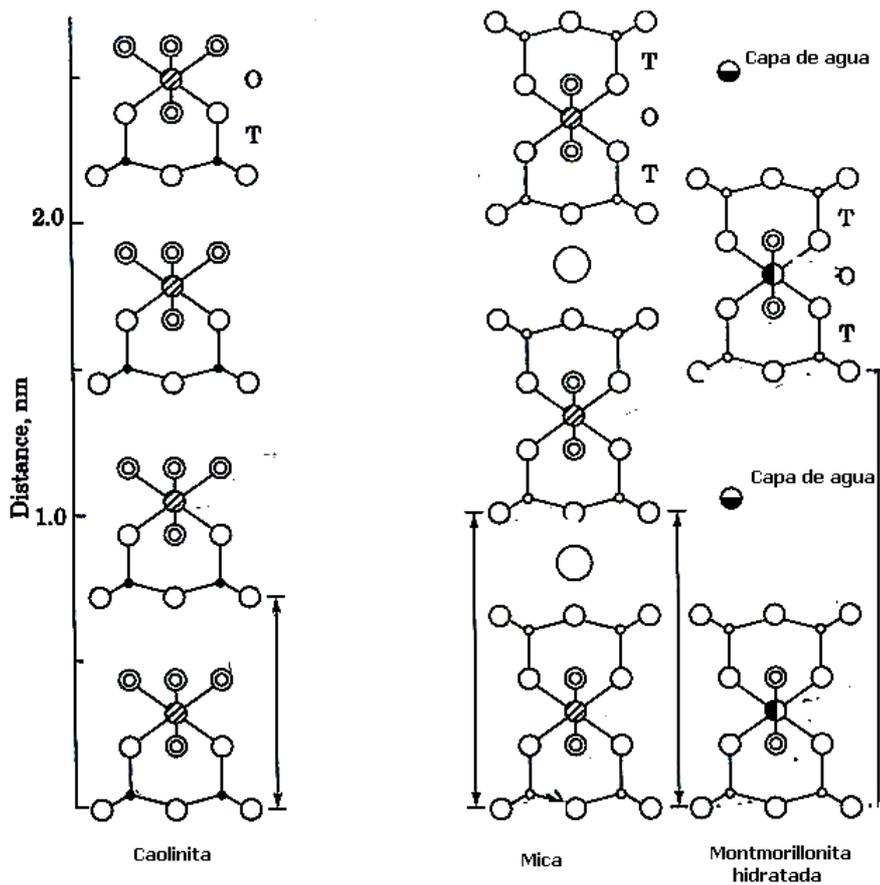
c) PYROPHYLLITA o TALCO

Las pyrophyllitas presentan una estructura similar a las montmorillonitas, pero con un déficit de carga eléctrica debida, por un lado, a la sustitución del  $\text{Mg}^{2+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  en las capas octaédricas, y por otro lado, a la sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  de las posiciones tetraédricas. Esta acumulación de cargas negativas es compensada por cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{H}_2\text{O}$ ) absorbidos entre las capas.

d) MICAS (ILLITAS)

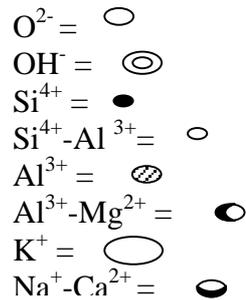
Las micas presentan la estructura 2:1, similar a las montmorillonitas, pero con un déficit de carga eléctrica originado por las sustituciones, en las posiciones tetraédricas, del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . En este caso, este exceso de carga negativa es compensado por cationes  $\text{K}^+$ .

La illita se diferencia del resto de las micas porque el catión situado entre las capas puede ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{H}^+$ , mientras que en las micas exclusivamente es el  $\text{K}^+$ . La fórmula molecular típica de las illitas es  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MO} \cdot 8\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , donde M representa  $\text{Al}^{3+}$ , y R representa  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  (véase la **Figura I.3.7.**).



**Figura I.3.7.** Figura de las disposiciones estructurales de la caolinita, la mica y la montmorillonita hidratada.

El significado de los símbolos de la figura I.3.7. es el siguiente:

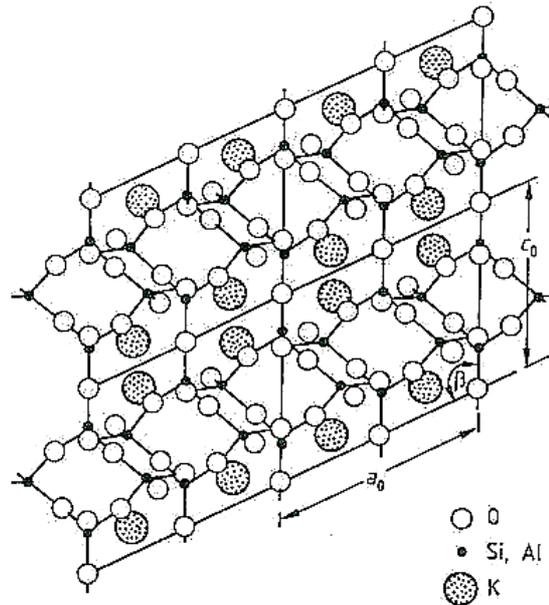


Tal como ya se ha dicho, existen otros minerales no plásticos presentes en las rocas arcillosas; los más frecuentes son: la sílice, normalmente en forma de cuarzo, los feldespatos, los carbonatos y los talcos. Estos minerales no plásticos actúan como “desengrasantes” o reductores de la plasticidad. En general, su superficie específica es menor que la de los minerales arcillosos plásticos y esto facilita el proceso de desfloculación de la arcilla. La existencia de estos minerales no plásticos proporciona un incremento de la permeabilidad a los gases en la pieza cerámica compactada y conformada antes del proceso de cocción, facilitando así su secado.

#### e) FELDESPATO

El feldespato es uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre (60-65%). Presenta una estructura de tetraedros tipo  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  unidos por los vértices, creando un esqueleto de composición  $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_8]^{x-}$ . Dentro de este esqueleto se situarán los metales alcalinos o alcalinotérreos que compensarán el déficit de carga eléctrica negativa de las unidades tetraédricas. La unidad básica de esta estructura está formada por 4 anillos  $[(\text{SiAl})_4\text{O}_{12}]$ , que contiene  $\text{AlSi}_3$  o  $\text{Al}_2\text{Si}_2$  en cada anillo. Los cationes  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ , ocupan las posiciones libres intersticiales del armazón, (véase la **Figura I.3.8.**).

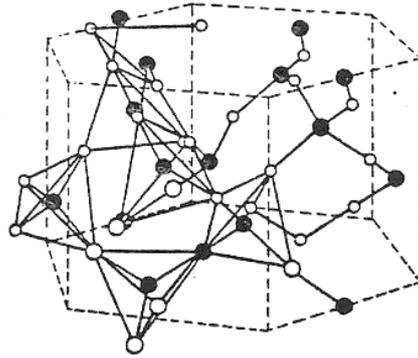
Los principales consumidores del feldespato son la industria cerámica y del vidrio. Su principal función es actuar como agente fundente.



**Figura I.3.8.** Estructura cristalina del feldespato ortoclasa.

f) SILICE ( $\text{SiO}_2$ )

Constituye más del 60% de la corteza terrestre y es un material omnipresente en la industria cerámica. Presenta la estructura tetraédrica elemental, donde el enlace Si-O es de tipo covalente. Los tetraedros comparten los vértices y se extienden a lo largo de las tres dimensiones del espacio. La forma cristalina más estable y abundante de la sílice, es el cuarzo (véase la **Figura I.3.9.**). Se utiliza mayoritariamente para disminuir la plasticidad de la mezcla de las materias primas en el proceso de fabricación del material cerámico y para aumentar la permeabilidad al vapor de la pieza compactada y conformada antes de ser cocida. Debido a su carácter refractario, también proporciona estabilidad durante el proceso de cocción. Sus propiedades piezoeléctricas, su elevada dureza, y, su durabilidad, hacen que el campo de aplicación de dichos minerales se haya ampliado notablemente.



**Figura I.3.9.** Esquema de la estructura del cuarzo.

g) DOLOMITA

La dolomita, es un carbonato formado por una mezcla equimolecular de carbonato de calcio y de carbonato de magnesio,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Los carbonatos son muy abundantes en las arcillas. Durante el proceso de cocción se descomponen (aproximadamente a unos  $900^\circ\text{C}$ ) para liberar  $\text{CO}_2$  y proporcionar porosidad. A temperaturas más elevadas actúan como fundentes enérgicos. Su utilidad en la industria cerámica está en la fabricación de monococción porosa (material cerámico poroso para baldosa de revestimiento).

h) OXIDO DE ALUMINIO

La alúmina u óxido de aluminio está formado por capas de unidades octaédricas, de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , con diferentes tipos de empaquetamiento: hexagonal o cúbico. El más utilizado en la industria cerámica es el corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con un empaquetamiento hexagonal. Su principal cualidad es la de proporcionar refractariedad y dureza al producto cerámico acabado.

i) TALCO

Es un ejemplo típico de estructura en capas neutras. Existen dos estructuras, la del talco, propiamente dicho, de fórmula  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , y la pyrophyllita, de fórmula molecular  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . En algunas ocasiones, se utiliza en la industria cerámica como agente fundente por su aportación de  $\text{MgO}$ , permitiendo obtener productos gresificados a temperaturas relativamente bajas.

#### **I.4. Suspensiones cerámicas.**

Como ya se ha dicho anteriormente, las suspensiones cerámicas intervienen decisivamente en algunos procesos de fabricación de productos cerámicos. Por tanto, conocer sus características fisicoquímicas es esencial para optimizar dichos procesos.

Una forma de homogeneizar los componentes de una formulación cerámica es dispersarlos en un medio líquido formando una "dispersión coloidal" (también conocido como sol). Dicho sistema está constituido por una fase dispersa (el sólido finamente dividido) y una fase continua (líquido). En los sistemas coloidales, las partículas de la fase dispersa son, en general, inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , siendo frecuente que su tamaño esté comprendido entre 0,2 y 0,005  $\mu\text{m}$  (*Schrohm L., 1995*).

Cuando se habla de estabilidad de un sistema coloidal desde el punto de vista científico se refiere al hecho de que el sistema es estable si sus partículas se mantienen individualizadas sin formar agregados dentro de la fase continua. Sin embargo, esta estabilidad no implica necesariamente que el sistema mantenga indefinidamente la fase dispersada. En general, cuando no se forman agregados y las partículas se mantienen individualizadas, éstas sedimentan y se produce la separación de las dos fases del sistema. Por otro lado, cuando las partículas están formando agregados huecos y poco densos, éstos se mantienen en suspensión y no se produce la separación de las fases a tiempos cortos, y, desde un punto de vista técnico, el sistema es invariable y estable. El caso más evidente es el de los geles (donde la fase dispersa está floculada dando macroagregados) que son más "estables" técnicamente que el mismo sistema con las partículas desfloculadas e individualizadas que sedimentan con el tiempo.

En general, los sistemas coloidales no son estables desde el punto de vista termodinámico ya que, con el tiempo, acaban separando la fase dispersa de la fase continua. En las suspensiones cerámicas, las partículas sólidas presentan una densidad más elevada que el propio medio, por lo que tenderán a sedimentar con el paso del tiempo. Sin embargo, la existencia del movimiento Browniano de las propias partículas previene que estas sedimenten a tiempos relativamente cortos, en este caso la suspensión es "estable". Para poder

comprender la estabilidad de una suspensión cerámica se ha de considerar las interacciones existentes entre partículas.

Las interacciones entre las partículas que componen los sistemas coloidales son diversas: de Van der Waals, electrostáticas, estéricas e hidrodinámicas, etc. Las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas son muy sensibles a ese conjunto de interacciones. La presencia de agentes químicos que pueden modificar las interacciones entre partículas, también conocidos como agentes desfloculantes o floculantes, pueden influir de forma decisiva en las propiedades de dichos sistemas.

Una característica importante de una suspensión cerámica es la distribución de tamaños de partícula de la fase dispersa. El trabajo necesario para producir la interfase de las partículas dispersadas,  $dW$ , es igual a la tensión interfacial de las partículas,  $\gamma$ , por su área interfacial.

$$dW = \gamma \cdot dS \quad (1.4-1)$$

Si  $\gamma$  decrece, el trabajo disminuye, por lo que la dispersión será termodinámicamente más estable. Una vez producida la dispersión, las partículas se pueden juntar y agregar entre sí, dependiendo de las interacciones entre ellas, para minimizar la energía del sistema.

Las suspensiones coloidales se pueden clasificar, según la naturaleza de sus dos fases, en suspensiones liofílicas y suspensiones liofóbicas. Las suspensiones liofílicas se forman espontáneamente al poner en contacto las dos fases, ya que el estado de dispersión coloidal es termodinámicamente más estable que el de las fases solas y separadas. Las suspensiones liofóbicas, no se producirán espontáneamente, ya que termodinámicamente son inestables. Estas últimas suspensiones coloidales precisan de una energía adicional para su formación, como por ejemplo la agitación mecánica. La suspensión resultante es metaestable. Si el medio de la suspensión es acuoso, entonces se utilizan los términos hidrofílicas e hidrofóbicas en lugar de liofílicas y liofóbicas, respectivamente. En general, las suspensiones coloidales de minerales de arcilla son hidrofílicas.

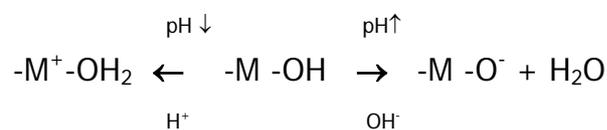
### **1.4.1. Fuerzas de interacción entre partículas arcillosas.**

a) CARGA ELECTRICA EN LA SUPERFICIE DE LAS PARTICULAS DE UNA SUSPENSION COLOIDAL.

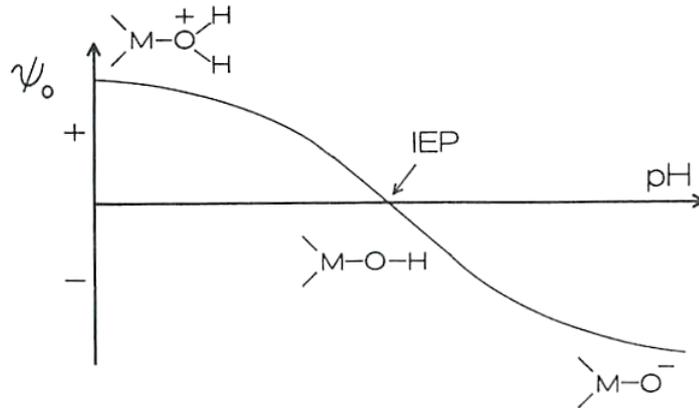
En general, las partículas arcillosas, en un medio continuo como el agua, presentan carga eléctrica superficial. Esta carga eléctrica superficial originará fuerzas de interacción entre las partículas. La presencia de esta carga eléctrica sobre la superficie de las partículas de una suspensión de minerales arcillosos se pone de manifiesto al aplicar un campo eléctrico y observar que las partículas se mueven hacia los electrodos, indicando la existencia de partículas cargadas positivamente (moviéndose hacia el cátodo), por ejemplo compuestos hidroxiferrosos, y partículas cargadas negativamente (moviéndose hacia el ánodo), como las de cuarzo. Algunos de los mecanismos más probables que pueden explicar el origen las cargas eléctricas son:

### 1. Fracturas de enlaces.

Las partículas arcillosas están estructuradas en forma de laminas, y presentan dos zonas de comportamiento y cristalografía diferentes: las caras y los bordes. Las caras planas, o bases, corresponden a capas de cristalografía tetraédrica u octaédrica cargadas, normalmente, negativamente. Esta carga apenas se modifica al variar las propiedades del líquido que rodea las partículas. Los bordes, o lados, corresponden a fracturas de enlaces primarios de estas capas. Estas fracturas originan insaturaciones eléctricas en los átomos situados en los bordes. Estos átomos tienden a adsorber otras especies cargadas de signo contrario (contraiones). Además, los bordes de los cristales arcillosos presentan un cierto carácter anfótero, modificándose el signo de la carga eléctrica en función del pH del medio. Las superficies sólidas en contacto con medios acuosos pueden presentar distinta carga eléctrica según su equilibrio químico con la solución envolvente:



Existe un determinado pH conocido como punto de carga cero (pzc), donde la carga eléctrica neta en la superficie de la partícula es cero. En estas condiciones no existen interacciones eléctricas entre las superficies de las partículas. Si se aumenta o disminuye el pH respecto de ese punto isoeléctrico, las partículas adquieren una carga eléctrica neta negativa o positiva, creándose un determinado potencial eléctrico superficial (véase la **Figura I.4.1**).



**Figura I.4.1.** Variación del potencial superficial de una partícula,  $\psi_0$ , con el pH del medio.

## 2. Adsorciones específicas.

La carga eléctrica de la superficie de las partículas coloidales también puede provenir de la adsorción específica de determinados iones presentes en el líquido. En general, se observa que las partículas coloidales dispersadas en medios acuosos presentan carga negativa, ya que la afinidad de dichas superficies es mayor hacia los aniones que a los cationes. Los cationes, al estar más hidratados que los aniones, tienen una mayor tendencia a permanecer en el seno de la solución. Mientras que, los aniones tienen menor hidratación, y por tanto, presentan una mayor densidad de carga en su superficie. Estos aniones tienden a adsorberse en sitios específicos del sólido, contribuyendo de esta forma a su carga eléctrica negativa (*Hesselink F., 1979*).

## 3. Sustituciones isomorfas.

Otra teoría para explicar la existencia de carga eléctrica superficial sobre la partícula arcillosa es sus imperfecciones mineralógicas. Los materiales arcillosos presentan importantes irregularidades en su composición química estructural con respecto a la fórmula ideal. Estas desviaciones son el resultado de sustituciones isomórficas originadas por las imperfecciones de la estructura del cristal de la partícula. Así, al reemplazar un átomo en una red cristalina por otro de otra valencia, la red cristalina presentará un exceso o defecto de carga

eléctrica. Estas sustituciones isomorfas en los planos basales de las partículas arcillosas hacen que presenten una carga eléctrica negativa. Estas cargas son equilibradas por iones de signo contrario (contraiones) que no pertenecen a la estructura cristalina.

#### **I.4.1.1. Fuerzas de interacción de Van der Waals entre partículas coloidales.**

Además de las interacciones originada por la carga eléctrica de la superficie de la partícula de arcilla, existen las fuerzas atractivas de Van der Waals, que actúan a distancias cortas entre partículas. Estas interacciones atractivas actúan simultáneamente con las interacciones repulsivas eléctricas. Si las fuerzas atractivas son superiores a las fuerzas repulsivas se formaran los aglomerados. Cuando estos aglomerados son suficientemente grandes y esponjosos, la viscosidad de la suspensión aumenta y las partículas no sedimentan.

Las partículas coloidales suspendidas en un medio fluido, presentan un movimiento debido a su energía térmica,  $kT$ , que hace que las partículas colisionen entre sí y con las paredes del recipiente, dando lugar al conocido movimiento Browniano. Si estos choques son muy energéticos las partículas pueden unirse (*Decking H., 1964; Hiemenz P., 1977*). La fuerza que permite que las partículas permanezcan unidas después de la colisión son las fuerzas de Van der Waals. Dichas fuerzas resultan de las interacciones entre dipolos eléctricos. Se distinguen tres tipos de interacciones entre dipolos (*Horn R., 1995*): interacciones de Keesom, interacción de Debye y fuerzas de London o de dispersión.

Si no existen dipolos permanentes, las únicas interacciones son las de London. En general, las tres interacciones entre dipolos se pueden considerar como una sola, ya que todas dependen de la distancia intermolecular,  $d$ , obteniéndose que el potencial de interacción global es inversamente proporcional a  $d^6$ :

$$V_L = -\frac{B}{d^6} \quad (1.4-2)$$

donde  $B$  es función de la polarización de las partículas (*Hunter R., 1993*). La fuerza de interacción se obtiene de la derivada respecto a la distancia intermolecular del potencial de interacción.

Basándose en la suposición de que la energía de interacción entre dos partículas, de radio  $a$  y separadas una distancia  $H_o$ , se puede calcular sumando las interacciones moleculares individuales de London de todas las moléculas (o átomos) que componen las partículas, resulta que, para distancias cortas entre partículas ( $H_o/(2 \cdot a) \ll 1$ ), esta energía de interacción vale (Hamaker C.H., 1937):

$$V_A = -\frac{A \cdot a}{12 \cdot H_o} \quad (1.4-3)$$

donde  $A$  es la constante de Hamaker, que depende de la polarización y de la densidad electrónica de la carga superficial. Esta constante de Hamaker se puede evaluar según la siguiente expresión:

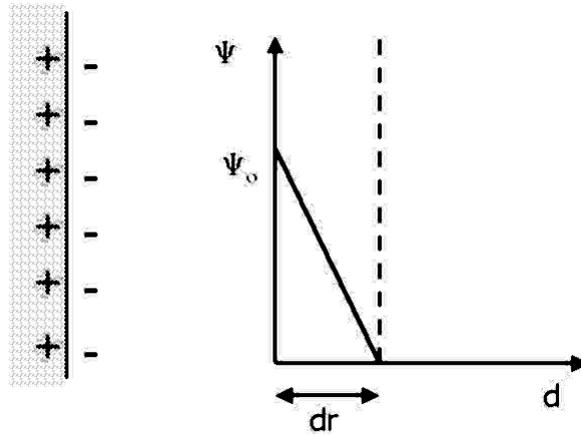
$$A = \left( \frac{\rho \cdot N_A \cdot \pi}{n} \right)^2 \cdot \beta \quad (1.4-4)$$

donde  $\beta$  es la contribución de los tres tipos de interacciones,  $\rho$  es la densidad de carga,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $n$  representa el número de partículas en  $1 \text{ cm}^3$  de volumen (Larson R., 1999).

#### **1.4.1.2. Fuerzas de interacción electrostáticas entre partículas coloidales.**

Tal como se ha explicado, cuando la superficie de las partículas de un sistema coloidal es ionógena, ésta se carga eléctricamente. La magnitud y el signo de estas cargas eléctricas dependen tanto de la naturaleza del líquido que rodea la superficie como de la naturaleza de la propia superficie. Estas cargas eléctricas superficiales se neutralizan con los iones de signo contrario o contraiones, presentes en el líquido, dando lugar a la denominada doble capa eléctrica. Las características físicas de la doble capa eléctrica tienen mucha importancia sobre la interacción entre partículas de un sistema coloidal.

La primera teoría acerca de la estructura de la doble capa eléctrica fue la de Helmholtz (Helmholtz H., 1879). Helmholtz consideró que en la interfase sólido-líquido, los contraiones formaban una monocapa fija, adsorbida por atracciones electrostáticas, sobre la superficie del sólido. Esta capa de contraiones contrarrestaba la carga superficial, alcanzándose el potencial cero a poca distancia de la superficie sólida (véase la **Figura 1.4.2.**).



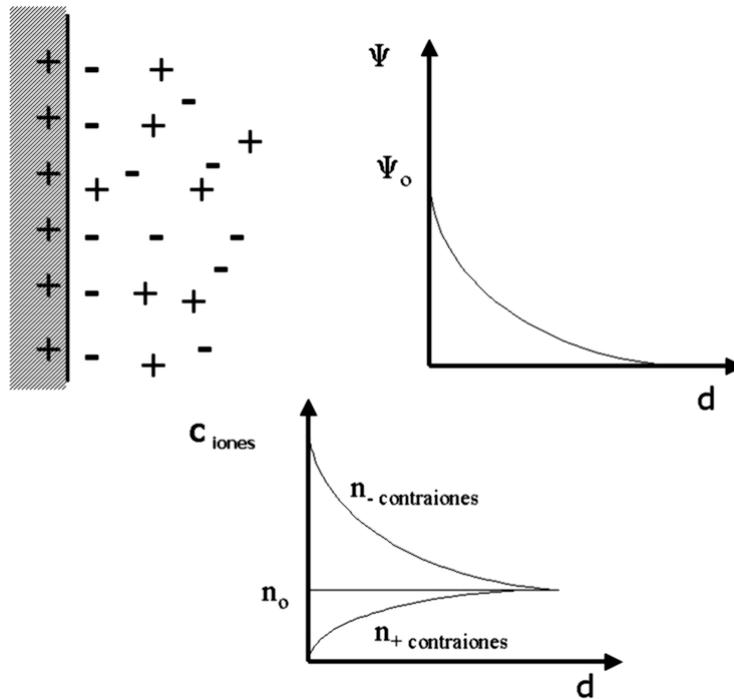
**Figura I.4.2.** Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido.

Esta distribución de las cargas eléctricas se puede asimilar a un condensador, con lo que la densidad de carga eléctrica superficial,  $\sigma_o$ , vale:

$$\sigma_o = \frac{\varepsilon}{4 \cdot \pi \cdot D} \cdot \psi_o \quad (1.4-5)$$

donde  $\psi_o$  es el potencial de la superficie,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica, y  $D$  el radio medio del ion. El potencial eléctrico disminuye linealmente con la distancia a la superficie sólida, desde un valor  $\psi_o$ , hasta el valor cero a poca distancia de la superficie sólida.

Posteriormente, Gouy y Chapman (*Gouy M., 1916*), introdujeron el efecto del movimiento térmico aleatorio de los contraiones, y, en consecuencia, los contraiones no permanecían fijos sobre la superficie de la partícula. El resultado sería la existencia de una capa difusa, en la que coexistirían los iones de igual signo (coiones) y de signo contrario (contraiones) a los de la carga superficial, con predominio de los contraiones para neutralizar la carga superficial. La capa difusa recibe el nombre de Gouy-Chapman, (véase la **Figura I.4.3**).



**Figura I.4.3.** Modelo de la capa difusa de Gouy-Chapman de la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido.

Según el modelo de la capa difusa de Gouy-Chapman, el potencial eléctrico disminuye exponencialmente con la distancia a la superficie cargada. Este valor del potencial eléctrico en función de la distancia a la superficie de la partícula se determina con la aproximación de Debye-Hückel (*Debye P. and Hückel E., 1924*):

$$\psi = \psi_o \cdot \exp(-k' \cdot x) \quad (1.4-6)$$

donde  $x$  es la distancia a la superficie. Esta aproximación de Debye-Hückel, es aplicable en el caso de potenciales pequeños. El parámetro  $k'$  depende de la fuerza iónica de la solución que rodea la superficie y se evalúa con la siguiente expresión;

$$k' = \left( \frac{1000 \cdot e^2 \cdot N_A}{\epsilon \cdot K \cdot T} \cdot \sum Z_i^2 \cdot M_i \right)^{1/2} \quad (1.4-7)$$

donde  $e$  es la carga eléctrica en e.u.s.,  $T$  es la temperatura absoluta,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $M_i$  es la concentración molar del electrolito  $i$ , y  $Z_i$  su valencia.

Al parámetro  $1/k'$  se le conoce como la longitud de Debye o espesor de la doble capa, y representa la distancia a la que  $\psi$  ha disminuido hasta una fracción  $1 / 2.718$  de su valor en la superficie.

La densidad de carga eléctrica superficial se evalúa como:

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{\psi_o}{k'^{-1}} \quad (1.4-8)$$

El resultado es idéntico al que se puede obtener en condensadores planos paralelos, en los cuales la separación entre placas es  $k'^{-1}$ , de ahí el nombre de la doble capa eléctrica.

Los valores obtenidos para  $\sigma$  según la teoría de Gouy-Chapman, son aproximados. La diferencia respecto de los experimentales se debe a que la teoría trata a los iones como puntos con carga eléctrica pero sin volumen. Esta simplificación sólo es aceptable en soluciones diluidas.

Diferentes estudios de adsorción de iones demuestran que las fuerzas de atracción entre los iones en disolución y una superficie cargada eléctricamente son muy grandes, y que disminuyen fuertemente con la distancia. Esto indica que los iones más próximos a la superficie formarán una monocapa, mientras que el resto de los iones no adsorbidos formará la capa difusa. Así, O. Stern (*Stern O., 1924*) en 1924 consideró la doble capa como dos partes separadas por un plano hipotético, el plano de Stern. La primera capa estaría constituida por iones fijos de signo contrario a la carga superficial del sólido (adsorción específica), y con un espesor  $\delta$ , igual al radio del ion adsorbido, considerando su hidratación si es el caso. Estos iones estarían pegados a la superficie por fuerzas electrostáticas y/o de Van der Waals, superando incluso la influencia de la agitación térmica. Es lo que se conoce como la capa de Stern. La segunda capa que se extendería hasta el interior de la solución sin tener un espesor fijo, sería la capa difusa de Gouy-Chapmann. El potencial eléctrico varía linealmente en la capa de Stern desde  $\psi_o$  al potencial en el plano de Stern,  $\psi_\delta$ . A partir de  $\psi_\delta$  el potencial disminuye de forma exponencial a lo largo de la capa difusa hasta cero, (véase la **Figura I.4.4**). El potencial en el plano de Stern,  $\psi_\delta$  se puede calcular a partir de la representación gráfica de Ln

$\text{tgh} [(Z.e. \psi) / (4KT)]$  v.s.  $k'^{-1}$ . Este ajuste lineal permite calcular el valor de  $\psi$  para  $\delta = 0$ .

$$\text{Ln tgh} \frac{z.e.\psi}{4.K.T} = \text{Ln tgh} \frac{z.e.\psi_{\delta}}{4.K.T} - k'^{-1} . t \quad (1.4-9)$$

También se puede obtener el valor de la densidad de carga eléctrica a partir de la expresión de Debye-Hückel:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4.\pi} \cdot \frac{\psi_o}{k'^{-1}} \quad (1.4-10)$$

y aplicado a la teoría de Stern se tiene:

$$\frac{\psi_o - \psi_{\delta}}{\delta} = \frac{4.\pi}{\varepsilon_{\delta}} \cdot \sigma_{\delta} \quad (1.4-11)$$

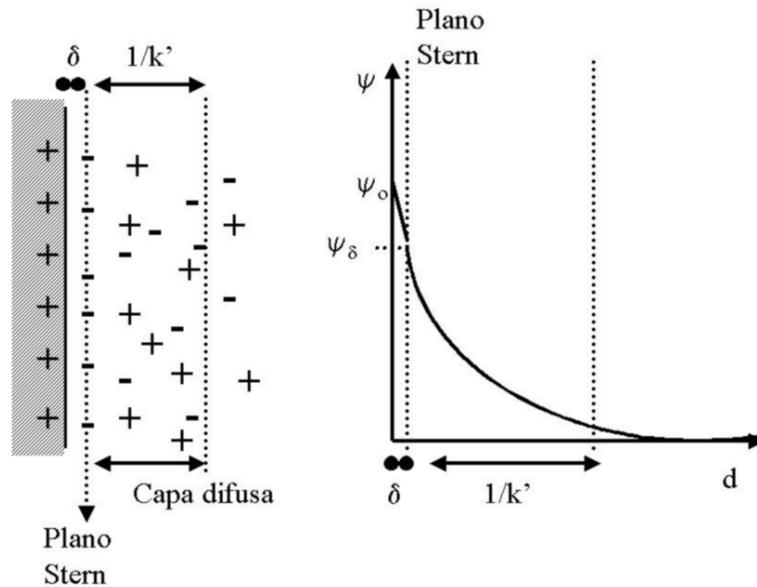
Por otro lado, según la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K.n_o}{1 + K.n_o} \quad (1.4-12)$$

donde  $\theta$  es la fracción de sitios ocupados, y  $n_o$  es el número total de iones en la solución. Combinando las expresiones anteriores se obtiene que la relación  $\sigma_{\delta} / \sigma_{\delta o}$  donde  $\sigma_{\delta o}$  representa la densidad de carga que tendría la superficie si estuviera saturada ( $\theta=1$ ) obteniéndose como resultado la siguiente ecuación:

$$\frac{\psi_o - \psi_{\delta}}{\delta} = \frac{4.\pi}{\varepsilon_{\delta}} \cdot \frac{\sigma_{\delta o} . K.n_o}{1 + K.n_o} \quad (1.4-13)$$

Esta ecuación muestra que el potencial aumenta en la capa de Stern con la concentración del ión adsorbido, y que se acercará a un valor constante cuando la superficie esté saturada.



**Figura I.4.4.** Modelo de Stern de la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido.

La teoría de Stern es difícil de aplicar cuantitativamente, puesto que muchos de los parámetros introducidos no pueden ser evaluados experimentalmente. Un problema importante es que la adsorción específica hace difícil predecir el valor de  $\psi_\delta$ . Éste puede ser descrito como un valor propio del límite de la doble capa, siendo este valor más bajo que el potencial en solución (*Hiemenz P., 1977*). Hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos los iones pierden las moléculas de solvatación y se adsorben específicamente sobre la superficie.

Graham (*Graham R.P. and Sullivan J.D., 1938*) propuso una nueva modificación en de la doble capa al dividir la capa de Stern o capa rígida en dos planos paralelos a la superficie, que denominó plano interior y plano exterior de Helmholtz. El plano exterior está a la distancia de los iones solvatados, donde empieza la doble capa difusa; y el plano interior está a la distancia de los iones adsorbidos sin solvatar. Según este modelo es posible hacer una subdivisión de la doble capa rígida: una primera capa debida a las fuerzas de adsorción, y una segunda capa debida a las fuerzas electrostáticas, (véase la **Figura I.4.5**).

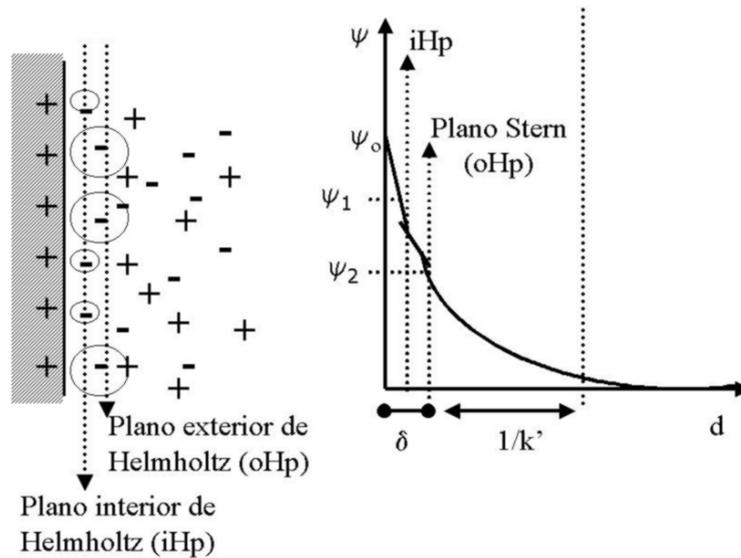


Figura I.4.5. Modelo de la doble capa de Graham.

a) INTERACCIONES ELECTROSTATICAS ENTRE DOS PARTICULAS COLOIDALES QUE SE APROXIMAN.

Cuando dos partículas iguales con idéntica carga eléctrica se aproximan, por la acción del propio movimiento Browniano, sus atmósferas difusas de contraiones empezarán a interactuar al solapar sus doble capas. Como resultado de todo ello se crearán fuerzas repulsivas (véase la **Figura I.4.6.**).

Para determinar las fuerzas repulsivas es necesario conocer la energía potencial de interacción entre las dos partículas. Esta determinación se facilita si se trata de potenciales de interacción relativamente bajos (*Overbeek Th. and Verwey E., 1948; Hiemenz P., 1977*). En estos casos la expresión correspondiente a la energía potencial de interacción viene dada por:

$$V_R = \frac{1}{2} \cdot \epsilon \cdot R \cdot \psi_o \cdot \exp(-k' \cdot S_o) \quad (1.4-14)$$

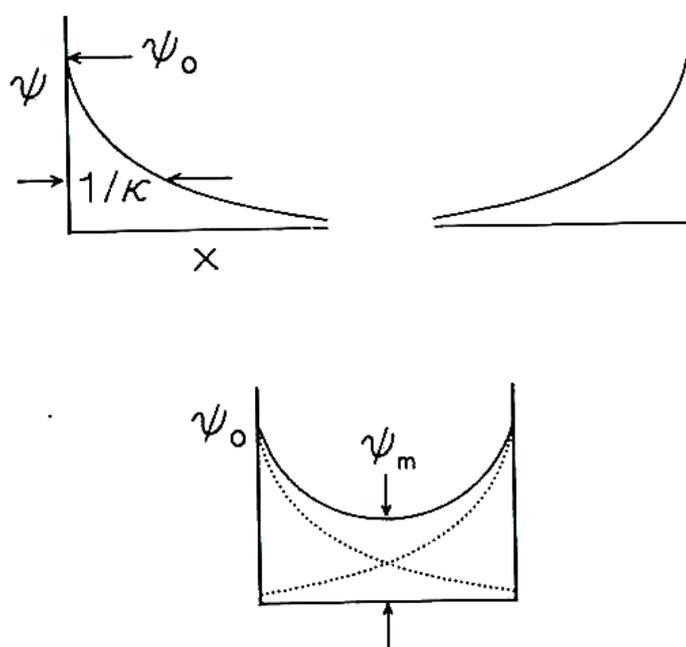
válida para partículas esféricas uniformes de radio relativamente grande en relación con el espesor de la doble capa eléctrica y potenciales pequeños. Donde **R** es el radio de las esferas, y **S<sub>o</sub>** es la distancia entre las superficies. El

resultado muestra que la fuerza de interacción aumenta con  $R$  y decrece exponencialmente con  $S_o$ .

Así, aplicándolo a partículas coloidales cargadas en una solución acuosa, se tendrá:

$$V_{RE} = \frac{\epsilon \cdot a^2 \cdot \psi_o^2}{x + 2 \cdot a} \cdot f \cdot \exp(-k' \cdot \epsilon) \quad (1.4-15)$$

donde  $a$  es el radio medio de la partícula,  $x$  es la distancia entre las superficies, y  $f$  es un factor que tiene en cuenta la distorsión de la doble capa eléctrica.



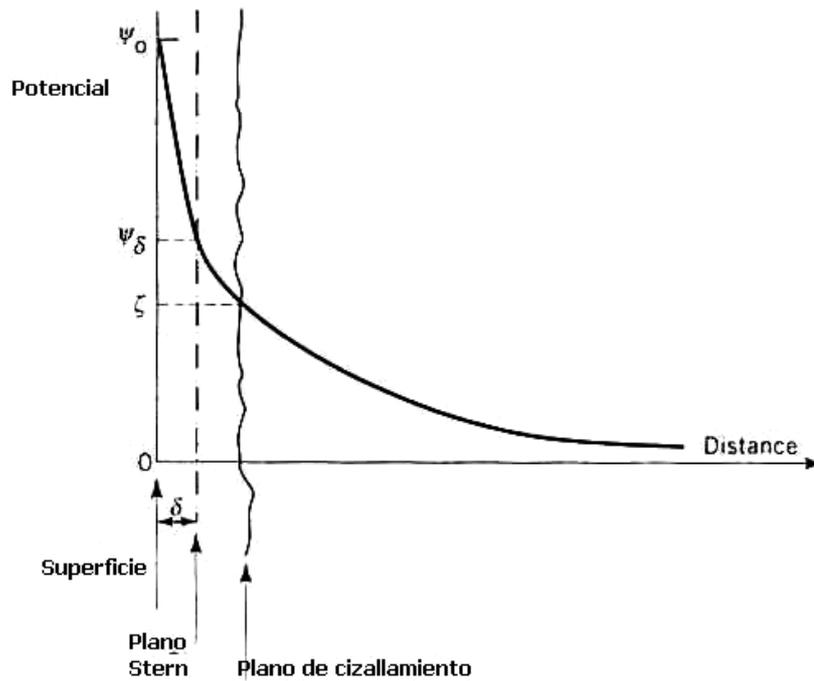
**Figura I.4.6.** En las figuras superiores se presentan los potenciales eléctricos superficiales de dos partículas idénticas separadas. En la figura de abajo se presenta el potencial eléctrico entre las partículas al aproximarse sus superficies.

#### **I.4.1.2.1. El potencial zeta, $\zeta$ .**

El movimiento relativo de las dos fases, sólida y líquida, que puede ser originado, por ejemplo, por una diferencia de potencial eléctrico externo, produce una fractura por cizalla en la doble capa eléctrica. Esta fractura de la doble capa eléctrica se debe a que la capa de fluido inmediatamente adyacente a una partícula se mueve con la misma velocidad que lo hace la superficie de la partícula (es inmóvil visto desde de la partícula), mientras que el fluido más alejado de esa superficie, pero dentro de la zona correspondiente a la doble capa eléctrica, se mueve a una velocidad más próxima a la del fluido (es móvil visto desde la partícula). No está claro cual es el valor de la distancia desde la superficie de la partícula hasta donde se produce el movimiento relativo del fluido móvil. La frontera que separa la zona móvil de la inmóvil se conoce como superficie o plano de corte. La localización exacta no se conoce, aunque, en base a la teoría de la adsorción iónica y a la existencia de la capa de Stern, este plano de corte se puede situar aproximadamente en la superficie de Stern. El potencial eléctrico en el plano de corte se conoce como potencial zeta  $\zeta$  (véase la **Figura I.4.7.**).

El potencial zeta o la fractura de la doble capa eléctrica da lugar a cuatro fenómenos electrocinéticos:

1. ELECTROFORESIS: consistente en el movimiento de las partículas cargadas (fase sólida) en el medio dispersante (fase líquida) por la acción de una campo eléctrico externo.
2. ELECTRO-OSMOSIS: consistente en el movimiento del medio fluido por la acción de un campo eléctrico externo, mientras las partículas dispersas (fase sólida) se mantienen fijas.
3. POTENCIAL DE SEDIMENTACION: consistente en el movimiento de las partículas, por la acción de un campo de fuerzas no eléctrico, mientras la fase fluida se mantiene fija.
4. POTENCIAL DE FLUJO: consistente en el movimiento de la fase fluida por la acción de un gradiente de presión mientras las partículas dispersas (fase sólida) se mantienen fijas.



**Figura I.4.7.** Localización del potencial zeta en la doble capa eléctrica.

Una carga eléctrica aislada en un campo eléctrico,  $E$ , experimenta una fuerza proporcional a su carga y al campo eléctrico:

$$F_{el} = q \cdot E \quad (1.4-16)$$

En el caso de un ión, éste experimenta una fuerza y de ahí una aceleración hacia el electrodo de carga opuesta. La velocidad final del ión viene determinada por la resistencia que ofrece el medio a su movimiento:

$$F_{vis} = f \cdot v \quad (1.4-17)$$

donde  $f$  es el factor de fricción. En el momento que las dos fuerzas, la debida al campo eléctrico y la de fricción con el medio, son iguales, la velocidad se mantiene constante:

$$v = \frac{q \cdot E}{f} \quad (1.4-18)$$

Utilizando la ecuación de Stokes para una esfera de radio  $R$  y sabiendo que la carga del ion es  $Z.e$ , se obtiene:

$$v = \frac{Z.e.E}{6\pi\eta R} \quad (1.4-19)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del fluido.

La movilidad  $\mu$  se define como la velocidad por unidad de campo eléctrico según la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1.4-20)$$

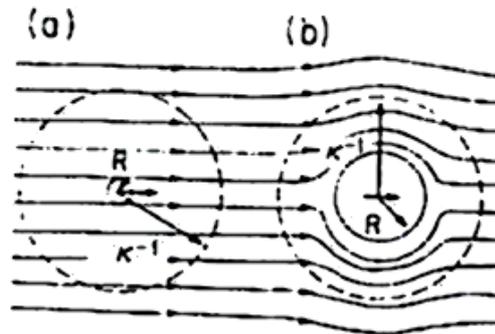
y substituyendo la expresión de la  $v$  de la ecuación de Stokes, se obtiene:

$$\mu = \frac{z.e}{6\pi\eta R} \quad (1.4-21)$$

A pesar de que la movilidad electroforética se puede determinar a partir de la ecuación 1.4-21, no es conveniente aplicar dicha ecuación a partículas coloidales de tamaño inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ , ya que esta expresión es válida para valores de diámetro comprendidos entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $1000 \mu\text{m}$ . En estos casos se tendrá que utilizar la ecuación de la difusividad ( $D = \frac{K.T}{f}$ ) para deducir el término de fricción:

$$\mu = \frac{z.e}{\frac{K.T}{D}} = \frac{z.e.D}{K.T} \quad (1.4-22)$$

Esta ecuación es válida tanto para partículas coloidales de diámetro pequeño como grande (véase **Figura I.4.8.**).



**Figura I.4.8.** Esquema de las líneas de flujo alrededor de partículas de diámetros pequeños (a) y de partículas de diámetros grandes (b). El diámetro externo de la doble capa eléctrica es el mismo para las dos partículas.

### **I.4.1.3. Teoría DLVO.**

Derjaguin y Landau (*Derjaguin B.V. and Landau L.D., 1941*), e independientemente, Verwey y Ovebeek (*Overbeek Th. and Verwey E., 1948*), desarrollaron una teoría para interpretar la estabilidad de coloides liofóbicos, conocida como la teoría de la DLVO. Esta teoría fue desarrollada en un intento de evaluar la rápida coagulación de los coloides a concentraciones elevadas. Sugirieron que las fuerzas entre partículas determinaban la estabilidad coloidal. Estas fuerzas se determinaron como la suma de las atracciones de Van der Waals y las repulsiones de la doble capa. Como resultado se obtuvo una función, para la energía potencial, suma de una exponencial positiva para la repulsión y una función negativa para la atracción. Las fuerzas repulsivas electrostáticas son función de la fuerza iónica y de la distancia de separación entre partículas, mientras que las fuerzas atractivas son función de la constante de Hamaker y de la distancia de separación, y no de la fuerza iónica del medio. La teoría DLVO integra la atracción de Van der Waals y la repulsión electrostática, pero no considera las interacciones estéricas. El potencial total de interacción será por tanto la suma del potencial debido a las repulsiones y el potencial debido a las atracciones (véase la **Figura I.4.9.**):

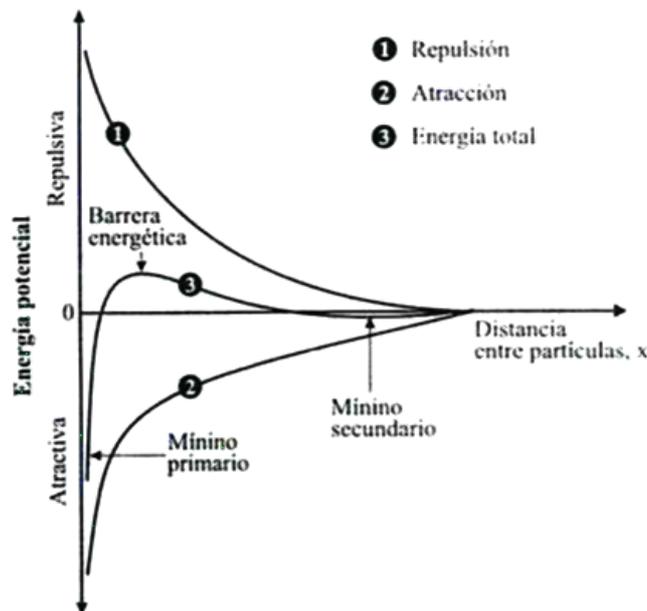
$$V_T = V_A + V_{RE} \quad (1.4-23)$$

Con lo que la expresión para la energía potencial neta es:

$$V = \frac{\epsilon \cdot a^2 \cdot \psi_o^2}{x + 2 \cdot a} \cdot f \cdot \exp(-k' \cdot \epsilon) - \frac{A}{12 \cdot \pi} \cdot x^{-2} \quad (1.4-24)$$

Las suspensiones podrán ser estables o bien inestables (suspensiones floculadas o coaguladas), dependiendo de la distancia entre partículas.

Se observa que a distancias cortas las fuerzas atractivas predominan sobre las repulsivas, mientras que a distancias intermedias sucede lo contrario. El resultado es el de una situación típica en la que existe una barrera energética que hay que superar para que las partículas puedan unirse al situarse en el mínimo de potencial. Si esta barrera no existe o la altura de la misma es poco importante comparada con la energía térmica de las partículas, entonces las partículas podrán aproximarse lo suficiente para que la fuerza neta de atracción las lleve al mínimo primario de energía potencial, produciéndose la coagulación. En este caso la agregación es irreversible y las partículas permanecen siempre unidas. Si esta barrera o máximo de potencial es apreciable comparada con la energía térmica de las partículas, se evita la coagulación y el sistema permanece estable. Existen situaciones en las que existe un segundo mínimo de energía potencial (mínimo secundario) a distancias mayores de la superficie de la partícula y que puede dar lugar a uniones de floculación entre partículas. En este caso los agregados son mucho más fáciles de deshacer que los creados en el mínimo primario. En general, la altura de las barreras de potencial, para acceder a los mínimos de potencial, determinará si un coloide será estable, floculará o coagulará (véase la **Figura I.4.9.**)

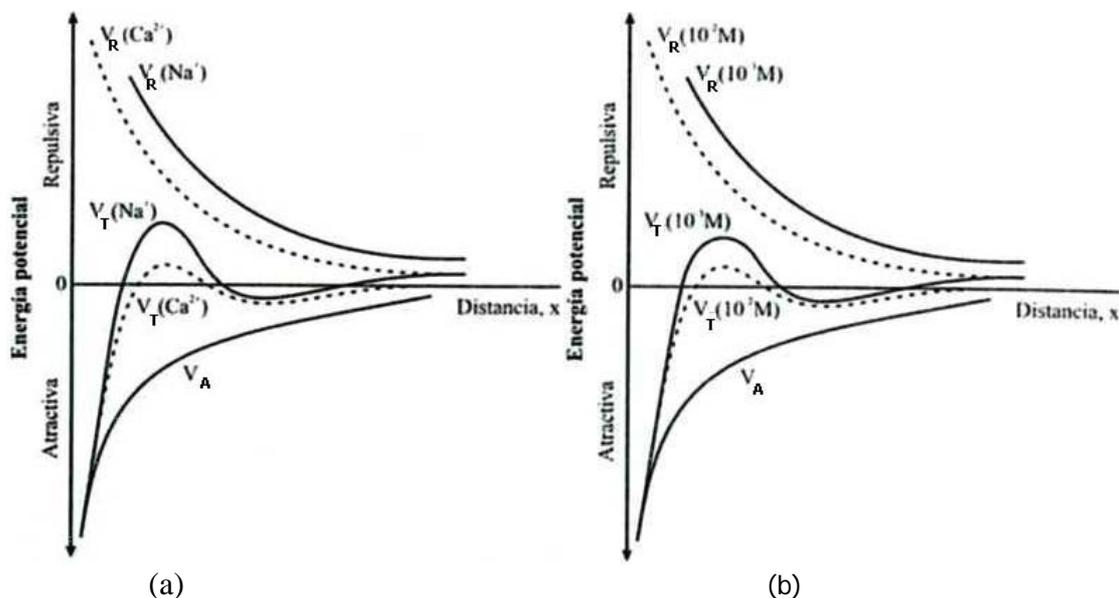


**Figura I.4.9.** Energía potencial de interacción entre partículas en función de la distancia que las separa según la teoría DLVO.

#### 1.4.1.4. Factores que afectan a las interacciones electrostáticas entre partículas coloidales.

La estabilidad de las suspensiones coloidales está relacionada con las interacciones electrostáticas entre partículas y las interacciones de Van der Waals. Tal como ya se ha explicado, estas interacciones son de naturaleza distinta y actúan simultáneamente de forma aditiva. Las primeras producen fuerzas repulsivas y están apantalladas por los contraiones por lo que dependerán de la fuerza iónica,  $I$ ; las segundas producen fuerzas atractivas y son insensibles a  $I$ . La fuerza iónica disminuye el espesor de la doble capa eléctrica y de ahí también las fuerzas repulsivas facilitando así la floculación y/o la coagulación (véase la **Figura I.4.10**). Las partículas arcillosas normalmente están suspendidas en un medio acuoso, que puede llevar sales disueltas (aguas duras y/o soluciones de electrolitos). En todos esos casos la fuerza iónica del medio afectará la estabilidad de las suspensiones.

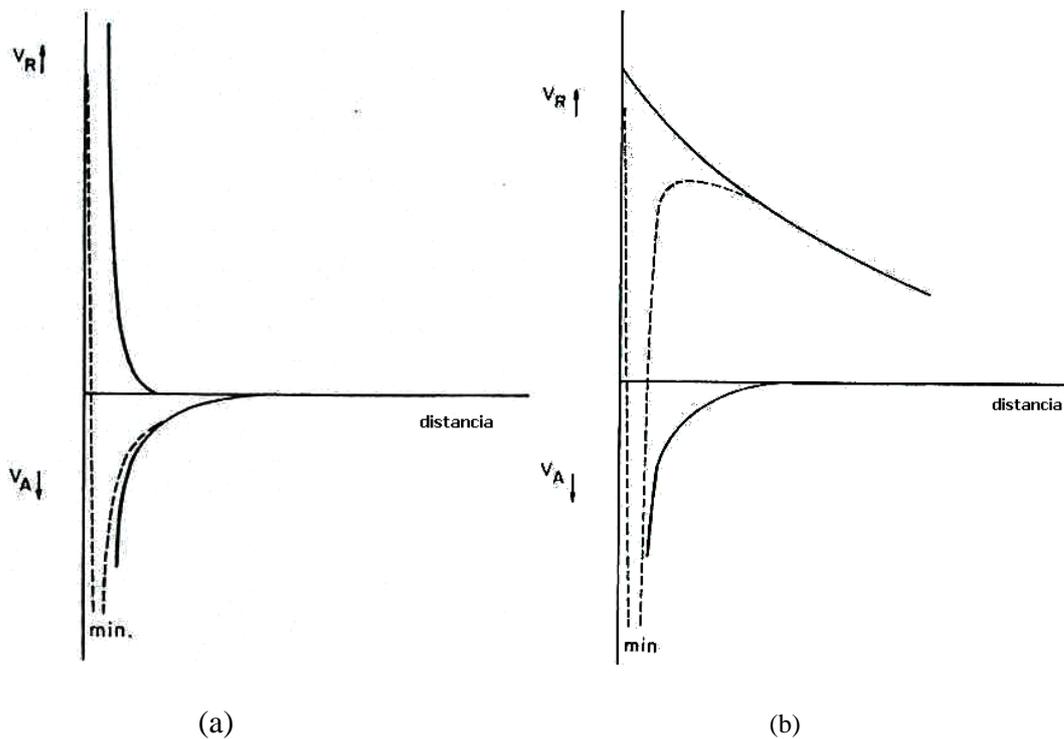
Tal como se ha visto anteriormente, el pH del medio también influirá sobre las interacciones electrostáticas, puesto que modifica la carga eléctrica de la superficie de las partículas en función del punto isoeléctrico (apartado I.4.1.).



**Figura I.4.10.** (a) Efecto de la concentración de los contraiones sobre la energía de interacción (línea discontinua  $10^{-2}$  M, línea continua  $10^{-3}$  M). (b) Efecto de la naturaleza de los contraiones sobre la energía de interacción (línea discontinua  $\text{Ca}^{2+}$ , línea continua  $\text{Na}^+$ ). Los subíndices R, A y T representan la energía potencial de repulsión, de atracción y el total o resultante de la suma de las dos, respectivamente.

Concentraciones elevadas de contraiones comportan un aumento de la fuerza iónica, y, por tanto, una disminución de las fuerzas de repulsión, con lo que se favorecerá la agregación y el aumento de la viscosidad (véase la **Figura I.4.11.b**). Es este caso se tendrá un proceso de coagulación rápida. A concentraciones bajas de contraiones el proceso de coagulación estará impedido por la acción de las fuerzas de repulsión, que en este caso actúan antes que las de atracción, y se tendrá una suspensión sin agregación (véase la **Figura I.4.11.a**).

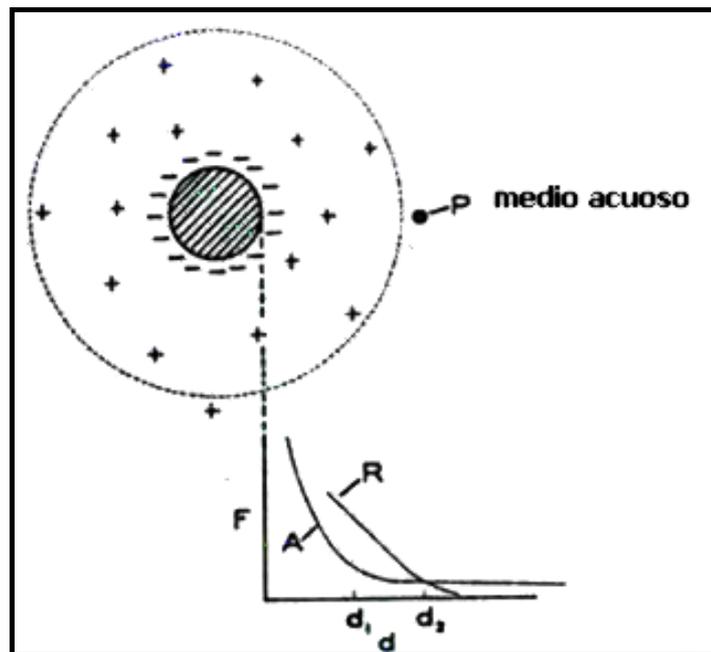
Los iones monovalentes proporcionan una carga máxima en la superficie de la partícula, o lo que es lo mismo, un espesor grande de la doble capa, por lo que favorecerán la desfloculación. Los divalentes disminuyen la carga de la partícula, disminuyen el espesor de la doble capa, mientras que en los trivalentes disminuirán en mayor proporción la carga de la partícula, por tanto, flocularán la suspensión.



**Figura I.4.11.** Representación de la energía de interacción en función de la distancia a la superficie de las partículas: (a) a concentraciones bajas de electrolito (b) a concentraciones elevadas.

a) EFECTO DE LA ADICION DE HIDROXIDOS (ELECTROLITOS) AL MEDIO DE LA SUSPENSION CERAMICA.

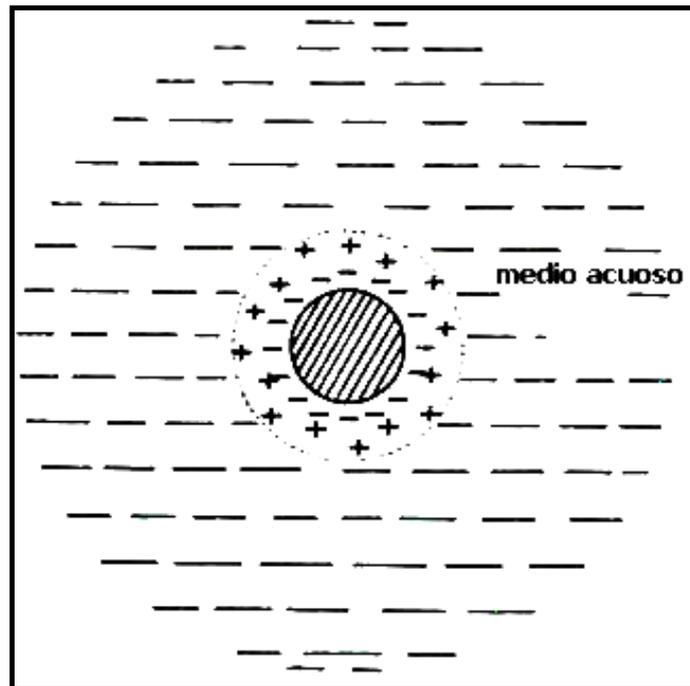
Cuando una partícula de arcilla está sumergida en un medio acuoso donde no existen electrolitos disueltos, ésta no presentará carga eléctrica neta en su superficie. De forma que su superficie cargada negativamente (representada por los signos negativos), está neutralizada por los contraiones  $H^+$  (representados por los signos positivos) (véase la **Figura I.4.12**). En este caso, el sistema es inestable debido a la poca hidratación de los iones hidrógeno. Éstos pueden aproximarse bastante entre sí ya que la distancia entre los iones es relativamente pequeña, disminuyendo así el espesor de la capa difusa y minimizando el efecto de la doble capa. El resultado es que las fuerzas de repulsión son muy débiles, por lo que las partículas tiendan a unirse formando agregados originados simplemente por el propio movimiento Browniano (*Hauser and Hinshon, 1939*).



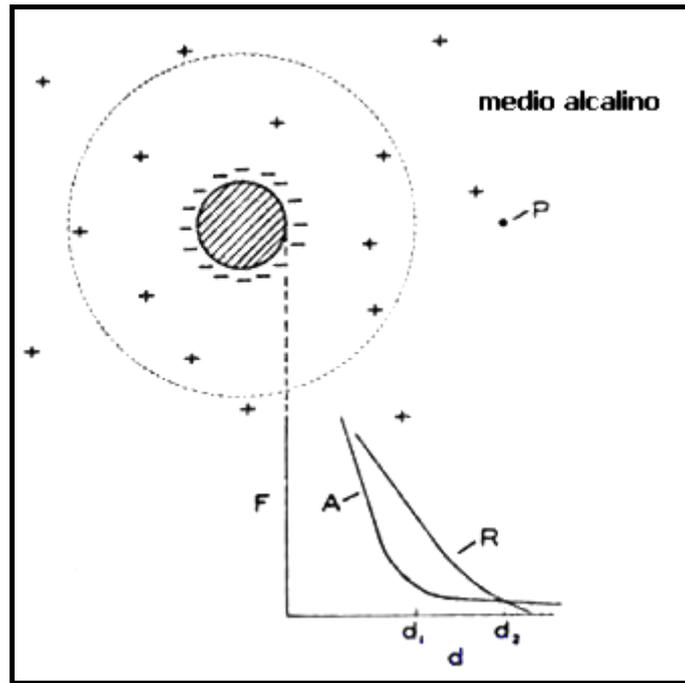
**Figura I.4.12.** Fuerzas eléctricas asociadas a una partícula de arcilla en un medio acuoso;  $d_1$  es el espesor de la doble capa ( $\delta$ );  $d_2$ , es la distancia desde la superficie de la partícula hasta el punto  $P$ , punto donde el efecto de la doble capa es nulo,  $R$  representa las fuerzas de repulsión y  $A$  son las fuerzas de atracción.

Todos los contraiones hidrógeno permanecerán en la envoltura acuosa, por lo que la partícula tiene carga cero, y el pH teórico ha de ser de 7 (véase la **Figura I.4.13.**).

Si al mismo sistema se le adicionan pequeñas cantidades de un electrolito, por ejemplo NaOH, se producirá un intercambio iónico en la capa difusa del  $H^+$  por el  $Na^+$ , y los protones intercambiados se unirán a los  $OH^-$  para dar agua. Debido a la mayor hidratación de los iones  $Na^+$ , el espesor de la capa difusa aumentará. Este incremento del espesor de la doble capa se refleja en la posición desplazada del punto **P** hacia fuera del límite de la propia superficie de la doble capa, así,  $d_2$  será mayor que la correspondiente distancia  $d_2$  del sistema en el que el medio acuoso no habían electrolitos (véase la **Figura I.4.14.**).

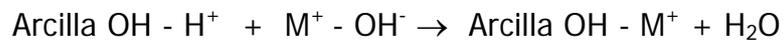


**Figura I.4.13.** Representación esquemática la adición de un electrolito al medio acuoso de una partícula arcillosa tipo OH-H.



**Figura I.4.14.** Fuerzas electrostáticas asociadas a una partícula arcillosa en medio alcalinos.

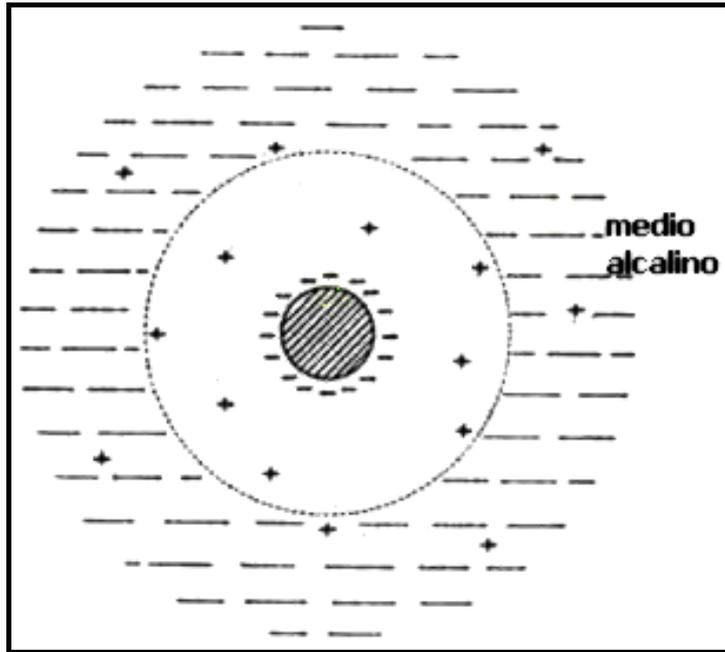
Este comportamiento es el mismo cuando se añaden otros hidróxidos (*Kondo S., 1925*):



donde  $\text{M}^+$  es cualquier catión del hidróxido.

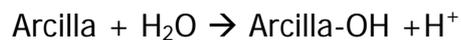
Si a la suspensión se le añade un exceso de hidróxido, tras completar la reacción de intercambio con  $\text{H}^+$ , el exceso de electrolito conllevará a un exceso de  $\text{OH}^-$  que no intervendrá en la reacción de intercambio iónico, transformando el medio acuoso en medio alcalino (véase la **Figura I.4.15.**).

Como resultado el sistema será alcalino, ya que existirá un exceso de  $\text{OH}^-$  en el medio; por lo que partículas cargadas negativamente tenderán a repelerse.



**Figura I.4.15.** Representación esquemática del efecto de la adición de un hidróxido (NaOH) en exceso al medio acuoso de una partícula arcillosa.

Así, una suspensión estará desfloculada cuando se le añada la cantidad de hidróxido necesaria para intercambiar los propios contraiones  $H^+$  que forman la doble capa de la partícula:



Debe tenerse en cuenta que un gran exceso de electrolito originará una gelificación de la suspensión. Este exceso de electrolito origina un aumento en la contracarga, es decir, una disminución en las fuerzas de repulsión y en el espesor de la doble capa de la partícula.

b) EFECTO DE LA ADICION DE POLIMEROS AL MEDIO DE LA SUSPENSION CERAMICA.

Otra forma de modificar la estabilidad de una suspensión cerámica es por la adición de un polímero. Este tiene un triple efecto, por un lado actúa sobre la fuerza de repulsión de la doble capa eléctrica como cualquier otro electrolito, por otro lado, modifica el pH, ya que en muchos casos se trata de sales de poliacidos orgánicos débiles, y por último, las cadenas poliméricas adsorbidas sobre las partículas evitan su interpenetración impidiendo así la acción de las

fuerzas atractivas de Van der Waals y favoreciendo la estabilización estérica de la suspensión. Por tanto, los polímeros pueden producir una estabilización electrostática y una estabilización estérica, o lo que es lo mismo, una estabilización electroestérica.

En el caso de que el polímero adicionado sea un polielectrolito, la configuración de su cadena dependerá de la fuerza iónica del medio. Así, un aumento de la fuerza iónica contribuye a un mejor apantallamiento de la carga eléctrica del polielectrolito, de forma que las interacciones entre las cargas del mismo disminuyen, favoreciendo las configuraciones replegadas o enrolladas de la cadena. Si la fuerza iónica no es elevada, el apantallamiento es inferior, por tanto las cargas del polielectrolito interaccionan entre ellas favoreciendo configuraciones estiradas de la cadena.

#### **I.4.1.5. Interacciones estéricas entre partículas coloidales.**

La repulsión estérica entre polímeros adsorbidos sobre la superficie de partículas es proporcional al espesor de la capa adsorbida de polímero y a su naturaleza química. Esta estabilización ocurre incluso a bajas concentraciones de polímero (*Gregory J., 1987*). Para que se originen estas interacciones es necesario que las cadenas de polímero estén suficientemente adsorbidas a la partícula bajo cualquier esfuerzo aplicado. La imagen de la adsorción sería la de cadenas adsorbidas por tramos sobre la partícula con lazos y colas dirigidos hacia el líquido, ocupando una distancia  $\delta$  desde la superficie (véase la **Figura I.4.16**).



**Figura I.4.16.** Detalle de la adsorción de la cadena de un polímero sobre la superficie de una partícula.

Si las cadenas de los polímeros tienen el mismo peso molecular hablamos de un sistema monodisperso. No obstante, de forma natural no todas las cadenas

tienen el mismo peso molecular con lo que el sistema siempre es polidisperso. Sin embargo, la polidispersidad entre distintos polímeros pueda ser muy distinta. El grado de polidispersidad del polímero actúa sobre la forma de adsorberse sobre las partículas.

a) ADSORCION DE POLÍMEROS.

La adsorción de polímero sobre la partícula coloidal puede ser positiva o negativa según que la concentración de segmentos poliméricos sobre la superficie de la partícula sea más alta o más baja que en el interior de la solución.

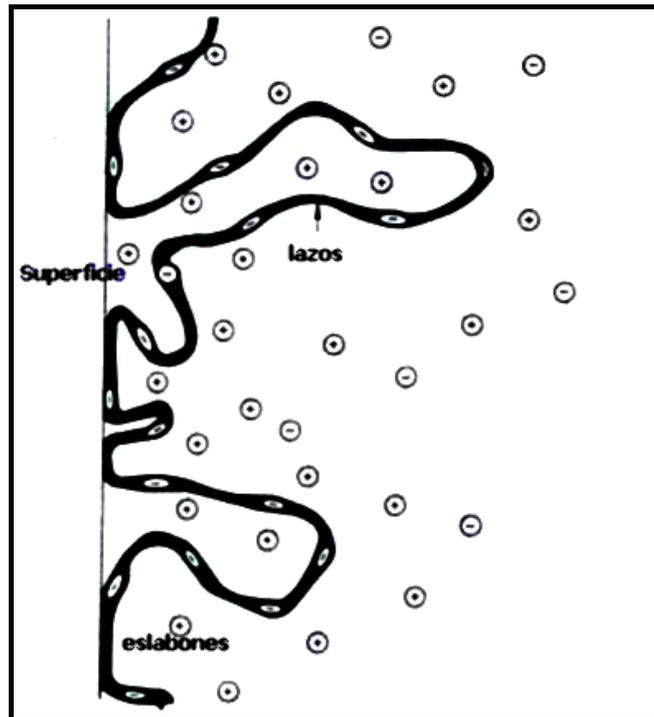
La adsorción puede ser positiva incluso a concentraciones de polielectrolito relativamente bajas. Cuando la concentración de polímero en la solución es relativamente alta, la concentración de polímero sobre la partícula puede llegar a la saturación, la zona pseudo-plateau, con lo que adiciones posteriores de polímero en la solución no se traducen en una mayor adsorción del mismo.

Esta saturación depende del peso molecular del polímero (*PM*). Cuando el polímero es de peso molecular bajo, la cantidad máxima adsorbida aumenta según aumenta el peso molecular; en cambio si el *PM* es alto, este valor máximo (correspondiente a la zona plateau) se hace independiente del tamaño de la cadena (*Hesselink F., 1997*).

- Teorías sobre la adsorción de polímeros.

Una de las primeras teorías sobre la adsorción de polímeros fue enunciada por Frisch y Stillinger (*Frisch H.L. and Stillinger F.H., 1962*). Estos autores estudiaron el efecto de las cargas eléctricas de un polielectrolito sobre la energía libre de adsorción en la interfase entre dos dieléctricos. Dedujeron que el único mecanismo que tiene lugar en la adsorción es la atracción electrostática entre el polión o adsorbato y la superficie del sólido o adsorbente de carga eléctrica opuesta.

Más tarde, Hesselink (*Hesselink F., 1971*) propuso el modelo de enclave/lazo. Según este modelo los polielectrolitos se adsorbían sobre la partícula según una secuencia en serie de enclaves y lazos (eslabones) (véase la **Figura I.4.17.**).



**Figura I.4.17.** Modelo de adsorción de una cadena polimérica aniónica sobre la superficie de una partícula de arcilla según el modelo de Hesselink (*Hesselink F., 1971*).

- Isotermas de adsorción.

El peso de adsorbato adsorbido por peso de adsorbente,  $w$ , depende de la temperatura, de la concentración de adsorbato en el fluido y de la energía de interacción adsorbato-adsorbente:

$$w=f(C,T, E)$$

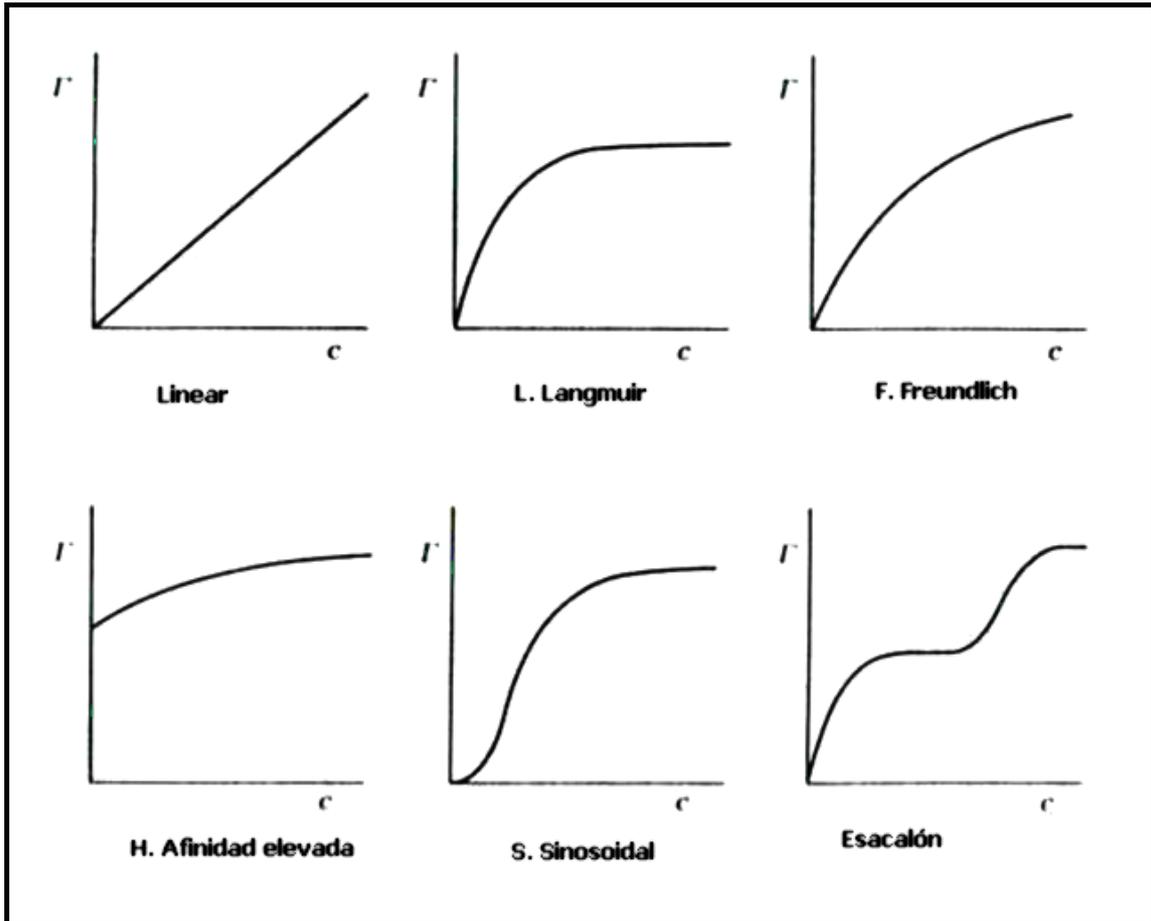
La expresión de la cantidad adsorbida,  $w$ , en función de la concentración de adsorbato, a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción.

Se distinguen dos tipos básicos de adsorción: la adsorción química y la adsorción física. La adsorción química tiene lugar en puntos específicos de la superficie del sólido y queda restringida como máximo a una monocapa. Por otro lado, la adsorción física no es tan específica y ocurre como una condensación del adsorbato sobre una superficie y, por tanto, no está restringida a una sola capa.

En la **Figura I.4.18.** se presentan los seis tipos básicos de isotermas. Estas isotermas son:

- La isoterma lineal, donde la cantidad adsorbida aumenta linealmente con la concentración, llamada también isoterma de Henry, típica para superficies homogéneas (*Giles C.H., 1974*).
- La isoterma tipo Langmuir (L), en la que se observa perfectamente la zona de saturación de la cantidad adsorbida en forma de plateau (*Langmuir I., 1918*).
- La isoterma tipo Freundlich (F) (*Freundlich H., 1935*) típica para superficies heterogéneas. Esta isoterma se caracteriza por una etapa inicial con un aumento lineal de la adsorción con la concentración seguida por una zona con un aumento de la adsorción mucho menor (pseudo-plateau).
- La isoterma de elevada afinidad, caracterizadas por una rápida velocidad inicial de adsorción seguida de la zona pseudo-plateau.
- La isoterma sinodal, típica para adsorciones en más de una capa (monocapa), como es el caso de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida.
- La isoterma tipo escalón, también característica para adsorciones en multicapas.

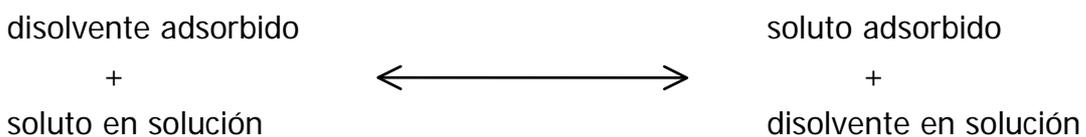
Naturalmente, una propiedad importante a la hora de analizar la adsorción es la superficie específica del adsorbente. Las partículas de los minerales de arcilla suelen tener superficies específicas de unos pocos metros cuadrados por gramo (1-5 m<sup>2</sup>/g) y, naturalmente, este número indica el grado de finura del material.



**Figura I.4.18.** Clasificación de las isothermas de adsorción.

Ecuación de Langmuir.

Una de las isothermas más útiles es la isoterma de Langmuir. Si se supone una solución diluida en la que ambos, disolvente (1) y soluto (2), son moléculas que pueden adsorberse y que ocupan idénticas áreas cuando son adsorbidos sobre la superficie del adsorbente, se puede considerar el siguiente equilibrio:



la constante de equilibrio,  $k'$ , cumplirá:

$$k' = \frac{a_2^s \cdot a_1^b}{a_1^s \cdot a_2^b} \quad (1.4-25)$$

donde  $a$  representa la actividad del disolvente y el soluto (1 y 2 respectivamente), los subíndices  $s$  y  $b$  indican valores en la superficie del adsorbente y en la solución respectivamente. La actividad en la superficie puede ser sustituida por la fracción molar en la superficie,  $x^s$ . De forma que la expresión que se obtiene es:

$$k' = \frac{x_2^s \cdot a_1^b}{x_1^s \cdot a_2^b} \quad (1.4-26)$$

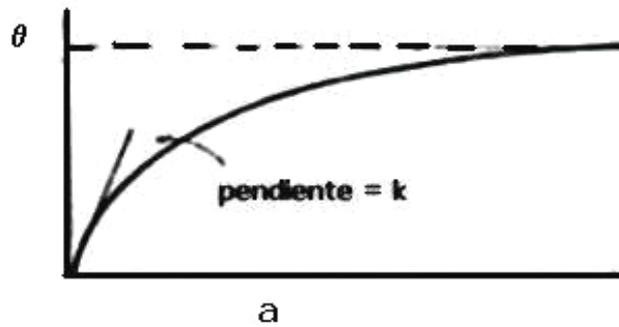
Considerando que toda la superficie del adsorbente es susceptible de adsorber tanto soluto (adsorbato) como disolvente:  $x_1^s + x_2^s = 1$ , y que se trata de una solución diluida, con lo que  $a_1^b$  es constante, y, además, definiendo una nueva constante  $k$  como la relación  $k'/a_1^b$ , se llega a la expresión:

$$x_2^s = \frac{k \cdot a_2^b}{k \cdot a_2^b + 1} \quad (1.4-27)$$

Siendo esta ecuación la expresión de la isoterma de Langmuir. Otra forma equivalente de expresar la misma ecuación es introduciendo las variables  $\theta_1 = x_1^s \cdot A$  y  $\theta_2 = x_2^s \cdot A$ , y considerando que tanto la molécula del soluto como la del disolvente cuando se adsorben ocupan la misma área,  $A$ , entonces  $\theta_1$  y  $\theta_2$  representan la fracción de superficie ocupada por el disolvente y el soluto respectivamente; de forma que la isoterma de Langmuir se puede expresar como:

$$\theta_2 = \frac{k \cdot a_2^b}{k \cdot a_2^b + 1} \quad (1.4-28)$$

expresión a la que se llega a partir de  $\theta_1 + \theta_2 = 1$ , y de que  $\theta_2/\theta_1$  es igual a  $x_2^s/x_1^s$ . En esta expresión se puede observar que la fracción de sitios ocupados por el soluto aumenta si la actividad del soluto aumenta. La parte inicial de las isotermas de adsorción de superficies homogéneas es la llamada isoterma de Henry (*Giles C.H., 1974*) (véase la **Figura I.4.19.**).



**Figura I.4.19.** Representación gráfica de una isoterma de adsorción,  $\theta$  representa la fracción de superficie ocupada tanto por el disolvente como por el soluto y  $a$  representa la actividad de las respectivas especies.

Existen situaciones dónde la isoterma de Langmuir no se ajusta a la realidad por algunas de las siguientes razones:

1. El proceso de adsorción implica diferentes tipos de interacciones soluto-disolvente, soluto-adsorbente y disolvente-adsorbente.
2. Las superficies no son homogéneas a nivel molecular.
3. Las monocapas no son ideales.
4. Las soluciones no son diluidas.

En el caso de la multiplicidad en los tipos de interacciones soluto-disolvente-adsorbente, es posible asumir que en el caso de las suspensiones cerámicas sólo existe la posibilidad de interacción entre soluto-adsorbente. Por otro lado, la capa adsorbida se puede considerar como ideal, por lo que limita la adsorción a una monocapa. Asumiendo estas aproximaciones es posible aplicar la ecuación de Langmuir para evaluar la cantidad adsorbida de polielectrolito sobre la superficie de una partícula cerámica.

En el caso de superficies heterogéneas la isoterma de Langmuir no proporciona buenos resultados. En cambio la isoterma de Freundlich sí que se ajusta a los datos experimentales. Esta isoterma deriva de la de Langmuir pero asumiendo una cierta distribución (no homogénea) para los diferentes tipos de sitios donde se produce la adsorción. La isoterma se expresa según la ecuación:

$$\theta = a \cdot C^{1/n} \quad (I.4-29)$$

donde  $a$  y  $n$  son constantes.

Otra limitación importante de la isoterma de Langmuir es considerar que la adsorción está limitada a una monocapa. En realidad, la adsorción física se extiende a multicapas de adsorbato sobre el adsorbente tal como se establece en la ecuación de la isoterma BET.

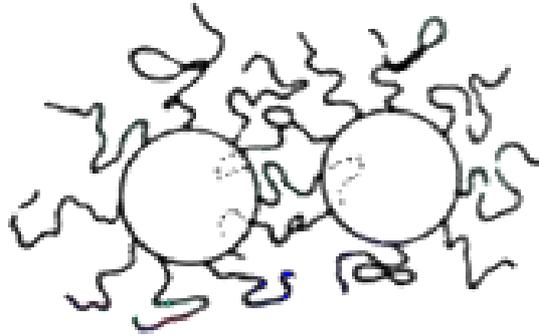
#### b) ESTABILIZACION ESTERICA.

Tal como se ha dicho en el apartado I.4.1.4., la adición de un polímero al medio de dispersión de una suspensión cerámica puede estabilizar estéricamente dicha suspensión. Para ello se requiere una buena adsorción del polímero sobre la superficie de la partícula arcillosa. Una buena adsorción se puede lograr incluso con atracciones débiles entre segmentos del polímero y la superficie de la partícula. De hecho si la fuerza de atracción es fuerte, puede ser poco beneficiosa, ya que si los segmentos poliméricos interaccionan fuertemente e irreversiblemente con la superficie que encuentran, limitan la flexibilidad de movimiento en sus cadenas, de forma que pueden impedir que el polímero restante se aproxime a la superficie de la partícula y se adsorba sobre ella. Como resultado el recubrimiento superficial puede ser relativamente pobre. En cambio en las adsorciones débiles existe una cierta movilidad de los polímeros sobre la superficie por lo que es posible una reorganización de los segmentos adsorbidos para poder facilitar una mayor adsorción hasta la formación de una capa densa.

Se conocen diferentes mecanismos de estabilización estérica:

##### - Estabilización entrópica.

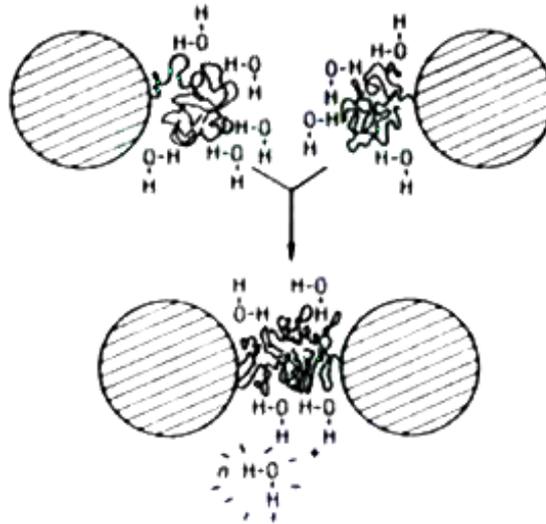
Cuando dos partículas se aproximan entre sí las cadenas de polímero adsorbidas tienden a solaparse. Este solapamiento restringe el número de configuraciones posibles de dichas cadenas (véase la **Figura I.4.20.**). Mackor (*Mackor E.L., 1951*) calculó la disminución de entropía de configuración cuando un polielectrolito pequeño y rígido adsorbido sobre una superficie plana por uno de sus extremos, y libre por el otro extremo, se le acercaba una segunda superficie plana (*Ribitsch V. et. al., 1988; Herrington T. et. al., 1992*). Estos cálculos, más tarde, fueron generalizados para partículas esféricas y para macromoléculas adsorbidas. Sin embargo, los resultados no pudieron explicar la coagulación de las dispersiones a temperaturas elevadas. Hubo que buscar la explicación en un segundo mecanismo de estabilización.



**Figura I.4.20.** Esquema de solapamiento entre las cadenas de polímero adsorbidas sobre la superficie de dos partículas que se aproximan entre sí.

- Estabilización osmótica.

Cuando dos partículas que tienen polímero adsorbido se acercan una a otra el disolvente se expulsa de la región de solapamiento macromolecular (véase la **Figura I.4.21.**). Como resultado, la concentración de polímero en la región de solapamiento aumenta y se originan en dicha región un aumento de la presión osmótica, creando una separación de las partículas, y evitando la floculación. Esta estabilización osmótica está fuertemente influenciada por la afinidad del disolvente con el polímero y por la temperatura (Teoría de Flory-Huggins) (Flory P.J., 1953). Se pueden distinguir dos tipos de disolventes: los buenos disolventes y los malos disolventes. En los buenos disolventes las cadenas de polímero están extendidas, mientras que en los malos disolventes estas cadenas están replegadas. En el primer caso, las cadenas de polímero se repelen entre sí evitándose y aumentando el volumen de exclusión, y por tanto la estabilización osmótica. Mientras que en los malos disolventes las cadenas de polímero se atraen, disminuyendo el volumen de exclusión y desestabilizando la suspensión.



**Figura I.4.21.** Esquema ilustrativo del desplazamiento del disolvente al interactuar las cadenas de polímero adsorbidas sobre las partículas que se aproximan entre sí.

#### **I.4.1.6. Fuerzas de interacción hidrodinámicas entre partículas coloidales.**

Cuando las superficies de las partículas están en contacto con el líquido, las fuerzas de interacción entre ellas están a menudo afectadas por la interacción del líquido con la superficie de las partículas. Esta superficie puede estar solvatada y cuando dos superficies solvatadas se acercan suficientemente, las capas de solvatación interactúan al solaparse. La energía total del sistema se modifica en función de la distancia de separación entre superficies solvatadas, dando origen a las denominadas fuerzas de hidratación que dependerán del tipo de superficie y del disolvente.

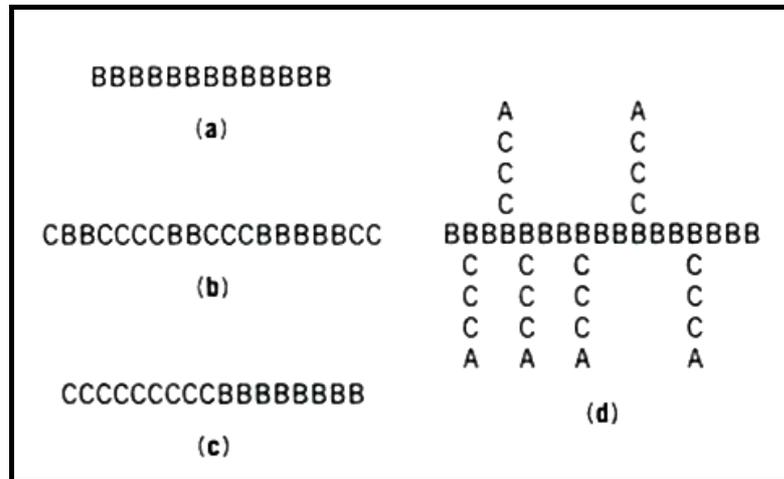
En el caso de que las partículas dispersadas en medios acuosos sean hidrofóbicas, aparecen fuerzas de interacción atractivas denominadas fuerzas hidrofóbicas. Este fenómeno se debe a que la energía interfacial del sistema disminuye con la disminución de la superficie total hidrofóbica cuando se agregan las partículas.

#### **I.4.2. Estabilización electrostérica.**

Los polielectrolitos se pueden utilizar como desfloculantes para controlar la estabilidad de las suspensiones cerámicas concentradas. Estos polielectrolitos

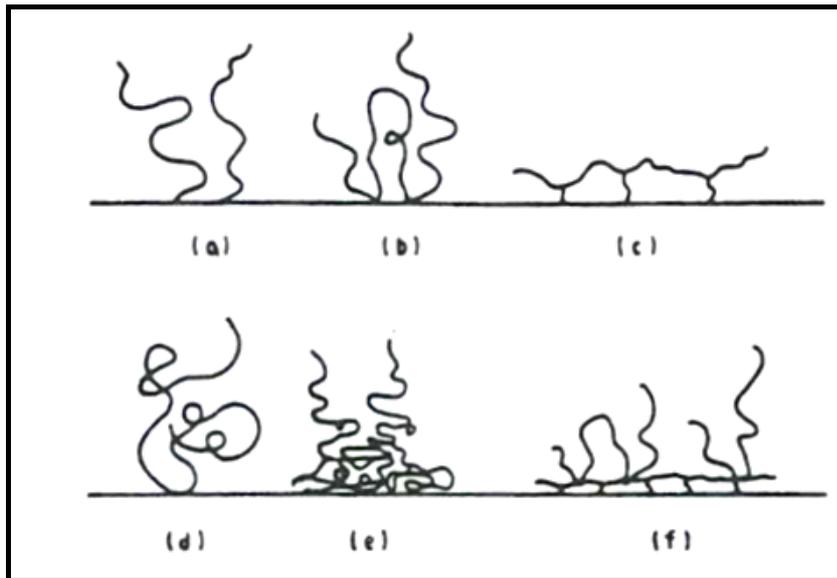
están formados por cadenas macromoleculares, en las cuales cada unidad monomérica lleva un grupo ionizable. La adsorción de estos poliones sobre las partículas de los minerales de las arcillosas proporcionará una carga eléctrica y por tanto una estabilización electrostática. Además, debido al carácter polimérico del adsorbato, también presentan una estabilización estérica. Por tanto, la estabilización de los polielectrolitos presenta un doble efecto, y se conoce como estabilización electroestérica.

Los polielectrolitos pueden tener estructuras moleculares muy diversas y se pueden distinguir dos tipos de polielectrolitos: los homopolielectrolitos y los copolielectrolitos (véase la **Figura I.4.22.**).



**Figura I.4.22.** Esquema de algunas estructuras moleculares de los polielectrolitos: (a) homopolímero, (b) copolímero al azar, (c) copolímero en bloque, y, (d) copolímero ramificado, donde A = unidad de anclaje a la partícula, B y C = unidades solubles.

Las moléculas anfipolares, los copolielectrolitos, tienen una parte hidrocarbonada hidrofóbica y una parte iónica o polar hidrofílica. Las partes hidrofóbicas de las moléculas o bien se unen entre sí evitando el contacto con el agua o se adhieren sobre la partícula llevando las partes hidrofílicas fuera de la partícula hacia el agua (véase la **Figura I.4.23.**).



**Figura I.4.23.** Esquema de algunas conformaciones de anclaje de los polielectrolitos sobre la superficie de las partículas minerales arcillosas: (a) anclaje simple, (b) anclaje por varios lazos de la cadena, (c) anclaje múltiple en una sola capa, (d) anclaje simple con cadenas terminales distribuidas de forma aleatoria, (e) anclaje con distribución no uniforme de las cadenas, y, (f) anclaje en multicapa.

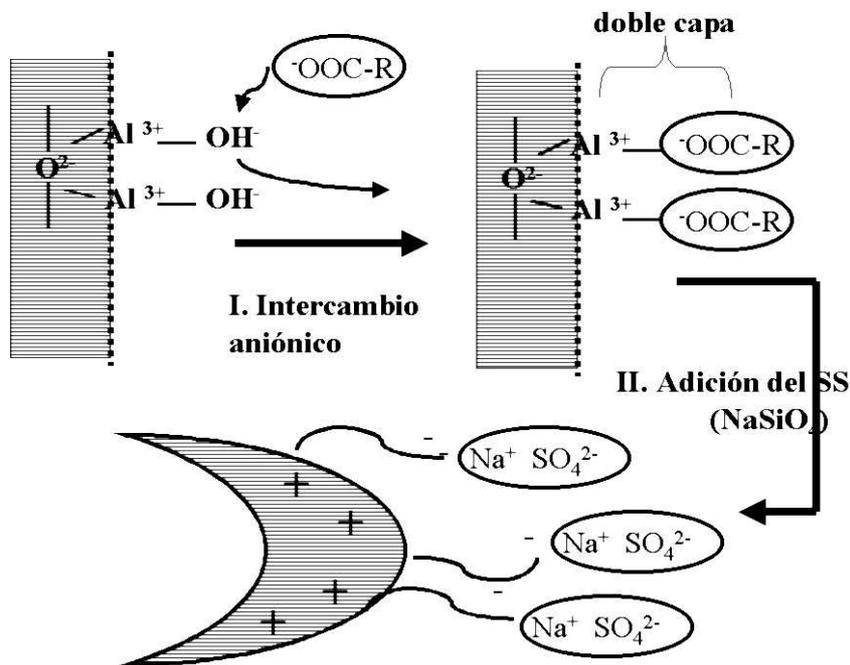
#### a) EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA ACTIVIDAD ESTABILIZADORA DE LOS POLIELECTROLITOS.

Tal como se ha explicado en el apartado I.4.1.4., la fuerza iónica puede modificar la estabilización de los sistemas coloidales a través de la modificación del espesor de la doble capa eléctrica. En el caso de sistemas coloidales estabilizados con polímeros no cargados el aumento de la fuerza iónica tiene un efecto negativo ya que el sistema tiende a flocular. Sin embargo, en el caso de sistemas coloidales estabilizados con polielectrolitos el aumento de la fuerza iónica puede afectar positivamente en la estabilización.

#### a. Efecto de la adición de metasilicato sódico $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

La adición del metasilicato sódico al medio de dispersión del polielectrolito aniónico, crea una carga iónica positiva alrededor del polielectrolito cargado negativamente. Esta carga iónica disminuirá las repulsiones entre las moléculas del polielectrolitos adsorbido y, en consecuencia, favorecerá la adsorción de más moléculas sobre la misma superficie de la partícula. Es decir, aumentará el número de polielectrolitos adsorbidos sobre la superficie de la partícula arcillosa.

En el caso de una suspensión de arcilla a un pH alrededor de 7, las superficies de las partículas estarán cargadas positivamente en los lados y negativamente en las caras, experimentalmente, se ha observado que las uniones por intercambio aniónico tienen lugar en los lados. Al adicionar metasilicato sódico, **SS1**, éste facilitará la adsorción de más de un polielectrolito sobre la superficie (véase la **Figura I.4.24.**), por lo que el efecto final del **SS1** es acrecentar el efecto estérico del polielectrolito.



**Figura I.4.24.** Representación de la adsorción del ión poliacrilato y el efecto de la adición del silicato sódico. La adición de **SSI** favorece un mayor empaquetamiento de las moléculas de polímero sobre la partícula arcillosa.

#### Efecto de la adición del tripolifosfato, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

Si se adiciona al medio de dispersión el tripolifosfato sódico (**TPP**),  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , éste se adsorberá en los bordes de las partículas de los minerales de arcilla a través de la formación de un complejo en la superficie de la partícula de arcilla. De esta forma se neutralizarán las cargas positivas de los bordes de las partículas y las harán más electronegativas. Por lo que el tripolifosfato competirá con los polianiones por estos sitios activos de las partículas.

Actualmente los polianiones, tales como los poliacrilatos se están introduciendo en lugar del tripolifosfato como desfloculantes, ya que son capaces de desflocular arcillas muy plásticas (con gran superficie específica) en suspensiones con alto contenido en sólidos. Sin embargo, pequeñas cantidades de tripolifosfato después de la adición del poliacrilato pueden evitar las uniones de floculación, ya que si el polielectrolito presenta una cadena larga, ésta se puede unir a más de una partícula. El  $P_3O_{10}^{5+}$  se adsorberá en los bordes de las partículas no ocupados por el polianión de forma que ocupará el resto de las posibles zonas de adsorción de la partícula, eliminando los posibles puntos de anclaje para los segmentos libres de la cadena del mismo polianión.

### **I.5. La desfloculación y los desfloculantes.**

La desfloculación de las suspensiones de arcillas hace disminuir su viscosidad. Esto permite, a su vez, recuperar la viscosidad inicial aumentando el contenido de sólidos. Con ello se obtiene un beneficio económico en el proceso industrial debido a que se aumenta la productividad y se disminuye el coste de secado. Así, se considerarán desfloculantes aquellos aditivos que consiguen aumentar la fluidez de la suspensión. Por tanto, desflocular una dispersión coloidal consiste en aumentar las interacciones repulsivas entre las partículas para así disminuir las uniones atractivas y, de ahí, la viscosidad.

Las fuerzas atractivas de van der Waals no son, en principio, fácilmente modificables, pero las fuerzas de repulsión electrostáticas y las interacciones estéricas se pueden modificar mediante aditivos. Si estos aditivos modifican la carga eléctrica superficial en las partículas aumentando las fuerzas repulsivas, el resultado es la disminución de la tendencia a la floculación de la suspensión. Para modificar la carga eléctrica efectiva (o potencial zeta) de las partículas se puede modificar el pH del medio o introducir contraiones que modifiquen el espesor de la doble capa eléctrica.

Se puede decir que el pH del medio tendrá mucha influencia sobre el valor de la carga eléctrica superficial de las partículas, que los contraiones monovalentes proporcionan espesores de la doble capa eléctrica grandes que favorecen las interacciones repulsivas, y que los contraiones polivalentes proporcionan espesores de la doble capa eléctrica pequeños que favorecen las interacciones atractivas.

En general, los contraiones polivalentes, que actúan como floculantes, se adsorben sobre las partículas con mayor intensidad que los contraiones monovalentes, que actúan como desfloculantes. El efecto de la presencia de contraiones floculantes se puede minimizar, en algunos casos, con la adición en exceso de contraiones desfloculantes para producir su desplazamiento por intercambio iónico. Sin embargo, en otros casos, la adición de contraiones desfloculantes en exceso no es conveniente y es mejor eliminar de la suspensión los contraiones floculantes por precipitación o por complejación. Otro procedimiento es introducir iones de signo contrario a los contraiones. Éstos pueden adsorberse sobre las partículas, incrementando su carga eléctrica. En general, para el caso de partículas de minerales de arcilla, las partículas globalmente están cargadas negativamente y, por tanto, los contraiones son cationes. Se ha visto que, para la mayor parte de los aniones, el efecto de adsorción está muy limitado y sólo se cumple para algunos aniones de elevada carga eléctrica.

Finalmente, debe indicarse que existe la posibilidad de la adsorción de compuestos de elevado volumen molecular sobre la superficie de las partículas, que estabilizan la suspensión debido a la repulsión estérica que originan. Habitualmente, estos compuestos tienen carácter iónico (polielectrolitos), por lo que también modifican la carga eléctrica superficial de la partícula y, como consecuencia, pueden aumentar la repulsión electrostática. El comportamiento de estos desfloculantes de naturaleza polimérica es diferente al encontrado para los electrolitos desfloculantes sencillos, ya que adiciones en exceso no suelen producir efectos de sobredesfloculación.

Los desfloculantes habitualmente utilizados en la industria cerámica son sales sódicas de polifosfatos y silicatos y polielectrolitos sódicos en los que tanto el catión como el anión contribuyen a aumentar la estabilidad coloidal de las partículas.

En la **Tabla I.5.1** se muestran los mecanismos de actuación de algunos de los desfloculantes más comunes. Normalmente, se utiliza una combinación de compuestos desfloculantes con el fin de cubrir simultáneamente diferentes mecanismos de desfloculación.

**Tabla I.5.1.** Mecanismos de actuación de los desfloculantes más habituales en la industria cerámica.

	Electrostático			Estérico
	Adición de cationes desfloculantes	Eliminación de cationes floculantes	Modificación de la carga superficial	
Silicato sódico	•	•	•	•
<b>Carbonato sódico</b>	•	•		
Polifosfatos	•	•	•	
<b>Poliacrilatos</b>	•	•	•	•
Ácidos húmicos			•	•

Uno de los desfloculantes más utilizados durante muchos años ha sido el carbonato de sodio. Esta sal actúa introduciendo iones desfloculantes ( $\text{Na}^+$ ) y eliminando los iones  $\text{Ca}^{2+}$  floculantes existentes en la suspensión, precipitándolos en forma de  $\text{CaCO}_3$ , lo que facilita su intercambio por  $\text{Na}^+$  en la superficie de la partícula. Se utiliza normalmente junto con el silicato sódico, potenciando considerablemente su efecto debido a que éste, además, modifica la carga superficial de la partícula.

El silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) es un desfloculante más energético que el  $\text{CaCO}_3$ . Además de introducir  $\text{Na}^+$ , precipita también los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , aumenta el pH del medio favoreciendo el aumento de carga negativa de las partículas, y forma un coloide protector que impide que las partículas se acerquen (efecto estérico). La presencia de concentraciones elevadas de ion calcio forma un gel de silicato de calcio que puede interferir en la desfloculación, reduciéndose su efectividad. Como consecuencia de ello, habitualmente es más efectiva cuando está en presencia de  $\text{CaCO}_3$ .

Existe una amplia variedad de relaciones molares,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  (desde 1:1,5 hasta 1:4). La relación entre el poder desfloculante y la relación molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  es poco clara. Algunos autores (*Manfredini T. et. al., 1987; Manfredini T. et. al., 1989*) apuntan que cuanto mayor es la proporción de  $\text{SiO}_2$  mayor es la capacidad desfloculante.

Los polifosfatos de sodio han entrado en las formulaciones de desfloculantes en la industria cerámica en el momento en que su precio ha bajado debido al incremento de su producción industrial para abastecer la industria de los detergentes. Su eficacia se debe a:

1. Su capacidad para complejar el calcio.
2. Su adsorción (química) sobre las partículas; provocando un aumento de la carga negativa e impidiendo la aproximación de las partículas por la repulsión electrostática.
3. El aumento del pH de la suspensión y, como consecuencia, también la carga superficial negativa de las partículas.

Al igual que ocurre con el carbonato sódico, los fosfatos potencian la acción del silicato sódico cuando se usan simultáneamente. Por otro lado, los polifosfatos se hidrolizan con el tiempo, rompiéndose en moléculas de menor tamaño. Este fenómeno se acelera con la temperatura. Este hecho obliga, en algunos casos, a preparar las disoluciones desfloculantes en el momento en que tienen que ser utilizadas.

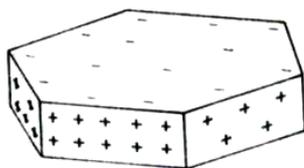
Otro tipo de sustancias desfloculantes, que cada día van introduciéndose más en las formulaciones de desfloculantes, son los polielectrolitos orgánicos del tipo poliacrilato. Son sales sódicas o amónicas del polímero formado con el ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CHOOH}$ ). Actúan aumentando el pH de la suspensión, introduciendo cationes monovalentes y aniones que al adsorberse producen el efecto estérico. Son muy estables con el tiempo y la temperatura, no afectándoles excesivamente la presencia de otros electrolitos. Sus propiedades desfloculantes dependen de su peso molecular.

### **I.5.1. Adsorción de los desfloculantes sobre la superficie de las partículas.**

Antes de analizar con más detalle los diferentes tipos de desfloculantes y su efecto en la estabilización de las suspensiones cerámicas, es conveniente conocer como se adsorben sobre la superficie de las partículas.

*Langmuir (Langmuir I., 1916)* demostró que existía una adsorción preferente de iones en áreas activas de la superficie de los cristales. Más tarde *Schofield (Schofield R.K., 1953)* demostró la existencia de áreas positivas y negativas en los cristales arcillosos; la presencia de estas áreas explicaba la "retención" de aniones y cationes en "cantidades equivalentes", a pesar de que el grado total

de "retención" dependía del tipo y cantidad de iones del sistema. *Gim (Grim R.E., 1953)* demostró que, en ciertos minerales, la sustitución de ciertos átomos del cristal por otros de valencia más baja causaba la formación de áreas cargadas eléctricamente. Por ejemplo, la sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$  en la capa octaédrica (capa gibsita o capa de óxido de aluminio), o la del  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraédrica (capa de sílice) podía producir una carga negativa en ciertas áreas del cristal. Las partículas podrán tener carga negativa sin necesidad de una adsorción aniónica, y serán capaces de atraer cationes, lo que explica su capacidad de intercambio iónico. Como resultado de todo esto, los minerales arcillosos presentan heterogeneidades; y dependiendo de la carga eléctrica superficial se puede distinguir dos zonas activas distintas: las bases o zonas planas y los lados o bordes. En la **Figura I.5.1.** se muestra que en la partícula de un mineral de arcilla la carga eléctrica en las superficies de las caras planas grandes es distinta de la de los bordes.



**Figura I.5.1.** Esquema de la distribución de carga eléctrica en una partícula arcillosa.

#### **a) ORIGEN DE LA CARGA ELÉCTRICA DESIGUAL ENTRE LAS CARAS PLANAS Y LOS BORDES EN LOS CRISTALES DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA.**

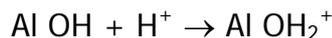
Uno de los mecanismos que puede dar lugar al origen de cargas eléctricas en las caras de los cristales es la fractura de enlaces. Según *Pauling (Pauling L., 1962)* los posibles enlaces débiles son: Al-O, Al-OH y Si-O. Dos tipos de fracturas pueden tener lugar en los planos hexagonales: i) una fractura a lo largo del plano de división entre tetraedros y octaedros, entre Si-O del tetraedro y la capa del  $\text{OH}^-$  de los octaedros ii) y otra fractura perpendicular a la primera (*Johson A. and Borton F., 1941*).

Las fracturas en el plano de división no causan roturas de enlaces de valencia, y, por tanto, como resultado no se producen valencias insaturadas y no podrán originarse sitios activos. Mientras que las fracturas en los bordes crean enlaces de valencia rotos que originan puntos activos (véase la **Figura I.5.2.**).

Otro de los mecanismos que puede dar lugar al origen de cargas eléctricas en las caras de los cristales es la sustitución isomórfica del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en las capas tetraédricas, y el  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en las capas octaédricas. Proporcionando así un volumen de carga eléctrica negativa en las caras planas o bases.

Por otro lado, también se ha visto un segundo tipo de carga eléctrica variable en los bordes, generada por la liberación o la captura de protones. Si la superficie de los bordes presenta un comportamiento similar al de los óxidos, cualquier hidratación de su superficie conduce a la formación de los grupos superficiales hidroxilo.

Como consecuencia, la presencia de  $\text{H}^+$  ó  $\text{OH}^-$  determinará la carga eléctrica superficial. Así, a pH por debajo del punto isoelectrico, la carga eléctrica superficial es positiva



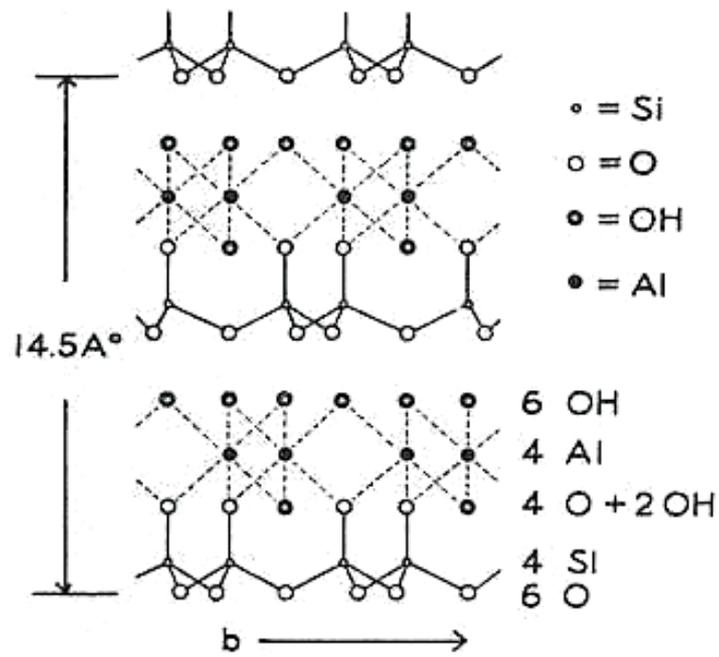
a pH igual al punto isoelectrico, la carga eléctrica superficial es cero, y a pH por debajo del punto isoelectrico la carga eléctrica superficial es negativa



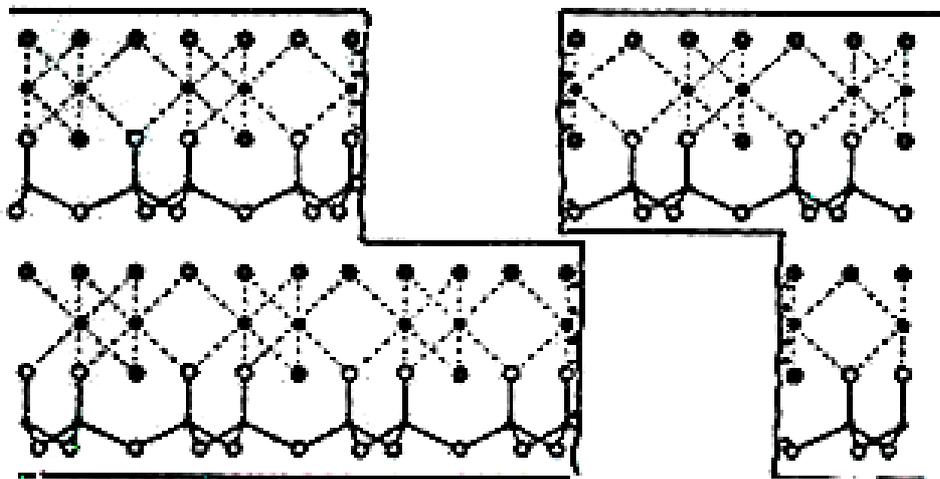
#### b) ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA EN LAS PARTICULAS ARCILLOSAS.

Tal como se explicó en el Apartado I.4.1.2., la doble capa eléctrica se establece sobre las superficies cargadas eléctricamente.

A pesar de que la carga electroforética neta de las partículas es siempre negativa, la existencia de una doble capa eléctrica positiva en los bordes no puede ser menospreciada. En los bordes, donde las capas octaédricas y tetraédricas están fracturadas, tendrán una carga eléctrica dependiente del pH del medio. La fractura de los octaedros proporciona superficie de naturaleza similar a la del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la fractura de los tetraedros superficie de naturaleza similar a la del  $\text{SiO}_2$ .



(a)

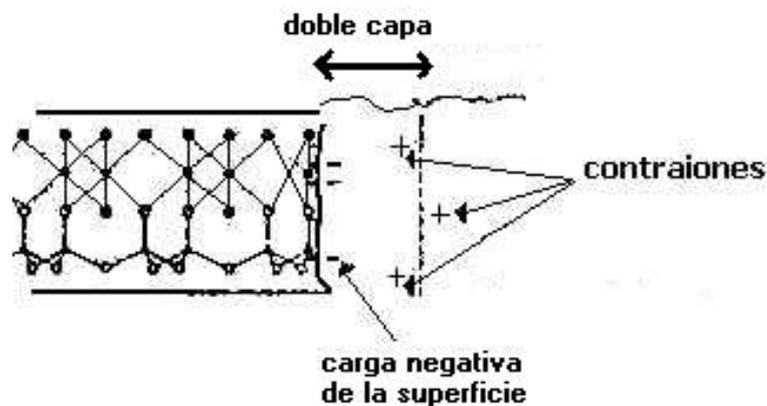


(b)

Figura I.5.2. (a) Estructura del cristal de la caolinita. (b) Rotura del cristal de la caolinita.

Se deduce que la estructura de la doble capa de las partículas arcillosas es compleja por el hecho de que existen distintas cristalografías superficiales, cada una proporcionando una doble capa eléctrica diferente. Posiblemente, bajo ciertas condiciones, estas dobles capas son de signos opuestos.

Los contraiones para las cargas eléctricas negativas de los bordes pueden ser los iones  $H^+$  y en posiciones más alejadas de la superficie estarían algunos coiones (véase la **Figura I.5.3.**). Para el caso de cargas eléctricas positivas en los bordes, los contraiones serían los iones  $OH^-$ .



**Figura I.5.3.** Representación de las posiciones de los iones adsorbidos en el borde de un fragmento de cristal de la caolinita.

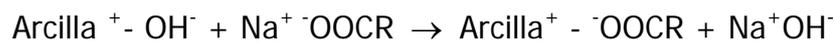
Tal como ya se ha dicho, en el proceso de adsorción en las superficies de las partículas de arcilla habrá que distinguir entre las caras planas y los bordes. Al mismo tiempo, se han encontrado diferentes zonas:

1. Zonas que, en ausencia de agua, actúan como aceptores de pares de electrones (ácidos de Lewis). Estas mismas zonas en presencia de agua se transforman en ácidos de Brönstedt.
2. Zonas con tendencia a suministrar protones (ácidos de Brönstedt). Estas zonas se encuentran en arcillas tratadas con ácidos y en arcillas con cationes en posiciones intercambiables. La fuerza ácida de estas zonas depende del tipo y posición del catión y del grado de hidratación del mineral.
3. Zonas oxidablesceptoras de electrones.

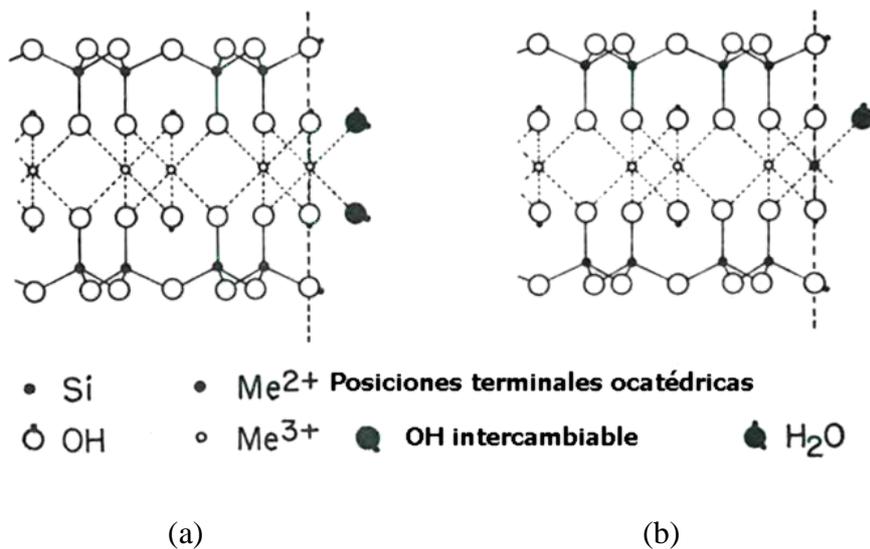
4. Zonas reducibles donadoras de electrones. Están asociadas a la presencia de iones férricos o ferrosos en posiciones octaédricas y pueden actuar tanto en las caras planas como en los bordes de las partículas.
5. Zonas con grupos hidroxilos superficiales. Ocurre solamente en los bordes y afecta tanto a los tetraedros como los octaedros.

Algunos de los mecanismos de adsorción son:

- a) Intercambio aniónico. Numerosos estudios muestran que los minerales arcillosos tienen la propiedad de intercambiar aniones y cationes (*Grim, 1953; Romo and Ray, 1955*), de forma que se produce un reemplazamiento de los aniones adsorbidos (presuntamente OH<sup>-</sup>) por polielectrolitos aniónicos (*Ruetrwein R.A. and Ward D.W., 1952*). Así, por este intercambio iónico, los OH<sup>-</sup> pasan a la solución:

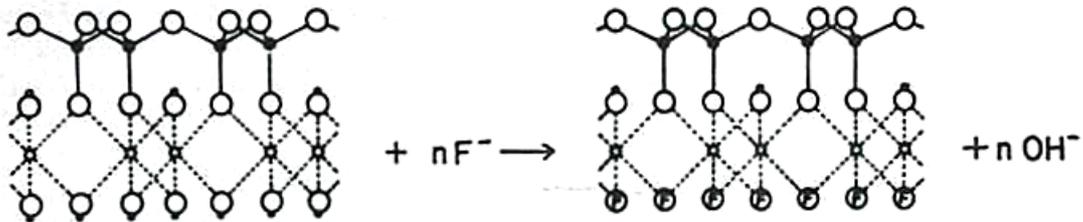


Si el mineral arcilloso contiene cationes libres como Ca<sup>2+</sup>, éstos dificultan el proceso. Por otro lado, de acuerdo con los estudios de *Frickie (Hoffmann U. et al., 1956)* en el caso de pH básicos (Arcilla<sup>-</sup>), los iones OH<sup>-</sup> de la superficie de los hidróxidos situados en los bordes también pueden ser intercambiados (véase la **Figura I.5.4.**).



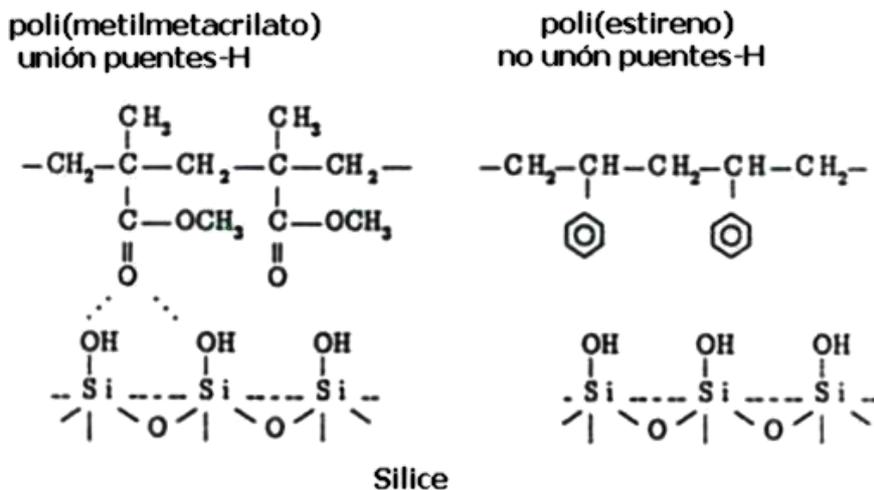
**Figura I.5.4.** Representación de las posiciones terminales de las capas octaédricas de la montmorillonita que intercambian (a) HO<sup>-</sup>, (b) H<sub>2</sub>O.

También es posible el intercambio de los  $\text{OH}^-$  en las caras planas, (véase la **Figura I.5.5.**).



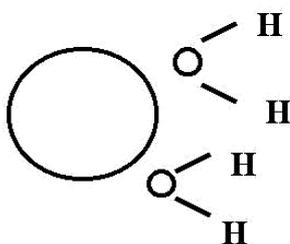
**Figura I.5.5.** Intercambio de iones  $\text{OH}^-$  de las caras planas de la caolinita por iones  $\text{F}^-$ .

b) Puentes de hidrógeno entre el sólido y los grupos carboxilo no ionizado del polielectrolito. (*Michaels A.S., 1914*). La adsorción de los polielectrolitos depende de la competencia relativa entre éste y las demás sustancias solubles en el agua para establecer puntos de unión con el sólido. La estructura química de las especies implicadas determinan la tendencia a adsorberse. Por ejemplo, la presencia de carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) facilita la adsorción debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de los grupos superficiales y el grupo carbonilo (véase la **Figura I.5.6.**).



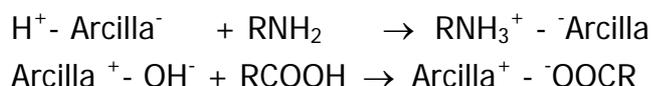
**Figura I.5.6.** Adsorción de un polímero acrílico sobre la superficie de la sílice debido a la formación de puentes de hidrógeno. Si el polímero no puede formar puentes de hidrógeno con la superficie del sólido, como es el caso del poli(estireno), la adsorción es menos intensa.

- c) Efectos entrópicos. Un aumento en la entropía es un factor termodinámico que favorece la adsorción de moléculas orgánicas. Este efecto entrópico generalmente se debe al desplazamiento del agua de hidratación que envuelve la superficie hidrofílica de la partícula (véase la **Figura I.5.7.**). En realidad, se trata de un reforzamiento de la adsorción que se inicia por algún otro mecanismo. Por ejemplo, un polímero con marcado carácter hidrofóbico evitará el seno de la solución acuosa e irá a la interfase sólido-líquido desplazando el agua ordenada ( $\Delta S < 0$ ) de hidratación de la partícula aumentando el desorden ( $\Delta S > 0$ ) y favoreciendo el proceso de adsorción al disminuir la energía libre del sistema.



**Figura I.5.7.** Moléculas de agua de hidratación adsorbidas sobre una partícula hidrofílica.

- d) Reacción ácido-base. Si una partícula arcillosa presenta como iones intercambiables  $H^+$  o  $OH^-$ , un mecanismo de adsorción es la reacción ácido-base (*Briendley G.W. and Rustom M., 1958*). La superficie de la arcilla puede actuar como un ácido o como una base y así formar sales en su superficie con sustancias solubles básicas o ácidas respectivamente (*Servais et, al., 1962; Sieskind and Wey, 1957*):



En estas situaciones se observa una fuerte atracción entre la molécula orgánica ácida o básica y la superficie de la partícula.

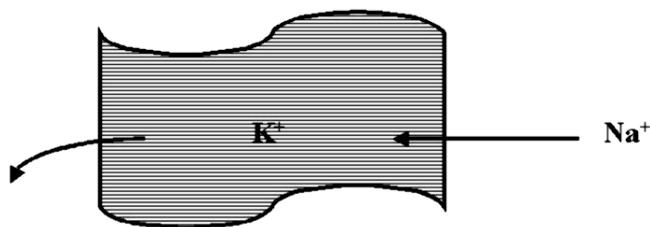
### c) ADSORCION DE POLIELECTROLITOS ANIONICOS.

La utilización de los polielectrolitos aniónicos como desfloculantes es muy importante y, por tanto, parece conveniente analizar su adsorción con un poco más de detalle. En este caso los mecanismos de adsorción serán los mismos que se han visto anteriormente.

Intercambio catiónico en el interior de la arcilla. Consiste en la sustitución de los iones monovalentes, que forman parte de la estructura de la arcilla, por los contraiones de la solución.

Tal como ya se ha explicado en el apartado I.3.2.1. existe la posibilidad de que en ciertos materiales cerámicos, los  $\text{Si}^{4+}$  de las capas tetraédricas sean substituidos por el  $\text{Al}^{3+}$ , o que los  $\text{Al}^{3+}$  de las capas octaédricas sean substituidos por el  $\text{Mg}^{2+}$ , creando un déficit de carga que será neutralizado por cationes, como por ejemplo el  $\text{K}^+$  en el caso de la illita. Si al medio envolvente se le adiciona un polielectrolito aniónico, tal como  $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OOCR}$ , las partículas arcillosas podrán intercambiar los  $\text{K}^+$  por  $\text{Na}^+$  formando la Arcilla-Na (véase la **Figura I.5.8.**).

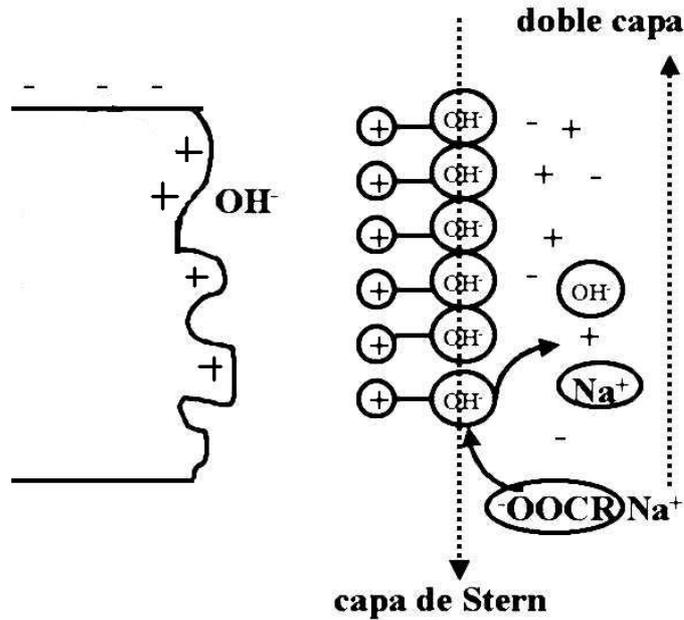
Intercambio aniónico en los bordes de las partículas. Al igual que existe un intercambio catiónico, también puede producirse un intercambio aniónico entre los  $\text{OH}^-$  de la contracarga (capa de Stern) y los polianiones (véase la **Figura I.5.9.**).



**Figura I.5.8.** Intercambio catiónico en el interior de una arcilla.

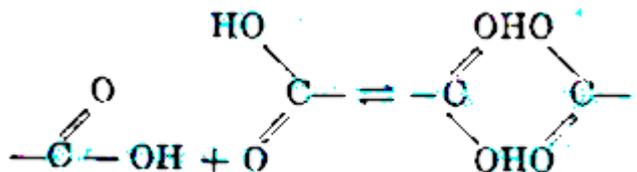
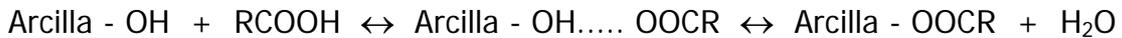
El mecanismo de adsorción por intercambio aniónico del polianión, que contiene el grupo carboxilo, con el  $\text{OH}^-$ , ocurre a pH alrededor de 7. Con un exceso de  $\text{OH}^-$  en el medio (pH básicos) se invertiría el proceso y se produciría la desorción del polianión,  $^-\text{OOCR}$ .

Mecanismo vía unión por puente de hidrógeno. La adsorción del polianión dependerá del pH. La unión por puentes de hidrógeno es entre el grupo carboxilato no ionizado del polímero y los átomos de oxígeno de la superficie del sólido.



**Figura I.5.9.** Intercambio aniónico en la capa de Stern de las posiciones de los bordes donde el anión procedente del medio es un polianión.

La constante de ionización de los ácidos policarboxílicos es relativamente baja,  $pK_a \approx 5$ , por lo que los grupos carboxílicos no estarán ionizados a  $pH < 3$  ni hidratados. Por el contrario a  $pH > 7$  la ionización será prácticamente total, produciéndose el aumento de volumen del polímero por las repulsiones electrostáticas de los grupos  $COO^-$  entre sí. Por tanto, a pH bajos, con poca ionización se favorece la formación de puentes de hidrógeno y, al mismo tiempo, debido a que la densidad de carga eléctrica negativa disminuye, se favorece su adsorción superficial sobre superficies cargadas negativamente. El proceso se podría esquematizar según la siguiente secuencia de reacciones:

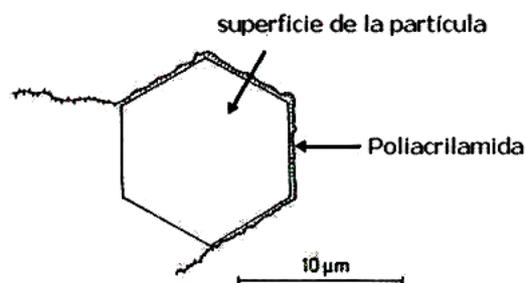


**Figura I.5.10.** Unión puentes de hidrógeno entre grupos carboxílicos no ionizados.

Existe la complicación originada por las asociaciones intramoleculares entre uniones de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, debido a la elevada electronegatividad de los átomos de oxígeno (véase la **Figura I.5.10.**). Dichas interacciones intramoleculares son competitivas con la adsorción de estos polímeros por las arcillas. Estas asociaciones están muy favorecidas en polímeros muy activos en uniones de hidrógeno, por ejemplo los policarbonatos sódicos, NaCOOR. En cambio, para otros polímeros con menor tendencia a formar puentes de hidrógeno, como las poliaminas, estas interacciones no están tan marcadas.

Por tanto, si la suspensión de partículas de arcilla tiene un  $\text{pH} > 7$ , el mecanismo de adsorción es por intercambio aniónico; si el  $\text{pH}$  está por debajo de 7, el mecanismo de adsorción es por puentes de hidrógeno.

Interacciones hidrofóbicas. Existe también la posibilidad de otro mecanismo de adsorción para polielectrolitos hidrofóbicos: adsorción por uniones hidrofóbicas. Si una partícula arcillosa posee poco carácter hidrofílico. Al introducir un polielectrolito con carácter hidrofóbico (generalmente se trata de copolímeros), la parte hidrofóbica tenderá a unirse a la partícula, y la parte hidrofílica se extenderá a través del medio acuoso. La afinidad hidrofóbica creará una unión entre la partícula y la cadena polimérica, favorecida por el aumento de la entropía ( $\Delta S > 0$ ), originada por la pérdida del agua de solvatación de la partícula. Un polímero con una longitud más o menos el doble de la dimensión de la partícula podrá envolverla, con su parte hidrofóbica, y mantener el resto hidrofílico en solución, (véase la **Figura I.5.11.**).



**Figura I.5.11.** Adsorción de un polímero hidrofóbico (poliacrilamida) sobre los bordes de una partícula de un mineral de arcilla.

Una longitud excesiva del polímero puede enlazar más de una partícula de la arcilla con lo que el resultado es el inverso al de la desfloculación, ya que se produce la unión de las partículas vía polímero.

Electrosorción. La electrosorción es el nombre genérico para designar la adsorción de moléculas orgánicas en la doble capa eléctrica. Estas moléculas adsorbidas en la capa de Stern afectan a la carga eléctrica de la superficie. La molécula orgánica ha de competir con otros contraiones. Este fenómeno se origina por las interacciones coulómbicas y las uniones por puentes de hidrógeno con la molécula orgánica, las cuales pueden dominar a las repulsiones electrostáticas de la propia cadena. Se trata de un fenómeno que se localiza en determinadas posiciones.

### 1.5.2. Desfloculantes más utilizados en las formulaciones de las suspensiones cerámicas.

En general se distinguen dos tipos de desfloculantes: los que se presentan en la propia composición natural de la materia arcillosa, materia orgánica propia de la naturaleza, y los desfloculantes añadidos ajenos a la composición original del material, estos últimos pueden ser de dos tipos, los inorgánicos y los orgánicos.

#### a) DESFLOCULANTES PROPIOS DE LA MATERIA ARCILLOSA.

Cualquier material natural arcilloso puede presentar materia orgánica que debe ser eliminada si supone una complicación o una interferencia en el proceso de fabricación del material cerámico. Existen casos en los cuales la presencia de esta materia favorecerá el proceso; y más exactamente ayudará en la desfloculación de la suspensión.

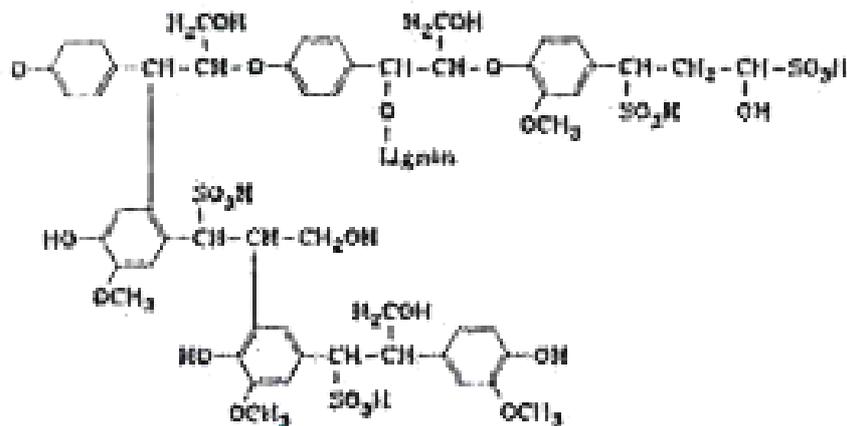
Uno de los materiales más comunes que suele acompañar a las arcillas son los ácidos húmicos (*Steelink C. and Green G., 1962*). Los ácidos húmicos son carbohidratos constituidos por un esqueleto de unidades alquílicas o aromáticas constituidas por oxígeno y nitrógeno y que contiene varios grupos funcionales: ácidos carboxílicos, alcoholes fenólicos y hidroxilos, cetonas y grupos quinona. Esta estructura química anfifílica hace que funcionen como desfloculantes. La efectividad de estos productos policarboxílicos como desfloculantes naturales ha iniciado el estudio de la utilización de policarboxílicos sintéticos como nuevos desfloculantes. En parte este es el origen de la utilización de los polímeros

sintéticos como defloculantes, siendo una alternativa a los defloculantes inorgánicos tradicionales, los cuales aún siendo generalmente más económicos suelen tener menor efectividad.

b) DEFLOCULANTES AJENOS A LA MATERIA ARCILLOSA.

Estos defloculantes se pueden clasificar en:

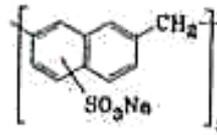
1. Los lignosulfonatos. Se trata de subproductos provenientes de la lignina utilizada en la industria de la fabricación del papel (véase la **Figura I.5.12.**). Su utilidad depende de su pureza, del grado de sulfonación, del número de grupos hidroxilo, y de su distribución de pesos moleculares. En general, se utilizan como defloculantes en la industria cerámica y en la industria del cemento.



**Figura I.5.12.** Representación parcial de la estructura química de un lignosulfonato.

2. Los productos derivados de la condensación de compuestos aromáticos y formaldehídos. Estos defloculantes se obtiene como producto de la reacción de un compuesto orgánico aromático, como el naftaleno, y formaldehído (véase la **Figura I.5.13.**). Se utilizan como dispersantes en la industria de los pigmentos y en la industria de los plásticos. Su aplicabilidad como estabilizador de suspensiones cerámicas concentradas está limitada ya que no es muy efectivo.

Naftalenosulfonato + formaldehído



**Figura I.5.13.** Esquema de la estructura química de un derivado de naftaleno condensado con formaldehído.

3. Productos derivados de la condensación de proteínas. Los desfloculantes elaborados a partir de las proteínas se obtienen por reacción de las proteínas naturales hidrolizadas con ácidos grasos. Se utilizan principalmente como estabilizadores de suspensiones en la industria farmacéutica y se comercializan en forma de sales potásicas.
4. Homopolímeros y copolímeros policarboxílicos. Estos productos adicionados en pequeñas cantidades pueden mejorar decisivamente la desfloculación de las suspensiones concentradas. Se utilizan tanto en la industria cerámica como en la industria del cemento y recientemente también se están utilizando como dispersantes en la industria del plástico.
5. Polifosfatos y silicatos. Los desfloculantes inorgánicos más utilizados en la industria cerámica tradicional son, los silicatos sódicos, generalmente en su forma de metasilicato, y los polifosfatos sódicos, generalmente en su forma de tripolifosfato sódico. Los silicatos sódicos son notablemente más económicos que los polifosfatos sódicos. En la actualidad los polifosfatos sódicos se están reemplazando en las formulaciones de desfloculantes por desfloculantes orgánicos policarboxílicos de un coste económico similar pero más eficiente.

### **II.5.2.1. Desfloculantes inorgánicos más utilizados en la industria cerámica tradicional.**

a) SILICATO SODICO.

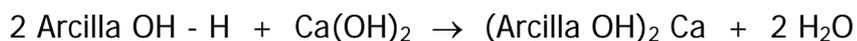
El desfloculante inorgánico más utilizado en la industria cerámica es el silicato sódico (**SS**). Su fórmula molecular es  $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Na}_2\text{O})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde la relación  $x/y$  pueden variar desde 1/1,5 hasta 1/4. Existen otros desfloculantes como es

el caso del carbonato sódico; la diferencia es que éste no proporciona valores de viscosidad tan bajos como el silicato sódico.

La utilización del silicato está muy extendida ya que presenta la ventaja de precipitar los cationes polivalentes, además proporciona sílice coloidal que también actúa como desfloculante, y muy difícilmente provoca floculación si se utiliza en exceso.

#### Efecto $(\text{SiO}_2) \cdot (\text{Na}_2\text{O})$ en las aguas duras del medio de dispersión.

La presencia de cationes divalentes tal como  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio líquido de una suspensión arcillosa favorece la formación de agregados, y por tanto la desestabilización de la suspensión.



Esto es lo que ocurre si se utilizan aguas duras en la preparación de las suspensiones. En estos casos, la adición del silicato sódico favorecerá la desfloculación de la suspensión mediante un intercambio iónico del  $\text{Na}^+$  por el  $\text{Ca}^{2+}$  en la arcilla, formando una sal insoluble, y estabilizando la suspensión cerámica:

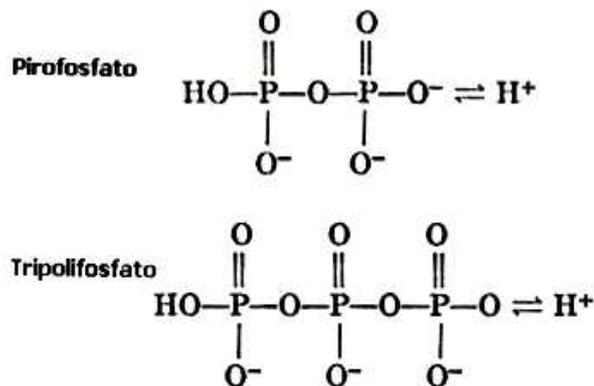


#### b) POLIFOSFATOS.

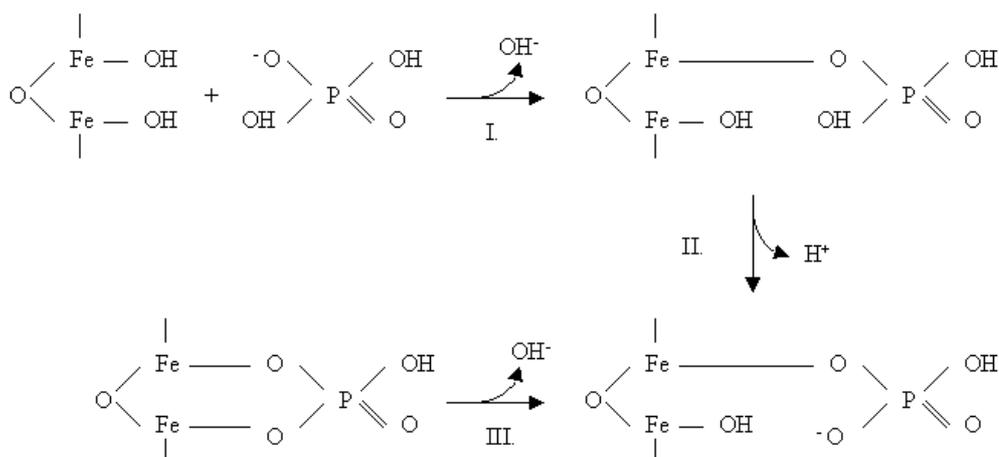
Bajo el término de fosfatos condensados o polifosfatos se engloba a cualquier ortofosfato condensado de fórmula general:  $n \cdot (\text{M}_2\text{O}) : m \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$  con una proporción  $m/n$  mayor a  $1/3$ , (véase la **Figura I.5.14.**). Estos productos han encontrado utilidad como desfloculantes de suspensiones cerámicas. Su demanda global ha declinado a lo largo de los años 80 debido a su restricción en la formulación de detergentes por el problema ecológico de la eutroficación de las aguas continentales. Este problema causó un descenso de su demanda y en consecuencia una rebajada en su precio. Con los nuevos precios, la industria cerámica ha iniciado su consumo como desfloculante. Con este nuevo uso no hay problemas ecológicos debido a que los polifosfatos se inertizan al pasar a formar parte del producto cerámico en el proceso de cocción.

Según la literatura, el tripolifosfato sódico (**TPP**),  $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $m/n = 0,6$ ), es un buen desfloculante. Otro polifosfato que también ha encontrado utilidad como desfloculante, a pesar de su mayor coste económico, es el hexametáfosfato sódico,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  ( $m/n = 1$ ). La ventaja del hexametáfosfato sódico sobre el tripolifosfato sódico es que es más soluble y facilita la preparación de formulaciones líquidas de desfloculantes (soluciones acuosas de polifosfatos sódicos con silicatos sódicos y poliacrilatos sódicos). Los polifosfatos tienen la propiedad de eliminar el catión floculante  $\text{Ca}^{2+}$  de las aguas duras.

El mecanismo de adsorción de los polifosfatos no es simplemente por su capacidad de intercambio aniónico (*Phelps et. al.;1993*), como ocurría con el silicato sódico. El mecanismo principal de adsorción de los polifosfatos es vía formación de complejos en la superficie de las partículas.



**Figura I.5.14.** Estructura de algunos ácidos polifosfóricos. Su neutralización con NaOH proporciona buenos desfloculantes.



**Figura I.5.15.** Mecanismo de adsorción del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre una partícula de óxido de hierro.

En la **Figura I.5.15** se presenta un esquema de adsorción del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre una partícula de óxido de hierro. En el primer paso el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  reemplaza al  $\text{OH}^-$ , unión mononuclear; en el segundo paso existe una desprotonación del fosfato; y por último un intercambio de ligando, una unión binuclear. Como resultado se obtiene una estructura estable a pH neutros, y fundamentada en una adsorción específica (intercambio de ligando).

#### Efecto de la adición del tripolifosfato en las aguas duras del medio de dispersión.

La presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en las aguas duras del medio de la suspensión provoca la floculación de las partículas y de ahí el aumento de la viscosidad. La adición del tripolifosfato sódico tiene un doble efecto: por un lado elimina los iones  $\text{Ca}^{2+}$  por la formación del tripolifosfato cálcico insoluble y por otro lado proporciona un aumento de carga eléctrica negativa sobre la superficie de las partículas debido a su adsorción. Ambos efectos evitan la floculación de las partículas y disminuyen la viscosidad de la suspensión.

#### c) ACCION DESFLOCULANTE DE LA MEZCLA METASILICATO SODICO Y TRIPOLIFOSFATO SODICO.

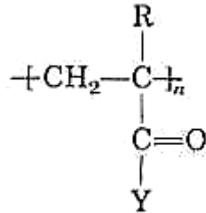
El metasilicato sódico, **SS1**, es un buen desfloculante de las suspensiones de arcillas. Sin embargo, en presencia de cationes divalentes (aguas duras) la simple adición de **SS1** no es suficiente para desflocular la suspensión. En estos casos la adición de tripolifosfato sódico, **TPP**, elimina el efecto negativo de los cationes divalentes que comprimen la doble capa eléctrica y favorecen la acción de las fuerzas de atracción entre las partículas. Por otro lado, la adición de **SS1** facilita también la adsorción del **TPP** sobre las partículas, a la vez que tienen un efecto protector sobre los coloides.

#### **I.5.2.2. Desfloculantes poliméricos orgánicos.**

Los desfloculantes poliméricos orgánicos del tipo poliacrilatos están siendo introducidos, junto con los silicatos (**SS**) y polifosfatos sódicos (**TPP**), en las nuevas formulaciones de desfloculantes para la industria cerámica. EL **SS** al igual que el **TPP**, son desfloculantes que empiezan a ser reemplazados por otros de mayor eficacia y biodegradables, como son los desfloculantes orgánicos tales como los poliacrilatos. Estos proporcionan valores inferiores de

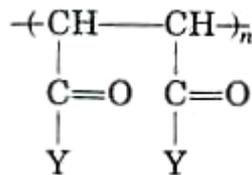
fluidez para cantidades inferiores a las requeridas con el metasilicato y el tripolifosfato.

Los poliácridatos son, probablemente, desfloculantes flexibles, puesto que se pueden sintetizar en un amplio rango de pesos moleculares y, en forma de copolímeros o parcialmente esterificados, pueden presentar diversidad de carga aniónica y otras propiedades adicionales que hacen que sean muy adecuados.



$\text{R} \equiv \text{H} \text{ ó } \text{CH}_3$  ;  $n < 100000$  ;  $\text{Y} \equiv \text{OH} \text{ ó } \text{OCH}_3 \text{ ó } \text{O}^-\text{Na}^+$  u otras cadenas

Otra variedad son los polimaleatos, que generalmente se copolimerizan con los poliácridatos. La diferencia principal con los poliácridatos está en que los dos grupos carboxílicos contiguos se condensan para dar el grupo anhídrido no iónico.



$n < 100000$  ;  $\text{Y} \equiv \text{OH} \text{ ó } \text{O}^-\text{Na}^+ \text{ ó } \text{O}$  común para los dos, dando el grupo anhídrido.

Otros desfloculantes poliméricos orgánicos utilizados, sobre todo en la industria de los hormigones, son los condensados de naftalenosulfonato con formaldehído y los condensados de melamina con formaldehído.

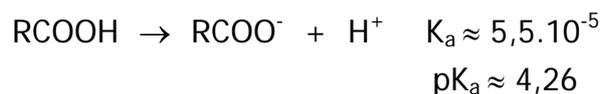
La actividad de los polielectrolitos depende de:

- La funcionalidad del polielectrolito, es decir del número de grupos activos por segmento polimérico repetido. Si la funcionalidad aumenta, la actividad del polielectrolito aumenta hasta alcanzar un óptimo. Una baja funcionalidad

implica una disminución de sitios activos por los que el polímero se podrá unir a la partícula arcillosa.

- El peso molecular del polielectrolito, cuanto mayor sea el peso molecular mayor suele ser la actividad del polielectrolito, hasta alcanzar un máximo,  $MW \approx 2000 \div 4000$  Dáltones, pesos moleculares mayores provocan una disminución de la actividad debido al efecto de unión de una misma cadena polimérica a más de una partícula.
- La tendencia e intensidad de la adsorción del polielectrolito sobre la superficie de la partícula.

Las sales del ácido poliacrílico proporcionan polielectrolitos que pueden estar parcialmente disociados debido al ácido débil carboxilo. Por tanto, la adsorción de estos polielectrolitos sobre la superficie de la partícula arcillosa dependerá del pH:



Los valores del pKa son aproximados ya que dependen del peso molecular del polímero y de la fuerza iónica de la solución. A pH ácidos, por debajo  $\text{pH} \approx 2.3$ , los grupos carboxílico no son iónicos, disminuyendo la densidad de carga del polielectrolito, y permitiendo que este se acerque a la superficie del sólido y se adsorba por uniones de puente de hidrógeno. A pH básicos, por encima de  $\text{pH} \approx 6.3$ , el polianión tiene los grupos  $\text{COO}^-$  totalmente ionizados. El mecanismo de adsorción de este poliacrilato ionizado depende de la superficie de la partícula. En el caso de los bordes, la superficie está cargada positivamente de forma que sus contraiones negativos,  $\text{OH}^-$  del medio, pueden ser intercambiados por los  $\text{COO}^-$  del polianión (adsorción por intercambio aniónico). En las caras la superficie está cargada negativamente por lo que los contraiones de la capa de Stern son positivos y no existirá posibilidad de intercambio aniónico. Normalmente las posiciones de las caras no son sitios activos sujetos a la adsorción de los poliacrilatos (punto I.5.1.). Por lo que la adsorción del poliacrilato tiene lugar en los bordes.

Experimentalmente se observa los poliacrilatos, a pH ácidos no son buenos desfloculantes, pero si que lo son a pH básicos, es decir en su forma aniónica. Se ha observado que la eficacia del poliacrilato sódico como desfloculante, dependerá de la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ . Esto se debe a que el  $\text{Ca}^{2+}$  tienen tendencia

a unirse al polímero reduciendo la carga del polianión y por tanto disminuyendo su adsorción sobre la superficie de la partícula de arcilla. La teoría de Manning and Marinsky describe estas uniones mediante la formación de complejos entre cationes divalentes y polianiones (*Manning G.S. and Rey A., 1978*). En ella se explica que la formación de estos complejos afectan en solubilidad del polímero, de forma que si la concentración del catión es elevada se llega a tener un precipitado. En estas condiciones la efectividad del poliacrilato como desfloculante se reduce. Solamente cuando la concentración de poliacrilato supera a la cantidad estequiométrica de  $\text{Ca}^{2+}$  es cuando el poliacrilato comienza a adsorberse.

### **I.5.2.3. Desfloculación de las suspensiones cerámicas Industriales.**

En las formulaciones de las pastas cerámicas industriales encontramos dos tipos de componentes mayoritarios: i) los materiales plásticos y ii) los materiales no plásticos. Los materiales plásticos lo componen las arcillas más o menos puras y los materiales no plásticos lo componen básicamente los feldespatos y las arenas. La proporción entre materiales plásticos y no plásticos debe ser la apropiada para que en el proceso de conformación se obtenga una compactación con suficiente resistencia mecánica para resistir el proceso de transporte y decoración y, además, en el proceso de cocción se obtenga el nivel de sinterización deseado. En general, se puede decir que el porcentaje de arcilla plástica, en una formulación ordinaria, es del orden del 50%. Algunas formulaciones tienen un 100% de arcillas, pero en estos casos las arcillas no son puras y contienen en sí mismas la parte no plástica en forma de sílice, feldespatos y carbonatos.

Las arcillas plásticas son materiales con un tamaño de partícula muy fino (80 ó 90% por debajo de  $1\mu\text{m}$ ) como lo demuestra el hecho de que presentan una gran superficie específica ( $>4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Estos materiales absorben agua manteniendo una apariencia relativamente seca. Sus suspensiones con contenidos de sólidos relativamente bajos (50%) son viscosas y precisan cantidades relativamente importantes de desfloculantes para rebajar su viscosidad. Por otro lado, los materiales no plásticos tiene un tamaño de partícula mucho mayor (presentando una superficie específica también mucho menor) y proporcionan suspensiones poco viscosas con una gran tendencia a la segregación por sedimentación. Por tanto, cuando se prepara una suspensión,

con una formulación industrial ajustada, la dificultad en su desfloculación vendrá determinada básicamente por la naturaleza y la proporción de su parte plástica. Todo esto hace que el estudio de la desfloculación de las arcillas puras sea una parte importante dentro del estudio más general de la desfloculación de las suspensiones cerámicas. Naturalmente, la calidad y dureza del agua empleada en la preparación de estas suspensiones también son importantes.

### **I.6. Importancia de la reología de las suspensiones cerámicas industriales.**

En el proceso de fabricación de un producto cerámico se pueden distinguir las siguientes etapas:

- Preparación de la pasta consistente en la mezcla y molturación de las materias primas (vía húmeda o vía seca).
- Conformado de las piezas cerámicas vía prensado, colado o extrusionado.
- Secado.
- Esmaltado y decoración (en función del tipo de producto).
- Cocción o sinterizado para ajustar el nivel de gresificación.

La reología incide básicamente en el apartado de preparación de la pasta por vía húmeda, donde se preparan las suspensiones cerámicas. En la preparación de las suspensiones cerámicas concentradas por vía húmeda se mezclan las arcillas y otras materias primas cerámicas con el agua y los desfloculantes. Esta mezcla se homogeniza y moltura en molinos coloidales para pasar luego, según el tipo de proceso cerámico, a una etapa de atomización por secado para proporcionar un material granulado. El coste económico en el proceso de atomización (granulación) por secado depende del contenido en sólidos de la suspensión. Un mayor contenido en sólidos implica un menor coste económico en el proceso de eliminación del agua para obtener el producto granulado. Los contenidos en sólidos en los procesos se encuentran alrededor de un 60-70% en peso. Un aumento en el contenido en sólidos implica una disminución de la relación agua/sólido seco con la consiguiente reducción en el consumo específico del atomizador (kcal/kg sólido atomizado) y, al mismo tiempo, incremento de la producción del producto atomizado dado que un atomizador tiene una determinada capacidad de evaporación de agua (kcal/h).

Este contenido en sólidos máximo anhelado viene limitado por la reología de la suspensión: una suspensión muy concentrada pero con escasa fluidez no es procesable. Para aumentar la concentración de sólidos y mantener la reología de la suspensión dentro de los límites impuestos por el proceso se añaden los desfloculantes. Dentro de la reología de las suspensiones cerámicas el parámetro más importante a tener en cuenta es la fluidez que dependerá tanto del nivel de agitación de la suspensión como de la historia reciente de la agitación de la suspensión (tixotropía).

### **1.6.1. Reología.**

El término reología proviene del vocablo griego "*Rheos*" que se traduce como "el río", es decir, el fluido. La Reología se define como la ciencia que estudia la relación fuerza, deformación y tiempo para los distintos materiales al aplicarles un esfuerzo externo.

La reología permite determinar la viscosidad de las suspensiones cerámicas, de ahí su importancia en la industria cerámica. La necesidad de una investigación reológica es cada vez más evidente para el desarrollo de nuevas teorías que permitan comprender mejor el comportamiento de las suspensiones y con ello facilitar su caracterización y manipulación.

### **1.6.2. Fluidos newtonianos y fluidos no newtonianos.**

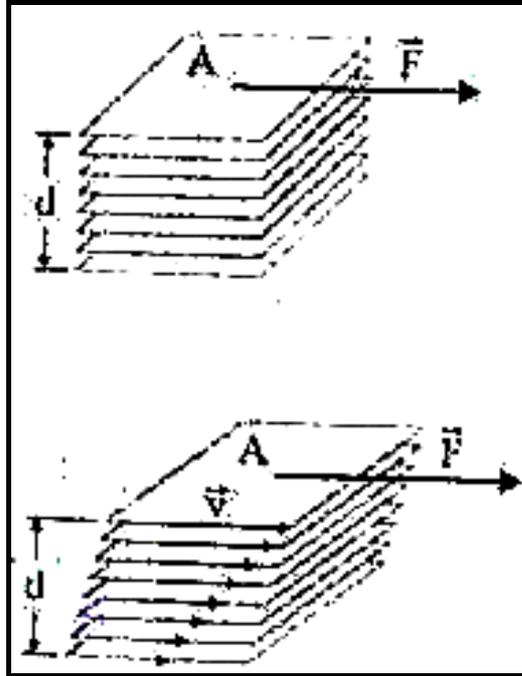
Cuando un fluido está situado entre dos placas paralelas y una de ellas se mueve respecto a la otra con una velocidad  $v$  (véase la **Figura 1.6.1**), la relación entre la fuerza por unidad de área necesaria para mantener este movimiento ( $F/A$ ) es proporcional al cociente de la velocidad por la distancia que separa las placas según la ecuación:

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{v}{d} \quad (1.6-1)$$

donde la constante de proporcionalidad,  $\eta$ , es la viscosidad, y representa la fricción interna entre las partículas del propio material o su resistencia al flujo. Generalmente la expresión anterior se escribe como:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.6-2)$$

conocida como la Ley de Newton , donde  $\tau$  el esfuerzo de cizalla en  $\text{N/m}^2$  ó Pa,  $\dot{\gamma}$  el gradiente de velocidad en  $\text{s}^{-1}$ , y,  $\eta$  la viscosidad en Pa.s.



**Figura I.6.1.** Esquema del comportamiento de un líquido situado entre dos placas tras ejercer una fuerza  $F$  en dirección del eje x, donde  $A$  representa la superficie de la placa,  $d$  la distancia entre placas y  $\bar{v}$  la velocidad a la que se desplazan las placas.

Los fluidos que siguen la ley de Newton se denominan fluidos newtonianos. Su viscosidad depende de la temperatura y puede considerarse una constante física del mismo. En este caso se habla de viscosidad absoluta,  $\mu$ .

No obstante la mayoría de los fluidos son no newtonianos, puesto que su viscosidad no es una constante física, ya que su valor depende también de la constitución físico-química del material, de la presión, del gradiente de velocidad y del tiempo, puesto que la viscosidad viene afectada por la historia reciente del material. En estos casos la viscosidad se denomina viscosidad aparente,  $\eta$ .

Por último, existe la viscosidad cinemática,  $\nu$ , que se define como la razón entre la viscosidad,  $\eta$ , y la densidad del líquido,  $\rho$  :

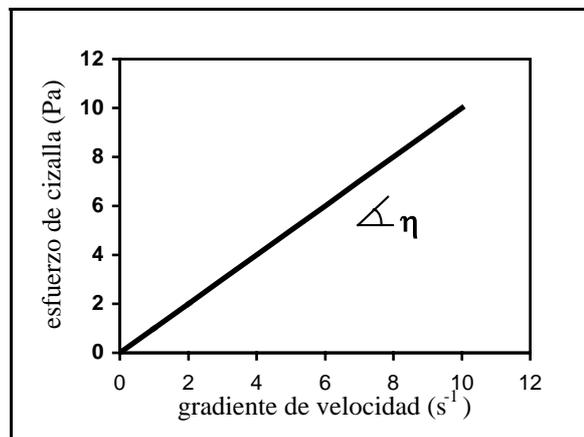
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.6-3)$$

Esta viscosidad es aplicable para los casos en los que se produce una aceleración del fluido, como ocurre en los viscosímetros capilares (*Barba A. et al., 1997*).

El comportamiento reológico de cualquier fluido se puede describir mediante los reogramas, gráficos sencillos en los que se representa la relación existente entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad.

a) FLUIDOS NEWTONIANOS.

El reograma típico de un fluido newtoniano es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es la viscosidad absoluta (véase la **Figura I.6.2.**).



**Figura I.6.2.** Típico reograma de un fluido newtoniano.

En general, solamente las suspensiones muy diluidas se comportan como fluidos newtonianos, suspensiones más concentradas, como las suspensiones cerámicas, no cumplen esta proporcionalidad tan sencilla, son los denominados fluidos no newtonianos.

b) FLUIDOS NO NEWTONIANOS.

Los fluidos no newtonianos se pueden clasificar en tres tipos:

- Independientes del tiempo: la relación entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad es independiente de la historia reciente del fluido.

- Dependientes del tiempo pero no elásticos: su comportamiento está influido por su historia reciente, son los denominados fluidos tixotrópicos.
- Viscoelásticos: son materiales que combinan las propiedades elásticas de los sólidos con el comportamiento viscoso de los fluidos.
- **Independientes del tiempo.**

a) Plástico de Bingham

Este tipo de fluido no newtoniano se caracteriza por una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad. Esta línea recta no pasa por el origen, debido a que el fluido tiene una estructura inicial en el reposo, por lo que es necesario aplicar un esfuerzo mínimo, el esfuerzo umbral o el límite de fluidez,  $\tau_0$ , para romper dicha estructura y que fluya el fluido. La ecuación que siguen estos fluidos es:

$$\tau = \tau_0 + (\eta \cdot \dot{\gamma}) \quad (1.6-4)$$

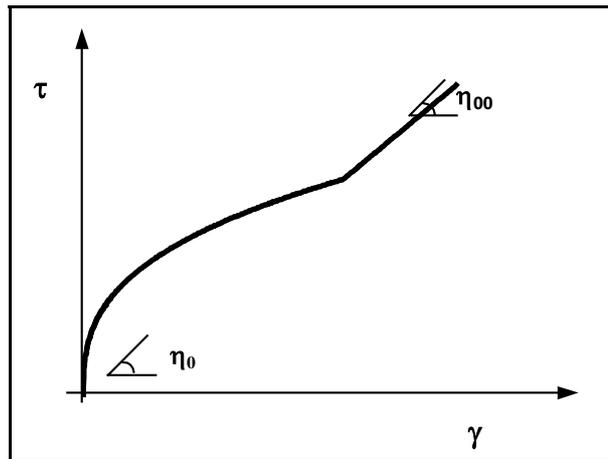
b) Pseudoplásticos y dilatantes.

Son fluidos que siguen la ley de potencia (véase la **Figura I.6.3.**). La relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad es:

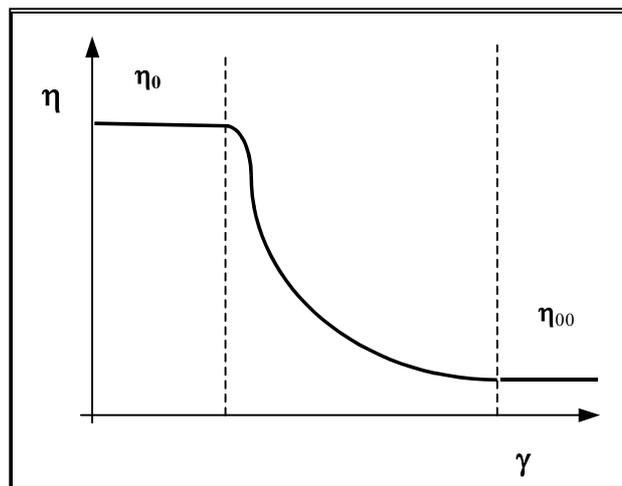
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.6-5)$$

donde  $n$  es el índice de comportamiento, si  $n > 1$  se trata de un fluido dilatante, si  $n < 1$  se trata de un fluido pseudoplástico, y si  $n = 1$  es un fluido Newtoniano.

En el caso de los fluidos pseudoplásticos un aumento del gradiente de velocidad implica una disminución de la viscosidad. Las partículas contenidas en el líquido al aplicar un gradiente de velocidad se orientan en la dirección del flujo, de forma que éstas pueden deslizarse mejor respecto a las otras disminuyendo así su rozamiento interno. A gradientes bajos estos fluidos presentan un comportamiento Newtoniano con una viscosidad constante  $\eta_0$ . Al ir aumentando el gradiente de velocidad la viscosidad va variando hasta alcanzar un nuevo valor constante de viscosidad  $\eta_\infty$  (véase la **Figura I.6.4.**).



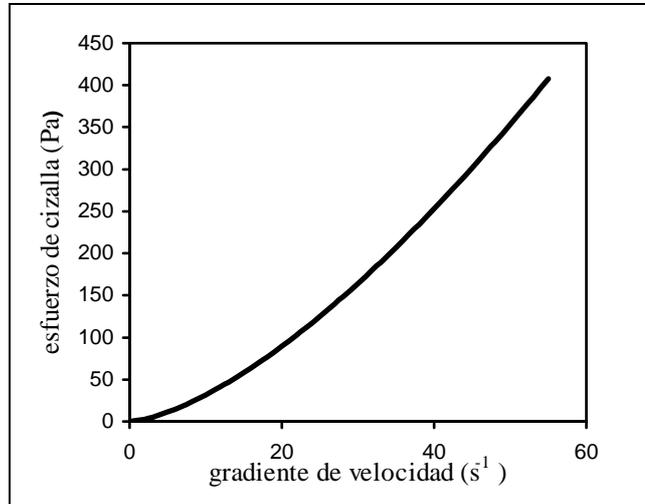
**Figura I.6.3.** Típico reograma de un fluido pseudoplástico.



**Figura I.6.4.** Reograma de la viscosidad v.s el gradiente de velocidad para un fluido no newtoniano pseudoplástico.

Los fluidos dilatantes tienen un comportamiento opuesto al de los pseudoplásticos, es decir, un aumento del gradiente de velocidad implica un aumento de la viscosidad. A gradientes bajos, las moléculas o cadenas se pueden desplazar fácilmente unas respecto a otras, la viscosidad del fluido es mínima. A medida que el gradiente de velocidad aumenta las partículas chocan unas con otras, aumentando su rozamiento y, por tanto, aumentando su viscosidad (véase la **Figura I.6.5.**).

No es un comportamiento muy típico, un ejemplo concreto de estos fluidos son los plásticos de P.V.C.



**Figura I.6.5.** Típico reograma de un fluido dilatante.

c. Plásticos en general.

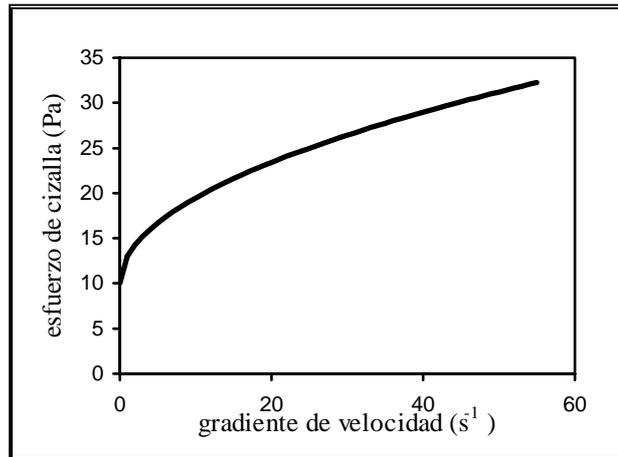
El plástico en general, tiene características comunes de plásticos de Bingham y fluidos que siguen la ley de potencia (véase la **Figura I.6.6.**).

Las partículas de estos fluidos en estado de reposo forman una red intermolecular. Esta estructura o agregado se forma por las fuerzas de unión entre partículas originadas por el propio movimiento Browniano. A gradientes de velocidad bajos tendrán un límite de fluidez (viscosidad inicial) y un cierto carácter Newtoniano. Al aumentar el gradiente estas fuerzas de unión entre partículas son contrarrestadas, lo que implica una disminución de la viscosidad.

La ecuación que siguen es:

$$\tau = \tau_0 + (\eta \cdot \dot{\gamma}^n) \quad (1.6-6)$$

donde  $\eta$  y  $n$  se determinan a partir del ajuste de  $\tau - \tau_0$  v.s.  $\dot{\gamma}$  en escala doble logarítmica.



**Figura I.6.6.** Típico reograma de un plástico en general.

El valor de  $\tau_0$  se puede estimar a partir de la ecuación de Casson (*Llorens J. et al., 1995*):

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + (\eta \cdot \sqrt{\dot{\gamma}}) \quad (1.6-7)$$

La mayoría de los fluidos presentan este comportamiento.

En el caso de las suspensiones coloidales concentradas su comportamiento reológico es el de un fluido que sigue la ley de potencia, mientras que si estas suspensiones son diluidas el comportamiento que siguen es el de un fluido newtoniano.

- Dependientes del tiempo.

Cuando una suspensión cerámica está en reposo se forma una estructura amorfa como resultado de las fuerzas de interacción existentes entre las partículas. Esta estructura depende de la concentración en sólidos de la suspensión, y de la naturaleza e intensidad de las fuerzas de interacción (teoría de la DLVO).

La estructura tridimensional formada es fácil de romper, ya que las fuerzas de unión entre las partículas de arcilla son relativamente débiles.

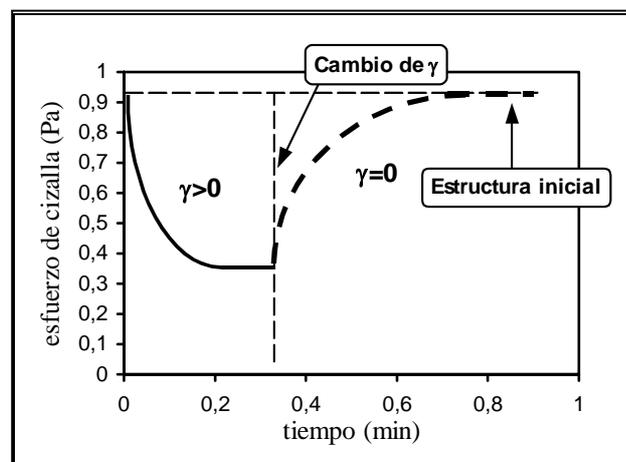
Al aplicar sobre la suspensión una fuerza externa la estructura inicial se desmorona, disminuyendo así su viscosidad. La velocidad a la que se produce esta destrucción depende de la intensidad del gradiente de velocidad y de las interacciones de la estructura o agregado. Las suspensiones que presentan este comportamiento dependiente del tiempo se denominan tixotrópicas.

La Tixotropía determina la variación de la viscosidad con el tiempo a un gradiente de velocidad constante.

Una sustancia tixotrópica no sólo tiene que fluir (disminuir la viscosidad) en función del tiempo de cizalla, sino que tiene que recuperar su estructura inicial tras un tiempo en reposo característico para cada material.

Cuando se somete a una sustancia tixotrópica a un determinado gradiente de velocidad su viscosidad aumenta o disminuye con el tiempo, dependiendo de su historia reciente, hasta llegar al valor de viscosidad de equilibrio.

Si la viscosidad disminuye al aplicar un gradiente de velocidad, el proceso recibe el nombre de proceso de desagregación. Pero, si al producirse una disminución del gradiente la viscosidad aumenta, el proceso es un proceso de agregación. Una vez alcanzado el valor de equilibrio de la viscosidad, si se disminuye el gradiente de velocidad, la viscosidad aumenta debido a un proceso de agregación. Por el contrario, si se aumenta el gradiente de velocidad, la viscosidad disminuye debido a la desagregación (véase la **Figura I.6.7.**).



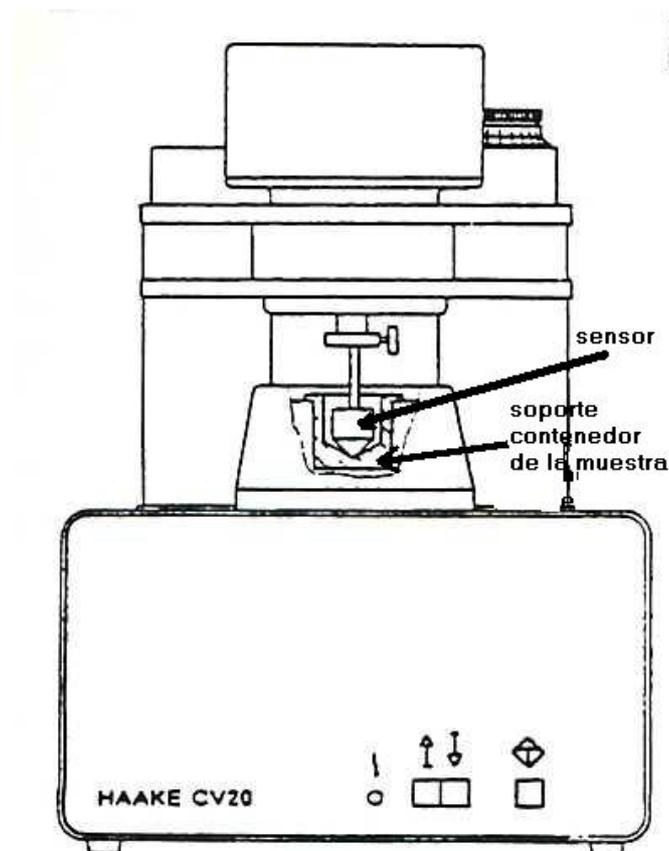
**Figura I.6.7.** Detalle de un proceso tixotrópico típico.

### **I.6.2.1. Viscosímetros y reómetros.**

En el mercado existe una amplia variedad de sistemas para medir la viscosidad. Existen dos tipos de instrumentos: los **viscosímetros** y los **reómetros**.

Los reómetros son capaces de realizar un seguimiento del gradiente de velocidad en función del tiempo; mientras que los viscosímetros sólo pueden trabajar a unos determinados gradientes de velocidad.

Los viscosímetros más utilizados son, los viscosímetros capilares, los viscosímetros de hilo de torsión y los viscosímetros rotacionales. Estos últimos proporcionan una información del comportamiento reológico del material muy completa para gradientes de velocidad definidos (véase la **Figura I.6.8**). Los resultados que se obtienen son muy fiables y permiten un fácil tratamiento posterior de los mismos así como la interpretación de fenómenos muy diversos. Sin embargo, presentan el inconveniente del elevado precio (*Barba A. et. al.; 1997*).

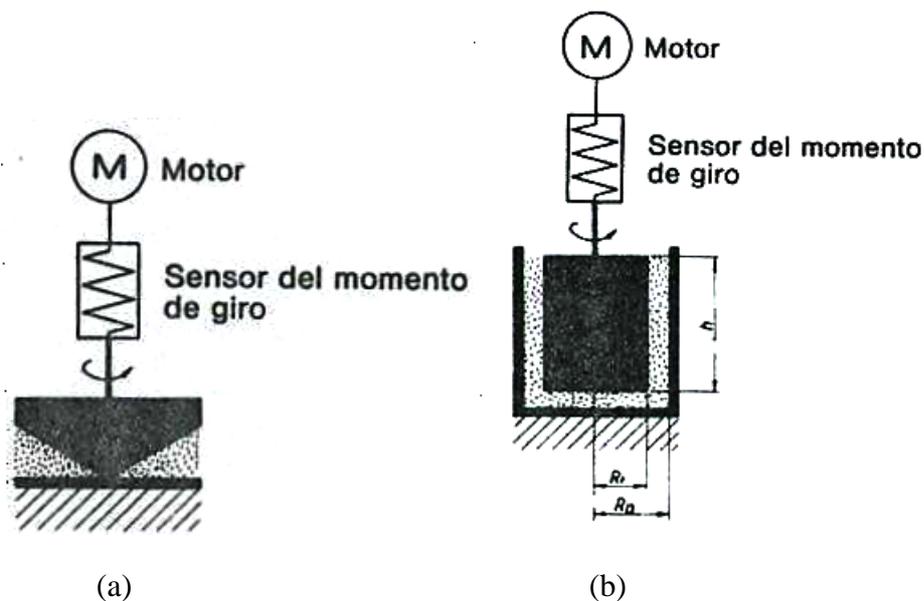


**Figura I.6.8.** Detalle de un viscosímetro rotacional del tipo HAAKE CV20.

a) REOMETROS ROTACIONALES.

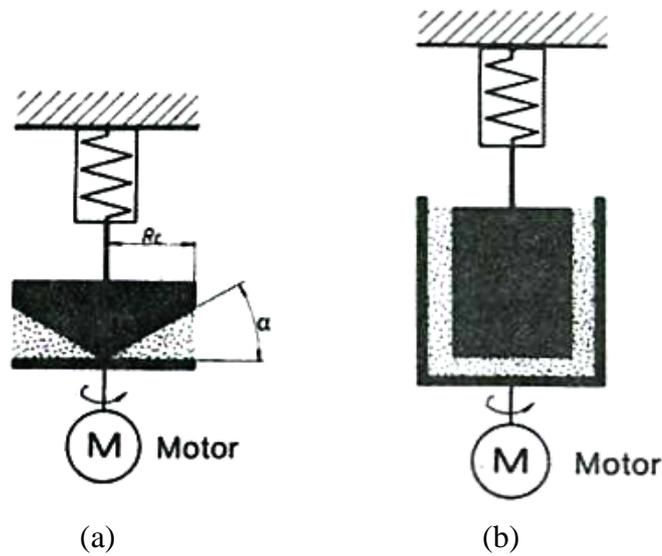
Los reómetros rotacionales están formados esencialmente por un sensor y un soporte contenedor para la muestra a analizar (véase la **Figura I.6.8.**). Estos viscosímetros rotacionales pueden operar de dos formas:

1. Manteniendo el esfuerzo de cizalla. Al eje interior o exterior del sensor se le aplica un esfuerzo de cizalla determinado, mientras el otro cilindro que contiene la muestra permanece estático. La resistencia originada por la viscosidad del fluido cizallado sólo permite un gradiente de velocidad determinado, o sea un número de revoluciones característico.
  2. Manteniendo el gradiente de velocidad. El eje interior o exterior gira con un número de revoluciones finito. La resistencia producida por la viscosidad del fluido cizallado produce un esfuerzo de cizalla. En este caso existen dos tipos de sistemas, el sistema "Searle" y el sistema "Coutte" dependiendo del flujo del fluido.
- SISTEMA SEARLE: El cilindro, cono o placa interior gira, y el exterior permanece en reposo. Las paredes del sistema no se mueven y el flujo se produce por la aplicación de una presión. Existen dos tipos de sistemas, el de dos cilindros concéntricos y el de cono-placa (véase la **Figura I.6.9.**).



**Figura I.6.9.** Esquema de los sistemas de medición de los viscosímetros rotacionales tipo Searle, (a) sistema de medición cono-placa, y, (b) sistema de medición por cilindros coaxiales.

- SISTEMA COUTTE: El cilindro, cono o placa exterior gira y el interior en reposo. No hay diferencias de presión, pero una de las paredes del sistema se mueve cosa que produce el flujo del fluido. Existen dos tipos de sistemas, el de dos cilindros concéntricos y el de cono-placa (véase la **Figura I.6.10.**).



**Figura 1.6.10.** Esquema de los sistemas de medición de los viscosímetros rotacionales tipo Coutte, (a) sistema de medición cono-placa, y, (b) sistema de medición por cilindros coaxiales.

En ambos sistemas se mide la velocidad angular y el esfuerzo de cizalla aplicados a un cilindro, cono o placa sumergido en la suspensión. Utilizando las constantes características del elemento de medida utilizado, que dependen del propio aparato, se puede calcular el gradiente de velocidad y la fuerza de cizalla, obteniendo la viscosidad como el cociente entre ambas de acuerdo con la ecuación de Newton generalizada.

### **1.6.3. Factores que determinan la reología de una suspensión cerámica.**

Las propiedades reológicas de una suspensión cerámica dependerán de:

1. Las características físicas del sólido, como su distribución de tamaños de partículas y su superficie específica.
2. El contenido en sólidos de la suspensión.

3. El estado de desfloculación de las partículas.
4. La temperatura de la suspensión.

La aglomeración de las partículas en suspensión, por floculación, da lugar a estructuras irregulares de gran tamaño y de baja densidad, que retienen agua en su interior. Esta floculación implica un incremento de la viscosidad debido a la disminución de la proporción de agua "libre" existente en la suspensión. La adición de desfloculantes en las formulaciones cerámicas tiene por objetivo disminuir la viscosidad y aumentar la fluidez en las suspensiones cerámicas concentradas.

La concentración y tipo de desfloculante tiene una gran influencia sobre la viscosidad aparente de las suspensiones cerámicas, estando su efectividad muy relacionada con los cambios que producen en la repulsión electrostática y/o estérica.

Así mismo, el porcentaje del desfloculante requerido para una perfecta desfloculación depende de la capacidad del intercambio iónico de la arcilla, que a su vez del tipo de mineral arcilloso y de la superficie específica de las partículas.

Algunos desfloculantes se hidrolizan con el tiempo y la temperatura y las suspensiones que los contienen van ganando viscosidad a medida que éstos pierden su actividad.

**II. TECNICAS DE ANALISIS Y**  
**DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.**

---

## **II. TECNICAS DE ANALISIS Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.**

Tal como se ha dicho la principal finalidad de este trabajo es evaluar la capacidad desfloculante de una serie de polímeros, los cuales se adicionan en las formulaciones de desfloculantes de las suspensiones cerámicas con el objetivo de incrementar su contenido en sólidos manteniendo su viscosidad. El procedimiento que se sigue es ir aumentando la fluidez de la suspensión adicionando los desfloculantes, y así disminuir el contenido en agua de la suspensión, y, en consecuencia, aumentar el contenido en sólidos. Las suspensiones que se obtienen no tienen sus partículas completamente separadas, puesto que sino éstas se separarían rápidamente del líquido y sedimentarían.

Para ello se han seguido las siguientes etapas:

1. Caracterización de las materias primas cerámicas. Se ha determinado su composición química y mineralógica, se han estimado el punto de carga cero (pzc) y su superficie específica (mediante la tecnología BET).
2. Se han preparado diversas suspensiones cerámicas con distintas composiciones de desfloculantes.
3. Estudio de algunas características de las suspensiones cerámicas preparadas. Se han analizado tres características:
  - El Comportamiento reológico. El comportamiento reológico que está directamente relacionado con el estado de desfloculación de la suspensión es una de las características más importantes a controlar para poder aumentar el contenido de sólidos de la suspensión.
  - El potencial zeta. El potencial zeta es un parámetro importante para regular el grado de desfloculación de la suspensión. El potencial zeta está relacionado con las fuerzas entre partículas.
  - Las isotermas de adsorción de los polímeros desfloculantes. La efectividad de un polímero como desfloculante está relacionada con su capacidad de adsorberse sobre las partículas de la suspensión.
4. Sistematización del comportamiento reológico de las suspensiones estudiadas. Por último se ha buscado una forma de evaluar, de forma generalizada, el efecto de los distintos polímeros sobre la desfloculación de las suspensiones cerámicas estudiadas.

## II.1. Caracterización de las materias primas cerámicas utilizadas en este trabajo.

En este trabajo se han utilizado individualmente materias primas naturales para preparar las suspensiones y también se ha utilizado una mezcla de materias primas para formular una pasta correspondiente a un gres porcelánico. En la **Tabla II.1.1.** se presentan los nombres comerciales, así como las referencias utilizadas en este trabajo, para los distintos materiales utilizados en la preparación de las suspensiones estudiadas. Todas las materias primas han sido suministradas por cortesía de la empresa MORGAN MATROC (Carretera Sabadell-Granollers km 15, Lliçà de Valls, Barcelona).

**Tabla II.1.1.** Relación de los nombres comerciales de las distintas materias primas individuales (a) y de la mezcla para formular un gres porcelánico (b) utilizadas en la preparación de las suspensiones estudiadas en este trabajo.

(a) MATERIAS PRIMAS NATURALES INDIVIDUALES	REF.	(b) FÓRMULA PARA UN GRES PORCELANICO	REF.
Alumina SCB/01-A	AS	Caolín TREVISCOE (15%)	GR
Caolín C-301	CC	+	
Caolín TREVISCOE	CT	Arcilla HYMOD (40%)	
Dolomita DRB	DR	+	
Arcilla HYMOD	HM	Feldespatos SE (45%)	
Arcilla HYPLAS 64	HP		
Talco SRC-60	TR		

La caracterización de las distintas materias primas ha consistido en la determinación de:

- La composición química y mineralógica.
- La distribución de tamaños de partícula.
- El punto de carga cero.
- La superficie específica.

### II.1.1. Composición mineralógica y química de los distintos materiales utilizados.

#### a) COMPOSICION MINERALOGICA.

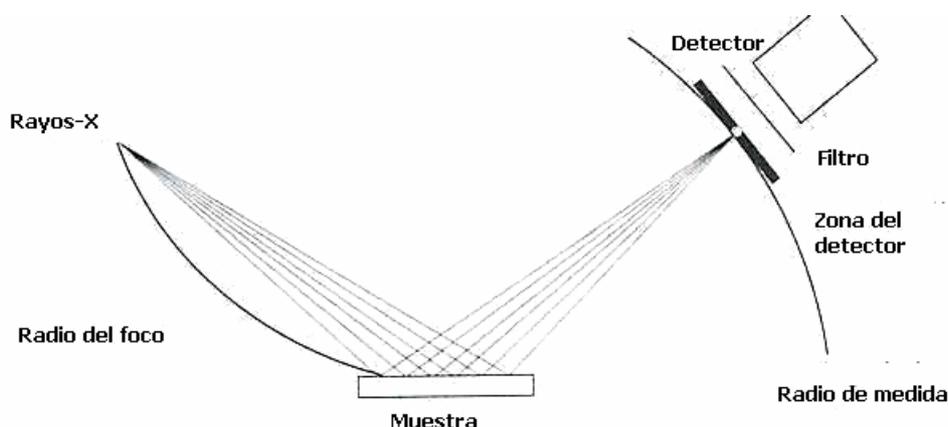
Se ha empleado la técnica de difracción en polvo de Rayos-X para la determinación de la composición mineralógica de las materias primas utilizadas.

El difractómetro utilizado ha sido un difractómetro SIEMENS D500 cuyo esquema de funcionamiento se presenta en la **Figura II.1.1.**

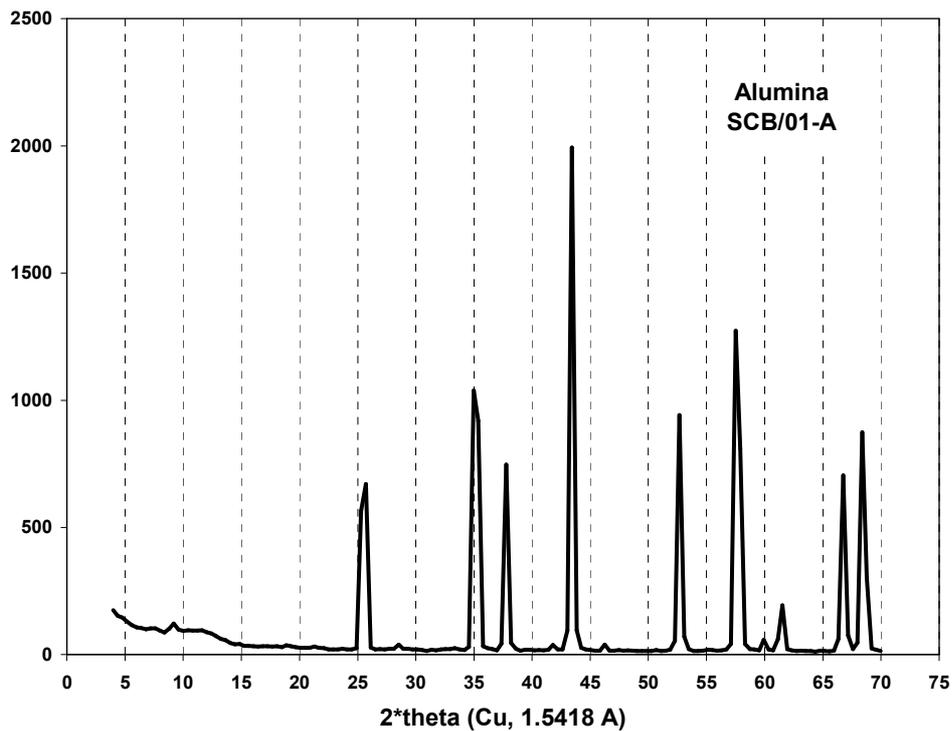
Normalmente su aplicación más común es la del cálculo de  $2\theta$ , ángulo entre los haces de luz incidente y difractado. Un experimento típico consiste en montar la muestra en el centro del instrumento, y después lentamente se hace rodar la muestra y el detector, este se moverá a una velocidad doble que la de la muestra; así, el ángulo de difracción,  $2\theta$ , aumenta. Mientras que el detector y el espécimen rotan, los fotones de rayos-X que alcanzan el detector son contabilizados por un ordenador. En la figura siguiente (véase la **Figura II.1.2.**), se representa un típico difractograma.

El dispositivo consiste en una fuente de rayos-X (provenientes de un tubo con ánodo de cobre que proporciona radiación de longitud de onda 1.5418 angstroms), un portamuestras donde se deposita el material en polvo y un detector de radiación situado sobre un goniómetro. El portamuestras y el goniómetro con el detector se mueven de forma que van barriendo los distintos ángulos de difracción.

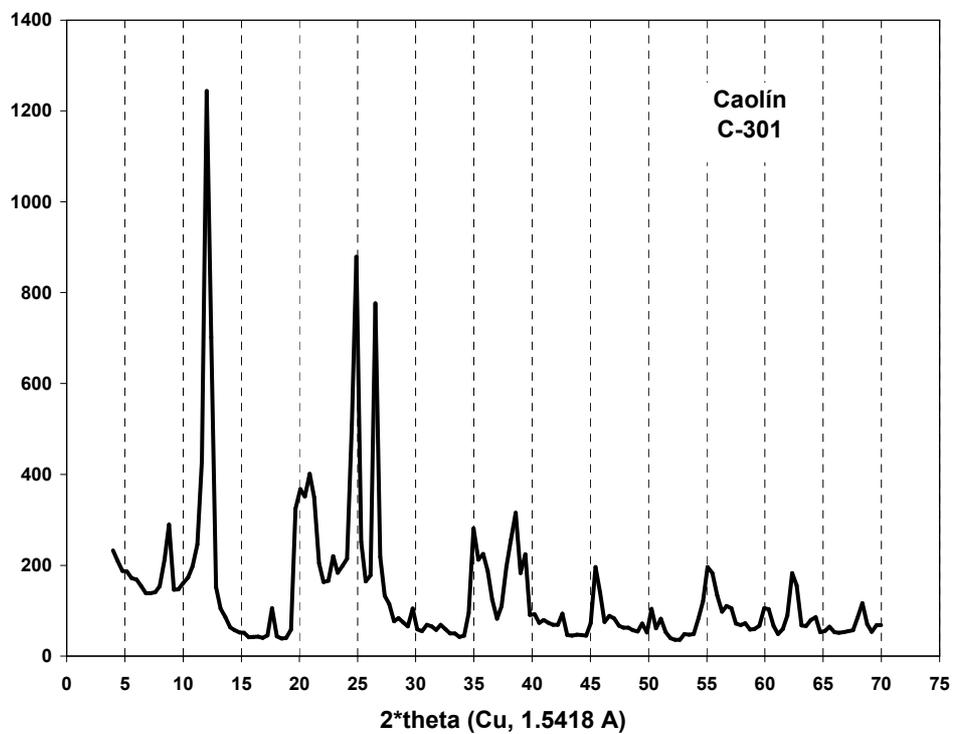
En las **Figura II.1.2., II.1.3., II.1.4., II.1.5., II.1.6., II.1.7., II.1.8 y II.1.9.** se presentan los difractogramas obtenidos para las materias primas de la alúmina SCB/01-A, del caolín C-301, del caolín Treviscoe, de la dolomia DRB, de la arcilla HYPLAS 64, de la arcilla HYMOD, del talco SRC-60 y del gres porcelánico respectivamente.



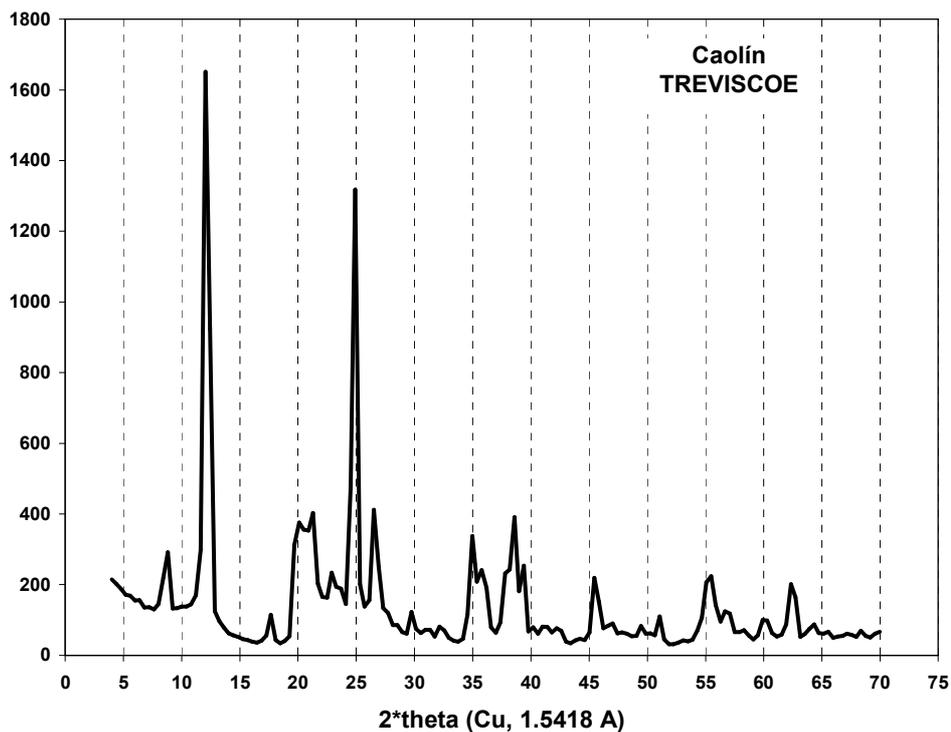
**Figura II.1.1.** Esquema de funcionamiento del difractómetro de Bragg-Bentano.



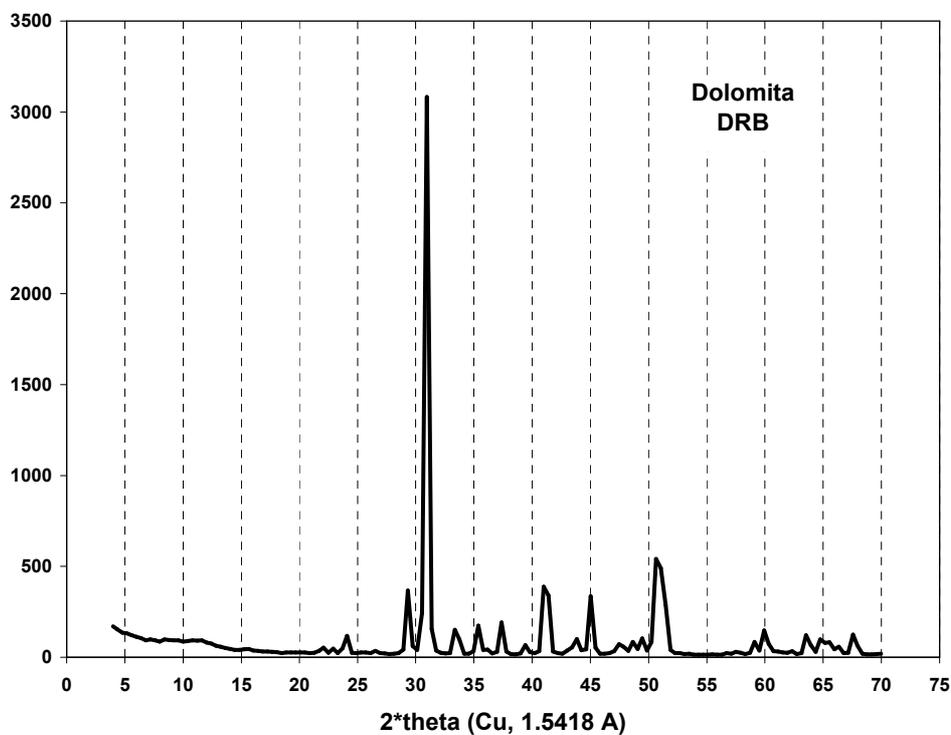
**Figura II.1.2.** Difractograma obtenido para la alúmina SCB/01-A, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



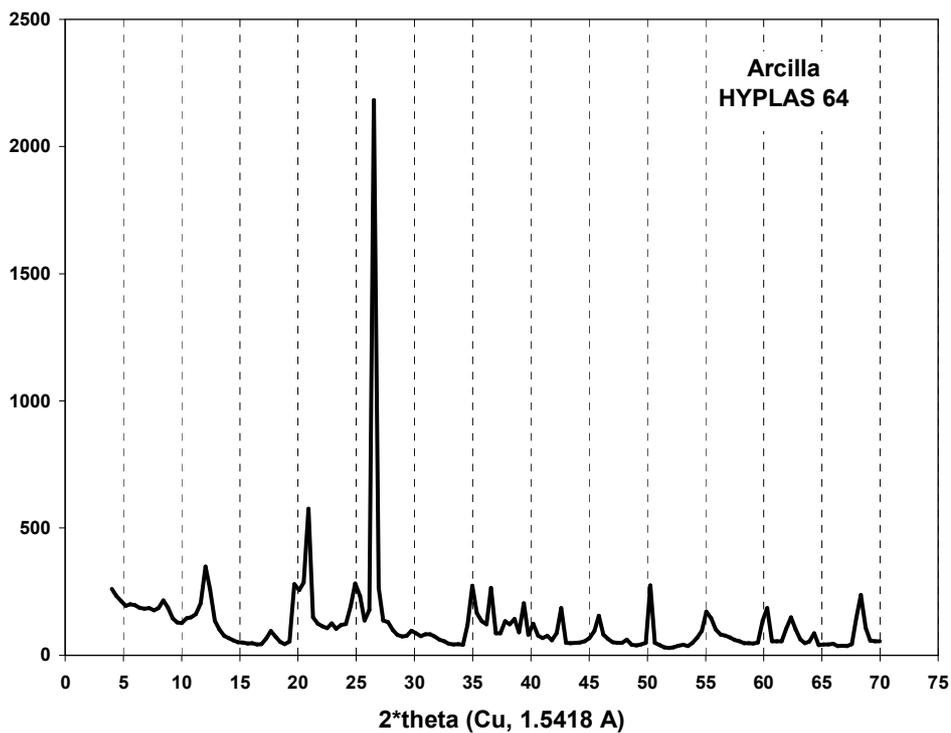
**Figura II.1.3.** Difractograma obtenido para el caolín C-301, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



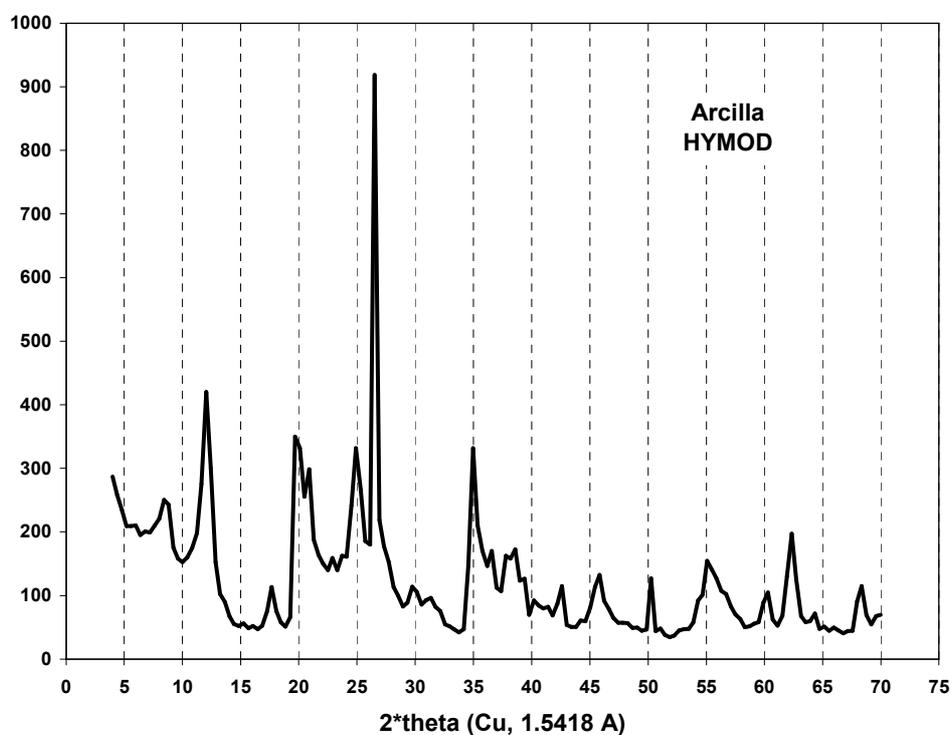
**Figura II.1.4.** Difractograma obtenido para el caolín Treviscoe, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



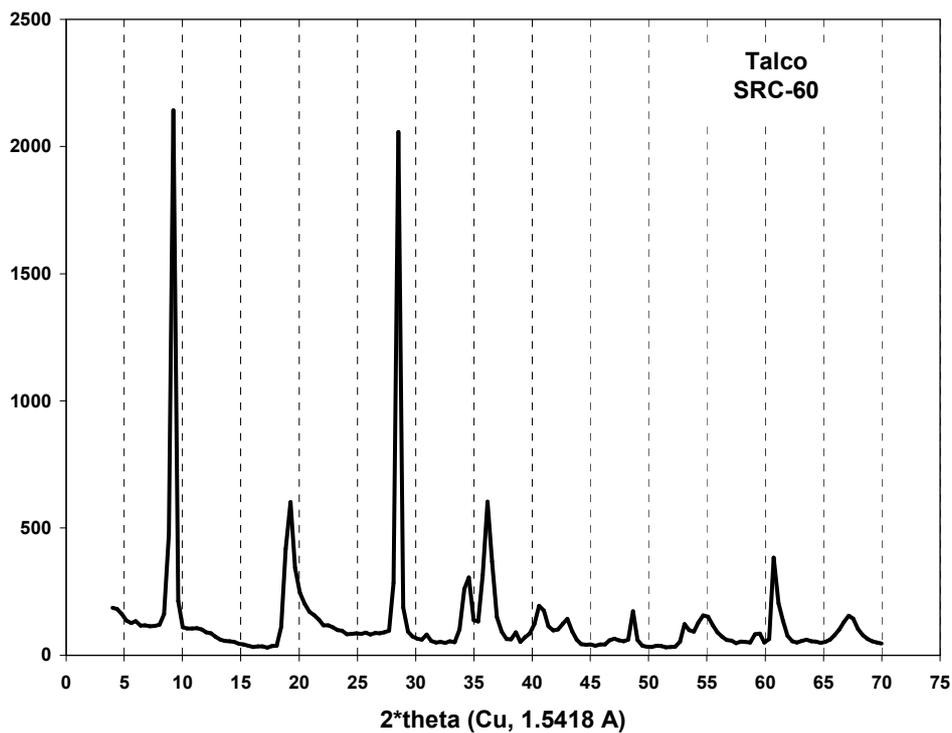
**Figura II.1.5.** Difractograma obtenido para la dolomita DRB, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



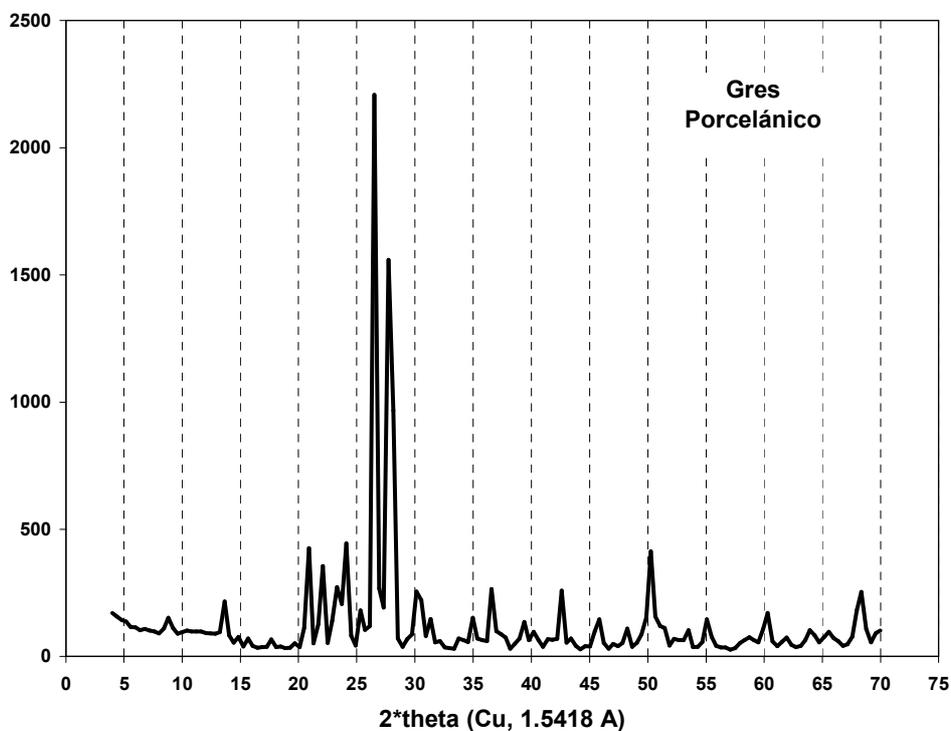
**Figura II.1.6.** Difractograma obtenido para la arcilla HYPLAS 64, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



**Figura II.1.7.** Difractograma obtenido para la arcilla HYMOD, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



**Figura II.1.8.** Difractograma obtenido para el talco SRC-60, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.



**Figura II.1.9.** Difractograma obtenido para el gres porcelánico, consistente en la representación de la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo de difracción.

## b) COMPOSICION QUIMICA.

Se ha empleado la técnica de fluorescencia de Rayos-X para la determinación de la composición química de las materias primas utilizadas. El espectrómetro de Rayos-X es el instrumento que permite obtener el espectro de fluorescencia de las muestras. La información obtenida con el espectrómetro es convenientemente procesada para obtener la composición química cualitativa y cuantitativa de las muestras. El espectrómetro utilizado es un espectrómetro PHILIPS PW 1400 equipado con dos fuentes de excitación diferentes: un tubo con ánodo de Rh y un tubo con ánodo de Au.

En la **Tabla II.1.2** y **II.1.3**. se presenta la composición química, obtenida según esta técnica, de los distintos materiales utilizados en este trabajo.

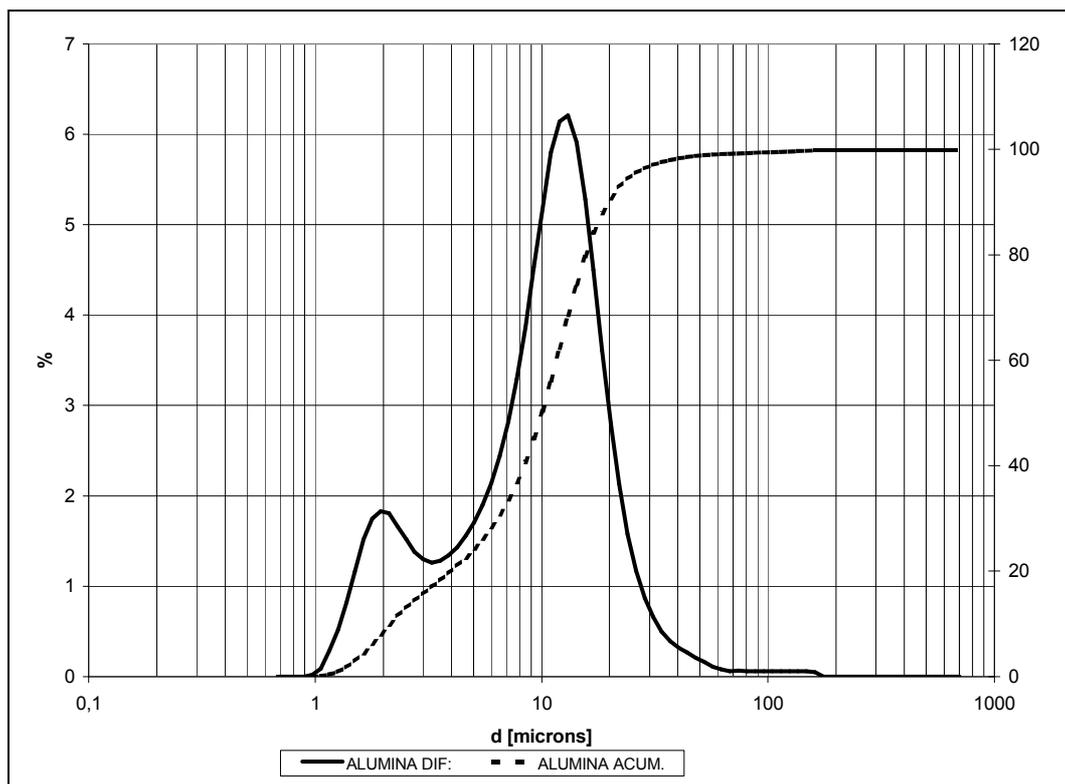
### **II.1.2. Distribución de tamaños de partícula.**

El dispositivo utilizado ha sido un medidor de tamaño de partículas por difracción láser, modelo MICROTAC SR150, que cubre el rango de tamaños comprendido entre 0,7 y 700 micrómetros.

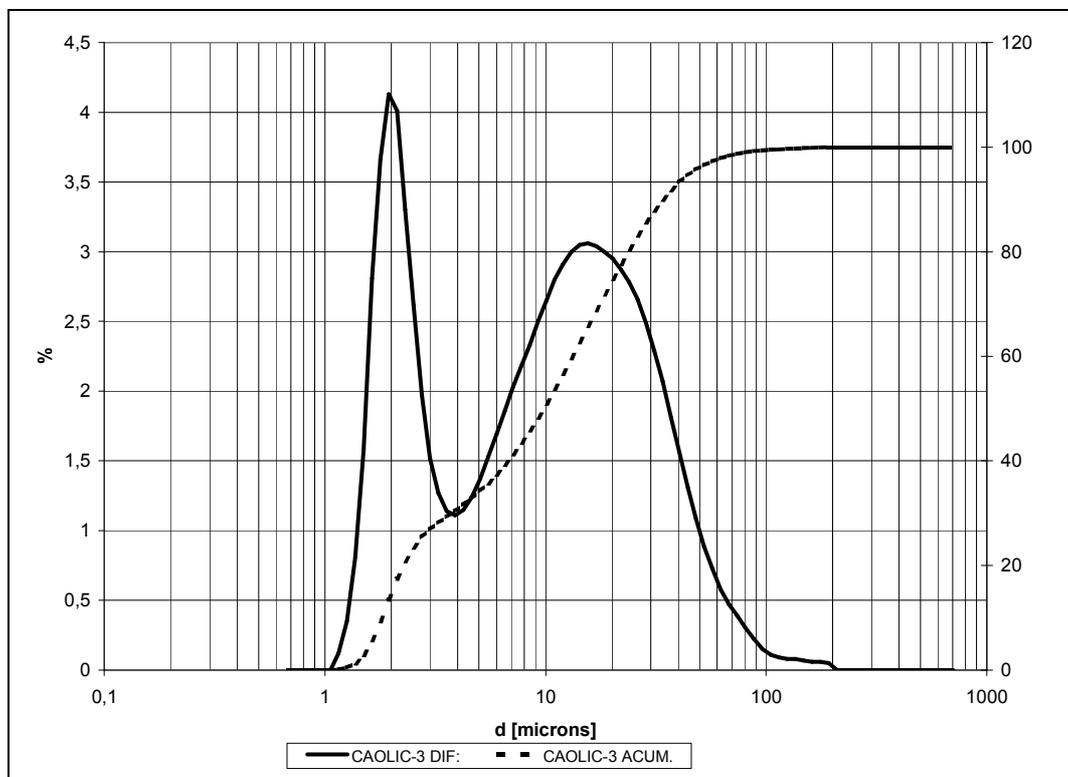
Este dispositivo utiliza un sistema de recirculación de las muestras, introducidas en forma de suspensiones acuosas muy diluidas, el cual se calibra previamente con polvo de carburo de silicio de 13 micras. La información sobre tamaño y la distribución de tamaños de partícula se recoge en un ordenador. Se puede obtener la presentación de los resultados en forma gráfica mediante un histograma.

En los histogramas se representan las frecuencias relativas (%) correspondiente al volumen de partículas con distintos diámetros (entre 0,7 y 700 micras). El resultado se puede presentar en forma diferencial o acumulada.

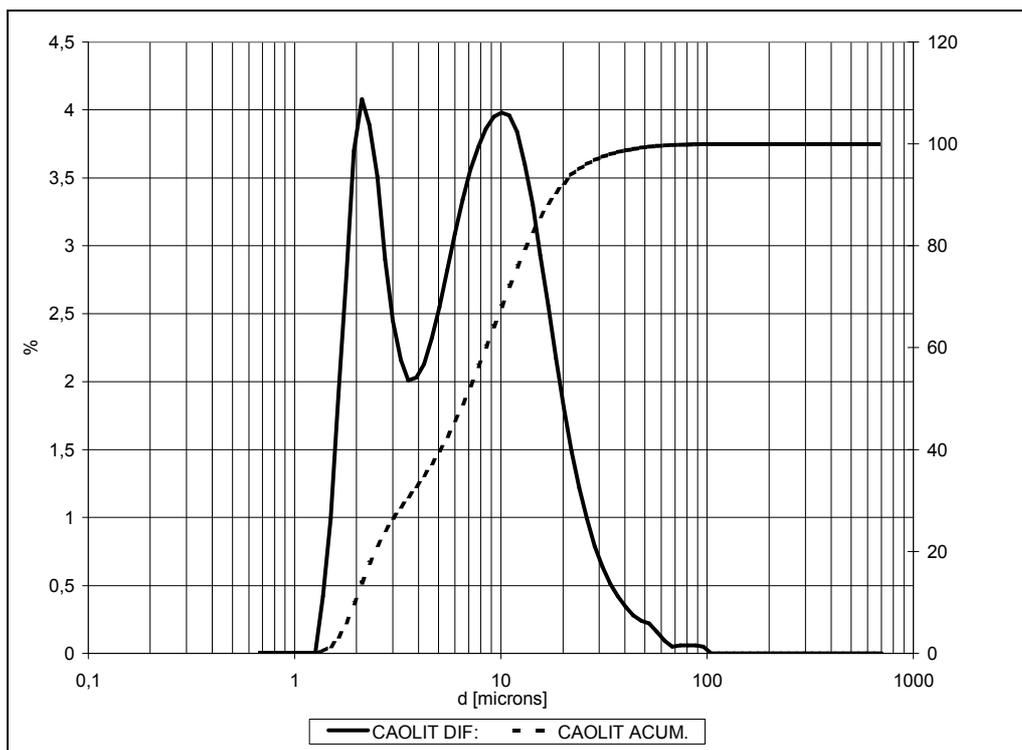
En las **Figura II.1.10., II.1.11., II.1.12., II.1.13., II.1.14., II.1.15, II.1.16.** y **II.1.17.** se presentan los histogramas correspondientes a las materias primas de la alúmina SCB/01-A, del caolín C-301, del caolín Treviscoe, de la dolomia DRB, de la arcilla HYPLAS 64, de la arcilla HYMOD, del talco SRC-60 y del gres porcelánico respectivamente, en forma diferencial y acumulada.



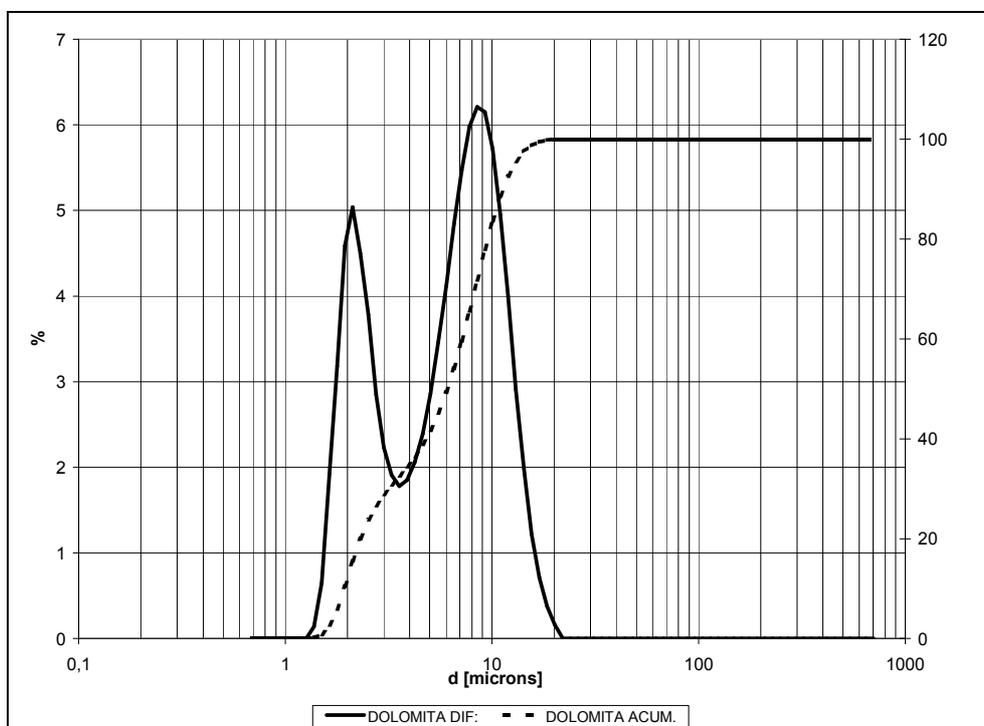
**Figura II.1.10.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para la alúmina SCB/01-A. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



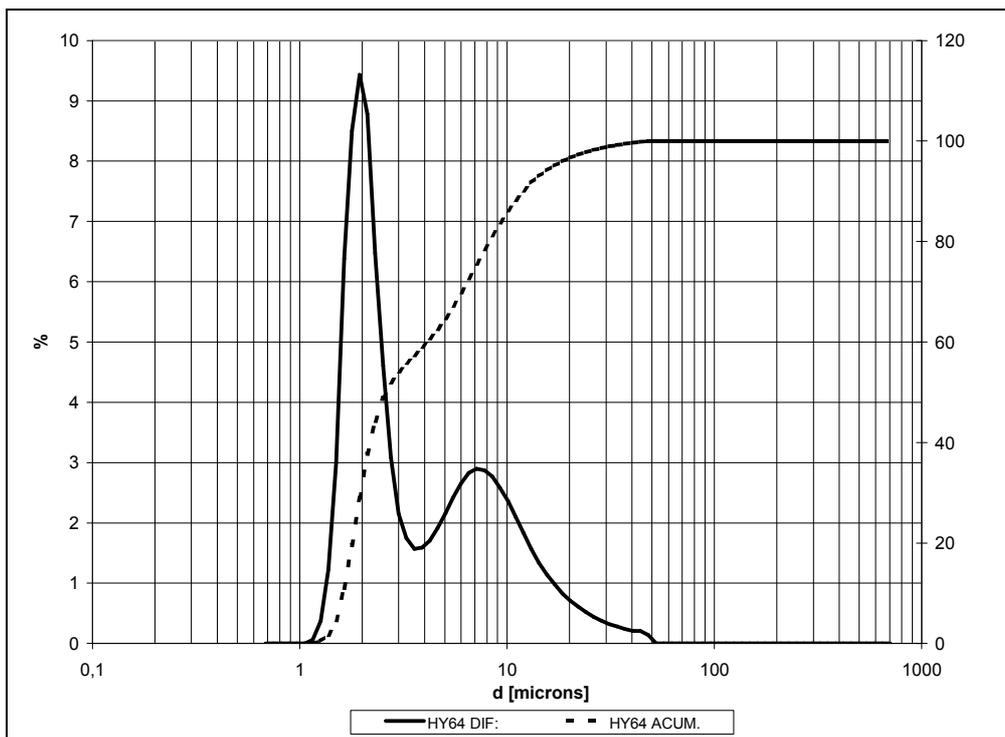
**Figura II.1.11.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para el caolín C-301. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



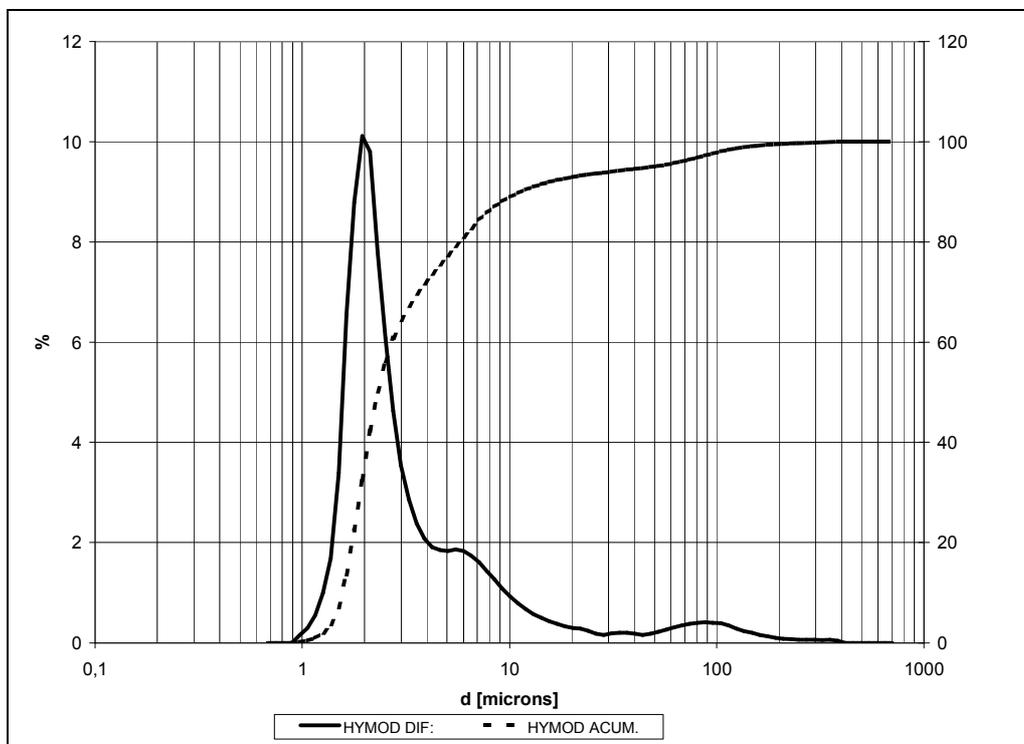
**Figura II.1.12.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para el caolín Treviscoe. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



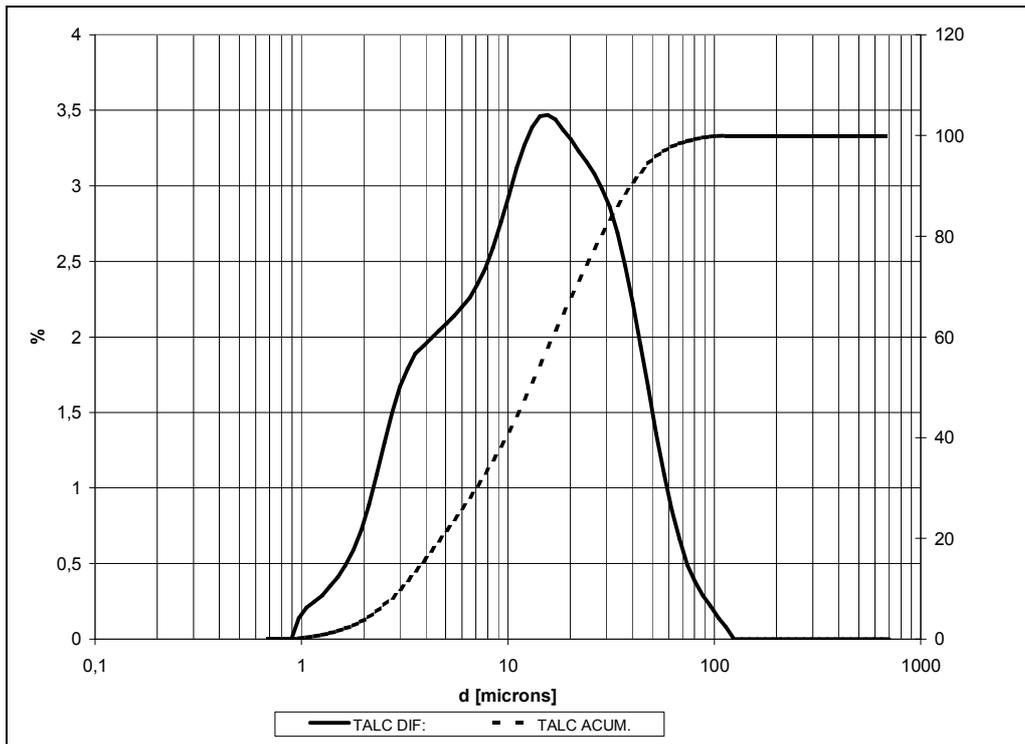
**Figura II.1.13.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para la dolomita DRB. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



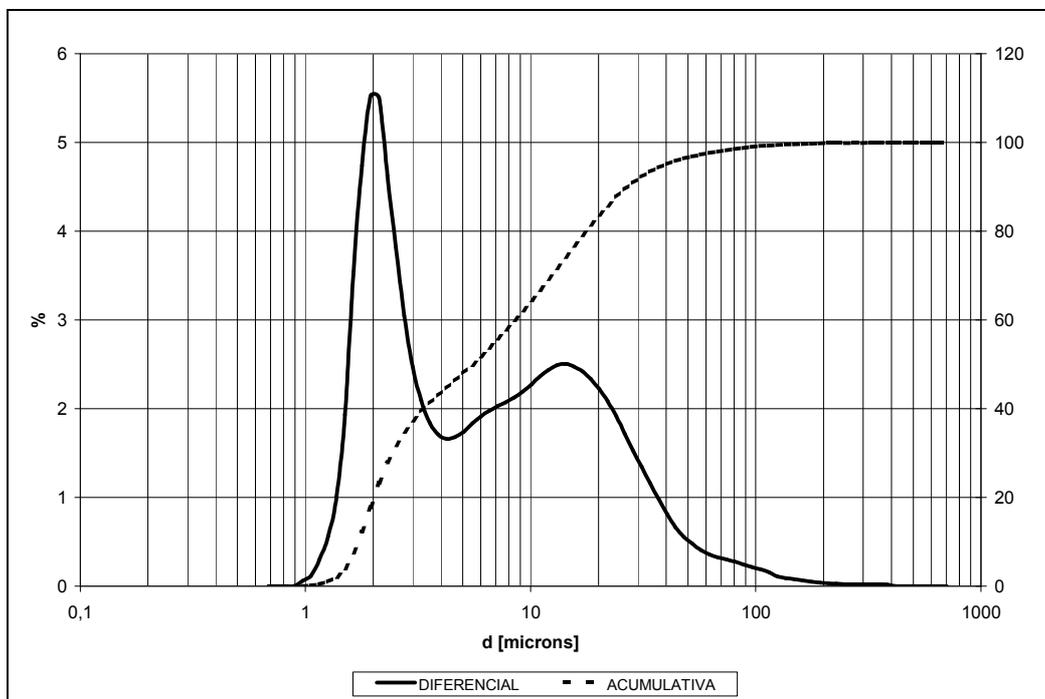
**Figura II.1.14.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para la arcilla HYPLAS 64. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



**Figura II.1.15.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para la arcilla HYMOD. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



**Figura II.1.16.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para el talco SRC-60 . La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.



**Figura II.1.17.** Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula para el gres porcelánico. La línea continua corresponde a la distribución diferencial y la línea discontinua a la acumulada.

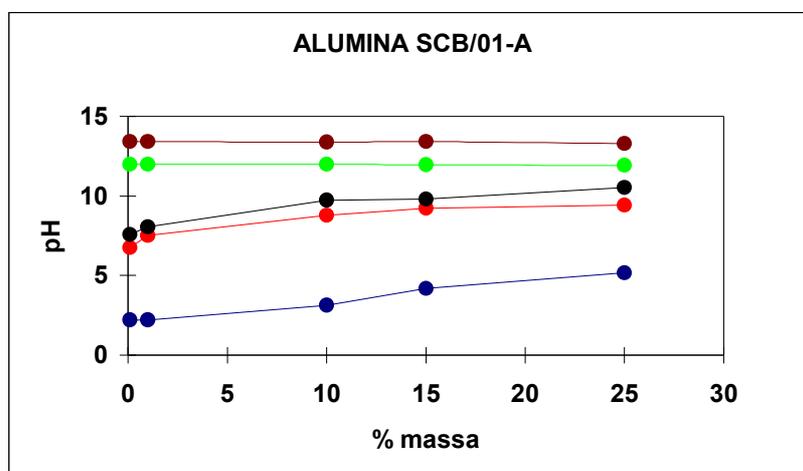
### II.1.3. Determinación del punto de carga cero.

Experimentalmente el punto de carga cero (**p.c.z.**) se ha determinado según el siguiente procedimiento:

- (1) Se preparan series de suspensiones con diferente contenido másico en sólido seco (0%, 0.1%, 10%, 15% y 25%) utilizando, como líquido para cada serie, soluciones de ácido o base a unos determinados pHs (por ejemplo, pH = 2, 6, 10, 12 y 13).
- (2) Se mantienen las suspensiones en agitación durante 24 horas, tiempo suficiente para que se alcance el pH de equilibrio de la suspensión.
- (3) Se miden los pHs de cada serie y se representan en función del contenido másico.
- (4) Finalmente, se determina el punto de carga cero como el valor de pH donde convergen todas las series,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

En las **Figura II.1.18., II.1.19., II.1.20., II.1.21., II.1.22., II.1.23 y II.1.24** se muestran las representaciones de los diferentes pHs para cada serie y para los distintos contenidos másicos de sólido seco, para las materias primas alúmina SCB/01-A, caolín C-301, caolín Treviscoe, dolomia DRB, arcilla HYPLAS 64, arcilla HYMOD y talco SRC-60 respectivamente.

En la **Tabla II.1.4., II.1.5., II.1.6., II.1.7., II.1.8., II.1.9. y II.1.10** se presentan los valores de pHs para cada serie y para los distintos contenidos másicos de sólido seco, para las materias primas alúmina SCB/01-A, caolín C-301, caolín Treviscoe, dolomia DRB, arcilla HYPLAS 64, arcilla HYMOD y talco SRC-60 respectivamente.

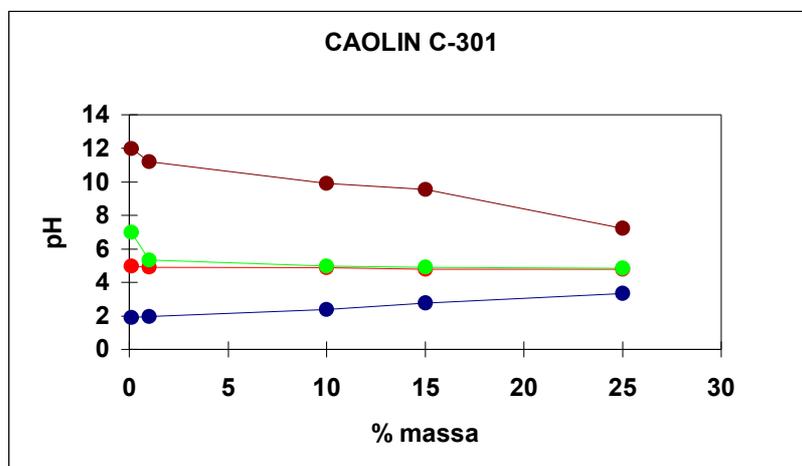


**Figura II.1.18.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para la alúmina SCB/01-A. Los puntos de color azul corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los rojos a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 6, los negros a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 8, los verdes y los marrones a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 12 y 13, respectivamente.

**Tabla II.1.4.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para la alúmina SCB/01-A.

$\text{pH}_{\text{pzc}}=12$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}}=2$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=6$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=10$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=12$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=13$
0,1	2,21	6,74	7,58	11,99	13,42
1	2,22	7,52	8,05	11,99	13,4
10	3,14	8,78	9,74	11,98	13,38
15	4,19	9,24	9,81	11,96	13,4
25	5,16	9,43	10,52	11,91	13,3

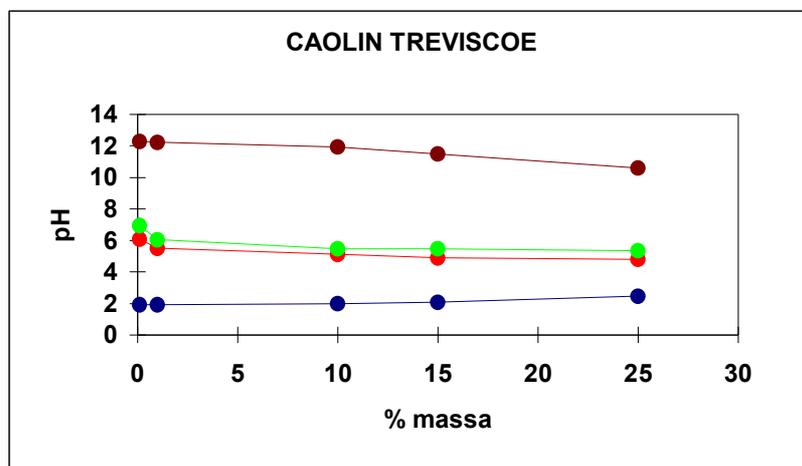


**Figura II.1.19.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el caolín C-301. Los puntos de color azul corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los de color rojo a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 5, los verdes y los marrones a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 7 y 12, respectivamente.

**Tabla II.1.5.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para el caolín C-301.

$$\text{pH}_{\text{pzc}}=4,7$$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}}=2$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=5$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=7$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=12$
0,1	1,89	4,98	6,98	11,97
1	1,95	4,92	5,34	11,2
10	2,39	4,89	4,96	9,91
15	2,77	4,8	4,9	9,53
25	3,34	4,78	4,85	7,24

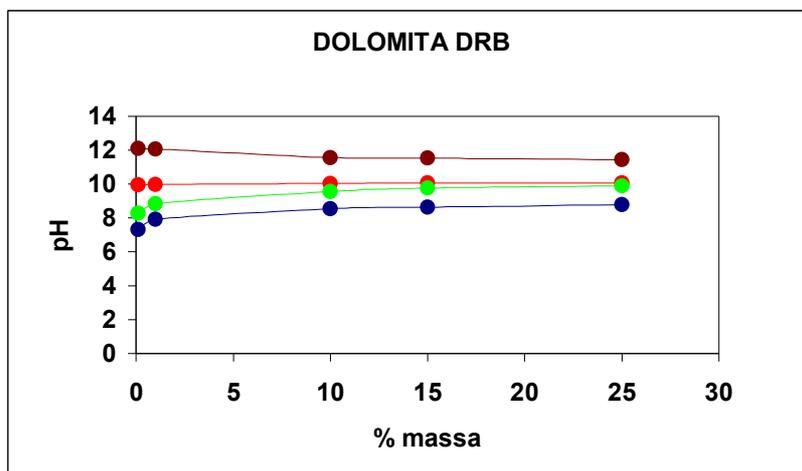


**Figura II.1.20.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el caolín Treviscoe. Los puntos de color azul corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los de color rojo a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 6, los verdes y los marrones a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 7 y 12, respectivamente.

**Tabla II.1.6.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para el caolín Treviscoe.

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,07$$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}} = 2$	$\text{pH}_{\text{inic.}} = 6$	$\text{pH}_{\text{inic.}} = 7$	$\text{pH}_{\text{inic.}} = 12$
0,1	1,91	6,08	6,95	12,29
1	1,93	5,51	6,05	12,24
10	2	5,14	5,49	11,94
15	2,08	4,89	5,48	11,51
25	2,47	4,79	5,35	10,6

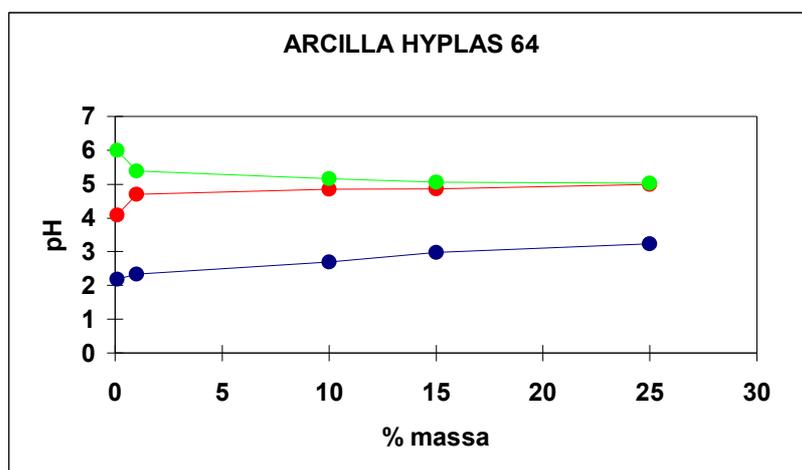


**Figura II.1.21.** Representación que permite determinar el valor  $pH_{pzc}$  para la dolomita DRB. Los puntos de color azul corresponden a un  $pH_{inic.}$  de 6, los de color verde a un  $pH_{inic.}$  de 8, los rojos y los marrones a un  $pH_{inic.}$  de 10 y 12, respectivamente.

**Tabla II.1.7.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para la dolomita DRB.

$pH_{pzc}=10$

%	$pH_{inic.}=6$	$pH_{inic.}=8$	$pH_{inic.}=10$	$pH_{inic.}=12$
0,1	7,32	8,27	9,94	12,1
1	7,92	8,83	9,97	12,06
10	8,53	9,55	10,02	11,55
15	8,62	9,75	10,05	11,51
25	8,78	9,87	10,06	11,43

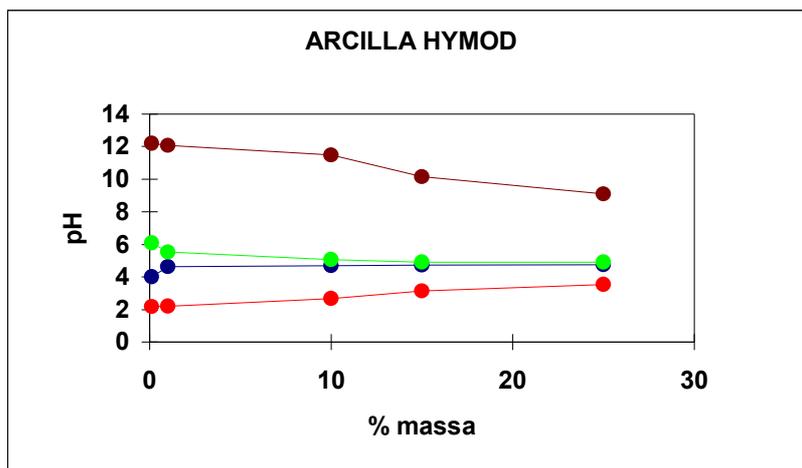


**Figura II.1.22.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para la arcilla HYPLAS 64. Los puntos de color azul corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los rojos y los verdes a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 4 y 6, respectivamente.

**Tabla II.1.8.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para la arcilla HYPLAS 64.

$\text{pH}_{\text{pzc}}=5,01$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}}=2$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=4$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=6$
0,1	2,19	4,08	6
1	2,34	4,7	5,39
10	2,69	4,84	5,16
15	2,98	4,86	5,05
25	3,23	5	5,03

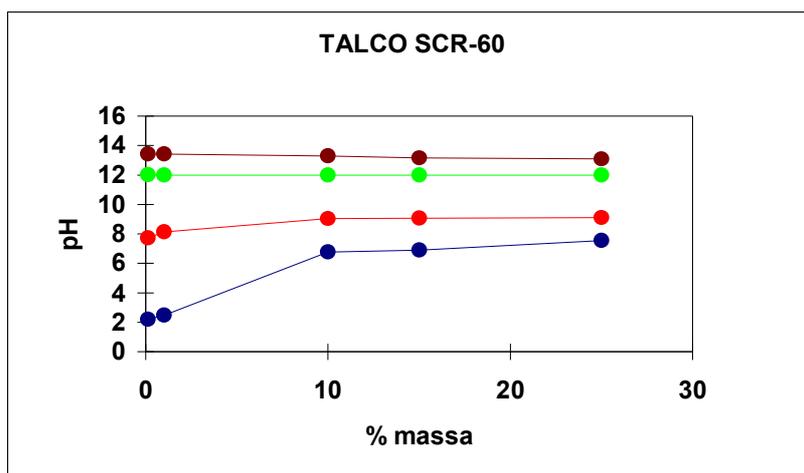


**Figura II.1.23.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para la arcilla HYMOD. Los puntos de color rojo corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los de color azul a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 4, los verdes y los marrones a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 6 y 12, respectivamente.

**Tabla II.1.9.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para la arcilla HYMOD.

$\text{pH}_{\text{pzc}}=4,82$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}}=2$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=4$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=6$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=12$
0,1	4	2,16	6,07	12,2
1	4,62	2,19	5,53	12,09
10	4,69	2,68	5,06	11,49
15	4,71	3,13	4,92	10,14
25	4,75	3,54	4,9	9,08



**Figura II.1.24.** Representación que permite determinar el valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para el talco SCR-60. Los puntos de color azul corresponden a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 2, los de color rojo a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 8, los verdes y los marrones a un  $\text{pH}_{\text{inic.}}$  de 12 y 13, respectivamente.

**Tabla II.1.10.** Tabla de los valores de pH obtenidos para cada serie y para diferentes % másico de sólido seco para el talco SCR-60.

$\text{pH}_{\text{pzc}}=12$

%	$\text{pH}_{\text{inic.}}=2$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=8$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=12$	$\text{pH}_{\text{inic.}}=13$
0,1	2,2	7,73	12,01	13,42
1	2,48	8,13	12	13,41
10	6,78	9,02	12	13,28
15	6,9	9,08	11,99	13,16
25	7,56	9,11	11,99	13,08

#### **II.1.4. Determinación de la superficie específica.**

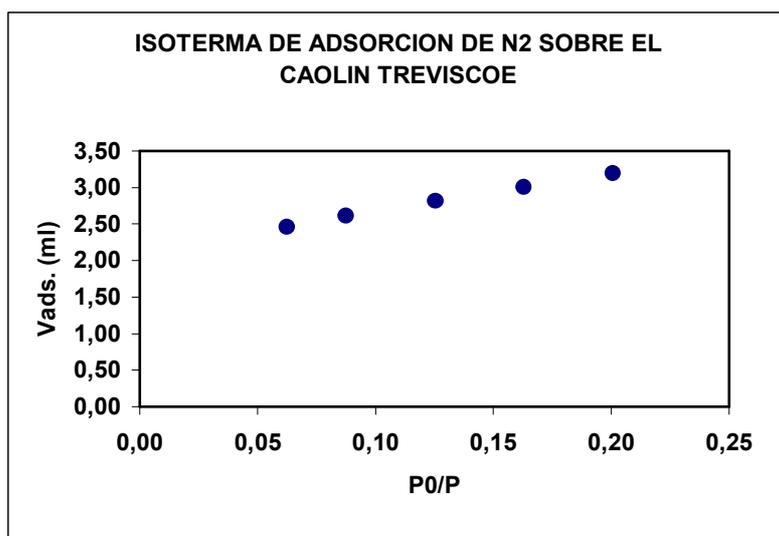
Las determinaciones de las superficies específicas para los distintos materiales analizados, se ha realizado mediante la técnica de BET, a partir de las isothermas de N<sub>2</sub> a 77 K obtenidas en el equipo MICROMERITICS ASAP 2010.

El procedimiento consiste básicamente en desgasificar completamente la muestra, aplicando temperatura y vacío, posteriormente, se adicionan pequeñas cantidades de nitrógeno, manteniendo la muestra a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido a 1 atmósfera, y finalmente, se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido para cada presión final de equilibrio.

Para la determinación de la superficie específica sólo se precisa llegar a valores de presión de equilibrio máximas de aproximadamente 0,3 atmósferas. Con los valores de presión de equilibrio con la cantidad adsorbida de nitrógeno y las ecuaciones presentadas en el apartado I.3.1.1. se obtiene la superficie específica del material. La superficie específica se determina según la ecuación de B.E.T. Este valor se evalúa automáticamente por un ordenador adaptado al aparato.

En las **Figura II.1.25., II.1.26., II.1.27., y II.1.28.** se representan las isothermas de adsorción B.E.T. para las materias primas del caolín Treviscoe, de la dolomia DRB, de la arcilla HYMOD y del gres porcelánico respectivamente.

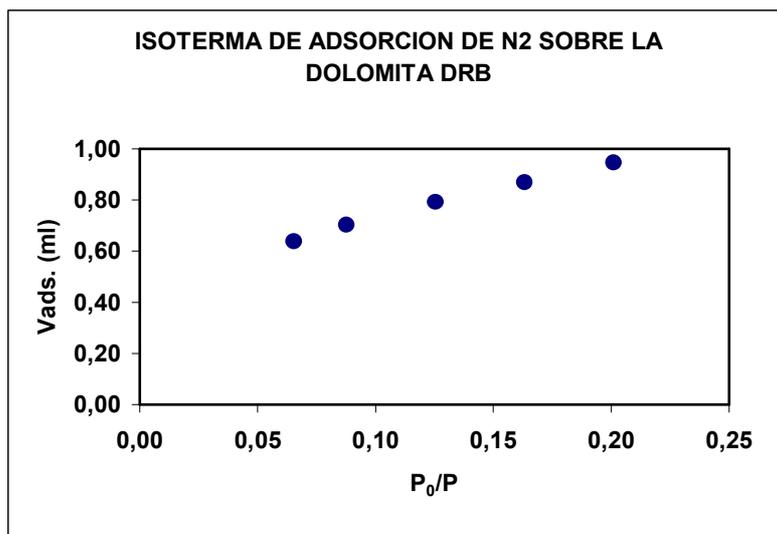
En la **Tabla II.1.11., II.1.12., II.1.13. y II.1.14.** se presentan los valores de la presión relativa del nitrógeno en función del volumen adsorbido, en Ncm<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup> de nitrógeno adsorbido sobre a superficie de la partícula de arcilla), para las distintas materias primas.



**Figura II.1.25.** Isotherma de adsorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del nitrógeno a 1 atmósfera, para el caolín Treviscoe.

**Tabla II.1.11.** Tabla de los valores obtenidos de volumen adsorbido en Ncm<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> en condiciones normales) para cada presión relativa (P<sub>0</sub>/P) del caolín Treviscoe.

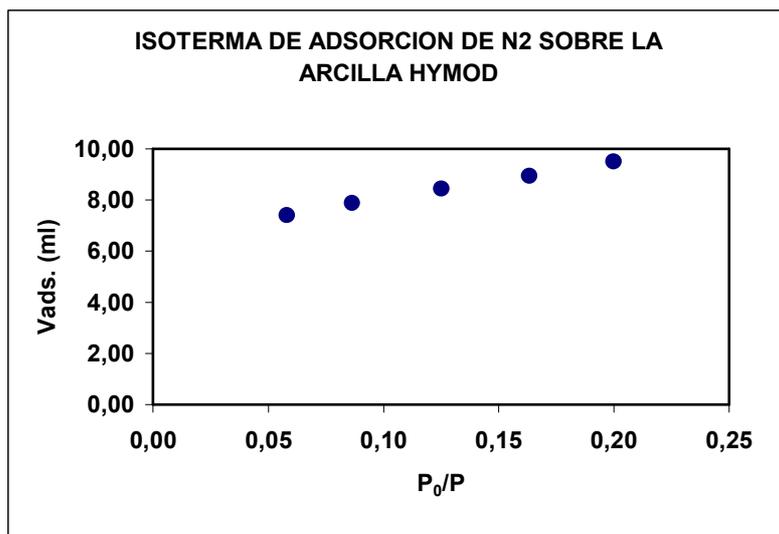
P <sub>0</sub> /P	V <sub>ads.</sub> (Ncm3)
0,06238796	2,4562
0,08742476	2,615
0,12528429	2,8168
0,16274251	3,0067
0,20046821	3,1929



**Figura II.1.26.** Isoterma de adsorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del nitrógeno a 1 atmósfera, para la dolomita DRB.

**Tabla II.1.12.** Tabla de los valores obtenidos de volumen adsorbido en  $N_{cm^3}$  ( $cm^3$  de  $N_2$  en condiciones normales) para cada presión relativa ( $P_0/P$ ) de la dolomita DRB.

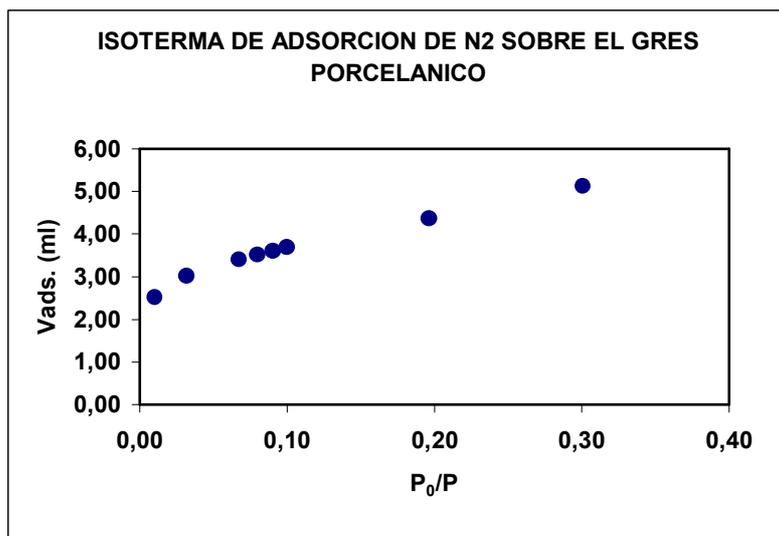
$P_0/P$	$V_{ads.}(N_{cm^3})$
0,06517691	0,6384
0,0876563	0,702
0,1254323	0,7913
0,1632083	0,87
0,20091782	0,9464



**Figura II.1.27.** Isoterma de adsorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del nitrógeno a 1 atmósfera, para la arcilla HYMOD.

**Tabla II.1.13.** Tabla de los valores obtenidos de volumen adsorbido en  $N_{cm^3}$  ( $cm^3$  de  $N_2$  en condiciones normales) para cada presión relativa ( $P_0/P$ ) la arcilla HYMOD.

$P_0/P$	$V_{ads.}(N_{cm^3})$
0,0579560	7,3938
0,0860975	7,8845
0,1249969	8,4503
0,1632652	8,9465
0,1997175	9,5075



**Figura II.1.28.** Isoterma de adsorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del nitrógeno a 1 atmósfera, para el gres porcelánico.

**Tabla II.1.14.** Tabla de los valores obtenidos de volumen adsorbido en  $N_{cm^3}$  ( $cm^3$  de  $N_2$  en condiciones normales) para cada presión relativa ( $P_0/P$ ) del gres porcelánico.

$P_0/P$	$V_{ads.}(N_{cm^3})$
0,00994144	2,5206
0,03159472	3,0193
0,0670026	3,4013
0,0798039	3,5180
0,09015389	3,6066
0,09989105	3,6869
0,19617325	4,3692
0,30036774	5,1248

**Tabla II.1.2.** Propiedades fisico-químicas de las materias primas naturales utilizadas en este trabajo.

MATERIAL NATURAL				ANALISIS QUIMICO									
Materia prima	Nombre comercial	Fórmula	ANALISIS MINERALOGICO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO
CORUNDUM	Alúmina SCB/01-A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corundum	98,4	0,4	0	0,5	0,1	0	0,4	0	0,1	0
ESMECTITA 2:1	Bentone	[AlMg(OH) <sub>2</sub> ·Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] <sub>2</sub>	Montmorillonita+calcita+CaCO <sub>3</sub>	2,6	43,0	17,7	3,0	0,1	0	0,6	0,7	0,2	32,2
Montmorillonita	Bentonita-Y	H <sub>2</sub> O·KAl <sub>4</sub> (SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Montmorillonita +illita	4,5	60,6	29,2	0,7	0,1	0	0,6	1,3	0,4	2,6
CAOLIN 1:1	C-301	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ·Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	Caolinita+illita+cuarzo	38,7	57,1	0,3	0,7	0,1	0	1,9	1,1	0,1	0
	Treviscoe	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ·Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	Caolinita+illita+cuarzo	39,1	52,7	0,9	3,0	0,2	0	2,7	1,0	0,3	0,1
CARBONATO	Dolomita DRB	CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	Dolomita+calcita	1,2	2,2	43,6	0,2	0,1	0	0,1	0,1	0,3	61,3
FELDESPATO	Feldespatos SE	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Albita+cuarzo	14,9	74,4	0,2	7,2	0,3	0	1,8	0,1	0,1	0,9
TALCO 2:1	Talco SCR-60	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Talco	0,4	64,4	33,7	0,8	0,1	0	0,1	0,2	0,1	0,3
ARCILLA	Hyplas 64	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	Cuarzo+illita+caolinita	24,0	69,4	0,5	0,8	0,1	0	2,3	1,0	1,8	0,1
PLASTICA 2:1	Hymod	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	Cuarzo+illita+caolinita	34,4	57,2	0,7	0,8	0,1	0	3,3	1,5	1,3	0,6

Materia prima	Granulometría		pH <sub>pzc</sub>	BET
	<sup>(1)</sup> Acumulativa d(98%)	<sup>(2)</sup> Diferencial		m <sup>2</sup> /g
CORUNDUM	< 40 μm	1,945<d(μm)<13,08 (61%)	12,0	
ESMECTITA 2:1 Montmorillonita	< 62 μm	1,945<d(μm)<13,08 (48%)	9,5	
	< 62 μm	2,999<d(μm)<15,56 (50%)	8,0	
CAOLIN 1:1	< 68 μm	1,945<d(μm)<15,56 (52%)	4,5	
	< 33 μm	2,121<d(μm)<10,09 (54%)	5,5	11,6
CARBONATO	< 16 μm	2,121<d(μm)<8,482 (56%)	10,0	3,7
FELDESPATO	< 57 μm	2,121<d(μm)<10,09 (32%)	9,5	
TALCO 2:1	< 63 μm	d(μm)<15,56 (58 %)	11,5	
ARCILLA	< 26 μm	1,945<d(μm)<7,133 (47%)	5,0	
PLASTICA 2:1	< 105 μm	1,945<d(μm)<104,7 (65%)	4,8	34,1

**Tabla II.1.3.** Propiedades fisico-químicas del gres porcelánico analizado en este trabajo.

II. Técnicas de análisis y dispositivos experimentales.

MATERIAL CERAMICO				ANALISIS QUIMICO									
Nombre comercial	Composición	Materia prima	Fórmula	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO
GRES PORCELANICO	15%-Treviscoe	CAOLIN 1:1	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ·Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	22,03	58,07	0,42	3,75	0,22	0,01	2,19	0,67	0,54	0,62
	40%-Hymod	ARCILLA 2:1	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>										
	45%-Feldespato	FELDESPATO	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]										

Nombre comercial	ANALISIS MINERALOGICO	pH <sub>pzc</sub>	BET	Granulometria	
			m <sup>2</sup> /g	<sup>(1)</sup> Acumulativa d(98%)	<sup>(2)</sup> Diferencial
GRES PORCELANICO	Caolinita+albita+cuarzo+mica/illita + feldespato/ortoclase + hematita/ilmetita	8	15,84	> 72,6 μm	2,051 < d(μm) < 47,934(49%)

(1): El 98% de las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula inferior a un determinado valor de d (μm)

(2): La distribución de tamaño de partícula está comprendido en un rango entre d<sub>1</sub> (μm) y d<sub>2</sub> (μm), en una cantidad en tanto por ciento %.

## II.2. Caracterización de los poliacrilatos.

En la **Tabla II.2.1.** se resumen los diferentes polímeros utilizados en este trabajo y sus principales propiedades.

Todos los polímeros han sido suministrados por la empresa NORSOHASS, a excepción del A 43449, A 41605, A 41605N, A 41605B y A 41640 que han sido comprados a ALDRICH.

**Tabla II.2.1.** Detalle de las principales propiedades de los polímeros utilizados en este trabajo.

Nombre del polímero	Gp. Terminal <sup>(1)</sup>	% <sup>(2)</sup>	Composición química de la cadena	PM <sup>(3)</sup>	pH <sup>(4)</sup>
AD-020a	H2PO2	46,1	AA	1500	8,0
Noramer 9420	H2PO2	43,5	AA	3500	9,8
Noramer 3273	H2PO3		AA	1600	
Norasol 420	H2PO3	50,5	AA	2000	8,7
Norasol 470	H2PO3	50,3	AA	3600	8,3
AD-048	H2PO3	46,8	AA	3600	8,4
Norasol LMW10	HSO3	50,8	AA	1000	8,2
AD-080	HSO3	52,7	AA	1600	8,0
Norasol LMW20	HSO3	46,0	AA	2000	8,5
<b>Noramer 9210</b>	<b>HSO3</b>	<b>46,7</b>	<b>AA</b>	<b>2000</b>	<b>8,3</b>
AD-083	HSO3	42,0	AA	3500	9,6
Noramer 9310	HSO3	42,4	AA	4500	9,0
AD-007	HSO3	41,9	AA	5210	8,6
Norasol 410N	HSO3	57,9	AA	10000	8,7
Norasol 425	H2PO3	50,1	AA(90)/MA(10)	2000	8,2
Norasol 509L	HSO3	44,4	AA(50)/MAA(50)	3500	9,0
AD-087	HSO3	41,6	AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	8,5
AD-077	HSO3	44,0	AA(80)/HPA(20)	5000	8,8
Noramer 2200	HSO3	57,2	AA(90)/EA(10)	2500	8,4
AD-088	HSO3	25,0	MA/DIB	4570	10,1
AD-098	HSO3	50,9	AA(9)/MALAC(91)	1300	8,7
AD-099	HSO3	36,0	AA(20)/MALAC(80)	960	8,9
Noramer 2000	HSO3	46,0	AA(77)/AMPS(23)	2000	5,2
AD-050	HSO3	36,8	AA(90)/AMPS(10)	9800	10,0
AD-064	HSO3	49,0	AA(90)/AMPS(10)	4000	5,7
AD-107	HSO3	52,9	AA(70)/COPS(30)	3470	4,1
AD-111	HSO3	79,1	SSMA (1/1)	2500	8,8
AD-108	HSO3	50,9	AA(65)/MALAC(25)/AMPS(10)	3010	4,7
AD-095	HSO3	45,5	AA(60)/MALAC(25)/SSS(15)	2920	4,0
AD-109	HSO3	49,4	AA(60)/MALAC(25)/COPS(15)	3660	5,3
AD-097	HSO3	43,0	AA(50)/MALAC(35)/Allylcohol(15)	3140	8,6
AD-110	HSO3	54,8	AA(60)/CDC(10)/COPS(30)	3740	4,5
A-43449		50,0	MAA	4000	9,2
A-41605		50,0	AA/MA	3000	2,5
A-41605N		50,0	AA/MA	3000	7,7
A-41605B		50,0	AA/MA	3000	10,1
A-41601		50,0	AA	1200	9,1
A-41640		50,0	AA/O	12000	11,7

(1): Porcentaje de sólido en el material comercial

(2): Grupo Terminal de la cadena

(3): Peso Molecular del polímero (g/mol)

(4): pH de la solución del polímero al 0,5% en peso

- AA Acrilato sódico  $-(\text{CH}_2-\text{CHCOONa})-$   
 MA ó MALAC Anhídrido maleico  $-(\text{CHCOOCH})-$   
 MAA Metacrilato sódico  $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COONa})-$   
 EA Etilacrilato  $-(\text{CH}_2-\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_3))-$   
 HPA Hidroxopropilacrilato  $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOC}_3\text{H}_6\text{OH})-$   
 DIB Diisobutileno  $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)-$   
 BA Butilacrilato  $-(\text{CH}_2-\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)-$   
 AMPS 2-Acrilamida-2-metil-1-propanosulfonato sódico  $-(\text{CH}_2-\text{HCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})-$   
 Ally Alilalcohol  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH})-$  ;  $n > 3$   
 O Olafina  $-(\text{CH}_2-\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)-$  ;  $n > 3$   
 COPS 1-Aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfonato sódico  $-(\text{CH}_2-\text{CHOCH}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})-$   
 SSS 4-estirenosulfonato sódico  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})-$   
 CDC Ciclohexenodicarboxilato sódico  $-(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{COONa})_2-\text{CH}_2)-$   
 SSMA 4-estirenosulfonato sódico - Anhídrido maleico  $-(\text{CHCOOCH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})-$

En la **Tabla II.2.2.** se muestran las principales propiedades de los polímeros utilizados en el estudio de desfloculación del gres porcelánico.

En la **Tabla II.2.3.** se presenta un tercer grupo de polímeros desfloculantes utilizados para el gres porcelánico. La unidad monomérica principal de estos polímeros es el naftalenosulfonato.

**Tabla II.2.2.** Detalle de las principales propiedades de los polímeros utilizados en el estudio de desfloculación del gres porcelánico.

Nombre del polímero	Composición química de la cadena	% <sup>(1)</sup>	PM <sup>(3)</sup>
PLURONIC A	$(\text{OE})_{26} - (\text{OP})_{30} - (\text{OE})_{26}$		6500
PLURONIC B	$(\text{OE})_{145} - (\text{OP})_{28} - (\text{OE})_{145}$		8000
TRITON	Oxido de propileno en bloque		
BCTA	Bromuro de cetiltrimetilamonio		308,35
BBCTA	Bromuro de bencilcetildimetilamonio		414,12
BBTA	Bromuro de benciltrimetilamonio		230,15
AD-123	Oxido de etileno - Acrilato de sodio	33,42	
BETTO	Policarboxilato de sodio + lignosulfonato	15,28	
AD-135	(estireno/maleico(1:1))injertado PEG 350 (2/1) <sup>(5)</sup>	29,51	
AD-136	(estireno/maleico (1:1)) injertado PEG 750 (1/1) <sup>(6)</sup>	30,02	
AD-137	Acrilato de sodio injertado PEG 400 (87,5/12,5) <sup>(7)</sup>	28,63	
AD-139	$(\text{A})_1 - (\text{B})_m - (\text{C})_n$ ; $1, m, n > 30$	40,00	

(1): Porcentaje de sólido en el material comercial

(3): Peso Molecular del polímero (g/mol)

(5): copolímero formado por estireno y anhídrido maleico (en proporción 1 a 1) injertado con PEG 350 en una proporción de 2 a 1

(6): copolímero formado por estireno y anhídrido maleico (en proporción 1 a 1) injertado con

PEG 750 en una proporción de 1 a 1

(7): copolímero formado por acrilato de sodio injertado con PEG 400 en una proporción de 87,5 a 12,5

**OE** Oxido de etileno  $-(\text{CHOCH})-$

**OP** Oxido de propileno  $-(\text{CHOCH}(\text{CH}_3))-$

**BCTA** Bromuro de cetiltrimetilamonio  $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$

**BBCTA** Bromuro de bencilcetildimetilamonio  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}((\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Br})$

**BBTA** Bromuro de benciltrimetilamonio  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$

**PEG 350** Polietilenglicol de peso molecular 350 g/mol  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH}))-$

**PEG 750** Polietilenglicol de peso molecular 750 g/mol  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH}))-$

**PEG 400** Polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH}))-$

**A**  $\text{COO}^-\text{Na}^+$

**B**  $(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{R})_p$  R es una olafina y  $p > 60$

**C** Olafina

**Tabla II.2.3.** Detalle de las principales propiedades de los polinaftalenosulfonatos.

Nombre del polímero	Composición química de la cadena	% <sup>(1)</sup>	PM <sup>(3)</sup>
BTC-Na	Naftalenosulfonato sódico	42,66	
BTC-Ca	Naftalenosulfonato cálcico	42,86	
LUBRI-600	Polisacárido	50,14	
OROTAN SN	Formaldeído condensado con naftalenosulfonato sódico	92,14	
NH7519	Naftalenosulfonato sódico	98,00	20000
NH8807	Naftalenosulfonato sódico	99,00	20000
NN4501	Naftalenosulfonato sódico	46,00	6000
NN7718	Naftalenosulfonato sódico	94,00	6000

(1): Porcentaje de sólido en el material comercial

(3): Peso Molecular del polímero (g/mol)

Los aditivos TRITON, AD-123, AD-135, AD-136, AD-137, AD-139 y OROTAN SN son productos comerciales de la empresa NORSOHASS. Los aditivos BCTA, BBCTA y BBTA han sido suministrados por la casa ALDRICH. Los aditivos BETTO, BTC-Na, BTC-Ca y LUBRI-600 han sido suministrados por la casa BETTOR. Se han obtenidos los espectros IR de algunos de los polímeros para poder confirmar su naturaleza.

En el **Apéndice I** se muestran los diferentes espectros de IR para los distintos polímeros. En ellos se representa la absorbancia en función de la longitud de onda en nm.

## II.3. Instrumentos utilizados en este trabajo para el análisis reológico de las suspensiones.

### II.3.1. Reómetros.

Los reómetros son los dispositivos experimentales utilizados para el estudio reológico de las suspensiones preparadas en este trabajo. Los reómetros utilizados han sido:

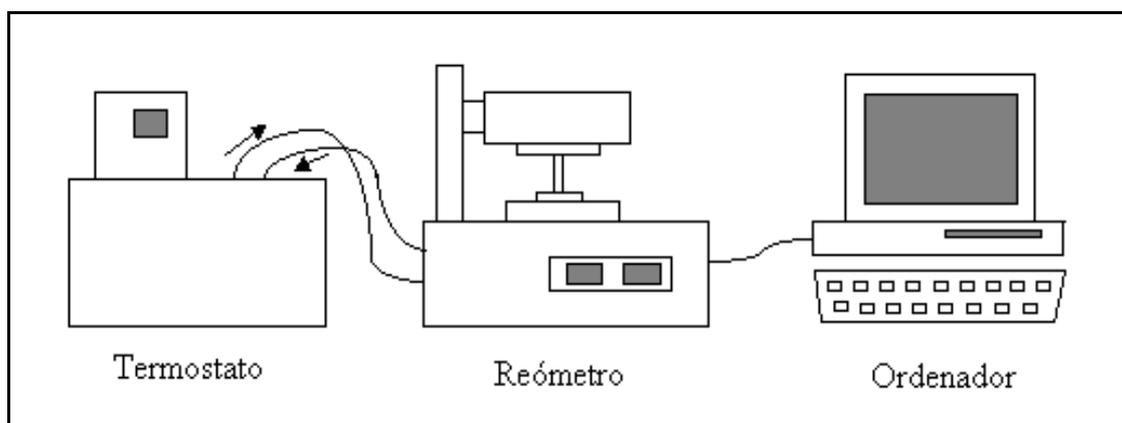
- Reómetro Haake Rotovisco RV100.
- Reómetro Haake Rotovisco CV20.

Ambos reómetros controlan el gradiente de velocidad y miden el esfuerzo de cizalla. Estos aparatos constan de: (1) el reómetro propiamente dicho con su sensor, el motor de velocidad variable y el medidor de par mecánico, (2) un baño termostático, para controlar la temperatura del sensor que contiene la muestra, y, (3) un ordenador que envía señales para controlar los movimientos del reómetro y que recibe y almacena la señal correspondiente al esfuerzo de cizalla registrado en el sensor.

En las **Figuras II.3.1.** y **II.3.2.** se presentan el esquema y la fotografía del reómetro Rotovisco CV20.

En la **Figura II.3.3.** se presenta una fotografía más detallada de la parte correspondiente al dispositivo de medida del reómetro Rotovisco CV20.

En este trabajo se han utilizado dos sensores distintos: i) los sensores de cilindros concéntricos simples (véase la **Figura II.3.4.**) y ii) el sensor de cilindros concéntricos doble (véase la **Figura II.3.5.**).



**Figura II.3.1.** Esquema general del reómetro Rotovisco CV20 de la casa Haake.



**Figura II.3.2.** Fotografía del réómetro Rotovisco CV20 de la casa Haake.



**Figura II.3.3.** Detalle del dispositivo de medida del réómetro Rotovisco CV20.

Los sensores de cilindros concéntricos simples (modelos Haake ME30 y ME31) tienen las bases cónicas y sus características geométricas y factores de calibración se especifican en la **Tabla II.3.1.**

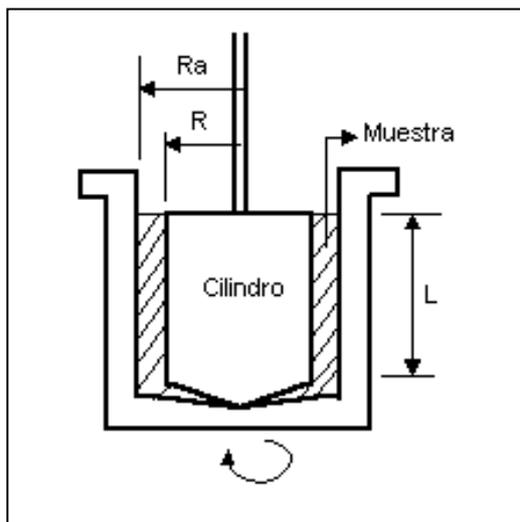
En estos sensores el cilindro interno es estático y el externo es el que gira a una velocidad controlada. Estos sensores se han utilizado en este trabajo acoplados al reómetro Rotovisco CV20.

Los factores **A** y **M**, que dependen del tipo de sensor son los que determinan el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad máximos que se pueden medir para un reómetro dado.

Estos factores se aplican a medidas físicas primarias, correspondientes al reómetro, como son el par físico de torsión máximo y la velocidad de giro máxima respectivamente. Con el sensor ME30 (acoplado al Rotovisco CV20) se alcanza un gradiente de velocidad máximo de  $300 \text{ s}^{-1}$  y un esfuerzo de cizalla máximo de 300 Pa. Por otro lado con el sensor ME31 (acoplado al Rotovisco CV20) se alcanza un gradiente de velocidad máximo de  $600 \text{ s}^{-1}$  y un esfuerzo de cizalla máximo de 300 Pa.

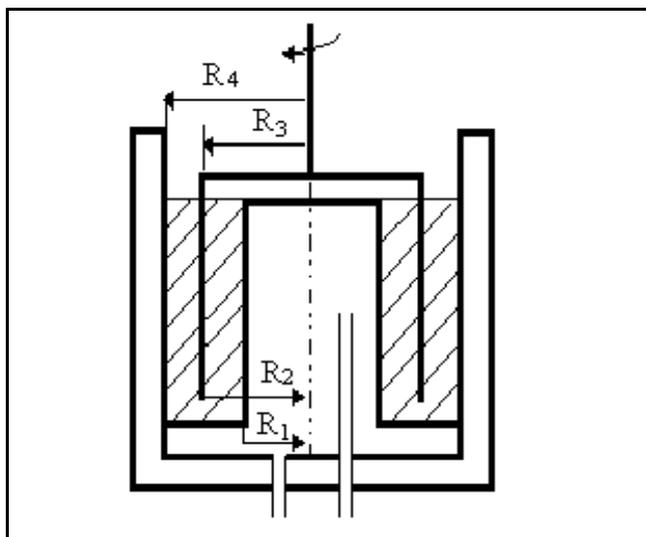
**Tabla II.3.1.** Características geométricas y factores de calibración de los sensores de cilindros concéntricos simples ME30 y ME31. Estos sensores se han utilizado en este trabajo acoplados al reómetro Rotovisco CV20.

SENSOR	ME30	ME31
<b>Cilindro interno</b>		
<b>D (mm)</b>	27,83	28,930
<b>L(mm)</b>	24,00	24,00
<b>D<sub>a</sub> (mm)</b>	30,00	30,00
<b>R<sub>a</sub>/R</b>	1,078	1,037
<b>tamaño del hueco (mm)</b>	1,085	0,535
<b>volumen de muestra(cm<sup>3</sup>)</b>	3,000	1,500(1,800)
<b>Factores</b>		
<b>A (Pa / %<math>\tau</math>)</b>	2,700	2,500
<b>M (s<sup>-1</sup> / %D)</b>	3,000	6,000



**Figura II.3.4.** Sensor cilíndrico concéntrico simple.

El sensor de cilindros concéntricos doble (véase la **Figura II.3.5.**) tiene las siguientes características: tienen las bases cónicas y sus características:  $R_1=17,5$  mm,  $R_2=17,85$  mm,  $R_3=20,1$  mm y  $R_4=20,5$  mm. Este sensor se ha utilizado en este trabajo acoplado al reómetro Rotovisco RV100. El factor **A**, para este sensor acoplado al Rotovisco RV100, de 178 Pa/Nm implica un esfuerzo de cizalla máximo de 178 Pa y el factor **M** de  $27 \text{ s}^{-1}/\text{rpm}$  implica un gradiente de velocidad máximo de  $2700 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura II.3.5.** Sensor de cilindros concéntricos doble.

Cada sensor es adecuado para un determinado nivel de viscosidad de la muestra a analizar. El sensor de cilindros concéntricos dobles es el más adecuado para analizar muestras con viscosidades bajas mientras que el sensor

de cilindros concéntricos simple ME30 es el más adecuado para analizar muestras más viscosas.

Las constantes elásticas de los muelles de los reómetros, que sirven para determinar los pares de torsión que miden los reómetros, van cambiando lentamente con el uso de los reómetros. Esto implica que hay que ir adaptando los factores  $A$  de los sensores para que el valor final del esfuerzo de cizalla calculado sea el correcto. Este recalibrado de los factores  $A$  de los sensores se ha hecho de forma periódica utilizando un fluido newtoniano de viscosidad perfectamente conocida (LÍQUIDO-1000 de la casa BROOKFIELD con una viscosidad de 0.962 Pa.s a 25.0 °C).

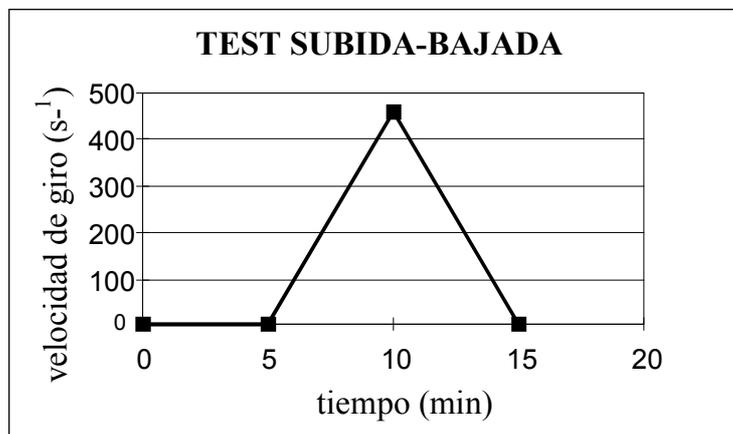
### II.3.2. Tipos de ensayos reológicos realizados.

El comportamiento reológico de las suspensiones cerámicas concentradas se ha obtenido a partir de la información derivada de determinados ensayos reológicos.

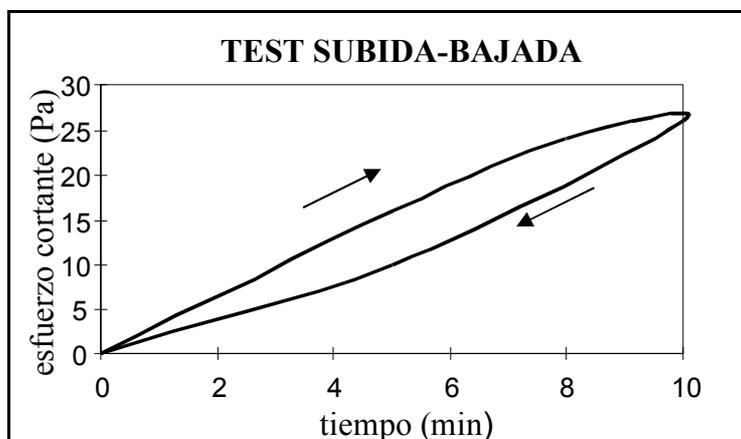
#### a) ENSAYO DE INCREMENTO Y DECREMENTO DEL GRADIENTE DE VELOCIDAD LINEALMENTE CON EL TIEMPO.

En este tipo de ensayo se impone a la muestra un programa de variación del gradiente de velocidad con el tiempo consistente en: i) mantenimiento de un gradiente de velocidad nulo durante un tiempo determinado para estabilizar la muestra y evitar que la manipulación de la muestra durante su introducción en el aparato pueda tener influencia sobre el resultado del ensayo; ii) incremento lineal con el tiempo, durante un periodo de tiempo determinado, del gradiente de velocidad hasta alcanzar un gradiente de velocidad máximo; iii) decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, durante un periodo de tiempo igual al utilizado durante el incremento del gradiente de velocidad, desde su valor máximo hasta cero. En la **Figura II.3.6.** se presenta el programa para el gradiente de velocidad, según este ensayo, que también se ha designado como "test de subida-bajada". Este ensayo queda perfectamente caracterizado por tres parámetros: i) el tiempo inicial de mantenimiento del gradiente de velocidad igual a cero,  $t_0$ ; ii) el tiempo durante el cual se incrementa o decremента el gradiente de velocidad,  $t_1$ ; iii) el gradiente de velocidad máximo,  $\dot{\gamma}_{\text{máx.}}$ .

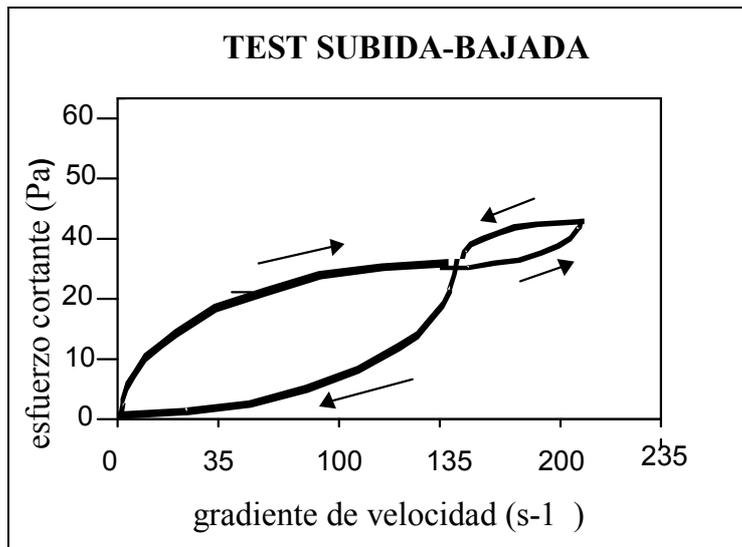
Cuando se analizan materiales que presentan tixotropía los valores del esfuerzo de cizalla para cada gradiente de velocidad son distintos si el gradiente de velocidad viene de un incremento del gradiente de velocidad o de un decremento. Por tanto el resultado del ensayo aplicado a materiales tixotrópicos es un reograma con curvas de esfuerzo de cizalla frente al gradiente de velocidad distintas según se esté incrementando o decrementando el gradiente de velocidad. En la Figura II.3.7. se presenta el resultado obtenido al aplicar este "test de subida-bajada" a un material tixotrópico tipo con tixotropía positiva, con esfuerzos de cizalla superiores para la curva de "subida". Cuando la tixotropía del material es negativa el orden se invierte y es la curva de "bajada" la que presenta los esfuerzos de cizalla superiores. También existen sustancias que tienen tixotropía positiva o negativa dependiendo del intervalo de gradientes de velocidad analizados (véase la Figura II.3.8.).



**Figura II.3.6.** Programa impuesto para el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo. Este ensayo también se ha designado como "test de subida-bajada".



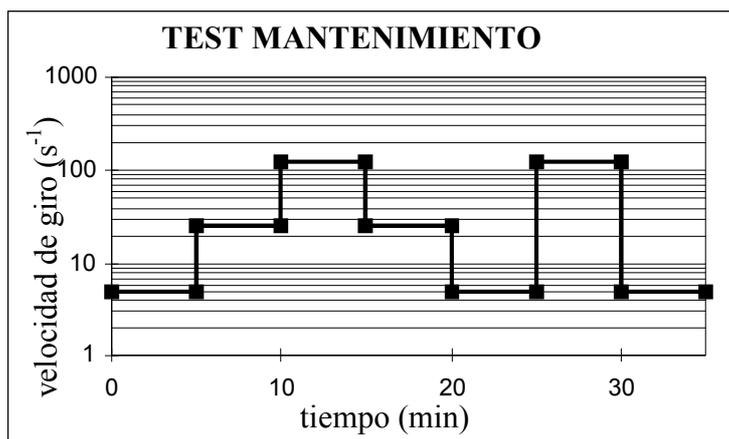
**Figura II.3.7.** Resultado obtenido al aplicar el "test de subida-bajada" a un material tixotrópico tipo con tixotropía positiva.



**Figura II.3.8.** Resultado obtenido al aplicar el “test de subida-bajada” a un material tixotrópico tipo con tixotropía positiva a gradientes de velocidad bajos y negativa a gradientes de velocidad altos.

b) ENSAYO DE SALTOS DISCRETOS DEL GRADIENTE DE VELOCIDAD.

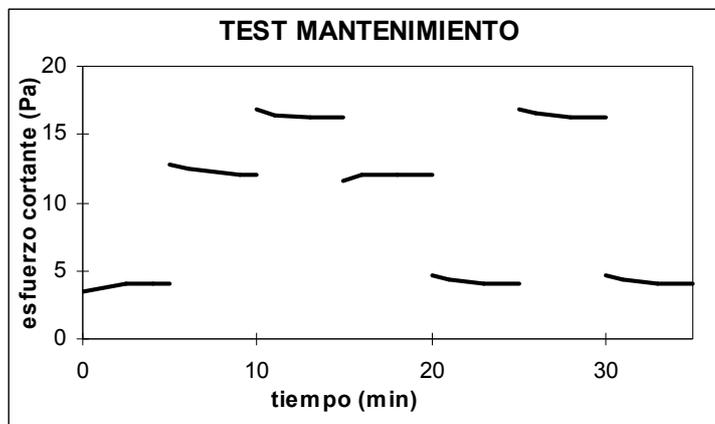
En este tipo de ensayo se impone a la muestra un programa de saltos bruscos del gradiente de velocidad con el tiempo manteniendo cada gradiente de velocidad durante un tiempo determinado (véase la **Figura II.3.9.**).



**Figura II.3.9.** Programa impuesto para el ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad. Este ensayo también se ha designado como “test de mantenimiento”.

Cuando se analizan materiales tixotrópicos mediante este ensayo, se observa que el esfuerzo de cizalla se sitúa, justo después de los saltos, a valores distintos a los correspondientes de equilibrio. Estos valores del esfuerzo de

cizalla instantáneos dependen del gradiente de velocidad anterior al salto. Después estos esfuerzos de cizalla van evolucionando continuamente con el tiempo hasta alcanzar los valores correspondientes de equilibrio (véase la **Figura II.3.10.**).

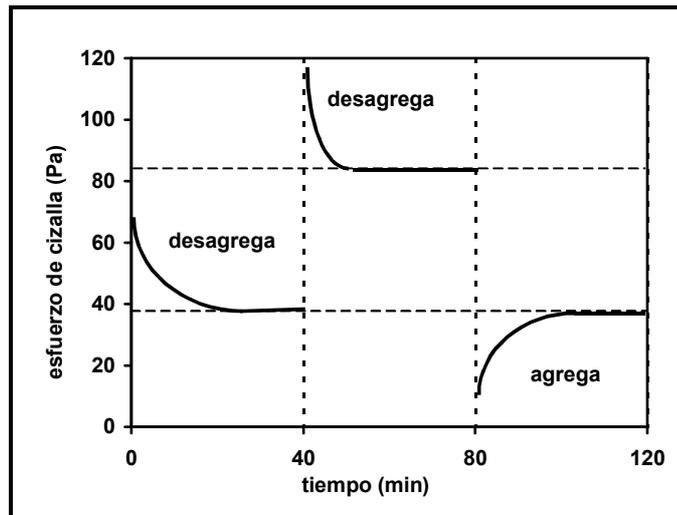


**Figura II.3.10.** Resultado típico obtenido al aplicar el “test de mantenimiento”, con el programa de gradientes de velocidad especificado en la Figura II.3.9, a un material con tixotropía positiva.

Cuando un material presenta tixotropía positiva, los saltos a gradientes de velocidad mayores implica que los esfuerzos de cizalla después de los saltos serán también mayores que los de equilibrio. De la misma forma, si los saltos se efectúan a gradientes de velocidad menores, los esfuerzos de cizalla después de los saltos también serán menores. Por el contrario, los materiales con tixotropía negativa, los esfuerzos de cizalla son inferiores a los de equilibrio cuando los saltos de gradiente de velocidad se efectúan a valores mayores y los esfuerzos de cizalla son superiores a los de equilibrio cuando los saltos de gradiente de velocidad se efectúan a valores menores.

Todo esto está relacionado con la evolución con el tiempo de los agregados de partículas dentro de la suspensión. Cuando aumenta o disminuye el esfuerzo de cizalla también lo hace la viscosidad de la suspensión.

La viscosidad de la suspensión está íntimamente relacionada con el nivel de estructuración de la suspensión. Por tanto, cuando disminuye el esfuerzo de cizalla con el tiempo también disminuye el nivel de estructuración y la fase dispersa de la suspensión se desagrega. Por el contrario, cuando aumenta el esfuerzo de cizalla con el tiempo también aumenta el nivel de estructuración y la fase dispersa de la suspensión se agrega (véase la **Figura II.3.11.**).

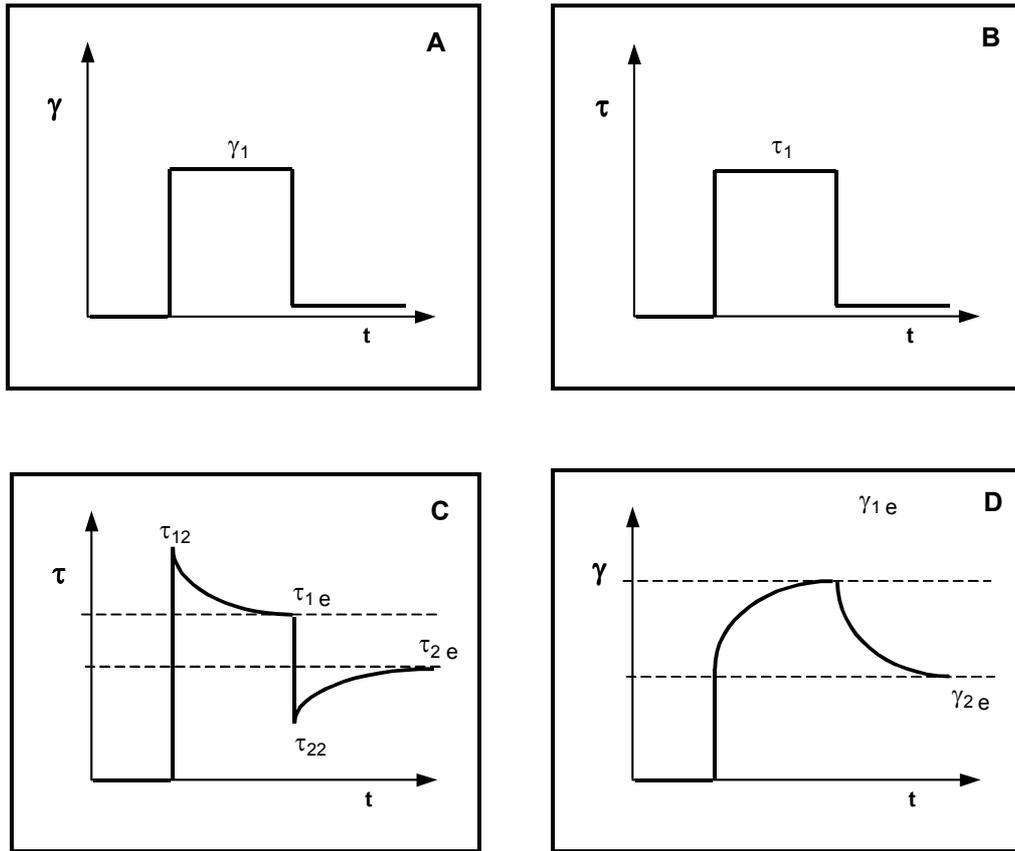


**Figura II.3.11.** Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo, obtenido con un “test de mantenimiento” efectuado a un material con tixotropía positiva. Cuando los saltos se efectúan hacia valores de gradientes de velocidad mayores, la fase dispersa de la suspensión se desagrega. Por el contrario, cuando los saltos se efectúan hacia valores de gradiente de velocidad menores, la fase dispersa de la suspensión se agrega.

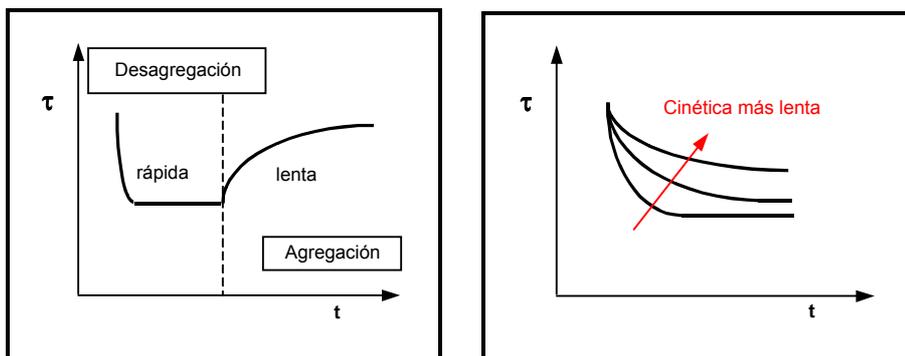
Naturalmente, tanto para el proceso de agregación como para el de desagregación, el esfuerzo de cizalla final de equilibrio ( $\tau_e$ ) para un mismo gradiente de velocidad es siempre el mismo.

Por otro lado, también existe el ensayo análogo de saltos discretos del esfuerzo de cizalla al utilizar un reómetro que controle el esfuerzo de cizalla. En este caso, la desagregación va acompañada de aumento del gradiente de velocidad y la agregación de una disminución del gradiente cuando se mantiene el esfuerzo de cizalla (véase la **Figura II.3.12.**).

Estos ensayos son particularmente interesantes para obtener información de la cinética tanto de agregación como de desagregación de la fase dispersa de las suspensiones tixotrópicas. Cuanto más rápido se alcance el valor de equilibrio más rápida es la cinética, y al revés (véase la **Figura II.3.13.**).



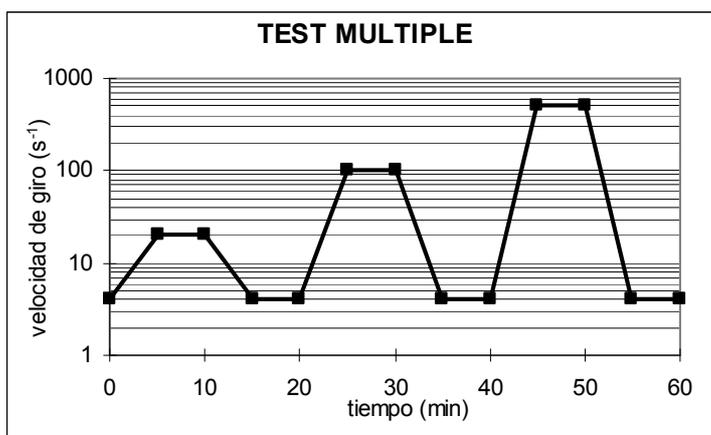
**Figura II.3.12.** Esquema de los programas y resultados típicos, obtenidos para la tixotropía positiva, cuando se realizan saltos discretos del gradiente de velocidad (gráficos A y C respectivamente) y saltos discretos del esfuerzo de cizalla (gráficos B y D respectivamente).



**Figura II.3.13.** Evoluciones típicas del esfuerzo de cizalla con el tiempo. La rapidez con que se alcanzan los valores de equilibrio está relacionada con la rapidez del proceso de agregación o desagregación de la fase dispersa de la suspensión.

c) ENSAYO DE INCREMENTO Y DECREMENTO DEL GRADIENTE DE VELOCIDAD LINEALMENTE CON EL TIEMPO CON UN TIEMPO DE MANTENIMIENTO DEL MÁXIMO GRADIENTE DE VELOCIDAD.

Este ensayo consiste básicamente en el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo pero en este caso el máximo gradiente de velocidad se mantiene constante un cierto periodo de tiempo. Este ensayo también se ha designado como “test de subida-mantenimiento-bajada” (véase la **Figura II.3.14.**).

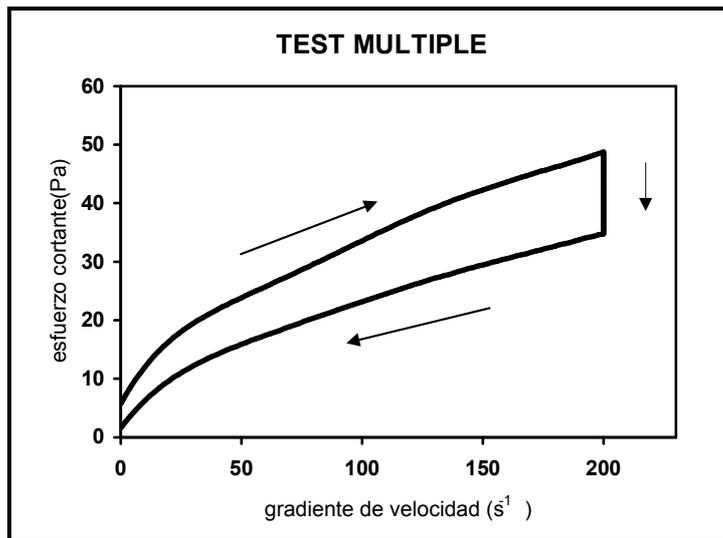


**Figura II.3.14.** Programa impuesto para realizar tres ensayos distintos (ensayo múltiple) de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, manteniendo constante durante un periodo determinado de tiempo los gradientes de velocidad máximos. Este ensayo también se ha designado como “test de subida-mantenimiento-bajada”.

En la Figura II.3.15. se presenta la respuesta típica de un material con tixotropía positiva a este tipo de ensayo. Uno de los aspectos interesantes de este ensayo es que se puede determinar el esfuerzo de cizalla de equilibrio correspondiente al gradiente de velocidad máximo.

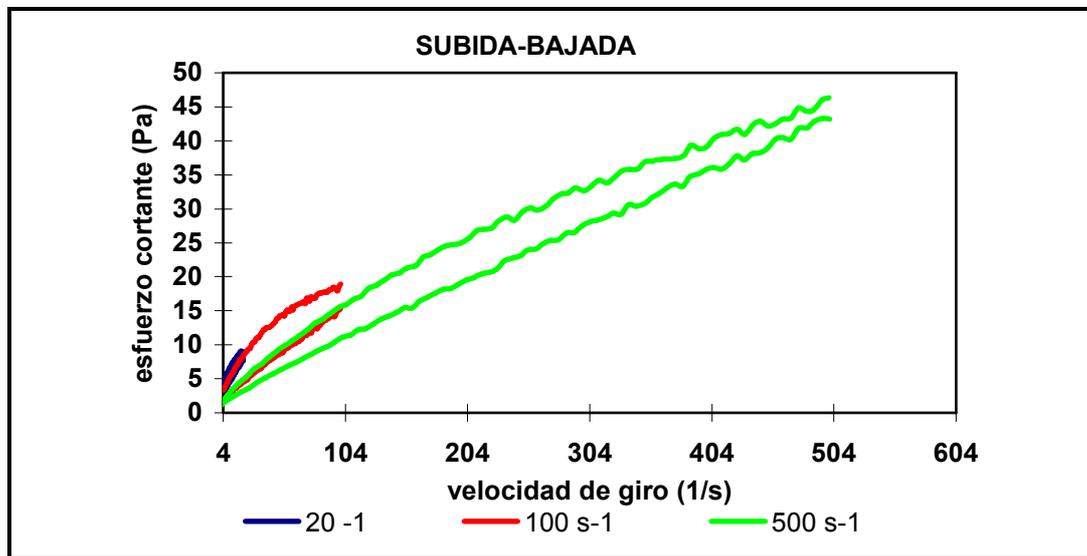
Este ensayo queda perfectamente caracterizado por los siguientes parámetros:

- i) el tiempo inicial de mantenimiento del gradiente de velocidad igual a cero,  $t_0$ ;
- ii) el tiempo durante el cual se incrementa o decrementa el gradiente de velocidad,  $t_1$ ;
- iii) el gradiente de velocidad máximo,  $\dot{\gamma}_{\text{máx.}}$  ;
- iv) el tiempo durante el cual se mantiene constante el máximo gradiente de velocidad,  $t_2$ .



**Figura II.3.15.** Resultado típico obtenido al aplicar un “test de subida-mantenimiento-bajada” a un material con tixotropía positiva.

En la **Figura II.3.16.** se presenta la respuesta típica, de un material con tixotropía positiva, a un ensayo múltiple de subida-mantenimiento-bajada donde los gradientes de velocidad máximos son: 20, 100 y 500  $s^{-1}$ .



**Figura II.3.16.** Respuesta típica, de un material con tixotropía positiva, a un ensayo múltiple de subida-mantenimiento-bajada donde los gradientes de velocidad máximos han sido: 20, 100 y 500  $s^{-1}$ .

## **II.4. Determinación de las isothermas de adsorción de algunos de los polímeros utilizados como defloculantes.**

La determinación de la cantidad de polímero adsorbido sobre la superficie de la partícula cerámica es un parámetro importante que junto con la reología de la suspensión cerámica y el potencial zeta sirve para explicar la efectividad de ciertos polímeros como defloculantes de las suspensiones.

### **II.4.1. Técnicas de análisis para determinar la concentración de equilibrio en el líquido de la sustancia adsorbida.**

#### a) ANALISIS DE CARBONO ORGANICO TOTAL (TOC).

Una forma relativamente simple para determinar la concentración de polímero en el líquido consiste en analizar la cantidad de carbono orgánico. Para ello se prepararon mezclas de 5 gramos de materia arcillosa suspendidos en diferentes soluciones acuosas de polielectrolitos a distintas concentraciones (0 o/oo, 0.2 o/oo, 0.4 o/oo y 0.6 o/oo) y se dejaron el tiempo suficiente para que se alcanzara el equilibrio (unas 12 horas). Estas suspensiones se filtraron a través de una membrana de celulosa, de 0,2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, de forma que las partículas arcillosas quedaban retenidas. Seguidamente se analizaba el líquido filtrado mediante la técnica TOC.

Se observó cierta falta de reproducibilidad debido a que la propia materia sólida natural aportaba materia orgánica. Esta cantidad de materia orgánica detectada en las arcillas se puede explicar por la probable presencia de los ácidos húmicos. Se intentó eliminar estos ácidos húmicos oxidándolos con agua oxigenada y ácido nítrico, pero la oxidación no fue nunca completa. También se hicieron intentos de eliminar esta materia orgánica por extracción mediante un Soxhler (limpiado de la arcilla por un reflujo con agua caliente), pero tampoco se obtuvieron resultados aceptables.

Se puede concluir, por tanto, que esta técnica sólo es aceptable si el sólido no presenta materia orgánica adsorbida en origen. La técnica sí que sirve para determinar y cuantificar que el sólido en origen tiene materia orgánica.

b) ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).

La demanda química de oxígeno y el TOC son análisis, desde el punto de vista de determinación de los polímeros en las soluciones, equivalentes. De ahí, que las mismas consideraciones que se han hecho al hablar del TOC habría que trasladarlas aquí.

c) ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD.

La conductividad de las soluciones de polielectrolitos depende de su concentración. En este sentido la conductividad puede ser útil para determinar la concentración de polielectrolito. Sin embargo, la conductividad depende de la movilidad de las especies iónicas y la movilidad de los polielectrolitos es baja debido a su elevado volumen molecular. Todo esto lleva a que pequeñas variaciones del pH de la solución provoquen grandes variaciones de la conductividad de las soluciones de polielectrolitos. Por lo que esta técnica presenta una cierta dificultad para utilizarla como técnica de análisis para la determinación de la concentración de polielectrolitos.

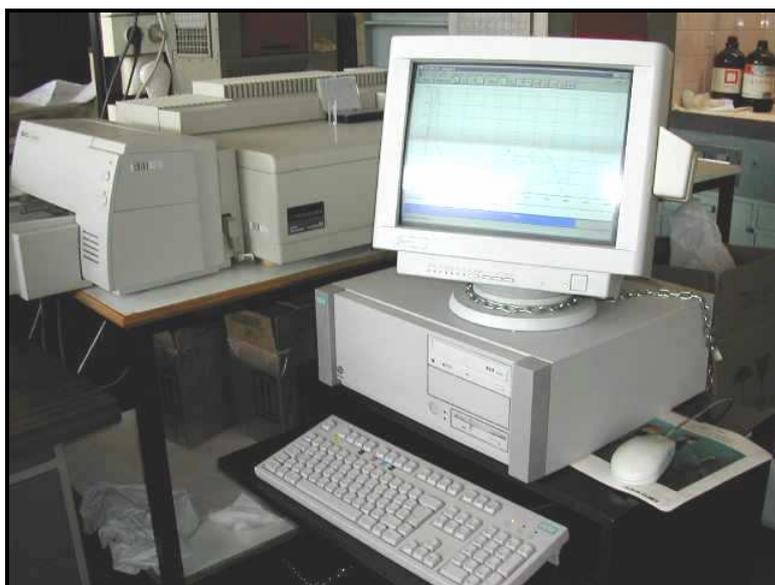
d) ANÁLISIS NEFELOMÉTRICO.

Esta técnica permite la determinación directa de los poliacrilatos en solución, sin la interferencia de los ácidos húmicos. Se fundamenta en la determinación de la adsorción espectrofotométrica, a un pH básico, de la radiación electromagnética de longitud de onda 420 nm de unos determinados productos insolubles de los poliacrilatos.

Este método, previa calibración, es útil para determinar concentraciones de polímero que lleven poliacrilato en su cadena. Entre 2 y 10 ppm de concentración de polímero la relación entre la absorción espectrofotométrica y la concentración es lineal.

El detalle de la técnica consiste en llevar la solución a analizar a un nivel de concentración entre 2 y 10 ppm, añadir una solución tampón para ajustar el pH con citrato sódico y después añadir cloruro de dencenoamonio para producir la insolubilización del poliacrilato. El grado de turbidez obtenido es proporcional a la concentración de poliacrilato. La turbidez se determina mediante la absorción de radiación electromagnética a 420 nm según la ley de Lamber-Beer.

Para determinar la absorbancia se ha utilizado un espectrofotómetro PERKIN ELMER U.V./VIS (véase la **Figura II.4.1.**) serie Lambda 20 con cubetas de vidrio de 1 cm de camino óptico. Los reactantes utilizados han sido: Reactante 1, HYAMINA 1622 (cloruro de dencenoamonio anhidro); y el Reactante 2, citrato sódico dihidratado. Ambos de la casa FLUKA BioChemika.



**Figura II.4.1.** Foto del espectrofotómetro Perkin Elmer U.V./VIS.

## **II.4.2. Determinación de las isotermas de Langmuir.**

Se distinguen dos conceptos a la hora de valorar la adsorción: la efectividad y la eficiencia. La eficiencia es una medida de la cantidad de polímero en equilibrio en la fase líquida para alcanzar una determinada adsorción en la interfase sólido-líquido. Por otro lado, la máxima cantidad de polímero absorbible (en equilibrio con una gran concentración de polímero en la solución) determina su efectividad. Esta información se obtiene directamente del análisis de las isotermas.

Una de las isotermas más útiles para analizar la adsorción de muchas sustancias es la isoterma de Langmuir, que se expresa por la siguiente ecuación:

$$C^s = \frac{C_m^s \cdot C^L}{a + C^L} \quad (\text{II.4-1})$$

donde  $C^s$  representa la concentración superficial expresada en mg polímero por  $m^2$  de interfase de sólido,  $C_m^s$  representa la concentración superficial máxima alcanzable (en la saturación) y es una medida de la efectividad con que se adsorbe el polímero en mg polímero por  $m^2$  de interfase de sólido,  $C^L$  representa la concentración de polímero en equilibrio en la fase líquida en mg polímero por l de solución,  $a$  es una constante de forma que cuando  $C^L = a$  corresponde a la situación en la que  $C^s = C_m^s/2$  y es una medida de la eficiencia con que se adsorbe el polímero en mg polímero por l de solución.

Una vez determinadas las concentraciones de polímero en solución, en ppm de poliacrilato (mg polímero por l de solución), en equilibrio, se pueden determinar las cantidades de polímero adsorbido sobre el sólido por diferencia con la cantidad de polímero añadida inicialmente.

Las concentraciones de polímero adsorbidas se pueden expresar mg poliacrilato adsorbido por g sólido o bien mg polímero por  $m^2$  de superficie, simplemente multiplicando por la superficie específica. Los parámetros de la isoterma de Langmuir,  $C_m^s$  y  $a$ , se calculan linealizando la isoterma según la ecuación:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{a}{C_m^s} \cdot \frac{1}{C^L} + \frac{1}{C_m^s} \quad (\text{II.4-2})$$

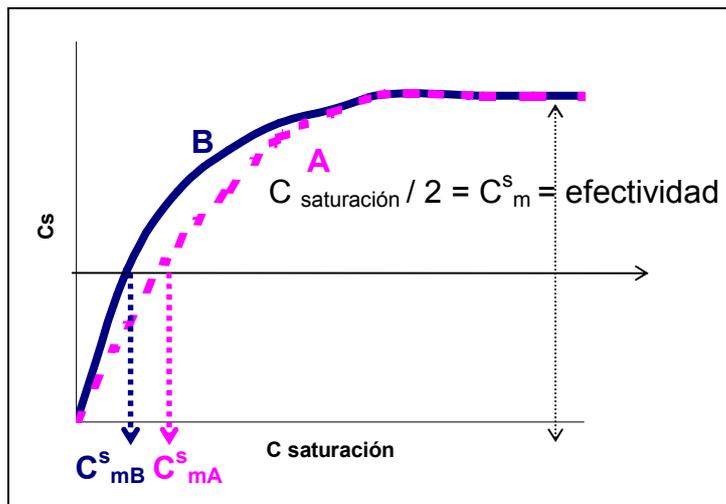
dónde la ordenada en el origen corresponde al inverso del valor de  $C_m^s$  y la pendiente a  $\frac{a}{C_m^s}$ .

#### a) INTERPRETACION DE LOS PARAMETROS DE EFECTIVIDAD Y EFICIENCIA.

Los parámetros de la isoterma,  $C_m^s$  y  $a$ , efectividad y eficiencia respectivamente, están relacionados con la afinidad del polímero para el sólido. Así, un valor de  $C_m^s$  alto y uno de  $a$  bajo, indica que el polímero se adsorbe muy bien sobre la superficie del sólido. Sin embargo, una buena adsorción no implica necesariamente un buen comportamiento como defloculante. El comportamiento como defloculante dependerá también de cómo están

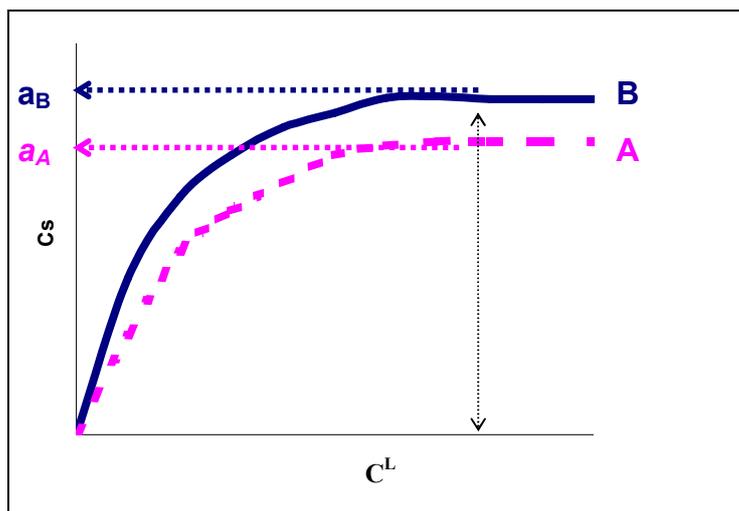
situadas las moléculas sobre la superficie de las partículas y esto determinará el comportamiento reológico de la correspondiente suspensión cerámica.

Si se analiza el concepto de la, se puede ver que para dos polímeros diferentes, A y B, de forma que ambos alcancen el mismo nivel de adsorción máxima (misma efectividad), si el polímero B presenta una isoterma con mayor pendiente que la correspondiente al polímero A, la eficiencia del polímero B será mayor a la del polímero A (véase la **Figura II.4.2.**).



**Figura II.4.2.** Comparación de dos isoterma de dos polímeros distintos que presentan eficiencias de adsorción distintas pero igual efectividad. La curva continua de color azul y la curva discontinua de color rosa corresponden dos polímeros diferentes, A y B respectivamente.

Si por el contrario, comparamos la de dos polímeros, A y B, si el polímero B presenta una concentración de saturación superficial mayor que el polímero A, significará que el polímero B es más efectivo que el polímero A (véase la **Figura II.4.3.**).



**Figura II.4.3.** Comparación de dos isoterma de dos polímeros distintos que presentan distinta efectividad. La curva continua de color azul y la curva discontinua de color rosa corresponden dos polímeros diferentes, A y B respectivamente.

En resumen, si la eficiencia de un polímero B es superior a la de la del polímero A, esto quiere decir que para una misma concentración de polímero, mg de polímero por l de solución, el polímero B se adsorbe más, siempre en términos relativos a la cantidad máxima absorbible, que el polímero A. Mientras que si la efectividad del polímero A es mayor que la del polímero B, esto implica que la superficie del sólido puede adsorber más cantidad de polímero A que del polímero B.

## II.5. Determinación del potencial zeta. Electroforesis.

La determinación del potencial zeta se suele hacer a través de medidas electroforéticas. La electroforesis consiste en el movimiento de las partículas cargadas eléctricamente suspendidas en una solución de electrolito cuando se someten a un campo eléctrico.

La teoría que explica el movimiento electroforético ha estado perfectamente desarrollada por *Giddins and Andrews* (*Giddins J.C.; 1991; Andrews A.T., 1986*). Existen cuatro tipos de electroforesis: de zona (**ZE**), de límite móvil (**MBE**), isotacoforesis (**ITP**) y de enfocado isoelectrico (**IEF**).

Se ha observado que hay un intervalo de tamaños de partícula y de concentraciones de electrolito en el que la ecuación de Stokes de la movilidad electroforética, no puede emplearse para determinar el potencial zeta,  $\xi$ . En cambio, la misma ecuación pero en función de la difusividad sí que permite determinar el potencial zeta (apartado I.4.1.2.1.).

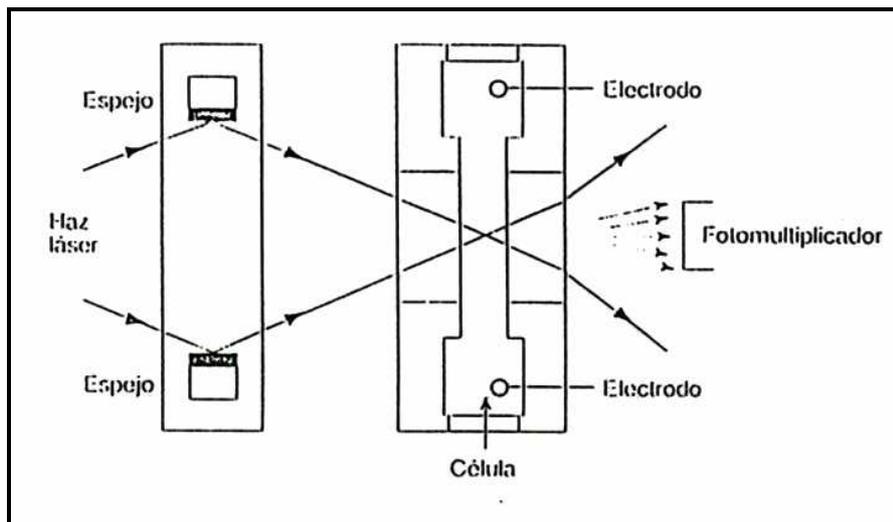
### **II.5.1. Determinación de la movilidad electroforética por medio del efecto Doppler.**

Entre las distintas técnicas empleadas para medir la movilidad electroforética, se prefiere la microelectroforesis, que consiste en medir la movilidad de partículas individuales, ya que la electroforesis de frente móvil, que consiste en medir la movilidad de una cantidad relativamente grande de partículas como un todo, sólo es útil para determinar la movilidad promedio en una muestra relativamente monodispersa, y en la práctica la mayoría de los sistemas muestran un gran intervalo de movilidades electroforéticas.

Existe una relación entre la movilidad electroforética y la modificación de la frecuencia de la radiación dispersada por las partículas en movimiento (efecto Doppler). Esta modificación es muy pequeña, pero lo suficientemente grande como para ser detectada y determinada en detectores como los empleados en espectroscopia de correlación fotónica. Las partículas que se mueven en respuesta al campo eléctrico aplicado,  $E$ , dispersan la radiación con una frecuencia que depende de la velocidad que llevan.

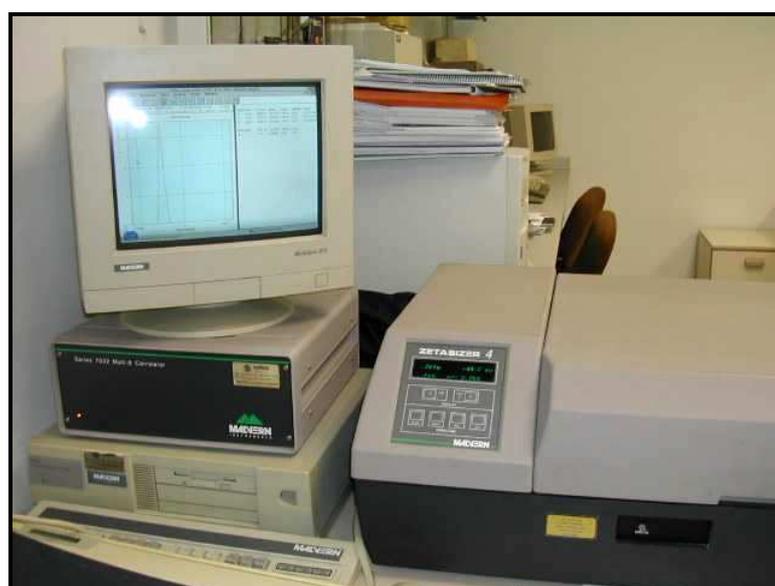
Los instrumentos Zetasizer utilizan este principio para determinar el potencial zeta. La medida se hace en unos pocos segundos, pero se obtiene un valor que proviene de muchos millones de partículas, cosa imposible con las técnicas microscópicas.

En este trabajo, todas las medidas de potencial zeta se han realizado con un ZETASIZER 4 de la casa Malvern Instruments (Opticas Ibérica, Centre d'Empreses de Noves Tecnologies, Cerdanyola del Vallès) (véase la **Figura II.5.1.** y **II.5.2.**).



**Figura II.5.1.** Esquema del principio de funcionamiento de una célula para medidas de microelectroforesis en el equipo Zetasizer 4 de la casa Malvern Instruments.

En este equipo dos haces coherentes de luz láser He-Ne de baja potencia (5mW) se enfocan y entrecruzan en la abertura donde se encuentra la muestra produciendo una serie de franjas de interferencias. Las partículas que se mueven, en respuesta al campo eléctrico aplicado dispersan la radiación produciendo una radiación cuya frecuencia es función de la velocidad que llevan. Para medir la variación de frecuencia, se debe determinar el espectro de frecuencias de la señal que llega al detector. Esto se lleva a cabo a partir de la función de autocorrección y de su transformada inversa de Fourier.



**Figura II.5.2.** Foto del Zetasizer 4.

### II.5.2. Relación entre el potencial zeta y la concentración de desfloclante.

Los datos experimentales de potencial zeta en función de la concentración de desfloclante se pueden ajustar a una ecuación del siguiente tipo:

$$\zeta - \zeta_0 = \frac{(\zeta_{\min} - \zeta_0).C^L}{b + C^L} \quad (\text{II.5-1})$$

donde  $\zeta$  representa el valor del potencial zeta en mV para una determinada concentración de desfloclante,  $\zeta_0$  corresponde al valor del potencial zeta en mV cuando la concentración de desfloclante es cero, y por último,  $\zeta_{\min}$  corresponde al valor de potencial zeta mínimo alcanzable (el potencial zeta de las partículas de arcilla, a los valores de pH de este trabajo son siempre negativos y de ahí que  $\zeta_{\min}$  sea el valor más negativo que se puede alcanzar al ir aumentando la concentración de desfloclante).

En este caso también se puede hablar de efectividad y eficiencia. La efectividad del desfloclante viene dada por el valor  $(\zeta_{\min} - \zeta_0)$  en mV, que corresponde a la máxima carga eléctrica negativa de la partícula alcanzable con el desfloclante. La eficiencia del desfloclante viene dada por la concentración de desfloclante igual a  $b$  en ppm, de forma que cuanto menor es este valor mayor es la eficiencia del desfloclante.

### II.5.3. Efecto del potencial zeta en la estabilidad de las suspensiones cerámicas.

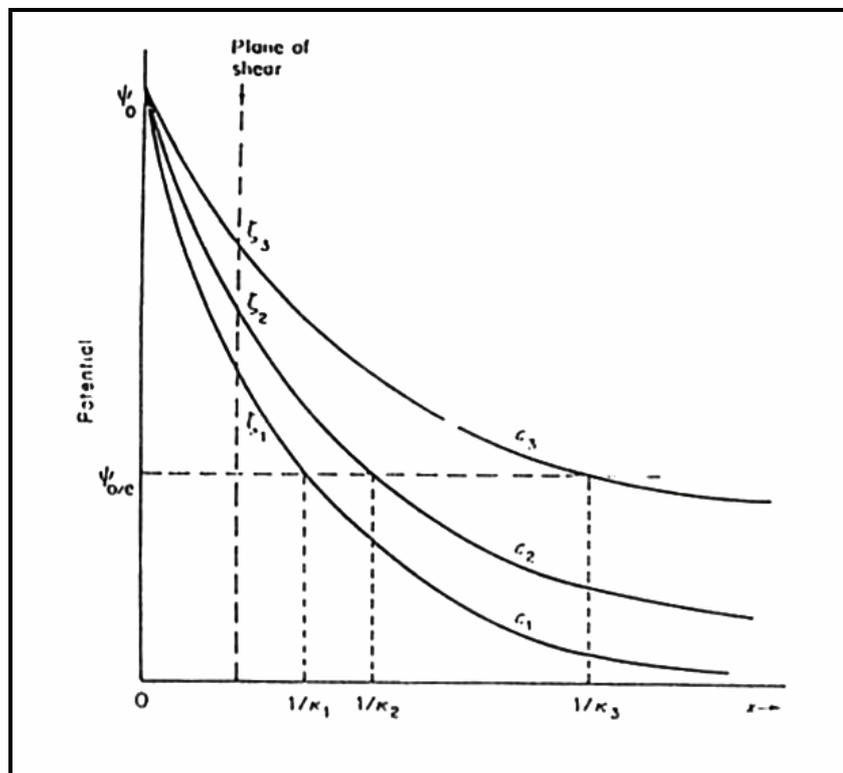
Tal como ya se ha dicho en la introducción, el potencial zeta es un parámetro fundamental en la estabilidad de los sistemas coloidales. Cuando dos partículas cargadas eléctricamente, con cargas del mismo signo, se aproximan, éstas tienden a repelerse en función del valor de la carga eléctrica. La determinación del  $\zeta$  permite, por lo tanto, evaluar cuantitativamente la fuerza de repulsión entre partículas, siendo ésta tanto más intensa cuanto mayor es el valor absoluto del potencial zeta.

En los sistemas agua-arcilla, un aumento del potencial zeta (en valor absoluto) y, por tanto, de las fuerzas repulsivas, se traduce en una mayor dispersión de las partículas en el agua, es decir, en una mejor desfloclación.

Un valor máximo de  $\zeta_{\text{mín}}$  (en valor absoluto), indica que la molécula de defloculante tiene mucha tendencia a adsorberse sobre la partícula arcillosa por lo que esta necesitará más contraiones para poder equilibrar la carga eléctrica; o lo que es lo mismo, hay un incremento en el espesor de la doble capa. Por tanto, efectividad elevada, indica que la capa de Stern presenta un número elevado de iones, y así el aumento del espesor de la doble capa implicará una disminución de las fuerzas de atracción entre partículas y también una mayor estabilización estérica.

El valor del potencial zeta varía con la naturaleza y concentración de los contraiones. Este hecho se debe a que el espesor de la doble capa se modifica en función de estos dos factores:

⇒ Efecto de la valencia de los contraiones. Cuando los contraiones son monovalentes, el espesor de la doble capa es grande, proporcionando un mayor potencial zeta en valor absoluto (véase la curva 3 de la **Figura II.5.3.**). Por otro lado, los contraiones polivalentes debido a su mayor carga eléctrica y menor tamaño, reducen dicho espesor, proporcionando un menor potencial zeta en valor absoluto (véase la curva 1 de la **Figura II.5.3.**).



**Figura II.5.3.** Efecto de la concentración del electrolito sobre el potencial zeta.

⇒ Efecto de la concentración de contraiones. Por otra parte, el aumento de la concentración de cualquier contraión reduce el potencial zeta; ya que cuando se incrementa esta concentración de los contraiones el espesor de la doble capa se reduce.

En general, los valores de potencial zeta encontrados en este trabajo están comprendidos entre - 60 mV y 0 mV. En general, el límite para el paso de la floculación a la defloculación se sitúa sobre los - 30 mV.

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

---

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

#### **III.1. Reología de las suspensiones cerámicas concentradas.**

Se han establecido dos parámetros globales para caracterizar la reología de las suspensiones analizadas en este trabajo: la fluidez y la tixotropía. Estos parámetros o índices globales se utilizarán para establecer el poder desfloculante de los polímeros utilizados en la preparación de estas suspensiones.

##### **III.1.1. Procedimiento experimental.**

###### **III.1.1.1. Preparación de las suspensiones cerámicas.**

En la preparación de las suspensiones cerámicas intervienen tres componentes: agua, materia prima cerámica y desfloculante. Se han utilizado tres tipos de desfloculantes, el metasilicato sódico, el tripolifosfato sódico y los diferentes tipos de polímeros.

Para homogeneizar las materias primas cerámicas, antes de ser utilizadas en la preparación de las suspensiones definitivas, se han preparado suspensiones de éstas materias primas con agua desionizada (50% de agua aproximadamente) y se han procesado en un molino con bolas durante 24 horas. Se trata de un molino de bolas de alúmina de 30 mm de diámetro que gira a 60 r.p.m. y cuya capacidad es de 2 litros. Después se ha eliminado el agua por evaporación y se ha pulverizado el material con un molinillo en seco.

La materia prima cerámica así preparada es la que se ha utilizado para preparar las suspensiones a estudiar.

Las diferentes suspensiones estudiadas se han preparado con unos contenidos de agua y de desfloculante que proporcionan una consistencia y una reología final similar a la que se puede encontrar en los procesos industriales.

Para facilitar la preparación de estas suspensiones con el contenido de agua y de desfloculantes fijadas, se han preparado una serie de soluciones madre de los diferentes desfloculantes, de forma que mezclando en proporciones adecuadas el sólido seco, el agua y las soluciones madre de desfloculantes se obtiene la suspensión deseada.

El proceso de cálculo que proporciona las cantidades exactas a mezclar se ha llevado a cabo mediante un programa en hoja de cálculo.

En la **Tabla III.1.1.** y **III.1.2.** se muestra el diseño de la hoja de cálculo que permite obtener las proporciones de los componentes para la preparación de las suspensiones. En la **Tabla III.1.1.** se muestra el esquema de cálculo y en la **Tabla III.1.2.** los resultados obtenidos para una suspensión concreta.

**Tabla III.1.1.** Ejemplo del cuadro donde se introducen los datos de la suspensión que se quiere preparar y que facilita las proporciones en que se deben mezclar el sólido, el agua y las soluciones madre para obtener la suspensión deseada. En este caso las soluciones madre son soluciones al 1% en peso de polímero, metasilicato sódico y tripolifosfato sódico.

	A	B	C	D	E
1	n°	DRN92 A			
2	Peso total=	g totales			
3	Humedad	% humedad			
4	Polímero	C7*C4	1-C7-C8 %		
5	Silicato	C7*C5	0%		
6	TPP	C7*C6	0%		
7	Tierra	g tierra seca	0.075%		
8	Agua	B3*B2/100	B8-C9-C10-C11	26.01	(C11-D11)/C11
9	Polímero(1%)	B4*B7	B9*(1000/10)	31.77	(C12-D12)/C12
10	SS(1%)	B5*B7	B10*(1000/10)	33.21	(C13-D13)/C13
11	TPP(1%)	B6*B7	B11*(1000/10)	33.23	(C14-D14)/C14
12					

En la **Tabla III.1.1.** las celdas en color rojo son los datos que se introducen en la hoja de cálculo, mientras que las celdas en color negro son los datos que calcula el programa.

Los datos introducidos son:

- El peso total en gramos de la suspensión a preparar, celda B2.
- El contenido en agua de la suspensión cerámica expresado en %, celda B3.
- La concentración en % de la mezcla de desfloculante sobre materia seca, celda C7.
- Las proporciones relativas en % de silicato sódico y tripolifosfato sódico, celdas C5 y C6 respectivamente.
- La proporción relativa en % de polímero, la celda C4, calculada como la resta de 100 – C5 – C6.

Las celdas que calcula la hoja de cálculo son:

- Las cantidades teóricas (V calculado) en mL de agua, de polímero, de metasilicato sódico y tripolifosfato sódico, celdas E8, E9, E10 y E11 respectivamente.
- Las cantidades reales utilizadas en g, de agua, polímero, metasilicato sódico y tripolifosfato sódico, celdas D8, D9, D10 y D11 respectivamente.
- El error cometido entre las cantidades teóricas de agua, polímero, silicato sódico y tripolifosfato sódico, respectivamente, y las cantidades reales, celdas E8, E9, E10 y E11 respectivamente.

El factor (1000/10) de las casillas C8, C9, C10 y C11 indica que las soluciones madre de polímero, de silicato sódico y de tripolifosfato sódico, han sido preparadas con un contenido en peso del 1%. El factor de 100 que divide al producto B3\*B2 en la casilla B8 es la corrección al tanto por ciento con el que se introduce el valor de la humedad.

**Tabla III.1.2.** Ejemplo de los resultados obtenidos con los cálculos esquematizados de la Tabla III.1.1. para obtener las proporciones de los distintos componentes que hay que mezclar en la preparación de una suspensión concreta. Las cantidades de agua y de las soluciones madre se expresan en mL (V calculado). Los volúmenes introducidos se controlan por pesada (V real) permitiendo determinar el error cometido respecto a la composición predeterminada.

	A	B	C	D	E
1	n°	DRN92 A			
2	Peso total=	25,511			
3	Humedad	28			
4	Polímero	0,075%	100%		
5	Silicato	0%	0%		
6	TPP	0%	0%		
7	Tierra	18,368	0,075%	18,37	
8	Agua	7,143	5,77	5,82	-1,00%
9	Polímero(1%)	0,014	1,38	1,40	-1,77%
10	SS(1%)	0	0	0	
11	TPP(1%)	0	0	0	
12					

### III.1.1.2. Condiciones experimentales utilizadas en los análisis reológicos de las suspensiones estudiadas.

Una vez elaboradas las suspensiones cerámicas a analizar se procede a realizar los distintos ensayos reológicos.

Estos se han llevado a cabo en los dos tipos de reómetros, los modelos CV20 y el RV100 de HAAKE. Los valores de los esfuerzos cortantes obtenidos para los mismos gradientes de velocidad, utilizando un tipo u otro de reómetro, presentan pequeñas diferencias. Con el objeto de poder comparar todos los experimentos, tanto si se han obtenido con un reómetro u otro, se ha establecido un factor que aplicado a los resultados experimentales obtenidos con el reómetro RV100 produce un resultado que es idéntico al que se habría obtenido con el CV20.

Todos los ensayos reológicos se han realizado a 25°C. El valor de pH de todas las suspensiones analizadas ha sido aproximadamente 7. Los demás parámetros, que especifican las condiciones de los ensayos reológicos, se irán presentando en los siguientes apartados.

#### a) NOMENCLATURA UTILIZADA PARA LAS SUSPENSIONES CERAMICAS CONCENTRADAS.

En este trabajo se utiliza una nomenclatura propia para nombrar las diferentes suspensiones cerámicas estudiadas. Esta nomenclatura está constituida por una serie de dígitos que proporcionan la información completa de los contenidos de agua, materia prima cerámica y desfloculante que se han utilizado.

Todas las formulaciones siguen una nomenclatura similar a la del ejemplo:

$$\text{CTA20} - ( 08 / 16 / 75^* / 00 ) / d / 33$$

donde los dos primeros dígitos identifican el tipo de materia prima utilizada, en el ejemplo CT es la forma abreviada de indicar que la materia prima natural es el caolín Treviscoe (véase la **Tabla III.1.5.** para identificar la simbología de las abreviaturas).

Los dos segundos dígitos indican el tipo de polímero, en el ejemplo, A20 corresponde al polielectrolito AD-020 (véase la **Tabla III.1.3.** para identificar la simbología de las abreviaturas).

El paréntesis siguiente identifica el contenido en % de los distintos componentes que constituyen la mezcla de desfloculantes, polímero, metasilicato sódico y tripolifosfato sódico:

- los dos primeros dígitos del paréntesis indican el contenido en % de polímero. El tipo de polímero se identifica por los dos dígitos anteriores, en este ejemplo la mezcla de desfloculantes contiene un 8% del polímero AD-020.
- Los dos dígitos siguientes, después de la barra, hacen referencia al contenido en % del polímero Noramer 9210. Estos dos dígitos son debido a que hay formulaciones de suspensiones cerámicas en las que se ha utilizado como polímero desfloculante una mezcla de dos polímeros, uno de ellos identificado por los dos primeros dígitos dentro del paréntesis, y el otro es el polímero Noramer 9210. Así, en este ejemplo, la suspensión cerámica contiene un 8% del polímero AD-020, y un 16% del polímero Noramer 9210.
- Los dos dígitos siguientes, después de la barra, son el contenido en % de silicato sódico, para el silicato sódico se han probado dos relaciones molares: 1)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$ , con un 100% en peso de materia activa, (**SS1**) y 2)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,44/1$ , con un 57.6% en peso de materia activa, (**SS2**), esta última se identifica por el símbolo (\*).
- Los dos dígitos siguientes, después de la barra, son el contenido en % de tripolifosfato sódico.

El siguiente dígito, después de la barra, indica las concentraciones de la mezcla de desfloculantes que se han utilizado, expresadas como porcentaje en peso sobre el contenido de materia prima seca (véase la **Tabla III.1.4.** para identificar la simbología de las abreviaturas). Es decir, para cada formulación se han preparado diferentes suspensiones cerámicas correspondientes a cada una de las concentraciones. Así, en este ejemplo la letra d indica que se ha preparado sólo una suspensión con una concentración del 0,3% en desfloculante. El último dígito, después de la barra, hace referencia al contenido acuoso en % sobre el peso total de la suspensión, por ejemplo, el 65 indica que la suspensión tiene un contenido del 65% de agua respecto al peso total de la suspensión.

En lo sucesivo, se seguirá esta nomenclatura para identificar cada experimento realizado. La humedad se expresará como % respecto al peso total de la suspensión, y el contenido de desfloculante como % respecto de la materia prima seca.

**Tabla III.1.3.** Nomenclatura de los polielectrolitos utilizados en este trabajo.

POLIMERO	ABREVIATURA	POLIMERO	ABREVIATURA
AD-020a	A20	AD-109	A09
Noramer 9420	N94	AD-097	A97
Noramer 3273	N32	AD-110	A10
Norasol 420	R42	A 43449	A49
Norasol 470	R47	A 41605	A05
AD-048	A48	A 41605N	A05N
Norasol LMW10	R10	A 41605B	A05B
AD-080	A80	A 41601	A01
Norasol LMW20	R20	A 41640	A40
Noramer 9210	N92	PLURONIC A	P-A
AD-083	A83	PLURONIC B	P-B
Noramer 9310	N93	TRITON	TRI
AD-007	A07	CETYL	CET
Norasol 410N	R41	BENCETYL	BEC
Norasol 425	R42	BENTRI	BET
Norasol 509L	R50	AD-123	A23
AD-087	A87	BETTO	BTT
AD-077	A77	BTC-Na	BNa
Noramer 2200	N22	BTC-Ca	BCa
AD-088	A88	LUBRI-600	L00
AD-098	A98	AD-135	A35
AD-099	A99	AD-136	A36
Noramer 2000	N20	AD-137	A37
AD-050	A50	AD-139	A39
AD-064	A64	OROTAN SN	ORO
AD-107	A10	NH7519	N19
AD-111	A11	NH8807	N07
AD-108	A08	NN4501	N01
AD-095	A95	NN7718	N18

**Tabla III.1.4.** Nomenclatura utilizada para indicar las concentraciones de la mezcla de desfloculantes.

CONCENTRACIÓN	SIMBOLOGIA
0,05 – 0,1 – 0,2 %	a
0,025 - 0,05 - 0,075 %	b
0,5 – 0,3 %	c
0,3 %	d

### III.1.1.2.1. Condiciones experimentales utilizadas en el análisis reológico de las suspensiones preparadas con las materias primas naturales.

a) COMPOSICIONES DE LAS SUSPENSIONES PREPARADAS CON LAS MATERIAS PRIMAS NATURALES.

En la **Tabla III.1.5.** se presentan los contenidos de agua y de defloculante utilizados en la preparación de las diferentes suspensiones estudiadas.

Inicialmente se han utilizado composiciones de defloculante constituidas por polímeros puros.

En una segunda fase, teniendo en cuenta que en las formulaciones industriales de defloculantes normalmente interviene el silicato sódico, se han preparado composiciones de defloculante a base de polímero y metasilicato sódico. Estas formulaciones de defloculante se han aplicado a tres materias primas típicas de muchas formulaciones industriales: la arcilla plástica (Hymod), el caolín (Treviscoe) y el carbonato cálcico-magnésico (Dolomita).

Con el estudio de estas suspensiones se pretende determinar como se afecta el poder defloculante de los polímeros por la presencia del silicato sódico.

**Tabla III.1.5.** Tabla resumen con los contenidos de agua (% sobre el peso total de la suspensión) y de defloculante (% sobre el peso de materia prima seca). En estas suspensiones el defloculante es polímero al 100%.

Materia prima	Abreviatura para designar la materia prima	Humedad	% Defloculante
Alumina SCB/01-A	AS	35%	0,02-0,05-0,1
Caolín C-301	CC	65%	0,02-0,05-0,1
Caolín Treviscoe	CT	50%	0,02-0,05-0,1
Dolomita DRB	DR	35%	0,02-0,05-0,1
HYMOD	HM	60%	0,02-0,05-0,1
HYPLAS 64	HP	60%	0,02-0,05-0,1
Talco SRC-60	TS	50%	0,02-0,05-0,1

En la **Tabla III.1.6.** se presentan los contenidos de agua y de defloculante utilizados en la preparación de las suspensiones defloculadas con polímero y silicato sódico para las materias primas típicas de muchas formulaciones

industriales: la arcilla plástica (Hymod), el caolín (Treviscoe) y el carbonato cálcico-magnésico (Dolomita).

**Tabla III.1.6.** Tabla resumen con los contenidos de agua (% sobre el peso total de la suspensión) y de desfloculante (% sobre el peso de materia prima seca) en la preparación de las suspensiones desfloculadas con polímero y metasilicato sódico. En la columna de “composición de desfloculante” se indican las tres composiciones de desfloculante utilizadas (1, 2 y 3) y que se especifican en el pie de la tabla. Cuando se habla del porcentaje de polielectrolito en una composición de desfloculante se refiere al porcentaje de una solución al 50% en peso de polielectrolito seco.

Materia prima	Abreviatura para designar la materia prima	Humedad	% Desfloculante	Composición de desfloculante
Dolomita	DR	28%	0,075-0,1-0,135	1-2-3
Treviscoe	CT	48%	0,05-0,1-0,2	1-2-3
HYMOD	HY	65%	0,05-0,1-0,2	1-2-3

- 1 100% polielectrolito + 0% metasilicato
- 2 50% de polielectrolito + 50% de metasilicato
- 3 25% de polielectrolito + 75% de metasilicato

b) ENSAYOS REOLÓGICOS REALIZADOS SOBRE LAS SUSPENSIONES PREPARADAS CON LAS MATERIAS PRIMAS NATURALES.

Las suspensiones preparadas con las materias primas naturales se han analizado desde el punto de vista reológico mediante dos ensayos: i) el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, que permite obtener los parámetros de fluidez y tixotropía y ii) el ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad, que permite determinar los valores de las viscosidades de equilibrio.

Los parámetros que determinan el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo aplicado a las suspensiones de las materias primas naturales son  $t_0$ ,  $t$  y  $\dot{\gamma}_{\text{máx}}$ .

En la **Tabla III.1.7.** se presentan los parámetros de los ensayos de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo aplicado a las suspensiones de las materias primas naturales.

**Tabla III.1.7.** Valores del tiempo de reposo,  $t_0$ , del tiempo de incremento y el tiempo de decremento,  $t$ , del gradiente de velocidad en el programa del ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo para las distintas materias primas naturales.

Materia prima	$t_0$	$t$		$\dot{\gamma}_{m\acute{a}x}$
		incremento	decremento	
Alumina SCB/01-A	5	5	5	460
Caolín C-301	5	5	5	460
Caolín Treviscoe	5	5	5	460
Dolomita DRB	5	5	5	125
HYMOD	5	5	5	460
HYPLAS 64	5	5	5	460
Talco SRC-60	5	5	5	460

Aunque los contenidos de desfloculante no han sido los mismos para todas las suspensiones analizadas, se ha calculado los valores de fluidez y tixotropía para los contenidos de desfloculante 0.025, 0.0050 y 0.075 % por interpolación de estos valores obtenidos con los contenidos de desfloculante experimentados.

Las suspensiones cerámicas de las distintas materias primas naturales han sido analizadas desde el punto de vista reológico mediante el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo.

En las **Tablas III.1.8.** y **III.1.9.** se representan los parámetros de los ensayos de saltos discretos del gradiente de velocidad aplicado a las suspensiones preparadas con la mezcla de caolín, Treviscoe y la arcilla HYMOD.

Para la determinación de las viscosidades de equilibrio, a diferentes gradientes de velocidad, se han ajustado los valores de equilibrio del esfuerzo cortante para cada gradiente de velocidad a una ecuación potencial:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.1-1})$$

Una vez determinadas las constantes  $k$  y  $n$ , con el objeto de comparar el comportamiento reológico de las diferentes suspensiones, se han calculado las viscosidades a tres gradientes de velocidad, a uno de bajo,  $5 \text{ s}^{-1}$ , otro medio,  $25 \text{ s}^{-1}$ , y uno de elevado,  $500 \text{ s}^{-1}$ .

**Tabla III.1.8.** Valores de los gradientes de velocidad en el programa del ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad aplicado a las suspensiones preparadas con el Caolín Treviscoe y la arcilla HYMOD.

$\gamma_1$ (s <sup>-1</sup> ) gradiente de velocidad anterior	$\gamma_2$ (s <sup>-1</sup> ) gradiente de velocidad constante en el tiempo	tiempo (min)
2.7	27	2,5
27	270	2,5
270	460	2,5
460	270	2,5
270	27	2,5
24	135	2,5
135	460	2,5
460	135	2,5
135	27	2,5
27	2.7	2,5

**Tabla III.1.9.** Valores de los gradientes de velocidad en el programa del ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad aplicado a las suspensiones preparadas con la DOLOMITA.

$\gamma_1$ (s <sup>-1</sup> ) gradiente de velocidad anterior	$\gamma_2$ (s <sup>-1</sup> ) gradiente de velocidad constante en el tiempo	tiempo (min)
5	25	5
25	125	5
125	25	5
25	5	5
5	125	5
125	5	5

### III.1.1.2.2. Condiciones experimentales utilizadas en el análisis reológico de la suspensión preparada con la mezcla de gres porcelánico.

Tal como se ha dicho anteriormente, también se ha estudiado el poder desfloculante de los diferentes polímeros, solos o mezclados con silicato sódico, sobre la suspensión con la masa de gres porcelánico.

La composición de la pasta de gres porcelánico analizada es la siguiente:

- 40% en peso de arcilla plástica HYMOD. Este componente se utiliza para dar consistencia mecánica al producto prensado antes de la cocción.
- 
- 15% de caolín TREVISCOE. Debido a su bajo contenido en hierro, se utiliza como componente que proporciona blancura al producto final.
- 45% de feldespatos micronizados. Es el componente que proporciona los óxidos alcalinos que facilitan la fusión del material cuando se sinteriza en el horno a temperaturas de alrededor de 1200°C. El feldespato tiene una granulometría mucho más gruesa que la de la arcilla o el caolín con lo que su consumo de defloculante es relativamente bajo. Es un material "neutro" desde el punto de vista reológico.

Para esta suspensión se han formulado las siguientes composiciones de defloculante:

- a) 25% de polímero (con un contenido en sólido del 50%) y 75% de silicato sódico. Para el silicato sódico se han probado dos relaciones molares: 1)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$ , con un 100% en peso de materia activa, (**SS1**) y 2)  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,44/1$ , con un 57.6% en peso de materia activa, (**SS2**).
- b) 25% de tripolifosfato sódico y 75% de metasilicato sódico. Esta composición de defloculante se ha considerado un estándar debido a que es muy común su uso en los procesos industriales.

En la **Tabla III.1.10**, se presentan los contenidos de agua y de defloculante utilizados en la preparación de las suspensiones preparadas con la pasta de gres porcelánico.

**Tabla III.1.10.** Tabla resumen de los contenidos de agua (% sobre el peso total de la suspensión) y de defloculantes (% sobre el peso total de materia prima seca) en la preparación de las suspensiones preparadas con la masa de gres porcelánico.

Pasta cerámica	Abreviatura	Humedad	% Defloculante
Gres Porcelánico	GP	33%	0,3% - 0,5%
		34%	0,3% - 0,5%

a) ENSAYOS REOLÓGICOS REALIZADOS SOBRE LAS SUSPENSIONES PREPARADAS CON LA PASTA DE GRES PORCELÁNICO.

Las suspensiones preparadas con la pasta de gres porcelánico se han analizado desde el punto de vista reológico mediante el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo con un tiempo de mantenimiento del máximo gradiente de velocidad. Los valores del esfuerzo de cizalla de equilibrio se han determinado para los gradientes de velocidad máximos de los ensayos,  $20 \text{ s}^{-1}$ ,  $100 \text{ s}^{-1}$  y  $500 \text{ s}^{-1}$ . Los valores de los índices de fluidez, tixotropía, se han determinado tal como se ha explicado anteriormente (véase el apartado III.1.1.).

Después de una serie de experimentos previos, se advirtió que la reproducibilidad en los resultados obtenidos con series de suspensiones preparadas y analizadas en días distintos no era muy buena. Se observó que las suspensiones de una misma serie preparadas y analizadas el mismo día presentaban todas ellas o bien valores del esfuerzo de cizalla anormalmente altos o bajos.

Con el objeto de corregir estas desviaciones se introdujo la idea de calibrar diariamente el procedimiento experimental, utilizando una suspensión patrón de referencia, que se introdujo en todas las series de todos los días. Este patrón de referencia fue la suspensión preparada con la materia prima analizada en cada momento, utilizando como desfloculante un 0,1% de polímero Noramer 9210 en el caso de las materias primas naturales de caolín Treviscoe, la arcilla HYMOD y la dolomita-DRB, mientras que para la mezcla de gres porcelánico se utiliza un 0,3% de polímero Noramer 9210 como patrón de referencia. De esta forma todos los índices o parámetros reológicos se han expresado calibrados según la suspensión patrón de referencia para cada material. La corrección consistió, por tanto, en multiplicar por un mismo factor todos los esfuerzos de cizalla obtenidos en cada serie (todas las suspensiones analizadas el mismo día) para que los esfuerzos de cizalla de las suspensiones patrón fueran siempre las mismas independientemente del día del análisis (véase el **Apéndice II**).

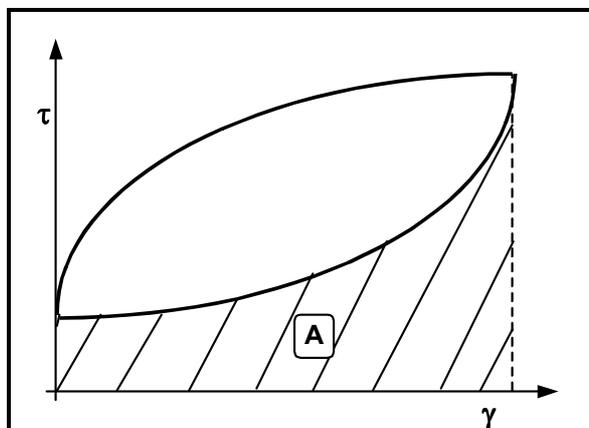
### III.1.2. Determinación de los parámetros globales de fluidez y tixotropía.

#### a) DETERMINACION DEL PARAMETRO GLOBAL DE FLUIDEZ.

El parámetro o índice global de fluidez de las suspensiones preparadas se ha determinado a partir del ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo (ensayo de "subida-bajada") y del ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad (ensayo de "mantenimiento"). La energía necesaria para hacer fluir las suspensiones, un tiempo determinado, está relacionada con el producto  $\tau \cdot \dot{\gamma}$ , de alguna forma también lo está con el área comprendida entre la curva de la representación del esfuerzo de cizalla frente el gradiente de velocidad y el eje de abcisas que mide el gradiente de velocidad (véase la **Figura III.1.1.**). El área comprendida entre la curva de bajada del gradiente de velocidad y el eje de abcisas se ha definido como índice global de fluidez. Es evidente que cuando esta área es baja la fluidez de la suspensión es alta, y al contrario, cuando el área es alta la fluidez es baja. Esta determinación viene representada por la siguiente integral:

$$A = \int \tau \cdot d\dot{\gamma} \quad (\text{III.1-2})$$

Los reómetros proporcionan los valores del esfuerzo de cizalla a valores equiespaciados del gradiente de velocidad muy continuados. Para calcular el índice global de fluidez se ha calculado la integral (ecuación III.1-2) utilizando el método de los trapecios. Sólo serán comparables los valores del índice global de fluidez de distintas suspensiones si se han obtenido con el mismo ensayo reológico (con el mismo programa de gradiente de velocidad frente al tiempo).



**Figura III.1.1.** Representación de la determinación del índice de fluidez como el área por debajo de la curva que representa el esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad.

b) DETERMINACION DEL PARAMETRO GLOBAL DE TIXOTROPIA.

El parámetro o índice global de tixotropía de las suspensiones también se ha determinado a partir del ensayo reológico de "subida-bajada".

Se define el área de histéresis,  $H$ , como el área comprendida entre las curvas de subida y de bajada de los gradientes de velocidad de estos ensayos. Dicha área está relacionada con la energía requerida para romper la estructura tixotrópica de las partículas de la suspensión. Esta determinación viene representada por la siguiente integral:

$$H = \oint \tau . d \dot{\gamma} \quad (\text{III.1-3})$$

Tal como se ha dicho anteriormente, los valores del esfuerzo de cizalla los proporciona el reómetro para valores equiespaciados del gradiente de velocidad. De ahí que el cálculo del área de histéresis sea simplemente la diferencia entre la suma de los valores del esfuerzo de cizalla al aumentar el gradiente de velocidad,  $\tau_A$ , y al disminuir el gradiente de velocidad,  $\tau_B$ , multiplicado por el incremento o decremento del gradiente de velocidad que aplica el reómetro cuando va cambiando los gradientes de velocidad:

$$H = (\sum \tau_A - \sum \tau_B) . \Delta \dot{\gamma} \quad (\text{III.1-4})$$

Es evidente que cuando el valor de  $H$  es cero la suspensión no manifiesta tixotropía.

El índice global de fluidez tienen más sentido que el área de histéresis,  $H$ , debido a que un valor alto de  $H$  para una suspensión con un valor también de alto de índice global de fluidez,  $A$ , puede significar poca tixotropía si se compara con otra suspensión que presente el mismo valor de  $H$  para un valor mucho más bajo de  $a$ .

El índice global de tixotropía,  $\theta$ , se evalúa como la relación entre el área de histéresis,  $H$ , y el área,  $A$ , que define el índice global de fluidez:

$$\theta = \frac{H}{A} \quad (\text{III.1-5})$$

c) DETERMINACION DE LAS VISCOSIDADES DE EQUILIBRIO.

Los reogramas de equilibrio de las suspensiones preparadas se ajustan aceptablemente bien al modelo reológico de fluido que sigue la ley de potencia:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.1-6})$$

En esta ecuación  $k$  representa el coeficiente o índice característico de consistencia, y  $n$  el coeficiente o índice de comportamiento.

Un índice característico de consistencia alto implica, en primera aproximación, una mayor viscosidad si el índice de comportamiento es similar; aunque la viscosidad depende del gradiente de velocidad.

Por otro lado, el índice característico de comportamiento,  $n$ , mide la pseudoplasticidad del material: si  $n$  es igual a 1 se trata de un fluido newtoniano y nada pseudoplástico, siendo en este caso  $k$  el valor de la viscosidad real, si  $n > 1$  se trata de fluidos dilatantes que aumentan su viscosidad con el gradiente de velocidad, y si  $n < 1$ , el caso más frecuente en este trabajo, se trata de fluidos pseudoplásticos que disminuyen su viscosidad con el gradiente de velocidad.

Teniendo en cuenta la definición de la viscosidad para un sistema que no presenta elasticidad (por ejemplo porque fluye en equilibrio):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{III.1-7})$$

Se tendrá que la viscosidad en función del gradiente de velocidad viene dada por:

$$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (\text{III.1-8})$$

En las **Tablas III.1.11, III.1.12. y III.1.13.** se presentan los valores de los parámetros globales de fluidez, tixotropía y viscosidad, determinados a partir del ensayo reológico de "subida-mantenimiento-bajada", con diferentes contenidos de polímero en la mezcla de desfloculantes y con distintas concentraciones, para las materias primas de caolín Treviscoe, arcilla HYMOD y dolomita DRB respectivamente.

En las **Tablas III.1.14** y **Tablas III.1.15**. se presentan los valores de los parámetros globales de fluidez y tixotropía, y los valores de viscosidad de equilibrio determinados a partir del ensayo "subida-mantenimiento-bajada", para el gres porcelánico, con distintas concentraciones de la mezcla de desfloculantes y con un contenido del 25% de polímero y un 75% de silicato sódico, **SS1** y **SS2** respectivamente.

En la **Tabla III.1.11**. se puede observar que los valores de los parámetros reológicos globales de fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio, disminuyen al aumentar la concentración de la mezcla de desfloculantes. Por otro lado, un aumento en el gradiente de velocidad supone una disminución de los valores experimentales de las viscosidades de equilibrio.

En las suspensiones cerámicas constituidas por polímero puro, se observa que los valores mínimos de los parámetros reológicos globales se obtienen para el polímero constituido por una combinación de acrilato, AA, en una proporción aproximada del 90% en peso, y de amidapropanosulfonato, AMPS, en una proporción aproximada del 10% en peso, que corresponde al polímero AD-064. Si comparamos los resultados obtenidos de este polímero, con un peso molecular de 4000 g/mol, con otro igual pero de diferente peso molecular, por ejemplo el AD-050, con un peso molecular de 9800 g/mol, se observa que éste último es un mal desfloculante, por lo que es de prever que el peso molecular es un factor muy importante en el poder desfloculante de los polímeros, así, polímeros de elevado PM serán malos desfloculantes.

Los valores máximos de los parámetros globales se obtienen para el polímero constituido por acrilato, AA, y metacrilato, MAA, con una proporción en % en peso de 50:50, como es el caso del R-509L (Norasol-509L); y para el polímero AD-098, constituido por acrilato y anhídrido maleico con una proporción en % en peso de 9:91. Este efecto negativo del AD-098 se pone de manifiesto al adicionar a las formulaciones de la mezcla de desfloculantes metasilicato sódico, puesto que aumentan los valores de los parámetros reológicos globales.

En el caso de suspensiones cerámicas formuladas a partir de mezcla de desfloculantes con un contenido en % en peso de silicato sódico **SS1**, los valores obtenidos de los parámetros reológicos globales, en general, son de un orden similar a los determinados con polímero puro. Esto indica que la adición del silicato sódico no supone una mejora en la viscosidad de la suspensión, aunque si una disminución del coste de la mezcla desfloculante, puesto que el **SS1** tiene un precio más económico que el de los polímeros puros.

**Tabla III.1.11.** Tabla de los valores de los parámetros reológicos globales de Flui. y Tixo., determinados a partir del "test de subida-bajada", y de viscosidades de equilibrio, determinadas a partir del "test de mantenimiento" para los valores de gradiente de velocidad de: 2, 25 y 125 s<sup>-1</sup>, para el caolín Treviscoe. En la última columna, para hacer un análisis comparativo, se presenta un valor de viscosidad media calculada simplemente haciendo la media de todas las viscosidades de equilibrio.

<b>CAOLIN TREVISCOE</b>																		
<b>POLIMERO</b>	<b>%SS1</b>	<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>		<b>C=0,25o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>C=0,5o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>C=0,75o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>η(Pa.s)</b> <b>media</b>	
		<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>		
AD-020	0,0	117182	-4898	28050	-1739	12154	108	12,05	3,50	1,02	7,59	2,50	0,83	4,76	2,46	0,73	3,94	
N-9420	0,0	157962	-3898	31294	-1911	12139	-748	13,74	4,80	1,53	9,40	3,99	1,71	6,65	4,05	2,46	5,37	
AD-048	0,0	195534	-7543	37643	-2943	14359	-253	20,06	6,78	2,30	13,20	5,93	2,66	8,23	5,73	3,99	7,65	
N-9210	0,0	155560	-4172	34959	-1749	14599	-331	15,66	4,75	1,45	10,74	5,40	1,48	7,85	3,92	1,96	5,91	
AD-083	0,0	166187	-4535	34823	-2063	13958	-617	16,83	5,58	1,84	11,12	4,66	1,97	7,25	4,33	2,56	6,24	
N-9310	0,0	182661	18431	44025	5629	19152	-1860	17,02	6,70	2,62	9,36	3,79	1,52	4,75	1,99	0,82	5,40	
AD-007	0,0	133257	4472	26656	2931	10397	2032	14,43	5,47	2,08	5,50	1,42	0,38	0,09	0,09	0,06	3,28	
R-509L	0,0	240261	1685	53178	-756	22010	-2184	19,62	7,75	3,07	16,12	5,59	1,94	8,87	3,39	1,30	7,52	
AD-077	0,0	154555	5225	29706	3514	11184	2515	13,84	5,08	1,88	6,95	1,78	0,45	0,10	0,06	0,06	3,36	
N-2200	0,0	168849	-3888	55737	-2154	29146	-1140	10,97	4,47	1,82	11,04	3,58	1,16	8,90	2,70	0,82	5,05	
N-2000	0,0	270967	-9219	110943	-4583	65803	-1871	19,40	8,04	3,33	18,87	6,54	2,27	13,37	4,23	1,34	8,60	
AD-050	0,0	109629	4704	23254	2634	9388	1422	14,33	5,08	1,80	4,25	1,16	0,32	0,13	0,08	0,05	3,02	
AD-064	0,0	62149	-505	6622	674	4357	170	11,99	3,37	0,95	0,14	0,09	0,05	0,03	0,03	0,03	1,85	
AD-098	0,0	152997	-2047	55186	-546	30393	332	17,23	6,32	2,32	13,77	3,67	0,98	8,87	2,20	0,55	6,21	
AD-099	0,0	144526	7799	38505	4230	17762	2143	17,53	6,19	2,19	10,28	2,45	0,59	5,95	1,40	0,33	5,21	
AD-097	0,0	170491	4623	36334	2466	14709	1203	20,76	7,10	2,43	12,14	3,33	0,92	7,91	3,68	1,71	6,67	
AD-087	0,0	151643	-5531	30632	-802	12018	1965	18,60	6,35	2,16	6,04	1,62	0,43	1,63	0,58	0,21	4,18	
AD-088	0,0	432296	-8163	313573	-4992	259879	-3137	34,48	15,31	6,80	31,97	11,89	4,42	32,96	8,08	1,98	16,43	
A-41601	0,0	305670	9003	55751	2734	20604	-933	22,97	8,16	2,90	18,42	5,60	1,70	0,07	0,07	0,07	6,66	
A-41640	0,0	378120	-5854	77365	-3354	30581	-1892	21,97	9,51	4,12	19,92	6,03	1,82	0,15	0,14	0,13	7,09	
A-43449	0,0	415858	-3057	79897	-6058	30441	-4576	18,99	8,69	3,98	20,27	7,15	2,52	0,33	0,23	0,16	6,92	
A-41605B	0,0	42393	-572	11521	106	5378	503	11,29	3,32	0,97	0,26	0,14	0,08	0,00	0,00	0,02	1,79	
N-9420	50,0																	
AD-048	50,0	108466	-943	20449	-107	7705	382	13,61	4,62	1,57	12,05	3,56	1,05	7,89	5,66	4,06	6,01	
N-9210	50,0	133434	-8986	25252	-9086	9536	-9186	18,35	6,64	2,40	7,25	4,90	0,64	4,64	1,03	0,23	5,12	
AD-083	50,0	85455	-1514	17619	-435	6996	196	10,08	3,45	1,18	8,43	2,31	0,63	6,99	4,13	2,44	4,41	
AD-007	50,0																	
N-2200	50,0	219756	-12879	69128	-13011	35143	-13143	20,25	7,12	2,28	14,45	4,41	1,35				5,54	
N-2000	50,0																	
AD-050	50,0	426978	-12827	67328	-12977	22852	-13127	24,01	7,95	3,06	10,00	4,94	1,88	8,21	1,46	0,41	6,88	
AD-064	50,0	58315	-4447	12925	-4494	5354	-4542	8,26	3,08	1,15	6,38	2,10	0,67	2,88	0,46	0,03	2,78	
AD-098	50,0	346949	5990	93448	6041	43383	6092	18,34	11,58	3,53	22,13	6,09	2,05	11,53	1,68	0,78	8,63	
A-43449	50,0																	
A-41601	50,0	186791	-5626	42216	-2086	17687	-15	14,63	5,34	1,95	9,60	2,28	0,54	0,06	0,06	0,06	3,84	
A-41605	50,0	107794	-3293	21667	-1484	8476	-426	10,22	4,26	1,78	10,20	2,69	0,71	0,38	0,18	0,08	3,39	
N-9210	75,0	260203	8663	103202	8695	60083	8727	22,12	7,88	2,42	22,93	6,80	2,28	9,98	3,59	1,29	8,81	
AD-007	75,0																	
N-2200	75,0	140122	-1799	51370	-1823	28561	-1847	10,38	3,96	1,51	14,28	3,12	1,16	5,98	1,32	0,29	4,67	
N-2000	75,0																	
AD-050	75,0	227014	-23700	69550	-23977	34816	-24254	24,73	7,34	2,18	19,56	5,68	1,65	2,22	0,69	0,22	7,14	
AD-064	75,0	95070	-9544	41190	-9659	25252	-9774	7,68	2,60	0,88	10,15	2,99	0,88	5,06	1,15	0,26	3,52	
AD-098	75,0	268251	-34078	110739	-34424	65998	-34771	20,18	5,94	2,98	15,78	5,72	2,08	16,92	3,51	0,73	8,20	
A-43449	75,0																	
A-41605	75,0																	

**Tabla III.1.12.** Tabla de los valores de los parámetros reológicos globales de Flui. y Tixo., determinados a partir del "test de subida-bajada", y de viscosidades de equilibrio, determinadas a partir del "test de mantenimiento" para los valores de gradiente de velocidad de: 2, 25 y 125 s<sup>-1</sup>, para la arcilla HYMOD. En la última columna, para hacer un análisis comparativo, se presenta un valor de viscosidad media calculada simplemente haciendo la media de todas las viscosidades de equilibrio.

		<b>HYMOD</b>															
<b>POLIMERO</b>	<b>%SS1</b>	<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>		<b>C=0,25o/oo</b>			<b>C=0,5o/oo</b>			<b>C=0,75o/oo</b>			<b>η (Pa.s) media</b>
		<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>η (Pa.s)</b>			<b>η (Pa.s)</b>			<b>η (Pa.s)</b>			
								<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	
AD-020	0,0	67367	-516	51051	-234	43407	-69	11,70	3,50	1,05	13,00	3,53	0,96	12,14	3,08	0,78	5,53
N-9420	0,0	62792	-837	51003	-636	45161	-518	11,14	3,38	1,02	12,03	3,37	0,94	11,87	3,11	0,81	5,30
AD-048	0,0	61983	-872	52853	-722	48148	-635	11,37	3,35	0,99	10,40	2,91	0,81	11,42	2,99	0,78	5,00
N-9210	0,0	60977	-333	49530	-223	43858	-159	10,53	3,15	0,94	10,01	2,77	0,77	10,28	2,66	0,69	4,64
AD-083	0,0	61785	-674	53460	-474	49120	-357	11,10	3,32	0,99	12,99	3,48	0,93	12,47	3,19	0,82	5,48
N-9310	0,0	58773	-478	50625	-282	46393	-168	10,21	3,07	0,92	10,78	2,99	0,83	10,98	2,87	0,75	4,82
AD-007	0,0	58636	554	53477	689	50672	767	9,21	2,80	0,85	8,84	2,69	0,82	9,21	2,61	0,74	4,20
R-509L	0,0	62826	-195	52543	-161	47326	-142	11,31	3,36	1,00	11,41	3,23	0,92	11,22	2,99	0,80	5,14
AD-077	0,0	63632	793	53985	578	49036	452	9,59	2,97	0,92	9,32	2,80	0,84	8,60	2,47	0,71	4,25
N-2200	0,0	60256	-254	47568	-187	41423	-148	10,43	3,12	0,93	10,23	2,86	0,80	10,00	2,64	0,70	4,64
N-2000	0,0	49810	-226	48561	-511	41563	-260	7,29	2,55	0,89	7,05	2,51	0,90	6,66	2,19	0,72	3,42
AD-050	0,0	53232	269	48436	281	45833	287	9,42	2,76	0,81	8,89	2,58	0,75	8,41	2,45	0,71	4,09
AD-064	0,0	58388	-423	47979	86	42773	383	10,73	3,04	0,86	9,28	2,62	0,74	8,82	2,45	0,68	4,36
AD-098	0,0	52217	660	47160	442	44432	315	10,18	2,81	0,80	8,88	2,57	0,70	9,02	2,52	0,70	4,24
AD-099	0,0	55062	613	47376	148	43387	-124	10,13	2,95	0,86	10,25	2,76	0,74	9,77	2,60	0,69	4,53
AD-097	0,0	54784	-740	51593	-469	49813	-311	10,09	2,99	0,89	11,03	3,06	0,85	11,05	3,03	0,83	4,87
AD-087	0,0	60311	569	55012	492	52131	447	12,87	3,58	1,00	11,49	3,21	0,90	10,41	2,94	0,83	5,25
AD-088	0,0	65692	853	56384	714	51564	633	11,89	3,55	1,06	10,12	2,98	0,87	10,67	2,92	0,80	4,99
A-41601	0,0	65706	-594	52130	-487	45529	-424	11,43	3,40	1,01	11,93	3,28	0,90	11,08	2,73	0,87	5,16
A-41640	0,0	59603	-326	48074	-290	42393	-270	12,01	3,38	0,95	10,76	3,02	0,85	10,01	2,52	0,64	4,91
A-43449	0,0	64914	-730	54087	-951	48611	-1081	12,65	3,52	0,98	11,95	3,15	0,90	11,44	2,89	0,73	5,36
A-41605B	0,0	59872	486	49039	617	43635	692	10,25	3,07	0,92	8,99	2,67	0,79	9,55	2,45	0,63	4,37
N-9420	50,0	84219	1420	60832	1441	50291	1463	10,52	4,76	1,15	11,30	4,26	0,92	10,20	2,58	0,59	5,14
AD-048	50,0	64780	-112	49850	-107	42768	-105	11,86	3,42	0,99	11,67	3,08	0,81	10,24	2,51	0,61	5,02
N-9210	50,0	59285	208	48326	214	42881	221	7,63	2,63	0,91	5,27	1,76	0,59	5,26	1,76	0,59	2,93
AD-083	50,0	66245	-637	49341	-423	41530	-298	14,72	4,18	1,19	12,86	3,47	0,94	12,26	3,04	0,75	5,93
AD-077	50,0	60212	-2867	58695	-2884	57826	-2900	8,41	2,98	1,06	8,42	3,03	1,09	8,18	2,85	0,99	4,11
N-2200	50,0	49858	-2764	45134	-2757	42581	-2750	5,80	2,05	0,73	5,96	2,17	0,79	6,36	2,05	0,66	2,95
N-2000	50,0	61659	-648	53679	-651	49498	-654	7,65	2,71	0,96	2,05	1,44	1,01	5,88	2,07	0,73	2,72
AD-050	50,0	53423	-844	49807	-846	47807	-849	6,75	2,48	0,91	7,44	2,55	0,87	7,02	2,30	0,76	3,45
AD-064	50,0	59097	156	47576	166	41908	175	7,08	2,59	0,88	5,50	1,87	0,76	3,08	1,34	0,58	2,63
AD-098	50,0	48067	-1952	46106	-1950	44996	-1947	8,08	3,90	1,06	3,62	1,84	0,94	3,71	1,75	0,82	2,86
A-43449	50,0																
A-41601	50,0	68183	-788	49845	-515	41499	-355	12,02	3,51	1,03	11,86	3,19	0,86	9,99	2,45	0,60	5,06
A-41605	50,0	71696	-846	49624	-809	40013	-788	13,02	3,69	1,05	12,48	3,35	0,90	9,01	2,17	0,70	5,15
AD-087	50,0	55928	-1183	52980	-1195	50188	-1219	7,26	2,66	0,98	6,43	2,46	0,94	6,83	2,42	0,86	3,43
AD-099	50,0	68353	1686	60556	299	47592	524	10	3,61	1,29	10,28	3,50	1,19	9,17	3,08	1,03	4,81
AD-097	50,0	65203	-204	59835	-205	54909	-207	9	3,06	1,08	10,02	3,19	1,02	8,50	2,72	0,87	4,34
N-9210	75,0	63011	-1752	54014	-1758	49359	-1764	7,79	2,74	0,96	7,41	2,59	0,91	5,98	2,04	0,80	3,47
AD-077	75,0	69647	-1224	64033	-1226	60961	-1229	9,22	3,29	1,17	9,20	3,23	1,13	7,71	2,70	0,95	
N-2200	75,0	55938	-5705	48544	-5749	44681	-5793	7,42	2,46	0,95	6,51	2,41	0,89	5,41	1,49	0,87	3,16
N-2000	75,0	79597	4932	61066	5001	52297	5071	7,78	2,71	0,95	7,63	2,70	0,96	7,99	2,60	0,85	
AD-050	75,0	64393	-2805	48896	-2820	41623	-2836	7,05	2,68	1,02	6,42	1,95	0,78	6,09	2,12	0,74	3,21
AD-064	75,0	54915	-3676	50128	-3687	47523	-3698	7,58	2,58	0,88	5,79	2,28	0,90	6,42	2,17	0,73	3,26
AD-098	75,0	58698	-2037	52183	-2030	48713	-2022	6,51	2,43	0,91	7,84	2,68	0,80	6,41	1,63	0,69	3,32
A-43449	75,0																
A-41605	75,0																

**Tabla III.1.13.** Tabla de los valores de los parámetros reológicos globales de Flui. y Tixo., determinados a partir del "test de subida-bajada", y de viscosidades de equilibrio, determinadas a partir del "test de mantenimiento" para los valores de gradiente de velocidad de: 2, 25 y 125 s<sup>-1</sup>, para el dolomita DRB. En la última columna, para hacer un análisis comparativo, se presenta un valor de viscosidad media calculada simplemente haciendo la media de todas las viscosidades de equilibrio.

		<b>DOLOMITA DRB</b>															
<b>POLIMERO</b>	<b>%SS1</b>	<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>		<b>C=0,25o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>C=0,5o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>C=0,75o/oo</b> <b>η(Pa.s)</b>			<b>η(Pa.s)</b> <b>media</b>
		<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>Flui.(Pa.s)</b>	<b>Tixo.(-)</b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=5 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=25 s<sup>-1</sup></b>	<b>γ=125 s<sup>-1</sup></b>	
AD-020	0,0																
N-9420	0,0																
AD-048	0,0																
N-9210	0,0	6849	629	6290	425	5984	306	2,45	1,34	0,73	2,49	1,31	0,69	2,39	1,25	0,65	1,48
AD-083	0,0																
N-9310	0,0																
AD-007	0,0	7700	-231	5487	-244	4501	-251	2,95	1,50	0,76	2,44	1,32	0,72	1,86	1,07	0,61	1,47
R-509L	0,0																
AD-077	0,0																
N-2200	0,0	1979	145	1822	107	1736	85	0,67	0,35	0,18	0,64	0,35	0,19	0,58	0,34	0,20	0,39
N-2000	0,0	7105	-1	5884	239	1225	188	2,59	1,36	0,71	1,02	0,80	0,64	0,02	0,06	0,23	0,83
AD-050	0,0	6096	419	4884	757	4290	956	2,62	1,28	0,62	1,95	0,93	0,44	1,46	0,69	0,32	1,14
AD-064	0,0	4798	99	2579	24	894	46	2,25	1,07	0,51	0,92	0,51	0,28	0,01	0,03	0,19	0,64
AD-098	0,0	8681	694	7690	698	7163	701	2,87	1,50	0,78	2,76	1,44	0,75	2,77	1,44	0,75	1,68
AD-099	0,0	7323	375	6551	321	6138	289	2,42	1,36	0,76	2,19	1,24	0,71	2,09	1,19	0,67	1,40
AD-097	0,0	7961	426	6898	433	6344	438	3,31	1,69	0,86	2,32	1,28	0,71	2,11	1,19	0,68	1,57
AD-087	0,0	8605	299	4819	29	3433	-129	3,21	1,63	0,83	2,01	1,23	0,85	1,13	0,87	0,67	1,38
AD-088	0,0																
A-41601	0,0																
A-41640	0,0																
A-43449	0,0	9039	-304	7660	-321	6953	-331	3,67	1,77	0,85	3,06	1,58	0,81	2,54	1,34	0,70	1,81
A-41605B	0,0	10462	-248	8011	-340	6853	-395	4,11	1,96	0,93	3,43	1,70	0,84	2,70	1,39	0,71	1,97
N-9420	50,0																
AD-048	50,0																
N-9210	50,0	7208	382	6328	202	5865	97	3,04	2,12	1,47	1,93	1,05	0,57	1,74	1,00	0,57	1,50
AD-083	50,0																
AD-007	50,0																
N-2200	50,0	4577	-1902	4737	-1924	3642	-1945	1,69	0,80	0,35	1,20	0,62	0,32	0,71	0,43	0,26	0,71
N-2000	50,0																
AD-050	50,0	45698	-330	7318	-334	2506	-339				5,48	2,36	1,02	1,31	0,91	0,63	1,30
AD-064	50,0	15814	-202	5451	-205	2923	-207	1,46	0,64	0,28	0,67	0,32	0,16	0,26	0,18	0,12	0,46
AD-098	50,0	15231	-3039	7968	-3074	5455	-3110	2,06	1,18	0,59	1,09	0,62	0,36	1,01	0,60	0,35	0,87
A-43449	50,0	11553	66	9538	-76	9959	-159	3,81	2,01	1,07	3,48	1,82	0,95	3,05	1,58	0,82	2,07
A-41601	50,0																
A-41605	50,0	11138	409	9632	451	8847	276	3,78	1,98	1,03	3,16	1,72	0,93	2,83	1,59	0,89	1,99
N-9210	75,0	13783	-1934	7348	-1956	5086	-1979	2,60	1,13	0,49	1,97	0,71	0,25	0,72	0,47	0,31	0,96
AD-007	75,0																
N-2200	75,0	10271	-1868	6188	-1891	4601	-1914	2,59	1,05	0,42	1,73	0,81	0,38	1,02	0,58	0,32	0,99
N-2000	75,0																
AD-050	75,0	12906	-2110	7236	-2137	5159	-2165	2,59	1,09	0,45	2,20	0,91	0,38	1,61	0,71	0,31	1,14
AD-064	75,0	13288	-3330	7584	-3370	5463	-3410	3,30	1,33	0,54	1,80	0,82	0,37	1,42	0,74	0,38	1,19
AD-098	75,0	11523	73	7651	70	6022	66	3,72	1,59	0,68	2,27	1,09	0,52	1,57	0,85	0,45	1,42
A-43449	75,0	9754	129	9428	-14	9243	-98	4,15	2,04	1,00	3,28	1,75	0,93	3,03	1,57	0,82	2,06
A-41605	75,0	10137	449	9390	349	8979	290	3,51	1,92	1,05	3,59	1,89	1,00	3,41	1,79	0,94	2,12

En la **Tabla III.1.1.12.** se puede observar que, al igual que en la tabla anterior, los parámetros reológicos globales disminuyen al aumentar la concentración de la mezcla de desfloculante y/o el gradiente de velocidad.

Los valores obtenidos de los parámetros de fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio son más elevados que los obtenidos para el caolín Treviscoe, cosa que era de suponer, ya que las arcillas plásticas son, en general, más difíciles de desflocular debido a su composición química (véase el apartado II.1.1.).

En estas suspensiones cerámicas concentradas se observa que para polímeros constituidos por grupos acrilato, AA, y amidapropanosulfonato, AMPS, con una proporción en % en peso alrededor de 90:10, y con un peso molecular entre 2000 g/mol y 4000 g/mol, como por ejemplo el N-2000 (Noramer-2000) y el AD-064, se obtienen valores mínimos de fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio. El polímero N-2000 tiene un peso molecular inferior al AD-064, de ahí que los valores de los parámetros globales determinados para el N-2000 sean ligeramente inferiores a los determinados para el AD-064.

Al igual que en la **Tabla III.1.11.** la adición del silicato sódico a las formulaciones de suspensiones cerámicas concentradas no hace disminuir los valores de los parámetros reológicos globales.

En la **Tabla III.1.13.** se puede observar que los valores obtenidos de los parámetros reológicos globales para una suspensión constituida mayoritariamente por un carbonato como materia prima, la dolomita DRB, siguen una tendencia similar a los obtenidos cuando la materia prima es el caolín Treviscoe o la arcilla HYMOD.

El orden relativo de los valores de los parámetros reológicos globales obtenidos para la dolomita es menor que los obtenidos para el caolín y la arcilla, ya que éstos dependen del tipo de materia prima que forma la suspensión cerámica. Por lo que, la desfloculación de una suspensión cerámica concentrada dependerá de la composición química y mineralógica de la materia prima que la forma.

El polímero AD-064, constituido por los grupos funcionales acrilato, AA, y amidapropanosulfonato, AMPS, en una proporción en % en peso alrededor de 90:10, proporciona los valores mínimos en los parámetros reológicos globales. Otro polímero que también se puede clasificar como buen desfloculante es el

polímero N-2200 (Noramer-2200) constituido por acrilato, AA, y etilacrilato, EA, en una proporción en % en peso de 90:10.

La adición del **SS1** a la suspensión cerámica no supone una disminución en los valores de fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio, sino que produce el efecto contrario, ya que en general se observa un aumento en los parámetros reológicos globales.

En las **Tablas III.1.14.** y **III.1.15.**, se presentan los valores experimentales obtenidos de los parámetros reológicos globales para la materia prima del gres porcelánico. Se puede observar que el orden de los valores para los diferentes polímeros es similar, no existen grandes diferencias entre ellos, esto es debido a que los polímeros estudiados con esta materia prima son de características muy similares.

Estos polímeros, mayoritariamente, están constituidos por una combinación de tres grupos funcionales, el acrilato, AA, con un contenido en peso elevado en la cadena, el anhídrido maleico, MALAC, en un menor contenido, y un grupo de gran volumen, como la amidapropanosulfonato, AMPS, o el aliloxihidropropanosulfonato, COPS, con un contenido en peso inferior al del MALAC.

Todas las suspensiones están preparadas con polímeros con un peso molecular alrededor de 3000 g/mol, por lo que el efecto del peso molecular en el poder desfloculante de los polímeros es idéntico.

Las suspensiones están preparadas con un contenido del 75% en peso de silicato sódico y del 25% en peso de polímero. Se han estudiado el efecto de dos tipos de silicatos, el **SS1** con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1:1 (véase la **Tabla III.1.14**), y el **SS2** con una relación de 3,44:1 (véase la **Tabla III.1.15**).

Los resultados obtenidos no son muy diferentes. Se observa que en las suspensiones preparadas a base de metasilicato sódico, un buen desfloculante es el AD-097, formado por AA con un contenido del 50% en peso, MALAC con un 35% en peso y un alilalcohol en una proporción del 15% en peso. Mientras que en el caso del **SS2** el mejor polímero desfloculante es el AD-111, constituido por estireno, SS, con un contenido del 50% en peso y anhídrido maleico, MA, con una proporción del 50% en peso. Esta diferencia es debida a la proporción relativa de  $\text{SiO}_2$  del silicato sódico en relación con el  $\text{Na}_2\text{O}$ . Para el

silicato sódico con mayor proporción de  $\text{SiO}_2$ , el **SS2**, los efectos del silicato serán superiores a los del **SS1**, modificando las propiedades reológicas de la suspensión cerámica.

Así, para el caso de la adición del **SS2** los valores de los parámetros globales son inferiores que en el caso de la adición del **SS1**. Por consiguiente proporciones elevadas de  $\text{SiO}_2$  respecto al  $\text{Na}_2\text{O}$  son favorables en la desfloculación de las suspensiones cerámicas de gres porcelánico.

En estas tablas se presentan los valores obtenidos de los parámetros reológicos globales para un contenido del 33% y del 34% de agua sobre el peso total. Se observa que la diferencia entre los valores es mínima, por lo que la disminución de un 10% del contenido en agua en la preparación de una suspensión a base de gres porcelánico, supondrá un aumento en el contenido de sólidos, un ahorro energético en el proceso de atomización de la suspensión, pero no un aumento de los valores de los parámetros reológicos globales.

En las tablas anteriores, **Tablas III.1.2, III.1.3., III.1.4, III.1.5. y III.1.6.**, se puede observar que existen valores del parámetro de tixotropía, Tixo., positivos y negativos. Es decir, una materia prima puede presentar un comportamiento tixotrópico positivo o negativo dependiendo del contenido en peso de desfloculante, de su concentración y del gradiente de velocidad. Esta particularidad que presentan las suspensiones cerámicas concentradas hace difícil comparar su comportamiento tixotrópico a partir del cálculo del área de histéresis.

En principio se observa una relación entre los tres parámetros reológicos globales. Es decir, cuando el valor de fluidez es elevado también son elevados los valores de tixotropía y los valores de viscosidades de equilibrio, y al inverso.

Se puede observar que en general, los valores relativos de los parámetros globales se mantienen al adicionar silicato sódico a la mezcla de desfloculantes.

III. Análisis de los resultados experimentales.

**Tabla III.1.14.** Tabla de los valores de los parámetros reológicos globales de Flui., Tixo. y viscosidades de equilibrio, determinados a partir del "test de subida-mantenimiento-bajada" para los valores de gradiente de velocidad de: 20, 100 y 500 s<sup>-1</sup>, para el gres porcelánico con un contenido de polímero del 25% en peso y del 75% en peso de **SSI** en la mezcla de desfloculante, y un contenido en agua del 33% y 34% sobre el peso total. En la última columna, para hacer un análisis comparativo, se presenta un valor de viscosidad media calculada simplemente haciendo la media de todas las viscosidades de equilibrio.

GRES PORCELANICO																						
HUMEDAD 34%		C=5 o/oo						C=3 o/oo						C=5 o/oo				C=3 o/oo				η(Pa.s) media
		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		η(Pa.s)		η(Pa.s)		η(Pa.s)				
		Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	
POLIMERO	% SS1																					
N-9210	25,0	18335	5143	1349	655	134	19	26466	7401	2006	1096	241	60	1,08	0,58	0,25	0,14	2,92	0,99	0,35	0,21	1,12
N-2000	25,0	18818	5192	1489	631	145	21	22760	6821	2672	1480	239	28	1,20	0,65	0,27	0,14	2,85	0,93	0,32	0,17	1,07
AD-050	25,0	18627	6677	1893	1027	281	83	29722	-228	2402	1198	398	139	3,42	1,12	0,31	0,14	6,12	1,43	0,36	0,20	2,03
AD-064	25,0	21050	3798	1370	383	109	4	38727	2975	2517	982	290	73	0,89	0,48	0,25	0,16	3,27	1,02	0,38	0,29	1,24
AD-107	25,0	23658	2451	1442	494	120	13	30507	5793	2302	1041	267	75	1,00	0,56	0,27	0,18	3,05	1,10	0,39	0,22	1,19
AD-111	25,0	35385	9399	1849	500	147	6	57266	-1458	3594	1026	368	91	1,16	0,66	0,34	0,24	4,79	1,47	0,56	0,36	1,79
AD-108	25,0	31563	3013	1957	517	150	9	40699	3067	2556	1071	266	55	1,31	0,68	0,36	0,24	2,91	1,11	0,44	0,30	1,19
AD-095	25,0	25154	4287	1813	794	178	38	33969	4427	2424	1098	278	75	1,51	0,82	0,33	0,18	3,43	1,13	0,41	0,24	1,30
AD-109	25,0	22620	3350	1472	563	132	15	27586	5693	1824	1089	215	88	1,03	0,60	0,28	0,17	2,53	0,92	0,34	0,21	1,00
AD-097	25,0	15285	1860	1031	493	107	24	30885	-1457	1940	764	245	60	0,91	0,48	0,19	0,11	3,39	0,93	0,30	0,19	1,20
AD-110	25,0	21782	2899	1438	706	121	5	37901	4825	2637	1181	315	110	0,98	0,61	0,27	0,17	3,61	1,19	0,41	0,24	1,36
PI	25,0	11793	1701	829	314	87	10	26838	2066	1369	559	149	25	0,90	0,35	0,14	0,09	3,39	0,75	0,23	0,14	1,13

GRES PORCELANICO																						
HUMEDAD 33%		C=5 o/oo						C=3 o/oo						C=5 o/oo				C=3 o/oo				η(Pa.s) media
		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		η(Pa.s)		η(Pa.s)		η(Pa.s)				
		Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	
POLIMERO	% SS1																					
N-9210	25,0	20110	5575	1416	415	110	3	41778	2571	3165	616	454	34	0,93	0,48	0,26	0,16	4,45	1,13	0,36	0,23	1,54
N-2000	25,0	24075	6074	1774	653	161	18	37290	5000	4727	2067	365	112	1,36	0,71	0,32	0,19	5,20	1,45	0,44	0,26	1,84
AD-050	25,0	21336	8491	2274	1193	335	99	25533	8567	3270	1430	508	230	5,60	1,43	0,37	0,19	8,94	1,94	0,46	0,17	2,88
AD-064	25,0	26332	5329	1776	629	154	11	33151	6116	2422	1212	302	81	1,28	0,68	0,33	0,20	4,10	1,21	0,41	0,23	1,49
AD-107	25,0	29299	4998	1886	655	161	19	36896	5406	2414	1544	293	117	1,28	0,73	0,35	0,22	3,62	1,29	0,44	0,26	1,40
AD-111	25,0	37690	4484	2315	828	203	23	32551	2128	3321	1601	350	112	1,62	0,92	0,43	0,29	4,43	1,50	0,58	0,32	1,71
AD-108	25,0	36918	7003	2583	1005	233	36	48465	3929	2895	1242	297	76	1,96	1,05	0,48	0,30	3,30	1,27	0,51	0,35	1,36
AD-095	25,0	30133	5147	2066	770	189	18	38977	8347	2663	1313	291	92	1,62	0,84	0,38	0,23	3,75	1,24	0,53	0,35	1,47
AD-109	25,0	26764	6286	1910	809	183	29	38353	7206	2803	1582	361	135	1,49	0,83	0,36	0,21	4,92	1,49	0,50	0,27	1,79
AD-097	25,0	18571	2845	1314	556	134	26	27776	4255	2048	983	254	75	1,24	0,60	0,24	0,14	3,85	1,01	0,34	0,19	1,35
AD-110	25,0	28420	7138	2050	1117	206	41	43659	2664	2841	1211	328	84	1,88	0,99	0,38	0,21	4,26	1,31	0,47	0,30	1,58
PI	25,0	15024	2646	1252	468	171	34	19348	4531	1906	1014	312	85	1,41	0,43	0,17	0,11	5,83	1,13	0,28	0,13	1,84

III. Análisis de los resultados experimentales.

**Tabla III.1.15.** Tabla de los valores de los parámetros reológicos globales de Flui., Tixo. y viscosidades de equilibrio, determinados a partir del "test de subida-mantenimiento-bajada" para los valores de gradiente de velocidad de: 20, 100 y 500 s<sup>-1</sup>, para el gres porcelánico con un contenido de polímero del 25% en peso y del 75% en peso de SS2 en la mezcla de desfloculante, y un contenido en agua del 33% y 34% sobre el peso total. En la última columna, para hacer un análisis comparativo, se presenta un valor de viscosidad media calculada simplemente haciendo la media de todas las viscosidades de equilibrio.

<b>GRES PORCELANICO</b>																						
HUMEDAD 34%		C=5 o/oo						C=3 o/oo						C=5 o/oo				C=3 o/oo				η(Pa.s) media
		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		η(Pa.s)		η(Pa.s)		η(Pa.s)				
		Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	
<b>POLIMERO</b>	<b>% SS2</b>																					
N-9210	25,0	10419	79	528	53	33	1	13831	250	766	410	78	17	0,43	0,19	0,11	0,09	1,00	0,43	0,15	0,11	0,31
N-2000	25,0	9245	-59	504	48	34	-1	15757	2879	988	675	141	54	0,34	0,15	0,09	0,07	1,66	0,60	0,17	0,07	0,39
AD-050	25,0	13830	3278	1208	629	155	46	16219	3250	1433	781	232	82	1,60	0,65	0,21	0,10	3,03	0,91	0,24	0,11	0,86
AD-064	25,0	8389	51	449	36	30	1	13869	852	965	653	139	56	0,19	0,11	0,07	0,06	1,58	0,59	0,16	0,10	0,36
AD-107	25,0	8930	424	481	41	31	-1	13037	-776	721	335	74	13	0,28	0,13	0,09	0,07	0,62	0,33	0,13	0,09	0,22
AD-111	25,0	9538	361	518	79	34	1	14138	-394	737	407	85	15	0,28	0,15	0,10	0,07	0,83	0,35	0,14	0,10	0,25
AD-108	25,0	14631	-235	528	70	36	-1	12717	218	643	234	57	6	0,31	0,16	0,10	0,08	0,73	0,25	0,15	0,10	0,23
AD-095	25,0	9696	130	517	89	37	0	11200	1423	775	465	90	23	0,30	0,16	0,10	0,07	0,83	0,40	0,14	0,08	0,26
AD-109	25,0	10888	-536	545	59	37	0	13562	-594	771	329	78	11	0,33	0,16	0,10	0,08	0,68	0,34	0,14	0,10	0,24
AD-097	25,0	11349	1093	731	229	64	8	14727	1127	958	560	119	43	0,53	0,29	0,13	0,09	1,38	0,51	0,17	0,11	0,40
AD-110	25,0	11495	376	640	128	47	2	13777	249	812	512	97	26	0,42	0,21	0,12	0,09	0,83	0,37	0,16	0,11	0,29
PI	25,0	12924	653	770	345	76	14	14242	-161	864	466	104	25	0,74	0,33	0,15	0,10	1,22	0,47	0,16	0,10	0,41

HUMEDAD 33%																						
HUMEDAD 33%		C=5 o/oo						C=3 o/oo						C=5 o/oo				C=3 o/oo				η(Pa.s) media
		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		γ=20 s <sup>-1</sup>		γ=100 s <sup>-1</sup>		γ=500 s <sup>-1</sup>		η(Pa.s)		η(Pa.s)		η(Pa.s)				
		Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	γ=4 s <sup>-1</sup>	γ=20 s <sup>-1</sup>	γ=100 s <sup>-1</sup>	γ=500 s <sup>-1</sup>	
<b>POLIMERO</b>	<b>% SS2</b>																					
N-9210	25,0	15612	707	533	85	38	1	10173	-100	874	585	99	28	0,44	0,22	0,14	0,10	1,40	0,52	0,19	0,14	0,39
N-2000	25,0	18954	-713	683	111	51	1	11349	841	1093	715	145	45	0,47	0,22	0,12	0,08	1,62	0,60	0,19	0,12	0,43
AD-050	25,0	27341	4016	1438	893	177	48	15535	4716	1935	1274	282	140	1,88	0,76	0,24	0,12	4,31	1,19	0,35	0,21	1,13
AD-064	25,0	18292	2008	684	117	51	1	10749	1251	1095	1033	161	77	0,46	0,22	0,12	0,07	2,20	0,72	0,21	0,13	0,52
AD-107	25,0	15136	379	668	97	46	-1	11534	168	850	485	88	19	0,41	0,20	0,12	0,09	0,81	0,40	0,16	0,11	0,29
AD-111	25,0	18193	-139	726	129	57	1	11832	1078	947	604	109	35	0,52	0,24	0,13	0,09	0,95	0,39	0,18	0,12	0,33
AD-108	25,0	10469	-339	660	85	44	0	12618	-1038	752	408	73	15	0,38	0,20	0,12	0,10	0,64	0,34	0,15	0,10	0,25
AD-095	25,0	16561	351	685	121	58	1	11751	599	880	598	108	31	0,44	0,22	0,12	0,10	0,96	0,45	0,17	0,12	0,32
AD-109	25,0	14869	2178	667	89	44	-1	11843	807	913	653	103	41	0,39	0,20	0,12	0,09	1,05	0,49	0,18	0,11	0,33
AD-097	25,0	20384	6231	905	289	80	7	12599	865	1245	934	157	75	0,68	0,36	0,16	0,10	2,19	0,70	0,24	0,18	0,58
AD-110	25,0	19647	-1165	817	183	62	2	12768	2339	1060	688	134	41	0,62	0,33	0,14	0,09	1,33	0,58	0,19	0,13	0,43
PI	25,0	16185	1301	976	435	102	19	15245	1370	1085	577	128	40	1,19	0,48	0,19	0,12	1,64	0,56	0,19	0,12	0,56

## III.2. Obtención de las isothermas de adsorción.

### III.2.1. Procedimiento experimental.

Las isothermas de adsorción de los diferentes polímeros sobre los diferentes materiales se han determinado utilizando, como técnica analítica, el método Nefelométrico. A continuación se resumen los pasos seguidos en dichas determinaciones:

#### 1. Construcción de las curvas de calibración para la determinación de los contenidos de polímero en las soluciones.

Se prepararon soluciones poliméricas de concentraciones perfectamente conocidas (0, 0.8, 2, 4, 10, 20 y 30 ppm), dentro del intervalo de linealidad del método. El procedimiento de análisis consiste en:

- i) Se toman 25 mL de solución problema, se le añade 1 mL de Reactante 1 (cloruro de bencetonio  $C_{27}H_{24}ClNO_2$ , comercialmente HYAMINA 1622), se agita para homogeneizar la solución, se le añade 1 mL de Reactante 2 (Citrato trisódico dihidratado  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ );
- ii) Se deja reposar durante 15 minutos, el tiempo de reposo es importante, ya que una modificación de éste implica una variación considerable del valor final obtenido en el análisis;
- iii) Transcurridos los 15 minutos se mide la absorbancia (**A**) a la radiación de 420 nm en un espectrofotómetro y se construye la gráfica **A** v.s **C** (ppm) para determinar la constante que permite relacionar la absorbancia con la concentración, ***K***<sub>poliacrilato</sub> ( $C_{\text{poliacrilato}} = k_{\text{poliacrilato}} \cdot A$ ). De esta forma se obtiene la recta de calibración, que será específica para cada polímero (que contiene monómeros acrílicos para que pueda ser analizado por este método).

#### 2. Análisis de las muestras.

Se tomaron 50 mL de soluciones poliméricas con las siguientes concentraciones de polímero: 0, 0.8, 2, 4, 10, 20 y 30 ppm y se añadieron 1 g de las materias primas cerámicas a analizar a cada una. Se agitaron vigorosamente y se dejaron reposar durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se separa el líquido del sólido por centrifugación. El líquido se filtra, a través de un microfiltro de celulosa de 0,2  $\mu\text{m}$ , para poder retener las posibles partículas que puedan quedar en el líquido. Seguidamente se aplica el procedimiento de análisis especificado en el apartado anterior donde se explica la calibración.

Las cantidades de polímero adsorbidas sobre las superficies de las partículas se determinan por diferencia entre las cantidades iniciales añadidas de polímero a las soluciones (50 mL de solución polimérica de 0, 0.8, 2, 4, 10, 20 o 30 ppm) y las cantidades de polímero que quedan libres en la solución después del proceso de adsorción.

### 3. Construcción de las isothermas de adsorción.

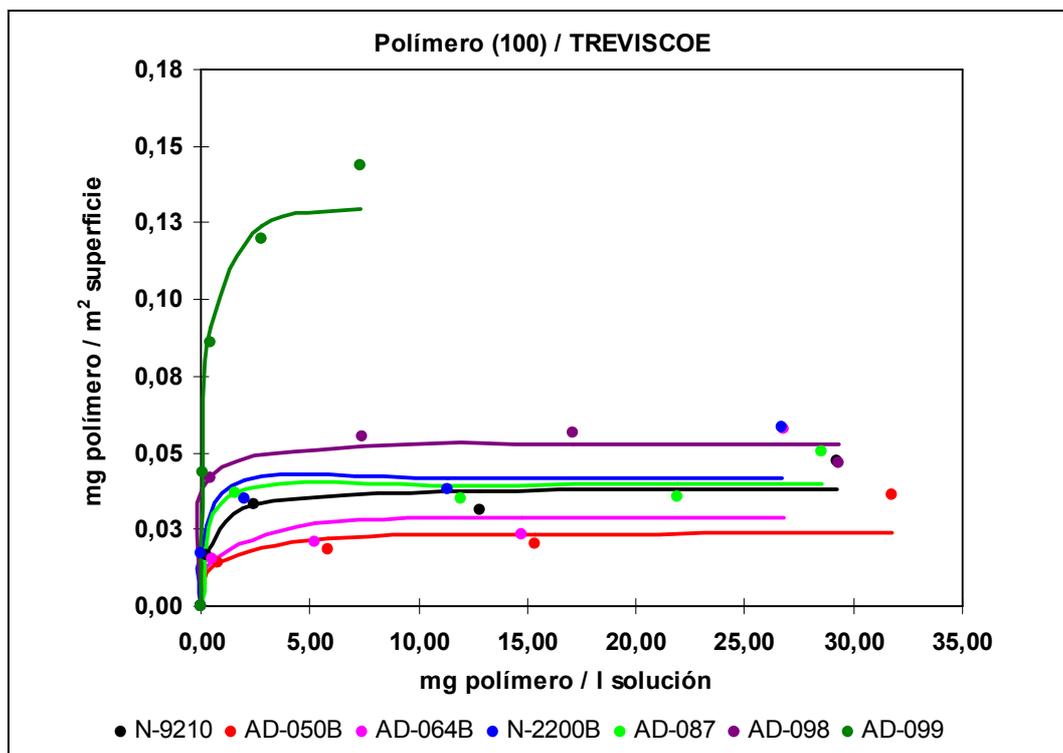
Las isothermas son simplemente las representaciones de polímero adsorbido expresado en mg de polímero por m<sup>2</sup> de superficie de sólido (o peso de sólido si no se conoce la superficie específica del sólido) frente a la concentración de polímero en la solución. Estas representaciones se ajustan a las isothermas de Langmuir (ecuación II.4-1) con lo que se determinan la eficiencia (**a**) y la efectividad (**C<sub>m</sub><sup>s</sup>**) de la adsorción de los polímeros. Estos parámetros se determinan por ajuste de los valores experimentales a la ecuación linealizada de Langmuir.

En las **Figuras III.2.1., III.2.2., III.2.3. y III.2.4.** se representa las isothermas de adsorción de los distintos polímeros, expresadas en mg de polímero por m<sup>2</sup> de superficie de sólido (o peso de sólido si no se conoce la superficie específica del sólido) frente a la concentración de polímero en la solución, para las distintas materias primas, caolín Treviscoe, dolomita DRB, arcilla HYMOD y gres porcelánico respectivamente. Se puede observar como va aumentando la cantidad de polímero adsorbido con la concentración de polímero en la solución hasta alcanzar la zona de saturación o zona plateau.

Las **Figuras III.2.5., III.2.6. y III.2.7.** corresponden a las isothermas de adsorción para las mismas materias primas pero con un contenido del polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico.

En la **Tablas III.2.1., III.2.2., III.2.3. y III.2.4.** se presentan los parámetros de efectividad, C<sub>m</sub><sup>s</sup>, y eficiencia, a, para los distintos polímeros y para las materias primas de caolín Treviscoe, dolomita DRB, arcilla HYMOD y gres porcelánico respectivamente.

Las **Tablas III.2.5., III.2.6. y III.2.7.** corresponden a los valores de los parámetros C<sub>m</sub><sup>s</sup> y a para las mismas materias primas pero con un contenido de polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de SS1.



**Figura III.2.1.** Isotermas de adsorción para los distintos polímeros y para diferentes concentraciones, sobre el caolín Treviscoe. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.1.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para los distintos polímeros y diferentes concentraciones, cuando se adsorben sobre el caolín Treviscoe.

POLIMERO (100%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,039	0,396
AD-087	0,040	0,133
N-2200	0,042	0,036
AD-098	0,053	0,118
AD-099	0,133	0,221
AD-050	0,024	0,587
AD-064	0,030	0,540

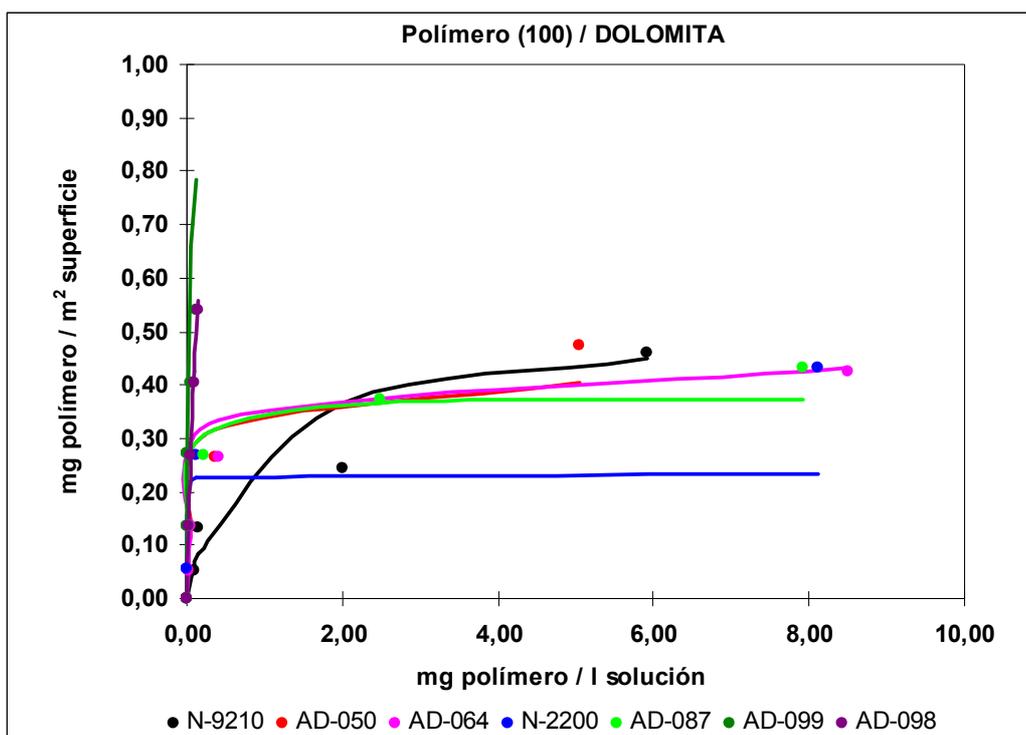
N-9210: Noramer-9210

N-2200: Noramer-2200

En la **Figura III.2.1.** se presentan las isotermas de adsorción de los distintos polímeros sobre el caolín Treviscoe. Gráficamente se observa que el polímero AD-099, constituido por acrilato con un contenido en peso en la cadena bajo, y por anhídrido maleico con un contenido en peso superior, presenta valores superiores de cantidad de polímero absorbido por  $m^2$  de superficie con respecto a los otros polímeros estudiados. El valor de  $C_m^s$  correspondiente (véase la **Tabla II.2.1.**), es decir, el valor de la concentración de polímero necesaria para saturar la superficie de la partícula, determinado a partir del ajuste de la ecuación de Langmuir, corresponde al valor máximo. En cambio no corresponde a un valor máximo de la eficiencia,  $a$ .

Los polímeros que menos se absorben son los polímeros constituidos en su cadena por el grupo acrilato y la amidapropanosulfonato, como por ejemplo el AD-064 y el AD-050. Tal como se denota en la tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , el efecto del peso molecular, para el AD-064 de 4000 g/mol, y para el AD-050 de 9800 g/mol, no afecta para nada en la cantidad absorbida de polímero, ya que la adsorción depende de la química del polímero no de la estructura de la cadena.

En suspensiones cerámicas concentradas de caolín Treviscoe los polímeros que mejor se adsorben son los constituidos por acrilato y anhídrido maleico, y cuanto mayor sea el contenido en peso del anhídrido maleico, mayor es la cantidad que se adsorbe.



**Figura III.2.2.** Isotermas de adsorción para los distintos polímeros y para diferentes concentraciones, sobre la dolomita DRB. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.2.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para los distintos polímeros y diferentes concentraciones, cuando se adsorben sobre la dolomita DRB.

POLIMERO (100%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,505	0,746
AD-087	0,374	0,049
N-2200	0,235	0,004
AD-098	1,632	0,263
AD-099	0,937	0,024
AD-050	0,413	0,114
AD-064	0,440	0,131

N-9210: Noramer-9210

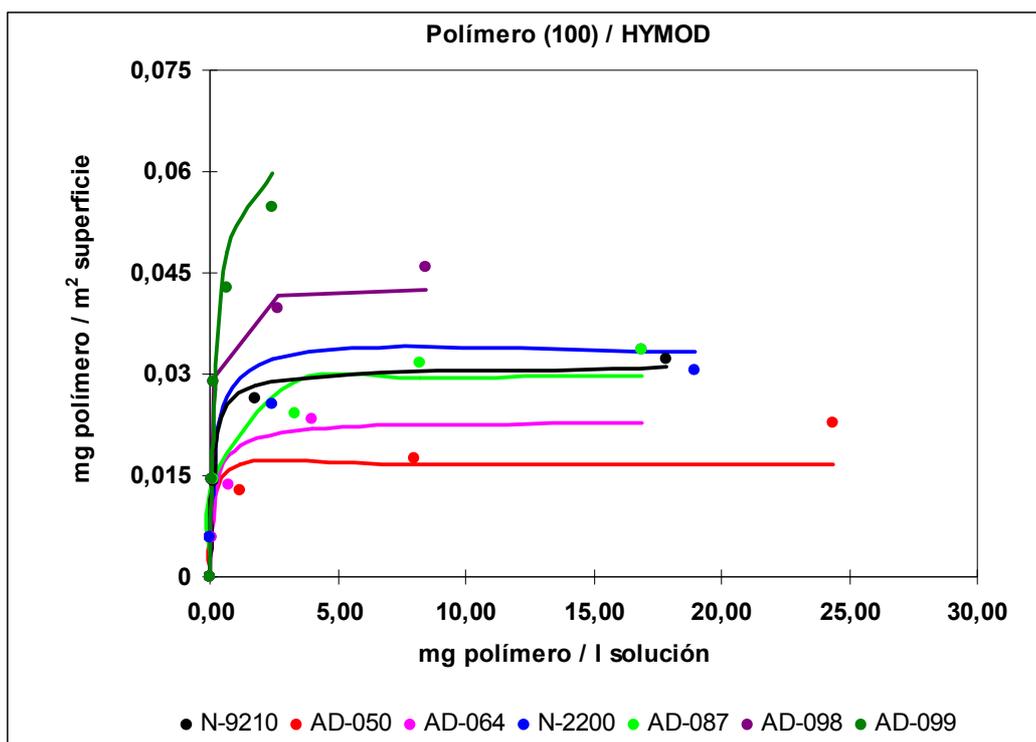
N-2200: Noramer-2200

Si se observa la **Tabla III.2.2.**, los valores máximos de  $C_m^s$ , es decir, el valor de la concentración de polímero necesaria para saturar la superficie de la partícula, determinados a partir del ajuste de la isoterma de Langmuir, corresponden, al igual que para la materia prima del caolín Treviscoe, al AD-098 y al AD-099. Por lo que es de prever que los polímeros constituidos por acrilato y anhídrido maleico, son los que mejor se adsorben sobre la superficie de la partícula.

En la **Figura III.2.2.** se presentan las isotermas de adsorción de los distintos polímeros sobre la dolomita DRB. Gráficamente se observa que los polímeros AD-099 y AD-098 presenta los valores más elevados de la cantidad de polímero adsorbida por  $m^2$  de superficie con respecto a los otros polímeros estudiados.

Los polímeros que menos se adsorben son los polímeros constituidos en su cadena por el grupo acrilato y la amidapropanosulfonato, que corresponden al AD-064 y al AD-050. Tal como se denota en la tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , el efecto del peso molecular, para el AD-064 de 4000 g/mol, y para el AD-050 de 9800 g/mol, no afecta para nada en la cantidad adsorbida de polímero, ya que la adsorción depende de la química del polímero no de la estructura de la cadena.

Los polímeros que mejor se adsorben sobre la superficie de la partícula, es decir, los polímeros que presentan valores elevados de  $C_m^s$ , no implican que las suspensiones cerámicas concentradas desfloculadas por mezclas de desfloculantes constituidas por ese polímero presenten valores mínimos de los parámetros reológicos globales de fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio.



**Figura III.2.3.** Isotermas de adsorción para los distintos polímeros y para diferentes concentraciones, sobre la arcilla HYMOD. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.3.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para los distintos polímeros y diferentes concentraciones, cuando se adsorben sobre la arcilla HYMOD.

POLIMERO (100%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,031	0,199
AD-087	0,030	0,130
N-2200	0,033	0,085
AD-098	0,043	0,073
AD-099	0,066	0,242
AD-050	0,017	0,013
AD-064	0,023	0,193

N-9210: Noramer-9210

N-2200: Noramer-2200

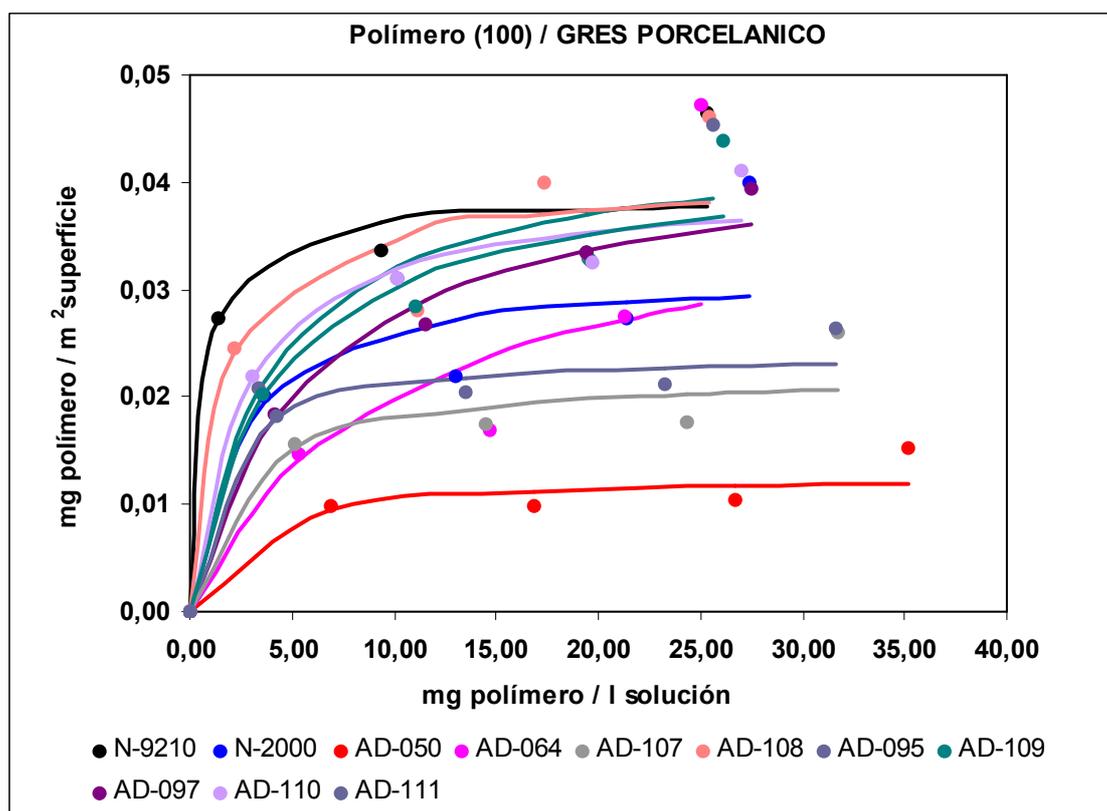
Si se observa la **Tabla III.2.3.**, los valores máximos de  $c_m^s$ , es decir, el valor de la concentración de polímero necesaria para saturar la superficie de la partícula, determinados a partir del ajuste de la isoterma de Langmuir, corresponden, al igual que para la materia prima del caolín Treviscoe y de la dolomita DRB, al AD-098 y al AD-099.

Por lo que es de prever que los polímeros constituidos por acrilato y anhídrido maleico, son los que mejor se adsorben. Los polímeros que menos se adsorben son los polímeros constituidos en su cadena por el grupo acrilato y la amidapropanosulfonato, el AD-064 y el AD-050. Tal como se denota en la tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , el efecto del peso molecular, para el AD-064 de 4000 g/mol, y para el AD-050 de 9800 g/mol, no afecta para nada en la cantidad adsorbida de polímero, ya que la adsorción depende de la química del polímero no de la estructura de la cadena.

En la **Figura III.2.3.** se presentan las isotermas de adsorción de los distintos polímeros sobre la arcilla HYMOD. Gráficamente se observa que los polímeros de AD-099 y AD-098 presenta valores superiores de cantidad de polímero adsorbida por  $m^2$  de superficie con respecto a los otros polímeros estudiados, tal como ocurre en el caso del caolín Treviscoe y de la dolomita DRB.

Los valores de la efectividad determinados para la materia prima de la arcilla HYMOD son inferiores a los obtenidos con la materia prima del caolín Treviscoe y de la dolomita DRB. Por consiguiente los polímeros se adsorben mejor sobre una materia prima constituida por carbonato o caolinita mayoritariamente, que no sobre partículas de arcilla.

Esto supone que la composición química y mineralógica de las materias primas adsorbentes determina la cantidad adsorbida de polímero sobre su superficie.



**Figura III.2.4.** Isothermas de adsorción para los distintos polímeros y para diferentes concentraciones, sobre el gres porcelánico. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.4.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para los distintos polímeros y diferentes concentraciones, cuando se adsorben sobre el gres porcelánico.

POLIMERO (100%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,038	0,567
N-2000	0,032	2,316
AD-050	0,013	2,233
AD-064	0,040	9,687
AD-107	0,022	2,306
AD-111	0,024	1,441
AD-108	0,040	1,463
AD-095	0,044	3,864
AD-109	0,042	3,998
AD-097	0,044	5,977
AD-110	0,040	2,563

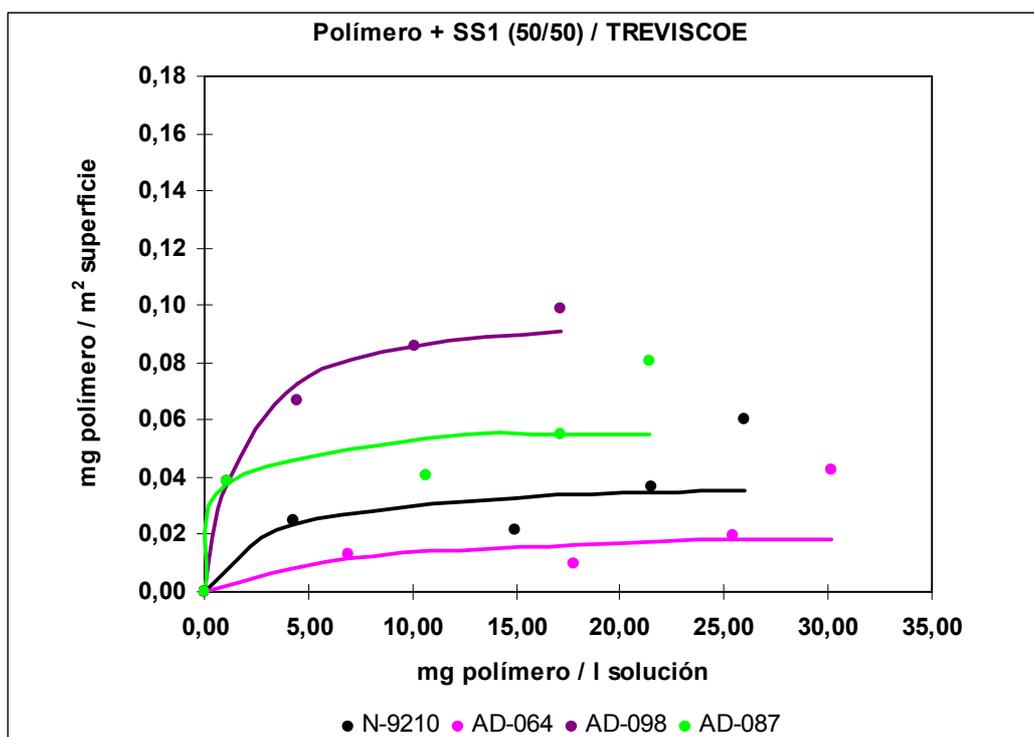
N-9210: Noramer-9210 y N-2000: Noramer-2000

En suspensiones cerámicas a base de gres porcelánico como materia prima, se observa que las isotermas de adsorción de los distintos polímeros estudiados son muy similares (véase la **Figura III.2.4.**). En general todos presentan una cadena polimérica muy similar. Están constituidos por acrilato, AA, grupo con una carga eléctrica específica, un anhídrido maleico, MALAC, grupo sin carga, y un grupo de gran volumen y con carga eléctrica específica, como el ciclohexenodicarboxilato, CDC, y con un peso molecular alrededor de 3000 g/mol.

Se puede observar que en el caso del polímero AD-050, constituido por acrilato, AA, y la amidapropanosulfonato, AMPS, en una proporción en peso del 90:10, y con un peso molecular de 9800 g/mol, la adsorción sobre la superficie es menor que para el resto. Esto supone una anomalía dentro de las tendencias observadas, ya que, tal como se ha dicho anteriormente, la adsorción no depende del peso molecular del polímero, sino de la química del mismo. Por lo que al comparar los valores de  $C_m^s$  del AD-050 con los de polímeros de características similares, (véase la **Tabla III.2.4.**), se observa una diferencia importante entre ellos, cuando en las materias primas anteriores, caolín Treviscoe, dolomita DRB y arcilla HYMOD, no existe esta diferencia.

Como es de prever la cantidad máxima de adsorción, los mg de polímero adsorbido por  $m^2$  de superficie, de polímeros con una cadena de composición química muy similar, son parecidas. Por consiguiente, es difícil especificar los polímeros que tienen mayor efectividad.

Los valores de eficiencia de los polímeros estudiados para esta materia prima, es decir los mg de polímero por l de solución, si que presentan diferencias (véase la **Tabla III.2.4.**), el valor más elevado corresponde al AD-064, seguido del AD-050, N-2000 (Noramer-2000) y AD-107, polímeros que presentan la particularidad de estar constituidos por una combinación de acrilato, AA, y por un grupo de gran volumen. Estos polímeros presentan un impedimento estérico, de forma que las cadenas adsorbidas sobre la superficie limitan el acercamiento de otras cadenas de polímero libres en la solución, disminuyendo así la cantidad adsorbida.



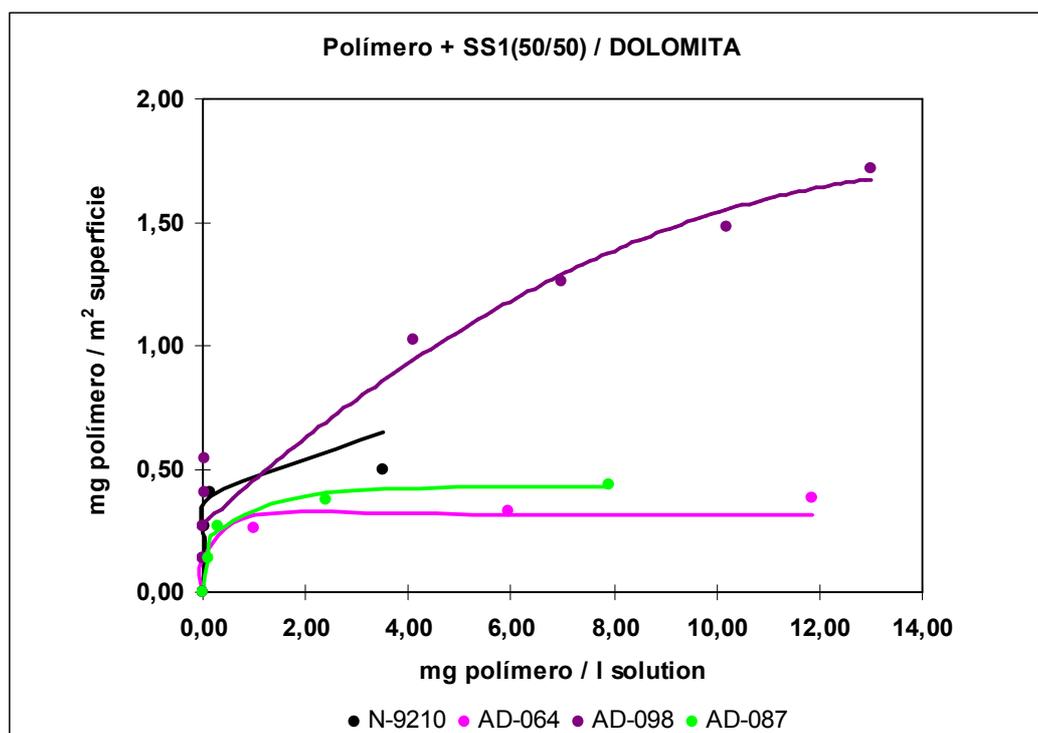
**Figura III.2.5.** Isotermas de adsorción para distintas concentraciones con un contenido de polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, sobre el caolín Treviscoe. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.5.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, cuando se adsorben sobre el caolín Treviscoe.

POLIMERO (50%) + SS1(50%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,039	2,817
AD-087	0,056	0,505
N-2200		
AD-098 AD-099	0,100	1,691
AD-050 AD-064	0,023	6,314

N-9210: Noramer-9210

N-2200: Noramer-2200



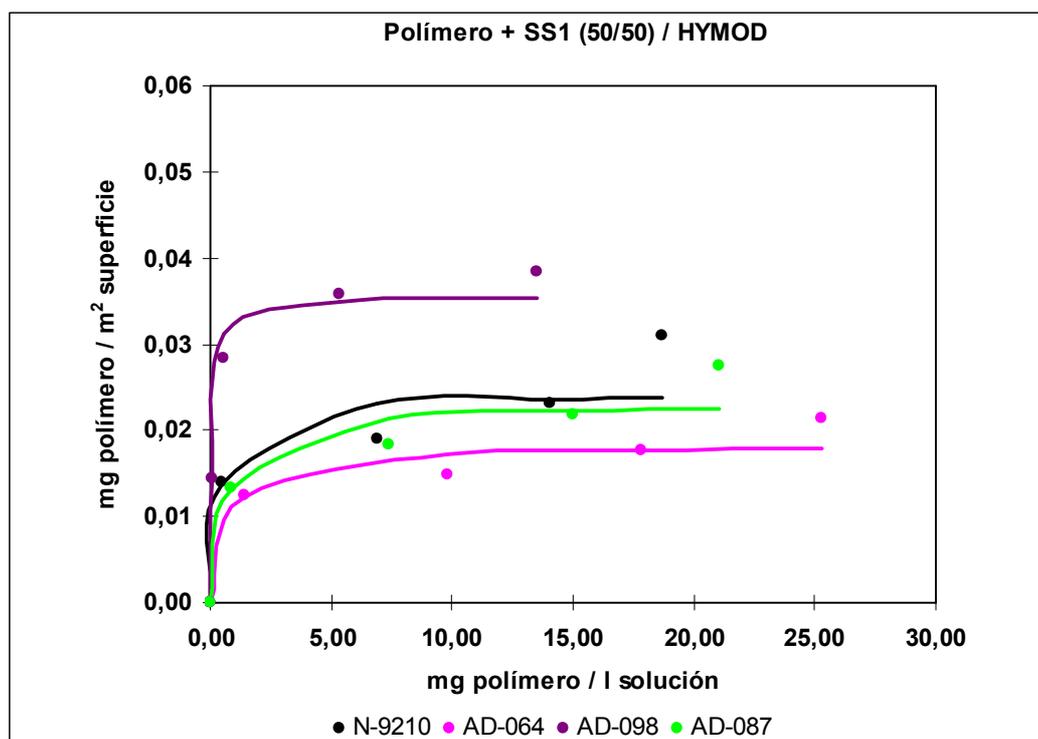
**Figura III.2.6.** Isotermas de adsorción para distintas concentraciones con un contenido de polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, sobre la dolomita DRB. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.6.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, cuando se adsorben sobre la dolomita DRB.

POLIMERO (50%) + SS1(50%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,670	0,105
AD-087	0,441	0,215
N-2200		
AD-098	1,808	0,106
AD-099		
AD-050		
AD-064	0,314	0,010

N-9210: Noramer-9210

N-2200: Noramer-2200



**Figura III.2.7.** Isotermas de adsorción para distintas concentraciones con un contenido de polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, sobre la arcilla HYMOD. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas es el resultado del ajuste de los valores experimentales a la ecuación de Langmuir.

**Tabla III.2.7.** Tabla de los valores de la efectividad,  $C_m^s$ , y la eficiencia,  $a$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, cuando se adsorben sobre la arcilla HYMOD.

POLIMERO (50%) + SS1(50%)	$C_m^s$ (mg polímero/m <sup>2</sup> superficie)	$a$ (mg polímero/l solución)
N-9210	0,024	0,340
AD-087	0,023	0,664
N-2200		
AD-098 AD-099	0,035	0,072
AD-050 AD-064	0,018	0,721

N-9210: Noramer-9210

N-2200: Noramer-2200

En las **Figuras III.2.5., III.2.6. y III.2.7.**, se presentan las isotermas de adsorción de los distintos polímeros con un contenido del 50% en peso de silicato sódico, sobre las distintas materias primas de caolín Treviscoe, dolomita DRB y arcilla HYMOD respectivamente.

En la **Tablas III.2.5., III.2.6. y III.2.7.** se presentan los valores de la efectividad de los polímeros, es decir, el valor de la concentración de polímero necesaria para saturar la superficie de la partícula, determinados a partir del ajuste de la isoterma de Langmuir. Los valores máximos corresponden, al igual que para la adsorción de los polímeros puros, al AD-098. Por lo que es de prever que los polímeros constituidos por acrilato y anhídrido maleico, son los que mejor se adsorben. Los polímeros que menos se adsorben son los polímeros constituidos en su cadena por el grupo acrilato y la amidapropanosulfonato, como por ejemplo el AD-064.

En general, se observa que la adición de silicato sódico en un contenido del 50% no modifican el orden relativo de los valores de la  $C_m^s$  determinados a partir del ajuste de las isotermas a la ecuación de Langmuir (véase las **Tablas III.2.5., III.2.6. y III.2.7.**). Por consiguiente, la adición del metasilicato sódico a la solución desfloculante de polímero puro no modifica la efectividad del polímero. Por lo que ambos desfloculantes, polímero y **SS1**, no compiten por los sitios activos de adsorción sobre la superficie de la partícula, ya que la cantidad máxima de adsorción necesaria para saturar la superficie de polímero, en mezclas polímero-metasilicato sódico o polímero puro, es muy similar.

### **III.3. Determinación del potencial zeta.**

#### **III.3.1. Procedimiento experimental.**

Tal como ya se ha dicho, el potencial zeta proporciona información para determinar las interacciones electrostáticas entre las partículas.

Al igual que en el caso de las isotermas de adsorción se puede determinar la eficiencia (la concentración de desfloculante asociada al valor medio del potencial zeta máximo en valor absoluto) y la efectividad (el potencial zeta máximo en valor absoluto).

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente:

1. Se preparan con diferentes concentraciones de los polímeros a analizar (con agua de elevada pureza (MilliQ)). Las concentraciones de estas soluciones han sido: 0, 0.25, 0.5, 1 y del 2 o/oo .Se toman 100 mL de estas soluciones y se mezclan con 0,5 g del material cerámico que se quiere analizar.
2. Una vez preparadas estas suspensiones de muestra, se inyectan 5 en el analizador Zetasizer 4, y éste proporciona, a través de su software, el valor del potencial zeta en mV de las partículas, el de la conductividad de la suspensión en mS, y la intensidad de la corriente eléctrica generada en la medición en mA.
3. Los análisis se hacen por triplicado y solamente se aceptan los resultados si las diferencias entre ellos son mínimas. Se toma como valor correcto el valor medio.

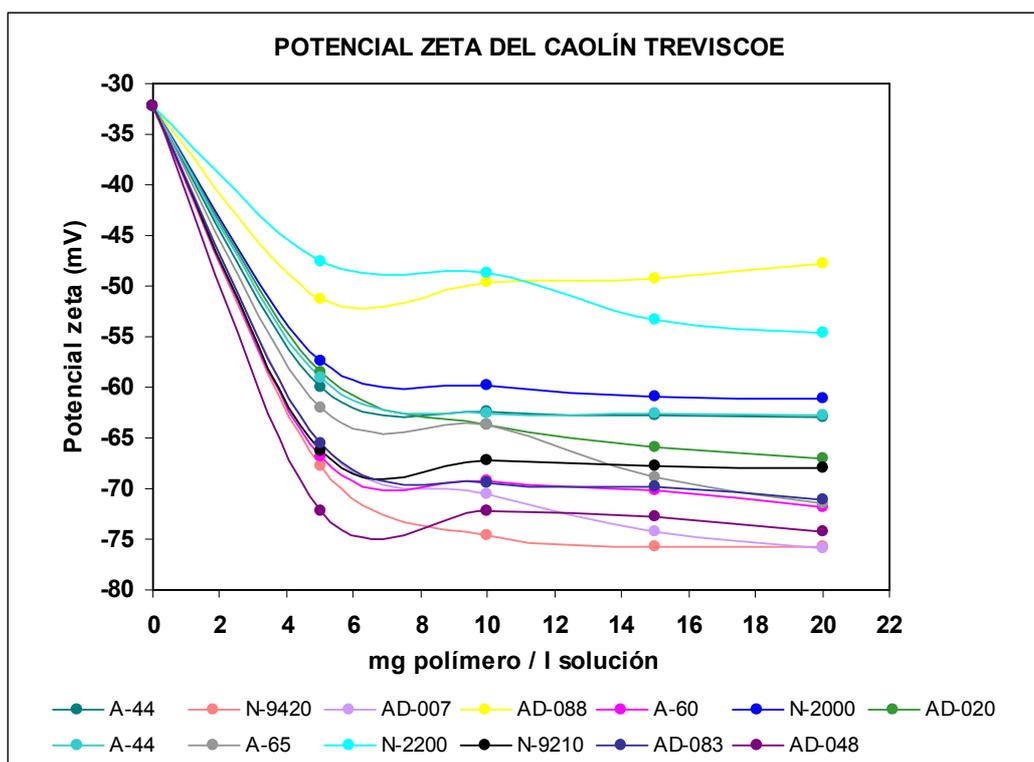
Periódicamente es calibra el sistema con una emulsión de látex estándar que tiene un potencial zeta exacto de - 50 mV.

En las **Figuras III.3.1., III.3.2. y III.3.3.** se presentan los valores de potencial zeta, en mV, en función de los mg de polímero por l de solución, para distintos polímeros y para las distintas materias primas, caolín Treviscoe, dolomita DRB y arcilla HYMOD respectivamente.

Los valores experimentales se han ajustado a la ecuación II.5-1 linealizada, y de ahí, se ha determinado los valores de efectividad,  $\zeta_{\text{mín}} - \zeta_0$ , en mV, y eficiencia, b, en mg polímero por l solución. Los resultados de los ajustes se presentan en las **Tablas III.3.1., III.3.2. y III.3.3.** para el caolín Treviscoe, la dolomita DRB y la arcilla HYMOD respectivamente.

En las **Figuras III.3.4., III.3.5. y III.3.6** se presenta los valores de potencial zeta para las mismas materias primas pero con un contenido del 50% de polímero en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico.

En las **Tablas III.3.4., III.3.5. y III.3.6.** se ha determinado los valores de efectividad,  $\zeta_{\text{mín}} - \zeta_0$ , en mV, y eficiencia, b, en mg polímero por l solución, para las mismas materias primas naturales con un contenido de polímero del 50% en peso y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico.



**Figura III.3.1.** Representación de los potenciales zeta para el Caolín Treviscoe para los diferentes polímeros y para distintas concentraciones.

**Tabla III.3.1.** Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\min} - \zeta_0$ , y de la eficiencia,  $b$ , para los diferentes polímeros y las distintas concentraciones en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para el caolín Treviscoe. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO 100%	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\min} - \zeta_0$ (mV)	$b$ (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
AD-020	AA	1500	33,9	0,000243%	0,025
N-9420	AA	3500	41,7	0,022917%	0,025
AD-048	AA	3600	40,0	0,002468%	0,025
N-9210	AA	2000	33,9	0,000293%	0,025
AD-083	AA	3500	36,1	0,001141%	0,025
N-9310	AA	4500	18,3	0,002239%	0,025
AD-007	AA	5210	41,3	0,000893%	0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500	19,4	0,000429%	0,018
AD-088	MA/DIB	4570	10,3	0,002071%	0,008
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000	23,7	0,009383%	0,013
A-44			33,4	0,000500%	
A-65			35,3	0,001347%	
A-60			36,8	0,000783%	

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-9310: Noramer-9310, N-2200: Noramer-2200 y N-2000: Noramer-2000

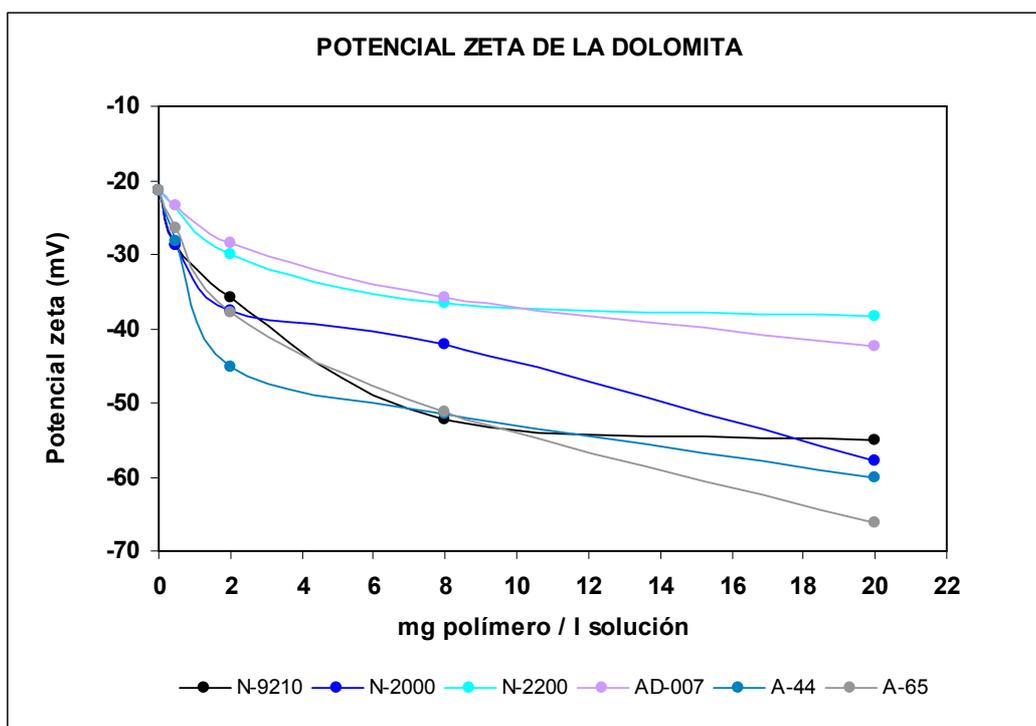
En la **Figura III.3.1.** se presentan las curvas de los valores del potencial zeta, en MV, frente a los mg de polímero por l solución. Todas las curvas tienen el origen en  $-32$  mV, valor que corresponde al potencial zeta del blanco, es decir, de la solución sin polímero, asociado a la materia prima del caolín Treviscoe. La diferencia entre el valor máximo del potencial zeta de cada polímero y el potencial zeta del blanco, es la efectividad de adsorción del polímero en lo referente a la carga eléctrica. Cuanto más grande sea esta diferencia mayor es la efectividad.

En la **Tabla III.3.1.**, se presentan los valores estimados de efectividad de adsorción del polímero en lo referente a la carga eléctrica. Los valores de efectividad en valor absoluto más elevados corresponden a polímeros que tienen una elevada carga eléctrica específica,  $\theta$  (F/g), como por ejemplo el N-9420 (Noramer-9420). Estos polímeros son acrilatos. Los valores de efectividad mínimos corresponden a polímeros de baja carga eléctrica específica, como por ejemplo el AD-088 o el N-2200 (Noramer-2200). El polímero N-9310 (Noramer-9310) proporciona unos valores anormalmente bajos.

Si se busca un factor que permita calcular la efectividad, en mV, en función de la carga eléctrica específica,  $\theta$  (F/g), el factor es de 1500 (mV.g/F) para la cadena de acrilato, AA. Este factor aplicado a polímeros constituidos por AA puro permite calcular el valor de efectividad, que en este caso es de 38mV, que coincide con la experimental con un error máximo del 10%. Si este factor se aplica los tres polímeros que son copolímeros del AA, N-2200 (Noramer-2200), AD-088 y N-2000 (Noramer-2000), resulta que los valores que se obtendrían para un polímero de igual carga eléctrica específica pero constituido por acrilato puro son:

Polímero	Efectividad real (mV)	Efectividad de la cadena equivalente de AA puro (mV)	Error (%)
N-2200	19	27	-42
AD-088	10	12	-17
N-2000	24	19	22

El N-2200 presenta un valor anormalmente bajo, esto podría justificar que el monómero etilacrilato, EA, hace disminuir la efectividad de adsorción del polímero en lo referente a la carga eléctrica. Mientras que el polímero N-2000 el razonamiento se invierte, el monómero amidapropanosulfonato, AMPS, hace aumentar la efectividad del polímero en lo referente a la carga eléctrica.



**Figura III.3.2.** Representación de los potenciales zeta para la dolomita DRB para los diferentes polímeros y para distintas concentraciones.

**Tabla III.3.2.** Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ , y de la eficiencia,  $b$ , para los diferentes polímeros y para distintas concentraciones, en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para la dolomita DRB. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO 100%	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ (mV)	$b$ (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
AD-020	AA	1500			0,025
N-9420	AA	3500			0,025
AD-048	AA	3600			0,025
N-9210	AA	2000	32,8	0,008197%	0,025
AD-083	AA	3500			0,025
N-9310	AA	4500			0,025
AD-007	AA	5210	29,3	0,006334%	0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500	19,9	0,013785%	0,018
AD-088	MA/DIB	4570			0,008
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000	33,9	0,040000%	0,013
A-44			49,5	0,015644%	
A-65			54,6	0,025301%	
A-01					
A-60					

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-9310: Noramer-9310, N-2200:  
Noramer-2200 y N-2000: Noramer-2000

En la **Figura III.3.2** se presentan las curvas experimentales de los potenciales zeta de distintos polímeros para la materia prima de la dolomita DRB, y en la **Tabla III.3.2.** los valores de la efectividad y de la eficiencia de la adsorción de los polímeros en lo referente a la carga eléctrica.

Tal como ocurre con el caolín Treviscoe, los valores más elevados de efectividad, corresponden a polímeros constituidos en su mayor parte por acrilatos puros, es decir por grupos funcionales con elevada carga eléctrica específica, como el N-9210 (Noramer-9210) o AD-007.

Tal como se ha comentado anteriormente, los polímeros constituidos por acrilato puro, son los que presentan valores asociados a la efectividad elevados.

Si se determina, tal como se ha hecho anteriormente con el caolín Treviscoe, un factor que permita calcular la efectividad (mV) en función de la carga eléctrica específica,  $\theta$  (F/g), para la dolomita DRB, el factor es de 1240 (mV.g/F) para la cadena de acrilato puro, AA. Esto quiere decir que la dolomita adsorbe menos al AA por lo referente a la carga eléctrica. Si se aplica este factor a los dos polímeros que son copolímeros del AA, N-2200 (Noramer-2200) y el N-2000 (Noramer-2000), resulta que los valores de la efectividad reales de los copolímeros y los valores de la efectividad que se obtendrían para un polímero de igual carga eléctrica específica pero constituido por acrilato puro son:

Polímero	Efectividad real (mV)	Efectividad de la cadena equivalente de AA puro (mV)	Error (%)
N-2200	20	22	-12
N-2000	34	16	54

Nuevamente el N-2200 presenta un valor anormalmente bajo, y tal como se ha explicado anteriormente, esto quiere decir que el monómero de etilacrilato, EA, hace disminuir la efectividad de adsorción del polímero en lo referente a la carga eléctrica. Mientras que el monómero de amidapropanosulfonato, AMPS, del N-2000, aumenta la efectividad de adsorción.

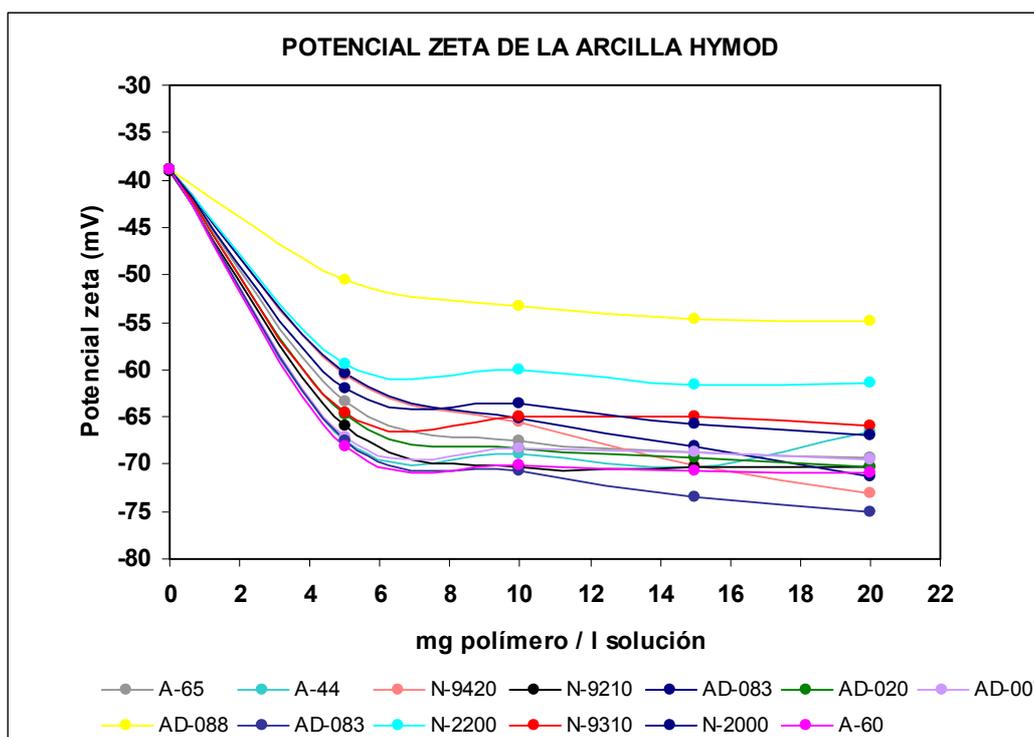


Figura III.3.3. Representación de los potenciales zeta para la arcilla HYMOD para los diferentes polímeros y para distintas concentraciones.

Tabla III.3.3. Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ , y de la eficiencia, b, para los diferentes polímeros y para distintas concentraciones, en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para la arcilla HYMOD. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO 100%	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ (mV)	b (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
AD-020	AA	1500	37,0	0,000393%	0,025
N-9420	AA	3500	38,8	0,000764%	0,025
AD-048	AA	3600	38,0	0,002749%	0,025
N-9210	AA	2000	38,5	0,000290%	0,025
AD-083	AA	3500	39,7	0,003329%	0,025
N-9310	AA	4500	23,8	0,002619%	0,025
AD-007	AA	5210	36,8	0,000912%	0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500	22,7	0,000586%	0,018
AD-088	MA/DIB	4570	14,8	0,001998%	0,008
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000	24,9	0,001425%	0,013
A-44			38,3	0,000820%	
A-65			26,4	0,000670%	
A-60			37,7	0,000577%	

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-9310: Noramer-9310, N-2200: Noramer-2200 y N-2000: Noramer-2000

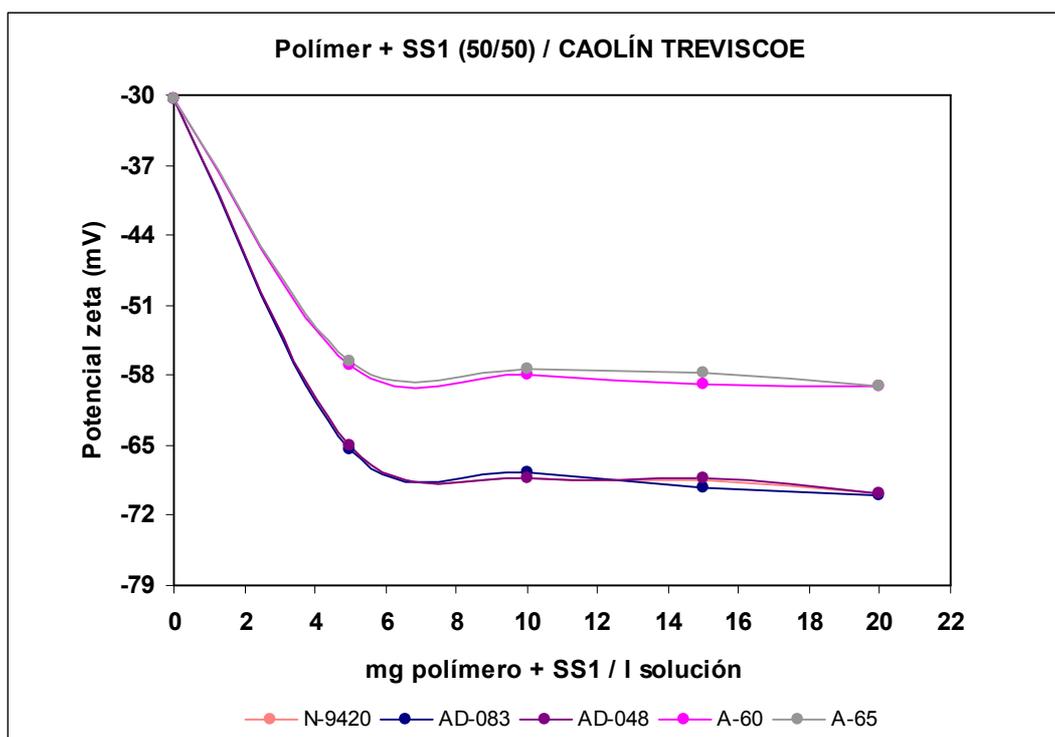
En la **Figura III.3.3.** se presentan los valores experimentales del potencial zeta de los distintos polímeros para la arcilla HYMOD. El orden relativo de las curvas obtenidas experimentalmente para cada polímero es similar al orden relativo de las curvas de los mismos polímeros pero para el caolín Treviscoe (véase la **Figura III.3.1.**). La diferencia entre los resultados obtenidos entre el caolín Treviscoe y la arcilla HYMOD es que aunque en las dos materias primas, el valor del potencial zeta mínimo es del orden de  $-75$  mV, el potencial zeta del blanco, solución sin polímero, en la primera materia prima es inferior en valor absoluto que en la segunda materia prima. Por lo que la diferencia entre el valor del  $\zeta_{\text{mín}}$  y el potencial zeta del blanco,  $\zeta_0$ , son inferiores en la arcilla HYMOD que en el caolín Treviscoe.

Tal como se ha explicado anteriormente para el caolín Treviscoe y para la dolomita DRB, los polímeros que presentan mayor efectividad de adsorción asociada a la carga eléctrica, son los constituidos por acrilato puro, AA, como por ejemplo el N-9210 (Noramer-9210).

Si buscamos el factor que permite calcular la efectividad (mV) en función de la carga eléctrica específica,  $\theta$  (F/g), se obtiene un factor de 1500 (mV.g/mol) para la cadena de AA. Si se aplica este factor a tres polímeros que son copolímeros, N-2200 (Noramer-2200), AD-088 y N-2000 (Noramer-2000), resulta que los valores de la efectividad reales de los copolímeros y los valores de la efectividad que se obtendrían para un polímero constituido por acrilato puro y de idéntica carga eléctrica específica, son:

Polímero	Efectividad real (mV)	Efectividad de la cadena equivalente de AA puro (mV)	Error (%)
N-2200	23	27	-17
AD-088	15	12	-22
N-2000	25	19	25

En la tabla se observa que el N-2200 presenta un valor anormalmente bajo, es decir el monómero etilacrilato no presenta una buena adsorción en lo referente a la carga eléctrica, mientras que en el caso del N-2000, el valor de la efectividad es superior, es decir el monómero amidapropanosulfonato se adsorbe mejor que el AA en lo referente a la carga eléctrica.

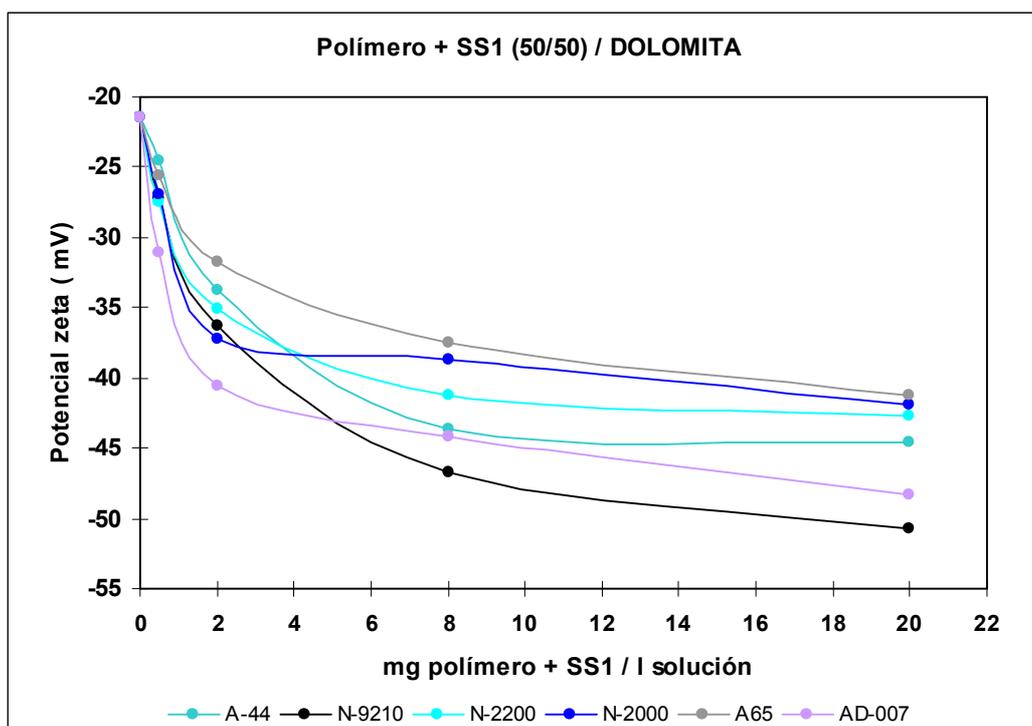


**Figura III.3.4.** Representación de los potenciales zeta para el caolín Treviscoe para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico.

**Tabla III.3.4.** Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\text{mín}} - \zeta_0$ , y de la eficiencia,  $b$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para el caolín Treviscoe. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO (50%) + SS1(50%)	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ (mV)	$b$ (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
N-9420	AA	3500	36,1	0,001213%	0,025
AD-048	AA	3600	36,1	0,001108%	0,025
N-9210	AA	2000			0,025
AD-083	AA	3500	36,4	0,001135%	0,025
AD-007	AA	5210			0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500			0,018
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000			0,013
A-44					
A-65			17,1	0,001212%	
A-60			17,7	0,001325%	

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-2200: Noramer-2200 y N-2000:  
Noramer-2000

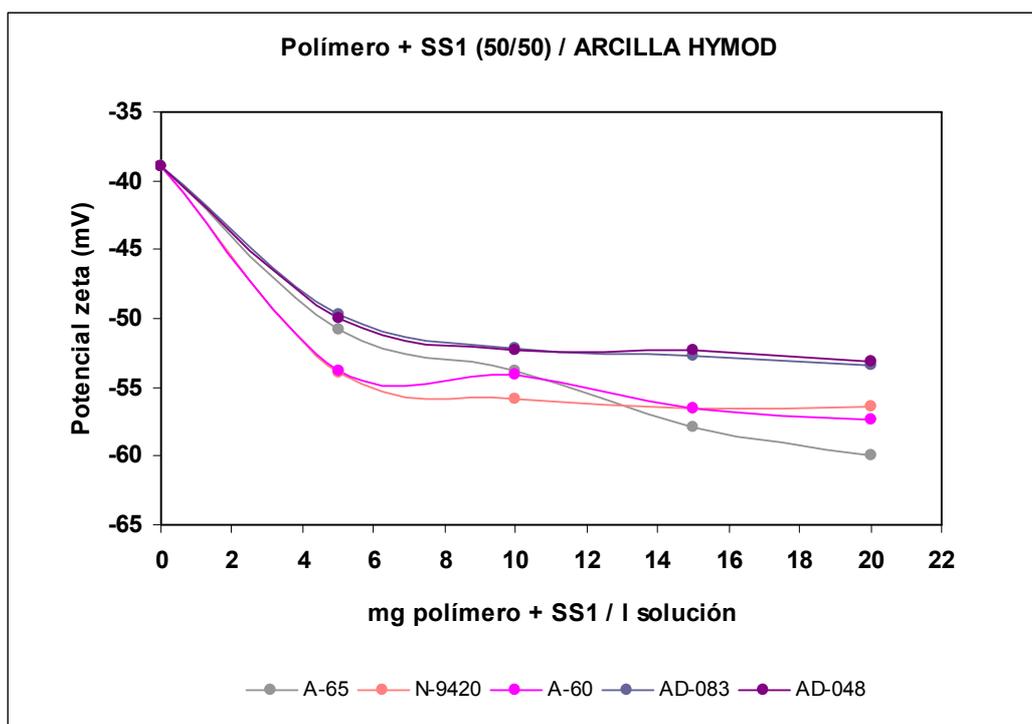


**Figura III.3.5.** Representación de los potenciales zeta para la dolomita DRB para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico

**Tabla III.3.5.** Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\text{mín}} - \zeta_0$ , y de la eficiencia,  $b$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para la dolomita DRB. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO 100%	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\text{mín.}} - \zeta_0$ (mV)	$b$ (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
AD-020	AA	1500			0,025
N-9420	AA	3500			0,025
AD-048	AA	3600			0,025
N-9210	AA	2000	32,8	0,008197%	0,025
AD-083	AA	3500			0,025
N-9310	AA	4500			0,025
AD-007	AA	5210	29,3	0,006334%	0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500	19,9	0,013785%	0,018
AD-088	MA/DIB	4570			0,008
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000	33,9	0,040000%	0,013
A-44			49,5	0,015644%	
A-65			54,6	0,025301%	
A-01					
A-60					

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-2200: Noramer-2200 y N-2000:  
Noramer-2000



**Figura III.3.6.** Representación de los potenciales zeta para la arcilla HYMOD para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico.

**Tabla III.3.6.** Tabla de los valores de la efectividad,  $\zeta_{\text{min}} - \zeta_0$ , y de la eficiencia,  $b$ , para distintas concentraciones con un contenido del 50% en peso de polímero y un contenido del 50% en peso de metasilicato sódico, en su capacidad de proporcionar el potencial zeta, para la arcilla HYMOD. También se presentan los valores de la carga eléctrica específica,  $\theta$ , de cada polímero.

POLIMERO (50%) + SS1(50%)	CADENA	PM (g/mol)	$\zeta_{\text{min.}} - \zeta_0$ (mV)	$b$ (mg polímero/l solución)	$\theta$ (F/g)
N-9420	AA	3500	17,0	0,008231%	0,025
AD-048	AA	3600	14,9	0,001937%	0,025
N-9210	AA	2000			0,025
AD-083	AA	3500	15,2	0,002432%	0,025
AD-007	AA	5210			0,025
N-2200	AA(90)/EA(10)	2500			0,018
N-2000	AA(77)/AMPS(23)	2000			0,013
A-44					
A-65			19,3	0,002355%	
A-60			19,3	0,002147%	

N-9420: Noramer-9420, N-9210: Noramer-9210, N-2200: Noramer-2200 y N-2000:  
Noramer-2000

En las **Figuras III.3.4, III.3.5. y III.3.6.** se representan los valores experimentales del potencial zeta de las soluciones polímero-silicato sódico, con un contenido del 50% en peso de polímero, y un contenido del 50% en peso de silicato sódico, para el caolín Treviscoe, la dolomita DRB y la arcilla HYMOD respectivamente.

Los valores de la efectividad de adsorción de los polímeros en lo referente a la carga eléctrica se presentan en las **Tablas III.3.4, III.3.5. y III.3.6.** En ellas se puede observar que el efecto de la adición de un 50% en peso de silicato sódico a la solución polimérica, no modifica el orden de la efectividad de los mismos polímeros puros (véase las **Tablas III.3.1, III.3.2. y III.3.3.**, para el caolín Treviscoe, la dolomita DRB y la arcilla HYMOD respectivamente). En el caso de polímeros constituidos por una combinación de acrilato puro, AA, y anhídrido maleico, MALAC, como por ejemplo el A-65 (A-41605), la efectividad de adsorción asociada a la carga eléctrica disminuye si se adiciona silicato sódico. Por ejemplo, para la arcilla HYMOD, se pasa de un valor de 26,4 mV, para soluciones de polímero puro, a un valor de 19,3 mV, para soluciones de polímero y silicato sódico con un contenido del 50% en peso.

**IV. PARAMETROS REOLOGICOS**  
**CARACTERISTICOS E INDICE**  
**REOLOGICO /.**

---

## **IV. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS UTILIZADOS PARA EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS SUSPENSIONES ESTUDIADAS.**

Tal como se ha comentado, este trabajo pretende estudiar el efecto de la adición de diferentes polímeros en las formulaciones de desfloculantes sobre la reología de las suspensiones cerámicas. A partir de esta información se deduce el poder desfloculante de estos polímeros.

Como también ya se ha comentado, unos primeros parámetros reológicos globales son los índices de fluidez y tixotropía. Estos parámetros permiten establecer el comportamiento reológico, de forma aproximada, de las suspensiones. Sin embargo, aquí se establecerán nuevos parámetros más directamente relacionados con el comportamiento reológico de las suspensiones. Se trata de parámetros, que introducidos en un modelo matemático para el comportamiento reológico de una suspensión, permiten determinar como evoluciona el esfuerzo de cizalla de la suspensión cuando se la somete a un programa de gradientes de velocidad con el tiempo.

Una de las ventajas de este procedimiento es que puede correlacionar la formulación de desfloculante sobre aspectos concretos de la reología de las suspensiones preparadas, como pueden ser: la tixotropía, la viscosidad a gradientes de velocidad bajos, la pseudoplasticidad etc.

Este procedimiento de análisis detallado del efecto de los desfloculante sobre aspectos concretos de la reología de las suspensiones se aplicará sólo a las suspensiones más significativas, en las demás se aplicaran los índices más elementales de fluidez y tixotropía.

### **IV.1. Parámetros y modelo reológico.**

Se establece un modelo para caracterizar la reología de las suspensiones basado en los siguientes parámetros:

- Parámetros de equilibrio:
  - Viscosidad a gradientes de velocidad bajos,  $\eta_0$
  - Índice de consistencia,  $k$ .
  - Índice de comportamiento,  $n$ .

- Parámetro de cinética de la reología:
  - Tiempo de tixotropía, **tt**.
  
- Parámetro elástico:
  - Módulo elástico, **G**.

a) VISCOSIDAD A GRADIENTES DE VELOCIDAD BAJOS.

Las suspensiones a gradientes de velocidad bajos presentan viscosidades de equilibrio relativamente altas. Esta viscosidad es la que adquiere la suspensión cuando ha estado suficientemente tiempo en reposo. En realidad su valor exacto es muy difícil de medir debido a que el propio ensayo reológico para medir la viscosidad altera esta viscosidad (por el carácter marcadamente pseudoplástico que suelen tener las suspensiones). Su medida más precisa se obtendría a partir de ensayos oscilatorios a frecuencias muy bajas (0,001 – 0,00001 He). Son ensayos muy lentos (un ensayo puede durar algunos días debido a que es necesario realizar réplicas) y son extremadamente delicados ya que se debe trabajar a esfuerzos de cizalla suficientemente bajos para no alterar la viscosidad, pero suficientemente altos como para poder medir la viscosidad.

En este trabajo se ha considerado que una estimación de esta viscosidad a gradientes de velocidad bajos es suficiente. Para ello se ha hecho la determinación considerando que la suspensión sigue el siguiente modelo reológico de equilibrio:

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_0 \quad \text{para } \dot{\gamma} = 0 \\ \eta &= k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{para } \dot{\gamma} > 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.1-1})$$

El valor de  $\eta_0$  se obtendrá al ajustar los datos experimentales de los ensayos de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo. Se considerará que en el momento justo en que el gradiente de velocidad pasa de cero al primer valor de gradiente de velocidad, al aumentar el gradiente de velocidad, la suspensión tiene una viscosidad  $\eta = \eta_0$ .

b) INDICE DE CONSISTENCIA E INDICE DE COMPORTAMIENTO.

Los índices de consistencia,  $k$ , y comportamiento,  $n$ , son dos parámetros más, que junto con el anterior, la viscosidad a gradiente de velocidad bajo,  $\eta_0$ , permiten determinar los valores del esfuerzo de cizalla de equilibrio para cualquier valor del gradiente de velocidad, dentro del rango de gradientes de velocidad analizados (véase la ecuación IV.1-1).

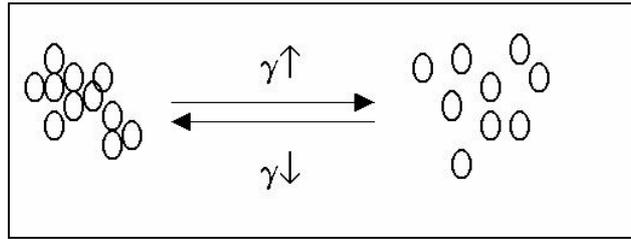
El índice de consistencia es un parámetro que hay que examinarlo junto con el índice de comportamiento. No se trata de la viscosidad de la suspensión: sus unidades no son las de una viscosidad, salvo en el caso en que  $n = 1$ . Sin embargo, se puede hacer el razonamiento de que suspensiones con igual índice de comportamiento pero distinto índice de consistencia, la que tiene el índice de consistencia más alto es siempre la más viscosa.

El índice de comportamiento es un parámetro relacionado con la pseudoplasticidad de la suspensión. En general, las suspensiones son pseudoplásticas (disminuyen su viscosidad con el gradiente de velocidad) con lo que  $n < 1$ . El carácter pseudoplástico aumenta al disminuir el valor de  $n$ .

b) TIEMPO DE TIXOTROPIA Y MODULO ELÁSTICO.

El comportamiento reológico de una suspensión muestra tixotropía cuando los valores del esfuerzo de cizalla que se observan no corresponden con los que se observarían en equilibrio con el mismo gradiente de velocidad. Este comportamiento tixotrópico depende no sólo de la naturaleza de la suspensión sino también de la evolución temporal de los gradientes de velocidad que se imponen a la muestra. Cuando se habla de comportamiento tixotrópico, el tiempo pasa a ser un parámetro fundamental. Se puede decir que el material necesita un tiempo determinado para alcanzar el equilibrio,  $tt$ , también llamado tiempo tixotrópico y que el tiempo que tiene para alcanzar el equilibrio lo determina las condiciones del ensayo que lo está analizando,  $t_e$ , a este último tiempo también se le llama tiempo experimental.

La mayoría de las suspensiones cerámicas presentan un comportamiento tixotrópico no newtoniano. Esto implica que la viscosidad no se mantiene constante, y que es función del gradiente de velocidad aplicado. En realidad la suspensión presenta una estructura en función del gradiente de velocidad (véase la **Figura IV.1.1.**).

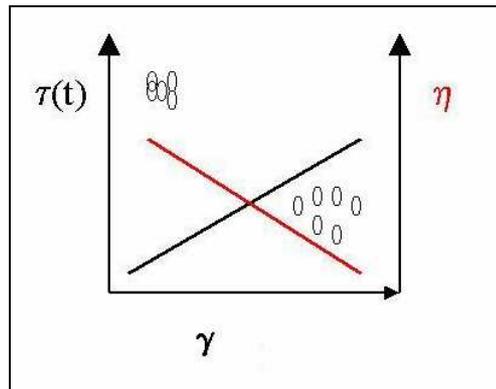


**Figura IV.1.1.** Esquema de la estructura de una suspensión en función del gradiente de velocidad. Se trata de un proceso reversible de agregación / desagregación según el valor de  $\dot{\gamma}$ .

Una suspensión cerámica a gradientes de velocidad altos presentará una estructura desagregada que al disminuir el gradiente de velocidad volverá a agregarse para buscar una nueva situación de equilibrio más estructurada.

En realidad, se podría hablar de tres tiempos característicos que determinan el comportamiento reológico de un material: el tiempo experimental,  $t_e$ , o tiempo transcurrido entre cambios de gradiente de velocidad establecido por las condiciones del ensayo; el tiempo tixotrópico,  $tt$ , o tiempo necesario para alcanzar el equilibrio que es función de la propia estructura del material y del gradiente de velocidad aplicado; y el tiempo de relajación,  $\lambda$ , o tiempo necesario para que la estructura deformada vuelva a su estado de reposo sin aumentar o disminuir su dimensión, se trata simplemente de una estructura deformada que pasa a no estar deformada. El tiempo de relajación de la estructura depende de su tamaño y su tamaño guarda relación con la viscosidad. La constante elástica de la estructura,  $G$ , relaciona el tiempo de relajación con la viscosidad según la ecuación  $\lambda = \eta/G$ , donde  $\eta$  es la viscosidad que a su vez depende del gradiente de velocidad. Atendiendo a estos tiempos las suspensiones cerámicas pueden presentar los siguientes comportamientos reológicos:

1. Si  $t_e > tt > \lambda$ . Es decir, el tiempo experimental es más grande que el tiempo requerido para agregarse y desagregarse, y todavía mucho más grande que el tiempo necesario para relajar las estructuras, el comportamiento no es ni tixotrópico ni elástico y el material siempre está en equilibrio reológico, mostrando un comportamiento simplemente no-newtoniano (véase la **Figura IV.1.2.**).



**Figura IV.1.2.** Variación del esfuerzo cortante,  $\tau$ , y de la viscosidad,  $\eta$ , en función del gradiente de velocidad,  $\gamma$ , para una suspensión que no presenta ni tixotropía y ni elasticidad. La variable tiempo no interviene para determinar el comportamiento del material debido a que siempre  $t_e \gg tt \gg \lambda$ .

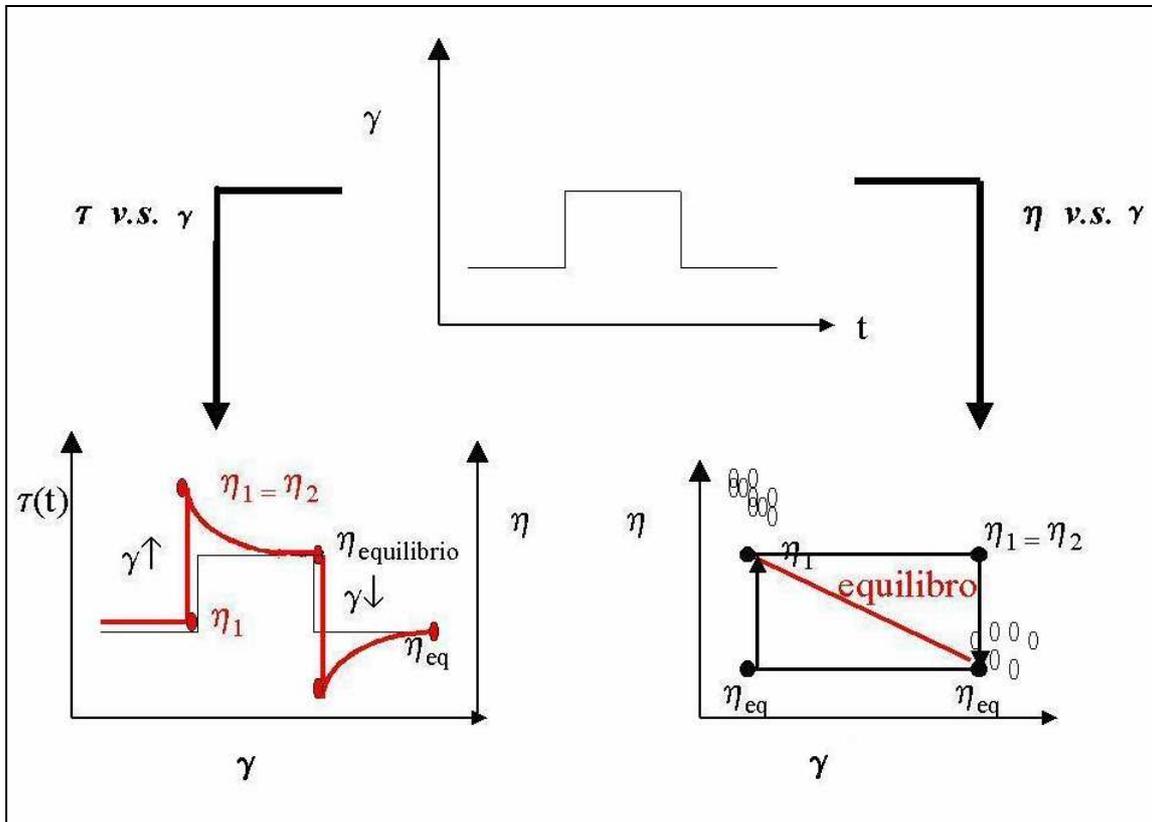
2. Si  $t_e \approx tt \gg \lambda$ . Es decir, el tiempo experimental es del orden del tiempo que tardan las estructuras en cambiar para adaptarse al equilibrio, pero este tiempo es mucho mayor que el tiempo de relajación de las estructuras, entonces la suspensión presenta un comportamiento tixotrópico no elástico (véase la **Figura IV.1.3.**).
3. Si  $t_e \approx tt \approx \lambda$ . Si todos los tiempos son del mismo orden, la suspensión cerámica presentará un comportamiento tixotrópico y elástico simultáneamente (véase la **Figura IV.1.4.**).

Por tanto, un material queda caracterizado desde el punto de visto reológico con los siguientes parámetros:

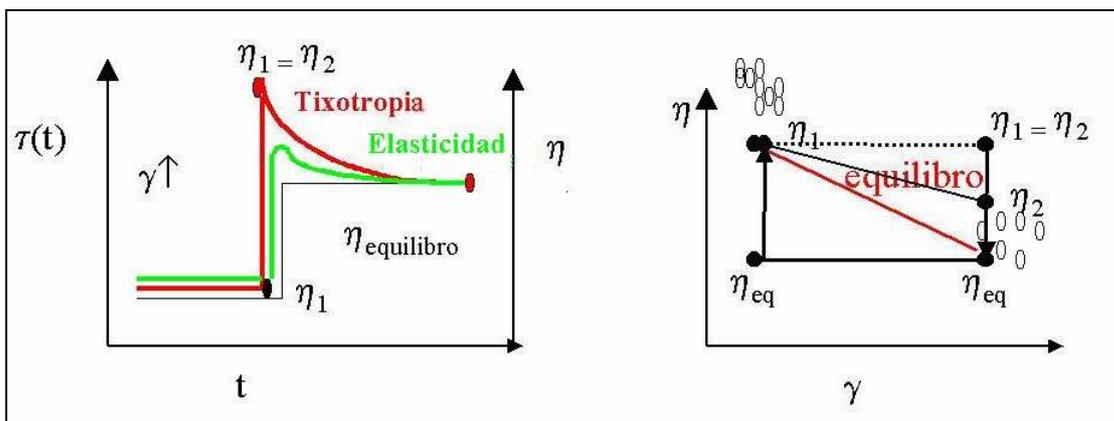
- $k$ ,  $n$  y  $\eta_0$  que porporcionan información sobre su viscosidad de equilibrio,
- $tt$ , que proporciona información de su tixotropía,
- y  $G$ , que determina el tiempo de relajación de la estructura de la suspensión según la relación:  $\lambda = \eta/G$ .

Los dos primeros parámetros,  $k$  y  $n$ , se determinan a partir de los datos de viscosidad de equilibrio,  $tt$ ,  $\eta_0$  y  $G$  se determinan a partir de un modelo estructural con una determinada cinética de agregación-desagregación junto

con el modelo de viscosidad de Maxwell de un sistema viscoelástico que ajusta los datos experimentales obtenidos con los ensayos reológicos realizados.



**Figura IV.1.3.** Variación del esfuerzo cortante,  $\tau$ , y de la viscosidad,  $\eta$ , en función del tiempo,  $t$ , para una suspensión que presenta tixotropía sin elasticidad



**Figura IV.1.4.** Variación del esfuerzo cortante,  $\tau$ , y de la viscosidad,  $\eta$ , en función del tiempo,  $t$ , para una suspensión que presenta tixotropía y elasticidad.

IV.2. Ecuaciones básicas para determinar los parámetros reológicos que caracterizan el comportamiento reológico de las suspensiones.

Los diferentes parámetros reológicos se determinan a partir de la información obtenida con los ensayos reológicos: como el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, el ensayo de saltos discretos de gradiente de velocidad ó el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo con un tiempo de mantenimiento del gradiente de velocidad máximo. Al mismo tiempo, partir de estos ensayos reológicos se obtienen directamente también los valores de fluidez, tixotropía junto con las viscosidades de equilibrio. Todo esto se utilizará para estimar un índice reológico,  $I$ , y así evaluar el poder defloculante de los distintos polímeros.

a) ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DE EQUILIBRIO ( $k, n$ ).

Es sabido que en un reograma de equilibrio completo intervienen varios parámetros y que entre ellos están la viscosidad a gradiente de velocidad cero,  $\eta_0$ , y la viscosidad a gradiente de velocidad infinito,  $\eta_\infty$ . Además, a gradientes de velocidad moderados (ni tendiendo a cero ni tendiendo a infinito) el comportamiento siempre es el de un fluido que sigue la ley de potencia. Existen varias ecuaciones que cumplen todas estas características. Una de las más aceptadas y recientes es la de *Yasuda et al.* (*Yasuda et al., 1981*):

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (\varphi \cdot \dot{\gamma})^a)^{\frac{1-n}{a}}} \quad (\text{IV.2-1})$$

Esta ecuación de equilibrio se simplifica si:

- la viscosidad a gradiente cero es mucho mayor que la viscosidad a gradiente infinito,  $\eta_0 \gg \eta_\infty \rightarrow 0$ ,
- la viscosidad a los gradientes de velocidad usuales es mucho menor que la correspondiente a gradiente cero,  $\eta_0 \gg \eta$ ,
- $\gamma$ , si se cumple que a los gradientes de velocidad usuales  $(\lambda \cdot \dot{\gamma})^a \gg 1$ .

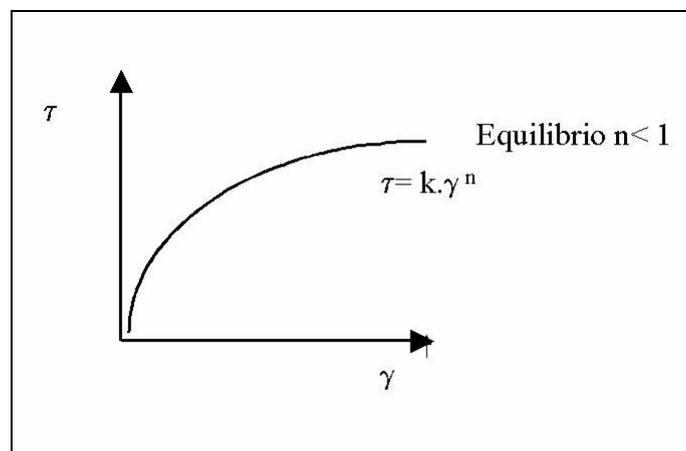
La ecuación resultante es:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\lambda^{1-n}} \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{IV.2-2})$$

O expresado en terminos del esfuerzo de cizalla:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{IV.2-3})$$

De esta forma ajustando los valores experimentales de  $\tau_e$  a una función potencial se pueden determinar los parámetros  $k$  y  $n$  (véase la **Figura IV.2.1.**).



**Figura IV.2.1.** Representación potencial de la relación entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad.

#### b) DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE TIXOTROPIA.

Tal como se ha explicado anteriormente, la tixotropía de una suspensión cerámica se manifiesta cuando los valores del esfuerzo de cizalla que se observan no corresponden con los que se observarían en equilibrio con el mismo gradiente de velocidad. El tiempo tixotrópico,  $tt$ , es un parámetro característico de las suspensiones cerámicas que caracteriza el comportamiento tixotrópico. Este tiempo tixotrópico se puede determinar a partir de las ecuaciones de un modelo estructural para la tixotropía. El modelo estructural que se utiliza en este trabajo considera que la estructura o grado de estructuración de una suspensión viene directamente caracterizada por su viscosidad,  $\eta$ , y que ésta varía con el tiempo debido a la cinética de agregación↔desagregación. Esta cinética se rige por una ecuación del tipo:

$$\frac{d\eta}{dt} = -k_1 \cdot \eta + k_2 \cdot (\eta_o - \eta) \quad (\text{IV.2-4})$$

donde el término  $-k_1 \cdot \eta$  es la velocidad de destrucción de los agregados, que es proporcional al grado de estructuración,  $\eta$ , y  $k_2 \cdot (\eta_o - \eta)$  es la velocidad de estructuración, donde la máxima estructuración es la viscosidad a gradiente de velocidad igual a cero,  $\eta_o$ . En principio, los parámetros cinéticos  $k_1$  y  $k_2$  podrían ser función del gradiente de velocidad. No obstante, observaciones previas permiten asegurar que estos parámetros son aceptablemente constantes dentro de amplios gradientes de velocidad. En lo sucesivo  $k_1$  y  $k_2$  se van a considerar constantes cinéticas.

Si se supone que una estructura siempre evolucionará con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio, la variación de  $\eta$  con el t será cero; por tanto la expresión resultante es:

$$0 = -k_1 \cdot \eta_e + k_2 \cdot (\eta_o - \eta_e) \quad (\text{IV.2-5})$$

Combinando las ecuaciones (IV.2-4 y 2-5) se puede reescribir la ecuación (IV.2-4) de la siguiente forma:

$$\frac{d\eta}{dt} = -k_1 \cdot \frac{\eta_o}{\eta_o - \eta_e} \cdot (\eta - \eta_e) \quad (\text{IV.2-6})$$

Si  $\eta_o \gg \eta_e$ , cosa que sucede siempre que el gradiente de velocidad no sea muy bajo, entonces:

$$\frac{d\eta}{dt} = -k_1 \cdot (\eta - \eta_e) \quad (\text{IV.2-7})$$

donde  $k_1$  es una constante que no depende del gradiente de velocidad y cuyas unidades son tiempo<sup>-1</sup>. El tiempo de tixotropía,  $tt$ , se define como  $\frac{1}{k_1}$ .

La ecuación (IV.2-5), aplicada a un intervalo de tiempo donde el gradiente de velocidad es constante (con lo que también lo es  $\eta_e$ ), permite calcular la evolución de la viscosidad con el tiempo:

$$\frac{\eta(t) - \eta_e}{\eta(t') - \eta_e} = \exp\left(-\frac{(t - t')}{tt}\right) \quad (\text{IV.2-8})$$

donde  $\eta(t')$  es la viscosidad en el momento  $t'$  en que el gradiente de velocidad empieza a ser constante. La viscosidad de equilibrio depende del gradiente de velocidad. Cuando se realiza un ensayo en el que el gradiente de velocidad crece o decrece linealmente con el tiempo, se puede considerar que la evolución del gradiente de velocidad con el tiempo sigue dos pasos consecutivos que se repiten indefinidamente: 1) durante un tiempo igual a  $\Delta t$  el gradiente de velocidad permanece constante, 2) el gradiente de velocidad cambia instantáneamente igual al actual más  $\Delta \dot{\gamma}$ . Con lo que la evolución lineal del gradiente de velocidad con el tiempo tiene por pendiente  $\Delta \dot{\gamma} / \Delta t$ . Naturalmente, la exactitud de esta consideración aumenta a medida que los incrementos de tiempo se hacen más pequeños. La evolución de la viscosidad dentro de los intervalos  $\Delta t$  se determina con la ecuación (IV.2-8) mientras que en los cambios instantáneos  $\Delta \dot{\gamma}$  la viscosidad no tiene tiempo de cambiar. Todo esto permite ajustar los datos experimentales de evolución de viscosidad con el tiempo al modelo de tixotropía presentado ajustando un único parámetro: el tiempo de tixotropía,  $tt$ .

### c) DETERMINACION DEL MODULO ELÁSTICO.

Tal como ya se ha explicado anteriormente existen tres tiempos característicos que determinan el comportamiento reológico de un material: el tiempo experimental,  $t_e$ , el tiempo tixotrópico,  $tt$ , y el tiempo de relajación,  $\lambda$ . El tiempo de relajación de las estructuras de la suspensión,  $\lambda$ , es igual a la relación que existe entre la viscosidad de la suspensión y el módulo elástico de las estructuras,  $G$ ,  $\lambda = \eta / G$ . Si este tiempo de relajación es elevado en relación al tiempo experimental, la suspensión tiene un comportamiento visco-elástico. En esta situación los valores experimentales del esfuerzo cortante,  $\tau$ , deben calcularse utilizando un modelo viscoelástico. En este trabajo se ha utilizado el modelo viscoelástico de *Maxwell*:

$$\frac{d\tau(t)}{dt} = -(\eta(t) \cdot \dot{\gamma}(t) + \tau(t)) \cdot \frac{G}{\eta(t)} \quad (\text{IV.2-9})$$

Si la suspensión cerámica se somete a cambios bruscos del gradiente de velocidad también se producirán cambios bruscos del esfuerzo cortante y en estos casos, dependiendo del valor de  $\lambda$ , se puede dar  $\frac{d\tau(t)}{dt} \gg \frac{G}{\eta(t)} \cdot \tau(t)$ , con lo que la ecuación de Maxwell se puede simplificar como:

$$\frac{\eta(t)}{G} \cdot \frac{d\tau(t)}{dt} = \eta(t) \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (\text{IV.2-10})$$

$$\frac{d\tau(t)}{dt} = \eta(t) \cdot \dot{\gamma}(t) \cdot \frac{G}{\eta(t)} \quad (\text{IV.2-11})$$

$\gamma$ , si por definición el gradiente de velocidad es la variación de la deformación,  $\gamma$ , con el tiempo,  $t$  :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{IV.2-12})$$

sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{d\tau(t)}{dt} = -G \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{IV.2-13})$$

o lo que es lo mismo:

$$d\tau(t) = -G \cdot d\gamma \quad (\text{IV.2-14})$$

e integrando se llega a la ecuación de *Hooke*:

$$\tau(t) = -G \cdot \gamma \quad (\text{IV.2-15})$$

con lo que el esfuerzo de cizalla es proporcional a la deformación.

Por otro lado, si no existe variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo es, es decir la suspensión presenta un esfuerzo de cizalla más o menos constante, la suspensión cerámica no presentará comportamiento elástico, y la ecuación de Maxwell se simplifica en la ecuación de *Newton*:

$$\tau(t) = \eta(t) \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (\text{IV.2-16})$$

En un sentido general, el esfuerzo cortante,  $\tau$ , asociado a un determinado gradiente de velocidad,  $\dot{\gamma}$ , está relacionado con la viscosidad,  $\eta$ , por la ecuación de Maxwell. En el caso particular que el tiempo de relajación sea relativamente pequeño se puede evaluar la viscosidad directamente con la ecuación de Newton (véase la ecuación IV.2-16).

### **IV.2.1. Determinación de los parámetros característicos $\eta_0$ , $tt$ y $G$ a partir de un simulador reológico.**

Los parámetros reológicos  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  se pueden determinar a partir de un programa informático que calcula los esfuerzos de cizalla como varían con el tiempo cuando se realiza un ensayo reológico. A este programa informático se le da el nombre de "simulador reológico".

#### **a) DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA INFORMÁTICO DEL SIMULADOR REOLÓGICO.**

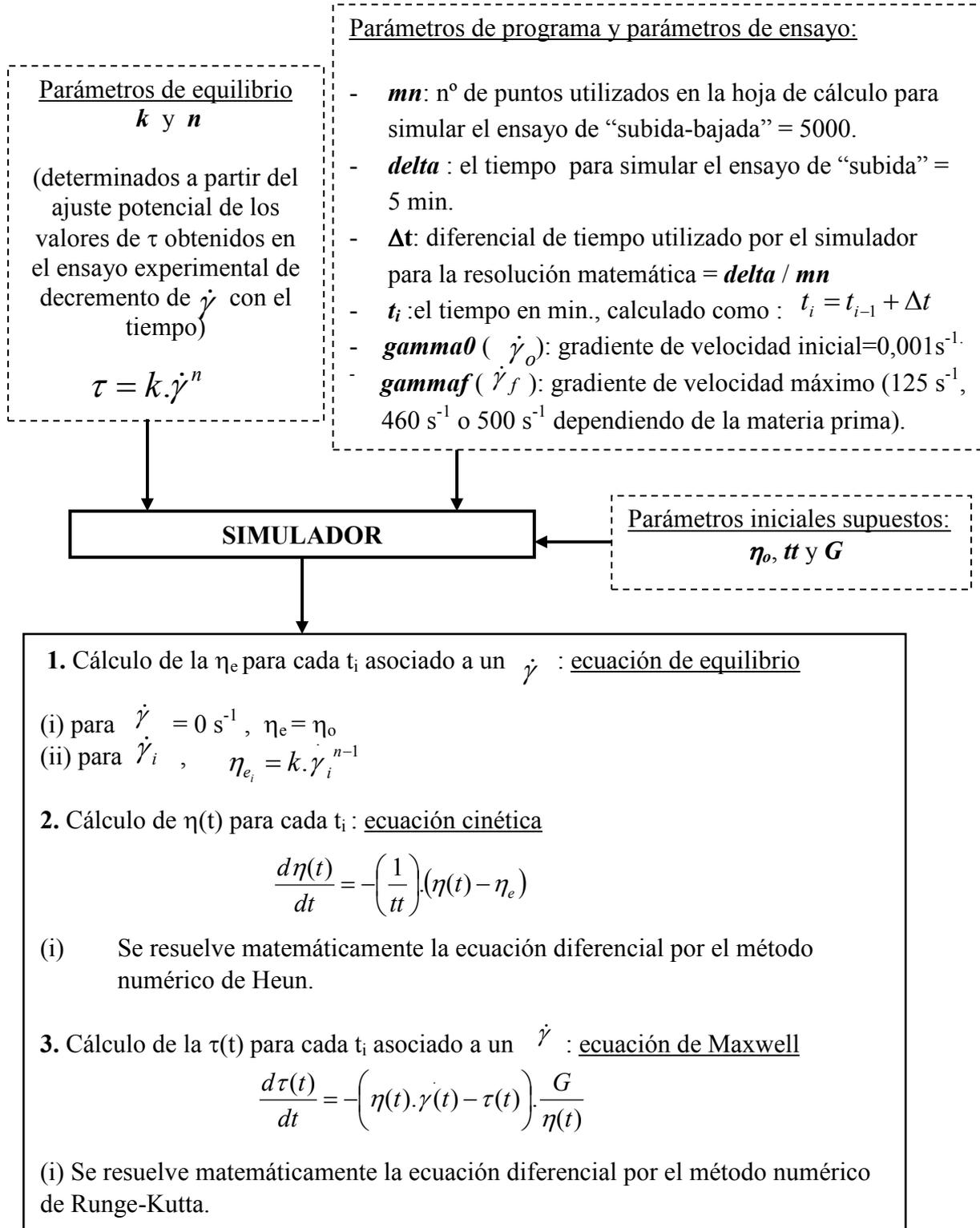
Este simulador está programado para calcular la variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo de los ensayos reológicos de crecimiento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo. En la **Tabla IV.2.1.**, se describe el esquema del funcionamiento del programa.

Inicialmente es necesario introducir en el programa los valores del índice comportamiento,  $n$ , del índice de consistencia,  $k$ , y los valores de los parámetros propios del ensayo reológico de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo. El programa ajusta los parámetros  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para que coincida la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo calculado con el experimental.

En la **Figura IV.2.2.** se presenta una parte de la hoja de cálculo que utiliza el simulador.

En las **Tablas IV.2.2., IV.2.3., IV.2.4., IV.2.5. y IV.2.6.** se presentan los valores de los parámetros característicos determinados de  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$ , para el caolín Treviscoe, la arcilla HYMOD, la dolomita DRB y el gres porcelánico respectivamente.

**Tabla IV.2.1.** Esquema del programa del “simulador reológico” para determinar los parámetros reológicos característicos de la suspensión, a partir de la simulación de un ensayo de crecimiento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo.



**RESULTADO DEL SIMULADOR**  
Obtención del valor de  $\tau(t)$  para cada  $t_i$

Ajuste matemático de los parámetros  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$ : a partir de la resolución de un solver

(i) Se define una función error ponderado  $\bar{E}$  como :  $\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{4}$   
donde las funciones  $E_1, E_2, E_3$  y  $E_4$  son funciones del tipo:

$$E_n = \frac{\int_a^b \tau(\dot{\gamma})_{\text{experimental}} \cdot d\dot{\gamma} - \int_a^b \tau(\dot{\gamma})_{\text{simulada}} \cdot d\dot{\gamma}}{\int_a^b \tau(\dot{\gamma})_{\text{experimental}} \cdot d\dot{\gamma}}$$

donde

n	a	b
1	0	$\frac{\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{4}$
2	$\frac{\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{4}$	$\frac{\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{2}$
3	$\frac{\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{2}$	$\frac{3\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{4}$
4	$\frac{3\dot{\gamma}_{\text{máx.}}}{4}$	$\dot{\gamma}_{\text{máx.}}$

$\int_a^b \tau(\dot{\gamma}) \cdot d\dot{\gamma}$  es el área situada por debajo de la curva de incremento de  $\dot{\gamma}$  con el tiempo, calculada numéricamente por el método de los trapecios.

(ii) Se plantea el siguiente solver  $\Rightarrow$  minimizar la función  $\bar{E}$  (error ponderado) ajustando los parámetros  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$ .

**RESULTADO DEL AJUSTE MATEMATICO**  
Cálculo de los parámetros  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  ajustados

IV. Parámetros reológicos característicos e índice reológico I.

n =	0,607	tau =	0,308524443	ETAo =	31	862	11%	791	791	795			
delta =	5	k =	5,049979059			1576	33%	2415	1624	1624			
gammao =	0,01	tt =	0,0009			2139			2220	2220			
gammaf =	125	G =	500	0,061704889		2806	67%	4946	2725	2725			
mm =	5000	Equilibri			Tixotropia			Elasticitat					
nn	t	gamma	etae	taue	pendent1	pendent2	eta	pendent1	pendent2	pendent3	pendent4	tau	tau
	0	0,01	30,85244432	0,308524443			31					0,31	0,31
1	0,001	0,034998	18,85734684	0,659969425	-34444,44444	63262,35304	45,4089543	14,08557632	20,65754888	20,62551276	27,10601166	0,330626285	1,589222583
2	0,002	0,059996	15,25764531	0,915397688	-75317,58966	98824,31667	57,16231781	27,10600491	33,2555755	33,22884662	39,35347629	0,363864339	3,429510419
3	0,003	0,084994	13,30576925	1,130910552	-91687,88228	93110,78514	57,87376923	39,35339674	45,24368066	45,21678315	51,03366231	0,409082337	4,918923142
4						74253,05058	51,62118352	51,03365054	56,64294631	56,61324413	62,05519981	0,465682542	5,677917218
5						54240,95912						0,532901956	5,778176063
6						37484,67355						0,609697975	5,457465415
7						24912,11183						0,694695529	4,947807281
8						16070,09294						0,786231615	4,412835321
9						10115,79762						0,88252968	3,944081357
10						6230,646686						0,981970284	3,579070946
11						3756,553923						1,083341394	3,322162526
12						2211,834921						1,185943907	3,160921559
13						1263,485203						1,289522341	3,076758766
14						690,0629965						1,394095241	3,050857604
15						348,4407589						1,499784341	3,066912566
16						148,1103975						1,606698411	3,111985291
17						32,83075056						1,714878099	3,176393985
18						-31,84479446						1,824283796	3,253198762
19						-66,75634819						1,934806056	3,337590649

.....

4994	4,994	124,850012	0,757545743	94,57959509	-0,059652009	-0,059613353	0,757598103	11,49696815	11,49664823	11,4967538	11,49597795	94,58020873	94,58613227	2,364459743	2,364444386
4995	4,995	124,87501	0,757486141	94,59108947	-0,059635366	-0,05959673	0,757538487	11,49606294	11,49574313	11,49584868	11,49507301	94,59170445	94,59762615	2,364747102	2,364731712
4996	4,996	124,900008	0,757426556	94,60258295	-0,059618732	-0,059580114	0,757478888	11,495158	11,49483829	11,49494381	11,49416832	94,60319927	94,60911913	2,365034438	2,365019014
4997	4,997	124,925006	0,757366988	94,61407553	-0,059602106	-0,059563507	0,757419305	11,4942533	11,49393369	11,49403919	11,49326389	94,61469318	94,6206112	2,365321751	2,365306295
4998	4,998	124,950004	0,757307436	94,6255672	-0,059585488	-0,059546907	0,757359739	11,49334886	11,49302935	11,49313482	11,49235971	94,62618618	94,63210237	2,365609042	2,365593552
4999	4,999	124,975002	0,757247901	94,63705797	-0,059568878	-0,059530315	0,757300189	11,49244466	11,49212526	11,49223071	11,49145578	94,63767828	94,64359264	2,36589631	2,365880787
5000	5	125	0,757188383	94,64854784	-0,059552275	-0,059513732	0,757240656	11,49154072	11,49122142	11,49132684	11,49055211	94,64916948	94,65508201	2,366183556	2,366167999
5001	5,001	125,024998	0,757128881	94,6600368	-0,059535681	-0,059497156	0,75718114	11,49063704	11,49031784	11,49042323	11,48964868	94,66657047	1,183163587	2,366455189	
5002	5,002	125,049996	0,757069395	94,67152486	-0,059519094	-0,059480588	0,75712164	11,4897336	-93772,10531	-31837,80696		94,67805803	0	-5919,3369	

Figura IV.2.2. Detalle de la hoja de cálculo utilizada para el funcionamiento simulador reológico.

**Tabla IV.2.2.** Valores de los parámetros característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para el caolín Treviscoe para distintas concentraciones y distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

NOMECLATURA	C o/oo= 0,25					C o/oo= 0,50					C o/oo= 0,75				
	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	21,18	0,23	595	0,0070	100	18,89	0,24	517	0,0060	100	17,11	0,30	437	0,0060	100
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	31,31	0,22	696	0,0077	100	24,61	0,23	648	0,0039	100	18,66	0,27	582	0,0025	100
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	47,67	0,26	1531	0,1296	100	38,09	0,22	1278	0,0880	100	33,45	0,22	1037	0,0463	100
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	28,16	0,18	734	0,0095	100	18,94	0,25	589	0,0080	100	17,87	0,29	457	0,0065	100
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	18,86	0,24	780	0,0124	100	17,00	0,25	558	0,0086	100	16,84	0,30	451	0,0047	100
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	18,79	0,24	547	0,1385	100	17,40	0,25	534	0,0927	100	17,00	0,29	441	0,0468	100
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	19,71	0,25	739	0,0010	100	17,12	0,27	550	0,0009	100	17,30	0,29	388	0,0009	100
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	19,27	0,30	626	0,0060	100	19,57	0,29	515	0,0060	100	19,58	0,32	412	0,0060	100
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	30,47	0,23	886	0,0794	100	24,49	0,25	663	0,0536	100	20,06	0,27	471	0,0277	100
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	16,78	0,27	591	0,0066	100	16,40	0,29	480	0,0048	100	15,78	0,33	378	0,0029	100
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	11,94	0,23	527	0,0030	100	12,91	0,25	496	0,0028	100	11,94	0,39	373	0,0015	100
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	39,73	0,23	583	0,0059	100	37,94	0,24	568	0,0042	100	36,46	0,31	553	0,0026	100
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	21,01	0,23	660	0,0075	100	19,65	0,24	581	0,0046	100	19,09	0,28	500	0,0027	100
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	28,53	0,20	654	0,0712	100	21,55	0,28	590	0,0560	100	21,26	0,28	466	0,0407	100
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	15,26	0,25	492	0,0026	100	14,95	0,28	454	0,0018	100	14,79	0,30	291	0,0010	100
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	23,58	0,23	843	0,0159	100	22,54	0,25	681	0,0159	100	20,72	0,25	533	0,0158	100
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	9,47	0,25	192	0,0037	100	8,58	0,30	113	0,0026	100	7,24	0,38	52	0,0015	100
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	32,09	0,25	662	0,0444	100	25,44	0,28	605	0,0389	100	19,49	0,30	607	0,0333	100
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	28,76	0,22	889	0,0125	100	25,48	0,26	619	0,0089	100	21,92	0,30	498	0,0052	100
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	23,41	0,32	672	0,0105	100	19,40	0,29	601	0,0010	100	29,91	0,31	426	0,0010	100
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	29,07	0,31	604	0,0105	100	22,52	0,37	565	0,0010	100	18,94	0,49	486	0,0010	100
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	19,03	0,32	585	0,0145	100	16,58	0,27	508	0,0035	100	21,49	0,26	459	0,0024	100
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	27,77	0,22	670	0,1473	100	17,40	0,26	519	0,1755	100	15,71	0,30	487	0,2037	100
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	22,19	0,27	1021	0,0181	100	21,83	0,30	935	0,0181	100	20,53	0,34	829	0,0181	100
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	28,37	0,22	550	0,0604	100	24,47	0,23	407	0,0505	100	22,07	0,25	481	0,0467	100
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	27,96	0,14	816	0,0656	100	22,86	0,19	549	0,0552	100	17,49	0,26	438	0,0457	100
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	17,10	0,23	576	0,0598	100	16,94	0,25	470	0,0519	100	15,77	0,26	309	0,0439	100
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	27,88	0,22	604	0,0695	100	20,01	0,23	536	0,0630	100	17,07	0,24	457	0,0565	100
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	22,96	0,22	274	0,0550	100	18,96	0,23	407	0,0500	100	17,08	0,24	405	0,0450	100
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	21,20	0,27	696	0,0450	100	20,83	0,27	615	0,0450	100	17,47	0,27	544	0,0450	100
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	17,95	0,22	361	0,0476	100	18,68	0,24	365	0,0330	100	10,38	0,27	132	0,0183	100
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	32,31	0,16	893	0,0705	100	28,28	0,19	780	0,0699	100	25,57	0,21	790	0,0679	100
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	23,67	0,22	1307	0,0650	100	20,12	0,23	411	0,0650	100	18,14	0,25	528	0,0650	100
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	16,15	0,23	320	0,0230	100	15,09	0,24	402	0,0380	100	14,72	0,27	305	0,0365	100
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	33,78	0,20	690	0,0826	100	29,50	0,23	774	0,0662	100	26,16	0,25	776	0,0534	100
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	5,88	0,28	341	0,0364	100	5,61	0,25	174	0,0291	100	5,19	0,27	85	0,0217	100
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	23,69	0,22	1064	0,0750	100	21,30	0,23	709	0,0700	100	19,64	0,24	515	0,0650	100
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	19,99	0,22	881	0,0570	100	19,59	0,23	748	0,0497	100	19,34	0,23	528	0,0485	100
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	19,96	0,22	883	0,0565	100	19,03	0,23	500	0,0490	100	18,68	0,23	489	0,0478	100
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	18,02	0,28	759	0,0539	100	16,05	0,26	639	0,0498	100	14,93	0,29	429	0,0302	100
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	33,69	0,26	836	0,0659	100	20,92	0,28	509	0,0599	100	18,81	0,28	414	0,0386	100
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	23,56	0,26	878	0,0600	100	21,80	0,26	665	0,0550	100	20,11	0,26	494	0,0500	100
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	17,24	0,26	430	0,0270	100	16,47	0,27	459	0,0219	100	14,29	0,28	467	0,0246	100
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	35,51	0,24	935	0,1155	100	30,17	0,25	847	0,0668	100	25,85	0,25	828	0,0411	100
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	23,33	0,24	1040	0,0550	100	23,57	0,35	795	0,0550	100	22,62	0,25	583	0,0550	100
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	16,59	0,26	549	0,0400	100	16,39	0,26	481	0,0350	100	14,39	0,27	251	0,0300	100
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	23,15	0,26	872	0,0523	100	21,75	0,26	654	0,0568	100	19,72	0,26	468	0,0612	100
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	10,78	0,28	313	0,0277	100	9,65	0,28	210	0,0265	100	8,38	0,29	126	0,0252	100
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	19,24	0,22	661	0,0638	100	19,52	0,36	575	0,0625	100	19,54	0,25	406	0,0613	100

En la **Tabla IV.2.2.** se presentan los valores de los parámetros reológicos característicos para la materia prima del caolín Treviscoe, y para tres concentraciones de la mezcla de desfloculantes, 0.25 o/oo, 0.50 o/oo y 0.75 o/oo.

Los valores de los parámetros reológicos disminuyen ligeramente al aumentar la concentración de la mezcla de desfloculantes. Por el contrario, si a la suspensión cerámica se le adiciona silicato sódico los valores de los parámetros no mejoran, sino que se observa un aumento respecto a los valores obtenidos con suspensiones desfloculadas con polímero puro.

En suspensiones desfloculadas con polímero puro, los mínimos valores del índice  $k$ , se obtienen para polímeros con combinaciones de un grupo funcional constituido por acrilato, AA, con un contenido en peso alrededor del 90%, y otro grupo funcional de gran volumen, como la amidapropanosulfonato, AMPS, con un contenido en peso alrededor del 10%, como es el caso del N-2000 (Noramer-2000) y el AD-064. El polímero N-2200 (Noramer-2200) también proporciona buenos resultados. Estos polímeros tienen la característica común de estar constituidos por un grupo funcional con una cierta carga eléctrica específica, AA, y otro grupo funcional de gran volumen, como el AMPS, para los polímeros AD-064 y N-2000, o el etilacrilato, EA, para el polímero N-2200. Este último no es tan efectivo como el AD-064 o el N-2000, debido a que el etilacrilato tiene un volumen inferior al del AMPS, y, además su carga eléctrica específica es menor, por lo que se puede considerar que la estabilización de suspensiones cerámicas desfloculadas con el N-2200 puede ser debida principalmente a efectos meramente estéricos; mientras que la estabilización de suspensiones desfloculadas con el polímero AD-064 o con el polímero N-2000 puede ser debida a dos efectos: a efectos eléctricos, ya que el AMPS tiene una cierta carga eléctrica específica, y, a efectos estéricos, ya que el AMPS es un grupo de gran volumen.

Polímeros constituidos por combinaciones de acrilato, AA y anhídrido maleico, MALAC, éste último con un contenido en peso superior al 80% en peso, proporcionan valores máximos del parámetro  $k$ . También se observa que polímeros puros constituidos por acrilato pero con un grupo terminal fosfónico proporciona valores elevados de  $k$ , por ejemplo el AD-048.

**Tabla IV.2.3.** Valores de los parámetros característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para la arcilla HYMOD para distintas concentraciones y distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

NOMECLATURA	C o/oo= 0,25					C o/oo= 0,50					C o/oo= 0,75				
	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	63,22	0,15	3015	0,0103	500	60,09	0,15	3012	0,0075	500	58,98	0,16	2929	0,0054	500
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	79,28	0,14	4024	0,0101	500	76,78	0,14	3957	0,0080	500	73,55	0,15	3850	0,0061	500
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	72,95	0,14	3628	0,0094	500	69,69	0,15	3542	0,0085	500	65,37	0,15	3386	0,0077	500
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	64,53	0,15	3221	0,0070	500	62,79	0,15	3220	0,0057	500	60,69	0,22	3184	0,0055	500
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	67,32	0,16	3636	0,0101	500	67,15	0,17	3504	0,0075	500	66,17	0,18	3382	0,0055	500
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	63,29	0,14	3176	0,0058	500	62,38	0,14	3148	0,0051	500	59,47	0,15	3110	0,0045	500
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	79,29	0,07	4054	0,0094	500	65,94	0,11	3396	0,0076	500	58,30	0,14	2827	0,0067	500
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	64,28	0,14	3513	0,0057	500	63,62	0,14	3497	0,0049	500	64,03	0,15	3452	0,0043	500
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	65,62	0,15	3279	0,0126	500	61,06	0,15	3060	0,0085	500	57,43	0,16	2906	0,0063	500
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	61,76	0,11	3009	0,0083	500	58,85	0,12	2722	0,0075	500	60,05	0,13	2923	0,0069	500
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	64,44	0,17	3331	0,0070	500	58,37	0,18	3073	0,0057	500	52,81	0,18	2847	0,0040	500
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	60,80	0,13	3433	0,0109	500	59,67	0,14	3294	0,0078	500	57,38	0,14	3170	0,0065	500
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	91,42	0,10	3285	0,0092	500	74,04	0,14	3094	0,0096	500	68,08	0,15	2561	0,0067	500
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	72,71	0,12	3682	0,0088	500	68,22	0,15	3373	0,0070	500	64,40	0,16	3118	0,0066	500
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	56,04	0,15	2675	0,0062	500	52,16	0,18	2651	0,0052	500	48,09	0,19	2599	0,0041	500
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	79,57	0,11	4138	0,0126	500	64,41	0,12	3918	0,0085	500	62,49	0,12	2992	0,0079	500
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	47,20	0,14	2543	0,0056	500	47,70	0,16	2375	0,0050	500	46,39	0,19	2232	0,0040	500
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	65,21	0,15	3102	0,0084	500	59,96	0,15	2978	0,0065	500	55,83	0,15	2872	0,0058	500
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	62,12	0,14	3809	0,0085	500	58,44	0,15	3641	0,0080	500	49,91	0,16	3468	0,0080	500
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	72,15	0,14	3644	0,0081	500	68,79	0,14	3561	0,0080	500	64,98	0,15	3443	0,0069	500
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	71,64	0,15	3710	0,0083	500	67,73	0,15	3571	0,0080	500	63,40	0,15	3400	0,0074	500
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	50,01	0,13	3266	0,0070	500	52,52	0,16	3114	0,0060	500	53,12	0,18	2979	0,0051	500
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	84,79	0,15	4529	0,0117	500	74,35	0,16	3939	0,0095	500	65,50	0,16	3458	0,0078	500
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	43,47	0,14	3757	0,0093	500	39,82	0,15	3068	0,0090	500	37,25	0,15	2512	0,0087	500
HMN94-(50/0/50/0)/a/65	64,53	0,14	3064	0,0080	500	62,79	0,14	2793	0,0070	500	60,69	0,15	1774	0,0058	500
HMA48-(50/0/50/0)/a/65	58,15	0,14	3387	0,0067	500	52,22	0,15	3072	0,0051	500	43,78	0,15	2832	0,0045	500
HMN92-(50/0/50/0)/a/65	55,22	0,15	2438	0,0067	500	49,70	0,16	2437	0,0050	500	50,06	0,16	2440	0,0046	500
HMA83-(50/0/50/0)/a/65	64,67	0,14	3460	0,0062	500	63,46	0,14	3341	0,0050	500	61,03	0,15	3131	0,0046	500
HMA87-(50/0/50/0)/a/65	63,15	0,16	3072	0,0102	500	61,15	0,16	2982	0,0080	500	59,27	0,16	2890	0,0053	500
HMA77-(50/0/50/0)/a/65	55,70	0,16	2478	0,0061	500	56,08	0,16	2698	0,0058	500	58,17	0,17	2884	0,0042	500
HMN22-(50/0/50/0)/a/65	49,49	0,11	3055	0,0075	500	44,18	0,18	2058	0,0049	500	31,95	0,24	1272	0,0023	500
HMA98-(50/0/50/0)/a/65	56,03	0,15	2829	0,0113	500	53,67	0,15	2688	0,0085	500	50,23	0,16	2389	0,0069	500
HMA99-(50/0/50/0)/a/65	65,03	0,13	3270	0,0082	500	63,17	0,16	3102	0,0070	500	64,03	0,16	3069	0,0063	500
HMN20-(50/0/50/0)/a/65	51,27	0,15	2498	0,0058	500	48,40	0,17	2254	0,0050	500	42,49	0,18	2047	0,0034	500
HMA50-(50/0/50/0)/a/65	58,96	0,12	3201	0,0117	500	54,37	0,14	2701	0,0080	500	53,85	0,15	2647	0,0076	500
HMA64-(50/0/50/0)/a/65	43,81	0,16	2186	0,0051	500	43,70	0,17	2186	0,0041	500	42,01	0,18	2164	0,0034	500
HMA97-(50/0/50/0)/a/65	55,97	0,15	2759	0,0079	500	56,69	0,16	2770	0,0055	500	56,55	0,16	2771	0,0042	500
HMA65-(50/0/50/0)/a/65	56,88	0,16	4524	0,0075	500	54,92	0,16	3666	0,0065	500	53,19	0,16	2998	0,0057	500
HMA01-(50/0/50/0)/a/65	44,40	0,16	4138	0,0077	500	45,18	0,16	3337	0,0065	500	45,71	0,16	2712	0,0063	500
HMN92-(25/0/75/0)/a/65	48,00	0,16	2364	0,0063	500	44,17	0,17	1937	0,0060	500	35,67	0,18	1558	0,0035	500
HMA87-(25/0/75/0)/a/65	48,20	0,17	2221	0,0068	500	47,13	0,17	2155	0,0065	500	46,32	0,18	2112	0,0043	500
HMA77-(25/0/75/0)/a/65	53,02	0,15	2376	0,0054	500	52,61	0,16	2697	0,0035	500	45,41	0,17	2444	0,0031	500
HMN22-(25/0/75/0)/a/65	27,39	0,19	600	0,0060	500	20,29	0,26	544	0,0047	500	15,03	0,31	488	0,0020	500
HMA98-(25/0/75/0)/a/65	54,90	0,13	2668	0,0089	500	52,97	0,13	2519	0,0075	500	51,11	0,13	2138	0,0064	500
HMA99-(25/0/75/0)/a/65	61,62	0,15	3136	0,0080	500	57,15	0,13	2864	0,0070	500	50,82	0,13	2540	0,0057	500
HMN20-(25/0/75/0)/a/65	16,19	0,24	1762	0,0055	500	26,76	0,29	1573	0,0040	500	15,40	0,35	1397	0,0028	500
HMA50-(25/0/75/0)/a/65	52,38	0,15	2733	0,0082	500	53,36	0,15	2686	0,0075	500	44,67	0,21	1576	0,0064	500
HMA64-(25/0/75/0)/a/65	24,89	0,17	633	0,0012	500	18,10	0,20	647	0,0009	500	13,24	0,26	636	0,0006	500
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	49,68	0,15	2931	0,0055	500	52,54	0,15	2807	0,0029	500	54,48	0,15	2709	0,0017	500

Si se observa la **Tabla IV.2.3.**, los valores que se presentan de los parámetros reológicos característicos son más elevados que los correspondientes a los obtenidos para suspensiones a base de caolín Treviscoe. Tal como se ha dicho anteriormente (apartado III.1.2.), el efecto de la composición química y mineralógica de la materia prima es determinante en el estudio de la desfloculación de suspensiones cerámicas concentradas.

Los valores obtenidos de los parámetros  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_o$ , siguen la misma tendencia que los determinados en la **Tabla IV.2.2.** Polímeros que proporcionan una óptima desfloculación, son aquellos que:

- el parámetro  $k$  es mínimo,
- el parámetro  $n$  es máximo,
- el parámetro  $tt$  es mínimo,
- y, el parámetro  $\eta_o$  es mínimo.

Tal es el caso del AD-054 y el N-2000 (Noramer-2000), constituidos por acrilato, AA, con un contenido en peso alrededor del 80-90%, y un grupo voluminoso como es la amidapropanosulfonato, AMPS, con un contenido en peso entre el 20%-10%. Mientras que polímeros que proporcionan valores de  $k$  elevados, de  $n$  mínimos, y, de  $tt$  y  $\eta_o$  máximos, son polímeros que no favorecen la desfloculación de la suspensión, que como en el caso del caolín Treviscoe, están constituidos por combinaciones de acrilato, AA, y, anhídrido maleico, MALAC, por ejemplo el AD-098. Otro polímero clasificado como mal desfloculante es el AD-050 debido a su elevado peso molecular, 9800 g/mol. Se observa que dentro de los polímeros calificados como malos desfloculantes se puede incluir el A-01 (A-41601), constituido por AA con un PM de 1200 g/mol, en general se observa que polímeros con estas características no proporcionan valores desfavorables de los parámetros reológicos, una posible razón puede ser el bajo peso molecular del mismo.

En general, la adición de **SS1** a las suspensiones cerámicas disminuye ligeramente los valores de los parámetros.

IV. Parámetros reológicos característicos e índice reológico I.

**Tabla IV.2.4.** Valores de los parámetros característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para la dolomita DRB para distintas concentraciones y distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

NOMENCLATURA	C o/oo= 0,25					C o/oo= 0,50					C o/oo= 0,75				
	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G
DRN92-(100/0/0/0)/b/48	6,82	0,58	48	0,0020	500	6,37	0,58	45	0,0010	500	4,06	0,63	23	0,0009	500
DRA07-(100/0/0/0)/b/48	6,33	0,56	49	0,0010	500	4,57	0,59	30	0,0010	500	4,08	0,64	22	0,0010	500
DRA87-(100/0/0/0)/b/48	4,48	0,62	24	0,0010	500	4,76	0,63	21	0,0010	500	3,72	0,63	7	0,0010	500
DRA77-(100/0/0/0)/b/48	4,83	0,62	37	0,0009	500	4,45	0,63	27	0,0009	500	4,44	0,64	24	0,0009	500
DRN22-(100/0/0/0)/b/48	4,22	0,65	40	0,0009	500	4,15	0,66	32	0,0009	500	3,78	0,67	27	0,0009	500
DRA98-(100/0/0/0)/b/48	6,10	0,51	46	0,1600	500	5,94	0,55	40	0,1300	500	4,35	0,59	30	0,1100	500
DRA99-(100/0/0/0)/b/48	6,10	0,51	42	0,1500	500	5,61	0,55	38	0,1200	500	4,37	0,58	28	0,1100	500
DRN20-(100/0/0/0)/b/48	4,29	0,61	27	0,0010	500	4,15	0,63	26	0,0010	500	3,16	0,65	16	0,0010	500
DRA50-(100/0/0/0)/b/48	5,75	0,54	51	0,0010	500	5,40	0,57	35	0,0010	500	4,72	0,58	26	0,0010	500
DRA64-(100/0/0/0)/b/48	2,23	0,65	21	0,0009	500	1,27	0,67	6	0,0009	500	1,09	0,72	4	0,0009	500
DRA97-(100/0/0/0)/b/48	5,27	0,51	52	0,0010	500	4,84	0,55	34	0,0010	500	4,03	0,57	25	0,0010	500
DRA49-(100/0/0/0)/b/48	6,06	0,56	52	0,0010	500	5,43	0,57	41	0,0009	500	4,58	0,59	31	0,0009	500
DRA65-(100/0/0/0)/b/48	9,54	0,44	126	0,2000	500	8,99	0,52	99	0,1500	500	8,80	0,48	96	0,1000	500
DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	7,47	0,54	63	0,0010	500	6,62	0,54	56	0,0010	500	4,66	0,54	39	0,0010	500
DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	6,07	0,55	43	0,0010	500	5,61	0,56	41	0,0010	500	5,44	0,58	38	0,0010	500
DRN92-(50/0/50/0)/b/48	5,71	0,61	29	0,0010	500	5,81	0,61	26	0,0010	500	3,29	0,63	17	0,0010	500
DRA07-(50/0/50/0)/b/48	5,66	0,60	41	0,0010	500	4,53	0,61	28	0,0010	500	3,77	0,62	19	0,0010	500
DRA87-(50/0/50/0)/b/48	4,28	0,63	31	0,0009	500	3,47	0,64	25	0,0009	500	3,25	0,65	17	0,0009	500
DRN22-(50/0/50/0)/b/48	4,05	0,66	26	0,0010	500	3,06	0,67	16	0,0010	500	2,23	0,68	10	0,0010	500
DRA98-(50/0/50/0)/b/48	5,29	0,54	41	0,0300	500	4,73	0,59	21	0,0200	500	4,07	0,60	31	0,0100	500
DRN20-(50/0/50/0)/b/48	4,29	0,61	26	0,0010	500	4,04	0,64	24	0,0010	500	2,51	0,70	14	0,0010	500
DRA50-(50/0/50/0)/b/48	4,95	0,57	34	0,0010	500	4,84	0,58	20	0,0010	500	4,55	0,60	17	0,0010	500
DRA64-(50/0/50/0)/b/48	1,81	0,71	4	0,0009	500	1,25	0,71	0	0,0009	500	1,03	0,78	0	0,0009	500
DRA97-(50/0/50/0)/b/48	5,10	0,58	36	0,0010	500	4,50	0,58	21	0,0010	500	3,28	0,59	19	0,0010	500
DRA49-(50/0/50/0)/b/48	6,62	0,56	51	0,0010	500	5,39	0,58	37	0,0010	500	3,41	0,60	20	0,0010	500
DRA65-(50/0/50/0)/b/48	6,76	0,58	60	0,0100	500	5,92	0,60	51	0,0090	500	4,38	0,60	34	0,0080	500
DRN92-(25/0/75/0)/b/48	4,64	0,62	28	0,0010	500	3,55	0,64	19	0,0010	500	3,03	0,65	15	0,0010	500
DRA07-(25/0/75/0)/b/48	5,05	0,61	31	0,0010	500	3,98	0,62	17	0,0010	500	3,52	0,64	8	0,0010	500
DRA87-(25/0/75/0)/b/48	3,52	0,63	22	0,0010	500	3,18	0,65	15	0,0010	500	2,31	0,67	10	0,0010	500
DRN22-(25/0/75/0)/b/48	3,39	0,68	18	0,0010	500	3,00	0,69	15	0,0010	500	1,53	0,73	7	0,0010	500
DRA98-(25/0/75/0)/b/48	5,25	0,56	41	0,0010	500	3,69	0,51	21	0,0010	500	3,23	0,63	18	0,0010	500
DRN20-(25/0/75/0)/b/48	3,54	0,65	17	0,0010	500	3,23	0,67	10	0,0010	500	2,01	0,72	8	0,0010	500
DRA50-(25/0/75/0)/b/48	4,78	0,57	34	0,0010	500	4,27	0,59	20	0,0010	500	3,60	0,60	17	0,0010	500
DRA64-(25/0/75/0)/b/48	1,20	0,76	4	0,0009	500	0,27	1,03	0,20	0,0009	500	0,24	1,05	0,20	0,0010	500
DRA97-(25/0/75/0)/b/48	4,44	0,58	27	0,0010	500	3,74	0,61	20	0,0010	500	2,83	0,64	13	0,0010	500
DRA49-(25/0/75/0)/b/48	5,06	0,62	29	0,0010	500	4,93	0,61	31	0,0010	500	4,94	0,62	29	0,0010	500
DRA65-(25/0/75/0)/b/48	5,18	0,61	31	0,0010	500	4,84	0,62	28	0,0010	500	3,07	0,64	17	0,0010	500

En la **Tabla IV.2.4.** se puede observar que los valores de  $k$  mínimos, de  $n$  máximos,  $\gamma$ , de  $tt$  y  $\eta_o$  mínimos, se obtienen para polímeros cuya cadena está constituida por la combinación del acrilato, AA, y la amidapropanosulfonato, AMPS, en una proporción en peso comprendida entre 80:20 y 90:10, que corresponden a los polímeros AD-064 y al N-2000 (Noramer-2000), con pesos moleculares comprendidos entre 2000-4000 g/mol. También se observa que para polímeros de cadena similar, es decir, polímeros con una constitución química y unos contenidos en peso de los grupos funcionales parecidos, los resultados que se obtienen son muy similares, como es el caso del N-2200 (N-2200), constituido por acrilato, AA, y, etilacrilato, EA, en una proporción en % en peso de 90:10, y con un peso molecular de 2500 g/mol.

Los polímeros que peores valores han proporcionado con la materia prima de la dolomita DRB, han sido para los constituidos por combinaciones de acrilato, AA, y anhídrido maleico, MALAC, como es el caso del AD-098 y el A-65 (A-41605). Aunque para éste último los valores de los parámetros reológicos globales no fueron tan malos (véase la **Tabla III.1.13**). Esto significa que los parámetros reológicos globales, fluidez, tixotropía y viscosidades de equilibrio, son menos precisos que los parámetros reológicos característicos  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_o$ . Por consiguiente, el comportamiento reológico de suspensiones cerámicas concentradas queda perfectamente definido por los parámetros reológicos característicos.

El efecto del metasilicato sódico es idéntico al que se presenta en las anteriores materias primas estudiadas, caolín Treviscoe y arcilla HYMOD. Se observa que el orden de magnitud relativa de los valores de los parámetros es similar para los obtenidos con polímero puro y con mezcla de defloculantes con un contenido en **SS1** del 50% y del 75% en peso. Por consiguiente, la estabilidad de las suspensiones cerámicas concentradas defloculadas con mezclas de defloculantes con un contenido en peso de silicato sódico no implica una disminución en los valores de los parámetros reológicos característicos, por lo que estos silicatos se adicionan por razones económicas, ya que son de precio inferior al de los polímeros.

**Tabla IV.2.5.** Valores de los parámetros característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para el gres porcelánico para distintas concentraciones de la mezcla de desfloculante con diferentes contenidos en % en peso de polímero y silicato sódico, **SS1** y **SS2**, y para los contenidos en agua del 33% y del 34% sobre el peso total.

NOMENCLATURA	C o/oo= 0,30					C o/oo= 0,50				
	k	n	$\eta_0$	tt	G	k	n	$\eta_0$	tt	G
GRN92-(25/0/75/0)/c/33	3,98	0,46	48	0,0006	100	2,84	0,47	33	0,0006	100
GRN22-(25/0/75/0)/c/33	6,42	0,34	135	0,0006	100	4,70	0,36	88	0,0006	100
GRA50-(25/0/75/0)/c/33	19,70	0,20	770	0,0006	100	13,53	0,27	392	0,0006	100
GRA64-(25/0/75/0)/c/33	4,12	0,45	52	0,0006	100	3,81	0,45	48	0,0006	100
GRA07-(25/0/75/0)/c/33	4,42	0,46	53	0,0006	100	3,90	0,84	8	0,0006	100
GRA11-(25/0/75/0)/c/33	3,00	0,50	30	0,0006	100	2,04	0,51	20	0,0006	100
GRA08-(25/0/75/0)/c/33	4,28	0,42	62	0,0006	100	3,68	0,43	50	0,0006	100
GRA95-(25/0/75/0)/c/33	4,42	0,38	75	0,0006	100	3,90	0,46	47	0,0006	100
GRA09-(25/0/75/0)/c/33	5,44	0,39	89	0,0006	100	2,16	0,52	20	0,0006	100
GRA97-(25/0/75/0)/c/33	6,88	0,35	135	0,0006	100	6,21	0,36	118	0,0006	100
GRA10-(25/0/75/0)/c/33	4,51	0,41	70	0,0006	100	3,21	0,43	44	0,0006	100
GRPI-(25/0/0/75)/c/33	3,50	0,42	50	0,0006	100	2,06	0,48	23	0,0006	100
GRN92-(25/0/75*/0)/c/33	1,73	0,55	14	0,0006	100	1,25	0,59	8	0,0006	100
GRN22-(25/0/75*/0)/c/33	4,44	0,33	97	0,0006	100	3,47	0,44	46	0,0006	100
GRA50-(25/0/75*/0)/c/33	9,83	0,27	288	0,0006	100	9,44	0,38	167	0,0006	100
GRA64-(25/0/75*/0)/c/33	4,80	0,40	77	0,0006	100	3,44	0,40	54	0,0006	100
GRA07-(25/0/75*/0)/c/33	2,04	0,52	19	0,0006	100	1,57	0,53	14	0,0006	100
GRA11-(25/0/75*/0)/c/33	1,38	0,59	9	0,0006	100	1,28	0,60	8	0,0006	100
GRA08-(25/0/75*/0)/c/33	2,63	0,47	31	0,0006	100	1,41	0,55	11	0,0006	100
GRA95-(25/0/75*/0)/c/33	2,26	0,44	29	0,0006	100	1,86	0,54	16	0,0006	100
GRA09-(25/0/75*/0)/c/33	3,17	0,46	38	0,0006	100	2,14	0,49	23	0,0006	100
GRA97-(25/0/75*/0)/c/33	4,32	0,42	63	0,0006	100	3,22	0,44	42	0,0006	100
GRA10-(25/0/75*/0)/c/33	1,75	0,54	15	0,0006	100	1,30	0,55	10	0,0006	100
GRN92-(25/0/75/0)/c/34	1,82	0,55	0,15	0,0006	100	1,27	0,64	7	0,0006	100
GRN22-(25/0/75/0)/c/34	1,62	0,55	0,15	0,0006	100	1,41	0,60	10	0,0006	100
GRA50-(25/0/75/0)/c/34	8,03	0,31	0,32	0,0006	100	9,18	0,36	178	0,0006	100
GRA64-(25/0/75/0)/c/34	0,91	0,66	0,15	0,0006	100	0,57	0,70	2	0,0006	100
GRA07-(25/0/75/0)/c/34	1,76	0,51	0,15	0,0006	100	1,47	0,56	11	0,0006	100
GRA11-(25/0/75/0)/c/34	1,55	0,56	0,15	0,0006	100	0,75	0,64	4	0,0006	100
GRA08-(25/0/75/0)/c/34	2,54	0,48	0,14	0,0006	100	1,14	0,57	8	0,0006	100
GRA95-(25/0/75/0)/c/34	1,85	0,51	0,18	0,0006	100	1,76	0,53	15	0,0006	100
GRA09-(25/0/75/0)/c/34	1,54	0,56	0,15	0,0006	100	1,03	0,60	6	0,0006	100
GRA97-(25/0/75/0)/c/34	6,88	0,35	0,17	0,0006	100	1,84	0,52	17	0,0006	100
GRA10-(25/0/75/0)/c/34	1,47	0,58	0,15	0,0006	100	0,88	0,61	5	0,0006	100
GRPI-(25/0/0/75)/c/34	1,81	0,52	11	0,0006	100	1,35	0,55	11	0,0006	100
GRN92-(25/0/75*/0)/c/34	1,03	0,58	7	0,0006	100	0,44	0,73	2	0,0006	100
GRN22-(25/0/75*/0)/c/34	1,00	0,58	7	0,0006	100	0,53	0,64	3	0,0006	100
GRA50-(25/0/75*/0)/c/34	6,38	0,35	128	0,0006	100	2,79	0,45	35	0,0006	100
GRA64-(25/0/75*/0)/c/34	0,74	0,66	4	0,0006	100	0,55	0,65	3	0,0006	100
GRA07-(25/0/75*/0)/c/34	0,81	0,63	4	0,0006	100	0,51	0,68	2	0,0006	100
GRA11-(25/0/75*/0)/c/34	0,65	0,69	3	0,0006	100	0,47	0,70	2	0,0006	100
GRA08-(25/0/75*/0)/c/34	0,58	0,69	2	0,0006	100	0,49	0,69	2	0,0006	100
GRA95-(25/0/75*/0)/c/34	0,92	0,64	5	0,0006	100	0,47	0,68	2	0,0006	100
GRA09-(25/0/75*/0)/c/34	0,87	0,62	5	0,0006	100	0,34	0,75	1	0,0006	100
GRA97-(25/0/75*/0)/c/34	1,10	0,59	7	0,0006	100	0,97	0,60	6	0,0006	100
GRA10-(25/0/75*/0)/c/34	0,72	0,65	4	0,0006	100	0,52	0,70	2	0,0006	100

En la **Tabla IV.2.5.** se presentan los valores de los parámetros reológicos ***k***, ***n***, ***tt*** y  **$\eta_o$**  para suspensiones cerámicas a base de gres porcelánico como materia prima y desfloculadas por mezclas de desfloculantes constituidas por un 25 % en peso de polímero y un 75% de silicato sódico, el ***SS1*** y el ***SS2***. Los polímeros estudiados son de cadena y peso molecular muy similares. A excepción del AD-050 que tiene un PM de 9800 g/mol, que como es de esperar los valores obtenidos del parámetro reológico característico ***k*** son elevados, los obtenidos para el parámetro reológico ***n*** son bajos, y, los obtenidos para los parámetros reológicos característicos ***tt*** y  **$\eta_o$**  son elevados.

En general se observa que independientemente del contenido de agua de la suspensión, de la concentración de la mezcla de desfloculantes, y del silicato utilizado, se obtienen valores de ***k*** mínimos, de ***n*** máximos, y, de ***tt*** y  **$\eta_o$**  mínimos para los polímeros AD-110 y AD-111. Si la humedad de la suspensión es del 34%, el polímero AD-064 también proporciona buenos valores.

Resulta difícil encontrar grandes diferencias en el comportamiento reológico de las suspensiones desfloculadas por este tipo de polímeros, ya que como se ha dicho anteriormente, todos son muy similares. Son polímeros constituidos por una combinación de acrilato, AA, de elevada proporción en peso en la cadena, entre el 50% y el 70%, un grupo funcional anhídrido maleico, MALAC o MA, o un similar como el CDC, ciclohexenodicarbonílico, con un contenido en peso entre el 10% y el 40%, y por último una amidapropanosulfonato o un grupo de elevado efecto estérico, en una proporción entre el 10-30% en peso.

Tal como es de esperar un aumento en la concentración de la mezcla de desfloculantes implica una disminución en los valores de los parámetros reológicos característicos. Por otro lado un contenido en agua del 33% o del 34% sobre el peso total, no confiere grandes diferencias entre los valores obtenidos. Por último las mezclas a base de ***SS1*** si que presentan valores de los parámetros superiores a los obtenidos con el ***SS2***. Por consiguiente cuanto mayor sea la relación  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , mejor es la desfloculación de la suspensión cerámica.

**Tabla IV.2.6.** Valores de los parámetros característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $tt$  y  $G$  para el gres porcelánico para una concentración del 0,03 o/oo de la mezcla de desfloculantes con un contenido de aditivo del 25% en peso y del 75% en peso de *SSI*, y para los contenidos en agua del 33% y del 34% sobre el peso total.

NOMECLATURA	C o/oo= 0,30				G
	k	n	$\eta_0$	tt	
GRP-A-(25/0/75/0)/d/33	12,71	0,20	538	0,0006	100
GRP-A-(17/8/75/0)/d/33	4,85	0,30	124	0,0006	100
GRP-A-(9/16/75/0)/d/33	2,98	0,36	57	0,0006	100
GRP-A-(0/25/75/0)/d/33	2,80	0,38	48	0,0006	100
GRTRI-(25/0/75/0)/d/33	18,25	0,18	623	0,0006	100
GRTRI-(17/8/75/0)/d/33	6,74	0,28	130	0,0006	100
GRTRI-(9/16/75/0)/d/33	5,19	0,28	100	0,0006	100
GRTRI-(0/25/75/0)/d/33	4,39	0,30	74	0,0006	100
GRA23-(25/0/75/0)/d/33	14,44	0,11	2655	0,0006	100
GRA23-(17/8/75/0)/d/33	17,05	0,02	4348	0,0006	100
GRA23-(9/16/75/0)/d/33	2,18	0,50	99	0,0006	100
GRA23-(0/25/75/0)/d/33	0,53	0,75	10	0,0006	100
GRBNA-(25/0/75/0)/d/33	5,82	0,38	259	0,0006	100
GRBNA-(17/8/75/0)/d/33	4,07	0,42	156	0,0006	100
GRBNA-(9/16/75/0)/d/33	2,69	0,51	76	0,0006	100
GRBNA-(0/25/75/0)/d/33	1,29	0,76	0	0,0006	100
GRBCA-(25/0/75/0)/d/33	15,05	0,27	607	0,0006	100
GRBCA-(17/8/75/0)/d/33	3,35	0,42	70	0,0006	100
GRBCA-(9/16/75/0)/d/33	4,07	0,39	97	0,0006	100
GRBCA-(0/25/75/0)/d/33	2,50	0,55	31	0,0006	100
GRL00-(25/0/75/0)/d/33	29,73	0,06	2712	0,0006	100
GRL00-(17/8/75/0)/d/33	12,38	0,12	865	0,0006	100
GRL00-(9/16/75/0)/d/33	6,36	0,32	163	0,0006	100
GRL00-(0/25/75/0)/d/33	2,63	0,41	44	0,0006	100
GRA35-(25/0/75/0)/d/33	6,43	0,26	401	0,0006	100
GRA35-(17/8/75/0)/d/33	3,14	0,38	119	0,0006	100
GRA35-(9/16/75/0)/d/33	1,64	0,49	41	0,0006	100
GRA35-(0/25/75/0)/d/33	1,16	0,58	20	0,0006	100
GRA36-(25/0/75/0)/d/33	6,12	0,21	627	0,0006	100
GRA36-(17/8/75/0)/d/33	2,38	0,36	137	0,0006	100
GRA36-(9/16/75/0)/d/33	1,43	0,46	56	0,0006	100
GRA36-(0/25/75/0)/d/33	0,71	0,63	14	0,0006	100
GRA37-(25/0/75/0)/d/33	61,68	0,03	6796	0,0006	100
GRA37-(17/8/75/0)/d/33	37,77	0,05	3675	0,0006	100
GRA37-(9/16/75/0)/d/33	15,44	0,17	848	0,0006	100
GRA37-(0/25/75/0)/d/33	2,53	0,41	43	0,0006	100
GRA39-(25/0/75/0)/d/33	5,69	0,16	1018	0,0006	100
GRA39-(17/8/75/0)/d/33	2,04	0,34	187	0,0006	100
GRA39-(9/16/75/0)/d/33	0,97	0,47	53	0,0006	100
GRA39-(0/25/75/0)/d/33	0,35	0,65	9	0,0006	100
GRORO-(25/0/75/0)/d/33	3,32	0,38	162	0,0006	100
GRORO-(17/8/75/0)/d/33	1,81	0,48	58	0,0006	100
GRORO-(9/16/75/0)/d/33	0,85	0,62	15	0,0006	100
GRORO-(0/25/75/0)/d/33	2,40	0,39	111	0,0006	100
GRN19-(25/0/75/0)/d/33	0,62	0,50	67	0,0006	100
GRN19-(17/8/75/0)/d/33	0,50	0,54	46	0,0006	100
GRN19-(9/16/75/0)/d/33	0,25	0,71	13	0,0006	100
GRN19-(0/25/75/0)/d/33	0,12	0,86	4	0,0006	100
GRN07-(25/0/75/0)/d/33	1,37	0,40	44	0,0006	100
GRN07-(17/8/75/0)/d/33	1,34	0,41	41	0,0006	100
GRN07-(9/16/75/0)/d/33	1,26	0,43	36	0,0006	100
GRN07-(0/25/75/0)/d/33	0,95	0,46	23	0,0006	100
GRN01-(25/0/75/0)/d/33	0,44	0,58	35	0,0006	100
GRN01-(17/8/75/0)/d/33	0,39	0,60	30	0,0006	100
GRN01-(9/16/75/0)/d/33	0,39	0,60	30	0,0006	100
GRN01-(0/25/75/0)/d/33	0,12	0,86	4	0,0006	100
GRN18-(25/0/75/0)/d/33	2,14	0,35	116	0,0006	100
GRN18-(17/8/75/0)/d/33	1,39	0,44	53	0,0006	100
GRN18-(9/16/75/0)/d/33	0,68	0,55	16	0,0006	100
GRN18-(0/25/75/0)/d/33	0,69	0,54	17	0,0006	100

En la **Tabla IV.2.6.** se muestran los valores de los parámetros reológicos característicos para suspensiones cerámicas del gres porcelánico, desfloculadas con mezclas de desfloculantes compuestas por diferentes contenidos en % en peso de distintos aditivos.

En general, la adición de grandes cantidades de estos aditivos no disminuyen los valores de los parámetros, sino todo lo contrario, para mezclas de desfloculantes con un contenido en peso entre en 25% y el 17% de aditivo, un 75% en peso de **SS1**, y el resto del contenido de acrilato, se obtienen los valores más altos.

Se observa que aditivos constituidos por naftalenosulfonatos sódicos, por ejemplo el BNa, proporcionan buenos resultados, pero si el nafatalenosulfonato es cálcico, por ejemplo el BCa, los valores de los parámetros aumentan considerablemente. Esto es de suponer, porque los cationes divalentes son cationes floculantes debido a la elevada fuerza iónica que confieren al medio de la suspensión.

Otro polímero que parece ser un buen desfloculante es el AD-139, constituido por una combinación de acrilato y una grupo funcional de gran volumen, un polieletilenglicol.

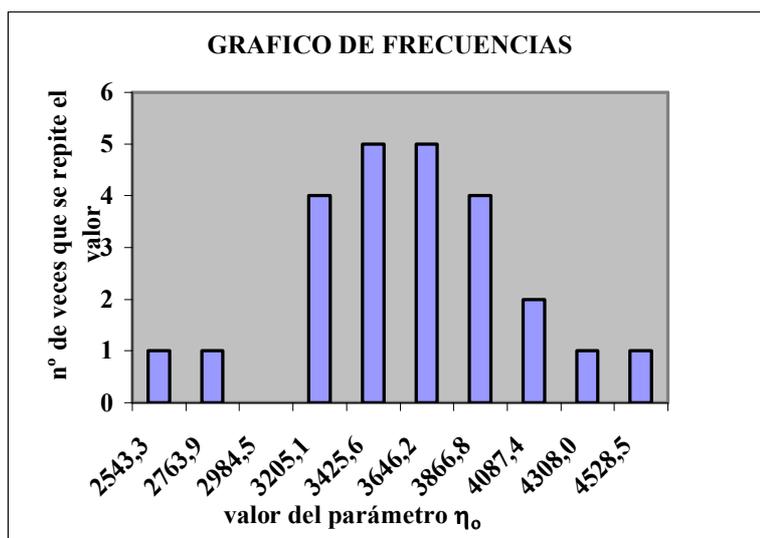
En el caso del naftalenosulfonato sódico, se han estudiado diferentes pesos moleculares y diferentes proporciones en peso de materia activa. Los valores mínimos de los parámetros reológicos característicos se obtienen para los nafatalenosulfonatos de menor peso molecular, 6000 g/mol, y con la menor proporción de materia activa, un 45% en peso respecto a 55% en peso de sulfonato, que corresponde al aditivo NH4501.

## IV.2.2. Determinación de los parámetros reológicos relativos de $k$ , $n$ , $\eta_0$ , $tt$ y $G$ .

Con el objeto de comparar la actuación de los diferentes polímeros sobre los parámetros reológicos, se ha pensado en establecer una escala relativa.

El procedimiento para obtener estos parámetros relativos es el siguiente:

1. Para cada parámetro reológico se busca su distribución dentro del conjunto de todas las suspensiones de un mismo material con todos los polímeros ensayados. Esta distribución se ajusta a una distribución de Gauss para así determinar un valor medio del parámetro y una desviación estándar. En la **Figura IV.2.3.** se presenta una distribución típica para el parámetro  $\eta_0$ .



**Figura IV.2.3.** Distribución del parámetro  $\eta_0$  para la arcilla HYMOD y para distintos polímeros puros con una concentración de desfloculante del 0,75o/oo.

2. Se determinan el valor medio, **parámetro<sub>m</sub>**, y la desviación estándar, **s**, de la distribución de Gauss que mejor se ajusta a la distribución real del parámetro.
3. Se establecen los parámetros reológicos relativos utilizando el siguiente procedimiento:

- A todos los valores del parámetro comprendidos en el intervalo  $\text{parámetro}_m \pm s$ , se les asigna el valor 0 como parámetro reológico relativo, es decir, corresponde a suspensiones que no tienen valores del parámetro reológico ni significativamente altos ni significativamente bajos.
- A todos los valores del parámetro comprendidos en el intervalo  $\text{parámetro}_m + s \div \text{parámetro}_m + 1,5 \cdot s$  se les asigna el valor + 0,5 como parámetro reológico relativo y a los comprendidos en el intervalo  $\text{parámetro}_m - s \div \text{parámetro}_m - 1,5 \cdot s$  se les asigna el valor - 0,5. En este caso se trata de suspensiones que tienen valores del parámetro en cuestión comparativamente altos o bajos, respectivamente, con relación al valor medio.
- A todos los valores del parámetro comprendidos en el intervalo  $\text{parámetro}_m + 1,5 \cdot s \div \text{parámetro}_m + 2 \cdot s$  se les asigna el valor + 1 como parámetro reológico relativo y a los comprendidos en el intervalo  $\text{parámetro}_m - 1,5 \cdot s \div \text{parámetro}_m - 2 \cdot s$  se les asigna el valor - 1. En este caso se trata de suspensiones que tienen valores del parámetro en cuestión manifiestamente altos o bajos, respectivamente, con relación al valor medio.

Una forma rápida de poder comparar los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $tt$ ,  $G$  y  $\eta_o$  de cada polímero es por una visualización en colores. Una celda de fondo blanco (valor relativo del parámetro=0) corresponde a los valores comprendidos entre  $\text{parámetro}_m \pm s$ , un fondo color verde claro (valor relativo del parámetro=-0,5) a valores comprendidos entre  $\text{parámetro}_m - s \div \text{parámetro}_m - 1,5 \cdot s$ . Un fondo color rosado o rojo claro (valor relativo del parámetro=+0,5) corresponde a los valores comprendidos entre  $\text{parámetro}_m + s \div \text{parámetro}_m + 1,5 \cdot s$ . Un fondo color verde intenso (valor relativo del parámetro=-1) corresponde a valores comprendidos entre  $\text{parámetro}_m - 1,5 \cdot s \div \text{parámetro}_m - 2 \cdot s$ , y un fondo color rojo intenso (valor relativo del parámetro=+1) a los comprendidos entre  $\text{parámetro}_m + 1,5 \cdot s \div \text{parámetro}_m + 2 \cdot s$  (véase la **Tabla IV.2.7.**).

En el **Apéndice III**, se muestran los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $tt$ ,  $G$  y  $\eta_o$  para las distintas materias primas y para los distintos polímeros con diferente contenido en peso en la mezcla de desfloculantes y con distintas concentraciones de desfloculante.

**Tabla IV.2.7.** Tabla de los valores relativos de  $\eta_o$  y detalle de la visualización por colores del poder desfloculante de los polímeros para la arcilla HYMOD, para distintos polímeros puros y para una concentración de 0,75 o/oo de desfloculante. La primera columna hace referencia a: (i) el tipo de materia prima, (ii) el tipo de polímero, (iii) el contenido del mismo en la mezcla de desfloculante, (iv) la concentración de desfloculante, y, (v) el contenido en agua de la suspensión cerámica (véase el apartado III.1.1.2.). La segunda columna corresponde al valor de  $\eta_o$  determinado a partir del simulador reológico, y la tercera columna al parámetro relativo.

NOMECLATURA	$\eta_o$ exp.(Pa.s)	$\eta_o$ rel.(Pa.s)
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	3012	0,0
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	3957	1,0
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	3542	0,5
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	3220	0,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	3504	0,5
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	3148	0,0
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	3396	0,0
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	3497	0,5
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	3060	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	2722	0,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	3073	0,0
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	3294	0,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	3094	-1,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	3373	0,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	2651	-1,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	3918	0,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	2375	-1,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	2978	0,0
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	3641	0,5
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	3561	0,5
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	3571	0,5
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	3114	0,0
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	3939	0,5
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	3068	-1,0

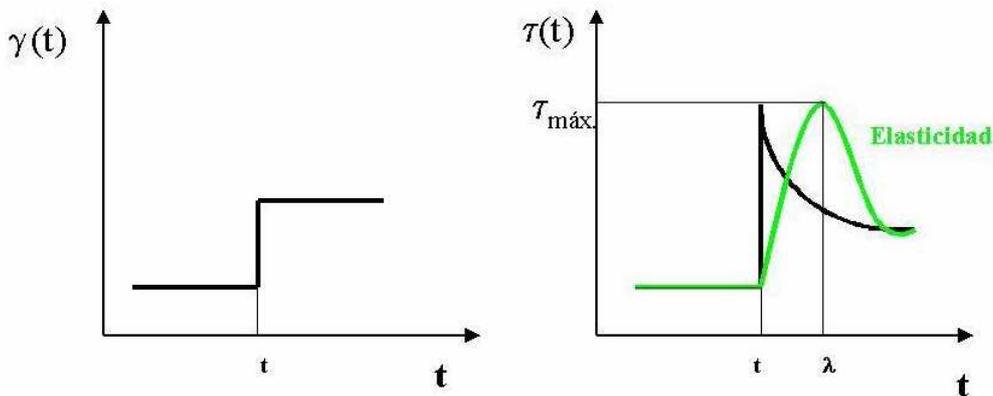
En la tabla se puede observar que valores del parámetro característico de viscosidad inicial a gradiente cero elevados ( $\eta_o > 3900$  Pa.s), corresponde a un valor relativo de  $\eta_o$  de +1, y a una celda con fondo de color rojo. Mientras que el fondo color verde significa valores de  $\eta_o$  bajos ( $\eta_o < 3100$  Pa.s), y corresponde a un valor relativo de  $\eta_o$  de -1. Un valor relativo de  $\eta_o$  de +0,5 corresponde a valores comprendidos de  $\eta_o$  entre 3900-3400 Pa.s, y a un fondo de color rojo claro. Celdas con fondo de color verde claro identifican valores de  $\eta_o$  comprendidos entre 3200-3100 Pa.s y a un valor relativo de  $\eta_o$  de -0,5. Valores de  $\eta_o$  entre 3400-3200 Pa.s, corresponde a un valor del parámetro relativo de  $\eta_o$  igual a 0 y la celda correspondiente no tienen ningún color.

### IV.3. Ecuaciones básicas para determinar un índice reológico $I$ característico de las suspensiones.

Tal como se ha dicho anteriormente, el comportamiento reológico de cualquier suspensión cerámica queda perfectamente definido con los parámetros reológicos característicos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$ ,  $\lambda$  y  $G$ . Éstos pueden ser determinados a partir de las contribuciones y del contenido en peso de cada grupo funcional que constituyen el polímero desfloculante, así como de su peso molecular. Para ello es necesario determinar un índice reológico,  $I$ , asociado a cada parámetro característico y a cada polímero.

#### IV.3.1. Determinación del índice reológico $I$ a partir de un programa informático.

Las suspensiones cerámicas estudiadas no presentan un comportamiento elástico, es decir, no se observa un cambio rápido y brusco en el esfuerzo de cizalla al variar el gradiente de velocidad para un determinado tiempo  $t$ . El esfuerzo cortante máximo se alcanza en ese tiempo  $t$  concreto, por lo que el tiempo de relajación es cero o muy próximo a cero (véase la **Figura IV.3.1**). Por consiguiente, los valores obtenidos del módulo elástico,  $G$ , son muy elevados, o lo que es lo mismo, los tiempos de relajación son muy pequeños.



**Figura IV.3.1.** En la primera figura se representa una variación rápida y brusca del gradiente de velocidad,  $\dot{\gamma}$ , con el tiempo, para un ensayo de “mantenimiento”. En la segunda figura se representa el esfuerzo cortante,  $\tau$ , en función de  $t$  para el mismo tipo de ensayo; la curva de color verde describe el comportamiento elástico de una suspensiones cerámica, mientras que la curva de color negro describe el comportamiento de una suspensión cerámica sin elasticidad.

Si las suspensiones cerámicas concentradas estudiadas no presentan un comportamiento elástico, no será necesario determinar un índice reológico  $I$

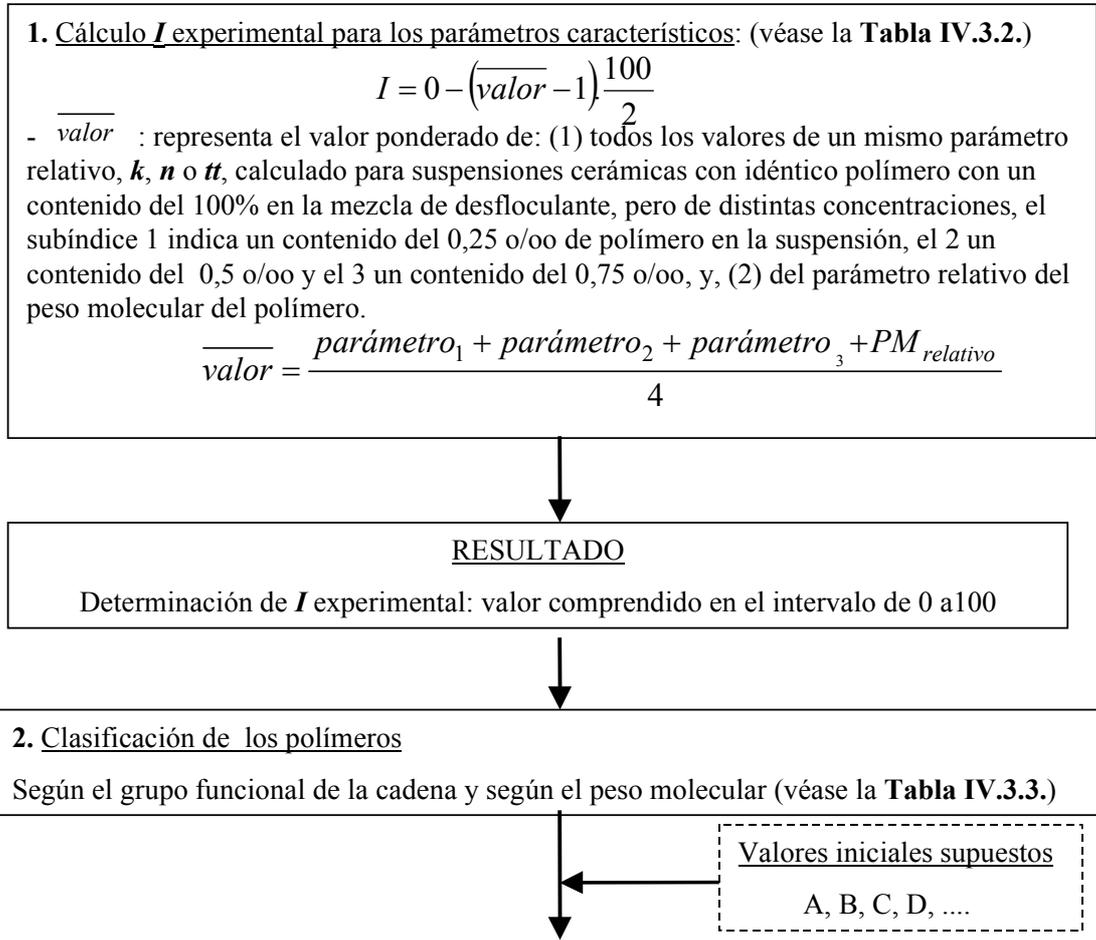
asociado a este parámetro reológico, puesto que no es un parámetro característico del comportamiento reológico de la suspensión cerámica. Por otro lado tampoco se han estimado los índices **I** asociados a los parámetros de  $\eta_0$  y  $\tau_0$ , ya que estos parámetros son parámetros característicos del equilibrio al igual que lo son **k** y **n**, pero estos últimos mucho más precisos.

En el **Apéndice IV** se presenta las correlaciones existentes entre los cinco parámetros reológicos característicos, para las distintas materias primas, para distintos contenidos en % en peso de polímero en la mezcla de desfloculantes y para diferentes concentraciones.

a) DESCRIPCION DEL PROGRAMA INFORMATICO PARA LA DETERMINACION DEL INDICE REOLOGICO **I**.

En la **Tabla IV.3.1.** se describe el esquema seguido para determinar el índice reológico **I** a partir de los parámetros relativos **k**, **n** y **tt**.

**Tabla IV.3.1.** Esquema del procedimiento seguido para la determinación del índice reológico **I** para los parámetros relativos **k**, **n** y **tt**.



3. Cálculo de *I* teórico para los parámetros característicos: (véase la **Tabla IV.3.4.**)

$$I_{teórico} = [(A.x_2 + B.x_3 + C.x_4 + D.x_5 + \dots) + 62.5]f$$

-  $x_2, x_3, x_4, x_5, \dots$ , son el contenido en % del grupo funcional en la cadena del polímero.

- A, B, C, D, ..., es la contribución de cada monómero del polímero al índice, *I*.

A= la contribución del monómero anhídrido maleico (MALAC)

B= la contribución del monómero acrilamidapropanosulfonato sódico (AMPS)

C= la contribución del monómero metacrilato sódico (MAA)

- *f*: es el factor que introduce la contribución del peso molecular del polímero (PM), en g/mol, al índice, *I*. Se ha comprobado que una relación lineal es adecuada:

$$f = a + b.(PM)$$

**RESULTADO**

Determinación de *I* teórico

4. Determinación de la contribución del monómero al índice, *I*: ajuste de los parámetros

A, B, C, D ... mediante minimización del error entre el índice teórico calculado i el experimental.

(i) Se define una función error, E, como: 
$$E = \frac{I_{experimental} - I_{teórica}}{I_{experimental}}$$

(ii) Se plantea el siguiente “solver”  $\Rightarrow$  minimizar la función E (error) ajustando los parámetros A, B, C, D,.. con la restricción de que cuando se determine el *I* teórico del polímero que contiene como monómero el acrilato sódico puro de PM = 1500 g/mol, éste ha de tomar el valor 62,5; con lo que se cumplirá que:

$$a + b \cdot 1500 = 1$$

**RESULTADO**

Cálculo de las contribuciones de los distintos grupos funcionales de los polímeros, A, B, C, D, ..., a los parámetros reológicos característicos *k*, *n* y *tt*.

Cálculo de las constantes a y b de la función *f* de la contribución del peso molecular de los polímeros a los parámetros reológicos característicos *k*, *n* y *tt*

El modelo propuesto determina el índice reológico *I* propio para cada parámetro característico y para cada polímero. La cadena de estos polímeros debe estar constituida por acrilato sódico como grupo funcional. De ahí, que en la determinación del *I* teórico se restrinja su cálculo a la condición de que la

función  $a+b.PM$  sea 1 cuando se trate de acrilato sódico con PM de 1500 g/mol, y por consiguiente, que el valor del  $I$  teórico asociado a un polímero puro constituido por acrilato sea 62,5.

En las **Tablas IV.3.5, IV.3.6., IV.3.7., IV.3.8. y IV.3.9** se muestran los valores estimados de los índices reológicos  $I$  de los parámetros relativos de  $k$ ,  $n$  y  $tt$ , para los distintos polímeros puros y para las materias primas del caolín Treviscoe, la arcilla HYMOD, la dolomita DRB y el gres porcelánico.

En general los polímeros que proporcionan valores óptimos de los parámetros reológicos característicos de una suspensión cerámica concentrada son los que:

- a. Tienen un valor de índice  $I$  elevado para el parámetro característico  $k$ , es decir, los valores del índice de consistencia son bajos.
- b. Un valor de  $I$  alto para el parámetro  $n$ , es decir, los valores del índice de comportamiento son elevados.
- a. Un valor mínimo del índice  $I$  para el tiempo de tixotropía  $tt$ , es decir, los valores del tiempo de tixotropía son bajos.

En las **Tabla IV.3.10. y IV.3.11.** se presentan las contribuciones de cada grupo funcional del polímero para cada uno de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$  y  $tt$ , y los valores de las constantes  $a$  y  $b$  de la función  $f$  del peso molecular. La primera tabla corresponde a los valores estimados para las materias primas de caolín Treviscoe, arcilla HYMOD y dolomita DRB, y la segunda tabla para el gres porcelánico.

En el **Apéndice V** se muestra gráficamente la comparación entre los índices reológicos  $I$  calculados experimentales y los correspondientes  $I$  teóricos, para cada parámetro característico y para cada materia prima.

La determinación del índice reológico  $I$  nos va a permitir evaluar los parámetros reológicos característicos propios de una suspensión cerámica, por lo que dicha función  $I$  debe ser una función vinculada a parámetros puramente reológicos. Por consiguiente, es necesario corregir la expresión que evalúa el índice  $I$  experimental, ya que ésta es función del peso molecular, parámetro no reológico. El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se plantean las ecuaciones de los índices  $I$  experimental y  $I$  teórico:

$$I_{\text{experimental}} = 0 - (\overline{\text{valor}} - 1) \cdot \frac{100}{2} \quad (\text{IV.3-1})$$

donde  $\overline{\text{valor}}$  se determina como:

$$\overline{\text{valor}} = \left[ \frac{\text{parámetro}_1 + \text{parámetro}_2 + \text{parámetro}_3}{4} + \frac{PM_{\text{relativo}}}{4} \right] \quad (\text{IV.3-2})$$

Mientras que la ecuación del índice  $I$  teórico es:

$$I_{\text{teórico}} = [(A.x_2 + B.x_3 + C.x_4 + \dots + 62,5).f] \quad (\text{IV.3-3})$$

donde A, B, C, ... son las contribuciones de cada grupo funcional al índice  $I$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$ , ... es el contenido en % en peso del grupo funcional a la cadena polimérica,  $y$ ,  $f$  es el factor que introduce la contribución del peso molecular al índice  $I$ .

2. Se igualan las dos ecuaciones:

$$-\left[ \frac{\text{parámetro}_1 + \text{parámetro}_2 + \text{parámetro}_3}{4} + \frac{PM_{\text{relativo}}}{4} - 1 \right] \cdot \frac{100}{2} = [(A.x_2 + B.x_3 + C.x_4 + \dots + 62,5)](a + b.PM) \quad (\text{IV.3-4})$$

donde  $PM_{\text{relativo}}$ , tiene los siguientes valores relativos según el rango del peso molecular de:

Rango del PM (g/mol)	$PM_{\text{relativo}}$
$PM \leq 2000$	-1
$2000 < PM \leq 3000$	-0,5
$3000 < PM < 4000$	0
$4000 \leq PM < 5000$	+0.5
$PM \geq 5000$	+1

3. Reorganizando se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left[ \frac{\text{parámetro}_1 + \text{parámetro}_2 + \text{parámetro}_3}{3} \right] = \frac{4}{3} \left[ -\frac{PM_{\text{relativo}}}{4} + 1 - \frac{2}{100} (A.x_2 + B.x_3 + C.x_4 + \dots + 62,5)(a + b.PM) \right] \quad (\text{IV.3-5})$$

De forma que una vez determinados los valores de las contribuciones de los grupos funcionales, A, B, C, ..., y determinados los valores de a y b de la

función  $f$  del peso molecular, para cualquier polímero y para cualquier materia prima; éstos se introducen en la ecuación IV.3-5, y como resultado se obtiene el valor relativo ponderado del parámetro reológico característico, es decir,  $\overline{\text{parámetro}}$ .

**Tabla IV.3.2.** Tabla de los valores determinados del índice  $I$  experimental para el parámetro relativo  $k$ , para la arcilla HYMOD y para los distintos polímeros puros.

CADENA	PM(g/mol)	% polímero			PM <sub>relativo</sub>	I <sub>experimental</sub>
		C o/oo=	0,25	0,50		
AA(20)/MALAC(80)	960	0,5	0,5	0,0	-1	50,0
AA	1200	1,0	1,0	0,5	-1	31,3
AA(9)/MALAC(91)	1300	1,0	1,0	1,0	-1	25,0
AA	1500	0,0	0,0	0,0	-1	62,5
AA	2000	0,0	0,0	0,0	-1	62,5
AA(77)/AMPS(23)	2000	-1,0	-1,0	-1,0	-1	100,0
AA(90)/EA(10)	2500	0,0	0,0	-0,5	-1	68,8
AA/MALAC	3000	0,0	1,0	0,5	0	31,3
AA/MALAC(N)	3000	0,0	0,5	0,0	0	43,8
AA/MALAC(B)	3000	-1,0	-1,0	-0,5	0	81,3
AA(50)/MALAC(35)/Allyalcohol(15)	3140	0,0	0,0	0,0	0	50,0
AA	3500	1,0	1,0	1,0	0	12,5
AA	3500	0,0	0,5	0,0	0	43,8
AA(50)/MAA(50)	3500	0,0	0,0	0,0	0	50,0
AA	3600	0,5	1,0	0,5	0	25,0
AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	0,0	0,0	0,0	0	50,0
AA(90)/AMPS(10)	4000	-1,0	-1,0	-1,0	0	87,5
MAA	4000	0,0	0,0	-1,0	0	62,5
AA	4500	0,0	0,0	0,0	0	50,0
MA/DIB	4570	-0,5	0,0	0,0	0,5	50,0
AA(80)/HPA(20)	5000	0,0	0,0	0,0	1	37,5
AA	5210	1,0	0,0	0,0	1	25,0
AA(90)/AMPS(10)	9800	1,0	0,0	0,0	1	25,0
AA/O	12000	-1,0	-1,0	-1,0	1	75,0

En esta tabla las dos primeras columnas hacen referencia al grupo funcional que constituye la cadena del polímero así como a su peso molecular, las tres siguientes columnas muestran los valores relativos del parámetro  $k$  para las tres concentraciones estudiadas, 0.25 o/oo, 0.50 o/oo y 0.75 o/oo, y, la cuarta columna los valores relativos del peso molecular referido a cada polímero. La última columna hace referencia al valor del índice reológico  $I$  experimental.

Valores del índice  $I$  experimental bajos, por debajo de 25, corresponden a valores relativos del parámetro  $k=+1$ , con fondo de color rojo. Las celdas con

fondo de color verde corresponden a valores relativos del parámetro  $k=-1$ , y a índices  $I$  experimentales elevados, por encima de 75. Los polímeros que proporcionan valores óptimos del parámetro reológico relativo  $k$ , es decir, índice  $I$  experimental=100 y un valor del parámetro relativo de  $k=-1$ , son polímeros con un índice de consistencia bajo, que corresponden a polímeros constituidos por acrilato con un contenido en la cadena del 77% en peso, y por amidapropanosulfonato, AMPS, con un contenido del 23% en peso.

**Tabla IV.3.3.** Detalle de la ordenación de los polímeros según el grupo funcional de la cadena y según su peso molecular en g/mol, para el índice reológico  $I$  experimental del parámetro característico  $k$  para la arcilla HYMOD.

CADENA	PM (g/mol)	$I_{\text{experimental}}$
AA	3600	62,50
AA	3500	12,50
AA	1500	25,00
AA	2000	62,50
AA	4500	50,00
AA	3500	43,75
AA	5210	25,00
AA	1200	31,25
AA/MALAC	3000	31,25
AA/MALAC(N)	3000	43,75
AA/MALAC(B)	3000	81,25
AA(9)/MALAC(91)	1300	25,00
AA(20)/MALAC(80)	960	50,00
AA(90)/AMPS(10)	9800	25,00
AA(90)/AMPS(10)	4000	87,50
AA(77)/AMPS(23)	2000	100,00
MAA	4000	62,50
AA(50)/MAA(50)	3500	50,00
AA(90)/EA(10)	2500	68,75
AA/O	12000	75,00
MA/DIB	4570	50,00
AA(80)/HPA(20)	5000	37,50
AA(50)/MALAC(35)/Allyalcohol(15)	3140	50,00
AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	50,00

IV. Parámetros reológicos característicos e índice reológico I.

Tabla IV.3.4. Detalle de la hoja de cálculo utilizada para evaluar el índice *I* teórico del parámetro relativo *k* para la arcilla HYMOD y para los distintos polímeros puros.

				a		b												
				1,1976833	-8E-05													
				0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	AA	62,50	3600	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27,3	0,563			
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	AA	12,50	3500	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27,5	1,204			
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	AA	25,00	5210	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23,6	0,055			
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	AA	62,50	1500	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32,1	0,486			
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	AA	50,00	2000	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,0	0,380			
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	AA	43,75	4900	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,3	0,444			
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	AA	25,00	3500	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27,5	0,102			
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	AA	31,25	1200	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32,8	0,051			
				0,30	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	31,25	3000	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	25,08	0,198			
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC(N)	43,75	3000	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	25,08	0,427			
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC(B)	81,25	3000	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	25,08	0,691			
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	AA(9)/MALAC(91)	25,00	1300	9	91	0	0	0	0	0	0	0	0	25,12	0,005			
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	AA(20)/MALAC(80)	50,00	960	20	80	0	0	0	0	0	0	0	0	26,65	0,467			
				0,30	0,22	3,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	AA(77)/AMPS(23)	100,00	2000	77	0	23	0	0	0	0	0	0	0	95,97	0,040			
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	25,00	9800	90	0	10	0	0	0	0	0	0	0	24,99	0,000			
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	87,50	4000	90	0	10	0	0	0	0	0	0	0	50,46	0,423			
				0,30	0,22	3,01	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	MAA	62,50	4000	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	62,5	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MAA(50)	50,00	3500	50	0	0	50	0	0	0	0	0	0	50,00	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/EA(10)	68,75	2500	90	0	0	0	10	0	0	0	0	0	68,75	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	AA(80)/HPA(20)	37,50	5000	80	0	0	0	0	0	20	0	0	0	37,50	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	3,07				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	AA(68)/MAA(28)/BA(4)	50,00	3730	68	0	0	28	0	0	0	0	0	4	50,00	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	0,00	0,69	0,00	0,00	1,82	3,07				
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MALAC(35)/Alyalcohol(15)	50,00	3140	50	35	0	0	0	0	0	0	15	0	50,00	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	1,20	0,69	0,00	1,82	3,07					
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	AA/O	75,00	12000	50	0	0	0	50	0	0	0	0	0	75,00	0,000			
				0,30	0,22	3,01	0,63	4,20	1,20	0,69	0,78	1,82	3,07					
NOMECLATURA	CADENA	I	PM	AA	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Aily	BA	FORMULA	Error relatiu			
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	MALAC/DIB	50,00	4970	0	50	0	0	0	0	0	50	0	0	50,00	0,000			

En la **Tabla IV.3.4.** se muestra en detalle un ejemplo de la hoja de cálculo utilizada para evaluar el índice reológico  $I$  teórico del parámetro relativo  $k$ , y las contribuciones de cada monómero al poder desfloculante del polímero puro sobre la arcilla HYMOD.

En la primera columna se presentan los grupos funcionales del polímero.

La segunda columna corresponde al valor del índice reológico  $I$  experimental.

La siguiente columna es el peso molecular del polímero en g/mol.

En las diez columnas siguientes se presentan el tipo de grupo funcional estudiado, por ejemplo la primera columna corresponde al acrilato sódico, AA, la segunda al metacrilato sódico, MAA, la tercera al ácido maleico, MALAC, etc. (véase las **Tablas II.2.1, II.2.2.** y **II.2.3.** del apartado II.2. para identificar cada grupo funcional).

Debajo de cada grupo funcional se ha indicado la proporción de cada uno en la cadena del polímero correspondiente,  $x_2, x_3, x_4, x_5, \dots$

En las dos últimas columnas se presenta la fórmula para evaluar el  $I$  teórico, y, el error relativo entre el valor del índice reológico  $I$  experimental y el valor del índice reológico  $I$  teórico.

Los coeficientes de contribución de cada grupo funcional al poder desfloculante, A, B, C, D, ... se presentan en la fila situada sobre los diferentes grupos funcionales (en negrita). En la primera fila se presenta el coeficiente a y b de la función lineal que relaciona el PM en g/mol con el parámetro reológico característico.

Cada bloque corresponde a polímeros con idéntico grupo funcional, así en el primer bloque están los polímeros que contienen acrilato sódico puro (AA), en el segundo los copolímeros formados por el acrilato sódico (AA) y anhídrido maleico (MALAC), el siguiente corresponde a la combinación de acrilato sódico (AA) y amidapropanosulfonato (AMPS),...

**Tabla IV.3.5.** Valores del índice reológico *I* para los parámetros característicos de *k*, *n* y *tt* para el caolín Treviscoe y para los distintos polímeros puros.

NOMENCLATURA	CADENA	PM(g/mol)	k(Pa.s <sup>-n</sup> )		n(-)		tt(s)	
			l exp.	l teo.	l exp.	l teo.	l exp.	l teo.
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	AA	3600	62,50	34,49	56,25	29,38	50,00	48,61
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	AA	3500	12,50	34,81	56,25	40,18	37,50	49,30
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	AA	5210	25,00	29,43	50,00	46,53	56,25	37,55
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	AA	1500	62,50	41,10	37,50	46,14	81,25	63,04
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	AA	2000	50,00	39,53	62,50	42,15	61,25	59,61
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	AA	4900	31,25	30,41	42,50	49,00	62,50	39,68
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	AA	3500	37,50	34,81	45,00	40,18	37,50	49,30
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	AA	1200	31,25	42,04	50,00	48,54	68,75	65,10
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	37,50	39,60	50,00	46,38	50,00	51,84
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	43,75	39,60	43,75	46,38	43,75	51,84
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	68,75	39,60	25,00	46,38	50,00	51,84
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	AA(9)/MALAC(91)	1300	50,00	48,45	41,25	58,78	62,50	62,43
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	AA(20)/MALAC(80)	960	43,75	48,86	45,00	59,30	62,50	64,95
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	AA(77)/AMPS(23)	2000	87,50	75,41	25,00	25,00	81,25	47,56
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	9800	25,00	28,00	75,00	78,02	6,25	6,52
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	4000	100,00	75,90	27,50	26,24	100,00	61,81
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	MAA	4000	87,50	40,72	43,75	19,39	31,25	19,05
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MAA(50)	3500	43,75	38,73	50,00	26,26	75,01	34,89
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/EA(10)	2500	62,50	60,32	25,00	16,15	87,50	65,33
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	AA(80)/HPA(20)	5000	75,00	28,70	47,50	43,11	12,50	12,96
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	43,75	43,34	62,50	23,99	31,25	15,86
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MALAC(35)/Allylcohol(15)	3140	37,50	45,70	75,00	40,98	25,00	38,71
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	AA/O	12000	50,00	15,40	47,50	-23,92	56,25	-1,51
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	MALAC/DIB	4970	50,00	33,58	50,00	49,51	25,00	16,28

En la **Tabla IV.3.5.** se muestran los valores del índice reológico  $I$  experimental y teórico, para los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$  y  $tt$ . El fondo de color rojo indica valores del índice  $I$  desfavorables, y por el contrario, celdas con fondo verde son valores favorables del índice  $I$ . Lo que significa que, los valores del parámetro reológico característico  $k$  han de ser mínimos, es decir, valores máximos de  $I$ , los valores del parámetro  $n$  han de ser máximos, o lo que es lo mismo,  $I$  mínimos, y los valores del parámetro  $tt$  han de ser mínimos, es decir,  $I$  máximos.

En el caso de suspensiones cerámicas a base de caolín Treviscoe, los valores máximos de  $I$  asociados al parámetro reológico característico  $k$  se obtienen para los polímeros AD-064 y N-2000 (Noramer-2000). Los valores mínimos de  $I$  asociados al parámetro  $n$ , se obtienen para los mismos polímeros, y los valores máximos del índice  $I$  asociado a  $tt$  se obtienen para los mismos polímeros. Por lo que polímeros constituidos por acrilato, AA, y, amidapropanosulfonato, AMPS, con una proporción en % en peso alrededor de 90:10, y que además, tienen un peso molecular entre 2000 g/mol y 4000 g/mol; son los que proporcionan los mejores valores del índice  $I$ , y por consiguiente los mejores valores de los parámetros a los que va asociado.

Por otro lado los peores valores, celdas con fondo de color rojo, se obtienen para el AD-050, con un peso molecular de 9800 g/mol. También se puede observar que en general, combinaciones en la cadena polimérica de acrilato y anhídrido maleico no van a proporcionar buenos resultados del índice  $I$ .

Se observa que existe una buena correlación entre los valores de los índices  $I$  determinados experimentalmente y los determinados teóricamente. Por lo que es de suponer que el modelo propuesto calcula de forma aceptable los índices  $I$ , y por consiguiente, la contribución de cada grupo funcional y la del peso molecular asociados a un parámetro reológico característico.

**Tabla IV.3.6.** Valores del índice reológico *I* para los parámetros característicos de *k*, *n* y *tt* para la arcilla HYMOD y para los distintos polímeros puros.

NOMENCLATURA	CADENA	PM(g/mol)	k(Pa.s <sup>-n</sup> )		n(-)		tt(s)	
			I exp.	I teo.	I exp.	I teo.	I exp.	I teo.
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	AA	3600	62,50	27,32	56,25	41,98	62,50	45,18
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	AA	3500	12,50	27,54	56,25	48,15	50,00	44,89
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	AA	5210	25,00	32,14	50,00	41,05	43,75	39,49
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	AA	1500	62,50	30,99	37,50	47,46	75,00	66,93
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	AA	2000	50,00	25,25	62,50	41,74	67,50	65,70
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	AA	4900	43,75	27,54	12,50	28,62	50,00	52,34
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	AA	3500	25,00	23,62	75,00	43,28	37,50	37,10
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	AA	1200	31,25	32,83	43,75	42,58	37,50	38,01
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	31,25	25,08	50,00	41,82	50,00	35,50
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	43,75	25,08	43,75	41,11	43,75	47,13
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	41,25	25,08	25,00	41,11	62,50	48,95
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	AA(9)/MALAC(91)	1300	25,00	25,12	81,25	81,73	56,25	57,41
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	AA(20)/MALAC(80)	960	50,00	26,65	75,00	64,35	62,50	59,46
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	AA(77)/AMPS(23)	2000	87,50	90,46	25,00	25,43	87,50	81,17
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	9800	25,00	24,99	75,00	-14,53	6,25	6,00
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	4000	100,00	95,97	37,50	37,36	100,00	93,29
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	MAA	4000	62,50	55,53	50,00	24,86	37,50	41,17
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MAA(50)	3500	50,00	42,74	50,00	27,99	87,50	44,10
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/EA(10)	2500	68,75	69,05	50,00	52,13	93,75	50,15
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	AA(80)/HPA(20)	5000	75,00	10,12	37,50	28,35	12,50	38,14
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	50,00	42,22	62,50	32,44	37,50	37,78
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MALAC(35)/Allylcohol(15)	3140	37,50	40,55	75,00	-33,79	25,00	-7,30
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	AA/O	12000	50,00	71,62	37,50	55,52	50,00	58,60
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	MALAC/DIB	4970	50,00	45,46	50,00	51,81	37,50	42,86

Si comparamos los valores de los índices  $I$  experimentales y teóricos obtenidos para la arcilla HYMOD (véase la **Tabla IV.3.6**) se observa que existe una cierta correlación entre ellos.

Tal como ocurre con el caolín Treviscoe, los mejores resultados se obtienen para polímeros constituidos por AA y AMPS, el caso del AD-064 y N-2000 (Noramer-2000) (celdas con fondo de color verde) y los peores corresponden al AD-050 (celdas con fondo de color rojo).

Por otro lado si se analizan los valores obtenidos de los índices  $I$  asociados al parámetro reológico característico  $k$  se observa que para todos los polímeros constituidos por acrilato puro, y los constituidos por combinaciones AA y MALAC, celdas con fondo de color rojo, se obtiene valores del índice  $I$  mínimos, o lo que es lo mismo valores del parámetro  $k$  máximos. Si se observa los correspondientes valores pero para el parámetro  $n$ , la tendencia de valores del índice  $I$  máximos, o lo que es lo mismo valores del parámetro  $n$  mínimos, no es tan marcada, y lo mismo ocurre si se analizan los valores obtenidos para los índices  $I$  asociados al parámetro reológico característico  $tt$ .

IV. Parámetros reológicos característicos e índice reológico I.

Tabla IV.3.7. Valores del índice reológico *I* para los parámetros característicos de *k*, *n* y *tt* para la dolomita DRB y para los distintos polímeros puros.

NOMENCLATURA	CADENA	PM(g/mol)	k(Pa.s <sup>-n</sup> )		n(-)		tt(s)	
			I exp.	I teo.	I exp.	I teo.	I exp.	I teo.
DRN92-(100/0/0/0)/a/65	AA	2000	37,50	45,61	62,50	28,38	75,00	11,22
DRA07-(100/0/0/0)/a/65	AA	5210	37,50	35,31	31,25	2,75	37,50	17,01
DRA65-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC	3000	12,50	46,49	87,50	83,25	12,50	23,11
DRA65N-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC(N)	3000	25,00	46,49	81,25	81,08	50,00	24,72
DRA65B-(100/0/0/0)/a/65	AA/MALAC(B)	3000	37,50	46,49	50,00	22,17	50,00	29,53
DRA98-(100/0/0/0)/a/65	AA(9)/MALAC(91)	1300	56,25	56,25	75,00	74,82	25,00	30,57
DRA99-(100/0/0/0)/a/65	AA(20)/MALAC(80)	960	62,50	56,49	75,00	72,43	25,00	30,87
DRN20-(100/0/0/0)/a/65	AA(77)/AMPS(23)	2000	87,50	89,47	12,50	28,42	87,50	85,33
DRA50-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	9800	31,25	31,23	62,50	77,23	37,50	23,24
DRA64-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/AMPS(10)	4000	100,00	99,89	31,25	31,21	82,50	88,01
DRA49-(100/0/0/0)/a/65	MAA	4000	50,00	42,71	50,00	23,80	62,50	35,33
DRN22-(100/0/0/0)/a/65	AA(90)/EA(10)	2500	100,00	95,92	25,00	41,83	80,00	47,66
DRA77-(100/0/0/0)/a/65	AA(80)/HPA(20)	5000	37,50	44,12	48,75	11,78	75,00	44,18
DRA97-(100/0/0/0)/a/65	AA(50)/MALAC(35)/Allylcohol(15)	3140	56,25	20,97	75,00	45,52	50,00	58,82
DRA87-(100/0/0/0)/a/65	AA(68)/MAA(28)/BA(4)	3730	75,00	23,89	43,75	33,64	50,00	59,36

En la **Tabla IV.3.7.** se muestran los valores del índice reológico  $I$  experimental y teórico, para los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$  y  $tt$ .

Polímeros calificados como buenos desfloculantes son los que:

- (i) los valores del índice  $I$  asociados al parámetro característico  $k$ , son máximos, es decir, los valores del parámetro reológico característico  $k$  son mínimos,
- (ii) los valores del índice  $I$  asociados al parámetro característico  $n$ , son mínimos, es decir, los valores del parámetro reológico característico  $n$  son máximos,
- (iii) los valores del índice  $I$  asociados al parámetro característico  $tt$ , son mínimos, es decir, los valores del parámetro reológico característico  $tt$  son máximos.

En el caso de suspensiones cerámicas a base de dolomita DRB, los valores máximos de  $I$  asociados al parámetro reológico característico  $k$  se obtienen para los polímeros AD-064, N-2000 (Noramer-2000) y N-2200 (Noramer-2200). Los valores mínimos de  $I$  asociados al parámetro  $n$ , se obtienen para los mismos polímeros, y los valores máximos del índice  $I$  asociado a  $tt$  se obtienen para los mismos polímeros. Por lo que polímeros constituidos por acrilato, AA, y, amidapropanosulfonato, AMPS, con una proporción en % en peso alrededor de 90:10, y los constituidos por AA y EA, etilacrilato, en una proporción similar, y que además, tienen un peso molecular entre 2000 g/mol y 4000 g/mol; son los que proporcionan los mejores valores del índice  $I$ , y por consiguiente los mejores valores de los parámetros a los que va asociado.

Por otro lado los peores valores, celdas con fondo de color rojo, se obtienen para el AD-050, con un peso molecular de 9800 g/mol. También se puede observar que en general, combinaciones en la cadena polimérica de acrilato y anhídrido maleico no van a proporcionar buenos resultados del índice  $I$ .

Se observa que existe una buena correlación entre los valores de los índices  $I$  determinados experimentalmente y los determinados teóricamente. Por lo que es de suponer que el modelo propuesto nos va a calcular de forma aceptable los índices  $I$ , y por consiguiente, la contribución de cada grupo funcional y la del peso molecular asociados a un parámetro reológico característico.

**Tabla IV.3.8.** Valores del índice reológico *I* para los parámetros característicos de *k* y *n* para el gres porcelánico y para un contenido en polímero del 25% en peso y del 75% en peso de *SS1* y *SS2* en la mezcla de desfloculantes.

NOMENCLATURA	CADENA	PM(g/mol)	k(Pa.s <sup>-n</sup> )		n(-)	
			l exp.	l teo.	l exp.	l teo.
GRN92-(25/0/75/0)/c/33	AA	2000	75,00	78,37	77,78	45,13
GRN92-(25/0/75*0)/c/33	AA	2000	75,00	78,37	41,78	45,13
GRN92-(25/0/75/0)/c/34	AA	2000	77,78	78,37	50,00	47,72
GRN92-(25/0/75*0)/c/34	AA	2000	77,78	78,37	77,78	47,72
GRA50-(25/0/75/0)/c/33	AA/AMPS-9800	9800	17,78	12,89	83,33	84,79
GRA74-(25/0/75/0)/c/33	AA/AMPS-4000	4000	50,00	38,76	50,00	57,13
GRA50-(25/0/75*0)/c/33	AA/AMPS-9800	9800	17,78	12,95	83,33	92,18
GRA74-(25/0/75*0)/c/33	AA/AMPS-4000	4000	83,33	88,95	38,93	32,18
GRA50-(25/0/75/0)/c/34	AA/AMPS-9800	9800	17,78	12,89	83,33	92,18
GRA74-(25/0/75/0)/c/34	AA/AMPS-4000	4000	83,33	88,76	35,00	32,18
GRA50-(25/0/75/0)/c/34	AA/AMPS-9800	9800	17,78	12,95	83,93	79,39
GRA74-(25/0/75*0)/c/34	AA/AMPS-4000	4000	50,00	38,95	50,00	53,55
GRA11-(25/0/75/0)/c/33	SSMA-2500	2500	91,78	72,07	50,00	57,88
GRA11-(25/0/75*0)/c/33	SSMA-2500	2500	83,33	72,07	33,33	57,88
GRA11-(25/0/75/0)/c/34	SSMA-2500	2500	83,33	72,07	50,00	57,38
GRA11-(25/0/75*0)/c/34	SSMA-2500	2500	83,33	72,07	58,33	57,38
GRN22-(25/0/75/0)/c/33	AA/EA-2500	2500	50,00	53,86	91,78	74,18
GRN22-(25/0/75*0)/c/33	AA/EA-2500	2500	58,33	53,86	83,33	74,18
GRN22-(25/0/75/0)/c/34	AA/EA-2500	2500	77,78	52,73	77,78	70,84
GRN22-(25/0/75*0)/c/34	AA/EA-2500	2500	58,33	52,73	83,33	70,84
GRA07-(25/0/75/0)/c/33	AA/COPS-3470	3470	50,00	47,99	33,33	59,15
GRA07-(25/0/75*0)/c/33	AA/COPS-3470	3470	50,00	47,99	50,00	59,15
GRA07-(25/0/75/0)/c/34	AA/COPS-3470	3470	58,33	48,73	77,78	58,94
GRA07-(25/0/75*0)/c/34	AA/COPS-3470	3470	50,00	48,73	50,00	58,94
GRPI-(25/0/0/75)/c/33	AA/TPP-2000	2000	71,78	55,74	58,33	51,40
GRPI-(25/0/0/75)/c/34	AA/TPP-2000	2000	77,78	55,74	77,78	51,40
GRA08-(25/0/75/0)/c/33	AA/MALAC/AMPS-3010	3010	50,00	50,00	50,00	58,38
GRA08-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/AMPS-3010	3010	58,33	50,00	50,00	58,38
GRA08-(25/0/75/0)/c/34	AA/MALAC/AMPS-3010	3010	50,00	71,91	77,78	53,30
GRA08-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/AMPS-3010	3010	75,00	71,91	50,00	53,30
GRA95-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/SSS-2920	2920	58,33	72,49	58,33	57,90
GRA95-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/SSS-2920	2920	58,33	72,49	58,33	57,90
GRA95-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/SSS-2920	2920	58,33	55,92	75,00	58,73
GRA95-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/SSS-2920	2920	77,78	55,92	58,33	58,73
GRA09-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/COPS-3770	3770	77,78	51,78	50,00	72,70
GRA09-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/COPS-3770	3770	50,00	51,78	50,00	72,70
GRA09-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/COPS-3770	3770	77,78	59,16	50,00	75,35
GRA09-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/COPS-3770	3770	77,78	59,16	50,00	75,35
GRA97-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/Allyalcohol-3140	3140	17,78	30,30	75,00	72,44
GRA97-(25/0/75*0)/c/33	AA/MALAC/Allyalcohol-3140	3140	41,78	30,30	58,33	72,44
GRA97-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/Allyalcohol-3140	3140	33,33	30,30	75,00	71,73
GRA97-(25/0/75*0)/c/34	AA/MALAC/Allyalcohol-3140	3140	33,33	30,30	83,33	71,73
GRA10-(25/0/75*0)/c/33	AA/CDC/COPS-3740	3740	50,00	73,38	50,00	70,33
GRA10-(25/0/75*0)/c/33	AA/CDC/COPS-3740	3740	58,33	73,38	50,00	70,33
GRA10-(25/0/75*0)/c/34	AA/CDC/COPS-3740	3740	75,00	73,38	50,00	70,33
GRA10-(25/0/75*0)/c/34	AA/CDC/COPS-3740	3740	50,00	73,38	50,00	70,33

(\*) Silicato sódico *SS2*

En la **Tabla IV.3.8.** se presentan los valores de los índice reológicos  $I$  experimentales y teóricos asociados a los parámetros reológicos  $k$  y  $n$ . Para el parámetro  $tt$  no se ha determinado el correspondiente índice ya que el tiempo de tixotropía estimado por el simulador reológico es constante, es decir, las suspensiones cerámicas no presentan un marcado comportamiento tixotrópico.

En las suspensiones cerámicas a base de gres porcelánico como materia prima y desfloculadas por mezclas de desfloculantes constituidas por un 25 % en peso de polímero y un 75% de silicato sódico, el **SS1** y el **SS2**; los polímeros estudiados son de cadena y peso molecular muy similares. A excepción del AD-050 que tiene un PM de 9800 g/mol, y como es de esperar los valores del índice  $I$  asociado a los parámetros reológicos característicos  $k$  son elevados y los asociados al parámetro  $n$  son bajos.

En general se observa que independientemente del contenido en agua de la suspensión, de la concentración de la mezcla de desfloculantes, y del silicato utilizado, se obtiene para los polímeros AD-064 y AD-111, los valores de los índices reológicos  $I$  asociados al parámetro reológico característico  $k$  son máximos, y los asociados al parámetro  $n$  son mínimos. En el caso del AD-064, constituido por acrilato, con un contenido en peso del 90%, y una amidapropanosulfonato, con un contenido en peso del 10%, se observa que para una humedad del 33% los mejores resultados se obtienen para el silicato **SS2**, mientras que si la humedad es del 34% los mejores resultados se obtienen para el **SS1**. El AD-111, constituido por estireno y anhídrido maleico en una proporción en % en peso de 50:50, funciona bien para los dos contenidos en agua y para los dos silicatos, aunque si se observan los valores obtenidos para el índice reológico  $I$  asociado al parámetro  $k$  y  $n$ , los únicos valores favorables son los que se obtienen para el índice  $I$  experimental asociado al parámetro  $k$ .

Resulta difícil encontrar grandes diferencias en el comportamiento reológico de las suspensiones desfloculadas por este tipo de polímeros. Son polímeros constituidos por una combinación de acrilato con mayor proporción en peso en la cadena, entre el 50% y el 70%, un grupo funcional anhídrido maleico, MALAC o MA, o un similar como el CDC, ciclohexenodicarbonílico, con un contenido en peso entre el 10% y el 40%, y por último una amidapropanosulfonato o un grupo de elevado efecto estérico, en una proporción entre el 10-30% en peso.

IV. Parámetros reológicos característicos e índice reológico I.

Tabla IV.3.9. Valores del índice reológico *I* para el gres porcelánico con un contenido del 25% en peso de aditivo y del 75% en peso de SSI en la mezcla de desfloculantes.

NOMENCLATURA	CADENA	k(Pa.s <sup>-n</sup> )		n(-)	
		l exp.	l teo.	l exp.	l teo.
GRP-A-(25/0/50/0)/d/33	( OE ) <sub>26</sub> - ( OP ) <sub>30</sub> - ( OE ) <sub>26</sub> -6500	10,00	10,00	50,00	70,66
GRP-A-(17/8/50/0)/d/33	( OE ) <sub>26</sub> - ( OP ) <sub>30</sub> - ( OE ) <sub>26</sub> -6500	25,00	34,91	50,00	70,66
GRP-A-(9/16/50/0)/d/33	( OE ) <sub>26</sub> - ( OP ) <sub>30</sub> - ( OE ) <sub>26</sub> -6500	50,00	18,48	50,00	70,66
GRP-A-(0/25/50/0)/d/33	( OE ) <sub>26</sub> - ( OP ) <sub>30</sub> - ( OE ) <sub>26</sub> -6500	50,00	51,33	50,00	70,66
GRTRI-(25/0/50/0)/d/33	polyoxipropileno en bloque 25%	50,00	10,00	50,00	75,00
GRTRI-(17/8/50/0)/d/33	polyoxipropileno en bloque 17%	50,00	34,91	50,00	73,61
GRTRI-(9/16/50/0)/d/33	polyoxipropileno en bloque 9%	50,00	18,48	50,00	72,22
GRTRI-(0/25/50/0)/d/33	polyoxipropileno en bloque 0%	50,00	51,33	50,00	70,66
GRA23-(25/0/50/0)/d/33	Polyoxietileno acrilato 25%	50,00	1,00	75,00	69,35
GRA23-(17/8/50/0)/d/33	Polyoxietileno acrilato 17%	50,00	34,91	80,00	69,77
GRA23-(9/16/50/0)/d/33	Polyoxietileno acrilato 9%	50,00	18,48	50,00	70,18
GRA23-(0/25/50/0)/d/33	Polyoxietileno acrilato 0%	50,00	51,33	50,00	70,66
GRBNA-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato 25%	50,00	10,00	50,00	70,66
GRBNA-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato 17%	50,00	34,91	50,00	70,66
GRBNA-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato 9%	50,00	18,48	50,00	70,66
GRBNA-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato 0%	50,00	51,33	50,00	70,66
GRBCA-(25/0/50/0)/d/33	Calcio Naftalenosulfonato 25%	50,00	10,00	50,00	110,08
GRBCA-(17/8/50/0)/d/33	Calcio Naftalenosulfonato 17%	50,00	34,91	50,00	97,46
GRBCA-(9/16/50/0)/d/33	Calcio Naftalenosulfonato 9%	0,00	18,48	50,00	84,85
GRBCA-(0/25/50/0)/d/33	Calcio Naftalenosulfonato 0%	50,00	51,33	50,00	70,66
GRL00-(25/0/50/0)/d/33	Polisacárido 25%	50,00	10,00	80,00	69,35
GRL00-(17/8/50/0)/d/33	Polisacárido 17%	50,00	10,00	75,00	69,77
GRL00-(9/16/50/0)/d/33	Polisacárido 9%	50,00	10,00	50,00	70,18
GRL00-(0/25/50/0)/d/33	Polisacárido 0%	50,00	10,00	50,00	70,66
GRA35-(25/0/50/0)/d/33	(Estireno/maleico (1:1) ) injertado PEG 350 (2/1) 25%	50,00	10,00	50,00	69,35
GRA35-(17/8/50/0)/d/33	(Estireno/maleico (1:1) ) injertado PEG 350 (2/1) 17%	50,00	25,07	50,00	69,77
GRA35-(9/16/50/0)/d/33	(Estireno/maleico (1:1) ) injertado PEG 350 (2/1) 9%	50,00	13,27	50,00	70,18
GRA35-(0/25/50/0)/d/33	(Estireno/maleico (1:1) ) injertado PEG 350 (2/1) 0%	50,00	36,86	50,00	70,66
GRA36-(25/0/50/0)/d/33	(Estireno maleico (1:1) ) injertado PEG 500 (1/1) 25%	50,00	51,33	50,00	50,29
GRA36-(17/8/50/0)/d/33	(Estireno maleico (1:1) ) injertado PEG 500 (1/1) 17%	50,00	34,91	50,00	97,61
GRA36-(9/16/50/0)/d/33	(Estireno maleico (1:1) ) injertado PEG 500 (1/1) 9%	50,00	18,48	50,00	84,92
GRA36-(0/25/50/0)/d/33	(Estireno maleico (1:1) ) injertado PEG 500 (1/1) 0%	25,00	10,00	50,00	70,66
GRA37-(25/0/50/0)/d/33	Acido acrílico injertado PEG 400 (87.5/12.5) 25%	25,00	10,00	75,00	69,35
GRA37-(17/8/50/0)/d/33	Acido acrílico injertado PEG 400 (87.5/12.5) 17%	50,00	40,33	75,00	69,77
GRA37-(9/16/50/0)/d/33	Acido acrílico injertado PEG 400 (87.5/12.5) 9%	50,00	21,35	50,00	50,18
GRA37-(0/25/50/0)/d/33	Acido acrílico injertado PEG 400 (87.5/12.5) 0%	50,00	59,30	50,00	50,66
GRA39-(25/0/50/0)/d/33	(A)l - (B)m - (C)n A=COO- B=(O(CH2CH2O)R)P 25%	50,00	50,00	50,00	50,00
GRA39-(17/8/50/0)/d/33	(A)l - (B)m - (C)n A=COO- B=(O(CH2CH2O)R)P 17%	50,00	50,00	50,00	52,61
GRA39-(9/16/50/0)/d/33	(A)l - (B)m - (C)n A=COO- B=(O(CH2CH2O)R)P 9%	50,00	50,00	50,00	45,22
GRA39-(0/25/50/0)/d/33	(A)l - (B)m - (C)n A=COO- B=(O(CH2CH2O)R)P 0%	50,00	50,00	50,00	50,66
GRORO-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato formaldehido condensado 25%	50,00	10,00	50,00	50,00
GRORO-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato formaldehido condensado 17%	50,00	34,74	50,00	52,61
GRORO-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato formaldehido condensado 9%	50,00	18,39	50,00	45,22
GRORO-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato formaldehido condensado 0%	50,00	51,09	50,00	50,66
GRN19-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (37/63) 25%	50,00	10,00	50,00	70,66
GRN19-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (37/63) 17%	50,00	34,00	50,00	70,66
GRN19-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (37/63) 9%	50,00	18,00	50,00	70,66
GRN19-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (37/63) 0%	50,00	50,00	50,00	50,66
GRN07-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (50/25) 25%	75,00	92,56	25,00	22,61
GRN07-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (50/25) 17%	50,00	62,94	50,00	52,61
GRN07-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (50/25) 9%	50,00	33,32	50,00	45,22
GRN07-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-20000 (50/25) 0%	50,00	51,09	50,00	50,66
GRN01-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (45/55) 25%	75,00	92,56	25,00	22,61
GRN01-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (45/55) 17%	50,00	62,94	50,00	52,61
GRN01-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (45/55) 9%	50,00	33,32	50,00	45,22
GRN01-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (45/55) 0%	50,00	51,09	50,00	50,66
GRN18-(25/0/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (77/23) 25%	50,00	10,00	50,00	50,00
GRN18-(17/8/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (77/23) 17%	50,00	34,00	50,00	52,61
GRN18-(9/16/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (77/23) 9%	50,00	18,00	50,00	45,22
GRN18-(0/25/50/0)/d/33	Sodio Naftalenosulfonato-6000 (77/23) 0%	50,00	51,09	50,00	50,66

En la **Tabla IV.3.9.** se muestran los valores de los índices ***I*** asociados a los parámetros reológicos característicos para suspensiones cerámicas del gres porcelánico, desfloculadas por mezcla de desfloculantes compuestas por diferentes contenidos en % en peso de distintos aditivos.

Se observa que aditivos constituidos por naftalenosulfonatos sódicos, por ejemplo el BNa, proporcionan valores favorables del índice ***I*** para los dos parámetros, pero si el nafatalenosulfonato es cálcico, por ejemplo el BCa, los valores del índice ***I*** asociado al parámetro ***k*** son mínimos y los asociados al parámetro ***n*** son máximos. Esto es de suponer, porque los cationes divalentes son cationes floculantes debido a la elevada fuerza iónica que confieren al medio de la suspensión.

En el caso del naftalenosulfonato sódico, se han estudiado diferentes pesos moleculares y diferentes proporciones en peso de materia activa. Los mejores resultados los proporcionan el nafatalenosulfonato de menor peso molecular, 6000 g/mol, y con la menor proporción de materia activa, un 45% en peso respecto a 55% en peso de sulfonato, que corresponde al NH4501; y el naftalenosulfonato sódico de peso molecular 20000 g/mol pero con un contenido en materia activa del 50% en peso y un contenido en peso de sulfonato del 25%, que corresponde al NH8807.

**Tabla IV.3.10.** Valores de las contribuciones de cada grupo funcional y del peso molecular del polímero a los parámetros  $k$ ,  $n$  y  $tt$ , para el caolín Treviscoe, la arcilla HYMOD y la dolomita DRB. También se presenta la tabla del rango de contenido en % en peso del grupo funcional para los cuales son válidos los valores determinados.

<u>Contribuciones de los grupos funcionales al parámetro relativo <math>k</math></u>										<u><math>f = a + b \cdot PM</math></u>	
	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Ally	BA	a	b
Caolín Treviscoe	0,46	3,02	0,48	2,71	1,11	0,30	0,41	0,94	2,44	1,165	-8,00E-05
Arcilla HYMOD	0,55	3,01	0,63	4,20	1,20	0,69	0,78	1,82	3,07	1,198	-7,73E-05
Dolomita DRB	0,22	2,83	0,50	5,87		0,04		0,94	7,45	1,134	-6,99E-05

<u>Contribuciones de los grupos funcionales al parámetro relativo <math>n</math></u>										<u><math>f = a + b \cdot PM</math></u>	
	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Ally	BA	a	b
Caolín Treviscoe	1,01	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,984	-1,35E-04
Arcilla HYMOD	1,00	0,51	0,50	0,60	0,26	1,79	0,25	-1,5	0,69	1,020	-1,28E-04
Dolomita DRB	1,14	0,69	0,50	-1,81		-0,98		0,8	-0,71	0,890	-1,49E-04

<u>Contribuciones de los grupos funcionales al parámetro relativo <math>tt</math></u>										<u><math>f = a + b \cdot PM</math></u>	
	MALAC	AMPS	MAA	EA	O	HPA	DIB	Ally	BA	a	b
Caolín Treviscoe	0,73	1,03	0,31	1,98	-0,50	-1,76	-0,10	-0,5	-8,73	0,975	-9,13E-05
Arcilla HYMOD	0,74	1,03	0,38	2,71	-0,49	-1,71	0,01	-0,9	-5,84	0,882	-8,17E-05
Dolomita DRB	0,37	2,40	0,63	4,45		1,28		0,42	-2,36	0,643	-1,75E-05

<u>Rango de contenido en % en peso</u>
25<MALAC<90
10<AMPS<30
20<MAA<100
10<EA<20
20<O<50
10<HPA<20
20<DIB<50
10<Ally<20
1<BA<5

**Tabla IV.3.11.** Valores de las contribuciones de cada grupo funcional y del peso molecular del polímero a los parámetros  $k$ ,  $n$  y  $tt$ , para el gres porcelánico. También se presenta la tabla para el rango de contenido en % en peso del grupo funcional para los cuales son válidos los valores determinados.

<u>Contribuciones de los grupos funcionales</u>										<u><math>f = a + b \cdot PM</math></u>	
	AMPS	SSMA	EA	COPS	MALAC	SSS	Ally	CDC	TPP	a	b
$k$	0,65	0,75	0,04	0,21	0,13	0,65	0,50	0,74	0,61	1,389	-1,09E-04
$n$	0,67	0,67	1,32	0,39	0,74	0,82	0,89	0,80	0,63	0,570	-7,10E-05

<u>Rango de contenido en % en peso</u>
10<AMPS<20
SSMA $\geq$ 100
20<MALAC<40
10<EA<20
10<COPS<30
10<SSS<15
10<CDC<15

10 < $\overline{Aly}$ < 20
TPP $\cong$ 75

(véase las **Tablas II.2.1., II.2.2. y II.2.3.** del apartado II.2. para identificar cada referencia con el grupo funcional correspondiente).

Tal como se ha dicho anteriormente, una vez determinadas las contribuciones de cada grupo funcional a un determinado parámetro reológico característico, y, las constantes a y b de la función de contribución del peso molecular al mismo parámetro reológico, se determina el valor relativo ponderado de ese parámetro reológico característico mediante la ecuación IV.3-5.

Por ejemplo, si se quiere evaluar el parámetro reológico característico  $\overline{k}$  de una suspensión constituida por materia prima de caolín Treviscoe, y desfloculada por un polímero formado por acrilato, AA, con un contenido del 90% en peso, y una amidapropanosulfonato con un contenido del 10% en peso, y con un peso molecular de 9800 g/mol, el valor del parámetro  $k$  relativo ponderado se determina como:

$$\overline{k} = \left\{ \frac{4}{3} \left[ -\frac{PM_{relativo}}{4} + 1 - \frac{2}{100} \cdot (A \cdot x_2 + 62,5) \cdot (a + b \cdot PM) \right] \right\}$$

donde PM es de 9800 g/mol, A vale 3.02, y representa la contribución del AMPS,  $x_2$  es 0.1 (contenido del 10% en peso del AMPS), a es de 1.165, b vale  $-8 \cdot 10^{-5}$ , y el valor del  $PM_{relativo}$  es de 1. Substituyendo los valores, se obtiene que  $\overline{k}$ , si la concentración de desfloculante está comprendida entre 0.25 o/oo y 0.75 o/oo, es de 0,4. Si se determina el parámetro relativo ponderado  $k$ , para el mismo rango de concentraciones, a partir del simulador reológico, para el polímero AD-050, que es de similares características al polímero propuesto, se obtiene un valor de 0,3. Por lo que puede se puede considerar que los valores relativos ponderados del parámetro reológico característico determinado a partir del modelo propuesto, se ajustan al obtenido experimentalmente a partir del simulador. Es decir, el polímero AD-050, con un contenido de acrilato del 90% en peso, y un contenido de amidapropanosulfato de un 10% en peso, y con peso molecular 9800 g/mol, según el valor relativo del parámetro  $k$ , se puede clasificar como un mal desfloculante (véase el apartado IV.2.2.)

La **Tabla IV.3.12.** compara algunos de los valores del parámetro reológico característico  $k$ ,  $n$  y  $tt$ , determinados por el modelo y por el simulador reológico.

**Tabla IV.3.12.** Tabla comparativa de algunos de los valores relativos ponderados de los parámetros  $k$ ,  $n$  y  $tt$  determinados, escogidos de forma aleatoria, a partir del modelo propuesto y a partir del simulador reológico, para desfloculantes constituidos por polímero puro, y para las distintas materias primas.

Polímero	Materia prima	Cadena	PM (g/mol)	$\bar{k}_{\text{modelo}}$ (Pa.s-n)	$\bar{k}_{\text{simulador}}$ (Pa.s-n)
N-2000	HM	AA(77)/AMPS(23)	2000	-0,8	-0,8
AD-050	CT	AA(90)/AMPS(10)	9800	0,4	0,3

Polímero	Materia prima	Cadena	PM (g/mol)	$\bar{n}_{\text{modelo}}$ (-)	$\bar{n}_{\text{simulador}}$ (-)
AD-098	DR	AA(9)/MALAC(91)	1300	-0,4	-0,2
AD-064	HM	AA(90)/AMPS(10)	4000	0,3	0,4

Polímero	Materia prima	Cadena	PM (g/mol)	$\bar{tt}_{\text{modelo}}$ (s-1)	$\bar{tt}_{\text{experimental}}$ (s-1)
N-2000	DR	AA(77)/AMPS(23)	2000	-0,8	-0,6
AD-099	HM	AA(20)/MALAC(80)	960	0,3	0,3

N-2000: Noramer-2000

En general se puede observar buenas correlaciones entre los valores relativos ponderados determinados a partir del modelo propuesto y los calculados experimentalmente a partir del simulador reológico. Por consiguiente, el modelo propuesto es útil para determinar analíticamente los valores promedios relativos de los parámetros reológicos característicos para unas determinadas materias primas estudiadas, y para unos determinados grupos funcionales estudiados, en un rango de concentraciones entre 0.025 o/oo y 0.75 o/oo. El problema es que solamente se han calculado las contribuciones para unos determinados grupos funcionales, y, para unas determinadas materias primas, por lo que no se podrá generalizar los resultados a otras materias primas y tampoco a polímeros con grupos funcionales distintos a los estudiados.

**V. CONCLUSIONES  
Y RECOMENDACIONES.**

---

## **V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

### **V.1. Conclusiones.**

- ✓ En general, los polímeros de base acrílica adicionados a las formulaciones clásicas de desfloculantes de suspensión cerámicas concentradas permiten reducir la viscosidad pudiéndose sin incrementar o incluso reduciendo el coste de desfloculante. Como resultado de ello se puede incrementar el contenido en sólidos de las suspensiones y con ello aumentar la capacidad de producción y disminuir el coste energético en el proceso de secado.
- ✓ Algunos polímeros de base acrílica proporcionan un poder desfloculante superior al de los silicatos y fosfatos sódicos tradicionales. No obstante, el precio de los polímeros es superior al de los desfloculantes tradicionales con lo que, en muchos casos, los óptimos económicos se encuentran en las mezclas de silicato sódico y polímero, con un contenido de polímero no superior al 50% en peso.
- ✓ Cuando se analizan suspensiones desfloculadas con polímeros puros o polímeros con silicato sódico, el poder desfloculante relativo de los polímeros prácticamente es el mismo.
- ✓ El peso molecular del polímero es un parámetro que influye notablemente en su poder desfloculante. Los pesos moleculares óptimos de los polímeros siempre se encuentran en el intervalo de 2000 a 4000 g/mol.
- ✓ Para determinar el comportamiento reológico de una suspensión desfloculada, en una primera aproximación, el reograma de equilibrio y los parámetros globales de fluidez y tixotropía han resultado ser adecuados. Existe siempre una correlación directa entre el reograma de equilibrio y el parámetro global de fluidez.
- ✓ De forma más completa, el comportamiento reológico de una suspensión cerámica queda determinado por los parámetros característicos del modelo reológico propuesto:
  - viscosidad del fluido reposado,  $\eta_0$
  - índice de consistencia,  $k$
  - índice de comportamiento o pseudoplasticidad,  $n$

- tiempo de tixotropía, ***tt***
- $\gamma$ , módulo elástico, ***G***.

Por la naturaleza de los ensayos reológicos realizados, los parámetros reológicos ***k***, ***n*** y ***tt*** se determinan con cierta precisión, y los parámetros reológico ***G*** y  $\eta_0$  con poca precisión. En concreto, se ha visto que la elasticidad no es un parámetro importante que se modifique con las distintas desfloculaciones.

- ✓ Los valores de los parámetros reológicos ***k***, ***n*** y ***tt*** permiten determinar el efecto de los distintos polímeros sobre los distintos aspectos del comportamiento reológico de las suspensiones. Al aumentar el poder desfloculante, el índice de consistencia ***k*** y el tiempo de tixotropía ***tt*** disminuyen, mientras que el índice de comportamiento ***n*** aumenta.
- ✓ Se definen unos índices reológico relativos en la escala de 0 a 100, los cuales han permitido relacionar los parámetros reológicos relativos con el peso molecular y la naturaleza química de los polímeros utilizados en las desfloculaciones, dentro del intervalo de concentraciones de desfloculantes y de polímero y de materiales cerámicos analizados.
- ✓ Las isothermas de adsorción han permitido determinar la efectividad en la adsorción de los distintos polímeros sobre los distintos materiales. En general, se ha visto que la introducción de anhídrido maleico en la cadena del polímero aumenta la efectividad en la adsorción del polímero, y que la introducción de 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico disminuye dicha efectividad.
- ✓ La determinación del potencial zeta permite observar que la introducción del grupo 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico a un polímero acrílico aumenta la carga eléctrica de la partícula en una proporción mayor de la que cabría esperar por su relativa baja carga eléctrica específica. Por otro lado, la introducción del grupo acrilato de etilo a un polímero acrílico disminuye la carga eléctrica de la partícula en una proporción mayor a la que cabría esperar por su carga eléctrica específica. Al parecer estos grupos introducen cambios en la forma de adsorberse el polímero sobre las partículas.

- ✓ Los polímeros que han mostrado un mayor poder desfloculante son los que contienen una pequeña proporción de los grupos que introducen cambios en la forma de adsorberse el polímero sobre las partículas: grupo acrilato de etilo y 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico. Esta efectividad parece provenir más bien de un efecto estérico que de un efecto eléctrico. Mientras que los polímeros que han mostrado menor poder desfloculante son los que contienen una gran proporción de anhídrido maleico que, aunque se adsorben sobre las partículas con gran efectividad, resultan ser poco efectivos debido a su muy baja densidad de carga eléctrica.
- ✓ En general, parece ser que los polímeros con mayor poder defloculante son los que contienen una proporción en la cadena de acrilato alrededor del 70 % en peso, una proporción alrededor del 30% en peso de anhídrido maleico y una proporción del 10% en peso de 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico. El grupo acrilato es la base de la cadena, es decir, el esqueleto, el grupo anhídrido maleico, anclado sobre el esqueleto, favorece la adsorción del polímero sobre la superficie, y, la 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico, anclada sobre el esqueleto, incrementa el poder desfloculante del polímero.

Se ha comprobado que polímeros con una química similar, como el AD-108 que contiene acrilato en una proporción del 65% en peso, anhídrido maleico en una proporción del 25% y 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico en una proporción del 10%, y son un peso molecular de 3010 g/mol, proporcionan valores óptimos de los parámetros reológicos característicos. Tal como se observa en los valores de dichos parámetros para suspensiones cerámicas de gres porcelánico (véase la **Tabla IV.2.5.** del apartado IV.2.1.).

## V.2. Recomendaciones.

- ✓ Estudiar las proporciones ideales de los grupos funcionales de acrilato, anhídrido maleico y 2-acrilamida-2-metilpropnaosulfonato sódico, para las cuales el poder desfloculante del polímero es el óptimo.
- ✓ Estudiar el efecto de nuevos polímeros con distintos grupos funcionales sobre el poder desfloculante de las suspensiones cerámicas, y, ampliarlo a nuevos materiales cerámicos, como el gres rojo y el gres blanco.

**VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.**

---

- Amemiya J. and Shoemaker C., "Measurements of Thixotropy of Model Food Colloids Suspensions with Step Change Shear Rate", *J. Food Eng.* (1992), 16, 17-24.
- Amorós J. and Navarro J., *Introducción a la Tecnología Cerámica. Materias Primas Cerámicas*, Apuntes del Inst. Química Técnica, Universidad de Valencia (1983), I, 1-56.
- Amorós J., Díaz L., Giménez S. and Sanz V, Rheological characteristics of glaze suspensions: effect of suspensions properties, *Ceramica Informazione* (1993), 328, 414-424.
- Andrews A., *Electrophoresis: Theory, Techniques and Biochemical and Clinical Applications*, Oxford University Press, N.Y. (1986), pp.336.
- Barba A., Feliu C., García J., Ginés F., Sanchez E. y Sanz V, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, Inst. Tecnología Cerámica, Ed. Graficas Castañ S.L. (1997), pp.291.
- Barrett E., Joyner L and Halenda P., Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Compilations from Nitrogen Isotherms, *Prn. Colloid and Surface Sci.* (1950), 73, 373-380.
- Bidwell J., Jepson W. and Toms G., The Interaction of Kaolinite with Polyphosphate and Polyacrylate in Aqueous Solutions-Some Preliminary Results, *Clay Minerals* (1970), 8, 445-459.
- Blayo A., Gandini A and Le Nerst J., *Estude du Component Thixotrope d'une Encre d' Imprimire*, Ecole Française de Papeterie des Graphiques de Grenoble (1993), 65, 278-287.
- Boen O., The Determination of Davies H.L.B. increments for Cationic Surfactants from Zeta Potential Measurements on Emulsions, 4<sup>th</sup> World Surfactants Congress, Barcelona (1996), II, 451-461.
- Bradley W., Molecules Associations between Montmorillonite and Some Polyfunctional Organic Liquids, *Trans. Faraday Soc.* (1945), 67, 975-981.

- Bradna P., Quedrat O and Dupuis D., Negative Thixotropy of Solutions of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, *Colloid Poly. Sci.* (1995), 273, 642-647.
- Brindley G and Rustom M., Adsorption and Retention of an Organic Material by Montmorillonite in the Presence of Water, *J. Mine. Soc. Am.* (1958), 43, 627-640.
- Brunauer S., Emmett P. and Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Prn. Colloid and Surface Sci.* (1937), 60, 309-319.
- Buscall R., Goodwin J., Hawkins M and Ottewill H., Viscoelastic Properties of Concentrated Latices. Part 1, *Chem. Soc. Faraday Trans.* (1982), 78, 2873-2887.
- Buscall R., Goodwin J., Hawkins M and Ottewill H., Viscoelastic Properties of Concentrated Latices. Part 2, *Chem. Soc. Faraday Trans.* (1982), 78, 2889-2899.
- Carrión F., "Caracterización de la Doble Capa Eléctrica y de la Distribución de Tamaños en un Sistema Disperso", *Apuntes del Curso de Técnicas Avanzadas en Formulación, Fundació Bosch i Gimpera, Les Heures, Barcelona* (1998).
- Carrión F., "El Potencial Zeta y sus Aplicaciones", *Apuntes del Curso de Técnicas Avanzadas en Formulación, Fundació Bosch i Gimpera, Les Heures, Barcelona* (1998).
- Chaou C and Senna M., Correlation between Rheological Behaviour of Aqueous Suspensions of  $Al_2O_3$  and Properties of Cost Bodies, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1987), 66, 1129-1133.
- Chartier T., Streicher E. and Boch P., Phosphate Ethers as Dispersants for the Tape casting of Alumina, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1987), 66, 1653-1655.
- Chou K and Lee L., Effect of Dispersants on the Rheological Properties and Slip Casting of Concentrated Alumina Slurry, *J. Am. Ceram. Soc.* (1989), 72, 1622-1627.

- Cross M., Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastics systems, *J. Colloid. Sci.* (1965), 20, 417-437.
- Debye P. and Hückel E., Theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, *Physik. Z.* (1923), 24, 185-206.
- Decking H., Preparation and Properties of Some Polymer-Clay Compounds, *Clays and Clays Mate.* (1964), 603-616.
- Derjaguin B.V. and Landau L.D., Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes, *Acta Physicochim.* (1941), 14, 633-662.
- Farmer V. and Mitchell B.; Occurrence of Oxalates in soil Clays following Hydrogen Peroxide Treatment, *Soil Sci.* (1963), 96, 221-229.
- Fler G. and Scheutjens J., Interaction between Adsorbed Layer of Macromolecules, *J. Colloid and Interface Sci.* (1986), III, 504-515.
- Fler G. and Scheutjens J., Modeling Polymer Adsorption, Steric Stabilization, and Flocculation, *Surfactant Science Series* (1993), 47 (Coagulation and Flocculation), 209-263.
- Freundlich H., Thixotropy and plasticity in the rubber industry, *Transactions, Inst. Rubber Industry, Paris* (1935), 55-66.
- Frisch H.L. and Stillinger F.H., Adsorption of polyelectrolytes at planar dielectric substrates, *J. Phys. Chem.* (1962), 66, 823-828.
- Gaffney J., Marley N. and Clark S., Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment, *ACS Symposium Serie* (1996), 651 (Humic and fulvic acids), 2-16.
- Giddings J.C., "Unifield Separation Science", John Wiley & Sons, N.Y. (1991), pp. 320.

- Gil I., Guarch J and Andrés C., La Industria Cerámica de la Comunidad Valenciana en el Ambito Nacional y Europeo, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio (1999), 38, 133-141.
- Giles C.H. Smith D. and Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Interface Sci. (1974), 47, 755-765.
- Gippini E., Influencia de los electrolitos y coloides protectores: Defloculación, Pastas Cerámicas, Inst. Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento (1988), Chp. 6, 101-133.
- Gippini E., Viscosidad, Tixotropía y otros conceptos de Reología, Pastas Cerámicas, Inst. Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento (1988), Cph. 4, 65-84 (1988).
- Gonzalez C., Introducción a la Tecnología de partículas, Apuntes del Curso de Técnicas Avanzadas en Formulación, Fundació Bosch i Gimpera, Les Heures, Barcelona (1998).
- Goodwin J., Rheology of Ceramic Materials, Am. Ceram. Soc. Bull. (1990), 69(10), 1694-1698.
- Götze St., Schulle W and Hannicke H., Investigation of the Deflocculation and Cast-Forming Behaviour of SiC Slips, D.K.G. (1992), 69, 82-87.
- Graham R. and Sullivan J., Critical study of methods of determining exchangeable bases in clays, Jour. Amer. Ceram. So (1938), 21, 176-183.
- Green G and Steelink C., Structure of soil Humic Acid. II Some copper oxide oxidation products, J. Org. Chem. (1962), 27, 170-174.
- Gregg S. and Sing W., Physical Adsorption of Gases by Non-porous Solids, Adsorption, Surface Area and Porosity 2<sup>th</sup>, Academic Press, London (1982), Chp. 2, 35-49.
- Gregory J., Flocculation by Polymers and Polyelectrolytes, Solid/Liquid Dispersions, T.Tadros Ed., Academic Press, London (1987), Chp. 8, 163-181.

- Gregory J., Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *J. Colloid Interface Sci.* (1973), 42, 448-456.
- Grim R., Ion exchange in relation to some properties of soil-water systems, *ASTM Spec. Publ.* (1953), 142, 3-8.
- Guldberg-Perdersen H. And Bergström L., Stabilizing Ceramic Suspensions using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticles Forces, *Acta. Mate.* (2000), 48, 4563-4570.
- Hamaker C.H., The London-Van der Waals Atrattaction between Spherical particles, *Physica*, Academic Press, Amsterdam (1937), Chp. 4, 1058-1072.
- Hauser E. and Hirshon S., Behaviour of colloidal syuspensions with electrolytes, *J. Phys. Chem.* (1939), 43, 1015-1030.
- Havrda J., Trauniokova J and Oujuri F., Determination of the Constitutive Equation for Ceramic Paste, *Silikáty* (1988), 32, 305-312.
- Havrda J., Trauniokova J and Oujuri F., The Rheology of Ceramic Pastes, *Silikáty* (1988), 32, 351-357.
- Helmholtz H., Studies of Electric Boundary Layers, *Wied. Ann.* (1879), 7, 337-382.
- Henry E. and Taylor N., acid and basic binding capacities and viscosity relations in certain whiteware clays, *J. Amer. Ceram. Soc.* (1938), 21, 165-175.
- Herrington T., Midmore B. and Watts J., Flocculation of Kaolin Suspensions by Polyelectrolytes, *Colloid-Polymer Interactions*, Dubin P. and Tong P. Ed., Oxford University Press, N.Y. (1992), Chp. 14, 161-181.
- Hesselink F., Adsorption of Polyelectrolytes from Diluite Solution, Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Parfitt G. and Rochester C. Ed., Academic Press, London (1983), Chp. 8, 377-412.

- Hesselink F., Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. I. Statistics of the change of some configurations properties of adsorbed macromolecules on the approach of an impenetrable interface, *J. Phys. Chem.* (1972), 75, 65-71.
- Heusch R. and Reizlein K., Disperse System and Dispersants, Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup>, VCH Pub., England (1989), A8, 577-601.
- Hiemenz P and Dekker M., Adsorption from solution and Monolayer Formation, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, N.Y. (1977), Chp. 7, 297-349.
- Hiemenz P and Dekker M., Electrophoresis and other Electrokinetic Phenomena, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, N.Y. (1977), Chp. 12, 534-571.
- Hiemenz P., Physical Adsorption at Gas-solid Interface, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, N.Y. (1977), Chp. 9, 352-395.
- Hoffman R., Discontinuous and Dilatant Viscosity Behaviour in Concentrated Suspensions II., *J. Colloid and Interface Sci.* (1974), 46, 491-506.
- Hoffman U., Weiss A., Koch G., Mehler A. And Scholz A., Intracrystalline Swelling, Cation Exchange, and Anionic Exchange of Minerals of the Montmorillonite Group and of Kaolinite, *Clays and Clay Mine.* (1956), 273-287.
- Horn R., Particle interactions in suspensions, Ceramic Processing, Terpstra R., Pex P. and De Vries A., Chapman & Hall, London (1995), Chp. 3, 58-101.
- Hunter R and Nicol S., The Dependence of Plastic Flow Behaviour of Clay Suspensions on Surface Properties, *J. Colloid and Interface Sci.* (1968), 28, 250-258.
- Hunter R., Neville P and Bruce A., Rheological Studies of Polymer Chain Interaction, ACS Symposium Series (1975), 9 (Colloidal Dispersions and Micelle Behaviour), 102-210.

- Hunter R., Particle Interaction and coagulation, Introduction to Modern Colloid science, Oxford University Press, N.Y. (1993), Chp. 9.2, 268-273.
- Jacobasch H and Schurz J., Characterization of Polymer Surface by Means of Electrokinetic Measurements, Progr. Colloid & Polymer Sci. (1988), 77, 40-48.
- Järnström L. and Stenius P., Adsorption of Polyacrylates and Carboxy Methyl Cellulose on Kaolinite: Salt Effects and Competitive Adsorption, Colloids and Surfaces (1990), 50, 47-73.
- Johnson A. and Norton F., Fundamental Study of Clay: I. Preparation of Purified Kaolinite Suspensions, J. Amer. Ceram. Soc. (1941), 24, 64-69.
- Johnson A. and Norton F., Fundamental Study of Clay: II. Mechanism of Deflocculation in the Clay-Water System, J. Amer. Ceram. Soc. (1941), 24, 189-203.
- Joon S and Schwarz J., Estimation of the Point of zero Charged of Simple Oxides by Mass Tritation, J. Colloid and Interface Sci. (1988), 130, 157-163.
- Kahn A., The Flocculation of Sodium Montmorillonite by Electrolytes, J. Colloid Sci. (1958), 13, 51-60.
- Kasper D.R., Theoretical and experimental investigations of the flocculation of charged particles in aqueous solution by polyelectrolytes of opposite charge, PhD. Thesis, Inst. Technol. Pasadena, California (1971), pp. 215.
- Kerker A., Henderson R. And Feke D., Steric Stabilization of Nonaqueous Silican Slips, I. Control of Particle Agglomeration and Packing, J. Am. Ceram. Soc. (1990), 73, 2879-2885.
- Kools F., Ferrites, Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), A10, 334-335.
- Kretser R., Scales P and Boger D., Surface Chemistry-Rheology Interrelations in Clay Suspensions, Colloid and Surfaces A. (1998), 137, 307-318.

- Lagaly G., Tufar W., Minihan A. and Lovell A., Natural Silicates, Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup>, VCH Pub., England (1989), A23, 674-682.
- Langmuir I., constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. solids, J. Amer. Ceram. Soc. (1916), 38, 2221-2295.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Amer. Ceram. Soc. (1918), 40, 1361-1402.
- Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I., Jour. Amer. Chem. Soc. (1916), 38, 2221-2295.
- Larson R., Basic Forces, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, N.Y. (1999), Chp. 2, 78-80.
- Lee L., Rahbari R., Leceurtier J and Chaureteau G., Adsorption of polyacrylamides on the Different Faces of Kaolinite, J. Colloid and Interface Sci. (1991), 147, 351-357.
- Lepinski J. and Myers J., Iron Ores, Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 14, 833-884.
- Llorens J., Rudé E and Mans C., Structural Models to describe Thixotropic Behaviour, Prog. Colloid & Polymer. Sci. (1996), 100, 252-258.
- Llorens J., Superficie específica y porosidad, Apuntes del Curso de Técnicas Avanzadas en Formulació, Fundació Bosch i Gimpera, Les Heures, Barcelona (1998).
- Loehman R., Ceramics Overview, Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 5, 599-633.
- Long J., Osmand W and Vincent B., The Equilibrium Aspects of Weak Flocculation, J. Colloid and Interface Sci. (1973), 42, 545-553.
- Low K., Wheeler A. and Koskan L., Commercial Poly(acrylic acid) and Its Uses, Advances in Chemistry Series (1996), 248 (Hydrophobic Polymers) , Chp.6, 99-11.

- Lyklema J., Adsorption from Solution Low Molecular Weight Uncharged Molecules, *Fundamentals of Interface and Colloid Sci.*, Academic Press, London (1995), II, 2.1-2.91.
- Lyklema J., Adsorption of Polymers and Polyelectrolytes, *Fundamentals of Interface and Colloid Sci.*, Academic Press, London (1995), II, 5.1-5.100.
- Lyklema J., Electric Double Layer, *Fundamentals of Interface and Colloid Sci.*, Academic Press, London (1995), II, 3.1-3.232.
- MacEwan D., Complexes of Clays with Organic Compounds, *Trans. Faraday Soc.* (1948), 14, 349-367.
- Mackor E.L., The colloidal-chemical stability of dispersions in hydrocarbons, *J. Colloid Sci.* (1951), 6, 492-495.
- Manning G. and Rey A., The molecular theory of polyelectrolyte solutions to the electrostatic properties of polynucleotides, *Bophys.* (1978), 11, 179 -248.
- Mans C., Emulsiones: Estabilización por Tensioactivos. H.L.B., *Apuntes del Curso de Técnicas Avanzadas en Formulación*, Fundació Bosch i Gimpera, Les Heures, Barcelona (1998).
- Marco T., Gimero R., Lucas F., Rodríguez M., Negre P., Feliu C., Sanchez E and Bou E., "Comportamiento Reológico de las Suspensiones de Esmalte. Influencia de la solubilidad de las fritas, pH, dureza del agua y aditivos empleados", *Inst. Promoción Cerámica, Centro de Documentación de la Diputación de Castellón* (1996), 03 (Reología), 550-556.
- Matthews B and Rhodes C., Studies of Coagulation Kinetics of Mixed Suspensions, *J. Colloid and Interface Sci.* (1970), 32, 332-338.
- McCollm I., Special ceramics for modern applications: wich? Why? How?, *Ceramic Processing*, Terpstra R., Pex P. and De Vries A., Chapman & Hall, London (1995), Chp. 1, 1-33.
- Michaels A and Morelos O., Polyelectrolytes Adsorption by Kaolinite, *Ind. Eng. Chem.* (1995), 47, 1801-1902.

- Michaels A.S., Aggregation of suspension by polyelectrolytes, *Ind. Eng. Chem.* (1954), 46, 1485-1490.
- Mizuta S., Lannon W., Bleier A and Hasserty J., Wetting and Dispersions of Silicon Powder without Deflocculant, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1982), 61, 872-875.
- Monfredini M., Pellacini G., Pozzi P. and Corradi A., "Monomeric and Oligomeric Phosphates as Deflocculants of Concentrated Aqueous Clay Suspensions", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 5, 193-201 (1990).
- Monfredini M., Pellacini G., Pozzi P., Fuentes A. and Medall M., Some General Considerations on the Rheological Behaviour of Aqueous Clay Suspensions: Dependence on the Physico-chemical Properties of Inorganic Salts, Calcium (II) Ion presence and Grinding Time, *Ind. Ceram.* (1989), II, 58-62.
- Monfredini T., Pellaceni G and Pozzi P., Sodium Silicates as Deflocculating Agents for Clays, *Ind. Ceram.* (1987), II, 85-87.
- Montgomery R. and Hibbard B., Theoretical Aspects of the Soil-Conditioning Activity of Polymers, *Soil Science* (1955), 79, 283-292.
- Mortensen J., Adsorption of Hydrolyzed Polyacrylonitrile on Kaolinite, *Clays and Clay Minerals* (1962), 530-545.
- Murray H., Clays Survey, Kirk-Othmer, *Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 6, 381-403.
- Murray H., Clays, Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5<sup>th</sup>, VCH Pub., England (1989), A6, 405-410.
- Napper D., Flocculation Studies of Sterically Stabilized Dispersions, *J. Colloid and Interface Sci.* (1970), 32, 106-114.
- Norton F.H., *Fine Ceramics: Technology and Applications*, MacGraw-Hill, N.Y. (1970).

- Novivh B and Pyatt D., Consolidation Behaviour of High-Performance Ceramic Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* (1990), 73, 207-212.
- Overbeek Th. and Verwey E., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1948), pp.218.
- Papo A., Laufin B and Pretis A., A Study of the Rheological Behaviour of Ceramic Powder Suspensions by Means of Oscillatory Techniques, *Interceram.* (1993), 42, 24-26.
- Papo A., Piani L. and Ricceri R., Sodium Tripolyphosphate and Polyphosphate as Dispersing Agents for Kaolin Suspensions: Rheological Characterization, *Colloids and Surf. A* (2002), 201, 219-230.
- Patterson R., Silica, Kirk-Othmer, *Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 21, 977-1005.
- Pauling L., The carbon-carbon triple bond and the nitrogen-nitrogen triple bon, *Tetrahedrom* (1962), 17, 229-233.
- Pearson A., Aluminum Oxide, Kirk-Othmer, *Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 2, 291-593.
- Petersen R. and Freilich M., Calcium Compounds, Kirk-Othmer, *Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 4, 787-597.
- Petzold J. And Herrington T., The Flocculation of Kaolin Suspensions with Anionic Polyacrylamides of varying Molar Mass and Anionic Character, *Makromol. Chem.* (1990), 191, 1067-1074.
- Phelps D. and Michaels J., Solvent dynamical effects in electron transfer: molecular dynamics simulations of reaction in methanol, *Chem. Phys.* (1993), 173, 575-888.
- Phelps G. and Wachtman J., *Ceramics General Survey*, Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5<sup>th</sup>, VCH Pub., England (1989), A6, 2-42.

- Ploehn H and Russel W., Self-Consistent Field Model of polymer Adsorption: Matched Asymptotic Expansion Describing Tails, *Macromolecules* (1989), 22, 266-276.
- Reiner M., *Rheology in Elementary Presentation*, Fachbuchverlag, Leipzig Ed., Germany (1968), pp.360.
- Ribitsch V., Jorde Ch., Schurz J and Jacobasch H., Measuring the Zeta Potential of Fibers, Films and Granulates, *Progr. Colloid & Polymer Sci.* (1988), 77, 49-54.
- Richards R and Davison N., Scaling Analysis of Mechanical and Swelling Properties of Random Polystyrene Networks, *Macromolecules* (1986), 19, 1381-1389.
- Righetti P. and Gelfi C., Electrophoresis, *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup>*, VCH Pub., England (1989), B5, 319-340.
- Ruehrwein R. and Ward D., Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes, *Soil Science* (1952), 73, 485-492.
- Russel W., Macroscopic Consequences of Polymer-Particle Interactions, *ACS Symposium Series, 532 (Colloid-Polymer Interactions)* (1993), 1-12.
- Russel W., Saville D and Schowalter W., *Rheology, Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge (1989), Chp. 14, 456-511.
- Sastry N., Séquaris J. and Schwuger M., Adsorption of Polyacrylic Acid and Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite, *J. Colloid and Interface Sci.* (1995), 171, 224-233.
- Schober G and Mörtel H., Plastic ceramic Bodies in Shear Testing and in Comparison with a Rheological Model, *D.K.G.* (1988), 65, 134-136.
- Schorfield R. and Samson H., Deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption, *Clay Minerals Bull.* (1953), 2, 45-50.

- Schorfield R. and Samson H., Flocculation of Kaolinite due to the Attraction of Oppositely Charged Crystal Faces, *Soil Science* (1954), 78, 135-145.
- Schramm L., *Suspensions: Basic Principles, Suspensions: Fundamentals & Applications in Petroleum Industry*, Schramm L. Ed., American Chemical Society, Washington (1996), Chp. 1, 3-44.
- Séquaris J and Kalabolas P., Application of an Iodide Ion-selective Electrode to the Determination of Anionic Polyelectrolytes and Colloids with a Cationic Surfactants, *Analytical Chimica Acta* (1993), 281, 341-346.
- Sheppard L., The Changing Demand for Ceramic Additives, *Ceram. Bull.* (1990), 69, 802-806.
- Sjöberg, Bengtröm, Larsson and Sjöström, The Effect of Polymer and Surfactants adsorption on the Colloidal Stability and Rheology of Kaolin Dispersions, *Colloids and Surfaces A.* (1999), 159, 197-208.
- Somasudaran P., Markovic B., Yu X. and Krishnakumar S., Colloids System and Interfaces-Stability of Dispersion Through Polymer and Surfactant Adsorption, *Handbook of Surfaces and Colloid Science 2<sup>th</sup>*, Birki K. Ed., CRC Press (2002), 587-601.
- Sommer K., Viscosity of Concentrated Newtonian Suspensions, *Ceramic Processing Before Firing*, Onoda G. and Hench L. Ed., John Wiley & Sons (1978), Chp. 8, 227-233.
- Sparks R., X-Ray Technology, *Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical 5<sup>th</sup>*, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 25, 736-760.
- Steelink C., What is Humic Acid?, *J. Chem. Education* (1963), 40, 379-384.
- Stenius P., Järnström L. and Rigdahl M., Aggregation in concentrated Kaolin Suspensions Stabilized by Polyacrylate, *Colloid and Surfaces* (1990), 51, 219-238.
- Stern O., The theory of the electrolytic double-layer, *Z. Elektrochemie* (1924), 30, 508-516.

- Talibuddeen O., Complex Formation between Montmorillonoid Clays and Amine-Acids and Proteins, *Trans. Faraday Soc.* (1955), 51, 582-590.
- Trottier R. and Kaye B., Size Measurement of Particles, *Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 22, 256-278.
- Van den Haaks H., Dispersants, *Kirk-Othmer, Technology Encyclopedia of Chemical* 5<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1997), 8, 293-1113.
- Van Olphen H., Clay Suspensions and Colloidal Systems in General, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1977), Chp. 1, 1-16.
- Van Olphen H., Rheology and Stability of Suspensions, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1977), Chp. 6, 106-177.
- Van Olphen H., Successes of the Theory Stability-Further Theories and Refinements, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1977), Chp. 4, 45-47.
- Van Olphen H., The theory of the stability of Hydrophobic Soils, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, N.Y. (1977), Chp. 3, 16-28.
- Van Wazer J. and Besmertruk E., The Action of Phosphates of Kaolin Suspensions, *J. Phys. And Colloid Chem.* (1950), 65, 89-106.
- Warkentin B and Miller R., Conditions Affecting Formation of the Montmorillonite-Polyacrylic Acid Bond, *Soil Science* (1948), 85, 14-18.
- Wassmer K., Schoeder U and Horn D., Characterization and Detection of Polyanions by Direct Poly-Electrolyte Titration, *Makromol Chem.* (1991), 192, 553-556.
- William J., Strivens T and Russel W., The Rheological of Suspensions Containing Polymerically Stabilized Particles, *AIChE J.* (1989), 415-422.
- Yarar B., Flotation, *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5<sup>th</sup>, VCH Pub., England (1989), A11, 87-90.

- Yasuda K, Armstrong R. and Cohen R., Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol. Acta* (1981), 20, 163-178.
  
- Zaman A., Tsuchiya R. And Moudgil B., Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin, *J. Colloid and Interface Sci.* (2001), 1-6.

## **VII. NOMENCLATURA.**

---

- $\rho$  densidad ( $\text{Kg.m}^{-3}$ ).
- $\sigma$  densidad de carga ( $\text{C.m}^{-2}$ ).
- $\psi$  diferencia de potencial en la superficie (V).
- $\tau$  esfuerzo cortante (Pa).
- $\delta$  espesor del plano de Stern (m).
- $\theta$  fracción de sitios ocupados (-).
- $\nu$  frecuencia de radiación dispersada ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).
- $\theta$  índice de tixotropía (-).
- $\lambda$  longitud de onda (nm).
- $\mu$  movilidad ( $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).
- $\phi$  parámetro reológico estructural (-).
- $\varepsilon$  permeabilidad ( $\text{C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ).
- $\beta$  polarizabilidad ( $\text{C.m}^2.\text{V}^{-1}$ ).
- $\zeta$  potencial zeta (mV).
- $\gamma$  tensión superficial ( $\text{J.m}^{-2}$ ).
- $\dot{\gamma}$  gradiente de velocidad ( $\text{s}^{-1}$ ).
- $\dot{\gamma}_{\text{máx.}}$  gradiente de velocidad máximo ( $\text{s}^{-1}$ ).
- $\dot{\gamma}_e$  gradiente de velocidad para tiempo determinado experimental ( $\text{s}^{-1}$ ).
- $\lambda$  tiempo de relajación (-).
- $\eta$  viscosidad ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ).
- $\eta$  viscosidad aparente ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ).
- $\nu$  viscosidad cinemática ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ).
- $\eta_{\infty}$  viscosidad aparente a tiempo infinito ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ).
- $\tau$  esfuerzo cortante (Pa).
- $\tau_e$  esfuerzo cortante de equilibrio (Pa).
- $\lambda_e$  tiempo de relajación de equilibrio (-).
- $\sigma_o$  densidad de carga superficial ( $\text{C.m}^{-2}$ ).
- $\tau_o$  esfuerzo límite (Pa).
- $\nu_o$  frecuencia de radiación incidente ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).
- $\zeta_o$  potencial zeta del medio acuoso (mV).
- $\eta_o$  viscosidad aparente a tiempo inicial ( $\text{Pa.s}^{-1}$ ).
- $\Delta S$  variación de entropía ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).
- $\sigma_{so}$  densidad de carga de saturación ( $\text{C.m}^{-3}$ ).
- $1/k'$  longitud de Debye ( $\text{m}^{-1}$ ).
- $\theta$  ángulo de desfase (-).
- **A** absorbancia (-).
- **a** actividad de las especies ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).
- **A** constante del reómetro (Pa).
- **a** eficiencia ( $\text{mg.ml}^{-1}$ ).

- **a** radio medio de las partículas (m).
- **A<sub>m</sub>** cuadrado del área (m<sup>2</sup>).
- **b** subíndice de solución
- **B.E.T.** Brunauer, Emmet y Teller.
- **C** concentración (mol.m<sup>-3</sup>).
- **c** constante de interacción nitrógeno-superficie (-).
- **c** constante que depende del espesor de la doble capa (m).
- **C<sup>L</sup>** concentración en la fase líquida (mg.ml<sup>-1</sup>).
- **C<sup>S</sup>** concentración superficial (mg.ml<sup>-1</sup>).
- **C<sup>S</sup><sub>m</sub>** efectividad (mg.cm<sup>-2</sup>).
- **D** coeficiente de difusión (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).
- **d** diámetro de una esfera (m).
- **d** distancia de separación entre partículas (m).
- **D.L.V.O.** Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek.
- **D.Q.O.** demanda química de oxígeno.
- **d<sub>H</sub>** diámetro hidrodinámico (m).
- **e** carga del electrón ( C ).
- **E** energía (V.m<sup>-1</sup>).
- **F** factor de corrección reológico del efecto dia (-).
- **f** factor de distorsión de la doble capa (-).
- **F** Freundlich
- **F** fuerza (N).
- **F<sub>el</sub>** fuerza del campo eléctrico (N).
- **G** módulo de elasticidad (-).
- $\gamma_{maximo}$  gradiente de velocidad máximo (s<sup>-1</sup>).
- $\gamma_E$  gradiente de velocidad para tiempo determinado experimental (s<sup>-1</sup>).
- **H** area de histéresis (m<sup>2</sup>).
- **I** fuerza iónica (mol.m<sup>-3</sup>).
- **I** índice reológico (-).
- **I.E.P.** punto isoeléctrico.
- **k** constante de Boltmann's (J.K<sup>-1</sup>)
- **k** índice de consistencia (-).
- **k' = k** constante de equilibrio de adsorción .
- **k<sub>1</sub>** constante de agregación adsorción .
- **k<sub>2</sub>** constante de desagregación adsorción .
- **k<sub>a</sub>** constante de acidez del ácido polacrílico .
- **L** Langmuir.
- **M** constante del reómetro (s<sup>-1</sup>).
- **M<sub>d</sub>** fuerza de torsión (N).

- **ME** sensor tipo Mooney-Ewart.
- **MilliQ** agua superdestilada.
- **n** índice de comportamiento
- **n** número de capas adsorbidas
- **N<sub>A</sub>** número de Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ).
- **n<sub>o</sub>** número total de iones en solución
- **P** presión (Pa).
- **P.I.B.** producto interior bruto.
- **p.z.c.** punto de carga cero.
- **PM** peso molecular ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- **P<sub>o</sub>** Presión de condensación en la superficie (Pa).
- **ppm** ( $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ).
- **q** carga ( C ).
- **R** radio de las esferas (m).
- **r.p.m.** revoluciones por minuto.
- **s** subíndice de superficie
- **S** superficie o área específica ( $\text{m}^2$ ).
- **S<sub>o</sub>** distancia mínima de acercamiento (m).
- **SS** silicato sódico.
- **SS1** metasilicato sódico.
- **ST** estabilización semiestérica.
- **T** temperatura (K).
- **t** tiempo durante el cual se incrementa o decrementa el  $\dot{\gamma}_{\text{máx.}}$  (min).
- **T.O.C.** Carbono Orgánico Total.
- **t<sub>e</sub>** tiempo experimental (min).
- **t<sub>o</sub>** tiempo inicial (min).
- **TPP** tripolifosfato sódico.
- **tt** tiempo de tixotropía (-).
- **v** velocidad ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).
- **V<sub>A</sub>** potencial eléctrico de atracción (V).
- **V<sub>RE</sub>** potencial eléctrico de repulsión (V).
- **V<sub>T</sub>** potencial eléctrico total (V).
- **w** gramos adsorbidos a la presión P (g).
- **W** trabajo (W).
- **w** velocidad angular ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ).
- **w<sub>o</sub>** gramos adsorbidos a la presión P<sub>o</sub> (g).
- **x** capacidad máxima de la monocapa (-).
- **x** distancia de separación entre las esferas (m).
- **x<sub>m</sub>** capacidad de la monocapa (-).

- $x^S$  fracción molar sobre la superficie (-).
- **Z** valencia (-).
- **Z.E.** Electroforesis en Zona.
- $Z_i$  número atómico (-).

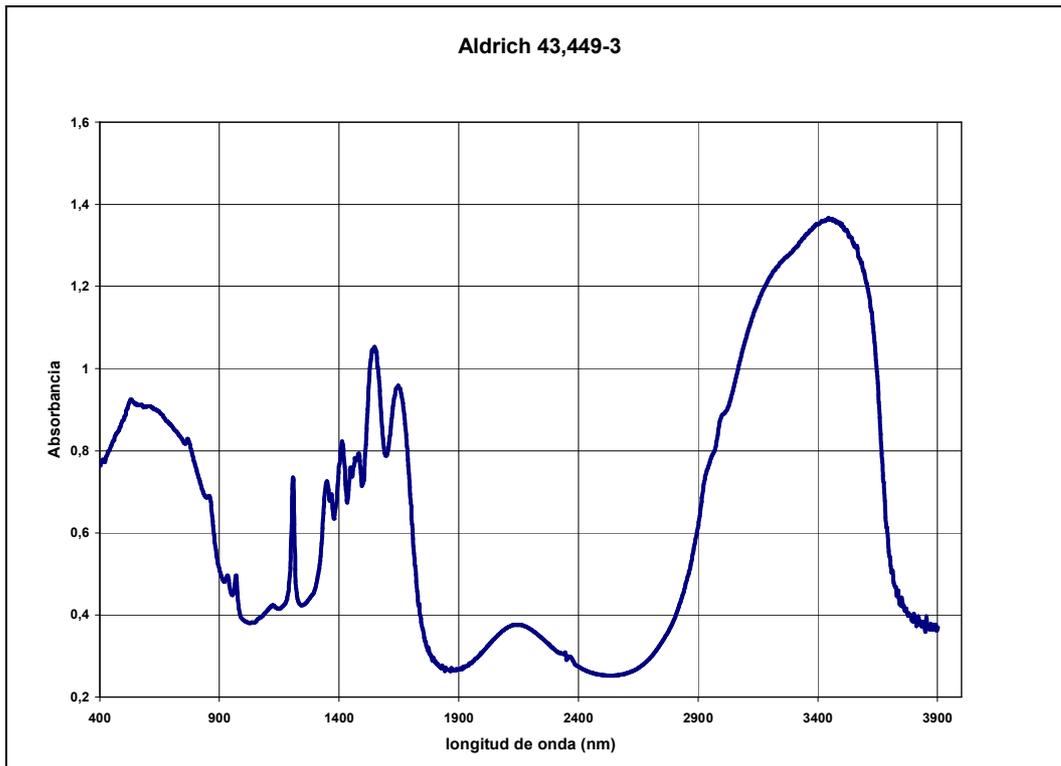
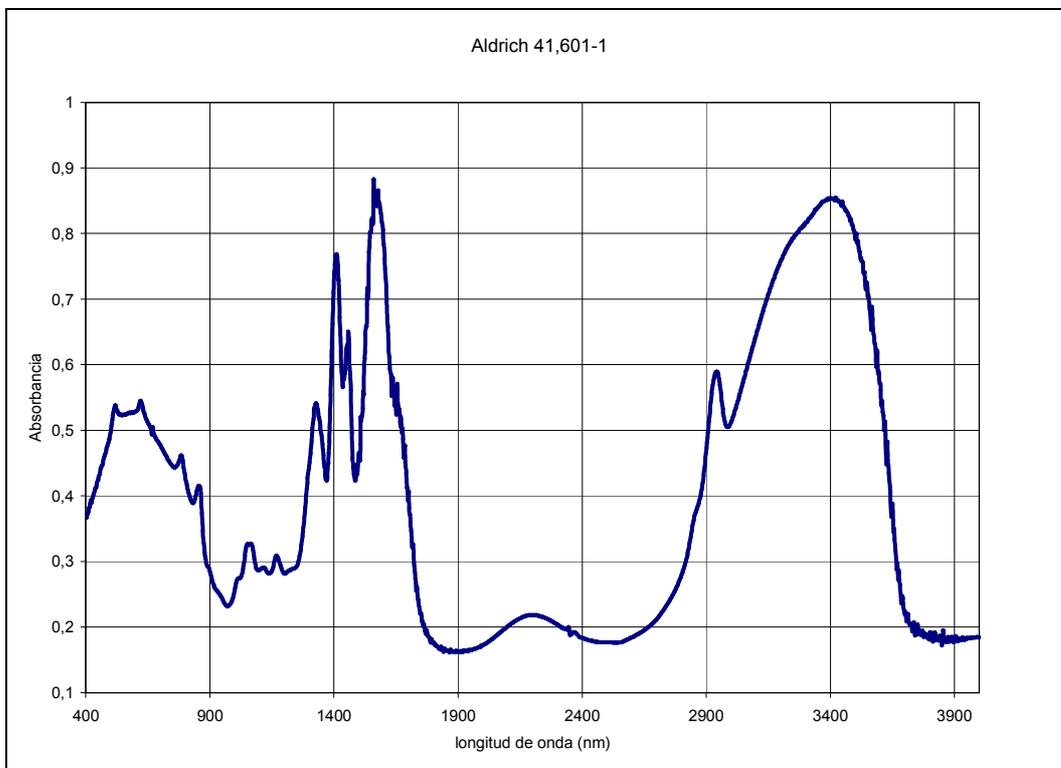
**NOTA IMPORTANTE.** Debido a que la nomenclatura utilizada es la seguida por la bibliografía, existen idénticos vocablos con diferente significado. Para poder identificarlo es necesario ver el contexto en el que se encuentra.

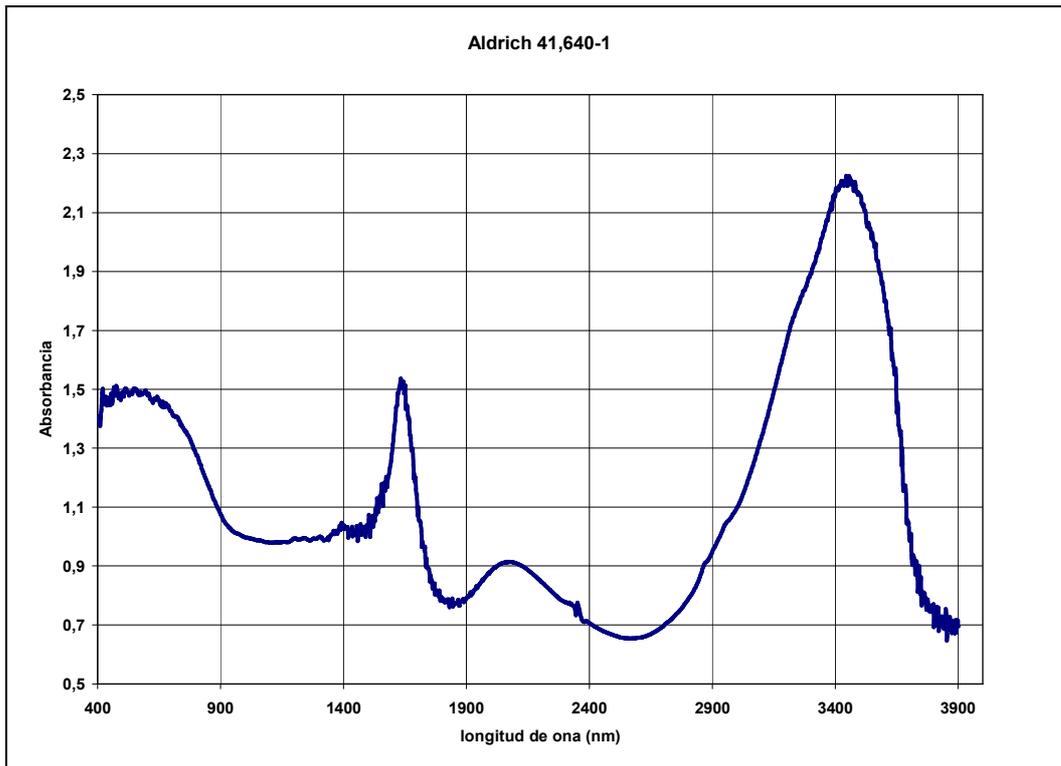
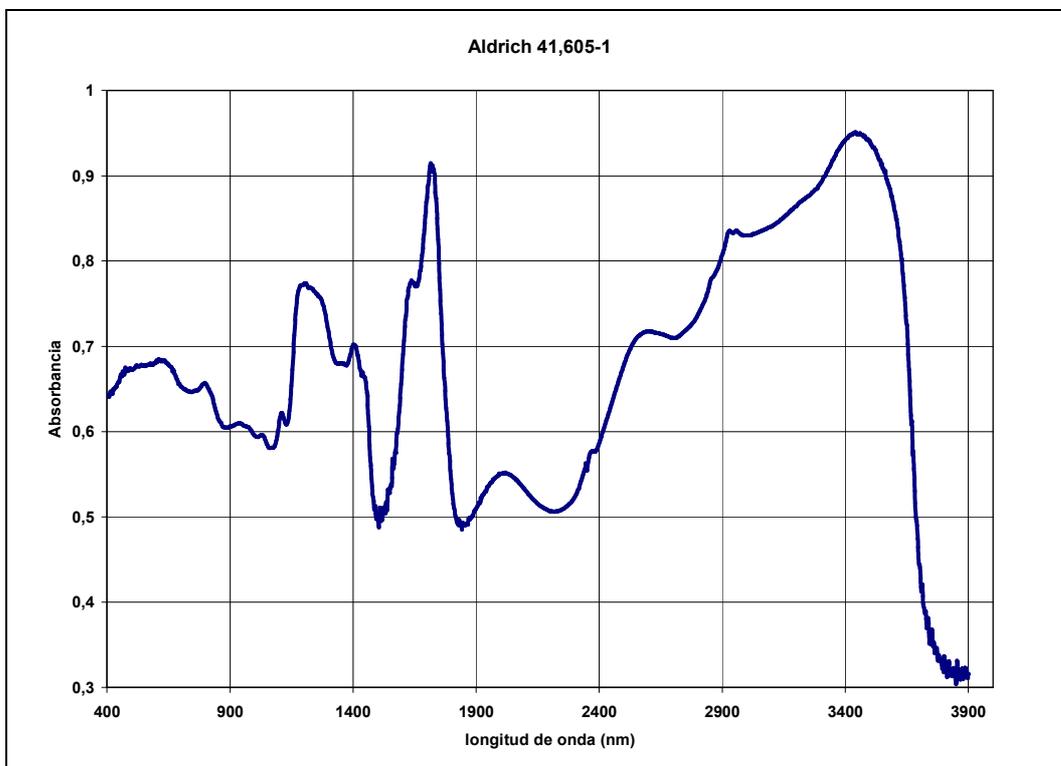
## **VIII. APENDICES.**

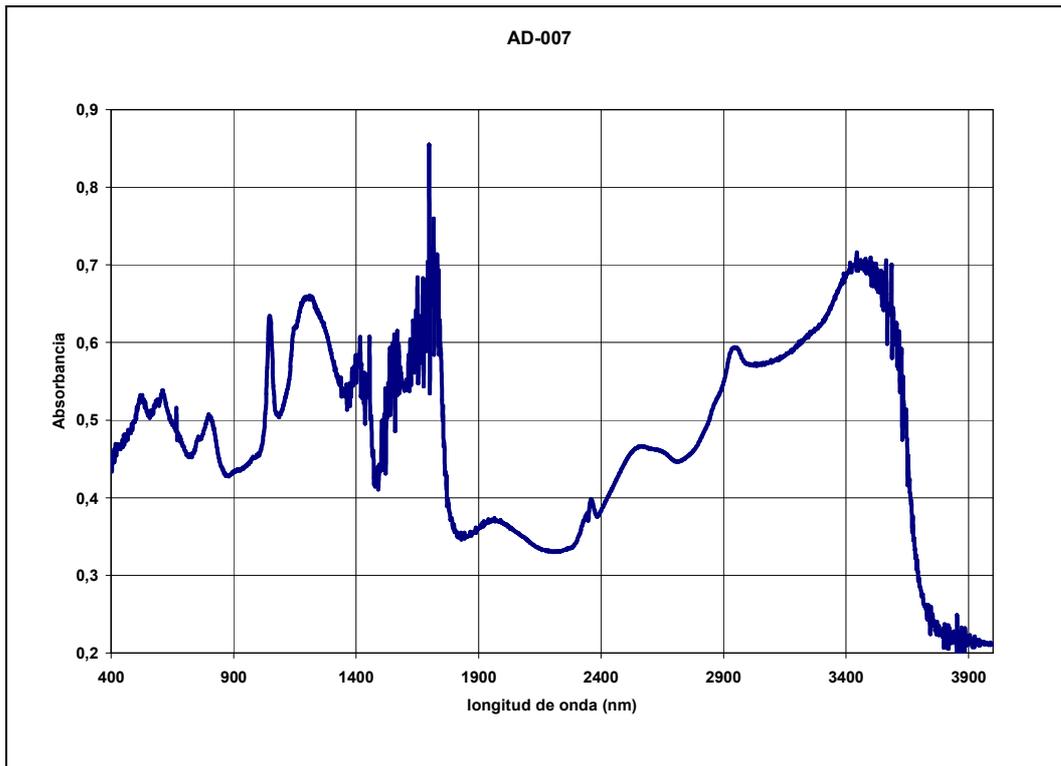
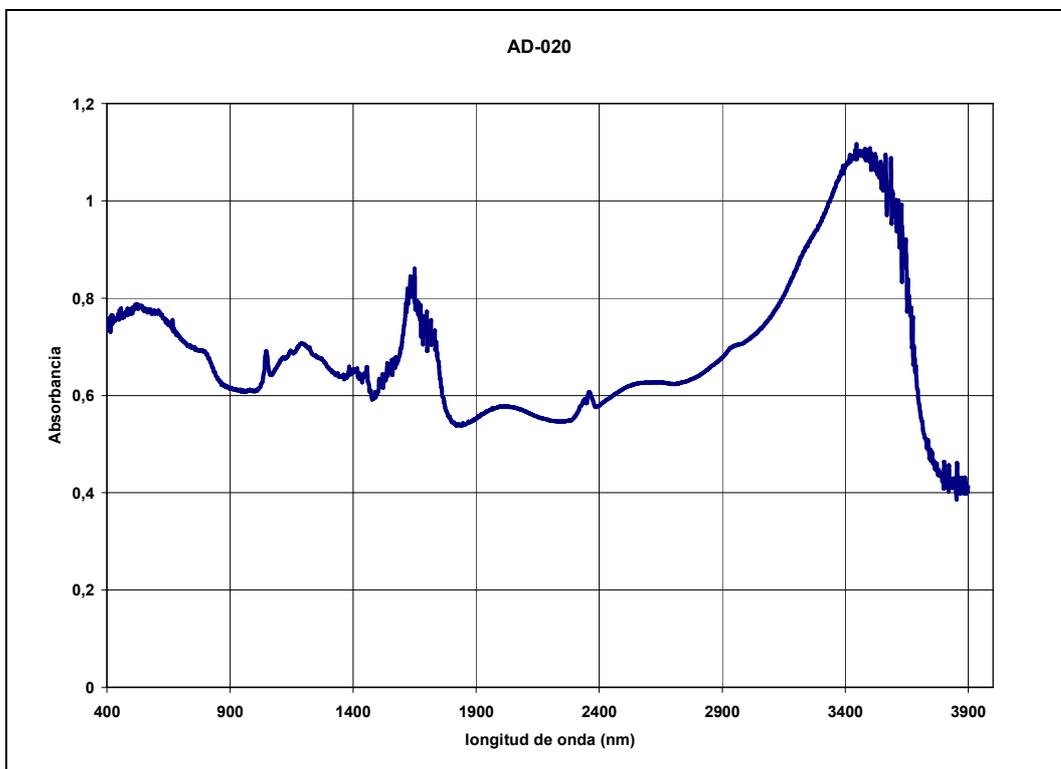
---

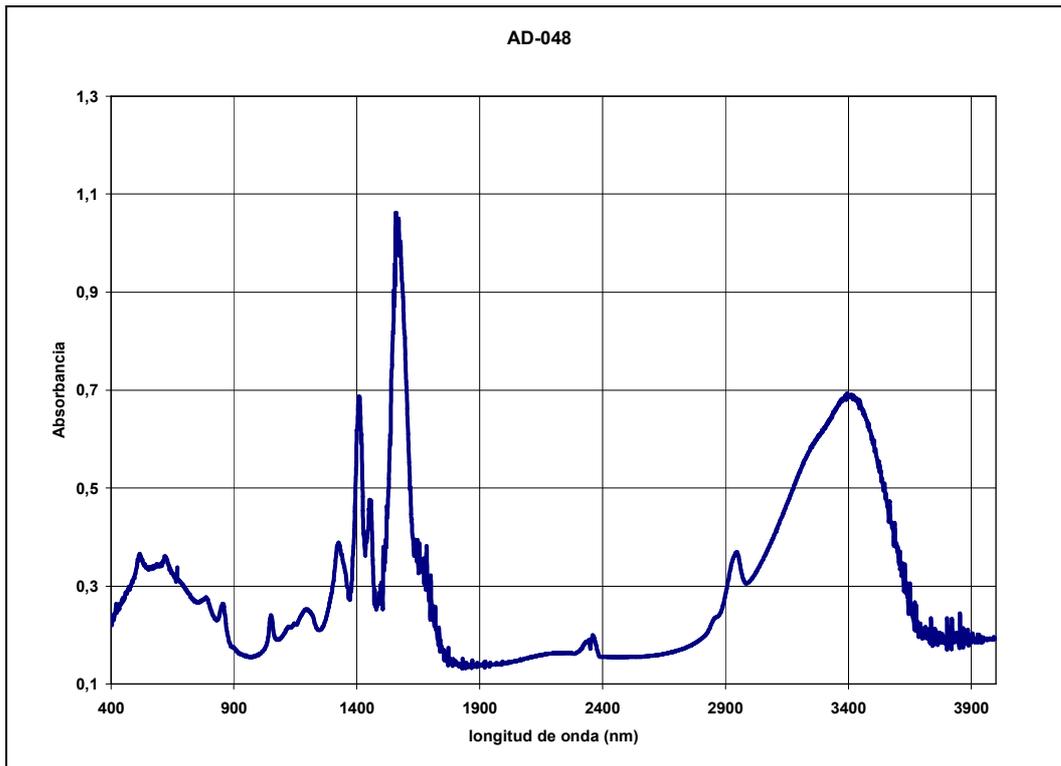
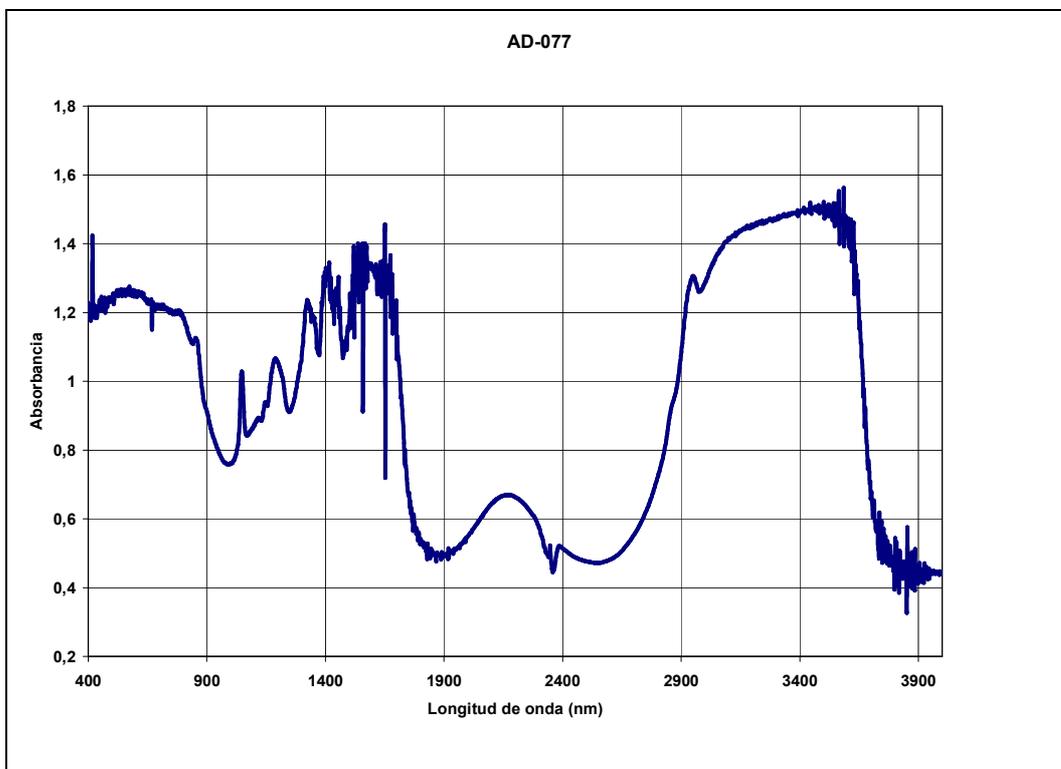
# **APENDICE I.**

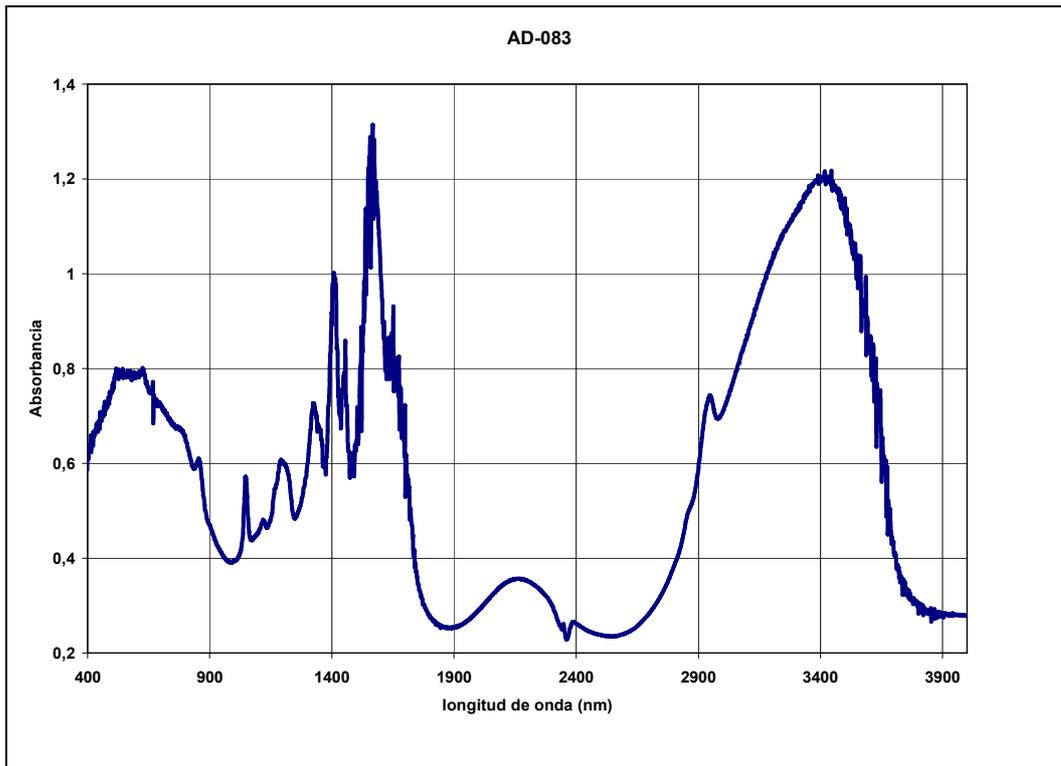
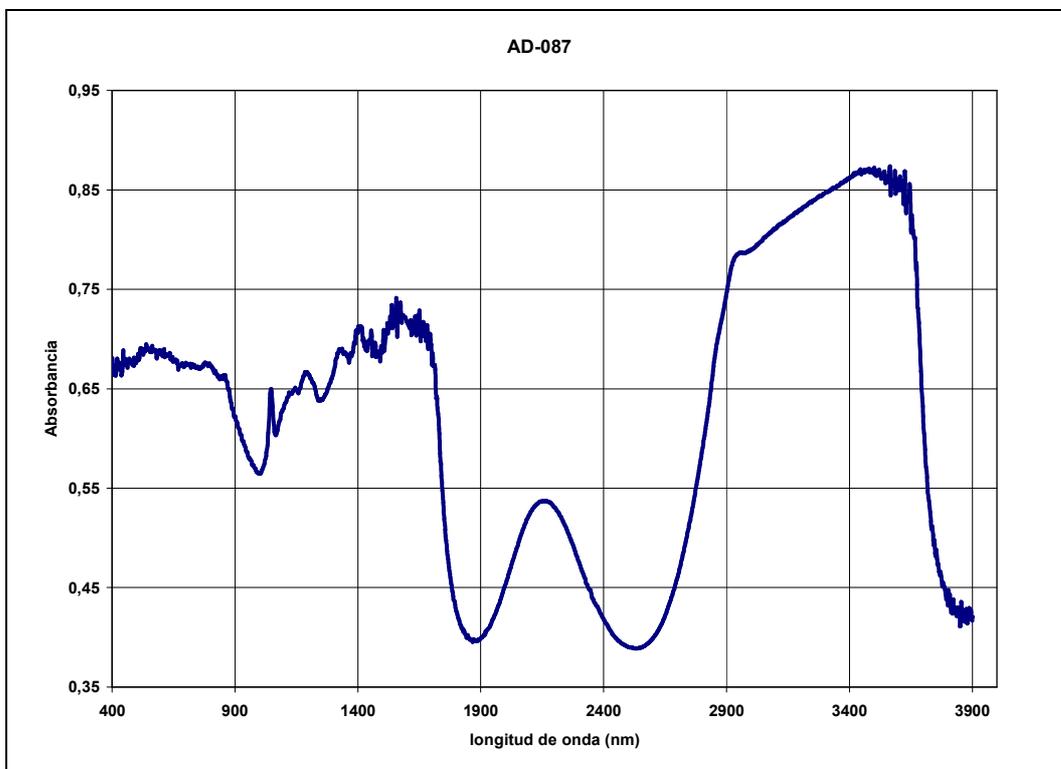
---

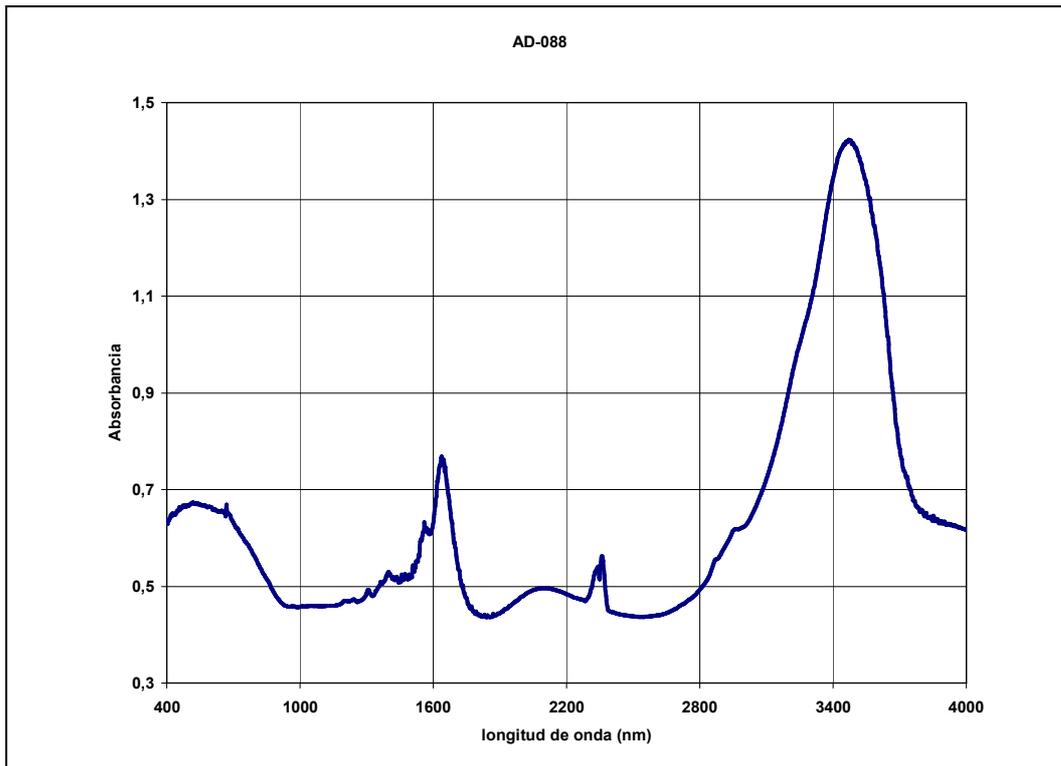
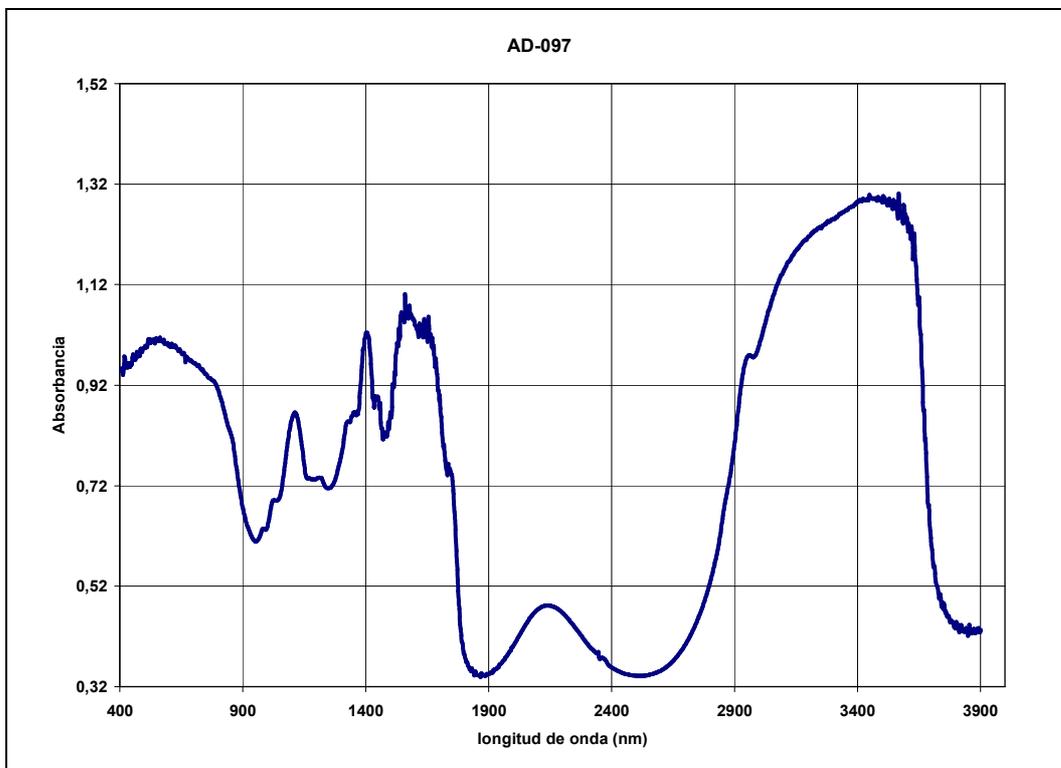
**Apéndice I.1.** Espectro de IR del polielectrolito A49 (MAA).**Apéndice I.2.** Espectro de IR del polielectrolito A01 (AA).

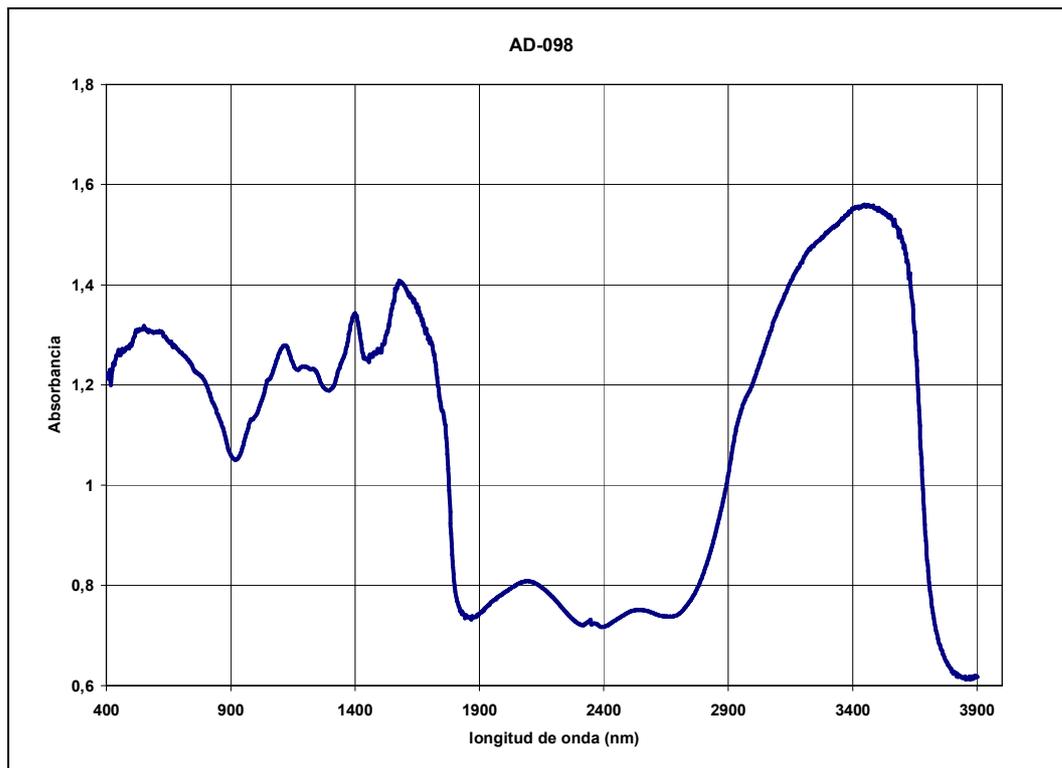
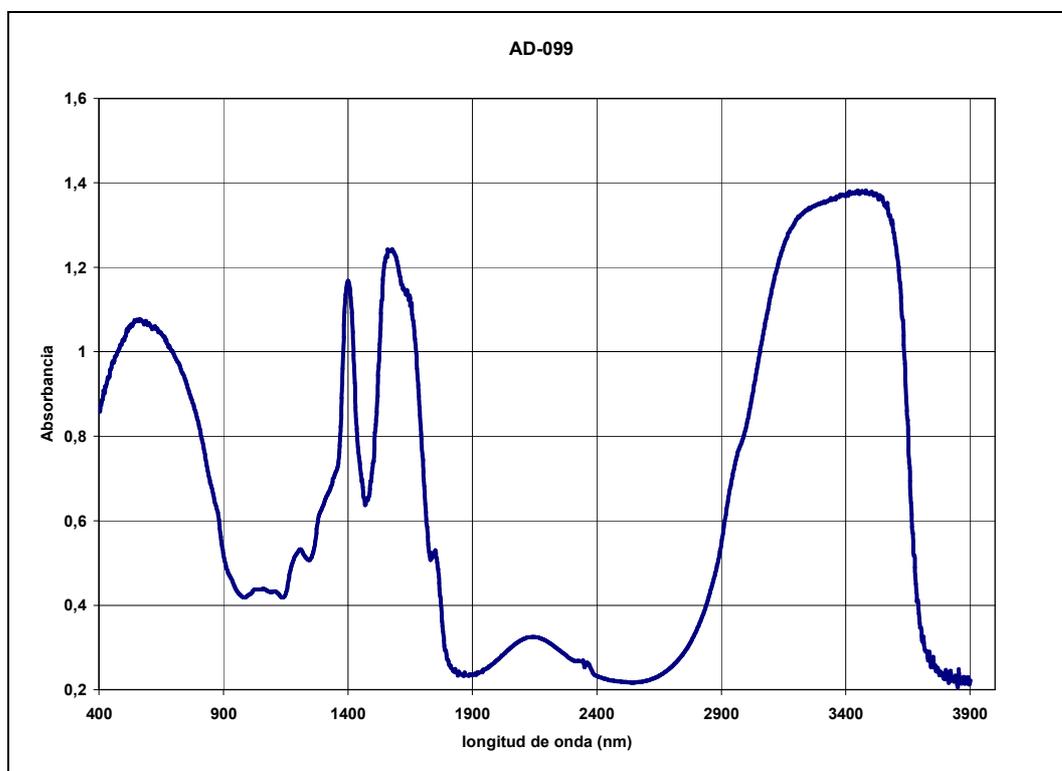
**Apéndice I.3.** Espectro de IR del polielectrolito A40 (AA/O).**Apéndice I.4.** Espectro de IR del polielectrolito A05 (AA/MA).

**Apéndice I.5.** Espectro de IR del polielectrolito A07 (AA).**Apéndice I.6.** Espectro de IR del polielectrolito A20 (AA).

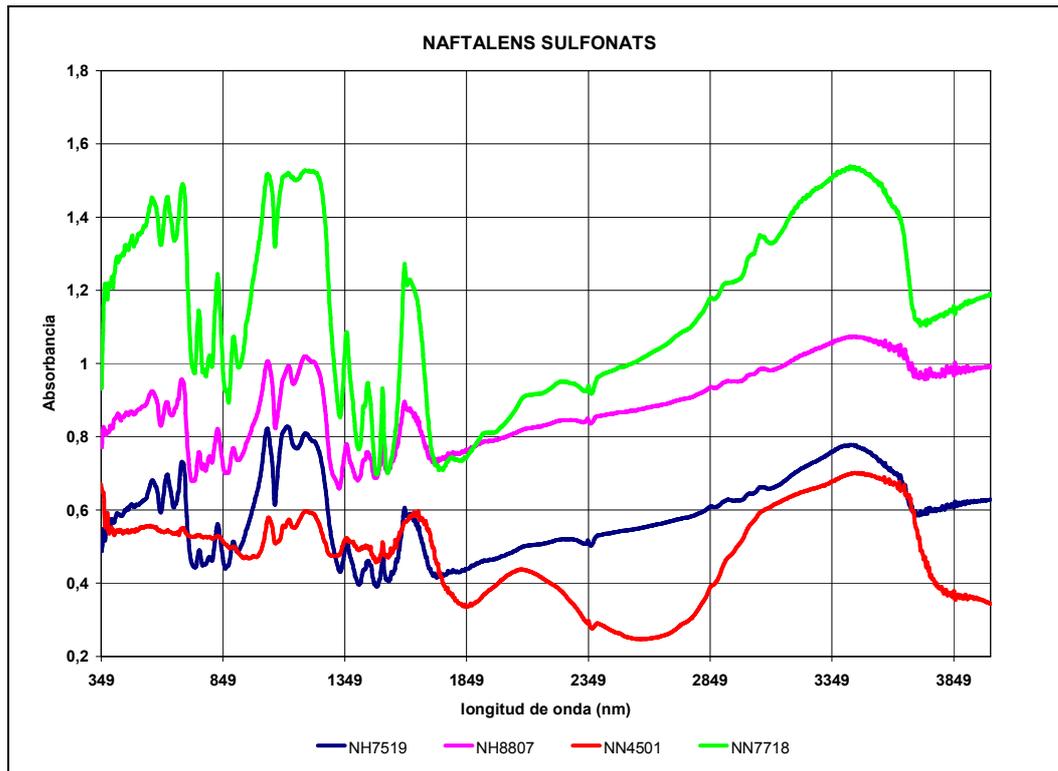
**Apéndice I.7.** Espectro de IR del polielectrolito A48 (AA).**Apéndice I.8.** Espectro de IR del polielectrolito A77 (AA/HPA).

**Apéndice I.9.** Espectro de IR del polielectrolito A83 (AA).**Apéndice I.10.** Espectro de IR del polielectrolito A87 (AA/MAA/BA).

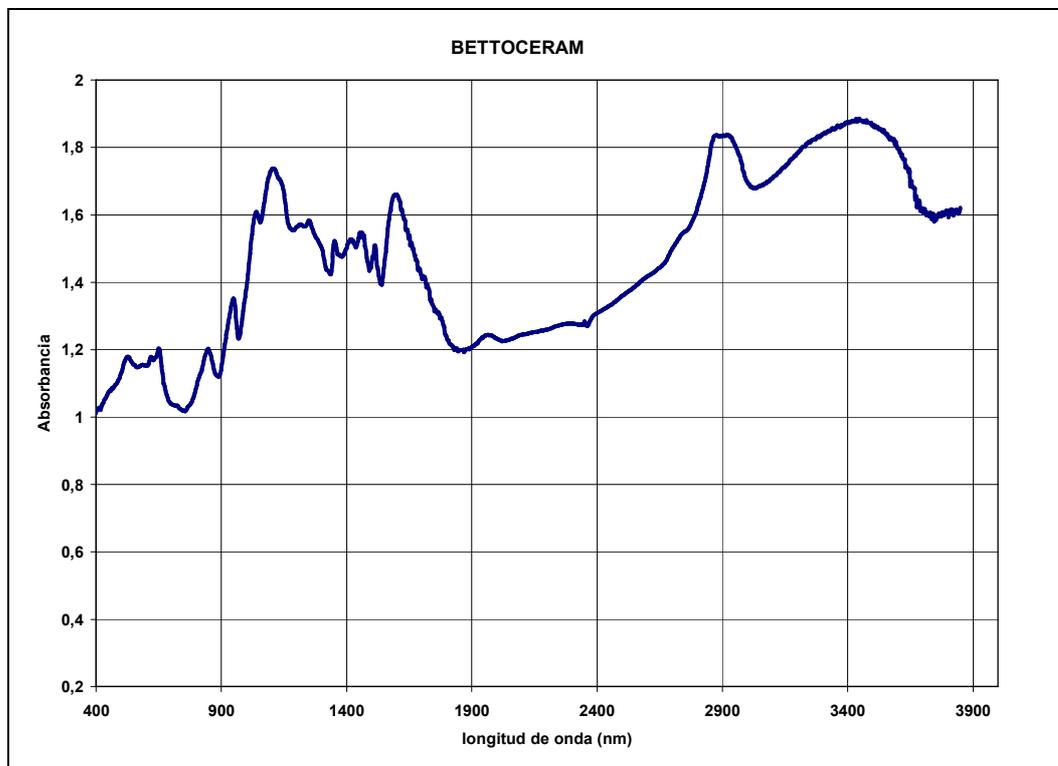
**Apéndice I.11.** Espectro de IR del polielectrolito A88 (MA/DIB).**Apéndice I.12.** Espectro de IR del polielectrolito A97 (AA/MALAC/Alilalcohol).

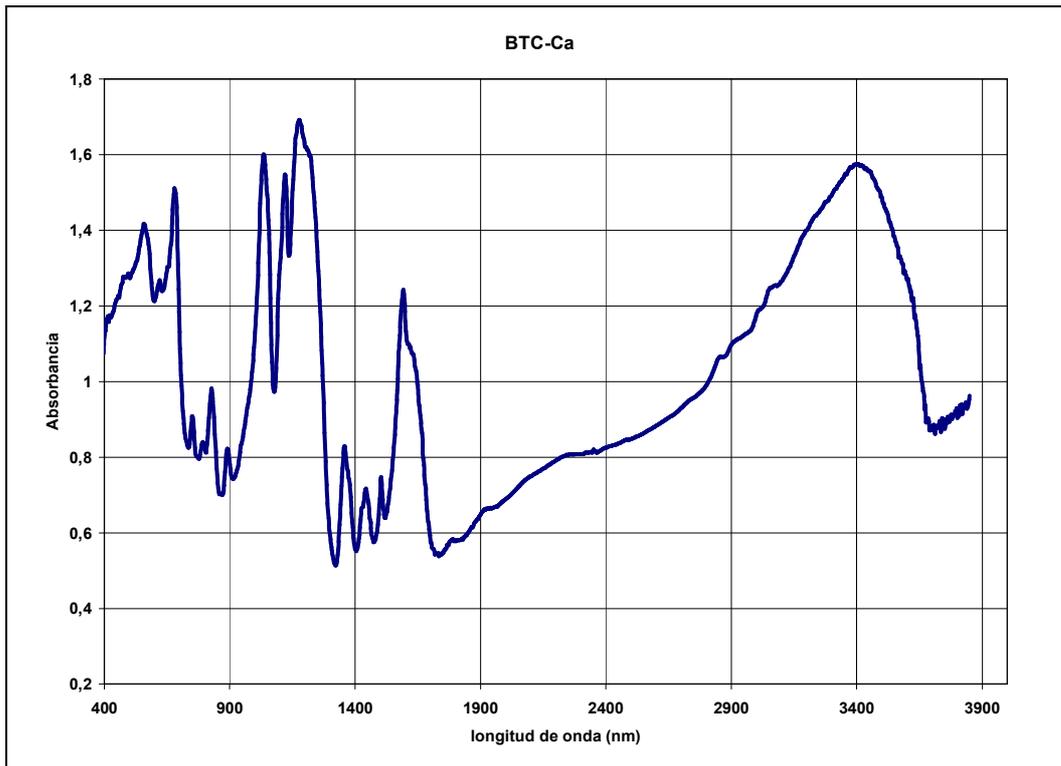
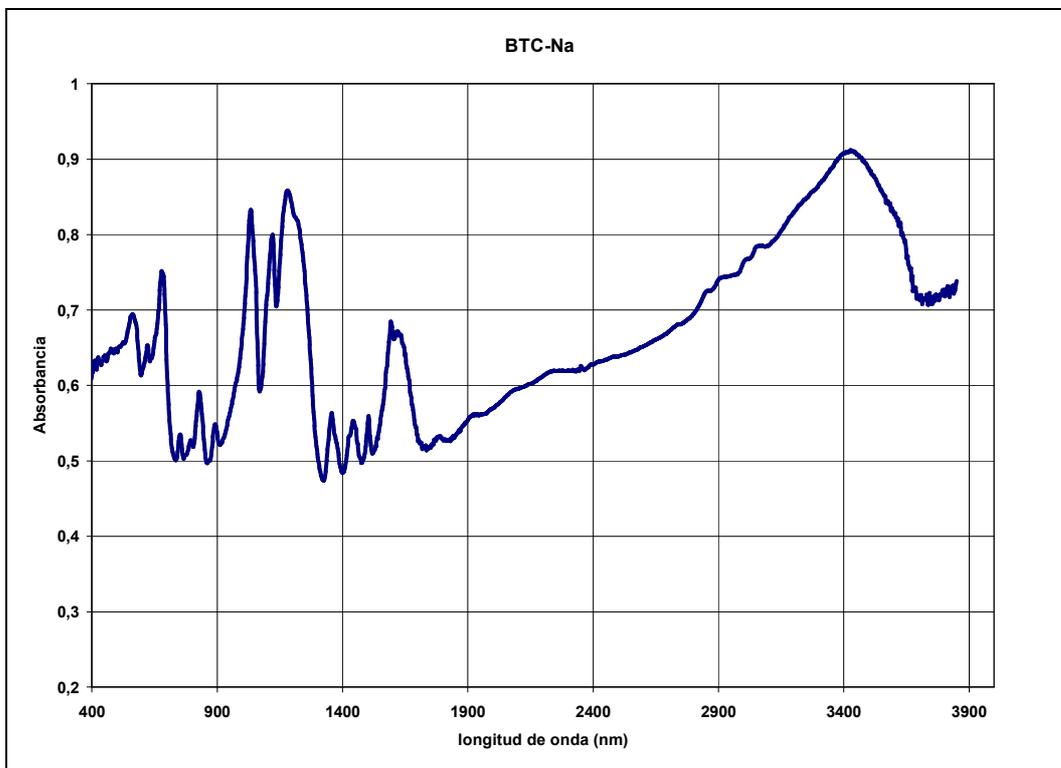
**Apéndice I.13.** Espectro de IR del polielectrolito A98 (AA/MALAC).**Apéndice I.14.** Espectro de IR del polielectrolito A99 (AA/MALAC).

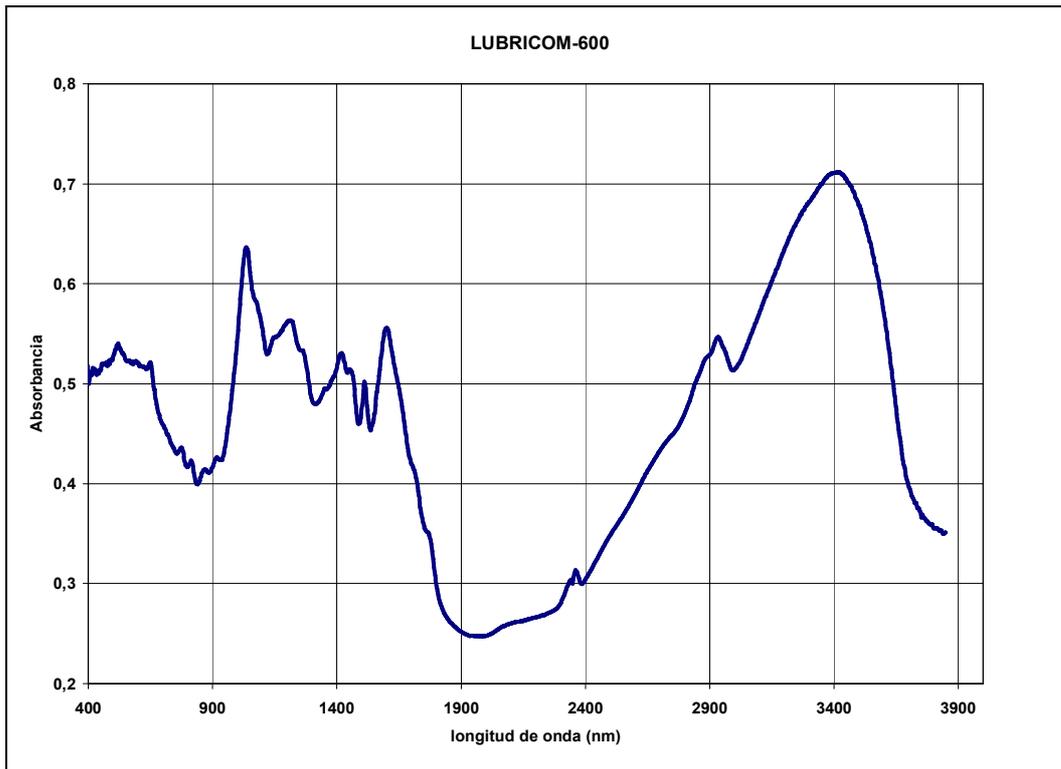
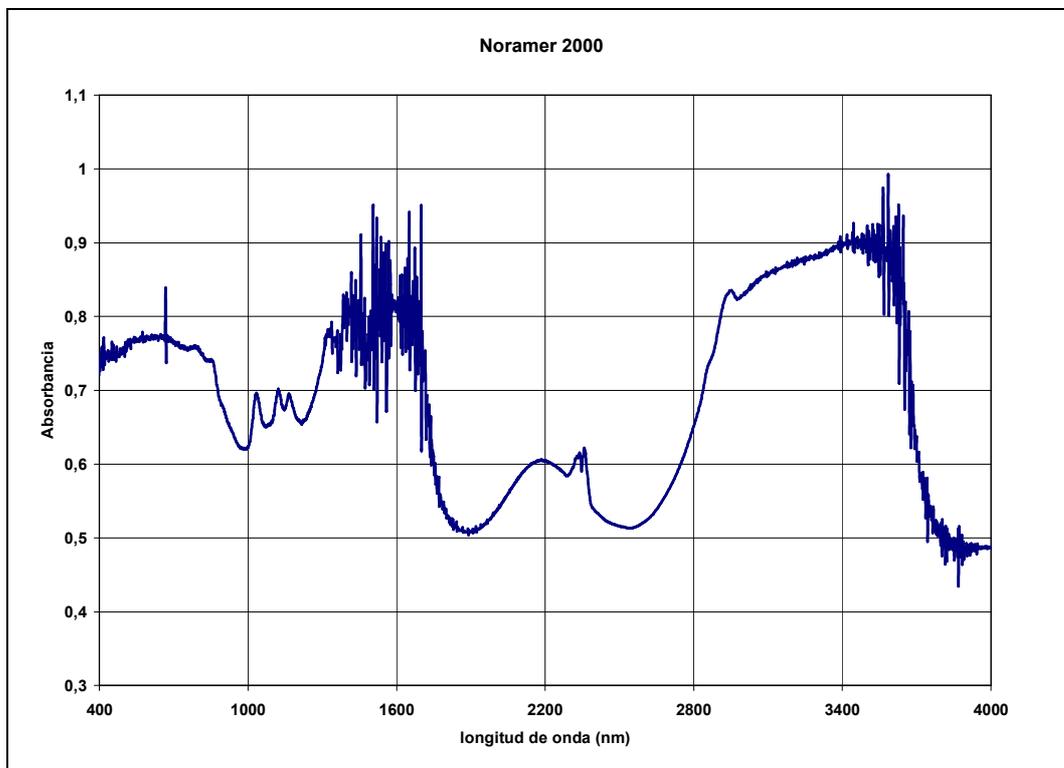
## Apéndice I.15. Espectro de IR de los distintos naftalenos sulfonatos sódicos.



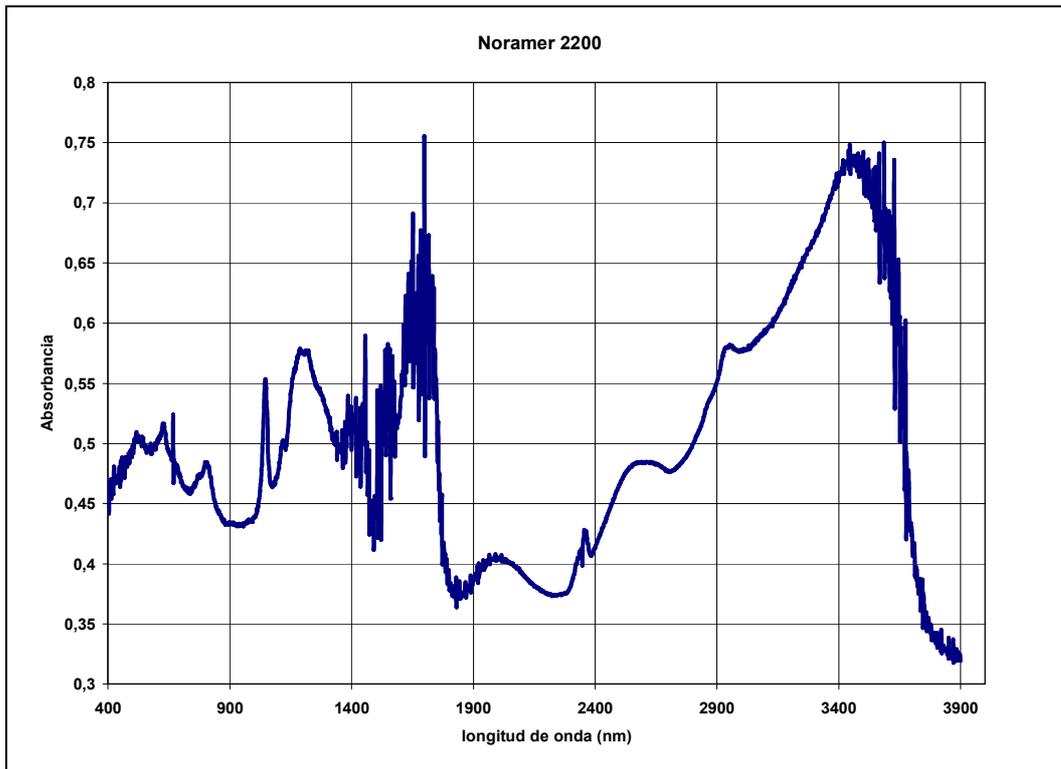
## Apéndice I.16. Espectro de IR del polímero BTT (policarboxilato+lignosulfonato).



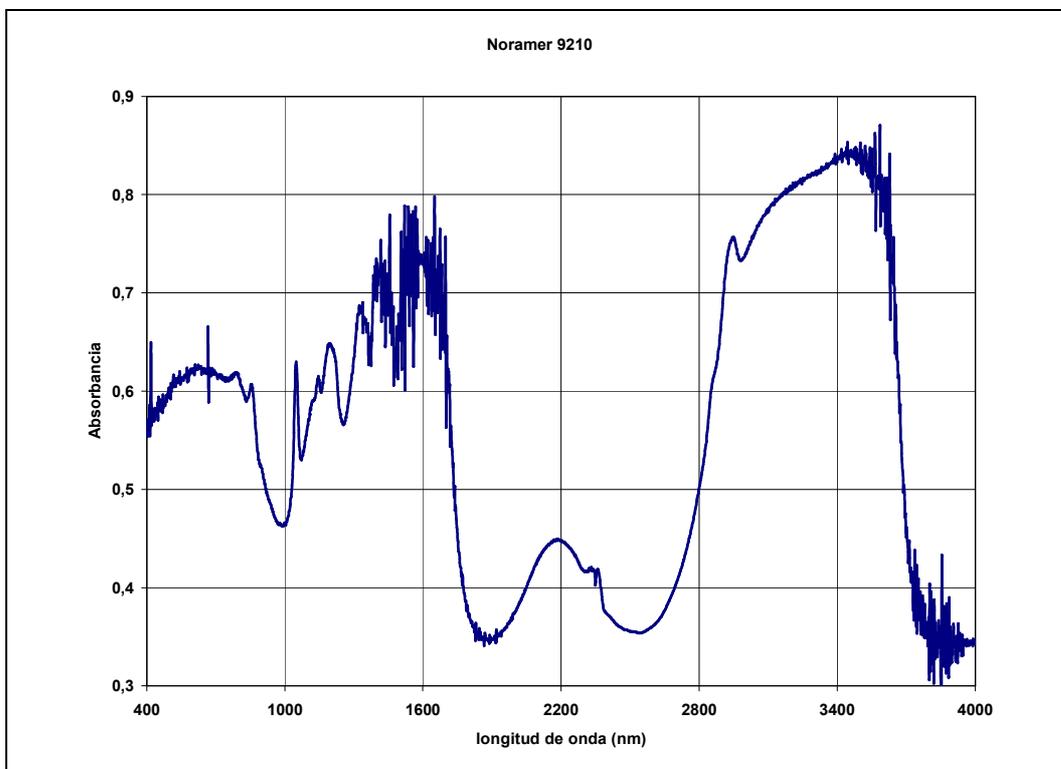
**Apéndice I.17.** Espectro de IR del polímero BCa (naftalenosulfonato cálcico).**Apéndice I.18.** Espectro de IR del polímero BNa (naftalenosulfonato sódico).

**Apéndice I.19.** Espectro de IR del polímero L00 (polisacárido).**Apéndice I.20.** Espectro de IR del polímero N20 (AA/AMPS).

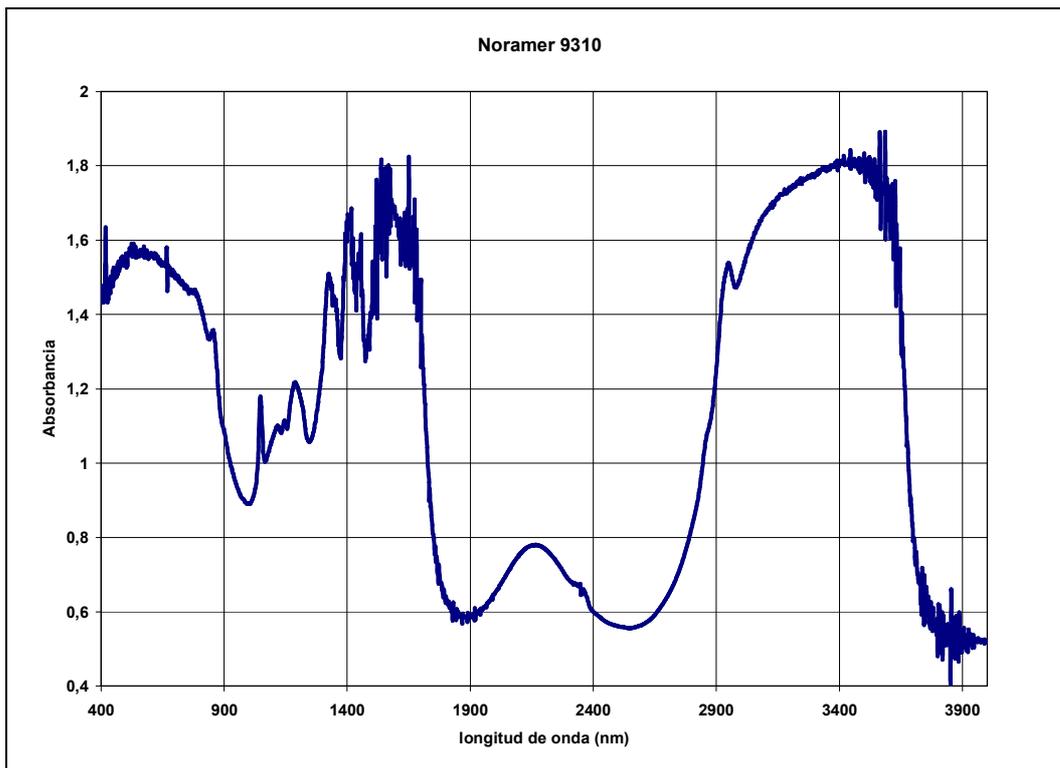
## Apéndice I.21. Espectro de IR del polímero N22 (AA/EA).



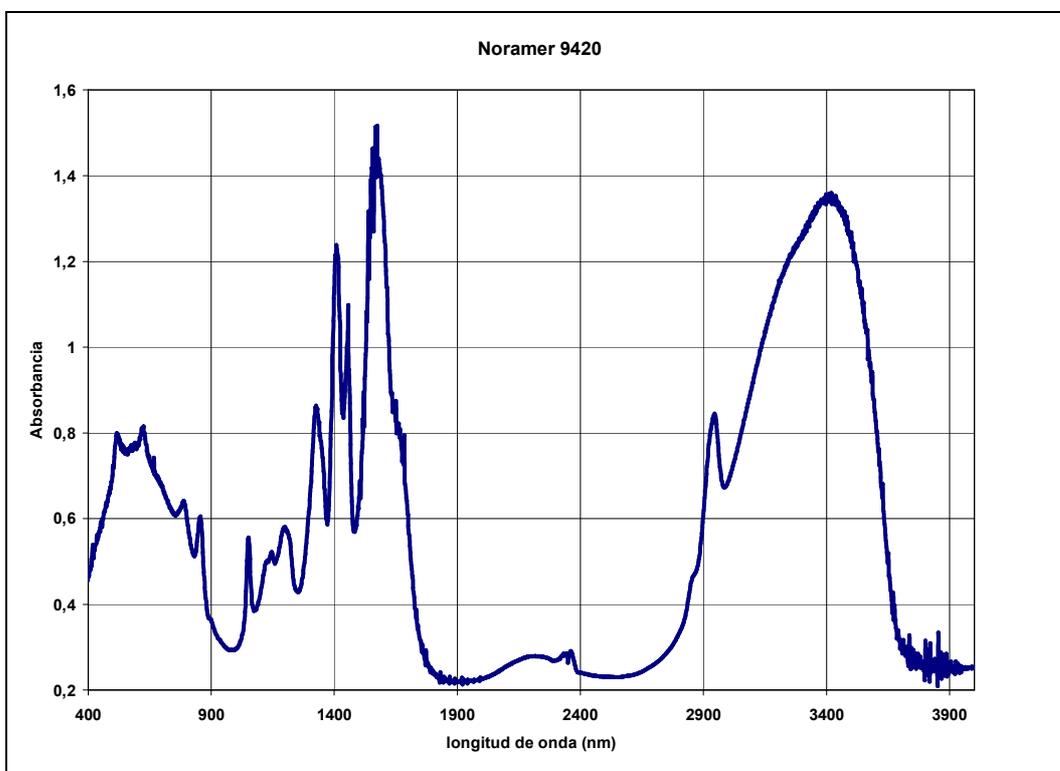
## Apéndice I.22. Espectro de IR del polímero N92 (AA).



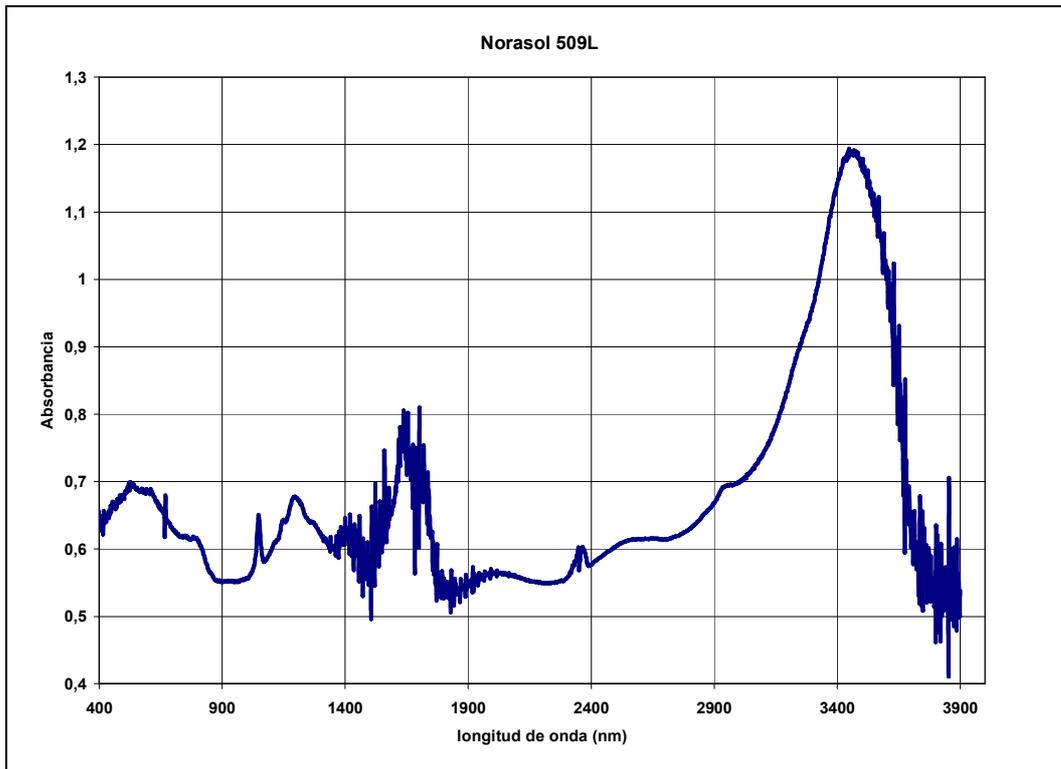
## Apéndice I.23. Espectro de IR del polímero N93 (AA).



## Apéndice I.24. Espectro de IR del polímero N94 (AA).



Apéndice I.25. Espectro de IR del polímero R50 (AA/MAA).



## **APENDICE II.**

---

**Apéndice II.1.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para el caolín Treviscoe y para distintos polímeros puros.

**REPLICAS**

HUMEDAD 48%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{max}=460s^{-1}$ 

POLIMERO	SS1		$\gamma=460 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
N-9210		A	1,02	0,97	
			1,12	3,88	
			0,92	0,97	
		B	1,07	1,07	
			1,00	0,98	
			1,01	1,04	
	media		1,02	1,49	1,000
AD-007		A	0,94	0,79	
			1,05	0,89	
			0,93	1,15	
		B	0,98	0,96	
			0,91	0,78	
			0,79	0,74	
	media		0,93	0,88	0,914
AD-087		A	0,96	0,68	
			1,10	0,93	
			0,96	0,98	
		B	1,05	0,86	
			0,89	0,74	
			1,02	1,04	
	media		1,00	0,87	0,974
AD-077		A	0,80	0,60	
			0,93	0,71	
			0,76	0,67	
		B	1,22	1,16	
			1,06	1,13	
			1,00	0,97	
	media		0,96	0,87	0,939
N-2200		A	0,72	0,31	
			0,90	0,45	
			0,68	0,29	
		B	0,78	0,45	
			0,70	0,46	
			0,65	0,50	
	media		0,74	0,41	0,721
AD-098		A	1,04	1,40	
			1,01	0,82	
			0,75	0,58	
		B	0,84	0,73	
			0,97	0,83	
			0,90	0,58	
	media		0,92	0,82	0,896
A-41605		A	0,84	0,46	
			0,65	0,39	
			0,61	0,29	
		B	0,68	0,24	
			0,70	0,01	
			0,74	0,04	
	media		0,70	0,24	0,687
A-41601		A	1,42	1,99	
			1,06	0,95	
			1,00	1,12	
		B	0,90	1,13	
			1,01	0,91	
			1,01	0,77	
	media		1,07	1,14	1,044
A-41640		A	1,07	1,39	
			1,51	1,39	
			1,57	1,59	
		B	1,38	1,33	
			1,47	1,39	
			1,50	1,18	
	media		1,42	1,38	1,386
AD-020		A	0,94	0,84	
			0,88	0,77	
			0,80	0,78	
		B	0,92	0,98	
			0,86	0,62	
			0,87	0,48	
	media		0,88	0,75	0,859
N-9420		A	0,97	0,95	
			0,92	1,00	
			0,86	0,98	
		B	0,77	0,49	
			0,81	0,54	
			0,83	0,38	
	media		0,86	0,72	0,840

POLIMERO	SS1		$\gamma=460 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
AD-099		A	1,08	1,27	
			1,11	0,95	
			0,92	0,63	
		B	1,00	1,00	
			1,14	0,91	
			0,99	0,84	
	media		1,04	0,93	1,017
AD-050		A	0,85	1,37	
			0,75	0,75	
			0,76	0,80	
		B	0,75	0,90	
			1,02	1,05	
			0,75	0,70	
	media		0,81	0,93	0,793
AD-064		A	0,68	0,61	
			0,68	0,50	
			0,46	0,27	
		B	0,62	0,52	
			0,87	0,51	
			0,70	0,38	
	media		0,67	0,46	0,652
N-2000		A	1,01	1,53	
			1,11	1,18	
			1,03	1,18	
		B	0,99	1,16	
			2,15	0,71	
			1,07	1,04	
	media		1,23	1,13	1,199
AD-097		A	1,13	1,27	
			1,16	1,13	
			1,15	1,33	
		B	1,03	1,13	
			1,24	1,42	
			1,09	1,02	
	media		1,13	1,22	1,109
A-43449		A	1,61	1,47	
			1,28	1,63	
			1,19	1,47	
		B	1,49	1,73	
			1,83	1,89	
			1,65	1,88	
	media		1,51	1,68	1,471
N-9310		A	1,12	0,84	
			0,98	1,65	
			0,98	1,34	
		B	1,06	1,23	
			1,13	1,12	
			1,06	0,71	
	media		1,05	1,15	1,030
R-509L		A	1,28	1,28	
			1,06	1,77	
			1,07	1,36	
		B	1,07	0,95	
			1,16	0,85	
			1,15	0,76	
	media		1,13	1,16	1,106
AD-083		A	1,05	0,78	
			0,87	1,04	
			0,85	0,89	
		B	0,98	0,83	
			1,08	0,72	
			1,02	0,58	
	media		0,98	0,81	0,953
AD-048		A	1,32	1,49	
			1,21	2,02	
			1,05	1,34	
		B	1,21	1,57	
			1,22	1,30	
			1,19	1,01	
	media		1,20	1,46	1,172
AD-088		A	2,57	1,43	
			2,39	2,11	
			2,32	1,27	
		B	2,18	1,96	
			2,43	1,24	
			2,46	1,36	
	media		2,39	1,56	2,339

**Apéndice II.2.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para el caolín Treviscoe y para un contenido del 50% en peso de polímero y un 50% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 48%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{max}=460s^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=460 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
50%	50%				
N-9210		A	0,92	1,04	
			0,78	0,58	
			0,79	0,35	
		B	0,71	-4,21	
			0,89	1,44	
			<b>media</b>	<b>0,82</b>	
AD-087		A	0,90	1,01	
			0,60	0,53	
			0,77	1,24	
		B	0,64	0,33	
			0,86	0,48	
			0,82	0,84	
<b>media</b>	<b>0,77</b>	<b>0,74</b>	<b>0,750</b>		
N-2200		A	0,90	-0,18	
			1,04	4,22	
			1,04	-0,93	
		B	0,94	1,08	
			0,97	1,18	
			0,90	-1,66	
<b>media</b>	<b>0,96</b>	<b>0,62</b>	<b>0,943</b>		
AD-098		A	1,33	-3,61	
			1,12	3,27	
			1,14	-0,54	
		B	1,10	0,51	
			1,27	-2,53	
			<b>media</b>	<b>1,19</b>	
A-41605		A	0,42	0,14	
			0,67	0,24	
			0,49	5,22	
		B	0,80	-1,26	
			0,68	3,29	
			0,37	0,23	
<b>media</b>	<b>0,61</b>	<b>1,53</b>	<b>0,600</b>		
A-41601		A	0,66	0,12	
			0,80	0,35	
			0,71	-0,01	
		B	1,01	-0,18	
			0,98	-9,63	
			0,49	0,42	
<b>media</b>	<b>0,83</b>	<b>-1,87</b>	<b>0,811</b>		

POLIMERO	SS1		$\gamma=460 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
50%	50%				
AD-050		A	0,91	0,25	
			1,16	1,81	
			1,27	-0,98	
		B	1,03	-0,49	
			1,27	0,21	
			<b>media</b>	<b>1,13</b>	
AD-064		A	0,49	0,29	
			0,29	0,18	
			0,46	-0,25	
		B	0,49	-0,01	
			0,53	-16,54	
			0,29	0,21	
<b>media</b>	<b>0,42</b>	<b>-2,69</b>	<b>0,414</b>		
AD-097		A	1,04	0,59	
			0,83	0,64	
			0,78	0,62	
		B	0,93	0,54	
			1,16	0,94	
			0,97	-0,30	
<b>media</b>	<b>0,95</b>	<b>0,51</b>	<b>0,931</b>		
AD-083		A	0,73	1,16	
			0,67	0,59	
			0,66	1,64	
		B	0,55	0,30	
			0,75	-4,93	
			0,53	0,66	
<b>media</b>	<b>0,65</b>	<b>-0,10</b>	<b>0,633</b>		
AD-048		A	1,06	1,50	
			0,74	0,58	
			0,70	2,19	
		B	1,07	-0,54	
			0,83	-16,13	
			0,60	1,99	
<b>media</b>	<b>0,88</b>	<b>-2,48</b>	<b>0,859</b>		
N-9420		A	1,18	0,31	
			0,93	4,42	
			0,96	0,24	
		B	0,57	0,90	
			0,52	2,33	
			<b>media</b>	<b>0,84</b>	

**Apéndice II.3.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para el caolín Treviscoe y para un contenido del 25% de polímero en peso y un 75% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 48%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{\max.}=460\text{s}^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		
	25%	75%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
N-9210		A	1,29	1,74	
			0,94	0,51	
			0,96	1,32	
		B	0,85	0,21	
			1,64	0,31	
			1,22	0,77	
	<b>media</b>		<b>1,12</b>	<b>0,62</b>	<b>1,095</b>
AD-087		A	0,72	4,79	
			0,86	-0,19	
			0,98	0,44	
		B	0,88	0,31	
			0,87	0,93	
			1,05	1,11	
	<b>media</b>		<b>0,90</b>	<b>1,23</b>	<b>0,875</b>
N-2200		A	0,72	-0,63	
			0,85	1,48	
			0,91	0,11	
		B	0,69	-3,54	
			0,77	-0,86	
			0,50	-5,34	
	<b>media</b>		<b>0,74</b>	<b>-1,46</b>	<b>0,722</b>
AD-098		A	1,21	0,04	
			1,08	1,34	
			1,62	-6,17	
		B	1,06	4,15	
			1,23	0,30	
	<b>media</b>		<b>1,24</b>	<b>-0,07</b>	<b>1,214</b>

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		
	25%	75%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
AD-050		A	1,03	2,46	
			1,08	1,30	
			1,10	0,38	
		B	1,17	1,27	
			1,32	-3,31	
	<b>media</b>		<b>1,14</b>	<b>0,42</b>	<b>1,115</b>
AD-064		A	0,49	0,74	
			0,73	0,39	
			0,47	1,33	
		B	0,51	0,49	
			0,58	-14,54	
			0,58	0,90	
	<b>media</b>		<b>0,56</b>	<b>-1,78</b>	<b>0,546</b>
AD-097		A	1,36	0,18	
			1,18	0,73	
			1,10	1,26	
		B	1,04	0,64	
			1,05	0,56	
			1,18	1,31	
	<b>media</b>		<b>1,15</b>	<b>0,78</b>	<b>1,126</b>

**Apéndice II.4.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la arcilla HYMOD y para distintos polímeros puros.

**REPLICAS**

HUMEDAD 65%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\dot{\gamma}_{max}=460s^{-1}$ 

POLIMERO	SS1		$\dot{\gamma}=460 s^{-1}$		F(-)
	100%	0%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
N-9210	A		1,13	-2,77	
			1,00	1,23	
			0,84	0,27	
	B		1,05	0,51	
			1,03	1,06	
			0,93	13,56	
media		1,00	2,31	1,000	
AD-007	A		1,16	-3,59	
			0,98	1,44	
			0,88	0,60	
	B		0,93	0,27	
			1,15	1,49	
			1,39	14,69	
media		1,08	2,48	1,080	
AD-087	A		1,08	-1,89	
			1,03	1,39	
			0,89	0,36	
	B		1,23	0,36	
			1,05	1,32	
			1,37	7,11	
media		1,11	1,44	1,111	
AD-077	A		1,09	-2,18	
			1,02	0,51	
			0,90	0,26	
	B		1,19	0,24	
			1,11	1,15	
			1,23	5,03	
media		1,09	0,83	1,090	
N-2200	A		1,01	-2,60	
			0,84	0,85	
			0,80	0,08	
	B		0,92	0,01	
			1,01	0,79	
			1,17	10,92	
media		0,96	1,67	0,960	
AD-098	A		0,96	0,47	
			0,91	2,89	
			0,97	6,94	
	B		0,93	0,97	
			0,97	1,32	
			0,97	0,40	
media		0,95	2,17	0,952	
A-41605	A		0,87	0,32	
			1,02	-0,33	
			0,82	0,21	
	B		1,02	-3,29	
			0,99	0,18	
			1,22	-3,32	
media		0,99	-1,04	0,990	
A-41601	A		1,06	0,12	
			1,18	3,49	
			1,12	0,31	
	B		1,07	11,54	
			0,89	2,07	
			1,00	-3,57	
media		1,05	2,33	1,052	
A-41640	A		1,03	0,12	
			1,02	2,08	
			1,09	0,93	
	B		0,91	7,79	
			0,95	3,79	
			0,82	-3,98	
media		0,97	1,79	0,971	
AD-020	A		1,04	0,94	
			0,84	0,96	
			0,97	0,66	
	B		1,34	0,21	
			1,01	0,84	
			1,14	5,10	
media		1,05	1,45	1,056	
N-9420	A		0,92	1,86	
			0,94	0,94	
			0,99	0,56	
	B		1,40	-3,28	
			0,96	0,02	
			1,11	1,94	
media		1,05	0,34	1,055	

POLIMERO	SS1		$\dot{\gamma}=460 s^{-1}$		F(-)
	100%	0%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
AD-099	A		1,05	-0,17	
			0,83	3,08	
			1,00	-1,80	
	B		0,85	3,19	
			1,06	1,25	
			0,93	0,51	
media		0,96	1,01	0,956	
AD-050	A		0,97	0,99	
			0,84	4,57	
			0,89	10,02	
	B		1,00	1,76	
			1,10	1,01	
			1,07	0,36	
media		0,98	3,12	0,978	
AD-064	A		0,91	1,62	
			0,85	4,39	
			0,88	8,49	
	B		1,04	0,63	
			1,06	1,27	
			1,07	0,46	
media		0,97	2,81	0,969	
N-2000	A		0,96	0,63	
			0,88	3,34	
			0,98	3,61	
	B		0,97	1,40	
			1,09	0,68	
			1,00	0,52	
media		0,98	1,70	0,980	
AD-097	A		0,95	1,46	
			0,97	-1,90	
			1,21	0,80	
	B		1,06	1,21	
			0,95	2,48	
			1,11	0,25	
media		1,04	0,72	1,042	
A-43449	A		1,04	0,66	
			1,11	-0,99	
			1,22	0,32	
	B		1,13	1,82	
			1,00	2,88	
			1,05	-1,93	
media		1,09	0,46	1,092	
N-9310	A		0,86	1,64	
			0,98	1,80	
			1,02	0,83	
	B		1,32	2,49	
			0,82	2,38	
			1,13	-1,76	
media		1,02	1,23	1,022	
R-509L	A		1,04	0,98	
			0,86	2,60	
			1,09	0,52	
	B		1,42	0,30	
			0,97	-0,96	
			0,98	7,52	
media		1,06	1,83	1,061	
AD-083	A		1,07	0,39	
			0,87	0,94	
			1,07	1,11	
	B		1,34	0,68	
			0,94	-1,48	
			1,19	-0,98	
media		1,08	0,11	1,079	
AD-048	A		1,19	1,34	
			0,71	1,92	
			1,07	1,13	
	B		1,35	3,38	
			1,00	2,09	
			1,24	-2,56	
media		1,09	1,22	1,093	
AD-088	A		0,96	2,20	
			0,96	1,75	
			1,05	0,69	
	B		1,38	3,14	
			1,41	-3,66	
			1,22	-4,33	
media		1,16	-0,03	1,166	

**Apéndice II.5.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la arcilla HYMOD y para un contenido del 50% en peso de polímero y un 50% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 65%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{\max.}=460\text{s}^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
N-9210	50%	A	1,04	0,61	
			0,86	-0,41	
			0,96	1,73	
		B	0,93	-0,72	
			0,94	0,77	
			1,13	-0,79	
<b>media</b>			<b>0,97</b>	<b>0,20</b>	<b>0,976</b>
AD-087	50%	A	1,15	-0,11	
			1,03	1,01	
			0,97	2,46	
		B	1,34	-1,05	
			0,88	0,46	
			0,97	0,76	
<b>media</b>			<b>1,06</b>	<b>0,59</b>	<b>1,058</b>
N-2200	50%	A	0,91	1,23	
			1,01	0,27	
			0,83	3,18	
		B	1,01	1,48	
			0,83	1,02	
			0,87	0,41	
<b>media</b>			<b>0,91</b>	<b>1,27</b>	<b>0,911</b>
AD-098	50%	A	0,93	0,30	
			0,91	0,64	
			0,86	-7,01	
		B	0,89	0,88	
			0,91	0,82	
			1,08	0,06	
<b>media</b>			<b>0,93</b>	<b>-0,72</b>	<b>0,931</b>
A-41605	50%	A	0,99	1,83	
			1,03	0,86	
			1,01	0,23	
		B	1,02	2,70	
			0,97	4,33	
			0,99	6,93	
<b>media</b>			<b>1,00</b>	<b>2,81</b>	<b>1,002</b>
A-41601	50%	A	1,01	2,10	
			1,09	1,03	
			1,07	0,62	
		B	0,94	1,73	
			0,95	5,85	
			0,97	18,46	
<b>media</b>			<b>1,01</b>	<b>4,96</b>	<b>1,006</b>

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
AD-050	50%	A	1,00	0,64	
			1,00	0,88	
			1,01	-6,79	
		B	1,18	1,52	
			1,02	2,45	
			0,81	0,08	
<b>media</b>			<b>1,00</b>	<b>-0,20</b>	<b>1,006</b>
AD-064	50%	A	0,94	5,38	
			0,96	-3,62	
			0,96	13,05	
		B	1,04	2,14	
			0,95	0,93	
			0,90	0,18	
<b>media</b>			<b>0,96</b>	<b>3,01</b>	<b>0,961</b>
AD-097	50%	A	1,28	-1,08	
			0,94	2,70	
			0,90	0,63	
		B	1,17	0,19	
			1,08	0,72	
			1,29	-0,46	
<b>media</b>			<b>1,11</b>	<b>0,45</b>	<b>1,111</b>
AD-083	50%	A	1,03	0,40	
			0,98	0,58	
			0,97	0,25	
		B	0,97	3,82	
			0,96	1,84	
			1,06	20,36	
<b>media</b>			<b>1,00</b>	<b>4,54</b>	<b>0,996</b>
AD-048	50%	A	0,96	0,39	
			1,06	0,92	
			1,01	0,99	
		B	1,04	1,66	
			0,98	1,97	
			0,99	12,89	
<b>media</b>			<b>1,01</b>	<b>3,14</b>	<b>1,006</b>
N-9420	50%	A	1,10	3,51	
			1,19	0,03	
			1,02	0,16	
		B	1,14	0,72	
			0,91	3,77	
			1,16	1,16	
<b>media</b>			<b>1,09</b>	<b>1,56</b>	<b>1,087</b>

**Apéndice II.6.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la arcilla HYMOD y para un contenido del 25% de polímero en peso y un 75% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 65%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{\max.}=460\text{s}^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
N-9210	75%	A	1,26	-1,36	
			0,97	5,07	
			0,93	2,33	
		B	1,08	1,05	
			0,98	0,95	
			1,31	-0,15	
<b>media</b>			<b>1,09</b>	<b>1,32</b>	<b>1,091</b>
AD-087	75%	A	1,24	-0,69	
			0,91	-2,41	
			0,70	-1,69	
		B	0,99	1,51	
			0,90	0,16	
			1,33	-0,02	
<b>media</b>			<b>1,01</b>	<b>-0,53</b>	<b>1,014</b>
N-2200	75%	A	1,03	0,32	
			0,71	0,44	
			0,91	-7,84	
		B	1,27	1,78	
			1,00	1,55	
			0,95	0,51	
<b>media</b>			<b>0,98</b>	<b>-0,54</b>	<b>0,980</b>
AD-098	75%	A	0,97	-2,17	
			1,00	1,30	
			1,03	-5,18	
		B	1,18	1,06	
			1,00	0,45	
			1,13	0,25	
<b>media</b>			<b>1,05</b>	<b>-0,71</b>	<b>1,054</b>

POLIMERO	SS1		$\gamma=460\text{ s}^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
AD-050	75%	A	0,86	0,53	
			1,05	0,65	
			1,03	-5,16	
		B	1,02	0,80	
			1,06	-0,50	
			0,90	0,42	
<b>media</b>			<b>0,99</b>	<b>-0,54</b>	<b>0,987</b>
AD-064	75%	A	1,04	0,67	
			0,93	0,36	
			0,98	0,69	
		B	1,08	5,30	
			0,94	5,74	
			1,09	14,75	
<b>media</b>			<b>1,01</b>	<b>4,59</b>	<b>1,012</b>
AD-097	75%	A	1,09	-0,55	
			0,88	-5,33	
			0,98	2,61	
		B	1,17	-0,18	
			1,21	0,22	
			1,31	-0,18	
<b>media</b>			<b>1,11</b>	<b>-0,57</b>	<b>1,106</b>

**Apéndice II.7.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la dolomita DRB y para distintos polímeros puros.

## REPLICAS

HUMEDAD 28%

Concentración del 1 o/o

Ensayo "subida-bajada" a  $\dot{\gamma}_{max}=125s^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\dot{\gamma}=125 s^{-1}$		
	100%	0%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
N-9210		A	0,95	0,67	
			1,02	1,31	
			1,04	1,01	
		B	1,07	1,13	
			0,89	0,13	
			0,91	0,59	
<b>media</b>		<b>0,98</b>	<b>0,81</b>	<b>1,000</b>	
AD-007		A	0,81	1,07	
			0,91	1,70	
			1,02	0,73	
		B	0,74	-0,42	
			0,79	0,03	
			0,85	0,12	
<b>media</b>		<b>0,86</b>	<b>0,54</b>	<b>0,872</b>	
AD-087		A	0,74	0,36	
			0,79	0,48	
			0,80	-0,16	
		B	0,64	-0,61	
			0,76	-0,04	
			0,79	0,03	
<b>media</b>		<b>0,75</b>	<b>0,01</b>	<b>0,766</b>	
AD-077		A	0,24	0,14	
			0,27	0,33	
			0,26	0,16	
		B	0,79	-0,14	
			0,61	-0,04	
			0,70	-0,17	
<b>media</b>		<b>0,48</b>	<b>0,05</b>	<b>0,486</b>	
N-2200		A	0,24	-0,04	
			0,23	0,01	
			0,33	0,40	
		B	0,31	-0,29	
			0,27	0,00	
			0,32	-0,10	
<b>media</b>		<b>0,28</b>	<b>0,00</b>	<b>0,290</b>	
AD-098		A	1,23	1,17	
			1,25	0,97	
			1,13	3,63	
		B	1,24	1,45	
			1,15	1,52	
			1,19	1,34	
<b>media</b>		<b>1,20</b>	<b>1,68</b>	<b>1,223</b>	
A-41605		A	1,19	1,23	
			1,22	2,38	
			1,33	-17,09	
		B	1,26	3,65	
			1,36	2,69	
			1,13	2,37	
<b>media</b>		<b>1,25</b>	<b>-0,79</b>	<b>1,274</b>	

POLIMERO	SS1		$\dot{\gamma}=125 s^{-1}$		
	100%	0%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
AD-099		A	1,08	0,56	
			1,13	0,73	
			1,03	1,39	
		B	0,98	0,91	
			0,97	0,68	
			0,94	0,56	
<b>media</b>		<b>1,02</b>	<b>0,80</b>	<b>1,042</b>	
AD-050		A	0,75	0,05	
			0,73	0,11	
			0,89	-0,16	
		B	0,76	0,32	
			0,67	-0,23	
			0,77	-0,07	
<b>media</b>		<b>0,76</b>	<b>0,00</b>	<b>0,776</b>	
AD-064		A	0,44	-0,13	
			0,33	0,14	
			0,49	-0,19	
		B	0,36	-0,08	
			0,26	-0,16	
			0,54	-0,16	
<b>media</b>		<b>0,40</b>	<b>-0,10</b>	<b>0,410</b>	
N-2000		A	1,07	0,03	
			0,94	-0,10	
			0,89	0,50	
		B	0,95	-0,15	
			0,81	0,23	
			0,85	0,16	
<b>media</b>		<b>0,92</b>	<b>0,11</b>	<b>0,935</b>	
AD-097		A	1,02	-0,06	
			1,11	0,97	
			1,17	2,27	
		B	1,07	1,22	
			1,10	0,76	
			0,98	0,85	
<b>media</b>		<b>1,08</b>	<b>1,00</b>	<b>1,097</b>	
A-43449		A	1,04	0,32	
			1,20	1,13	
			1,43	1,24	
		B	1,18	0,74	
			1,13	0,62	
			1,18	1,20	
<b>media</b>		<b>1,19</b>	<b>0,88</b>	<b>1,218</b>	

**Apéndice II.8.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la dolomita DRB y para un contenido del 50% en peso de polímero y un 50% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloculantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 28%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{max}=125s^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=125 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
N-9210	50%	A	1,08	0,87	
			1,07	0,09	
			1,16	-1,50	
		B	0,84	0,33	
			1,02	-11,55	
			0,75	-6,42	
<b>media</b>			<b>0,99</b>	<b>-3,03</b>	<b>1,006</b>
AD-007	50%	A	0,91	-0,91	
			1,32	-1,02	
			1,15	0,49	
		B	0,95	7,65	
			1,07	3,40	
			0,88	1,52	
<b>media</b>			<b>1,05</b>	<b>1,85</b>	<b>1,067</b>
AD-087	50%	A	1,01	0,73	
			1,00	0,40	
			1,07	0,76	
		B	0,72	0,27	
			0,92	1,31	
			0,92	-0,63	
<b>media</b>			<b>0,94</b>	<b>0,47</b>	<b>0,959</b>
N-2200	50%	A	0,72	-0,63	
			0,85	1,48	
			0,91	0,11	
		B	0,69	-3,54	
			0,77	-0,86	
			0,50	-5,34	
<b>media</b>			<b>0,74</b>	<b>-1,46</b>	<b>0,753</b>
AD-098	50%	A	1,21	0,04	
			1,08	1,34	
			1,62	-6,17	
		B	1,06	4,15	
			1,23	0,30	
<b>media</b>			<b>1,24</b>	<b>-0,07</b>	<b>1,267</b>
A-41605	50%	A	1,39	-0,27	
			1,64	11,62	
			1,52	-0,65	
		B	1,52	4,43	
			1,37	-1,11	
			1,58	3,08	
<b>media</b>			<b>1,50</b>	<b>2,85</b>	<b>1,531</b>

POLIMERO	SS1		$\gamma=125 s^{-1}$		F(-)
			Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	
AD-050	50%	A	1,03	2,46	
			1,08	1,30	
			1,10	0,38	
		B	1,17	1,27	
			1,32	-3,31	
<b>media</b>			<b>1,14</b>	<b>0,42</b>	<b>1,163</b>
AD-064	50%	A	0,75	-0,08	
			0,69	3,00	
			1,07	0,38	
		B	1,07	-0,43	
			0,73	-0,11	
			0,79	1,12	
<b>media</b>			<b>0,85</b>	<b>0,65</b>	<b>0,867</b>
N-2000	50%	A	0,69	-0,63	
			0,85	0,00	
			0,95	0,11	
		B	0,68	6,55	
			0,90	-1,07	
			0,80	0,37	
<b>media</b>			<b>0,81</b>	<b>0,89</b>	<b>0,827</b>
AD-097	50%	A	1,16	0,18	
			1,12	-0,27	
			1,29	-1,85	
		B	0,90	0,54	
			1,26	-27,97	
			1,03	-1,86	
<b>media</b>			<b>1,12</b>	<b>-5,20</b>	<b>1,147</b>
A-43449	50%	A	1,05	-0,19	
			1,47	3,90	
			2,09	-6,63	
		B	1,76	10,83	
			1,10	-0,48	
			1,45	1,53	
<b>media</b>			<b>1,49</b>	<b>1,49</b>	<b>1,516</b>

**Apéndice II.9.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para la dolomita DRB y para un contenido del 25% de polímero en peso y un 75% en peso de metasilicato sódico en la mezcla de desfloclantes.

## REPLICAS

HUMEDAD 28%

Concentración del 1 o/oo

Ensayo "subida-bajada" a  $\gamma_{\max.}=125s^{-1}$

POLIMERO	SS1		$\gamma=125 s^{-1}$		
	25%	75%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
N-9210		A	1,17	3,29	
			1,15	-1,09	
			1,47	-5,27	
		B	0,95	0,35	
			1,13	-14,20	
			1,02	-4,73	
<b>media</b>		<b>1,15</b>	<b>-3,61</b>	<b>1,168</b>	
AD-007		A	1,19	-1,19	
			1,17	0,21	
			1,28	0,29	
		B	1,48	-5,00	
			0,98	3,14	
			1,25	1,64	
<b>media</b>		<b>1,23</b>	<b>-0,15</b>	<b>1,251</b>	
AD-087		A	1,17	1,99	
			1,27	-0,66	
			1,20	-1,65	
		B	1,04	0,26	
			1,31	-10,88	
			0,97	-5,33	
<b>media</b>		<b>1,16</b>	<b>-2,71</b>	<b>1,183</b>	
N-2200		A	0,90	-0,18	
			1,04	4,22	
			1,04	-0,93	
		B	0,94	1,08	
			0,97	1,18	
			0,90	-1,66	
<b>media</b>		<b>0,96</b>	<b>0,62</b>	<b>0,984</b>	
AD-098		A	1,33	-3,61	
			1,12	3,27	
			1,14	-0,54	
		B	1,10	0,51	
			1,27	-2,53	
<b>media</b>		<b>1,19</b>	<b>-0,58</b>	<b>1,216</b>	
A-41605		A	1,07	-0,46	
			1,38	-4,31	
			1,47	0,74	
		B	1,52	4,43	
			1,33	-0,33	
			2,01	2,01	
<b>media</b>		<b>1,46</b>	<b>0,35</b>	<b>1,493</b>	

POLIMERO	SS1		$\gamma=125 s^{-1}$		
	25%	75%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	F(-)
AD-050		A	0,91	0,25	
			1,16	1,81	
			1,27	-0,98	
		B	1,03	-0,49	
			1,27	0,21	
<b>media</b>		<b>1,13</b>	<b>0,16</b>	<b>1,150</b>	
AD-064		A	0,91	-0,04	
			1,22	2,10	
			1,36	-0,20	
		B	1,17	6,41	
			1,07	-0,14	
			1,36	2,98	
<b>media</b>		<b>1,18</b>	<b>1,85</b>	<b>1,206</b>	
N-2000		A	0,88	-0,29	
			1,27	-0,26	
			0,93	0,10	
		B	0,98	11,09	
			0,84	0,49	
			1,08	0,79	
<b>media</b>		<b>1,00</b>	<b>1,99</b>	<b>1,016</b>	
AD-097		A	1,10	8,77	
			1,16	-0,85	
			1,49	3,91	
		B	1,00	0,12	
			1,14	-26,40	
			1,37	4,47	
<b>media</b>		<b>1,21</b>	<b>-1,66</b>	<b>1,235</b>	
A-43449		A	1,30	0,07	
			1,96	-6,43	
			1,59	0,56	
		B	1,24	18,58	
			1,20	-0,45	
			1,54	2,95	
<b>media</b>		<b>1,47</b>	<b>2,55</b>	<b>1,499</b>	

**Apéndice II.10.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para el gres porcelánico y para un contenido del 25% en peso de polímero y del 75% en peso de *SSI* en la mezcla de desfloculantes.

**REPLICAS**

HUMEDAD 33%

Concentración del 3 o/oo

Ensayo "subida-mantenimiento-bajada" a  $\gamma_{\max}$  de 20s<sup>-1</sup>, 100s<sup>-1</sup> y 500s<sup>-1</sup>.

POLIMERO	SS1		Flui.(Pa.s) Tixo.(-)		Flui.(Pa.s) Tixo.(-)		Flui.(Pa.s) Tixo.(-)		media		F(-)	
	25%	75%	$\gamma=20 \text{ s}^{-1}$		$\gamma=100 \text{ s}^{-1}$		$\gamma=500 \text{ s}^{-1}$		Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)		
N-9210	1:1	A	0,99	1,09	0,95	1,09	0,89	4,41				
			1,02	0,79	0,99	0,95	0,97	0,83				
			0,99	0,99	0,97	0,99	0,73	-0,72				
		B	1,10	1,28	1,01	1,14	1,01	0,99				
			1,05	1,02	1,02	1,06	0,99	1,05				
			1,10	0,84	1,11	0,99	1,05	1,14				
		<b>media</b>	<b>1,04</b>	<b>1,00</b>	<b>1,01</b>	<b>1,04</b>	<b>0,94</b>	<b>1,28</b>	1,00	1,11	<b>1,002</b>	<b>1,000</b>
AD-020	1:1	A	1,02	1,09	0,97	1,06	1,01	0,64				
			1,10	1,28	0,95	1,18	0,93	0,87				
			0,81	0,39	0,86	0,81	0,67	-0,65				
		B	0,87	0,81	0,91	0,91	1,01	0,82				
			0,92	0,69	0,93	0,97	0,96	0,84				
			0,92	0,56	1,02	0,84	1,04	1,00				
		<b>media</b>	<b>0,94</b>	<b>0,80</b>	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	<b>0,59</b>	0,94	0,78	<b>0,931</b>	<b>0,929</b>
AD-064	1:1	A	1,17	1,35	1,05	1,22	0,93	3,55				
			1,44	2,00	1,14	1,48	0,99	1,31				
			1,09	1,02	1,01	1,09	0,70	-1,01				
		B	1,20	1,56	1,06	1,23	1,01	1,20				
			0,96	0,67	0,94	1,00	0,91	0,82				
			1,16	0,89	1,12	1,05	0,98	1,51				
		<b>media</b>	<b>1,17</b>	<b>1,25</b>	<b>1,05</b>	<b>1,18</b>	<b>0,92</b>	<b>1,23</b>	1,05	1,22	<b>1,059</b>	<b>1,057</b>
AD-107	1:1	A	1,02	0,89	1,06	0,87	0,83	9,15				
			1,33	1,89	1,09	1,35	0,96	1,36				
			1,05	0,89	0,97	1,10	0,68	-1,01				
		B	1,24	1,43	1,18	1,10	1,12	0,98				
			1,01	0,67	0,92	1,22	0,85	1,84				
			1,11	1,42	0,91	1,33	0,87	1,06				
		<b>media</b>	<b>1,13</b>	<b>1,20</b>	<b>1,02</b>	<b>1,16</b>	<b>0,89</b>	<b>2,23</b>	1,01	1,53	<b>1,027</b>	<b>1,025</b>
AD-111	1:1	A	1,56	1,21	1,32	1,97	1,29	9,71				
			1,53	2,54	1,20	1,43	1,12	0,52				
			1,14	0,59	1,17	0,90	0,85	-0,35				
		B	1,33	1,44	1,25	1,10	1,17	1,30				
			1,11	0,76	1,08	1,09	1,62	-3,01				
			1,43	1,72	1,15	1,36	1,14	0,38				
		<b>media</b>	<b>1,35</b>	<b>1,38</b>	<b>1,19</b>	<b>1,30</b>	<b>1,20</b>	<b>1,42</b>	1,25	1,37	<b>1,264</b>	<b>1,261</b>
AD-108	1:1	A	1,44	1,56	1,29	1,18	1,17	-0,98				
			1,41	1,64	1,20	1,28	1,11	0,67				
			1,17	1,04	1,16	0,97	0,79	-1,10				
		B	1,26	1,74	1,21	1,05	1,16	1,12				
			1,09	1,21	0,97	1,21	0,90	1,49				
			1,18	1,51	0,96	1,40	0,96	0,96				
		<b>media</b>	<b>1,26</b>	<b>1,45</b>	<b>1,13</b>	<b>1,18</b>	<b>1,01</b>	<b>0,36</b>	1,13	1,00	<b>1,156</b>	<b>1,153</b>
N-2000	1:1	A	1,48	3,70	1,19	1,46	1,14	1,39				
			1,53	1,97	1,26	1,42	1,04	1,82				
			1,19	1,03	1,16	1,02	1,02	1,32				
		B	1,14	0,67	1,37	0,75	1,02	-170,91				
			1,14	1,48	0,91	1,54	1,03	-1,37				
			1,87	1,68	1,21	1,99	1,10	2,33				
		<b>media</b>	<b>1,39</b>	<b>1,76</b>	<b>1,18</b>	<b>1,36</b>	<b>1,06</b>	<b>-27,57</b>	1,21	-8,15	<b>1,246</b>	<b>1,243</b>
AD-050	1:1	A	3,48	8,24	2,05	2,55	1,31	2,92				
			4,16	9,99	2,36	2,81	1,33	4,62				
			3,31	3,35	2,04	2,21	1,10	3,30				
		B	2,47	2,44	1,82	1,72	1,57	13,13				
			2,12	5,04	1,28	2,28	0,96	2,14				
			3,98	7,14	2,35	2,54	1,27	10,54				
		<b>media</b>	<b>3,25</b>	<b>6,03</b>	<b>1,98</b>	<b>2,35</b>	<b>1,26</b>	<b>6,11</b>	2,16	4,83	<b>2,393</b>	<b>2,387</b>
AD-095	1:1	A	1,41	2,74	1,35	1,08	1,33	0,80				
			1,38	1,61	1,14	1,39	1,04	1,56				
			1,45	1,63	1,19	1,34	1,05	1,15				
		B	0,98	0,63	1,17	0,87	1,02	-163,69				
			0,47	0,80	0,65	0,74	0,68	1,64				
			1,24	0,92	0,97	1,36	1,07	1,08				
		<b>media</b>	<b>1,15</b>	<b>1,39</b>	<b>1,08</b>	<b>1,13</b>	<b>1,03</b>	<b>-26,25</b>	1,09	-7,91	<b>1,119</b>	<b>1,116</b>
AD-109	1:1	A	1,47	3,66	1,19	1,50	1,14	1,23				
			1,18	1,35	1,10	1,19	1,02	1,53				
			1,06	1,53	1,16	0,95	1,04	1,56				
		B	1,29	0,74	1,33	1,13	1,17	-111,85				
			1,52	1,84	1,07	2,06	1,61	-3,60				
			1,68	1,67	1,13	1,68	0,98	1,12				
		<b>media</b>	<b>1,37</b>	<b>1,80</b>	<b>1,16</b>	<b>1,42</b>	<b>1,16</b>	<b>-18,34</b>	1,23	-5,04	<b>1,261</b>	<b>1,258</b>
AD-097	1:1	A	1,14	2,28	1,07	1,16	1,19	0,93				
			1,08	1,20	1,07	1,02	1,07	1,25				
			1,23	0,99	1,13	1,12	1,05	1,13				
		B	0,76	0,54	1,08	0,62	0,94	-128,23				
			0,60	0,99	0,57	1,25	0,63	0,86				
			0,84	1,01	0,73	1,36	0,77	2,24				
		<b>media</b>	<b>0,94</b>	<b>1,17</b>	<b>0,94</b>	<b>1,09</b>	<b>0,94</b>	<b>-20,30</b>	0,94	-6,02	<b>0,952</b>	<b>0,950</b>
AD-110	1:1	A	1,25	1,47	1,21	1,22	1,01	1,58				
			1,27	1,21	1,30	0,97	1,15	1,29				
			1,22	1,01	1,21	0,97	1,76	-4,77				
		B	0,98	0,82	1,03	1,14	1,27	2,05				
			1,14	0,85	1,21	0,99	1,69	-1,57				
			1,04	0,88	2,29	0,80	1,06	2,91				
		<b>media</b>	<b>1,15</b>	<b>1,04</b>	<b>1,38</b>	<b>1,02</b>	<b>1,32</b>	<b>0,25</b>	1,28	0,77	<b>1,228</b>	<b>1,225</b>
PI	1:1	A	1,52	1,52	1,20	1,41	0,97	1,05				
			1,24	1,09	1,05	1,08	0,89	3,53				
			1,41	1,07	1,09	1,09	0,98	0,48				
		B	0,78	0,77	0,85	0,89	0,72	-0,37				
			1,15	0,80	1,97	1,01	1,05	0,74				
			1,45	0,89	2,48	1,02	0,94	3,23				
		<b>media</b>	<b>1,26</b>	<b>1,02</b>	<b>1,44</b>	<b>1,08</b>	<b>0,92</b>	<b>1,44</b>	1,21	1,18	<b>1,191</b>	<b>1,188</b>

**Apéndice II.11.** Valores del factor F de corrección del "efecto día" (véase el apartado III.1.1.2.2.) para el gres porcelánico y para un contenido del 25% en peso de polímero y del 75% en peso de SS2 en la mezcla de desfloculantes.

**REPLICAS**

HUMEDAD 33%

Concentración del 3 o/oo

Ensayo "subida-mantenimiento-bajada" a  $\gamma_{max}$  de 20s<sup>-1</sup>, 100s<sup>-1</sup> y 500s<sup>-1</sup>.

POLIMERO	SS2		$\gamma=20\text{ s}^{-1}$		$\gamma=100\text{ s}^{-1}$		$\gamma=500\text{ s}^{-1}$		media		F(-)	
	25%	75%	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)	Flui.(Pa.s)	Tixo.(-)		
N-9210	3:1	A	0,47	0,27	0,61	0,71	0,70	0,02				
			0,64	0,51	0,72	0,92	0,87	-0,12				
		B	0,23	0,25	0,53	0,58	0,63	0,28				
			0,27	0,25	0,57	0,60	0,96	-0,33				
<b>media</b>		<b>0,43</b>	<b>0,28</b>	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>0,82</b>	<b>-2,02</b>	0,63	-0,37	<b>0,594</b>	<b>3,909</b>	
AD-020	3:1	A										
		B										
<b>media</b>		<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	
AD-064	3:1	A	1,05	1,13	0,96	1,29	0,68	3,41				
			0,77	0,61	0,87	0,78	0,88	0,57				
		B	0,92	0,90	0,84	1,08	0,78	0,98				
			0,98	1,09	0,95	0,82	1,06	-1,44				
<b>media</b>		<b>0,86</b>	<b>0,86</b>	<b>0,89</b>	<b>0,95</b>	<b>0,89</b>	<b>0,70</b>	0,88	0,84	<b>0,867</b>	<b>5,704</b>	
AD-107	3:1	A	0,96	1,27	0,87	1,36	0,81	0,99				
			0,76	0,57	0,85	0,88	0,69	4,19				
		B	0,99	0,95	0,88	1,35	0,89	0,62				
			0,93	1,55	0,92	0,90	0,91	0,14				
<b>media</b>		<b>0,84</b>	<b>1,00</b>	<b>0,86</b>	<b>1,06</b>	<b>0,84</b>	<b>1,32</b>	0,85	1,13	<b>0,840</b>	<b>5,526</b>	
AD-111	3:1	A	0,92	0,81	0,48	0,22	0,95	-0,53				
			0,84	0,62	0,89	0,85	0,92	-0,13				
		B	1,02	0,85	0,87	1,23	0,85	0,23				
			1,01	1,80	0,94	0,92	1,02	-0,55				
<b>media</b>		<b>0,92</b>	<b>0,94</b>	<b>0,82</b>	<b>0,81</b>	<b>0,99</b>	<b>-0,27</b>	0,91	0,49	<b>0,910</b>	<b>5,986</b>	
AD-108	3:1	A	0,88	0,69	0,91	1,03	0,85	0,37				
			0,65	0,14	0,80	0,51	0,95	-0,83				
		B	0,71	0,25	0,79	0,68	0,89	-0,44				
			0,56	0,31	0,73	0,57	0,94	0,05				
<b>media</b>		<b>0,66</b>	<b>0,36</b>	<b>0,77</b>	<b>0,69</b>	<b>0,87</b>	<b>-0,10</b>	0,77	0,32	<b>0,746</b>	<b>4,908</b>	
N-2000	3:1	A	1,47	1,39	1,13	1,44	0,90	0,53				
			0,76	0,55	0,83	0,78	0,85	0,60				
		B	1,16	1,10	0,96	1,39	0,88	1,07				
			1,14	3,11	1,00	1,19	1,05	0,35				
<b>media</b>		<b>1,16</b>	<b>1,53</b>	<b>1,01</b>	<b>1,23</b>	<b>1,03</b>	<b>0,23</b>	1,07	1,00	<b>1,070</b>	<b>1,800</b>	
AD-050	3:1	A	3,10	5,90	1,64	3,08	1,03	2,87				
			2,23	2,79	1,48	1,87	1,02	4,02				
		B	2,40	3,31	1,40	2,63	0,96	3,03				
			2,34	7,93	1,52	2,09	1,03	2,66				
<b>media</b>		<b>2,45</b>	<b>4,76</b>	<b>1,50</b>	<b>2,35</b>	<b>0,99</b>	<b>3,07</b>	1,65	3,39	<b>1,786</b>	<b>3,006</b>	
AD-095	3:1	A	0,98	1,50	0,95	1,51	1,15	2,29				
			0,86	0,37	0,92	0,76	1,00	-0,69				
		B	0,81	0,28	0,94	0,66	0,98	-0,25				
			0,72	0,76	0,68	1,03	0,99	-2,00				
<b>media</b>		<b>0,76</b>	<b>0,64</b>	<b>0,83</b>	<b>0,88</b>	<b>0,94</b>	<b>0,21</b>	0,84	0,57	<b>0,820</b>	<b>1,380</b>	
AD-109	3:1	A	0,61	0,58	0,83	0,87	0,96	1,94				
			0,86	0,30	0,89	0,70	0,94	-0,44				
		B	0,73	0,31	0,89	0,59	1,22	-3,16				
			0,97	1,10	0,99	1,58	1,41	-2,16				
<b>media</b>		<b>0,78</b>	<b>0,55</b>	<b>0,87</b>	<b>0,87</b>	<b>1,03</b>	<b>-0,47</b>	0,89	0,32	<b>0,859</b>	<b>1,446</b>	
AD-097	3:1	A	0,79	0,85	0,90	1,22	1,07	2,69				
			0,97	0,45	0,96	0,84	0,95	-0,05				
		B	0,97	0,79	1,02	0,98	1,12	-0,76				
			0,68	0,73	0,73	1,05	0,84	-0,16				
<b>media</b>		<b>0,84</b>	<b>0,68</b>	<b>0,88</b>	<b>0,94</b>	<b>0,94</b>	<b>0,44</b>	0,88	0,68	<b>0,858</b>	<b>1,443</b>	
AD-110	3:1	A	0,40	0,42	0,57	0,70	0,71	-1,69				
			0,41	0,34	0,66	0,70	0,87	-0,13				
		B	0,51	0,45	0,65	0,88	0,64	0,08				
			0,38	0,19	0,68	0,66	1,04	-0,14				
<b>media</b>		<b>0,48</b>	<b>0,36</b>	<b>0,67</b>	<b>0,73</b>	<b>0,83</b>	<b>-1,52</b>	0,66	-0,15	<b>0,628</b>	<b>1,057</b>	
PI	3:1	A	0,38	0,40	0,58	0,60	0,69	0,01				
			0,73	0,71	0,72	0,77	0,89	-0,77				
		B	0,27	0,25	0,57	0,53	0,61	0,01				
			0,35	0,23	0,65	0,50	1,02	-0,38				
<b>media</b>		<b>0,45</b>	<b>0,38</b>	<b>0,65</b>	<b>0,59</b>	<b>0,81</b>	<b>-0,87</b>	0,64	0,03	<b>0,607</b>	<b>1,022</b>	

## **APENDICE III.**

---

**Apéndice III.1.** Tabla de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$ , para el caolín Treviscoe con diferentes concentraciones de mezcla de desfloculantes de distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico. Además se presentan los valores del esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ .

<b>k(Pa.s<sup>-1</sup>)</b>					
<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,5	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0

n(-)					
C=0,25o/oo		C=0,5o/oo		C=0,75o/oo	
NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,5
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	0,5
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	1,0

		$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$			
<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	$\eta_0$	<b>NOMENCLATURA</b>	$\eta_0$	<b>NOMENCLATURA</b>	$\eta_0$
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-1,0
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	0,5	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,5
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,5	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0

tt(s)					
C=0,25o/o		C=0,5o/o		C=0,75o/o	
NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-0,5	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,5
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,5	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	1,0
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0

		$\tau_{o(100s-1)}(\text{Pa})$			
<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>
CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
CTA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTA98-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA01-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTN93-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA65-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5	CTA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5
CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA88-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0	CTA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0
CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN22-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0
CTN20-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	-0,5
CTA64-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA48-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA83-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA98-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN22-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTN20-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0
CTA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,5	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTN94-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA97-(50/0/50/0)/a/65	0,5
CTA83-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA77-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTN94-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA77-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA98-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0	CTA50-(50/0/50/0)/a/65	1,0
CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0	CTA64-(25/0/75/0)/a/65	-1,0
CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5	CTN20-(25/0/75/0)/a/65	-0,5
CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN92-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTN22-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA77-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA99-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0
CTA50-(25/0/75/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	CTA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
CTA87-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA87-(25/0/75/0)/a/65	0,5	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0
CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA98-(25/0/75/0)/a/65	1,0	CTA99-(25/0/75/0)/a/65	1,0

**Apéndice III.2.** Tabla de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$ , para la arcilla HYMOD con diferentes concentraciones de mezcla de desfloculantes de distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico. Además se presentan los valores del esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ .

$k(Pa.s^{-1})$					
<b>C=0,25o/o</b>		<b>C=0,5o/o</b>		<b>C=0,75o/o</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,5

n(-)					
C=0,25o/o		C=0,5o/o		C=0,75o/o	
NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN94-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA48-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA83-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA50-(50/0/50/0)/a/65	-1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA01-(50/0/50/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA77-(50/0/50/0)/a/65	0,5	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN22-(50/0/50/0)/a/65	1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN20-(50/0/50/0)/a/65	1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA64-(50/0/50/0)/a/65	1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	1,0

		$\eta_0$ (Pa.s)					
<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>			
<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>		
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	1,0		

tt(s)					
C=0,25o/oo		C=0,5o/oo		C=0,75o/oo	
NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	-0,5
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0

<b>C=0,25o/oo</b>		<b><math>\tau_{o(100s-1)}</math>(Pa)</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_o</math></b>
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA07-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA40-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA88-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN93-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMR50-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA88-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA49-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA65N-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA01-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	-0,5	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA48-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA01-(100/0/0/0)/a/65	-0,5		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA65B-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMN94-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA83-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0		
HMN20-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN22-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA64-(100/0/0/0)/a/65	-1,0		
HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN92-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA98-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,0	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA99-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA77-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMA50-(100/0/0/0)/a/65	0,5	HMN20-(100/0/0/0)/a/65	0,0		
HMA99-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA77-(100/0/0/0)/a/65	1,0	HMA87-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
				HMA97-(100/0/0/0)/a/65	0,5		
				HMA50-(100/0/0/0)/a/65	1,0		

**Apéndice III.3.** Tabla de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$ , para la dolomita DRB con diferentes concentraciones de mezcla de desfloculantes de distintos contenidos en % en peso de polímero y metasilicato sódico. Además se presentan los valores del esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ .

<b>k(Pa.s<sup>-n</sup>)</b>					
<b>C=0,25o/o</b>		<b>C=0,5o/o</b>		<b>C=0,75o/o</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>k</b>
DRA64-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRN22-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRA87-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0
DRN22-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRN20-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRN22-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0
DRN20-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRN20-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0
DRA87-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0	DRA77-(100/0/0/0)y/b/48	-0,5	DRA64-(100/0/0/0)y/b/48	-1,0
DRA77-(100/0/0/0)y/b/48	-0,5	DRA07-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)y/b/48	-0,5
DRA97-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRN92-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA50-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA07-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA49-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA77-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA65B-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA98-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA99-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRA07-(100/0/0/0)y/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)y/b/48	0,5	DRA65N-(100/0/0/0)y/b/48	0,0
DRN92-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRN92-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRA50-(100/0/0/0)y/b/48	0,5
DRA65N-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)y/b/48	1,0
DRA65-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRA65N-(100/0/0/0)y/b/48	1,0	DRA65B-(100/0/0/0)y/b/48	1,0
DRN22-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0	DRN22-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0	DRN22-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0
DRA64-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0	DRA64-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0	DRN20-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0
DRA87-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)y/b/48	-0,5	DRA64-(50/0/50/0)y/b/48	-1,0
DRA98-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)y/b/48	0,0
DRN20-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA98-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)y/b/48	0,0
DRA50-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)y/b/48	0,0
DRA97-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA50-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA97-(50/0/50/0)y/b/48	0,0
DRN92-(50/0/50/0)y/b/48	0,5	DRA97-(50/0/50/0)y/b/48	0,0	DRA49-(50/0/50/0)y/b/48	0,0
DRA07-(50/0/50/0)y/b/48	0,5	DRN92-(50/0/50/0)y/b/48	1,0	DRA98-(50/0/50/0)y/b/48	1,0
DRA49-(50/0/50/0)y/b/48	1,0	DRA49-(50/0/50/0)y/b/48	1,0	DRA50-(50/0/50/0)y/b/48	1,0
DRA65-(50/0/50/0)y/b/48	1,0	DRA65-(50/0/50/0)y/b/48	1,0	DRA65-(50/0/50/0)y/b/48	1,0
DRA64-(25/0/75/0)y/b/48	-1,0	DRA64-(25/0/75/0)y/b/48	-1,0	DRN22-(25/0/75/0)y/b/48	-1,0
DRN22-(25/0/75/0)y/b/48	-0,5	DRN22-(25/0/75/0)y/b/48	-0,5	DRA64-(25/0/75/0)y/b/48	-1,0
DRN92-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)y/b/48	-0,5
DRA87-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)y/b/48	0,0
DRN20-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA98-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)y/b/48	0,0
DRA50-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA98-(25/0/75/0)y/b/48	0,0
DRA97-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA97-(25/0/75/0)y/b/48	0,0	DRA97-(25/0/75/0)y/b/48	0,0
DRA07-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA07-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA65-(25/0/75/0)y/b/48	0,0
DRA98-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA50-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA07-(25/0/75/0)y/b/48	1,0
DRA49-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA50-(25/0/75/0)y/b/48	1,0
DRA65-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA65-(25/0/75/0)y/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)y/b/48	1,0

		n(-)			
C=0,25o/oo		C=0,5o/oo		C=0,75o/oo	
NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n
DRA98-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA99-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA97-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA65-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	-0,5
DRA50-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,5
DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,5
DRN22-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRN20-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA64-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA98-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	-0,5
DRA49-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	-0,5
DRA50-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	-0,5
DRA97-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,5
DRN22-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA64-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA98-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRA50-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRA97-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	-0,5
DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	-0,5
DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	-0,5
DRA49-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN22-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA64-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	1,0

$\eta_0(\text{Pa.s})$					
<b>C=0,25o/oo</b>		<b>C=0,5o/oo</b>		<b>C=0,75o/oo</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\eta_0</math></b>
DRA87-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA77-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRN22-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRN20-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	-0,5
DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	-0,5
DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRN92-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRN22-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRN20-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA98-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,5	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,5	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA49-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRN20-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRN22-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	-0,5
DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA49-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,5
DRA98-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,5
DRA50-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,5
		DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0

tt(s)					
C=0,25o/oo		C=0,5o/oo		C=0,75o/oo	
NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt	NOMENCLATURA	tt
DRA77-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRN22-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRN20-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA98-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA99-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA87-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA98-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA49-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,0

$\tau_{0(100s-1)}(\text{Pa})$					
<b>C=0,25o/o</b>		<b>C=0,5o/o</b>		<b>C=0,75o/o</b>	
<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_0</math></b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b><math>\tau_0</math></b>
DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRA64-(100/0/0/0)/b/48	-1,0
DRA97-(100/0/0/0)/b/48	-1,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	-0,5
DRN20-(100/0/0/0)/b/48	-0,5	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN20-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRN22-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRN22-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA98-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA97-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA50-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,0
DRA65-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA99-(100/0/0/0)/b/48	0,5
DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	0,0	DRA49-(100/0/0/0)/b/48	0,5	DRA65B-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRN92-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRN92-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA07-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA07-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA87-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA77-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA49-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0	DRA65N-(100/0/0/0)/b/48	1,0
DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0	DRA64-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	-0,5	DRA97-(50/0/50/0)/b/48	-1,0
DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	-0,5
DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN22-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA97-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRA98-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,5	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	0,0	DRN20-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,5	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,5	DRA49-(50/0/50/0)/b/48	0,0
DRN92-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRN92-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA07-(50/0/50/0)/b/48	0,5
DRA98-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA87-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA50-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0	DRA65-(50/0/50/0)/b/48	1,0
DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRN22-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN22-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRA64-(25/0/75/0)/b/48	-1,0
DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	-0,5	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN20-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRN92-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA50-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	0,0
DRA87-(25/0/75/0)/b/48	0,5	DRA97-(25/0/75/0)/b/48	0,0	DRN92-(25/0/75/0)/b/48	1,0
DRA07-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA98-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA07-(25/0/75/0)/b/48	1,0
DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA87-(25/0/75/0)/b/48	1,0
DRA65-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA65-(25/0/75/0)/b/48	1,0	DRA49-(25/0/75/0)/b/48	1,0

**Apéndice III.4.** Tabla de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$ , para el gres porcelánico con un contenido del 25% en peso de polímero y del 75% en peso de  $SS1$  y  $SS2$  en la mezcla de desfloclantes, para distintas concentraciones y para los contenidos en agua del 33% y del 24% sobre el peso total. Además se presentan los valores del esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ .

$k(Pa.s^{-n})$				
HUMEDAD	C=3 o/oo		C= 5 o/oo	
33%	NOMENCLATURA	k	NOMENCLATURA	k
	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	-1,0	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-1,0	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	-1,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-1,0
	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	1,0
	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	1,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0
<b>34%</b>	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	-1,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	-1,0	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	-0,5	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	-1,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	-0,5	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	-0,5
	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	1,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	1,0
	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	1,0
	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	1,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	1,0

(\*) : silicato sódico SS2 ( $SiO_2/Na_2O=3,44/1$ )

n(-)				
HUMEDAD	C=3 o/oo		C=5 o/oo	
33%	NOMENCLATURA	n	NOMENCLATURA	n
	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	-1,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	-1,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	-1,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	-1,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	-1,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	0,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	0,5	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,5	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	0,5	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	0,5
	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	0,5	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	0,5	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	1,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	1,0	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	1,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	1,0
<b>34%</b>	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	-1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	-1,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	-1,0
	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0
	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	0,5	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	0,5	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	0,5
	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	0,5	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,5	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	1,0	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	1,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	1,0	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	1,0

(\*) : silicato sódico SS2 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,44/1$ )

$\eta_0$ (Pa.s)				
HUMEDAD	C=3 o/oo		C= 5 o/oo	
33% H	NOMENCLATURA	$\eta_0$	NOMENCLATURA	$\eta_0$
	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	-1,0
	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-0,5
	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-0,5	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,5
	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	1,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0
<b>34%</b>	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	-0,5	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	-0,5	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	-0,5	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	1,0

(\*) : silicato sódico SS2 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,44/1$ )

$\tau_{0(100s-1)}(\text{Pa})$				
HUMEDAD	C=3 o/oo		C= 5 o/oo	
33%	NOMENCLATURA	$\tau_0$	NOMENCLATURA	$\tau_0$
	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	-1,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-1,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/33	-1,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	-1,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	-1,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	-1,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	-1,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	-0,5	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	-0,5	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/33	-0,5
	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	-0,5
	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN92-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRN92-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA08-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/33	0,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA10-(25/0/75*0)/c/33	0,0	GRA11-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA50-(25/0/75/0)/c/33	0,5	GRA95-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	0,5	GRA09-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	0,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/33	1,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/33	1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/33	1,0
<b>34%</b>	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA64-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	-1,0	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	-1,0
	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	-1,0	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	-1,0
	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	-0,5	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	-0,5
	GRN22-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	-0,5	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	-0,5
	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN92-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN22-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA11-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA08-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75/0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRPI-(25/0/0/75)/c/34	0,0
	GRA10-(25/0/75/0)/c/34	0,0	GRN92-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA64-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA07-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA11-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA08-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA95-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA09-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA10-(25/0/75*0)/c/34	0,0
	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,0	GRA97-(25/0/75*0)/c/34	0,5
	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA50-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	1,0	GRA97-(25/0/75/0)/c/34	1,0
	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	1,0	GRA50-(25/0/75*0)/c/34	1,0

(\*) : silicato sódico SS2 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,44/1$ )

**Apéndice III.5.** Tabla de los parámetros relativos  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$ , para el gres porcelánico con un contenido del 25% en peso de aditivo y del 75% en peso de *SSI* en la mezcla de desfloculantes, para un 3 o/oo de concentración y para un contenido en agua del 33% sobre el peso total. Además se presentan los valores del esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ .

<b>k(Pa.s<sup>-n</sup>)</b>		<b>n(-)</b>		
<b>HUMEDAD</b>	<b>C=3 o/oo</b>	<b>C=3 o/oo</b>		
<b>33%</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>n</b>	
	<b>k</b>			
	GRA23-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA23-(17/8/75/0)/d/33	-1,0
	GRBNA-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRL00-(25/0/75/0)/d/33	-1,0
	GRA35-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA23-(25/0/75/0)/d/33	-0,5
	GRA36-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRL00-(17/8/75/0)/d/33	-0,5
	GRA39-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRA37-(25/0/75/0)/d/33	-0,5
	GRA39-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA37-(17/8/75/0)/d/33	-0,5
	GRORO-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRN19-(25/0/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRN19-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRN19-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(0/25/75/0)/d/33	0,0
	GRN19-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRTRI-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRN07-(25/0/75/0)/d/33	-0,5	GRTRI-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRN07-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRTRI-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRN07-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRTRI-(0/25/75/0)/d/33	0,0
	GRN07-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRBNA-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRN01-(25/0/75/0)/d/33	-0,5	GRBNA-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRN01-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRBCA-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRN01-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRBCA-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRN01-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRBCA-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRN18-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRL00-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRN18-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRL00-(0/25/75/0)/d/33	0,0
	GRN18-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA35-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRP-A-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRP-A-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRP-A-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRP-A-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRA37-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRTRI-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA37-(0/25/75/0)/d/33	0,0
	GRTRI-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRTRI-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRA23-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRBNA-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(0/25/75/0)/d/33	0,0
	GRBNA-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRN07-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRBNA-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRN07-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRBCA-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRN07-(9/16/75/0)/d/33	0,0
	GRBCA-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRN18-(25/0/75/0)/d/33	0,0
	GRBCA-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRN18-(17/8/75/0)/d/33	0,0
	GRL00-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA23-(9/16/75/0)/d/33	0,5
	GRL00-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(9/16/75/0)/d/33	0,5
	GRL00-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(9/16/75/0)/d/33	0,5
	GRA35-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(9/16/75/0)/d/33	0,5
	GRA35-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(9/16/75/0)/d/33	0,5
	GRA35-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(17/8/75/0)/d/33	0,5
	GRA36-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRN19-(25/0/75/0)/d/33	0,5
	GRA36-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRN07-(0/25/75/0)/d/33	0,5
	GRA36-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA23-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA37-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA37-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRBCA-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA37-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA39-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA39-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRORO-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(9/16/75/0)/d/33	1,0
	GRORO-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRN19-(17/8/75/0)/d/33	1,0
	GRORO-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRN19-(9/16/75/0)/d/33	1,0
	GRN18-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRN19-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA23-(25/0/75/0)/d/33	0,5	GRN01-(25/0/75/0)/d/33	1,0
	GRBCA-(25/0/75/0)/d/33	0,5	GRN01-(17/8/75/0)/d/33	1,0
	GRA37-(9/16/75/0)/d/33	0,5	GRN01-(9/16/75/0)/d/33	1,0
	GRTRI-(25/0/75/0)/d/33	1,0	GRN01-(0/25/75/0)/d/33	1,0
	GRA23-(17/8/75/0)/d/33	1,0	GRN18-(9/16/75/0)/d/33	1,0
	GRL00-(25/0/75/0)/d/33	1,0	GRN18-(0/25/75/0)/d/33	1,0

$\eta_0$ (Pa.s)		$\tau_0(100s^{-1})$ (Pa)	
C=3 o/oo		C=3 o/oo	
NOMENCLATURA	$\eta_0$	NOMENCLATURA	$\tau_0$
GRP-A-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA39-(0/25/75/0)/d/33	-1,0
GRA23-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN19-(17/8/75/0)/d/33	-1,0
GRBNA-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN19-(9/16/75/0)/d/33	-1,0
GRBCA-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN19-(0/25/75/0)/d/33	-1,0
GRL00-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN07-(25/0/75/0)/d/33	-1,0
GRA35-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRN07-(17/8/75/0)/d/33	-1,0
GRA35-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN07-(9/16/75/0)/d/33	-1,0
GRA36-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN07-(0/25/75/0)/d/33	-1,0
GRA37-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN01-(25/0/75/0)/d/33	-1,0
GRA39-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN01-(17/8/75/0)/d/33	-1,0
GRORO-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRN01-(9/16/75/0)/d/33	-1,0
GRN19-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRN01-(0/25/75/0)/d/33	-1,0
GRN19-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRN18-(9/16/75/0)/d/33	-1,0
GRN19-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN18-(0/25/75/0)/d/33	-1,0
GRN07-(25/0/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(9/16/75/0)/d/33	-0,5
GRN07-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRA23-(0/25/75/0)/d/33	-0,5
GRN07-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRA35-(9/16/75/0)/d/33	-0,5
GRN07-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRA36-(9/16/75/0)/d/33	-0,5
GRN01-(25/0/75/0)/d/33	-0,5	GRA36-(0/25/75/0)/d/33	-0,5
GRN01-(17/8/75/0)/d/33	-0,5	GRA39-(9/16/75/0)/d/33	-0,5
GRN01-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRORO-(9/16/75/0)/d/33	-0,5
GRN01-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRN19-(25/0/75/0)/d/33	-0,5
GRN18-(9/16/75/0)/d/33	-0,5	GRN18-(17/8/75/0)/d/33	-0,5
GRN18-(0/25/75/0)/d/33	-0,5	GRP-A-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRP-A-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRP-A-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRP-A-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRP-A-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRP-A-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRTRI-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRTRI-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRTRI-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRTRI-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRTRI-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRTRI-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA23-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRTRI-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRA23-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRBNA-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRBNA-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRBNA-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRBNA-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRBCA-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRBCA-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRBCA-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRBCA-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRBCA-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRBCA-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRL00-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRL00-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRL00-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRA35-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRL00-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRA35-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRA36-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRA36-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA35-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRA36-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRA39-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA36-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRA39-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA37-(9/16/75/0)/d/33	0,0
GRA39-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRA37-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRORO-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRORO-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRA39-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRORO-(0/25/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRN19-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(17/8/75/0)/d/33	0,0
GRN18-(25/0/75/0)/d/33	0,0	GRORO-(0/25/75/0)/d/33	0,0
GRN18-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRN18-(25/0/75/0)/d/33	0,0
GRL00-(17/8/75/0)/d/33	0,0	GRTRI-(25/0/75/0)/d/33	0,5
GRA37-(9/16/75/0)/d/33	0,0	GRL00-(25/0/75/0)/d/33	0,5
GRA23-(25/0/75/0)/d/33	1,0	GRA23-(25/0/75/0)/d/33	1,0
GRA23-(17/8/75/0)/d/33	1,0	GRA23-(17/8/75/0)/d/33	1,0
GRL00-(25/0/75/0)/d/33	1,0	GRBCA-(25/0/75/0)/d/33	1,0
GRA37-(25/0/75/0)/d/33	1,0	GRA37-(25/0/75/0)/d/33	1,0
GRA37-(17/8/75/0)/d/33	1,0	GRA37-(17/8/75/0)/d/33	1,0

## **APENDICE IV.**

---

**Apéndice IV.1.** Tabla de las correlaciones de los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$  para el caolín Treviscoe. Además se presentan las correlaciones con el esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ . Valores con signo (-) indican correlaciones inversas; valores próximos a 1 buenas correlaciones y, valores próximos a 0 malas correlaciones.

TOTAL					
C=0.25o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,6	-0,2	1,0		
tt(s)	0,4	-0,3	0,3	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,8	0,2	0,4	0,3	1,0

TOTAL					
C=0.5 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,2	1,0		
tt(s)	0,2	-0,4	0,2	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,8	0,3	0,6	0,0	1,0

TOTAL					
C=0.75 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,2	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,3	1,0		
tt(s)	0,0	-0,4	0,2	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,7	0,5	0,4	-0,2	1,0

100% Polímero					
C=0.25 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,2	1,0		
tt(s)	0,4	-0,2	0,4	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,8	0,2	0,5	0,4	1,0

100% Polímero					
C=0.5 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,3	1,0		
tt(s)	0,2	-0,2	0,3	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,8	0,2	0,5	0,1	1,0

100% Polímero					
C=0.75 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,4	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,4	1,0		
tt(s)	0,0	-0,2	0,2	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,6	0,5	0,3	-0,1	1,0

50% Polímero					
C=0.25 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s)	1,0				
n(-)	-0,7	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,4	1,0		
tt(s <sup>-1</sup> )	0,8	-0,6	0,6	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,9	0,3	0,4	0,7	1,0

50% Polímero					
C=0.5 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,5	1,0			
$\eta_0$	0,9	-0,4	1,0		
tt(s)	0,8	-0,5	0,8	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	0,9	0,2	0,8	0,7	1,0

50% Polímero					
C=0.75 o/oo	k(Pa.s <sup>-n</sup> )	n(-)	$\eta_0$ (Pa.s)	tt(s)	$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)
k(Pa.s <sup>-n</sup> )	1,0				
n(-)	-0,6	1,0			
$\eta_0$	0,9	-0,6	1,0		
tt(s)	0,8	-0,7	0,9	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}$ (Pa)	1,0	0,4	0,9	0,7	1,0

**Apéndice IV.2.** Tabla de las correlaciones de los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$  para la arcilla HYMOD. Además se presentan las correlaciones con el esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ . Valores con signo (-) indican correlaciones inversas; valores próximos a 1 buenas correlaciones y, valores próximos a 0 malas correlaciones.

TOTAL					
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,5	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,3	1,0		
$tt(s)$	0,2	-0,2	0,3	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	0,0	0,6	0,1	1,0

TOTAL					
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,5	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,5	1,0		
$tt(s)$	0,0	-0,4	0,3	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	0,0	0,7	-0,2	1,0

TOTAL					
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,5	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,4	1,0		
$tt(s)$	0,1	-0,7	0,2	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,1	0,6	-0,3	1,0

100% Polímero					
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,4	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,2	1,0		
$tt(s)$	0,3	-0,3	0,4	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,2	0,7	0,1	1,0

100% Polímero					
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,6	-0,3	1,0		
$tt(s)$	0,0	-0,5	0,3	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,2	0,7	-0,3	1,0

100% Polímero					
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,3	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,1	1,0		
$tt(s)$	0,0	-0,6	0,1	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,7	-0,4	0,6	-0,5	1,0

50% Polímero					
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s)$	1,0				
$n(-)$	-0,4	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,6	1,0		
$tt(s^{-1})$	0,1	0,0	0,3	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,7	-0,5	0,7	0,2	1,0

50% Polímero					
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,5	1,0			
$\eta_0$	0,8	-0,7	1,0		
$tt(s)$	0,5	-0,7	0,6	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,1	0,7	0,2	1,0

50% Polímero					
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,6	1,0			
$\eta_0$	0,7	-0,7	1,0		
$tt(s)$	0,2	-0,8	0,4	1,0	
$\tau_{\alpha(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,3	0,5	-0,1	1,0

**Apéndice IV.3.** Tabla de las correlaciones de los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$  para la dolomita DRB. Además se presentan las correlaciones con el esfuerzo cortante,  $\tau_o$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ . Valores con signo (-) indican correlaciones inversas; valores próximos a 1 buenas correlaciones y, valores próximos a 0 malas correlaciones.

TOTAL						
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,8	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,8	1,0			
$tt(s)$	0,5	-0,6	0,6	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,6	-0,1	0,3	-0,2	1,0	

TOTAL						
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,8	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,7	1,0			
$tt(s)$	0,5	-0,4	0,6	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,4	0,7	0,2	1,0	

TOTAL						
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,9	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,8	1,0			
$tt(s)$	0,5	-0,4	0,6	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,6	0,6	0,2	1,0	

100% Polímero						
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,8	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,8	1,0			
$tt(s)$	0,5	-0,7	0,6	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,5	0,0	0,2	-0,2	1,0	

100% Polímero						
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,8	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,7	1,0			
$tt(s)$	0,6	-0,5	0,6	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,5	0,7	0,3	1,0	

100% Polímero						
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,9	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,8	1,0			
$tt(s)$	0,5	-0,5	0,5	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,7	-0,4	0,4	0,1	1,0	

50% Polímero						
<b>C=0.25o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s)$	1,0					
$n(-)$	-0,8	1,0				
$\eta_0$	0,9	-0,9	1,0			
$tt(s^{-1})$	0,2	-0,6	0,4	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,8	-0,3	0,6	-0,3	1,0	

50% Polímero						
<b>C=0.5o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,9	1,0				
$\eta_0$	0,8	-0,7	1,0			
$tt(s)$	0,2	-0,3	0,0	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,6	0,9	0,1	1,0	

50% Polímero						
<b>C=0.75o/oo</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	
$k(Pa.s^{-n})$	1,0					
$n(-)$	-0,9	1,0				
$\eta_0$	0,8	-0,9	1,0			
$tt(s)$	0,3	-0,3	0,7	1,0		
$\tau_{o(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,7	0,7	0,2	1,0	

**Apéndice IV.4.** Tabla de las correlaciones de los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$  y  $\eta_0$  para el gres porcelánico con un contenido del 25% en peso de polímero y del 75% en peso de **SS1** y **SS2**, y un contenido en agua del 33% y del 34% sobre el peso total. Además se presentan las correlaciones con el esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100\text{s}^{-1}$ . Valores (-) indican correlaciones inversas, valores próximos a 1 buenas correlaciones y, valores próximos a 0 malas correlaciones.

<b>TOTAL</b>				
<b>C=0.3 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,9	-0,8	0,7	1,0

<b>TOTAL</b>				
<b>C=0.5 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,7	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,3	0,3	0,2	1,0

<b>33% contenido en agua</b>				
<b>C=0.3 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,8	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,8	-0,6	0,8	1,0

<b>34% contenido en agua</b>				
<b>C=0.3 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	1,0	-0,8	0,9	1,0

<b>33% contenido en agua</b>				
<b>C=0.5 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,6	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,6	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,2	0,2	0,7	1,0

<b>34% contenido en agua</b>				
<b>C=0.5 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,8	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	1,0	-0,6	1,0	1,0

<b>Silicato sódico SS1</b>				
<b>C=0.3 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,9	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,9	-0,8	0,8	1,0

<b>Silicato sódico SS2</b>				
<b>C=0.3 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	1,0	-0,8	1,0	1,0

<b>Silicato sódico SS1</b>				
<b>C=0.5 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,7	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	0,3	0,4	0,1	1,0

<b>Silicato sódico SS2</b>				
<b>C=0.5 o/oo</b>	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$
$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^{-n})$	1,0			
$n(-)$	-0,8	1,0		
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,0	-0,7	1,0	
$\tau_{0(100\text{s}^{-1})}(\text{Pa})$	1,0	-0,8	1,0	1,0

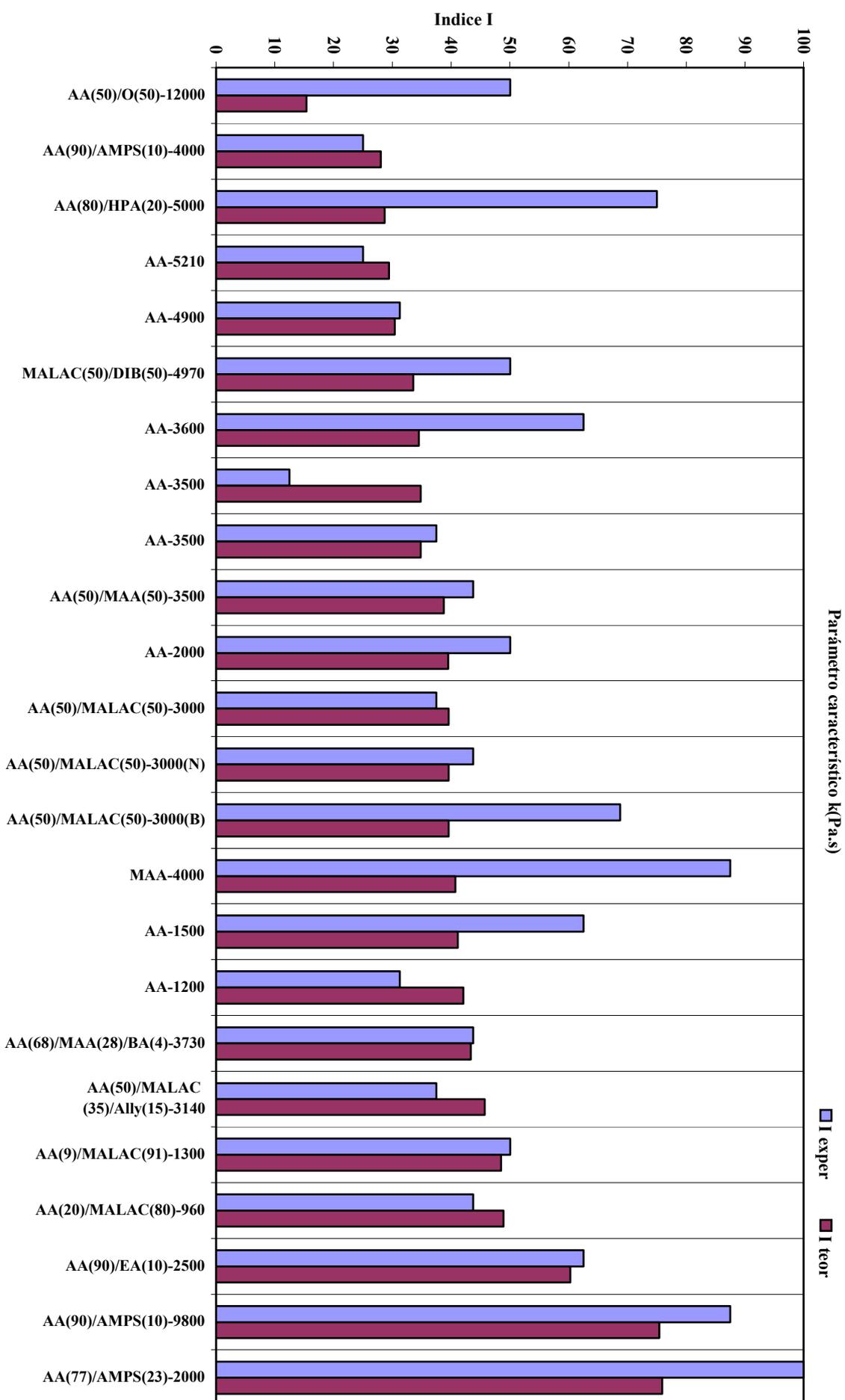
**Apéndice IV.5.** Tabla de las correlaciones de los parámetros característicos de  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_0$  y  $tt$  para el gres porcelánico con un contenido del 25% en peso de polímero y del 75% en peso de **SSI**, y un contenido en agua del 33% sobre el peso total. Además se presentan las correlaciones con el esfuerzo cortante,  $\tau_0$ , a un gradiente de velocidad de  $100s^{-1}$ . Valores (-) indican correlaciones inversas, valores próximos a 1 buenas correlaciones y, valores próximos a 0 malas correlaciones.

<b>33% contenido en agua</b>					
<b>C=3 o/o</b>	$k(Pa.s^{-n})$	$n(-)$	$\eta_0(Pa.s)$	$tt(s)$	$\tau_{0(100s^{-1})}(Pa)$
$k(Pa.s^{-n})$	1,0				
$n(-)$	-0,7	1,0			
$\eta_0(Pa.s)$	0,9	-0,6	1,0		
$tt(s)$	0,0	0,0	0,0	1,0	
$\tau_{0(100s^{-1})}(Pa)$	0,9	-0,7	0,8	0,0	1,0

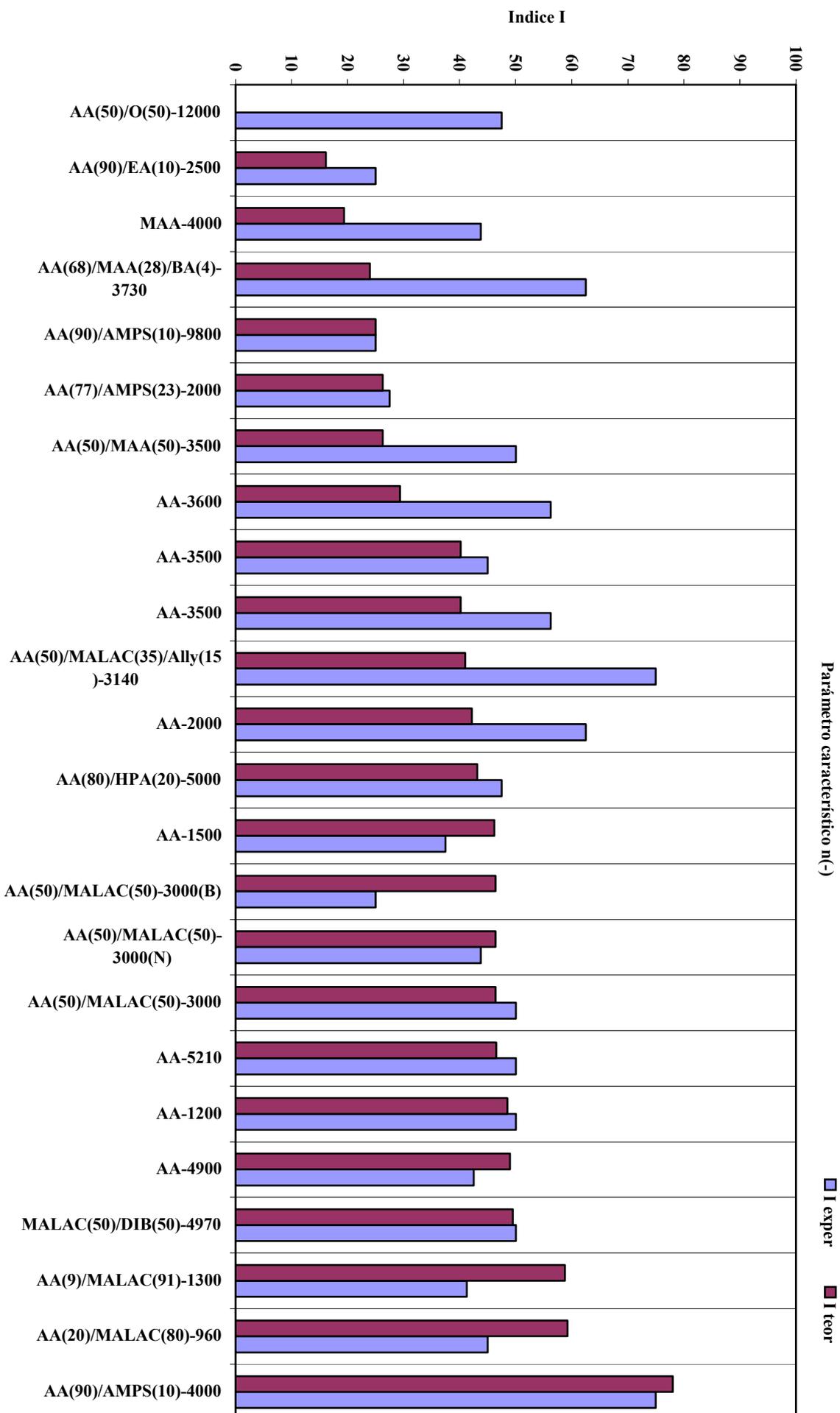
# **APENDICE V.**

---

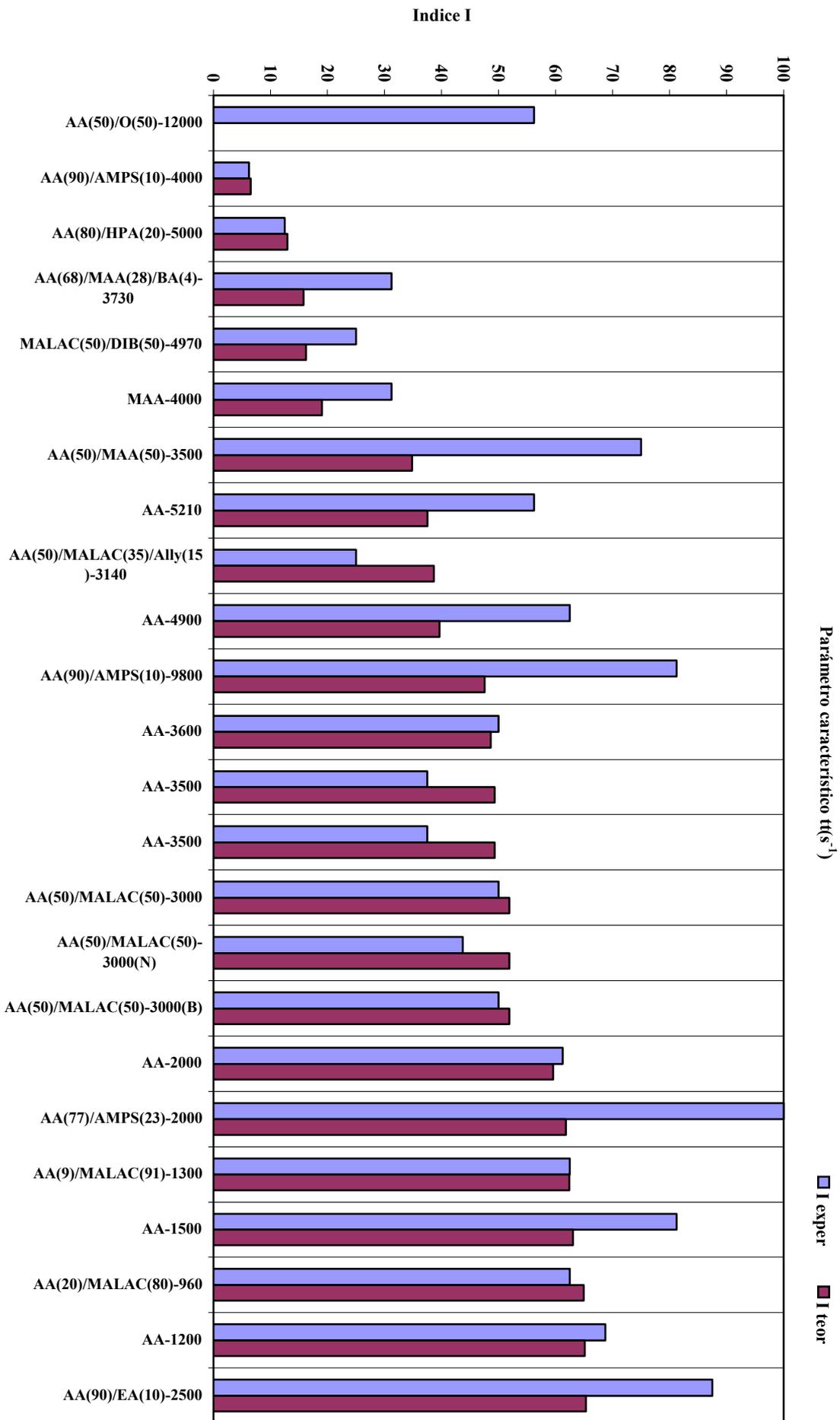
**Apéndice V.1.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima del caolín Treviscoe.



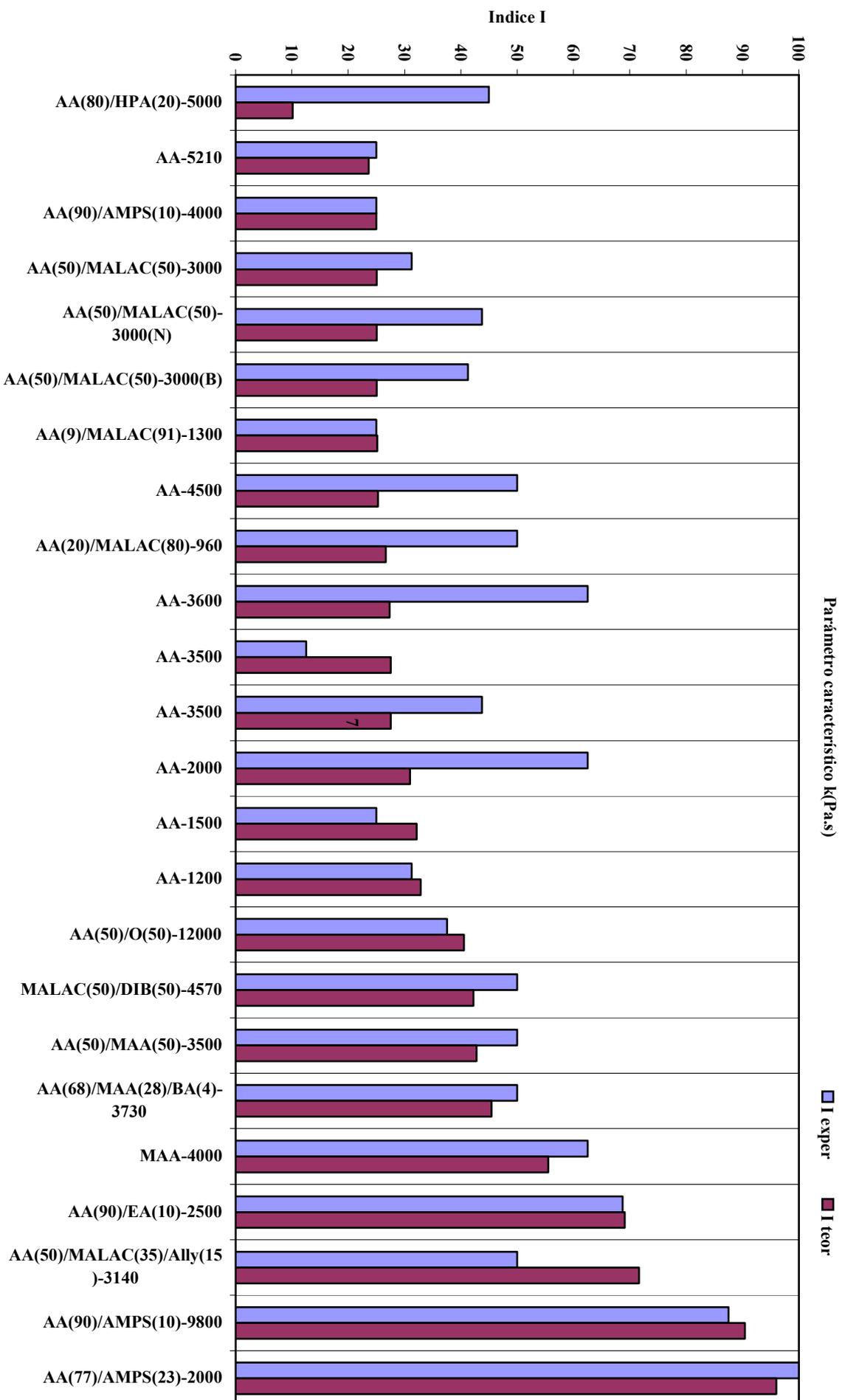
**Apéndice V.2.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *n* y para la materia prima del caolín Treviscoe.



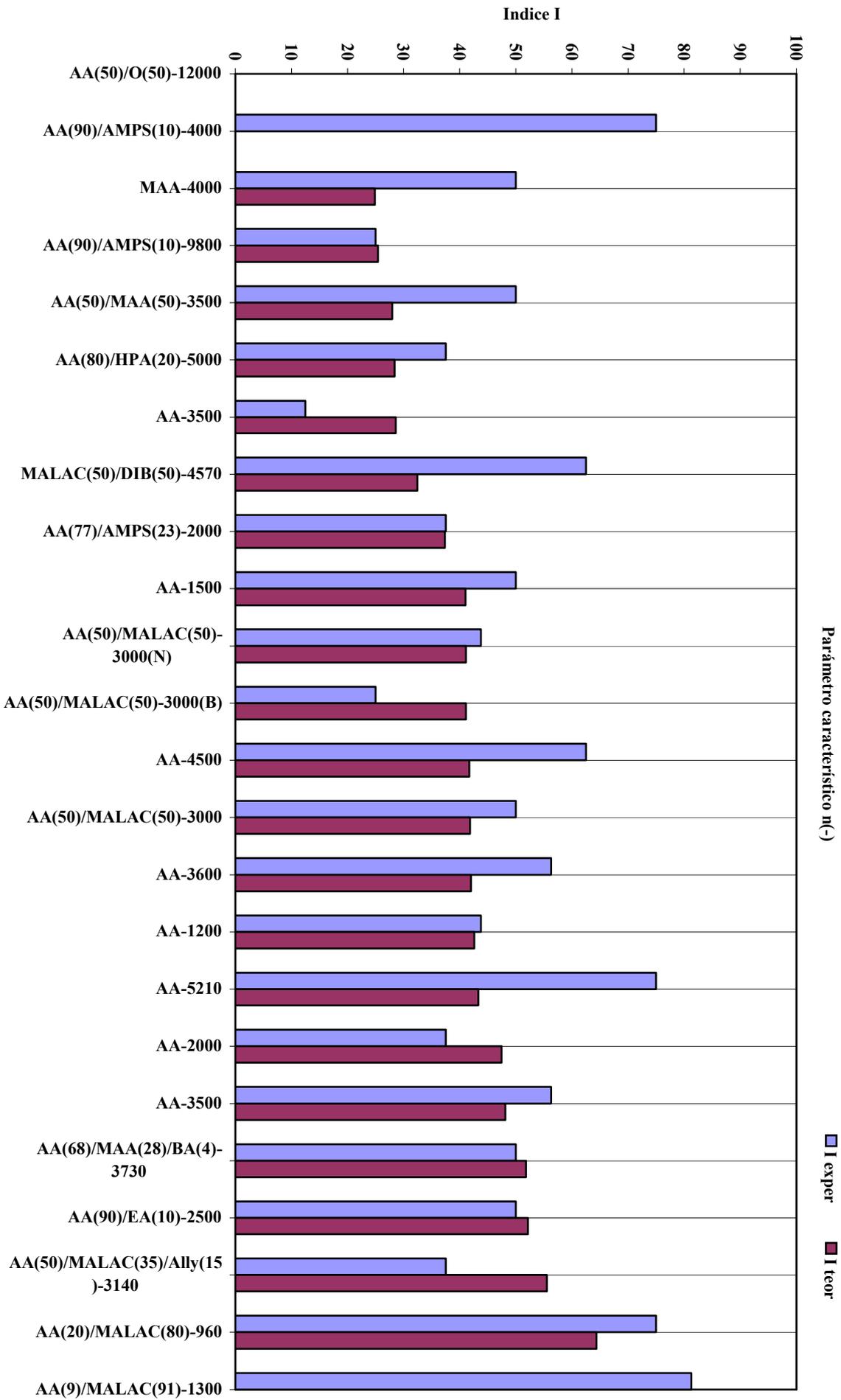
**Apéndice V.3.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *#* y para la materia prima del caolín Treviscoe.



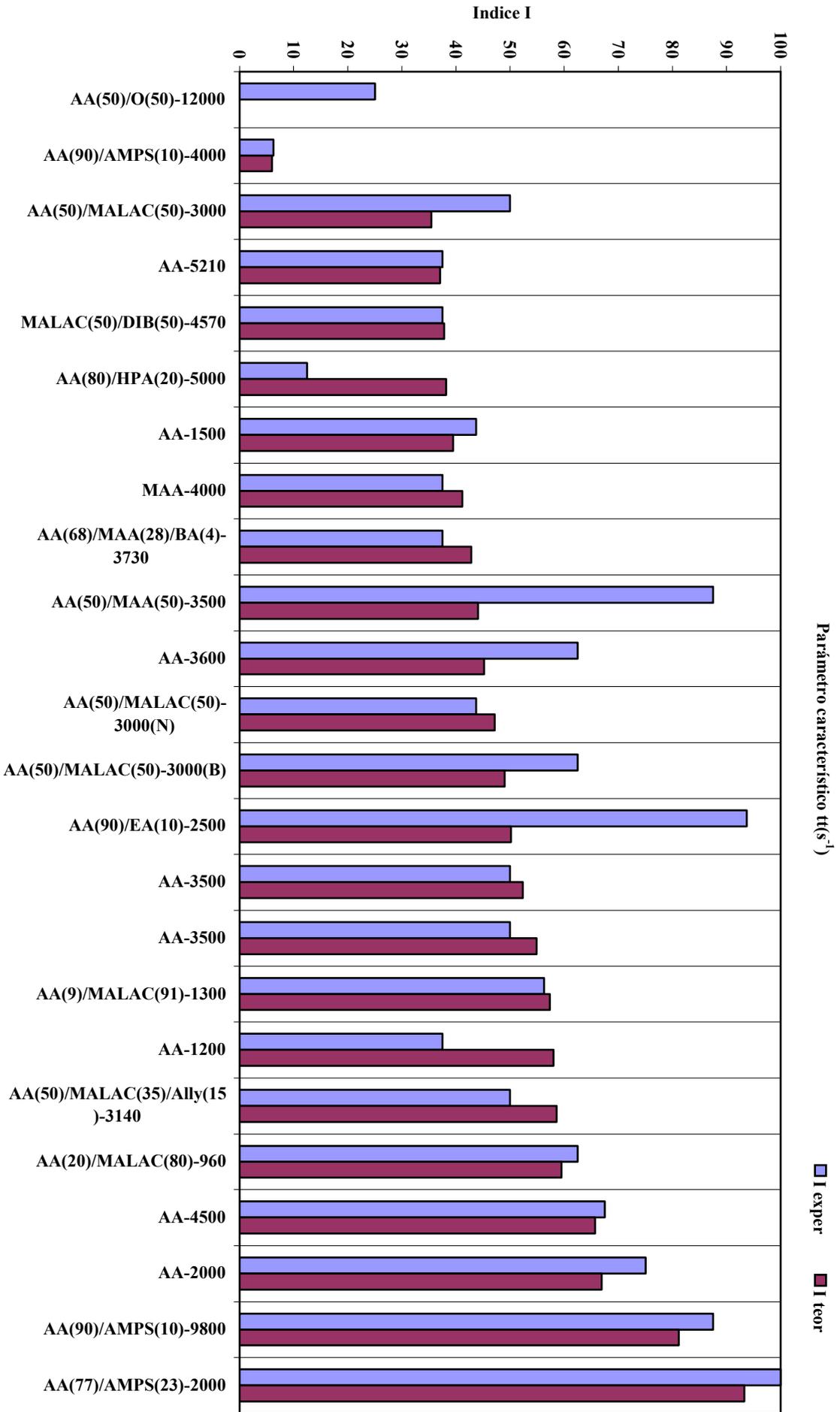
**Apéndice V.4.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima de la arcilla HYMOD.



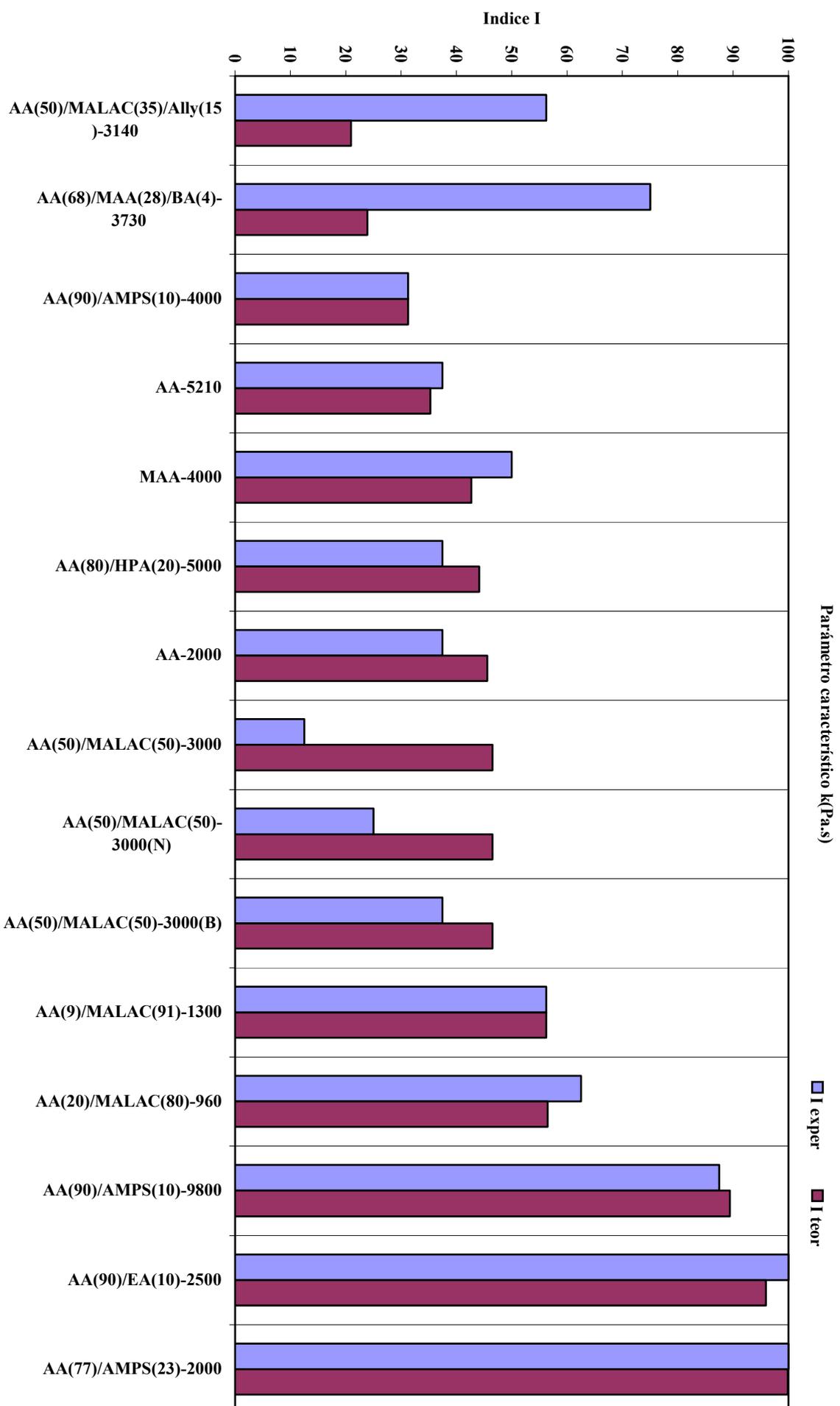
**Apéndice V.5.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *n* y para la materia prima de la arcilla HYMOD.



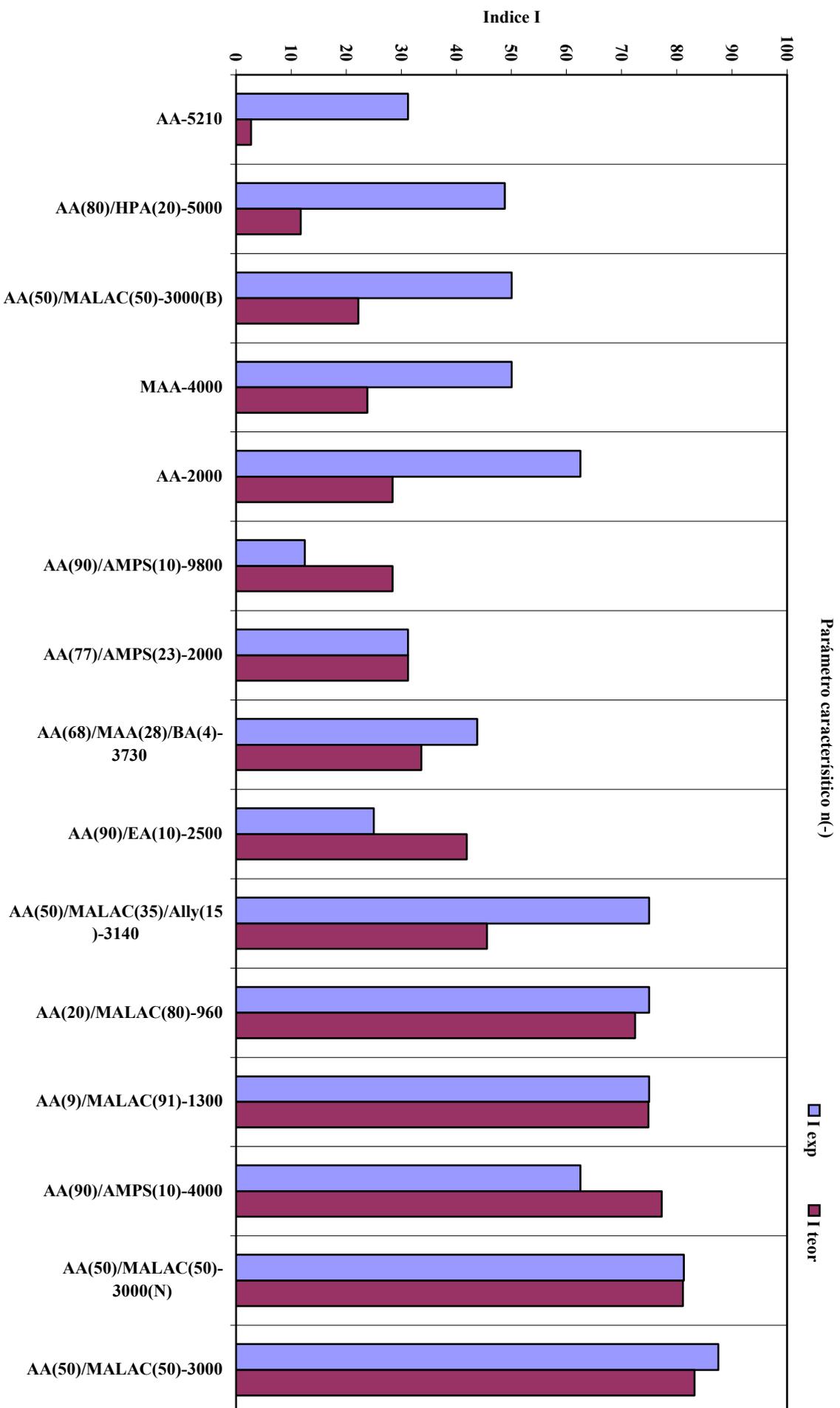
**Apéndice V.6.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *#* y para la materia prima de la arcilla HYMOD.



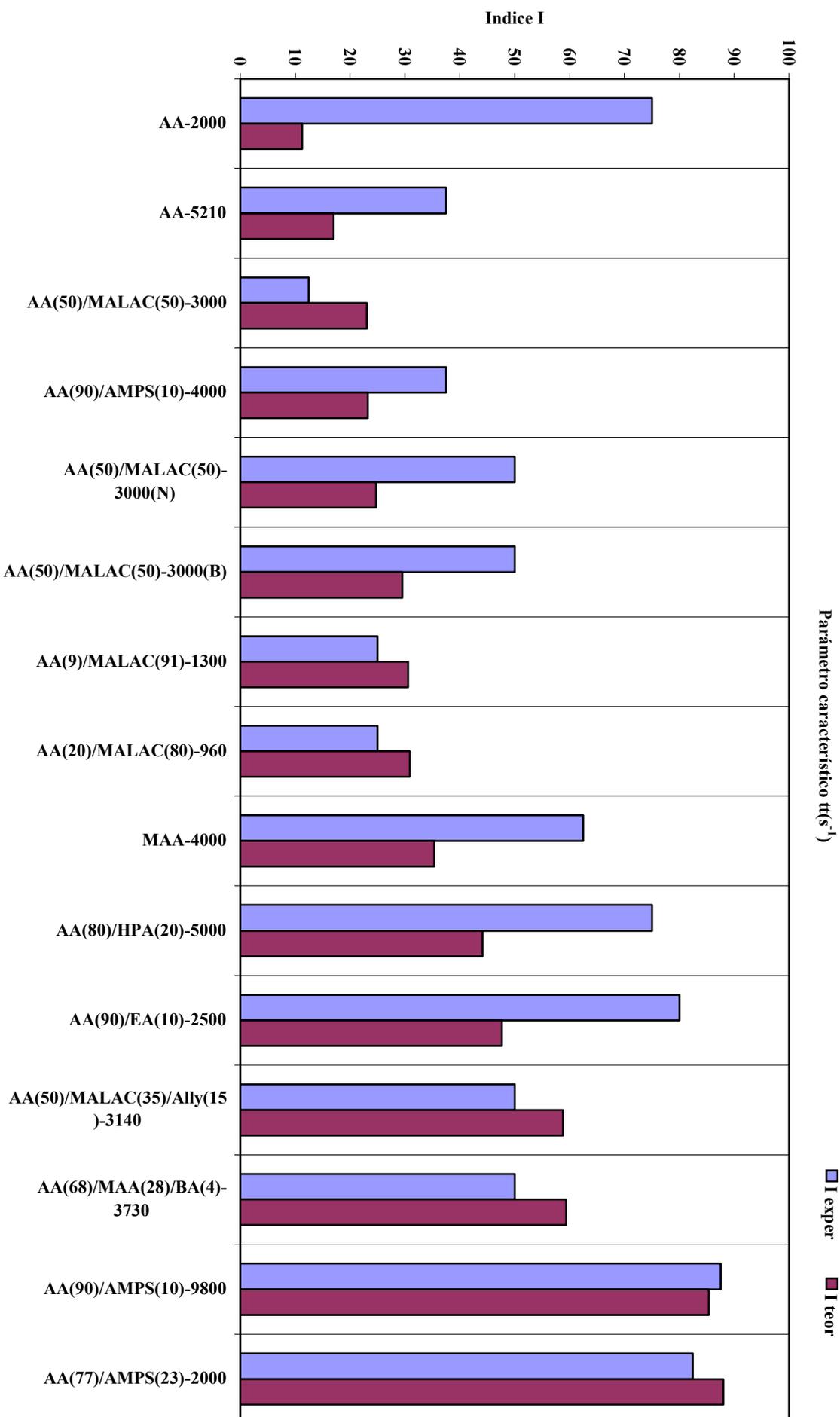
**Apéndice V.7.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima de la dolomita DRB.



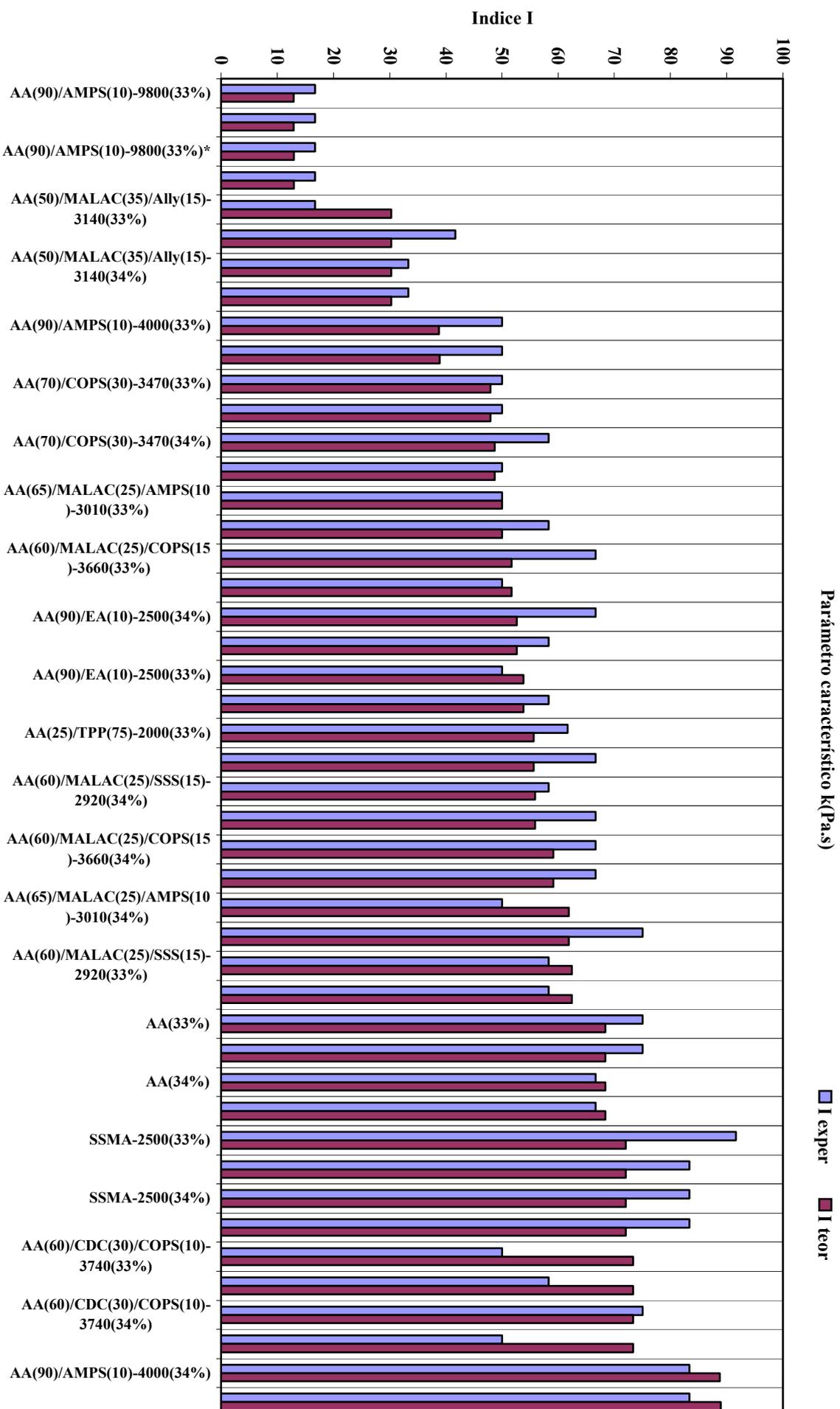
**Apéndice V.8.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *n* y para la materia prima de la dolomita DRB.



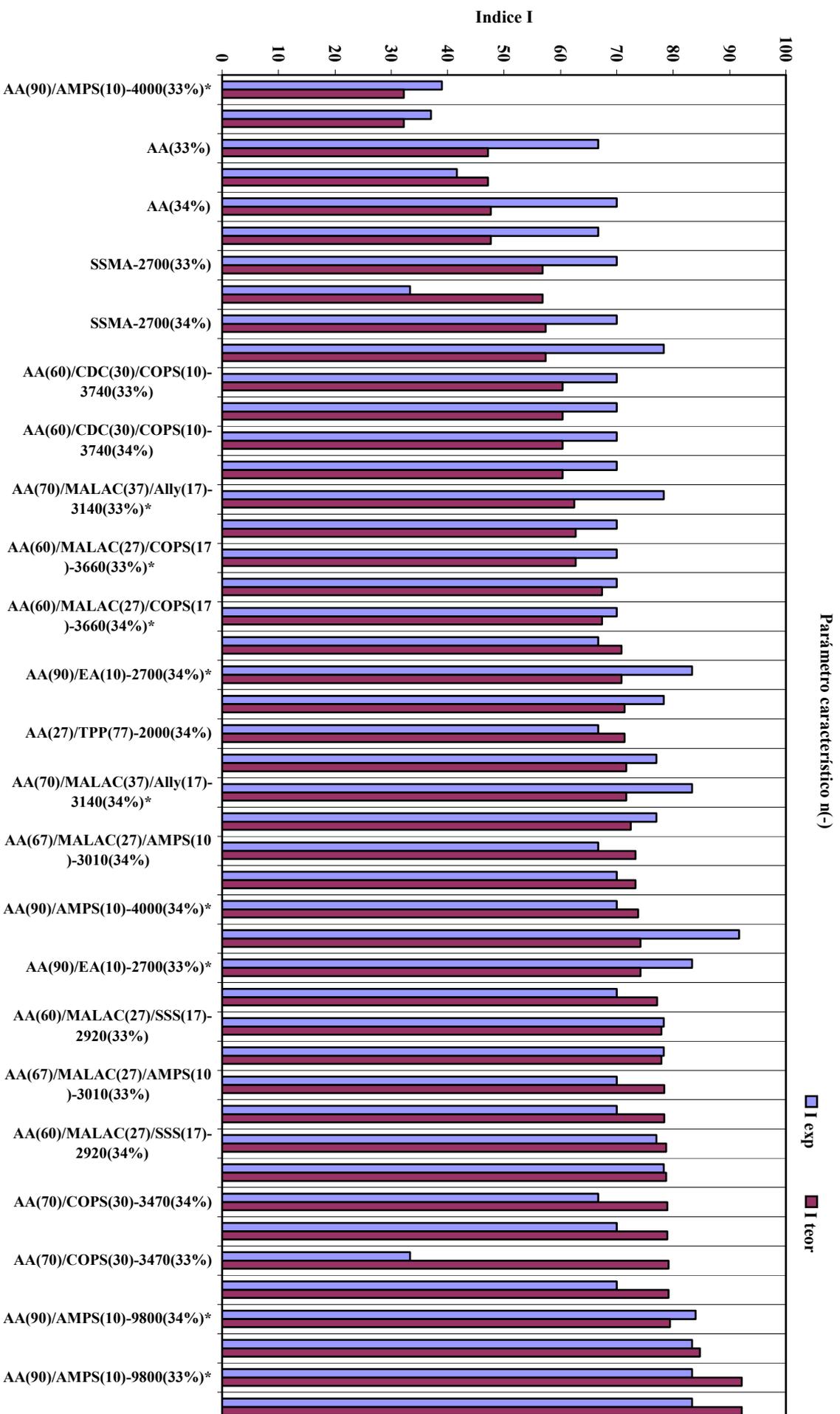
**Apéndice V.9.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *t* y para la materia prima de la dolomita DRB.



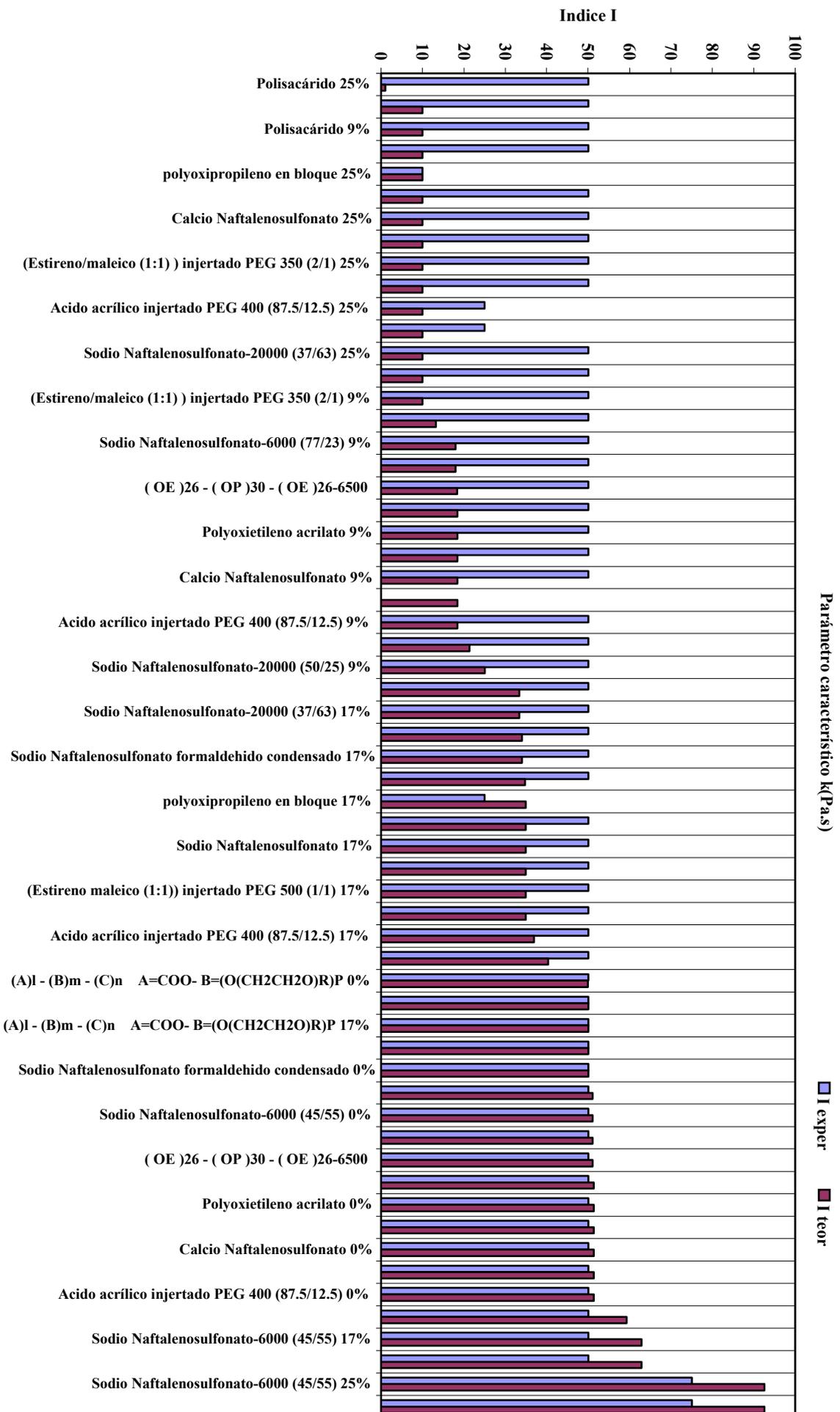
**Apéndice V.10.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima del gres porcelánico. El símbolo (\*) indica que el silicato sódico adicional a la mezcla defloculante es del tipo SS2, para la mezcla de defloculante con SS1 no se presenta ningún símbolo.



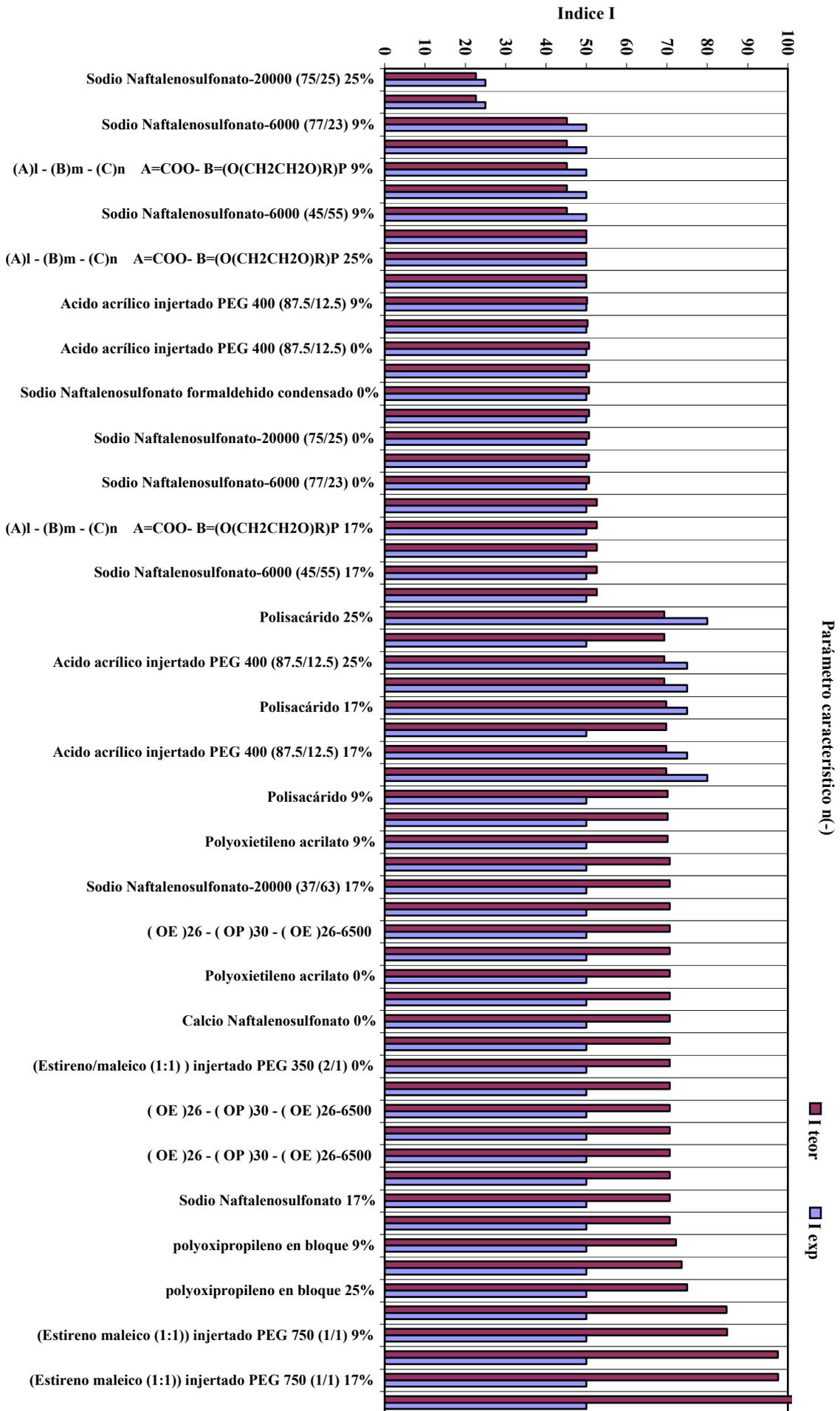
**Apéndice V.11.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *n* y para la materia prima del gres porcelánico. El símbolo (\*) indica que el silicato sódico adicionado a la mezcla destioclulante es del tipo SS2, para la mezcla de destioclulante con SS1 no se presenta ningún símbolo.



**Apéndice V.12.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima del gres porcelánico.



**Apéndice V.13.** Representación gráfica de los valores obtenidos del índice *I* experimental y el índice *I* teórico para el parámetro característico *k* y para la materia prima del gres porcelánico.



**IX. INDICE DEL CD-ROM.**

---

## RESULTADOS REOLOGICOS EXPERIMENTALES

- **Dolomita.**

- **Gráficos 3D**

En esta carpeta se representan en forma de gráfico radial los valores relativos de los parámetros  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_0$ .

La escala del gráfico es de 0 a 1.

En cada representación se puede observar como afecta el contenido de polielectrolito y su concentración en la suspensión cerámica a los valores de  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_0$ .

Cada fichero corresponde a un grupo funcional de la cadena polimérica. En cada fichero se representan 4 gráficos, el primero en el que se observan los valores para los tres contenidos de polielectrolito, 100%, 50% y 25%, y para las tres concentraciones de desfloculante, 0,25%, 0,5% y 0,75%, los otros tres son los mismos gráficos pero separados según su contenido en % de polielectrolito. Además, dentro de un mismo fichero están agrupados todos los polielectrolitos estudiados que tienen idéntico grupo funcional, pero diferente peso molecular.

- **Reogramas**

- **Fórmulas-barbotinas.**

Esta carpeta contiene un fichero en el que se presentan las diferentes formulaciones de las suspensiones cerámicas preparadas (apartado III.1.2.1.). El fichero "FORMULACIONES -1 Parte.pdf" corresponde a las formulaciones con un contenido del 100% en polielectrolito, el fichero "FORMULACIONES -2 Parte.pdf" corresponde a las formulaciones con un contenido del 50% en polielectrolito y un 50% en silicato sódico, y, el fichero "FORMULACIONES -3 Parte.pdf" corresponde a las formulaciones con un contenido del 25% en polielectrolito y un 75% en silicato sódico. En todas se especifica el tipo de polielectrolito utilizado.

- **Reogramas test mantenimiento.**

Esta carpeta contiene los valores experimentales obtenido en el ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad, se presentan gráficamente y en forma de tabla. Se subdivide en dos carpetas:

◆ Polímero.

En esta carpeta se encuentran los valores obtenidos con este tipo de ensayo para formulaciones de suspensiones cerámicas con un contenido del 100% de polielectrolito. Cada fichero corresponde a un polielectrolito diferente, por ejemplo el fichero "Step-AD007.pdf" corresponde a los valores obtenidos para el polielectrolito de referencia AD-007 (ver el apartado II.2. para identificar la referencia del polielectrolito con su grupo funcional).

◆ Polímero+SS1.

En esta carpeta se presentan todos los valores obtenidos para formulaciones de suspensiones cerámicas con un contenido del polímero del 50% y del 25%. Los valores obtenidos para el ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad, con un contenido de polielectrolito del 50% están en la carpeta Polímero(50)+SS1(50), mientras que los valores correspondientes a un contenido del 25% de polielectrolito están en la carpeta Polímero(25)+SS1(75).

- Reogramas test subida-bajada.

Esta carpeta contiene los valores experimentales obtenidos en el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, se presentan gráficamente y en forma de tabla. Se subdivide en dos carpetas:

◆ Polímero.

En esta carpeta se encuentran los valores obtenidos con este tipo de ensayo para formulaciones de suspensiones cerámicas con un contenido del 100% de polielectrolito. Cada fichero corresponde a un polielectrolito diferente, por ejemplo el fichero "Tixo-AD007.pdf" corresponde a los valores obtenidos para el polielectrolito de referencia AD-007 (ver el apartado II.2. para identificar la referencia del polielectrolito con su grupo funcional).

◆ Polímero+SS1.

En esta carpeta se presentan todos los valores obtenidos para formulaciones de suspensiones cerámicas con un contenido del polímero del 50% y del 25%. Los valores obtenidos para el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, con un contenido de polielectrolito del 50%, están en la carpeta Polímero(50)+SS1(50), mientras que los valores correspondientes a un contenido del 25% de polielectrolito están en la carpeta Polímero(25)+SS1(75).

## ➤ Réplicas

Esta carpeta corresponde a las diferentes réplicas de una misma formulación de la suspensión cerámica preparada en idénticas condiciones pero en diferentes días.

- Fórmulas-barbotinas-réplica.

Esta carpeta contiene las formulaciones de las réplicas de las suspensiones cerámicas estudiadas.

- Reogramas test subida-bajada polímero-referencia.

En esta carpeta está el fichero correspondiente a los valores obtenidos del ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo para el polielectrolito de referencia y para cada día. El polielectrolito de referencia es el Noramer-9210, formado por un acrilato sódico con un peso molecular de 2000 g/mol.

- Reogramas test subida-bajada-réplica.

Esta carpeta contiene los valores experimentales obtenidos en el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, para las réplicas de las distintas suspensiones. Se subdivide en dos carpetas:

- ◆ Polímero.

En esta carpeta se encuentran los valores obtenidos con este tipo de ensayo para formulaciones de las réplicas de suspensiones cerámicas con un contenido del 100% de polielectrolito. Cada suspensión cerámica ha sido replicada seis veces. Estas réplicas se han agrupado de tres en tres en dos subcarpetas, la subcarpeta 1era réplica(a) y la subcarpeta 2a réplica(b).

- ◆ Polímero+SS1.

En esta carpeta se presentan todos los valores obtenidos para las formulaciones de las suspensiones cerámicas replicadas con un contenido de polielectrolito del 50% y del 25%. Los valores obtenidos para el ensayo de incremento y decremento del gradiente de velocidad linealmente con el tiempo, con un contenido de polielectrolito del 50%, están en la carpeta Polímero(50)+SS1(50), mientras que los valores correspondientes a un contenido del 25% de polielectrolito están en la carpeta Polímero(25)+SS1(75). En estas dos carpetas hay dos subcarpetas, 1era réplica(a), y 2a réplica(b), que contienen los valores obtenidos para las distintas réplicas.

Los resultados reológicos experimentales obtenidos para la arcilla Hymod y el caolín Treviscoe están en las carpetas **Hymod** y **Treviscoe** respectivamente. La estructura de estas carpetas es la misma que la seguida en la carpeta la dolomita-DRB (**Dolomita**):

- **Hymod.**
  - **Gráficos 3D**
  - **Reogramas**
    - Fórmulas-barbotinas.
    - Reogramas test mantenimiento.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.
    - Reogramas test subida-bajada.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.
  - **Réplicas**
    - Fórmulas-barbotinas-réplica.
    - Reogramas test subida-bajada polímero-referencia.
    - Reogramas test subida-bajada-réplica.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.
- **Treviscoe.**
  - **Gráficos 3D**
  - **Reogramas**
    - Fórmulas-barbotinas.
    - Reogramas test mantenimiento.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.
    - Reogramas test subida-bajada.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.
  - **Réplicas**
    - Fórmulas-barbotinas-réplica.
    - Reogramas test subida-bajada polímero-referencia.
    - Reogramas test subida-bajada-réplica.
      - ◆ Polímero.
      - ◆ Polímero+SS1.

Los resultados reológicos experimentales obtenidos para el gres porcelánico están en la carpeta **Gres**. La estructura de esta carpeta es la misma que la seguida en las carpetas **Dolomita**, **Hymod** y **Treviscoe**:

- **Gres.**

- **Gráficos 3D**

Esta carpeta se subdivide en dos:

- **Polímero(25)+SS(75).**

Esta carpeta contiene los gráficos en forma radial de los valores relativos de los parámetros  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_0$  obtenidos para suspensiones cerámicas con un contenido del 25% de polielectrolito y un 75% de silicato sódico. Dentro de un mismo fichero se representan los gráficos obtenidos para el silicato sódico **SS1** y el **SS2**, el primero corresponde a una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la 1/1, mientras que la relación molar del segundo es de 3,44/1.

- **Polímero-Copolímero(25)+SS1(75).**

Esta carpeta contiene los gráficos en forma radial de los valores relativos de los parámetros  $k$ ,  $n$ ,  $tt$  y  $\eta_0$  obtenidos para suspensiones cerámicas con un contenido del 75% de silicato sódico del tipo **SS1** y un contenido del 25% de una mezcla polimérica. Esta mezcla polimérica está constituida por un polielectrolito sencillo y otro polímero, por ejemplo, el fichero "Ca-Nafta-SS1.pdf" hace referencia a una suspensión cerámica con un contenido del 75% de **SS1** y un contenido del 25% de una mezcla polimérica formada por un polielectrolito de grupo funcional **AA**, el Noramer-9210, y el polímero naftalenosulfonato sódico.

- **Reogramas**

- **Fórmulas-barbotinas.**

Esta carpeta contiene dos fichero en el que se presentan las diferentes formulaciones de las suspensiones cerámicas de los polielectrolitos utilizados y de las mezclas poliméricas de polielectrolito y polímero.

- **Reogramas test múltiple.**

Esta carpeta contiene los valores experimentales obtenido en el ensayo de saltos discretos del gradiente de velocidad con un tiempo de mantenimiento del

máximo gradiente de velocidad, se presentan gráficamente y en forma de tabla. Se subdivide en dos carpetas:

◆ Polímero(25)+SS(75).

Esta carpeta contiene dos subcarpetas, una referida a la mezcla de desfloculante constituida por un polielectrolito y el silicato sódico del tipo **SS1**, Polímero+SS1, y otra referida a la mezcla polielectrolito y silicato sódico del tipo **SS2**, Polímero+SS2.

• Polímero+SS1.

Los valores reológicos obtenidos en la mezcla polielectrolito y silicato sódico del tipo **SS1** están contenidos en dos carpetas diferentes:

- Reograma test mantenimiento.
- Reograma test subida-bajada.

• Polímero+SS2.

Los valores reológicos obtenidos en la mezcla polielectrolito y silicato sódico del tipo **SS2** están contenidos en dos carpetas diferentes:

- Reograma test mantenimiento.
- Reograma test subida-bajada.

• Réplicas.

En esta carpeta están los resultados reológicos experimentales obtenidos para las réplicas de la mezcla de desfloculantes formada por un polielectrolito y el silicato sódico del tipo **SS1**. La estructura de esta carpeta es similar a de las carpetas **Réplicas** de la dolomita-DRB, la arcilla Hymos y el caolín Treviscoe.

◆ Polímero-Copolímero(25)+SS1(75).

Esta carpeta contiene resultados reológicos experimentales obtenidos para suspensiones cerámicas con un contenido del 75% de silicato sódico del tipo **SS1** y un contenido del 25% de una mezcla polimérica constituida por un polielectrolito sencillo y otro polímero. Los valores reológicos obtenidos están contenidos en dos carpetas diferentes:

- Reograma test mantenimiento.
- Reograma test subida-bajada.