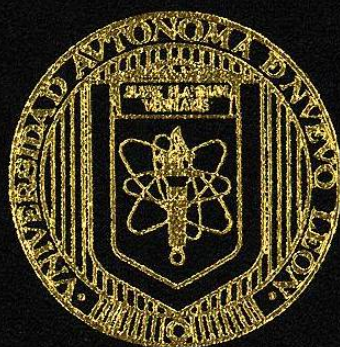


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



VISCOELASTICIDAD DINAMICA DE  
LAS BARBOTINAS CERAMICAS

POR:  
JORGE LUIS SALINAS RAMIREZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

Enero, 2000

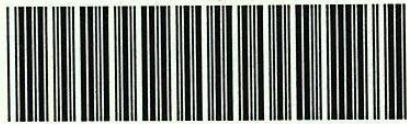
TM

Z5521

FCQ

2000

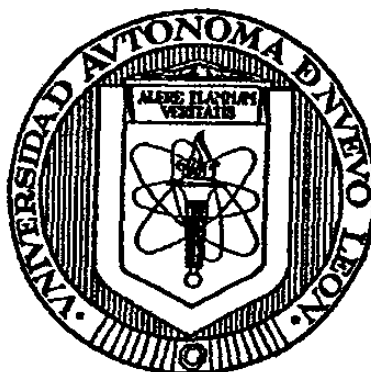
S2



1020129207

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**VISCOELASTICIDAD DINÁMICA DE  
LAS BARBOTINAS CERÁMICAS**

Por

**JORGE LUIS SALINAS RAMÍREZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Ingeniería Química**

**Enero, 2000**

TM  
Z5321  
FCQ  
2000  
S2

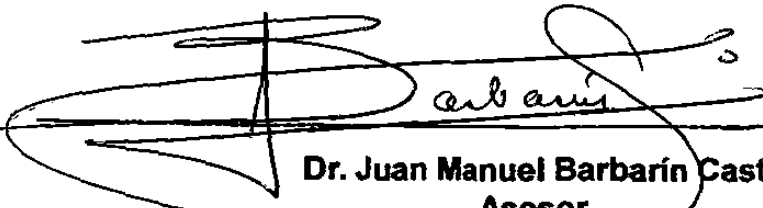
0133-67760

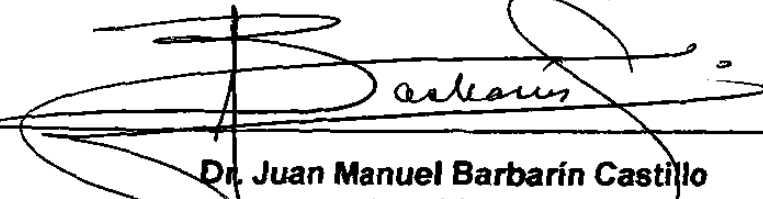


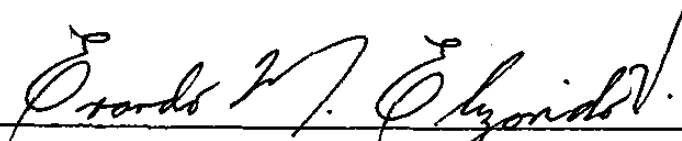
FONDO  
TESIS

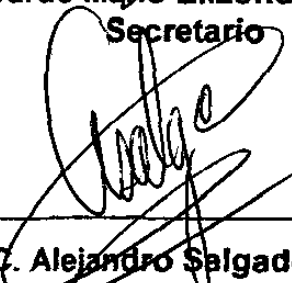
# VISCOELASTICIDAD DINÁMICA DE LAS BARBOTINAS CERÁMICAS

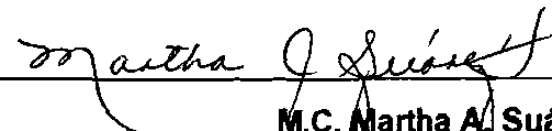
**Aprobación de la Tesis:**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo**  
**Asesor**  
**Fac. de Ciencias Químicas, UANL**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Alejandro Salgado Reyna**  
**Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Martha A. Suárez Herrera**  
**Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias**



**A MIS PADRES  
QUE ME ENSEÑARON A AMAR  
A TODOS LOS HOMBRES SIN DISTINCIÓN  
DE RAZA, COLOR O CREDO.**

**CON TANTO CARIÑO A MI HERMANA.**

**DESDE LO MÁS PROFUNDO DE MI CORAZÓN, A MI  
ESPOSA QUE ME HA SABIDO AYUDAR A SUPERAR LOS  
OBSTÁCULOS MÁS DIFÍCILES EN ESTOS ÚLTIMOS  
VEINTE AÑOS.**

**A MIS DOS HIJAS, UNA NUESTRO GRAN MILAGRO Y LA  
OTRA EL ÁNGEL QUE POR TANTO TIEMPO  
ESPERAMOS.**

**Y POR ÚLTIMO, NO PODRÍA OLVIDAR A TODAS LAS PERSONAS, Y SOBRE TODO  
A MIS AMIGOS, QUE ME HAN AYUDADO A HACER POSIBLE LA PRESENTACIÓN  
DE ESTA TESIS.**

# VISCOELASTICIDAD DINÁMICA DE LAS BARBOTINAS CERÁMICAS

## ÍNDICE

RESUMEN.....	pag.	3
1 INTRODUCCIÓN.....		4
CONCEPTOS BÁSICOS.....		4
¿ Qué es la reología ?.....		4
Los parámetros reológicos.....		5
La importancia de la reología en la cerámica.....		7
Tipos de fluidos y su comportamiento reológico.....		8
Reología de las arcillas y pastas cerámicas.....		13
Comportamiento reológico dependiente del tiempo.....		17
Los coloides.....		19
Intercambio iónico.....		20
Los desfloculantes.....		23
Aparatos y Métodos de Medición en Cerámica.....		24
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		26
2.1 Las bases consideradas.....		26
2.2 Materiales y Equipo.....		29
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		30
3.1 Experimentación.....		30
3.2 Métodos Numéricos y Simulación.....		37
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		38
APÉNDICES.....		40
A. Manejo del espectromecánico (reómetro).....		41
B. Características de las Materias Primas utilizadas.....		43
B.1. Talco y Arcilla.....		44
B.2. Tripolifosfato de Sodio (TPF).....		45
B.3. Hidróxido de Sodio concentrado (NaOH conc.).....		46
B.4. Ácido Clorhídrico concentrado (HCl conc.).....		47
C. Descripción del método de "Monte Carlo".....		48
D. Programa en Turbo Pascal 5.5.....		51
E. Resultados Experimentales.....		64
E.1. TABLA 1 - Desfloculante (TPF) = 0.60 % -.....		65
Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.....		66
Gráfica 1.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		66
Gráfica 1.2 : eta ( $\eta$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		67
Gráfica 1.3 : log(eta) vs. log(du/dr).....		68
Influencia de la variación del pH → reposo 24 hrs.....		69
Gráfica 1.4 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		69
Gráfica 1.5 : eta ( $\eta$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		70
Gráfica 1.6 : log(eta) vs. log(du/dr).....		71
Influencia del Tiempo de Reposo.....		72
Gráfica 1.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		72
Gráfica 1.8 : eta ( $\eta$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ).....		74



Gráfica 1.9 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	76
E.2. TABLA 2 - Desfloculante (TPF) = 0.70 % - .....	78
Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.....	79
Gráfica 2.1 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	79
Gráfica 2.2 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	80
Gráfica 2.3 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	81
Influencia de la variación del pH → reposo 24 y 48 hrs.....	82
Gráfica 2.4 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	82
Gráfica 2.5 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	83
Gráfica 2.6 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	84
Influencia del Tiempo de Reposo.....	85
Gráfica 2.7 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	85
Gráfica 2.8 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	87
Gráfica 2.9 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	89
E.3. TABLA 3 - Desfloculante (TPF) = 0.75 % - .....	91
Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.....	93
Gráfica 3.1 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	93
Gráfica 3.2 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	94
Gráfica 3.3 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	95
Influencia de la variación del pH → reposo 24 hrs.....	96
Gráfica 3.4 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	96
Gráfica 3.5 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	97
Gráfica 3.6 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	98
Influencia del Tiempo de Reposo.....	99
Gráfica 3.7 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	99
Gráfica 3.8 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	104
Gráfica 3.9 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	109
E.4. TABLA 4 - Desfloculante (TPF) = 0.80 % - .....	114
Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.....	115
Gráfica 4.1 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	115
Gráfica 4.2 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	116
Gráfica 4.3 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	117
Influencia de la variación del pH → reposo 24 y 48 hrs.....	118
Gráfica 4.4 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	118
Gráfica 4.5 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	119
Gráfica 4.6 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	120
Influencia del Tiempo de Reposo.....	121
Gráfica 4.7 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	121
Gráfica 4.8 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	123
Gráfica 4.9 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	125
E.5. TABLA 5 - Influencia del Porcentaje de Desfloculante (TPF).....	127
Gráfica 5.1 : $\tau$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	128
Gráfica 5.2 : $\eta$ vs. $du/dr$ ( $\gamma$ ).....	129
Gráfica 5.3 : $\log(\eta)$ vs. $\log(du/dr)$ .....	130
F. Programa en Basic para el manejo de los datos experimentales.....	131
Ejemplo de los resultados del programa Basic (Experimento XXII).....	133
NOMENCLATURA.....	134
BIBLIOGRAFÍA.....	135

## **RESUMEN**

Se han llevado a cabo una serie de experimentos con una barbotina cerámica a base de talco y arcilla, estudiando las propiedades reológicas con diferentes tiempos de reposo, porcentajes del desfloculante tripolifosfato de sodio y pH. Los resultados obtenidos se representan en forma gráfica y éstos vienen discutidos comparándolos con los datos encontrados en la bibliografía.

Se hacen comparaciones entre los resultados obtenidos en la experimentación, el potencial zeta y las fuerzas de Van der Waals.

Para llevar a cabo los experimentos, fué necesario construir un plato especial para poder contener la barbotina.

Las pruebas fueron divididas en cinco etapas, tratando de cubrir las variables más comunes que encontramos en la industria cerámica.

Con los experimentos llevados a cabo se llegan a obtener una cantidad óptima de TPF (0.75 %), valores óptimos de pH con reposo (de 9.85 a 10.62) o sin reposo (de 10.10 a 11.14) y un límite máximo de pH (10.0) para evitar sobredesfloculación y reacciones debido a basicidades altas.

## 1 INTRODUCCIÓN

Con este estudio se han pretendido determinar las propiedades viscoelásticas de una barbotina cerámica a base de talco y arcilla, mezclas que son usadas en los procesos en húmedo (proceso de atomizado) para la producción de azulejo y piso de cuerpo blanco. Estas propiedades son de suma importancia para el correcto entendimiento de los diferentes procesos cerámicos, como el de vaciado, formado y atomizado, aportando informaciones sobre el comportamiento de los materiales arcillosos y/o materiales varios. Dichas informaciones resultan muy útiles para determinar la deformación del material cuando el proceso es en estado plástico o bien, para determinar las características de secado o atomizado. Además, algunos materiales deben de tener ciertas características de flujo de masa como en las suspensiones, especialmente esmaltes cerámicos y cuerpos que están sujetos a cortes, debido a máquinas automáticas que los trabajan.

Las medidas de los parámetros reológicos representan, en la actualidad, no solo una parte importante dentro de la producción, sino cada vez más resultan una parte fundamental para la correcta preparación de los sistemas cerámicos o vítreos en verde que deben sufrir un deslizamiento. Estos parámetros son determinantes para la estandarización y control. Nos ayudan a la selección de aditivos y desfloculantes para el mejor manejo de las barbotinas. Nos ayudan a optimizar los procesos, etc.

Hemos utilizado, para este estudio, un Reómetro (Espectromecánico) variando los siguientes factores:

- i. pH
- ii. Porcentaje de Desfloculante
- iii. Tiempo de Reposo,

manteniendo constantes:

- i. Temperatura
- ii. Tipo de Desfloculante
- iii. Los Componentes de la Barbotina (Talco/Arcilla)
- iv. Porcentaje de agua.

## CONCEPTOS BÁSICOS

### ¿ Qué es la reología ?

Primero que todo, hablaremos de la REOLOGÍA. La palabra Reología (del griego reo-deslizamiento, logo-estudio), ha comenzado a ser usada en la cerámica desde hace poco tiempo. Ahora, es una de las bases más importantes para el estudio de barbotinas y esmaltes cerámicos (2,4,7).

Uno de los problemas para el ceramista es la interpretación de la información que proporcionan los datos obtenidos por aparatos como el espectromecánico y

viscosímetros varios.

Podemos agregar que: la Reología es una parte de la física que estudia el origen, la naturaleza y las características de deformación de los cuerpos bajo la acción de fuerzas externas.

### Los parámetros reológicos

Existen algunos parámetros que utiliza la reología para ser estudiada. Hablaremos de viscosidad cinemática y dinámica, densidad, gradiente de velocidad, esfuerzo de corte, tixotropía, reopexia (reopexia), pH, desfloculantes, aditivos, tiempos de reposo, temperatura, etc., además de cerámica.

Para definir la viscosidad es necesario saber qué es el gradiente de velocidad. Si en una masa de fluido en movimiento medimos, en una cierta zona, la velocidad máxima y en otra, la mínima y la distancia entre los dos puntos es  $r$ , podemos dar el valor del gradiente en el momento de la medida. La diferencia entre las dos velocidades dividida por la distancia se define gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):

$$\text{gradiente de velocidad} = (u_{\text{max}} - u_{\text{min}})/r = du/dr$$

$$du/dr [ = ] \text{seg}^{-1}; \gamma = du/dr$$

¿ Qué podemos decir acerca del esfuerzo de corte ? : este sería el esfuerzo que tenemos que aplicar al fluido para moverlo. Podemos dar un ejemplo: si tenemos un tubo y pasamos a través de él un fluido, a igualdad de diámetro y de fricción, si la presión es aumentada, el gradiente de velocidad aumentará también, y el fluido fluirá más rápidamente. El término presión no se puede aplicar en toda su extensión para definir la fluidez del fluido ya que no está necesariamente ligado con éste.

Cuando un cuerpo está bajo presión debido a su propio peso, y lo ponemos en movimiento, se necesitará una fuerza de tracción que será proporcional a la velocidad y al grado de rugosidad de la superficie. Esta fuerza es necesaria para vencer las fuerzas de fricción dinámicas (generalmente más pequeñas que las estáticas).

En el caso de un fluido en movimiento no se trata de fuerzas de fricción entre dos superficies, sujetas a fuerzas ortogonales, sino a fuerzas de fricción internas, por lo cual lo único que nos interesa estudiar es la fuerza tangencial aplicada por unidad de superficie:

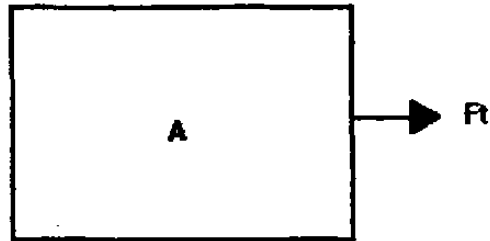


Figura 1: Visualización del modo de aplicación de la fuerza tangencial (4).

A esta fuerza se le llama esfuerzo de corte y se indica con la letra tau ( $\tau$ ) y sus dimensiones son iguales a las de la presión:

$$\tau = F/A \text{ [=] N/m}^2 \text{ [=] Pascal}$$

$$\tau = \eta \times du/dr \text{ (ley de Newton)} ; \tau = \eta \times \gamma$$

¿ Qué es la viscosidad ? : Esta palabra viene utilizada en la vida común para definir por ejemplo si un líquido fluye más que otro o no. En realidad la definición correcta es muy cercana a la que se utiliza normalmente.

La viscosidad se define como la relación entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad. Podemos decir que aplicando una fuerza en una cierta zona de una masa de fluido, para mantenerla en movimiento, esta responde provocando esfuerzos de corte, moviéndose, por lo tanto, con velocidades diversas de zona a zona (2,4,7).

La viscosidad tiene dimensiones de presión-tiempo y viene definida con la letra griega eta ( $\eta$ ):

$$\eta = \tau / \gamma \text{ [=] Ns/m}^2 \text{ [=] 10 Poises}$$

$$\eta \text{ [=] Pascal.segundo}$$

$$\eta \text{ [=] miliPascal.segundo [=] mPa.s [=] centipoise [=] cP}$$

En cerámica se tienen valores de viscosidad desde pocos cP hasta cientos de cP dependiendo de que fluido o suspensión se trate.

La experiencia diaria del ceramista le enseña que las suspensiones cerámicas se comportan de manera muy diferente a un fluido Newtoniano.

Uno de los aspectos más importantes es que la suspensión inicia su deslizamiento solamente cuando el esfuerzo de corte aplicado supera un determinado valor límite, por lo tanto el deslizamiento se llevará a cabo cuando se pasa este límite llamado límite de deslizamiento y se trata de un esfuerzo de corte inicial tau\_0 ( $\tau_0$ ).

Cuando un fluido manifiesta un límite de deslizamiento, calculando la viscosidad, o sea la relación de  $\tau$  y  $\gamma$ , al variar el gradiente de velocidad se obtiene un resultado extraño: la relación cambia continuamente a partir de un valor infinito, tendiendo a un valor constante, obteniéndose un reograma como el de la figura 2. Los fluidos que se comportan en esta forma se les llama plásticos y su viscosidad se le llama viscosidad plástica.

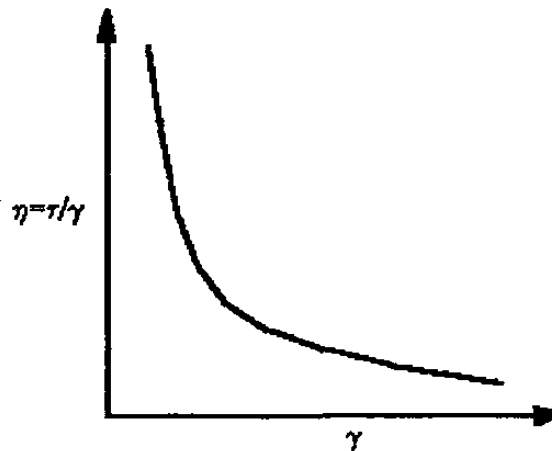


Figura 2 : Reograma de un fluido plástico (4).

Entre los componentes reológicos existen nuestras suspensiones cerámicas a base de arcillas, que pueden volverse rígidas con el tiempo de reposo, para después volverse fluidas con un poco de agitación. Este fenómeno es debido a que la estructura del fluido se modifica en función del tiempo: entre las partículas del fluido se forman enlaces tridimensionales que vuelven rígida la estructura. Estos enlaces se destruyen cuando se aplica un esfuerzo de corte y se necesita un cierto tiempo de reposo para volver a formarse. La viscosidad cambia con respecto al tiempo de reposo.

La mayor parte de las barbotinas cerámicas se comportan de este modo, pero normalmente, no crean muchos problemas porque generalmente están en constante agitación a niveles altos de gradientes de velocidad.

La diferencia entre límite de deslizamiento y dependencia del tiempo es que el primero es una característica del fluido, aunque el fluido sea agitado, y en el segundo el valor de  $\tau_0$  puede aumentar enormemente si el fluido se deja en reposo. El único problema es la forma como se medirá el límite de deslizamiento.

#### La importancia de la reología en la cerámica

Las barbotinas cerámicas son suspensiones, generalmente mezclas de materias arcillosas y no-arcillosas que son llevadas a un punto de desfloculación

óptimo para su uso. En el caso de barbotinas para vaciado (sanitarios, algunos refractarios, alfarería, etc.), los materiales ya molidos o muy finos en su granulometría son mezclados en una solución de agua y desfloculante (llamado también electrolito que podría ser una mezcla de silicato de sodio y carbonato de sodio) y posteriormente vaciados en moldes de yeso cerámico que darán la forma a la pieza deseada. En el caso de barbotinas para azulejo, pisos, etc., también se agrega una solución de agua y desfloculante (tripolifosfato o hexametrafosfato de sodio, etc.) a los materiales (no necesariamente molidos), todo ésto será molido en molinos de bolas, dicha barbotina se atomizará posteriormente y se prensará a altas presiones para formar la pieza deseada.

Las barbotinas cerámicas se comportan como fluidos no-Newtonianos generalmente tixotrópicos.

El comportamiento reológico de suspensiones acuosas puede llegar a ser muy complejo, y esta complejidad se incrementa por la adición de otros materiales. El control en la industria tiende a ignorar esto y trata el problema con métodos sencillos y en algunos casos primitivos.

Sabiendo la importancia del manejo de una barbotina y los problemas que provocan algunos factores sobre ésta, es necesario conocerlos a fondo para eliminarlos al máximo. Es por éste y otros motivos que se decidió utilizar un aparato sofisticado, el espectromecánico (reómetro).

#### Tipos de fluidos y su comportamiento reológico

No dividiremos los tipos de fluido con respecto a su estado, sino por la cantidad de componentes que forman parte del mismo. Aclarando lo anterior podemos dividir los fluidos en monoccomponentes y policcomponentes (dos o más componentes) (4).

En nuestro caso utilizamos fluidos policcomponentes, ya que las suspensiones o barbotinas cerámicas, en general, están constituidas de más de un componente.

Para el caso cuando los fluidos son policcomponentes se pueden verificar diferentes situaciones. Antes que todo, se necesitará conocer la relación entre los diferentes componentes del fluido, naturalmente todos éstos deberán proporcionar las características de un sistema fluido. Para comenzar, podemos clasificar algunos tipos de fluido donde sus componentes son líquidos:

1. Sistemas constituidos de líquidos completamente miscibles entre ellos
2. Sistemas constituidos de líquidos completamente miscibles entre ellos y sólidos completamente solubilizados en ellos
3. Sistemas constituidos de líquidos donde al menos un componente es parcialmente miscible en ellos



4. Sistemas constituidos de líquidos todos completamente miscibles entre ellos y de sólidos en donde al menos uno es parcialmente soluble
5. Sistemas constituidos de líquidos donde al menos uno es parcialmente miscible y de sólidos donde al menos uno es solo parcialmente soluble
6. Sistemas constituidos de líquidos todos completamente miscibles entre ellos y de sólidos de los cuales al menos uno sea insoluble
7. Sistemas constituidos de líquidos de los cuales al menos uno sea parcialmente soluble entre ellos y de sólidos de los cuales al menos uno sea insoluble.

Habrán, en algunos casos, sistemas mixtos. Cuando los líquidos o sólidos permanecen en suspensión y no pueden ser separados por sedimentación o precipitación se producen algunos fenómenos físicos y fisicoquímicos, tales como:

1. Interacción con el solvente, por ejemplo la solvatación, interacciones hidrófilas-hidrófobas, interacciones coloidales
2. Fenómenos de interacción térmica con las moléculas del vehículo, como por ejemplo los movimientos brownianos
3. Fenómenos de interacción electrostática con adquisición de cargas eléctricas
4. Fenómenos de formación de esfuerzos proporcionales al movimiento de las partículas en el interior de la masa fluida, y debidos a la viscosidad del vehículo fluido
5. Fenómenos de suspensión debidos a la densidad de las partículas respecto al vehículo o a la masa fluida.

A nosotros nos interesan los sólidos insolubles y tenemos varios posibles casos. El primero es aquél en el cual una fase sólida es cristalina o amorfa. El caso de las suspensiones amorfas puede ser dividido en dos categorías:

1. Suspensiones de polvos amorfos sólidos vítreos
2. Suspensiones coloidales.

Las suspensiones pueden ser amorfas aparentemente, cuando el estado amorfo se presenta en la superficie de cada grano; por ejemplo un grano puede ser cristalino, pero en su superficie es amorfo ya sea como vidrio o como coloide. También un grano de vidrio puede presentarse como un coloide en superficie. Generalmente las transformaciones son provocadas por los otros componentes del fluido. Por ejemplo un grano de vidrio cede lentamente en el tiempo una parte de sus iones superficiales, adquiriendo nuevos iones (casi siempre H+) para mantener su electroneutralidad de carga, transformando lentamente su superficie en un estado coloidal de gel de silicio.

Las suspensiones coloidales son constituídas de partículas amorfas con características particulares. Cuando tales partículas amorfas (micelas) permanecen en solución, se dice que están en fase sol, mientras que cuando las fases suspendidas se hacen precipitar, la fase coloidal que viene separada se le llama gel. Un gel puede transformarse en sol, dependerá de diversos factores y de la naturaleza de la sustancia. Cuando un coloide sol ha tenido una transformación química fuerte para transformarse en gel, la reversibilidad es imposible.

En las mezclas coloidales se puede quedar atrapada una fracción de la parte fluida. Se puede presentar el caso en que toda la parte fluida quede atrapada dentro de la mezcla coloidal obteniéndose una masa uniforme y homogénea en fase sol o gel con densidad elevada. La propiedad que generalmente varía es la viscosidad, o bien la densidad si en el proceso de atrapamiento de la fracción del solvente el volumen varía.

Existen dos tipos de fluidos dependiendo de su comportamiento reológico: Newtonianos y no-Newtonianos. Los primeros son fluidos en los cuales la viscosidad no depende del gradiente de velocidad, en cambio los segundos sí. Daremos a continuación una definición de cada uno de ellos:

1. Newtonianos: son aquellos en los cuales la tensión en cada punto del fluido es una función lineal de la velocidad de deformación en ese punto. Un ejemplo clásico es el flujo de Couette, o sea el movimiento estacionario a baja velocidad de un fluido viscoso entre dos placas paralelas infinitas una de las cuales se mueve a otra velocidad determinada:

$$\eta = \tau / (du/dr) ,$$

donde,  $\eta$  es la viscosidad,  $\tau$  es el esfuerzo de corte (tangencial) y  $u$  es la velocidad del fluido en el punto considerado (figura 3).

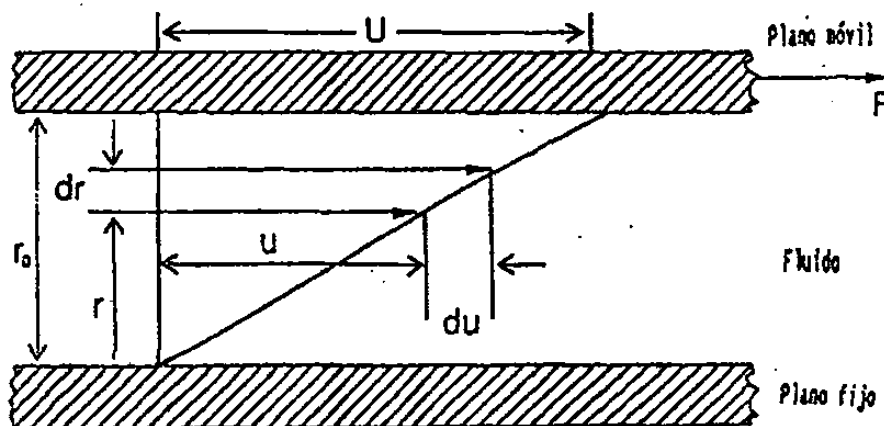


Figura 3 : Flujo de Couette. Si a la placa superior (móvil) se le aplica una fuerza de tracción  $F$ , moviéndose a una velocidad  $U$  con respecto a la inferior (fija) que se encuentra a una distancia  $r_0$ , provoca en el flujo viscoso intermedio un estado de movimiento en cada estrato a una velocidad  $u$  (4).

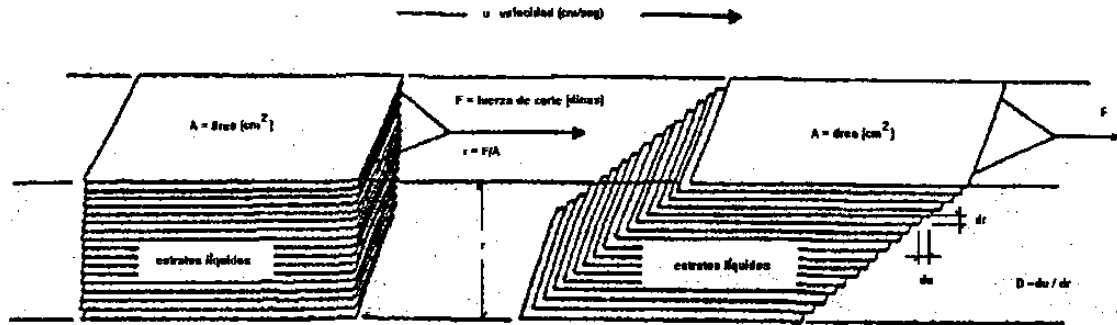


Figura 4 : Visualización panorámica del esfuerzo de corte  $\tau$  y la velocidad de corte  $du/dr$  ( $\gamma$ ) en un flujo laminar (4).

## 2. No-Newtonianos:

2.1 Pseudoplásticos: son aquellos fluidos cuyo valor de la viscosidad disminuye aumentando el gradiente de velocidad ( $du/dr$ ). Forman parte de esta categoría diversos materiales orgánicos e inorgánicos.

La disminución del valor de la viscosidad se puede explicar asumiendo que las moléculas a estructura compleja o partículas de soluto asimétricas tienden a orientarse en la dirección del movimiento en una posición de mínimo disturbio, aumentando con el gradiente de velocidad, factor que provoca la rotación de dichas partículas.

A este tipo de fluido pertenecen los aceites lubricantes, soluciones derivadas de la celulosa, soluciones de polímeros, algunas suspensiones cerámicas, etc.

2.2 Dilatantes: son aquellos fluidos en los cuales el valor de la viscosidad aumenta con el gradiente de velocidad. Tal comportamiento no es muy frecuente, se encuentra cuando las suspensiones tienen un porcentaje alto de sólidos en donde la fase líquida ocupa solamente los intersticios entre las partículas sólidas.

En estas condiciones, las partículas sólidas tienden a formar agregados de formas estratificadas donde cada estrato tiende a su vez a fluir sobre el estrato vecino más fácilmente cuanto más alto es el gradiente de velocidad. No existiendo lubricación suficiente, aumenta la viscosidad. A este tipo de fluido pertenecen las suspensiones arcillosas, la arena en agua, arena húmeda, el almidón en agua, etc.

2.3 Viscoplasticos : Son aquellos fluidos en los cuales la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad, adquiriendo un valor asintótico  $\eta_0$ . La ecuación es del tipo :

$$\eta = \eta_0 + \tau_0 / \gamma$$

así definida para los fluidos llamados de Bingham, para los cuales es evidente que el esfuerzo  $\tau$  varía con el gradiente de velocidad :

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \times \gamma$$

donde  $\tau_0$  y  $\eta_0$  son funciones que proporcionan el estado termodinámico del fluido. Por lo tanto, mientras  $\tau < \tau_0$  el fluido sigue un régimen de movimiento rígido y velocidad igual para todos los puntos teniendo un gradiente de velocidad nulo. Para valores de  $\tau > \tau_0$  se produce la deformación viscosa. Tal comportamiento puede explicar la existencia de estructuras moleculares fuertemente rígidas con enlaces entre moléculas suficientemente fuertes que hacen parecer a la sustancia como si fuera un sólido y sólo a  $\tau > \tau_0$  tal estructura se disgrega y da lugar al comportamiento fluido. Este tipo de comportamiento viscoplástico se presenta en soluciones y suspensiones de polímeros, pinturas, pastas, pigmentos de carbono, cemento fresco, etc.

**2.4 Tixotrópicos:** son aquellos fluidos en los cuales, a fluidez constante, el valor de la viscosidad tiende a bajar con el tiempo; cuando la fluidez es variable la viscosidad es más baja que cuando el fluido proviene de un estado de mayor tensión.

Condiciones de este tipo son: fluidos de silicón, gel de sílice, suspensiones de arcilla en agua, etc.

**2.5 Reopéxicos:** son aquellos fluidos en los cuales el valor de la viscosidad crece con el tiempo en condiciones de gradiente de velocidad constante. A fluidez variable, para cada valor de gradiente de velocidad, la viscosidad es más alta cuando un fluido proviene de un estado de tensión más alto.

En la figura 5 se presentan las curvas características relativas a los reogramas de sustancias de tipo Newtoniano y no-Newtoniano.

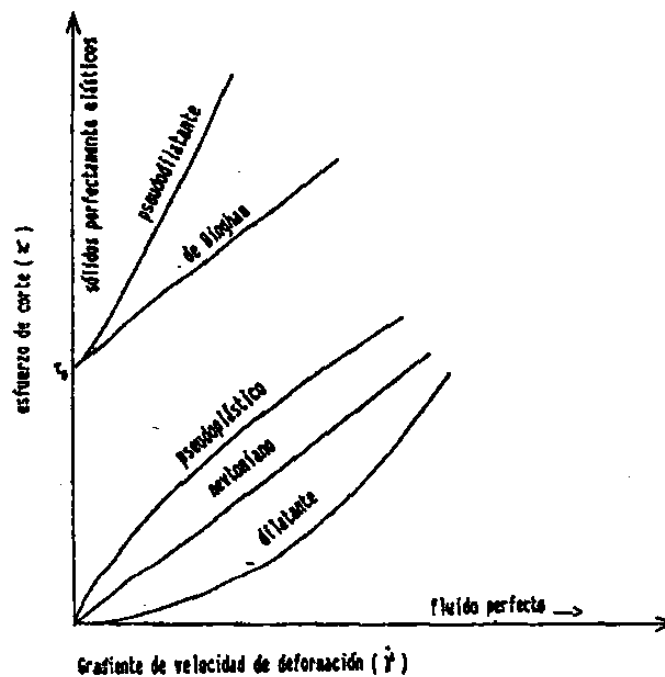


Figura 5 : Curvas de viscosidad de diferentes tipos de fluidos (4).

### Reología de las arcillas y pastas cerámicas

Las arcillas son de los sedimentos más difundidos y abundantes en la corteza terrestre. Desde el punto de vista geomineralógico las arcillas son definidas como rocas sedimentarias de diverso tipo dependiendo de su origen y características físicas, son de todas formas, filosilicatos debido a que forman parte de los silicatos y forman estratos laminares. Estos filosilicatos no son otra cosa que, según su estructura, caolines, illitas, montmorillonitas, etc. Y es del tipo y de la cantidad de estos minerales que obtenemos las características físico-químico-mecánicas y reológicas de las arcillas que utilizamos en cerámica.

Todo esto nos indica que debemos de conocer bien el tipo y cantidad de cada uno de los minerales presentes en una arcilla para obtener las características apropiadas para su uso.

También las características reológicas de las arcillas son controladas por el tipo y cantidad de los minerales presentes, además de las sales solubles de calcio y sodio.

Los minerales arcillosos son, desde el punto de vista químico, silicatos hidratados de Al, Mg, y algunos elementos en estado iónico, formando estructuras cristalinas y algunas veces amorfas. Su forma, como se mencionaba anteriormente, es laminar, o sea, tiende a la forma bidimensional. Los filosilicatos, como todos los silicatos, son formados de poliedros de coordinación tetraédrica  $\text{SiO}_4^{4-}$  con un átomo de Silicio al centro y los cuatro Oxígenos en los vértices (4,7). Los esquemas se muestran en la figura 6.

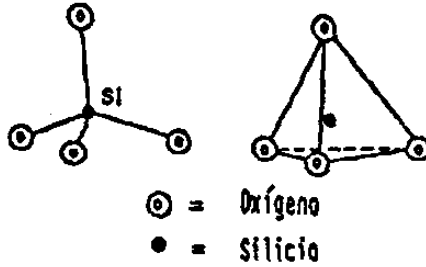


Figura 6 : Esquema del  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

El conjunto de tetraedros forman anillos más o menos hexagonales que, uniéndose entre ellos forman estratos tetraédricos como lo muestra la figura 7.

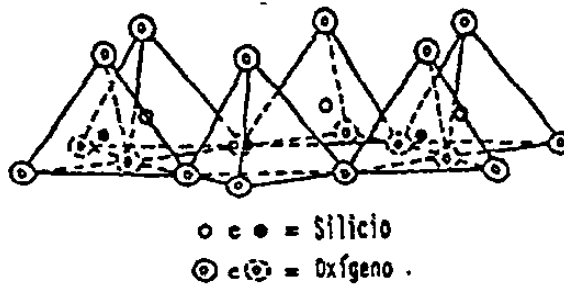


Figura 7 : Anillo hexagonal formado de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

Otra estructura característica de los filosilicatos son los poliedros de coordinación octaédrica, con iones trivalentes de  $\text{Al}^{+3}$  (algunas veces  $\text{Fe}^{+3}$ ) en el centro, o un elemento bivalente, como el  $\text{Mg}^{+2}$ , mientras que en los vértices encontramos oxígenos u oxhidrilos (ver figura 8).

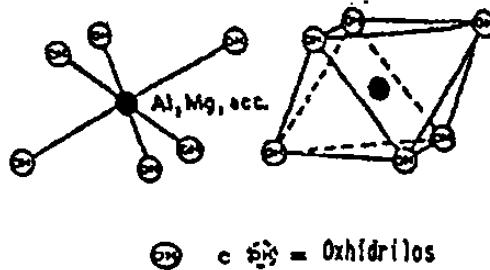


Figura 8 : Estructura de coordinación octaédrica característica de los filosilicatos.

Los octaedros se reúnen entre ellos y forman anillos hexagonales, dicho conjunto forman los Estratos Octaédricos (ver figura 9).

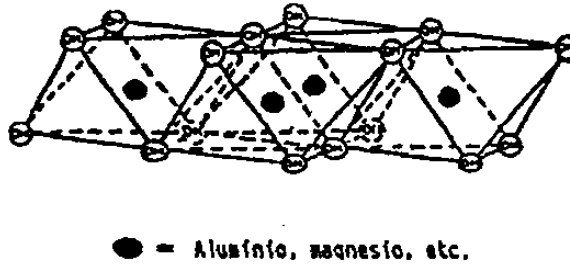


Figura 9 : Anillo hexagonal formado de octaedros.

Los filosilicatos o bien las arcillas también se dividen en tipos dioctaédricos y trioctaédricos. En la estructura de estos las fuerzas de enlace entre paquetes pueden ser del tipo de puentes de hidrógeno, Van der Waals, o iónicos. En este último los cationes presentes son por ejemplo el  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ . Esto es debido a que la sustitución parcial del Si por Al en el estrato tetraédrico o bien de un elemento bivalente por uno trivalente en el octaédrico, provoca un exceso de carga negativa y por lo tanto viene compensada por dichos cationes.

Entre los minerales arcillosos, existen cuatro que pueden ser considerados los principales de cada tipo :

1. Caolinita  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
2. Serpentino  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
3. Pirofilita  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
4. Talco  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

De estos minerales, con sustituciones isomorfas en los estratos tetraédricos u octaédricos, y de su unión en diferentes formas, se obtienen todos los restantes.

Desde el punto de vista químico y tecnológico, resulta de particular interés la presencia de moléculas de agua y de iones alcalinos y alcalinotérreos entre los paquetes.

La presencia de iones, debida a la sustitución isomorfa, da como resultado la capacidad de intercambio iónico de las arcillas.

Así, la presencia de agua, da lugar a características no deseadas como la contracción y la laminación (separación en capas), en la fase de cocción de las piezas cerámicas.

Las suspensiones de arcilla en agua, presentan en general un comportamiento característico, típico de las soluciones coloidales.



Los fenómenos antes mencionados dan origen a la posibilidad de la existencia en la superficie límite, de separación arcilla-agua, de estratos o capas de iones adsorbidos. Cada capa está constituida de iones de la misma carga y las capas se sobrepone unas a otras alternándose las de carga negativa con las de carga positiva. El modelo más sencillo presenta la existencia de una doble capa eléctrica de este tipo alrededor de la superficie de cada grano de arcilla (figs. 10 y 11).

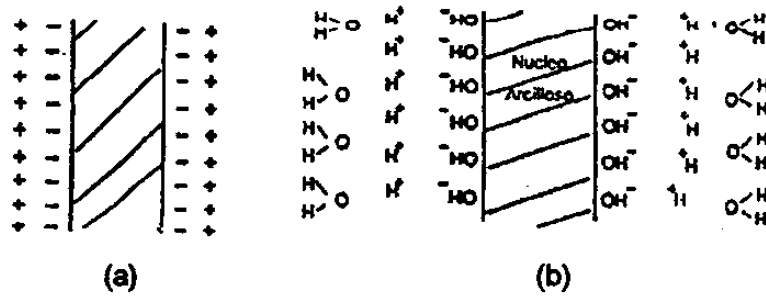


Figura 10 : Esquema de la disposición de la doble capa de cargas sobre la superficie de un grano de arcilla (a) y ejemplo de la distribución con iones  $H^+$  y  $OH^-$  (b).

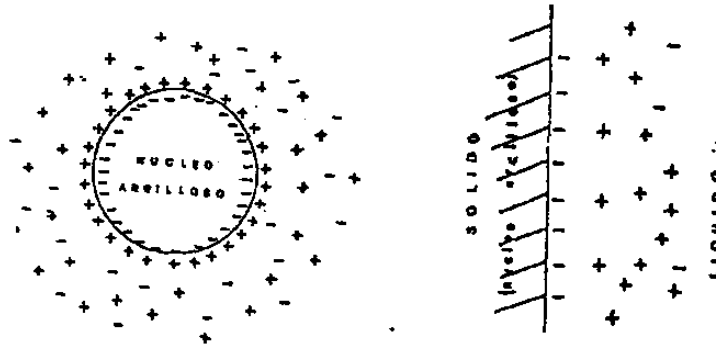


Figura 11 : Doble capa (estrato) difusa (4).

Las partículas de arcilla dispersa en agua se cargan negativamente y por lo tanto son circundadas de una capa de iones positivos. Estas cargas forman un campo eléctrico con la existencia de una curva de potencial llamado potencial zeta o electrocinético.

Generalmente las barbotinas de arcilla presentan un comportamiento reológico que las caracteriza como sistemas no-Newtonianos, en particular se clasifican entre los fluidos plásticos y pseudoplásticos de tipo tixotrópico. Podemos agregar que la misma arcilla puede presentar comportamiento plástico o pseudoplástico, dependiendo del porcentaje de sólidos en la barbotina.

En cerámica, las características reológicas pueden ser positivas o

negativas para el ciclo productivo. Por ejemplo, los comportamientos tixotrópico y plástico son indeseables, pero pueden ser controlados de diferentes maneras.

Es bastante claro que existen varios factores químico-físicos que pueden influenciar la reología de las arcillas. Podemos numerarlos y explicarlos:

1. Factores que modifican o alteran el potencial zeta y en particular el intercambio iónico
2. El área de superficie de contacto entre sólido y líquido (dependiente de la granulometría de la arcilla)
3. La presencia de sales solubles, en particular sulfatos y sales de calcio.

Estos factores pueden ser controlados, por ejemplo modificando los porcentajes de arcilla o seleccionando los tipos de arcilla adecuados a nuestro ciclo productivo, agregando desfloculantes, estudiando bien su tipo y características y controlando la molienda.

Los cuerpos cerámicos están constituidos principalmente de una fracción arcillosa plástica y de una fracción inerte-fundente "dura" teniendo una base cuarzo-feldespática, además de pequeñas cantidades de otras materias primas como carbonatos, grog, fangos, óxidos colorantes, etc., que con diversos métodos y dependiendo de nuestro producto, se transforman, con la ayuda del agua y desfloculantes, en una barbotina cerámica.

Mientras para las arcillas se trataría de una especie de disolución en agua, para otras materias primas se trata de una molienda para llevar el material a una cierta fineza.

A partir de la composición mineralógica y química de un cuerpo cerámico, los componentes se pueden clasificar reologicamente hablando de la siguiente manera:

1. Fracción arcillosa coloidal
2. Materiales inertes y fundentes insolubles en agua, como los feldespatos, talcos, cuarzo, silicato de zirconio, alúmina, etc.
3. Materiales solubles o semisolubles como las sales alcalinas y alcalinotérreas presentes en las materias primas, las agregadas voluntariamente, desperdicios cerámicos, fangos cerámicos, etc.

Todas estas materias primas, aditivos y contaminantes dan las características reológicas de las barbotinas cerámicas.

#### Comportamiento reológico dependiente del tiempo

Cuando además de las variaciones de viscosidad con respecto a la velocidad de corte, se tienen variaciones con respecto al tiempo, entonces estamos hablando

de comportamientos tixotrópicos, antitixotrópicos, reopéticos y antireopéticos (ver figura 12).

La tixotropía es un fenómeno que se presenta en muchas dispersiones coloidales que, dejadas por un tiempo suficiente, se vuelven gel espontáneamente y para regresar a su fluidez original necesitan de agitación.

Este fenómeno es debido a un lento orientamiento de las partículas dispersas con formación de enlaces entre ellas (algunas veces se trata de enlaces de hidrógeno), hasta formar el gel, que posteriormente puede ser eliminado. Existen diferentes hipótesis, por ejemplo: que las fuerzas entre partículas son de origen electrostático. Las suspensiones de algunos caolines y sobre todo bentonitas son el ejemplo clásico de tixotropía. Algunas veces la precipitación de las partículas provoca una falsa tixotropía. Otro ejemplo es la pérdida de líquido que contiene el gel formándose una capa externa que también da errores en el reograma. La tixotropía puede ser reconocida mediante el cálculo del área entre las curvas de ida y vuelta del reograma (curva de histéresis) (4,6).

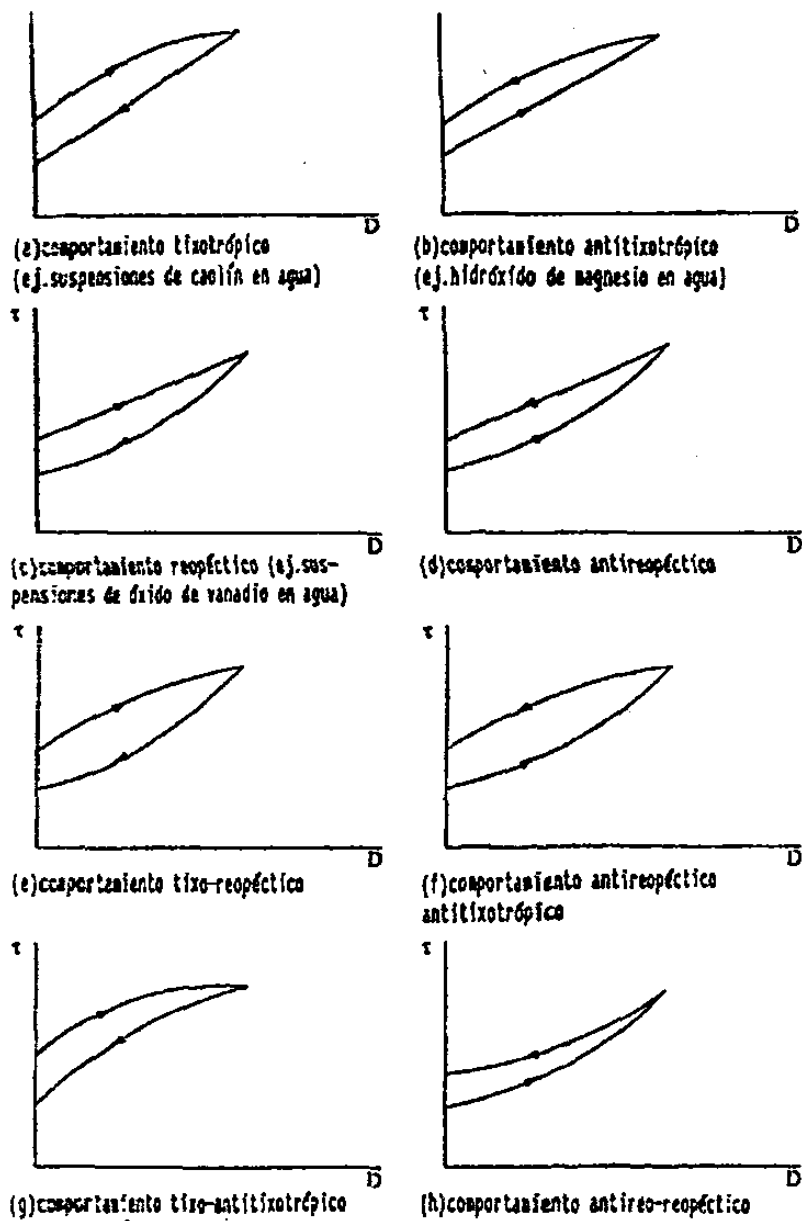


Figura 12: Reogramas que muestran los diferentes comportamientos de las sustancias (4).

### Los coloides

Ya hemos hablado de coloides, pero ahora profundizaremos un poco más en el tema.

Se pueden distinguir dos grandes categorías:

1. Las suspensiones coloidales, que son aquellas en las cuales las partículas dispersas, no importa que tan pequeñas sean, mantienen la estructura y

las propiedades de la sustancia de origen; la estabilidad de la dispersión viene determinada de un tercer elemento llamado peptizante o emulsivo.

2. Las soluciones coloidales, son aquellas en las cuales las partículas no poseen más la estructura de la sustancia de origen, pero éstas sufren colapsos hasta liberar las grandes moléculas o agregados moleculares que se deshacen espontáneamente; en el primer caso se habla de soluciones coloidales moleculares, mientras en el segundo hablamos de mezclas de coloides.

Las suspensiones coloidales se dividen a su vez en:

a) Suspensiones sólidas finas, hidrófilas, en las cuales las partículas (generalmente de origen mineral como las arcillas) quedan divididas debido a su propiedad de aumentar su volumen con la adsorción de líquidos ( agua, solventes varios, etc.) y pueden llegar a un tamaño de varios micrones;

b) Emulsiones, llamadas también dispersiones de líquidos en líquidos donde las partículas líquidas (esféricas) pueden tener dimensiones de muchos micrones;

c) Suspensiones sólidas ultrafinas o dispersoides, así fueron llamadas por Kruyt (4,5), en donde las partículas de naturaleza generalmente inorgánica, son hidrófobas y la suspensión coloidal se estabiliza con la carga eléctrica adquirida por las partículas debido a la adsorción de iones presentes en el líquido.

Su estabilidad puede ser aumentada agregando trazas de algunos coloides de tipo hidrófilo, los cuales envuelven las partículas volviéndolas, a su vez, hidrófilas. La acción estabilizante de estos coloides, definidos protectores, se mide por el "número de oro", que sería la mínima cantidad en miligramos que se necesita para proteger 10 cm<sup>3</sup> de un coloide de oro metálico.

En las suspensiones coloidales las partículas pueden permanecer suspendidas y separadas entre ellas por una fase líquida, formando un sol, por efecto de dos factores de estabilidad: la adsorción o la formación de carga eléctrica del mismo signo en las partículas y la solvatación (o sea la adsorción de moléculas de solvente). Agregando electrolitos a la solución puede, según el signo del ión, aumentar o disminuir la carga eléctrica presente en la superficie de las partículas. En el caso de un aumento en la carga eléctrica, se obtiene un aumento de la dispersión de las partículas coloidales, que podrían llegar a la peptización. En el caso contrario, o sea la disminución de la carga electrostática de cada partícula, éstas pueden reunirse con formación de partículas de dimensiones más grandes.

Este fenómeno toma el nombre de aglutinamiento, coagulación o floculación. Fenómeno que reconoce la existencia de la energía potencial superficial.

### Intercambio iónico

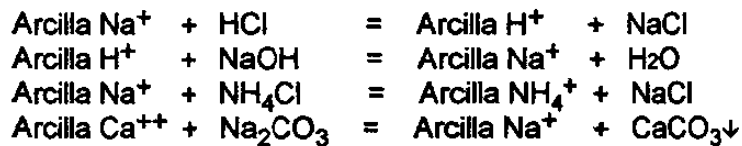
Los cationes que circundan las partículas de arcilla, adsorbidos en la superficie de éstas, no forman parte del retículo estructural característico de cada una de las especies mineralógicas. En el caso de arcillas caoliníticas se trata de H<sup>+</sup>,

en el caso de arcillas electrodiálizadas, iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , etc., además de los  $\text{H}^+$  en el caso de arcillas naturales. Dichos cationes pueden ser cambiados por otros y las reacciones que se presentan, que cumplen las leyes de estequiometría, son llamadas de intercambio iónico (2,3,4,7).

Indicaremos como arcilla  $\text{A}^+$  la arcilla que contiene cationes adsorbidos  $\text{A}^+$  y tratando dicha arcilla con una sal soluble o con una base o ácido cuyo catión es  $\text{B}^+$ , se obtiene una arcilla  $\text{B}^+$  o sea con cationes adsorbidos  $\text{B}^+$ . La reacción sería la siguiente:



Los equilibrios más comunes son:



Si consideramos (en forma aproximada) que las arcillas en suspensión se comportan como electrolitos, podemos explicar algunos principios generales de la química.

La naturaleza de la fuerza con la cual la arcilla adsorbe los cationes no depende solamente del enlace iónico, sino también, del tipo y características del catión. Por ejemplo: cationes pequeños con fuerte carga son adsorbidos más fuertemente (como excepción tenemos al  $\text{H}^+$ ). Con igual dimensión, los cationes con estado de oxidación más elevado, son adsorbidos con mayor fuerza, mientras que a igualdad de carga se verifica esto para los de menor dimensión.

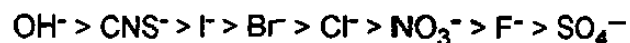
Se puede afirmar que el tipo y cantidad de cationes adsorbidos por las partículas arcillosas, determinará en un porcentaje alto las características y comportamiento de las arcillas, influyendo en sus propiedades reológicas, plasticidad, comportamiento durante el secado, resistencia y otros parámetros importantes para el ciclo productivo.

La llamada serie de Hofmeister (3,4,7) reporta varios cationes según el orden de fuerza de enlace:

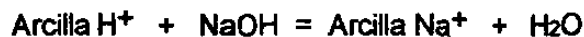


Los cationes adsorbidos con menor fuerza ( $\text{Na}^+$ ) son substituídos con mayor facilidad que los adsorbidos con mayor fuerza ( $\text{Ca}^{++}$ ). Los cationes más pequeños son los que se adsorben con mayor fuerza y con mayor facilidad.

Exite también una serie aniónica de Hofmeister y es la siguiente (en orden decreciente) :



En la práctica para obtener una Arcilla Na<sup>+</sup> de una que contiene cationes ligados más fuertemente, se logra agregando un exceso de álcalis:

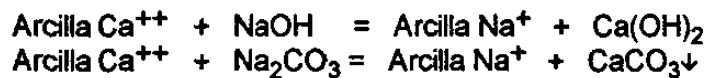


Si aplicamos la ley general del equilibrio químico (solo en forma aproximada) tenemos que:

$$[\text{Arcilla Na}^+] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Arcilla H}^+] [\text{NaOH}] = K$$

Si aumentamos el NaOH, para mantener el equilibrio, aumentará la Arcilla Na<sup>+</sup>.

Normalmente, en cerámica, se busca obtener Arcilla Na<sup>+</sup> de una Arcilla Ca<sup>++</sup> y esto se logra con los desfloculantes, por ejemplo:



El uso de desfloculantes, en cantidad óptima, ayuda a disminuir al máximo la cantidad de agua en la suspensión aumentando el rendimiento.

Hemos ya visto que las suspensiones cerámicas están formadas de partículas finísimas, algunas de las cuales, se comportan como coloides. Las partículas se rodean de una atmósfera iónica característica de cada una y vagan por toda la fase líquida, teniendo movimientos continuos, casuales y desordenados, llamados brownianos (dado este nombre por R. Brown que fué el primero que los observó). Debido a este movimiento, las partículas se acercan y alejan continuamente unas de otras, entrando en acción las fuerzas de atracción y repulsión intermoleculares. Al acercarse entran en juego las fuerzas de Van der Waals y debido a su carga negativa se rechazan. Siempre existirán en el sistema las dos fuerzas (1,2,4,7).

Dependiendo de cual de las dos fuerzas prevalezca, la de atracción o la de repulsión, se tendrá la floculación o desfloculación respectivamente.

Se puede decir, que cualquier variación en la atmósfera iónica, en la carga de la partícula, en la doble capa o, en pocas palabras, en el potencial zeta, modifica las condiciones de la suspensión, por lo tanto las propiedades reológicas. En esto se basa el uso de desfloculantes o floculantes (dependiendo del caso). Estas substancias pueden ser electrolitos ácidos o básicos.

El agregar electrolitos ácidos o básicos a una suspensión arcillosa provoca una variación del potencial zeta. Naturalmente cambia el pH. Si son ácidos aumentan los H<sup>+</sup> y disminuyen los OH<sup>-</sup>, por lo tanto las partículas disminuyen su carga negativa. Además la partícula será rodeada de H<sup>+</sup> que darán a la atmósfera dimensiones pequeñas y por lo tanto disminuirá su potencial zeta. En este caso sea por un motivo u otro, las partículas podrán acercarse lo suficiente para que las fuerzas de Van der Waals sean suficientemente grandes para provocar la floculación.

Se podría pensar que el anión del ácido que queda libre pueda actuar



agregándose a la partícula en una determinada proporción y ayudar a aumentar el potencial zeta, en cambio no siempre es así y dependerá del anión que tendrá que ser de una valencia elevada y dotado de un fuerte campo eléctrico. Son poco favorecidos los iones complejos y los de volumen grande.

### Los desfloculantes

Los desfloculantes son sustancias, que agregándose a la suspensión acuosa de polvos coloidales dispersos, disminuyen la viscosidad aparente y por lo tanto aumentan la fluidez de dicha suspensión.

También se puede decir que estas sustancias impiden la floculación aumentando el potencial electrocinético y por consecuencia aumentando las fuerzas repulsivas entre las partículas.

Los mecanismos que pueden explicar la acción del desfloculante son los siguientes:

1. Aumentar el pH y llevarlo al punto básico, dando al sistema agua-sólido, iones  $\text{OH}^-$  cuando tenemos bases monovalentes o electrolitos básicos, que por hidrólisis dan iones  $\text{OH}^-$

2. Substitución de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  por otros cationes que constituyan la parte positiva de la doble capa difusa

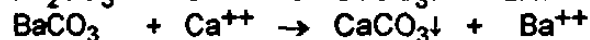
3. Aumento de carga negativa existente sobre las partículas arcillosas por la adsorción de algunos tipos de aniones (alta valencia con campo eléctrico alto)

4. Aumento de la carga negativa total en el sistema sólido-líquido dando un coloide no-iónico que lleve una carga negativa

5. Agregar coloides que protejan las partículas suspendidas de la acción del floculante

6. Eliminación de los floculantes presentes:

- por insolubilización del ión floculante



- por formación de complejos de coordinación  $[\text{XA}]_B$  en donde X = catión floculante ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ )(polifosfatos).

Los desfloculantes más complejos actúan con uno o más de estos mecanismos. Los desfloculantes pueden ser inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos son electrolitos (bases monovalentes, electrolitos básicos, carbonatos, silicatos y fosfatos de sodio) (3,4).

Los orgánicos pueden ser electrolitos o no-electrolitos. Cuando se tiene que decidir por un defloculante, sea orgánico o inorgánico, se debe estudiar su comportamiento y el efecto que éste provoca sobre algunas propiedades importantes como la velocidad de deshidratación, plasticidad, contracción y resistencia mecánica de las piezas cerámicas a producir, así como, tixotropía, efecto sobre los moldes ya sean de metal, plástico, yeso cerámico, etc.

La selección del defloculante depende del tipo de ciclo productivo y producto cerámico. Ultimamente se están usando mezclas de unos con otros para obtener los mejores resultados.

Los defloculantes inorgánicos más comunes son: carbonato de sodio (ayuda a hacer precipitar los iones calcio como carbonato), silicato de sodio, fosfatos y polifosfatos de sodio, carbonato de bario (usado para hacer precipitar los iones calcio como carbonato, precipitando a su vez el bario como sulfato) (3,4).

Los defloculantes orgánicos más comunes son: derivados del ácido gálico (ácido trioxibenzóico) como los llamados taninos de los cuales se obtiene el tanato de sodio, derivados acrílicos como el poliacrilato de sodio y el poliacrilato de amonio, derivados del amoníaco como la etilamina y la polivinilamina, oxalato de sodio y oxalato de amonio, y otros (3,4).

#### Aparatos y Métodos de Medición en Cerámica

La variedad de aparatos para medir la viscosidad es bastante grande. Podemos hablar de los más comunes que existen en el mercado y que utilizan relaciones matemáticas bastante precisas. Algunos otros, también comunes, donde se utilizan relaciones matemáticas que solamente dan cierta aproximación.

Existen dos categorías principales:

1. Viscosímetros de flujo (cinemáticos).
2. Viscosímetros rotacionales (dinámicos).

Los primeros están basados en la medición del tiempo necesario para hacer fluir un determinado volumen de fluido a través de un orificio o un capilar calibrado. Entre éstos tenemos la Copa Ford que es una taza cilíndrica-cónica de un cierto volumen (100 ml), la cual tiene a disposición diferentes diámetros de orificio.

Para medir el tiempo, se coloca el dedo en el orificio y se llena la copa hasta una medida indicada, posteriormente se cronometra el tiempo de desalojo del fluido. Para fluidos Newtonianos es posible calcular la viscosidad con la siguiente fórmula:

$$\text{viscosidad} = k \times \text{densidad} \times \text{tiempo} \quad [=] \text{ poises}$$

donde  $k$  = constante (para el orificio n.4(R=4mm),  $k = 0.0368$ ) la densidad en g/ml y el tiempo en segundos.

Si el tiempo es demasiado pequeño (< 100 seg.) se agrega a la ecuación una corrección para la energía cinética y la ecuación se transforma en:

viscosidad =  $k \times \text{densidad} \times \text{tiempo} - k' \times \text{densidad} / \text{tiempo}$ ,

donde  $k$  y  $k'$  son determinadas con fluidos estándar de viscosidad conocida.

Para el orificio n.4 (radio = 4mm)  $k' = 3.85$ .

En el caso de los viscosímetros rotacionales el elemento fundamental es la parte que gira a una velocidad angular constante  $\omega = 2\pi\gamma [=] \text{seg}^{-1}$  ( $\omega$  = número de revoluciones por segundo) dentro de un recipiente que contiene el fluido a analizar. El elemento giratorio, a través de un motor y un sistema electrónico nos da el torque o un parámetro proporcional. La viscosidad y el esfuerzo de corte son relacionados con el torque y con la velocidad angular. Un ejemplo clásico de este tipo de viscosímetro es el Brookfield y nos da valores de viscosidad con una expresión matemática solamente aproximada.

Este tipo de viscosímetros también son tarados con fluidos de viscosidad estándar conocida. Y al igual que los anteriores, este procedimiento es válido solo para fluidos Newtonianos. Para las suspensiones cerámicas (barbotinas) este tipo de procedimiento no es válido debido a que es imposible tener valores de viscosidad constantes.

Este último tipo de viscosímetro se divide en dos, uno a velocidad rotacional constante y el otro con velocidad rotacional variable. El primero se usa para fluidos Newtonianos y el segundo se puede usar para analizar los reogramas de fluidos no-Newtonianos, analizando los diferentes parámetros y graficándolos.

Ya en la actualidad existen aparatos bastante sofisticados, como el Espectromecánico, que analizan, unidos a la computadora, los diversos sistemas reológicos graficándolos y desarrollando sus ecuaciones características.

## 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Las bases consideradas

Para llevar a cabo la experimentación se ha utilizado un Espectromecánico de Rheometrics, Inc. (figura 13), y además, equipo de laboratorio como: buretas, probetas, vasos de precipitado, matraces, agitadores, un aparato para medir el pH, etc.

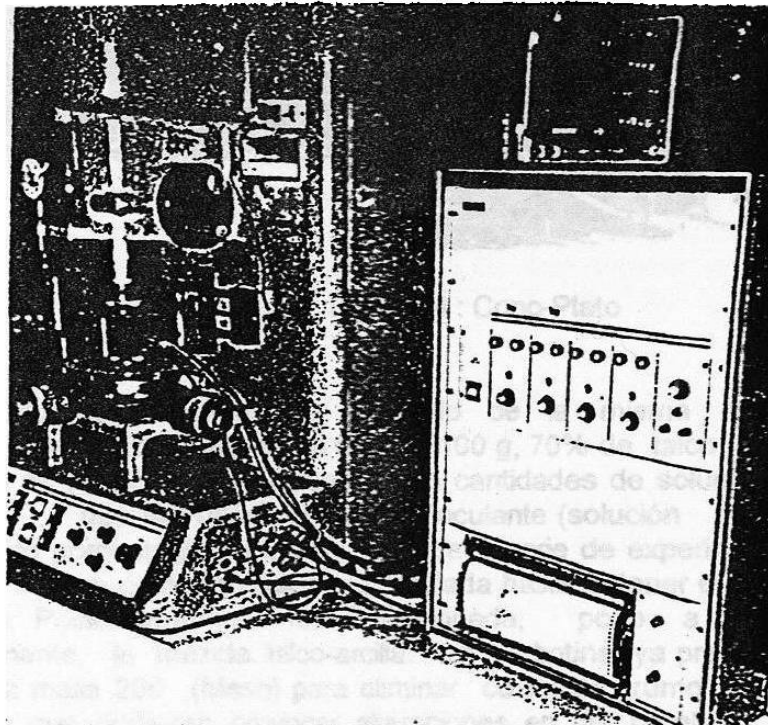


Figura 13 : Reómetro (Espectromecánico) - Rheometrics, Inc.

El dispositivo idóneo es un cono-plato modificado (figura 14). La modificación consistió en agregar un anillo al plato para evitar que la barbotina escapase. Se obtuvo la cantidad exacta que debería de ser agregada al plato modificado y se comprobó la operatividad de esta modificación llevando a cabo dos experimentos con dos estándares de viscosidad conocida (98 y 6cp) a la temperatura de 25 grados Centígrados y teniendo un volumen de muestra de 2.0 ml. Se obtuvo la viscosidad a diferentes gradientes de velocidad y calculando su promedio se llegó a los valores de los estándares de 98.1317 cp (valor del std. 98 cp) y 5.9909 cp (valor del std. 6 cp). Con estos resultados podríamos decir que el error que nos da este aparato es mínimo, para el estándar de 98 cp es de -0.13% y para el de 6cp es de 0.15%. Este aparato consta de un termómetro que llega hasta el centro del Cono tomando una temperatura de la muestra.

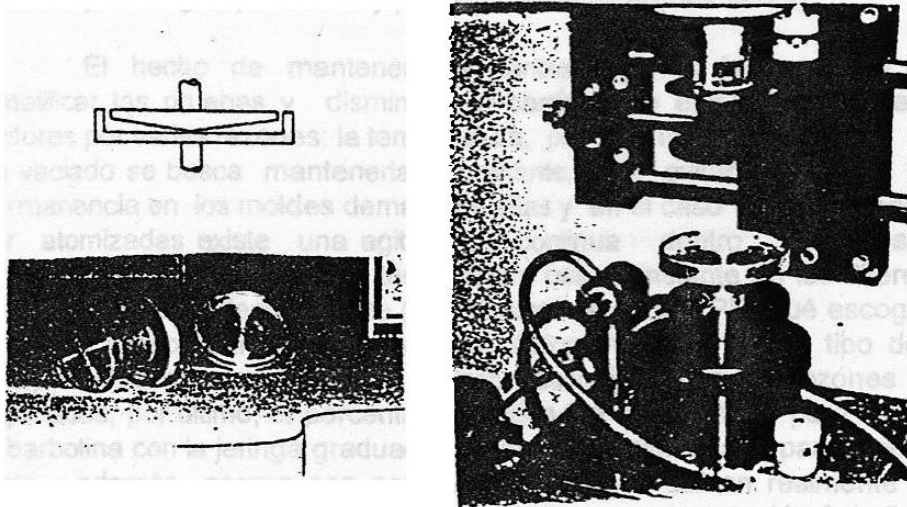


Figura 14 : Cono-Plato

Cada experimento fué realizado de la misma manera. Se prepararon muestras, bien mezcladas, de un total de 100 g, 70% de talco y 30% de arcilla. En los vasos de precipitado se agregaron las cantidades de solución de tripolifosfato de sodio (TPF), que fué usado como desfloculante (solución 0.1 g/ml), hasta llegar a obtener los porcentajes deseados para cada serie de experimentos (0.6, 0.7, 0.75, 0.8 y 0.9 %) y se completó con agua destilada hasta obtener el 33 % (49.3 ml en total de agua). Posteriormente fué adicionada, poco a poco y agitando continuamente, la barbotina ya preparada y bien mezclada se cribó a malla 200 (Mesh) para eliminar cualquier grumo o partículas extrañas presentes que pudieran provocar alteraciones en las pruebas. La densidad de la barbotina, así obtenida, era de 1.66 g/ml (67 % en sólidos). Se hicieron medidas en el momento y a diferentes tiempos de añejamiento (reposo). Las muestras tomadas para analizar eran agitadas lentamente durante tres segundos antes de cada experimento y tenían un peso de 3.32 g (2.0 ml), medidas y alimentadas al cono-plato con una jeringa graduada Pyrex. La jeringa fué calibrada de la siguiente manera (18) : Tomando muestras de 2.0 ml de agua destilada a tres diferentes temperaturas (15, 20 y 25 °C), pesándolas con la balanza analítica y considerando el coeficiente de expansión cúbica del vidrio Pyrex (coeficiente de expansión cúbica  $9.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) (18) conteniendo agua destilada a estas tres temperaturas, se calcularon las densidades de cada una de ellas, se compararon estas densidades con las reportadas en la literatura (18), encontrando porcentajes de error del 0.05 al 0.09%, diferencias entre los volúmenes calculados y los 2 ml tomados como muestra de un 0.03 % a un 0.05 % y diferencias en peso de 0.14 % a 0.17 %.

Unas muestras se analizaron poco después de su preparación y otras se dejaron reposar. Otras pruebas se realizaron variando el pH de la suspensión con ácido clorhídrico y sosa cáustica concentrados, llevándolas a cabo en el momento y con tiempos de añejamiento (reposo).

Se mantuvieron constantes algunas condiciones como la temperatura, tipo de desfloculante, los componentes de la barbotina (talco/arcilla) y su porcentaje en agua (densidad y porcentaje de sólidos constantes).

El hecho de mantener constantes algunos factores fué solamente para simplificar las pruebas y disminuir la cantidad de éstas. Fueron escogidos estos factores por varias razones: la temperatura, por ejemplo, en el caso de barbotinas de vaciado se busca mantenerla constante, para evitar diferencias de tiempos de permanencia en los moldes demasiado altas y en el caso de barbotinas que deberán ser atomizadas existe una agitación continua dentro de las sistemas de almacenamiento que da una temperatura casi constante en los diferentes periodos del año. El tipo de desfloculante (tripolifosfato de sodio-TPF) fué escogido porque es el más utilizado para estas mezclas (talco/arcilla) y este tipo de proceso. Los componentes de la barbotina fueron escogidos por las razones anteriormente explicadas; por último, el porcentaje de agua fué determinado para manejar fácilmente la barbotina con la jeringa graduada con la cual se alimentaba para probarla en el conoplato y además porque son porcentajes que se utilizan realmente en producción. Debido a las razones antes mencionadas la experimentación fué dividida en cinco etapas o paquetes de experimentos: A, B, C, D y E. Estas etapas fueron propuestas de la siguiente manera:

Etapa A. En esta primera etapa con TPF = 0.6 % se procedió a analizar tres barbotinas (I, II y IV) de las cuales se obtuvieron cinco experimentos:

- I. a pH = 8.58 (pH debido al TPF adicionado)
- II. a pH = 11.02 (pH obtenido agregando NaOH conc.)
- III. a pH = 10.33 (prueba II con 24 hrs. de reposo)
- IV. a pH = 11.24 (pH obtenido agregando NaOH conc.)
- V. a pH = 10.81 (prueba IV con 24 hrs. de reposo)

Etapa B. En esta segunda etapa con TPF = 0.7 % se analizaron dos barbotinas (VI y VII) de las cuales se efectuaron cinco experimentos:

- VI. a pH = 8.60 (pH debido al TPF adicionado)
- VII. a pH = 10.00 (pH obtenido agregando NaOH conc.)
- VIII. a pH = 9.65 (prueba VII con 24 hrs. de reposo)
- IX. a pH = 10.15 (pH obtenido agregando NaOH conc a VIII)
- X. a pH = 9.87 (prueba IX con 24 hrs. de reposo, en total 48 hrs. de reposo)

Etapa C. En la tercera etapa con TPF = 0.75 % se analizaron cinco barbotinas (XI, XIII, XV, XVII, y XIX) de las cuales se realizaron diez experimentos:

- XI. a pH = 8.74 (pH debido al TPF adicionado)
- XII. a pH = 8.74 (prueba XI con 24 hrs. de reposo)
- XIII. a pH = 7.99 (pH obtenido agregando HCl conc.)
- XIV. a pH = 8.20 (prueba XIII con 24 hrs. de reposo)
- XV. a pH = 7.03 (pH obtenido agregando HCl conc.)
- XVI. a pH = 7.40 (prueba XV con 24 hrs. de reposo)
- XVII. a pH = 11.14 (pH obtenido agregando NaOH conc.)

- XVIII. a pH = 10.62 (prueba XVII con 24 hrs. de reposo)
- XIX. a pH = 10.10 (pH obtenido agregando NaOH conc.)
- XX. a pH = 9.85 (prueba XIX con 24 hrs. de reposo)

Etapa D. En la cuarta etapa con TPF = 0.8 % se analizó una barbotina (XXI) de la cuál se efectuaron cinco experimentos:

- XXI. a pH = 8.74 (pH debido al TPF adicionado)
- XXII. a pH = 10.20 (pH obtenido agregando NaOH conc a XXI)
- XXIII. a pH = 9.86 (prueba XXII con 24 hrs. de reposo)
- XXIV. a pH = 10.34 (pH obtenido agregando NaOH conc a XXIII)
- XXV. a pH = 9.96 (prueba XXIV con 24 hrs. de reposo, en total 48 hrs. de reposo)

Etapa E. En la quinta etapa y última se estudió la influencia del porcentaje de desfloculante, utilizando para esto las barbotinas I, XI y XXVI (esta última con 0.9 % de TPF):

- I. a pH = 8.58 (pH debido al TPF adicionado)
- XI. a pH = 8.74 (pH debido al TPF adicionado)
- XXVI. a pH = 8.75 (pH debido al TPF adicionado).

Con esta serie de experimentos se pretende llegar a los valores óptimos de pH y porcentaje de desfloculante (TPF), teniendo como fin la disminución del grado de fixotropía y reopéctia de la barbotina, para el mejor manejo de la misma en la industria.

## 2.2 Materiales y Equipo

- 1 Espectromecánico (Reómetro) - Rheometrics Inc.
- 1 Agitador : 20-150 rpm
- 1 Balanza OHAUS
- 1 Balanza Analítica
- 1 Cuchara pequeña
- 2 Agitadores de vidrio
- 2 Probetas de 100 ml
- 10 Recipientes con tapa
- 100 Bolsas de plástico
- 8 Frascos de tapón esmerilado
- 8 Vasos de precipitado de 600 ml.
- 1 Jeringa graduada Pyrex

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Experimentación

Analizando los resultados experimentales podemos llegar a algunas conclusiones interesantes, la mayoría de las cuales concuerdan con las teorías y experimentaciones encontradas en la literatura (4,8,9) (ver 4.1 CONCLUSIONES).

Un ejemplo del comportamiento de  $\tau$  y  $\eta$  con el aumento de pH se puede ver en las figuras 15 y 16 (ver también APÉNDICE E).

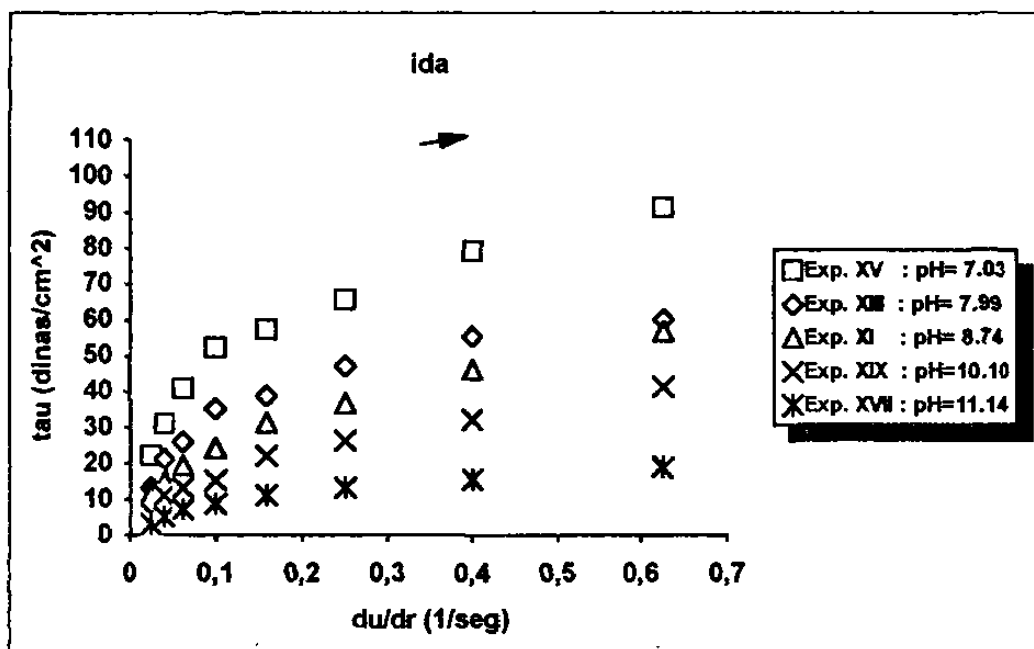


Figura 15 : Comportamiento de las barbotinas con TPF al 0.75 % y temperatura de 20 °C a diferentes pH.  $\tau$  vs.  $\gamma$ .



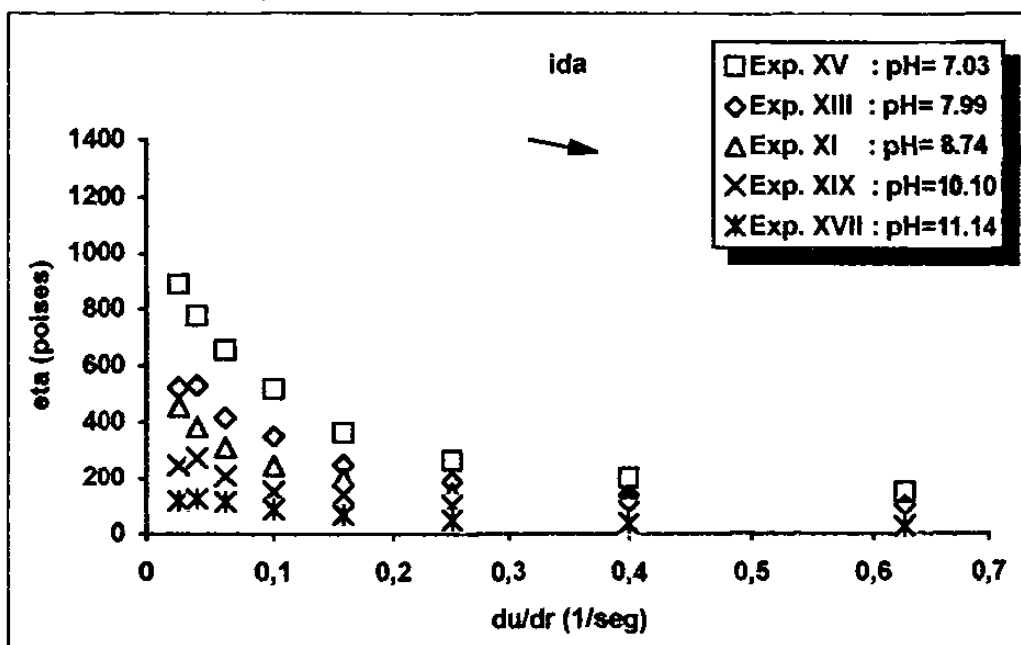
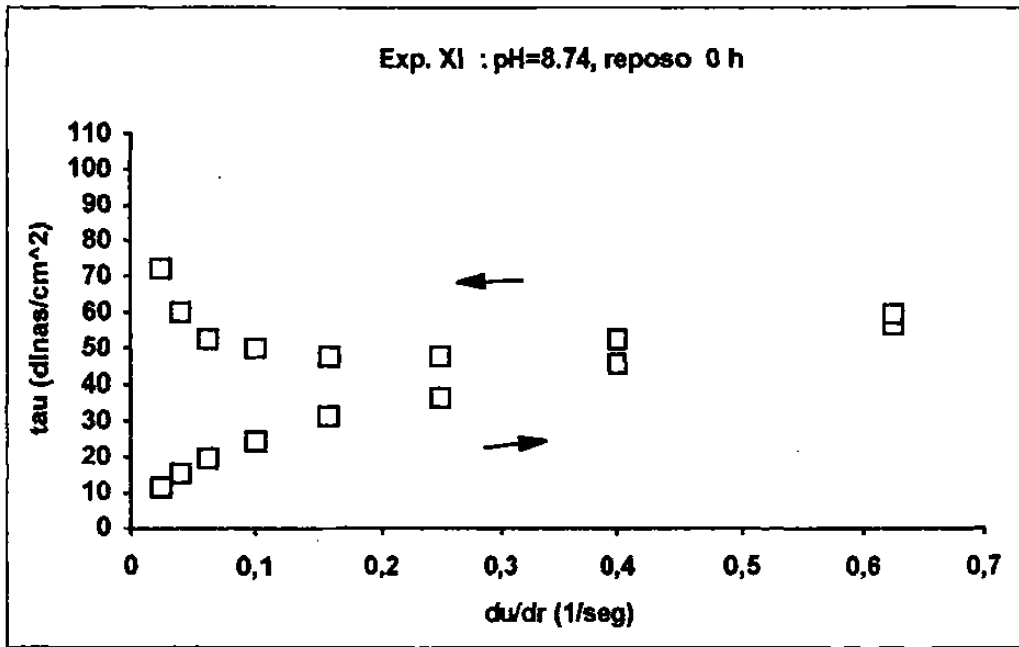
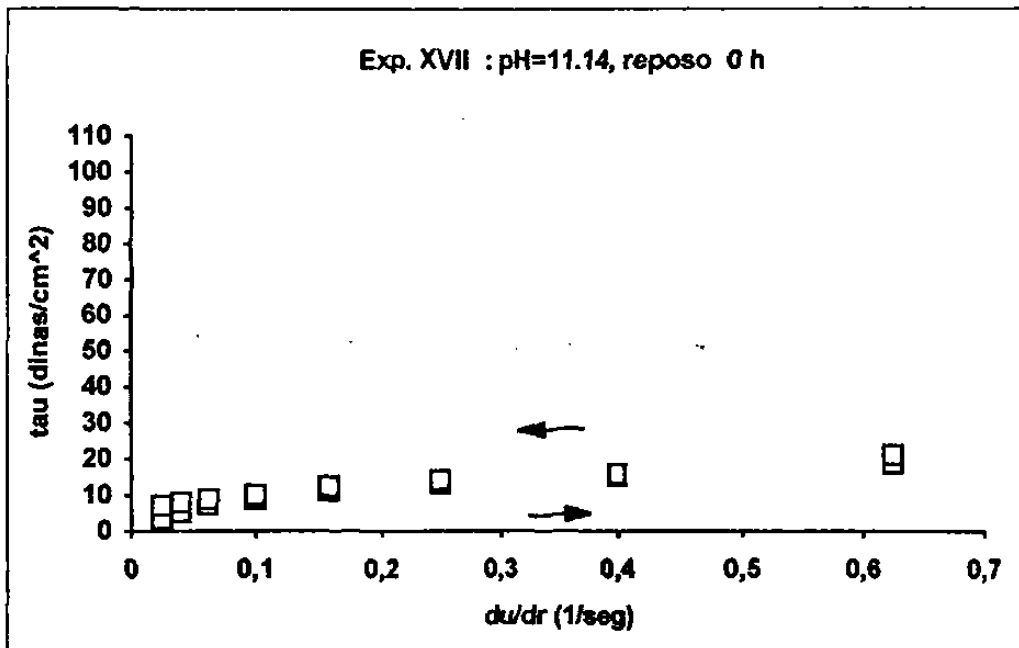


Figura 16 : Comportamiento de las barbotinas con TPF al 0.75 % y temperatura de 20 °C a diferentes pH.  $\eta$  vs.  $\gamma$ .

En la Figura 12 (4) donde se muestran diferentes comportamientos de algunas sustancias, este comportamiento no se reporta pero se podría pensar en un comportamiento tixotropico anómalo (el tixotropico común se muestra en la fig. 12 (e)) debido a que, teniendo como materia prima el talco (en mayor porcentaje, insoluble y no-plástico) y considerando su estructura laminar y elevada superficie específica (a mayor fineza, mayor superficie), además de la estructura ya característica de la arcilla y unido al comportamiento de ésta, hasta cierto punto como un coloide, podemos decir que la curva tixotrópica (a la ida) es normal de estos sistemas y la curva reopéctica (al regreso) lo podemos acreditar al porcentaje alto de sólidos (talco y arcilla) en la barbotina. El volumen ocupado por los sólidos y las cargas eléctricas que se generan en el sistema, provocan una cierta resistencia al deslizamiento de las capas de fluido (a menor gradiente, mayor resistencia), influyendo substancialmente en las características reológicas de la barbotina. Un ejemplo de comportamiento tixotropico anómalo lo muestra la figura 17 (para otros ejemplos, ver APÉNDICE E).



(a)



(b)

Figura 17 : Del apéndice E.3. (a) prueba XI - pH=8.74, (b) prueba XVII - pH=11.14. Ejemplos de comportamiento tixotropico anómalo.

Podemos decir además que las curvas y las ecuaciones nos indican un comportamiento pseudoplástico muy característico de los materiales arcillosos (ver Fig. 18) (4,9).

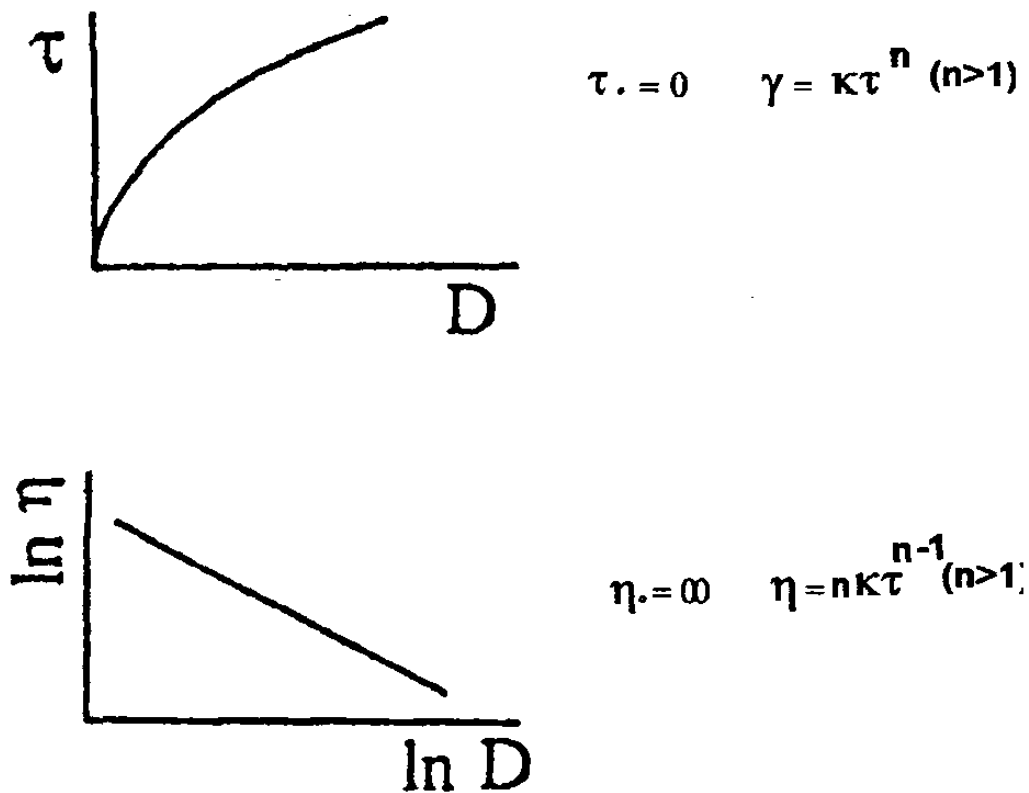


Figura 18 : Comportamiento pseudoplástico según Ostwald (4).

Analizando los resultados de cada etapa o paquete de experimentos, tenemos que:

Etapa A. Desfloculante (TPF) = 0.6 % (APÉNDICE E.1. : TABLA No.1 y Gráficas): para las gráficas  $\tau$  vs.  $\gamma$  se observa claramente como disminuye  $\tau$  con respecto a  $\gamma$  debido al aumento del pH provocado por la sosa cáustica y el tiempo de reposo. La suspensión de pH = 11.02 (prueba II) con 24 hrs. de reposo pasa a un pH de 10.33 (prueba III) y la de pH = 11.24 (prueba IV) a un pH de 10.81 (prueba V), en este caso los valores de  $\tau$  y  $\eta$  son menores para el pH de 10.33 (APÉNDICE E.1. : Gráficas 1.4 y 1.5) y podemos pensar en una posible sobredesfloculación (floculación) debido a la gran cantidad de base agregada, manifestándose después de 24 horas de reposo. Si nosotros sobreponemos las curvas de ida y regreso (APÉNDICE E.1. : Gráfica 1.4) encontramos el área de histéresis que existe entre las dos curvas, ésta nos da una medida aproximada de la tixotropía, sólo que en nuestro caso el regreso no nos da un efecto tixotrópico sino uno tixo-reopéctico y la medición del área nos podría dar, hipotéticamente, este efecto (tixo-reopéctico anómalo). También observando la sobreposición de las curvas (APÉNDICE E.1. : Gráfica 1.4), el efecto disminuye con el aumento del pH de la suspensión.

Para las gráficas  $\eta$  vs.  $\gamma$  (APÉNDICE E.1. : Gráficas 1.2 y 1.3) se ve la tendencia de la viscosidad que disminuye al aumentar el pH y el gradiente de velocidad. Se observa claramente que la viscosidad disminuye con el tiempo de reposo (APÉNDICE E.1. : Gráficas 1.5, 1.6, 1.8 y 1.9).

Etapa B. para el 0.7 % de TPF (APÉNDICE E.2. : TABLA No.2 y gráficas) los resultados son similares a los mencionados anteriormente (TPF = 0.6%), aquí se hizo un experimento a 48 hrs. de reposo. La suspensión a pH = 10.00 (prueba VII) pasó, con reposo de 24 hrs., a 9.65 (prueba VIII), se agregó un poco de sosa y el pH aumentó a 10.15 (prueba IX), posteriormente se reposó por otras 24 horas y el pH nos dio 9.87 (prueba X) (ver 4.1 CONCLUSIONES).

Etapa C. para el 0.75 % de TPF (APÉNDICE E.3. : TABLA No.3 y gráficas) se hicieron otras pruebas más, sólo que además de utilizar sosa cáustica para aumentar el pH, se utilizó también el HCl para disminuirlo. El análisis de los resultados es similar a los anteriores. Algunas de las curvas se sobreponen en algunos puntos debido a lo cercano de los valores de pH. Se trataron de obtener algunos resultados a pH de 6 y 4.5 pero debido a la floculación era casi imposible la medición de los parámetros necesarios para obtener los reogramas (similitud con la literatura (5)).

En el caso de suspensiones con pH < 8.74, donde se agregó el ácido, éstas tienden a aumentar su pH. Sucede lo contrario que cuando agregamos sosa (ver 4.1 CONCLUSIONES).

En la Figura 19 podemos observar, a cuatro diferentes gradientes de velocidad ( $\gamma$ ), como la viscosidad ( $\eta$ ) disminuye aumentando el pH.

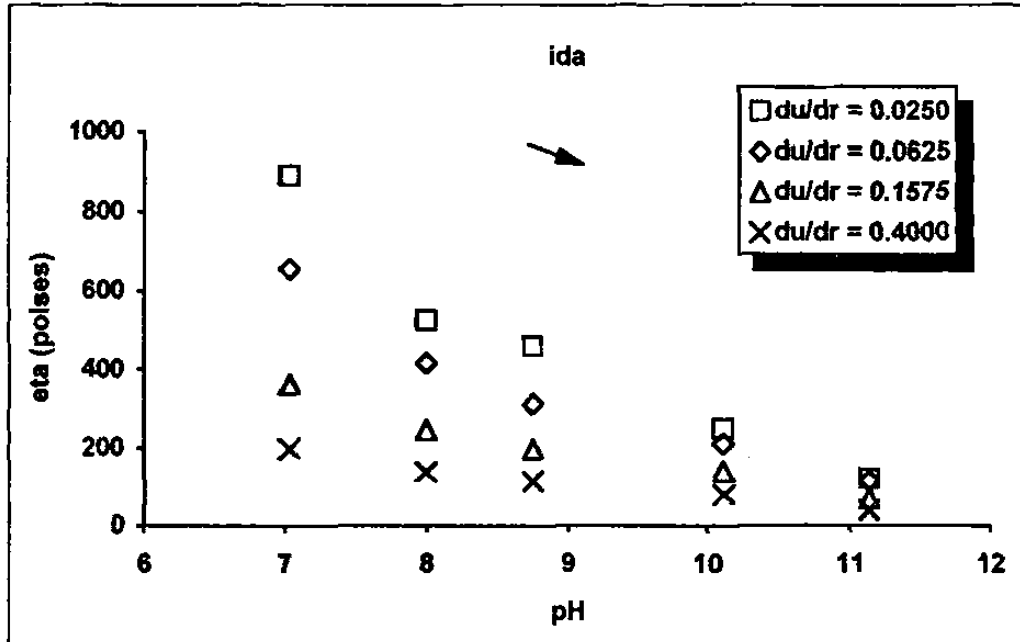


Figura 19 : Del apéndice E.3. Comportamiento de la viscosidad ( $\eta$ ) con el aumento de pH a cuatro diferentes gradientes de velocidad ( $\gamma$ ). Tiempo de reposo 0 horas.

Etapa D. para 0.8 % de TPF (APÉNDICE E.4. : TABLA No.4 y gráficas) también se analizó a 0, 24 y 48 horas de reposo y los resultados que obtuvimos son similares a los anteriormente explicados. Solamente en el caso de la suspensión a pH de 10.2 (prueba XXII) que con reposo llega a 9.86 (prueba XXIII) y considerando la cantidad alta de TPF se produce una aparente sobredesfloculación (floculación) que invierte los resultados cuando tenemos un tiempo de reposo de 24 hrs.

A la suspensión de pH de 9.86 (prueba XXIII) se le agregó sosa y se llevó a 10.34 (prueba XXIV), posteriormente se reposó otras 24 hrs. para llevarla a un valor de pH de 9.96 (prueba XXV). En el caso de reposo de 48 horas se presenta una tendencia normal de las curvas (ver APÉNDICE E.4. : Gráficas 4.4, 4.5 y 4.6).

Etapa E. en la tabla No. 5 y gráficas (APÉNDICE E.5. - TABLA No. 5 y gráficas) se presentan los resultados variando el % de desfloculante (TPF) encontrando que a iguales condiciones de z, torque, temperatura y tiempo de reposo = 0, el  $\tau$  y  $\eta$  disminuyen al aumentar la concentración de TPF. El pH viene dado del mismo porcentaje de TPF agregado a la suspensión, por lo tanto el pH será mayor del valor neutro (ver Figuras 20 y 21).

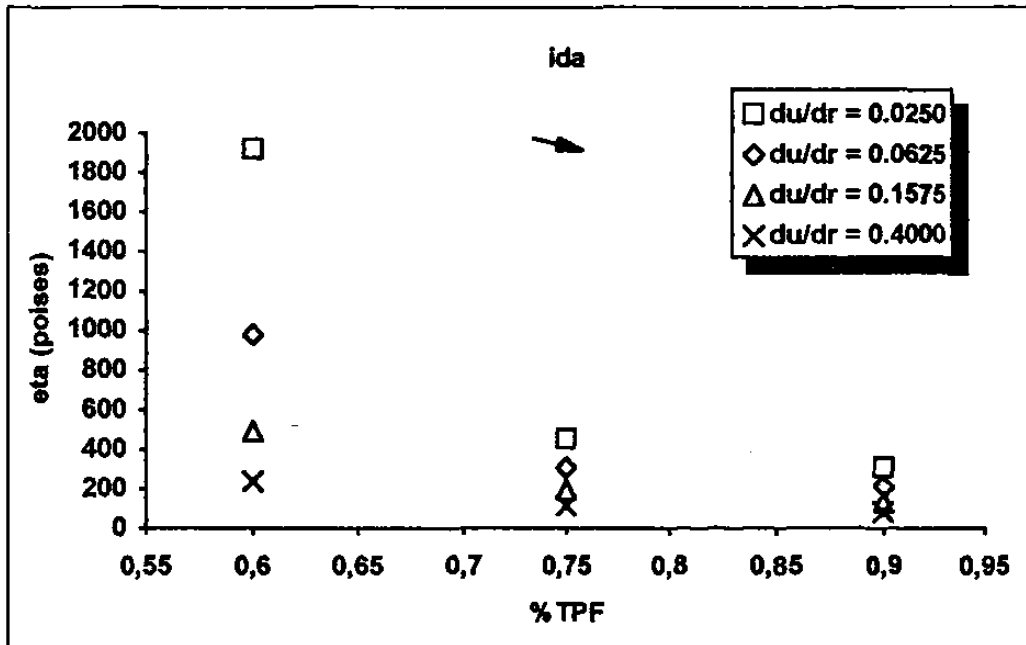


Figura 20 : Comportamiento de las barbotinas a diferentes porcentajes de TPF.  $\eta$  vs. % TPF.

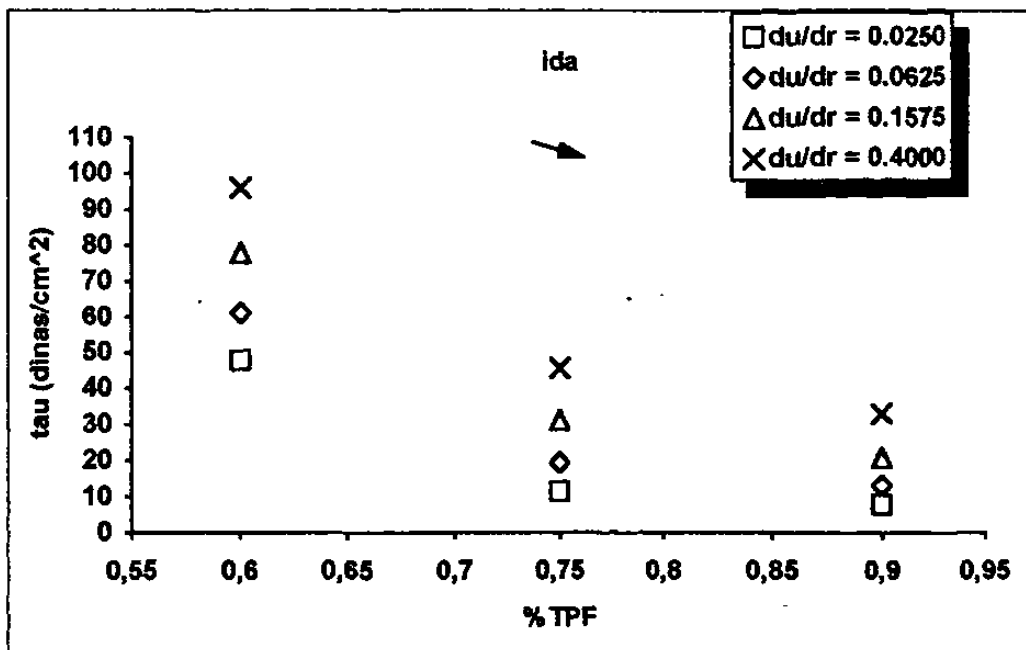


Figura 21: Comportamiento de las barbotinas a diferentes porcentajes de TPF.  $\tau$  vs. % TPF.

### 3.2 Métodos Numéricos y Simulación

Después de analizar las gráficas correspondientes de  $\eta$  vs.  $\gamma$  en sus diferentes fisonomías, no fué difícil seleccionar las más apropiadas. en las cuales se pudiera aplicar un método numérico (13,16,17) y obtener una ecuación del sistema, para posteriormente utilizarse como modelo matemático. Fueron las gráficas de los logaritmos las que fueron seleccionadas por la tendencia a formar rectas.

Fué utilizado el Turbo Pascal 5.5 (14) para desarrollar un programa donde se pueden obtener varios resultados de los sistemas experimentados. Con dicho programa se puede calcular la viscosidad media del sistema, nos da la ecuación por medio del método de mínimos cuadrados y nos grafica  $\log(\eta)$  vs.  $\log(\gamma)$  (de las curvas de ida).

En este programa está incluida una simulación utilizando el método de "Monte Carlo" (15,16,17) para calcular el área bajo la curva por medio de los números al azar que se obtienen directamente de la computadora (PC). Como prueba se utilizó el Experimento XV (APÉNDICE E.3. : TPF = 0.75%; pH = 7.03; reposo = 0 h) y se tomaron los valores de las constantes de la ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados.

## 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

Cuando agregamos NaOH (base monovalente) como desfloculante, aumenta la concentración de  $\text{OH}^-$ , los  $\text{H}^+$  disminuyen siendo substituídos por los  $\text{Na}^+$ . El incremento de la carga negativa en la superficie de las partículas hace aumentar su potencial zeta y a su vez los  $\text{Na}^+$  que son más grandes que los iones  $\text{H}^+$  hacen que las fuerzas de atracción de Van der Waals disminuyan teniendo como resultado la desfloculación.

El aumento del pH y el tiempo de reposo disminuyen los valores de  $\tau$  y  $\eta$  con respecto al gradiente de velocidad.

El hecho de que el pH disminuya (en los experimentos donde agregamos sosa) o aumente (en los experimentos donde agregamos el ácido) con respecto al tiempo, se trata solamente de un movimiento continuo de los cationes y aniones sobre la superficie de la partícula coloidal, provocando una continua variación de la concentración ya sea de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , etc., y por ende del pH de la suspensión. Estos sistemas son muy influenciados por las fuerzas de repulsión y atracción, así como por los movimientos brownianos de las partículas.

Se podría decir que estos sistemas mantienen un continuo intercambio iónico. Los aumentos o disminuciones de pH tienden a cero con el tiempo de reposo.

Al agregar el desfloculante (TPF) llevamos al sistema a un  $\text{pH} > 7$  (8.58-8.74) debido a los aniones del mismo.

Al aumentar el pH de la suspensión disminuye, a un mismo gradiente de velocidad, el esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y la viscosidad ( $\eta$ ), todo esto, debido al aumento de concentración de los iones  $\text{Na}^+$  que aporta la sosa cáustica. Las curvas  $\tau$  vs.  $\eta$  presentan un comportamiento tixotrópico (en la ida) al ir aumentando el gradiente y reopéctico (al regreso) conforme disminuye el gradiente de velocidad (ver APÉNDICE E y Figuras 15 y 16).

A un  $\text{pH} > 11.24$ , en un caso, y a concentración de TPF = 0.8 % en el otro, con tiempo de reposo de 24 horas, se presenta la llamada sobredesfloculación (floculación), debido al exceso de cantidad de base y desfloculante, respectivamente.

Todos los reogramas presentan un comportamiento tixo-reopéctico anómalo.

Las cantidades óptimas de TPF y pH para obtener una área de histéresis mínima serían: TPF = 0.75 %,  $\text{pH} = 10.10$  a  $\text{pH} = 11.14$  sin reposo y de  $\text{pH} = 9.85$  a  $\text{pH} = 10.62$  con 24 hrs de reposo. Casi todos los experimentos con reposo presentan una área de histéresis pequeña, pero sin reposo solo con el porcentaje de 0.75 % de TPF. Además, con 0.8 % de TPF y  $\text{pH} > 11.14$  resulta peligroso trabajar, debido a la sobredesfloculación (ver 4.2 RECOMENDACIONES).



La Copa Ford se usa para medir la viscosidad de suspensiones cerámicas, proporciona valores de tiempo que pueden ser transformados en viscosidad cinemática (para fluidos newtonianos), este tiempo se transforma en grados Engler (tiempo de desalojo para la muestra / tiempo para la misma cantidad de agua), y estos pueden ser transformados en Stokes (poise = stoke x densidad) (ver 4.2 RECOMENDACIONES).

En el caso de un viscosímetro rotacional con velocidad variable, se puede aplicar el mismo procedimiento usado con el Espectromecánico y desarrollar los reogramas completos para cada sistema. Los resultados serían suficientemente válidos para dar una idea de las características reológicas de cualquier tipo de barbotina cerámica (ver 4.2 RECOMENDACIONES).

#### 4.2 RECOMENDACIONES

1) Se sugiere como límite máximo un pH igual a 10.0 para evitar cualquier reacción debido a la basicidad tan alta.

2) Se podría encontrar alguna ecuación que relacione cualquier sistema estudiado con el Espectromecánico con los resultados de la Copa Ford.

3) Se sugiere hacer un estudio en paralelo con el Espectromecánico y un viscosímetro rotacional para encontrar las ecuaciones que relacionen los resultados de los dos aparatos. Existen ya Reómetros que desarrollan, con la computadora, las curvas necesarias para obtener las características reológicas de los materiales.

4) Para obtener buenos resultados en la Industria cerámica donde se utilizan este tipo de formulaciones, con porcentajes y tipo de talco y arcilla utilizados para esta experimentación, se recomiendan el porcentaje óptimo de TPF (0.75 %) y los valores de pH mencionados en las conclusiones, respetando siempre el límite máximo de pH (ver la RECOMENDACIÓN número 1).

5) Para otros tipos de formulaciones de barbotinas y/o diferentes tipos de desfloculantes, se recomienda desarrollar un estudio similar a éste, ya sea con un Espectromecánico como el que se utilizó para desarrollar esta experimentación o con un viscosímetro rotacional.

6) En el momento que se encuentren valores óptimos de desfloculante, pH, tiempo de reposo, ecc., a nivel de laboratorio, antes de decidir entrar en producción en una industria cerámica, se recomienda hacer pruebas semi-industriales para asegurarse que el comportamiento de la barbotina sea igual al encontrado en el laboratorio. Si los resultados de las pruebas semi-industriales no son similares a los del laboratorio, la experimentación en el laboratorio tendrá que repetirse y/o ampliarse hasta llegar a los resultados deseados.

## APÉNDICES

## APÉNDICE A

### MANEJO DEL ESPECTROMECAÁNICO (REÓMETRO)

## APÉNDICE A

### MANEJO DEL ESPECTROMECAÍNICO (REÓMETRO)

#### I. Pasos iniciales a seguir:

1. Drenar la compresora
2. Encenderla y llevarla a presión 7-8 atm.
3. Abrir la válvula
4. Drenar la trampa del espectromecánico
5. Abrir las válvulas y llevar la presión a 1.5-2.0 atm
6. Colocar cono-plato
7. Oprimir botón "Main" (Power)
8. Oprimir botón "Heater Blower"
9. Oprimir botón "On"

Nota: Observar los foquitos "Rojo" y "Verde" (abajo) hasta que el "Rojo" este apagado se comienza a trabajar.

#### II. Calibración de la Registradora:

1. Fuerza en "z" (azul) con pesos de 2, 5 y 10 g oprimir el botón "zero", si no da cero, ajustar con el fino y soltar.
2. Poner el peso, si no da cero, usar "Span".
3. "Torque" (rojo) todo igual con la pesa de 1 g colgada, si no da cero, se deberá ajustar con "Span"

#### III. Ajuste de la separación entre cono-plato:

1. El cono se baja con la manivela negra hasta que toque el plato.
2. Se continúa con la perilla pequeña para asegurar el contacto (aguja 5 más o menos-separación cono-plato = 5 microns).
3. Se pone el candado.
4. Con el micrómetro se sube hasta una separación de 40-44 (para caer en 52-54), se quita el candado, subimos con la manivela negra, la bajamos y con la perilla dejamos que llegue a 48, se va apretando el candado hasta 52.
5. Quitamos el candado, subimos e inyectamos la muestra.
6. Se baja el cono con la manivela negra.
7. Se baja lentamente con la perilla y se llega a 52 con la perilla y el candado.
8. Las perillas grandes de abajo deben de estar en cero antes de quitar el freno (Brake).
9. Se fija la velocidad rotacional.
10. Se fija CCW o CW (el sentido del giro). Para nuestras pruebas CCW
11. Se fija la temperatura.
12. Al terminar la prueba se quita el candado y se levanta el Cono con la manivela negra.

## **APÉNDICES B**

### **CARACTERÍSTICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS**

**APÉNDICE B.1: TALCO Y ARCILLA**

**APÉNDICE B.2: TRIPOLIFOSFATO DE SODIO (TPF)**

**APÉNDICE B.3: HIDRÓXIDO DE SODIO CONCENTRADO (NAOH CONC.)**

**APÉNDICE B.4: ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO (HCL CONC.)**

## APÉNDICES B

### CARACTERÍSTICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

#### APÉNDICE B.1.

#### TALCO Y ARCILLA

##### Análisis Químicos Típicos (10,11):

	<u>Talco(Texas)</u>	<u>Arcilla(Old Mine No.4)</u>
SiO <sub>2</sub>	58.6 %	55.6 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	28.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	1.0
MgO	27.2	0.4
CaO	3.0	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.1
K <sub>2</sub> O	0.0	1.1
TiO <sub>2</sub>	0.0	1.8
p.f.	9.8	11.4
total	99.8	100.1

##### granulometría:

20 microns	99.0 %
10 "	97.0
5 "	93.0
2 "	83.0
1 "	73.0
.5 "	58.0
.2 "	28.0

##### % fineza en seco:

Mesh 200	97.0 %	99.0 %
Mesh 325	80.0	98.3

## APÉNDICE B.2.

### TRIPOLIFOSFATO DE SODIO (TPF)

Tripolifosfato de Sodio grado industrial ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) (12):

P.M. 367.86

Descripción: polvo blanco, soluble en agua, higroscópico.

Especificaciones:

$\text{P}_2\text{O}_5$	56-58 %
pH (1%)	9.2-10.1
Pureza	85 % mín.
As	10 p.p.m.
Pb	10 p.p.m.
F	250 p.p.m.
insoluble	más 0.1 %

Análisis de malla:

Retenido en Malla 70	10 % max.
Pasa Malla 70	90 %

### APÉNDICE B.3.

#### HIDRÓXIDO DE SODIO CONCENTRADO (NAOH CONC.)

Hidróxido de Sodio al 50 % en peso :

Solución hecha con Hidróxido de Sodio en lentejas (MERCK-6498)

P.M. 40.00 g/gmol

Especificaciones :

Contenido (acidimétrico)	mín.	99 %
Carbonatos (como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	máx.	1 %
Cloruros (Cl)	máx.	0.0005 %
Fosfatos (PO <sub>4</sub> )	máx.	0.0005 %
Silicatos (SiO <sub>2</sub> )	máx.	0.001 %
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	máx.	0.0005 %
Nitrógeno total (N)	máx.	0.0003 %
Metales pesados (como Pb)	máx.	0.0005 %

Al	máx.	0.0005 %
K	máx.	0.05 %
Ca	máx.	0.0005 %
Mg	máx.	0.0005 %
As	máx.	0.0001 %
Ni	máx.	0.0005 %
Fe	máx.	0.0005 %
Zn	máx.	0.001 %



APÉNDICE B.4.

ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO (HCL CONC.)

Acido Clorhídrico al 37 % para análisis (MERCK-317) :

P.M. 36,46 g/gmol

Especificaciones :

Contenido (acidimétrico)	mín.	37 %
Color (Hazen)	máx.	10
Bromuros (Br)	máx.	0.005 %
Cloro libre (Cl)	máx.	0.00005 %
Fosfatos (PO <sub>4</sub> )	máx.	0.00005 %
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	máx.	0.0001 %
Sulfitos (SO <sub>3</sub> )	máx.	0.0001 %

Al	máx.	0.000005 %	Mg	máx.	0.00001 %
As	máx.	0.000001 %	Mn	máx.	0.000001 %
Ba	máx.	0.000002 %	Mo	máx.	0.000002 %
Be	máx.	0.000002 %	NH <sub>4</sub>	máx.	0.0001 %
Bi	máx.	0.00001 %	Na	máx.	0.00005 %
Ca	máx.	0.00005 %	Ni	máx.	0.000002 %
Cd	máx.	0.000001 %	Pb	máx.	0.000002 %
Co	máx.	0.000001 %	Sr	máx.	0.000001 %
Cr	máx.	0.000002 %	Ti	máx.	0.00001 %
Cu	máx.	0.000002 %	Tl	máx.	0.000005 %
Fe	máx.	0.00002 %	V	máx.	0.000001 %
Ge	máx.	0.000005 %	Zn	máx.	0.000005 %
Hg	máx.	0.000001 %	Zr	máx.	0.00001 %
K	máx.	0.00001 %			
Li	máx.	0.000001 %			

Residuo de calcinación  
(como sulfato) máx. 0.0005 %

APÉNDICE C  
DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE "MONTE CARLO"

## APÉNDICE C

### DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE "MONTE CARLO"

El método de "Monte Carlo" (16, 17) es una técnica mediante la cual se generan números aleatorios para seleccionar eventos a partir de una distribución de probabilidad y es uno de los métodos de simulación más poderosos.

El nombre se deriva de los posibles generadores de números al azar: volados, dados, cartas, ruleta, sacar pelotas de diferentes colores de un recipiente, etc.

Este método es un tipo de simulación que emplea las distribuciones de probabilidad para determinar si ocurrirán o no determinados eventos.

Resumiendo sus características de Simulación:

1. Un simulador toma los parámetros y las decisiones como entrada y produce medidas de eficiencia como salida.
2. Cada corrida de simulación va a producir por lo general valores diferentes en las medidas de eficiencia.
3. Los indicadores de variabilidad son muy importantes, ya que por lo general los tomadores de decisiones buscan políticas en las que los resultados potenciales sean altamente predecibles, lo que significa baja variabilidad.
4. A medida que se incrementa el número de corridas, se mejora en promedio la exactitud de la estimación del valor esperado de la variable o variables relevantes.
5. Nunca se puede asegurar que se ha obtenido una decisión óptima; sólo se podrá identificar la mejor que exista entre las evaluadas.

Su procedimiento es paso a paso:

1. Se determinan las variables o componentes del sistema que sean significativas.
2. Se determina una medida de eficiencia para el sistema bajo estudio, que incorporen las variables significativas.
3. Se dibuja la distribución de probabilidad acumulada de cada una de estas variables.

4. Se establecen los rangos de números aleatorios que se encuentren en correspondencia directa con la distribución de probabilidad acumulada para cada variable.

5. Basándonos en el análisis de datos, se establecen las soluciones posibles para el problema.

6. Se generan los números aleatorios (los genera el reloj de la computadora).

7. Utilizando cada número aleatorio y la correspondiente distribución de probabilidad acumulada de cada variable, se determinan los valores esperados de la variable.

8. Se sustituyen los valores del paso 7 en el 2 y se calcula el valor de la eficiencia.

9. Se efectúa varias veces el ciclo de los pasos 6 al 8, para cada solución posible, como se estipuló en el paso 5.

10. Con base en los resultados del paso 9, se toma el que se considere el mejor.

#### Observaciones:

1. Se está efectuando un muestreo de intentos, empleando el modelo seleccionado.

2. Un valor promedio de la medida de eficiencia puede determinarse a partir de los resultados muestreados para cada solución potencial estipulada en el paso 5.

3. Debido a que los promedios son promedios de muestras, será necesario determinar por métodos estadísticos, los intervalos de confianza para los promedios verdaderos de la medida de eficiencia, así como los tamaños de las muestras.

APÉNDICE D  
PROGRAMA EN TURBO PASCAL 5.5

1020129207

## APÉNDICE D

### PROGRAMA EN TURBO PASCAL 5.5

```
program reo2_91;
uses graph, dos, printer, crt;
const
  lung_messaggi = 50;
  n_messaggi = 8;
  MAX =100;

type
  comandi_da_accettare = set of char;
  messaggio = string[lung_messaggi];
  messaggi = array[0..n_messaggi] of messaggio;
const
  mess:messaggi = ('I..Introducción Datos',
                  'T..Tabla',
                  'V..Viscosidad Media',
                  'L..Línea de Regresión',
                  'M..Simulación',
                  'G..Gráfica',
                  'S..Salva File',
                  'B..Busca File',
                  'X..Salir');
comandi : comandi_da_accettare =
  ['I','I','T','T','V','V','L','L','m','M','g','G','s','S','b','B','X','X'];

type
  cad80 = string[80];
  Elemento_dati = real;
  Array_dati = array[1..80] of Elemento_dati;
  array_dati_a =array[1..80] of elemento_dati;
var
  dati_a:array_dati_a;
  dati : Array_dati;
  a, m, md, estd,a1,a2,m1,md1,estd1 : real;
  num : integer;
  ca : char;
  archivo_dati : file of Elemento_dati;
  risposta : char;
  fine:boolean;
  expe: string[80];

procedure ricerca_rapida(var elemento: Array_dati; conta: integer);
  procedure rr(l, r: integer; var el: Array_dati);
```

```

var
  i, j : integer;
  x, y : Elemento_dati;
begin
  i := l;
  j := r;
  x := el[(l+r) div 2];
repeat
  while el[i] < x do i := i+1;
  while x < el[j] do j := j-1;
  if i <= j then
    begin
      y := el[i];
      el[i] := el[j];
      el[j] := y;
      i := i+1;
      j := j-1;
    end;
until i > j;
if l < j then rr(l, j, el);
if l < r then rr(i, r, el)
end;
begin
  rr(1, conta, elemento);
end; { ricerca rapida }

```

```

procedure ricerca_rapida_a(var elemento1:array_dati_a; conta:integer);
procedure rr1(l1,r1:integer; var el1:array_dati_a);
var
  i1,j1:integer;
  x1,y1:elemento_dati;
begin
  i1:=l1;
  j1:=r1;
  x1:=el1[(l1+r1) div 2];
repeat
  while el1[i1]<x1 do i1:=i1+1;
  while x1 < el1[j1] do j1:=j1-1;
  if i1 <= j1 then
    begin
      y1:=el1[i1];
      el1[i1]:=el1[j1];
      el1[j1]:=y1;
      i1:=i1+1;
      j1:=j1-1;
    end;
until i1>j1;
if l1 < j1 then rr1(l1,j1,el1);
if l1 < r1 then rr1(i1,r1,el1)
end;

```

```

begin
rr1(1,conta,elemento1);
end;

procedure menu (var risposta:char;n_messaggi:integer;mess:messaggi;
                comandi:comandi_da_accettare);
var
i : integer;
begin
  clrscr;
  for i:=0 to n_messaggi do
  begin
    gotoxy(30,2*i+5); write(mess[i])
  end;
  gotoxy(1,25);write('¿ que letra selecciona ?');
  repeat write('^G');
  respuesta:=readkey;
  until (respuesta in comandi);
  write(' '+respuesta)
end;

Procedure tabella(dati: Array_Dati;dati_a:array_dati_a; num: integer);
var
t: integer;
ca:char ;

begin
  clrscr;
  gotoxy(30,2);
  writeln(expe);
  gotoxy(1,5);
  writeln('DATO GRADIENTE VISCOSIDAD ');
  writeln;
  for t := 1 to 8 do writeln(t:4,'.',dati[t]:9:4,',',dati_a[t]:10:4);
  readln(ca);
end; { tabla }

procedure Introdure(var dati: Array_Dati;var dati_a:array_dati_a);
var
t : integer;

begin
  clrscr;
  write('¿ nombre del experimento ? : ');
  read(expe);
  write(' ¿ número de datos (8) ? : ');
  read(num);
  clrscr;
  gotoxy(10,1);
  writeln(' *** GRADIENTE DE VELOCIDAD ***');

```



```

writeln;
for t := 1 to num do begin
write(' dato ',t,2,' ');
read(dati[t]);
end;
clrscr;
writeln(' *** VISCOSIDAD ***');
writeln;
for t := 1 to num do begin
write(' dato ',t,2,' ');
read(dati_a[t]);
end;
end; { introdurre }

```

```

function media_a(dati_a:array_dati_a;num:integer):real;
var
w:integer;
med1:real;
begin
med1:=0;
for w:=1 to num do med1:= med1+dati_a[w];
media_a:=med1/num;
end;

```

```

function trova_max_leta(dati_a:Array_Dati_a;num:integer):integer;
var
w:integer;
max1:real;
begin
max1:=ln(dati_a[1])/2.303;
for w:=2 to num do
if ln(dati_a[w])/2.303>max1 then max1 := ln(dati_a[w])/2.303;
trova_max_leta := trunc(max1);
end;

```

```

function trova_max_l2eta(dati_a:array_dati_a;num:integer):real;
var
w:integer;
max2:real;
begin
max2:=ln(dati_a[1])/2.303;
for w:=2 to num do
if ln(dati_a[w])/2.303>max2 then max2 := ln(dati_a[w])/2.303;
trova_max_l2eta := max2;
end;

```

```

function trova_min_leta(dati_a:Array_Dati_a;num:integer):integer;
var
w:integer;
min1:real;

```

```

begin
  min1:=ln(dati_a[1])/2.303;
  for w:=2 to num do
    if ln(dati_a[w])/2.303 < min1 then min1:=ln(dati_a[w])/2.303;
      trova_min_leta:=trunc(min1);
    end;
end;

function trova_min_dudr(dati:array_dati;num:integer):real;
var
  w:integer;
  min:real;
begin
  min:=ln(dati[1])/2.303;
  for w:=2 to num do
    if ln(dati[w])/2.303 < min then min:=ln(dati[w])/2.303;
      trova_min_dudr:=min;
    end;
end;

function trova_max_dudr(dati:array_dati;num:integer):real;
var
  w:integer;
  max:real;
begin
  max:=ln(dati[1])/2.303;
  for w:=2 to num do
    if ln(dati[w])/2.303 > max then max:=ln(dati[w])/2.303;
      trova_max_dudr:=max;
    end;
end;

procedure grafico(dati: Array_Dati;dati_a:array_dati_a; num: integer);
{ dibuja una gráfica de barras de los datos usando los gráficos
del IBM PC }
var
  radius:integer;
  xb,yb,xa,ya,y1,x2,x1, x, y, max1,min1,c, incr, t,neg,pos,neg1,pos1: integer;
  b2,a,b, norm, Rango,d,bb,a1,a2 : real;
  ca : char;
  existe: boolean;
  Gd, Gm, nn, nna : integer;
  Color : word;
begin
  Gd := detect;
  InitGraph(Gd, Gm, "");
  if GraphResult <> grOk then
    Halt(1);

    { primero, encontramos el valor mín y máx para permitir la normalización }

  setbkcolor(13);

```

```

max1:=trova_max_leta(dati_a,num);
min1:=trova_min_leta(dati_a,num);
if min1 >=0 then begin
Rango := max1*2;
norm:=320/rango
end
else begin
rango:= max1*2-min1*2;
norm := 330/Rango
end;

x1:=48;
incr:=600 div num;

d:=rango*norm+10;
c:=trunc(d);

setcolor(getmaxcolor);

outtextxy(1,5,char(76));
outtextxy(7,5,char(111));
outtextxy(13,5,char(103));
outtextxy(19,5,char(40));
outtextxy(25,5,char(101));
outtextxy(31,5,char(116));
outtextxy(39,5,char(97));
outtextxy(45,5,char(41));
outtextxy(300,2,expe);

if min1 >= 0 then begin
for t:=1 to 8 do
begin
outtextxy(x1+incr,c+2,char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
for t:=0 to 4 do
begin
outtextxy(x1+incr-5,c+2,char(49)+char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
for t:=0 to 4 do
begin
outtextxy(x1+incr-5,c+2,char(50)+char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
outtextxy(x1+incr-5,c+2,char(51)+char(48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
OuttextXY(590,c+10,'Log(du/dr)')
end
else begin

```

```

for t:=1 to 4 do
begin
outtextxy(x1+incr,c+2+min1*330div(max1-min1),char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
for t:= 0 to 4 do
begin
outtextxy(x1+incr-5,c+2+min1*330div(max1-min1),char(49)+char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
for t:=0 to 4 do
begin
outtextxy(x1+incr-5,c+2+min1*330div(max1-min1),char(50)+char(t*2+48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
end;
outtextxy(x1+incr-5,c+2+min1*330div(max1-min1),char(51)+char(48));
inc(x1,textheight('h')+incr*2-8);
outtextxy(590,c+min1*330div(max1-min1)+10,'L-(du/dr)');
end;

for t:=2 to num do
begin
if min1 >= 0 then
a:=ln(dati_a[t-1])/2.303 else
a:=ln(dati_a[t-1])/2.303-min1;
a:=a*norm;
y:=trunc(a);
x:=((t-2)*incr)+50;
if min1 >= 0 then
a1:=ln(dati_a[t])/2.303 else
a1:=ln(dati_a[t])/2.303-min1;
a1:=a1*norm;
ya:=trunc(a1);
xa:=((t-1)*incr)+50;
setcolor(getmaxcolor);
line(x,c-y,xa,c-ya);
for radius:=1 to 2 do
begin
circle(x,c-y,radius*2);
circle(xa,c-ya,radius*2);
end;
nn:=trunc(ln(dati_a[t-1])/(2.303*10));
if ln(dati_a[t-1])/2.303 >= 0 then
outtextxy(28,c-y-3,char(nn+48)+char(trunc(ln(dati_a[t-1])/2.303-nn*10)+48))
else
outtextxy(20,c-y-3,char(45)+char(abs(nn)+48)+char(trunc(abs(ln(dati_a[t-1])/2.303)-
abs(nn)*10)+48));
nna:=trunc(ln(dati_a[t])/(2.303*10));
if ln(dati_a[t])/2.303 >= 0 then
outtextxy(28,c-ya-3,char(nna+48)+char(trunc(ln(dati_a[t])/2.303-nna*10)+48))

```

```

else
  outtextxy(20,c-ya-3,char(45)+char(abs(nna)+48)+char(trunc(abs(ln(dati_a[t])/2.303)-
  abs(nna)*10)+48));
end;

```

```

bar(50,1,50,345);
if min1 >=0 then
  bar(20,c,660,c)
else
  begin
  bar(1,c+min1*330div(max1-min1),18,c+min1*330div(max1-min1));
  bar(47,c+min1*330div(max1-min1),660,c+min1*330div(max1-min1))
  end;
readln(ca);
CloseGraph;
end;

```

```

procedure grafico_disperso_a(dati_a:array_dati_a;num,ymin1,ymax1,xmax1:integer);
var
  radius,x1,y1,w,incr1:integer;
  a1,rango1,norm1:real;
begin
  if ymin1>0 then ymin1:=0;
  rango1:=ymax1-ymin1;
  norm1:=190/rango1;
  gotoxy(1,25); write(ymin1);
  gotoxy(1,1); write(ymax1);
  gotoxy(38,25); write(xmax1);
  for w:=1 to 19 do putpixel(0,w*10,5);
  bar(0,190,350,190);
  for w :=1 to num do
  begin
  a1:=ln(dati_a[w])/2.303-ymin1;
  a1 := a1*norm1;
  y1:=trunc(a1);
  incr1:=300 div xmax1;
  x1:=((w-1)*incr1)+20;
  for radius:=1 to 2 do
  circle(x1,190-y1,radius*2);
  end;
  end;
end;

```

```

procedure Regres(dati: Array_Dati;dati_a:array_dati_a; num: integer);

```

```

  { calcula la ecuación de regresión con el método de mínimos cuadrados }

```

```

var
  a, b, v, sum_x, sum_y, temp, temp2,sum_xy,a1,b1,v1,sum_x1,temp3: real;
  dati2 : Array_Dati;
  dati_a2:array_dati_a;

```

```

t, min, max,w,min1,max1 : integer;
ca : char;
Gd, Gm :integer;
Color : word;
begin
  { calcular las sumatorias }
sum_y := 0; sum_x := 0; sum_x1:=0;sum_xy:=0;
for t := 1 to num do
  begin
    sum_y := sum_y+ln(dati_a[t])/2.303;
    sum_x := sum_x+ln(dati[t])/2.303;
  end;
for t := 1 to num do
  begin
    sum_xy:=(ln(dati[t])/2.303)*(ln(dati_a[t])/2.303)+sum_xy;
    sum_x1:=sqr(ln(dati[t])/2.303)+sum_x1;
  end;
temp:=num*sum_xy-sum_x*sum_y;
temp2:=num*sum_x1-sqr(sum_x);
b:=temp/temp2;
temp3:=sum_x1*sum_y-sum_x*sum_xy;
a:=temp3/temp2;
clrscr;
writeln(' La ecuación de regresión es:');
writeln('log(eta) = ',a:5:4,b:5:4,'*log(dw/dr)');
{write(' ¿ Dibujar datos y la línea de regresión ? (S/N) ');}
read(ca); writeln;
ca := UpCase(ca);
if ca <> 'N' then
  begin
    Gd := detect;
    InitGraph(Gd, Gm, "");
    if GraphResult <> grOk then
      Halt(1);

    { hace gráfica }

    for w := 1 to num*2 do dati_a2[w]:=a1+(b1*w);
    min1 := trova_min_leta(dati_a,num)*2;
    max1 := trova_max_leta(dati_a,num)*2;
    grafico_disperso_a(dati_a,num,min1,max1,num*2);
    grafico_disperso_a(dati_a2,num*2,min1,max1,num*2);
    readln;
    CloseGraph;
  end;
end; { Regres }

function Simula(dati: Array_Dati;dati_a:array_dati_a;num: integer):real;
const
  ndiv=10;

```

```

nsim=10000;
msim=1000;
a=2.0756;
b=0.5851;
seed=1962;

var
ax,bx,max2,arec,area,x,y,ac,l_eta : real;
u,v : real;
i,j,g : integer;
begin
ax:=trova_min_dudr(dati,num);
bx:=trova_max_dudr(dati,num);
max2:=trova_max_l2eta(dati_a,num);
arec:=(bx-ax)*max2;
ac:=0;
for i:=1 to ndiv do
begin
for j:=1 to msim do
begin
u:=Random;
x:=u*(bx-ax)+ax;
l_eta := a+b*x;
v:=Random;
y:=v*max2;
if y<=l_eta then
ac:=ac+1
else
end;
g:=i*msim;
area:=ac*arec/g;
simula:=area;
end;
end;

procedure salva(dati: Array_Dati;dati_a:array_dati_a; num: integer);
var
w,t: integer;
nome : string[80];
temp : real;
begin
clrscr;
write(' introduce el nombre del experimento: ');
Read(nome);
Assign(archivo_dati,nome);
rewrite(archivo_dati);
temp := num; { cambia su tipo }
write(archivo_dati,temp);
for t := 1 to num do write (archivo_dati,dati[t]);

```

```

for w := 1 to num do write (archivo_dati,dati_a[w]);
readln;
close(archivo_dati);
end;

procedure chiamare;
var
  w,t : integer;
  nome : string[80];
  temp : real;
begin
  clrscr;
  write('introducción del nombre del experimento archivado : ');
  read(nome);
  assign(archivo_dati,nome);
  reset(archivo_dati);
  read(archivo_dati,temp);
  num := trunc(temp);
  for t := 1 to num do read(archivo_dati, dati[t]);
  for w := 1 to num do read(archivo_dati, dati_a[w]);
  Close(archivo_dati);
end;

begin
  fine:=false;
  repeat

menu(risposta,n_messaggi,mess,comandi);

  case risposta of
    'I','i' : Introdurre(dati,dati_a);
    'V','v' : begin clrscr;
      a1:=media_a(dati_a,num);
      writeln('la viscosidad media es (poises) : ',a1:5:2);
      writeln; readln;
      end;
    'T','t' : tabella(dati,dati_a,num);
    'G','g' : grafico(dati,dati_a,num);
    'L','l' : Regres(dati,dati_a,num);
    'M','m' : begin clrscr;
      a2:=Simula(dati,dati_a,num);
      writeln('el resultado de la simulacion es (area) : ', a2:5:4);
      writeln;readln;
      end;
    'S','s' : salva(dati,dati_a,num);
    'B','b' : chiamare;
    'X','x' : fine:=true
  end;
until fine;
end.

```



Ejemplo de los resultados del programa en Turbo Pascal 5.5 .

I.. Introducción Datos  
T.. Tabla  
V.. Viscosidad Media  
L.. Línea de Regresión  
M.. Simulación  
G.. Gráfica  
S.. Salva File  
B.. Busca File  
X.. Salir

que letra selecciona ?

TPF = 0.75 % ; pH = 7.03 ; reposo 0 h

DATO	GRADIENTE	VISCOSIDAD
1 :	0.0250	888.0000
2 :	0.0400	777.5000
3 :	0.0625	654.4000
4 :	0.1000	520.0000
5 :	0.1575	361.9000
6 :	0.2500	261.2000
7 :	0.4000	197.3000
8 :	0.6250	145.8000

la viscosidad media es (poises) : 475.76

la ecuación de regresión es :

$$\log(\eta) = 2.0756 - 0.5851 \cdot \log(du/dr)$$

el resultado de la simulación es (área) : 2.2092

## APÉNDICES E

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

- APÉNDICE E.1: TABLA 1 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.60 % -
- APÉNDICE E.2: TABLA 2 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.70 % -
- APÉNDICE E.3: TABLA 3 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.75 % -
- APÉNDICE E.4: TABLA 4 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.80 % -
- APÉNDICE E.5: TABLA 5 - INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE  
DESFLOCULANTE (TPF)

## APÉNDICES E

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### APÉNDICE E.1: TABLA 1 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.60 % -

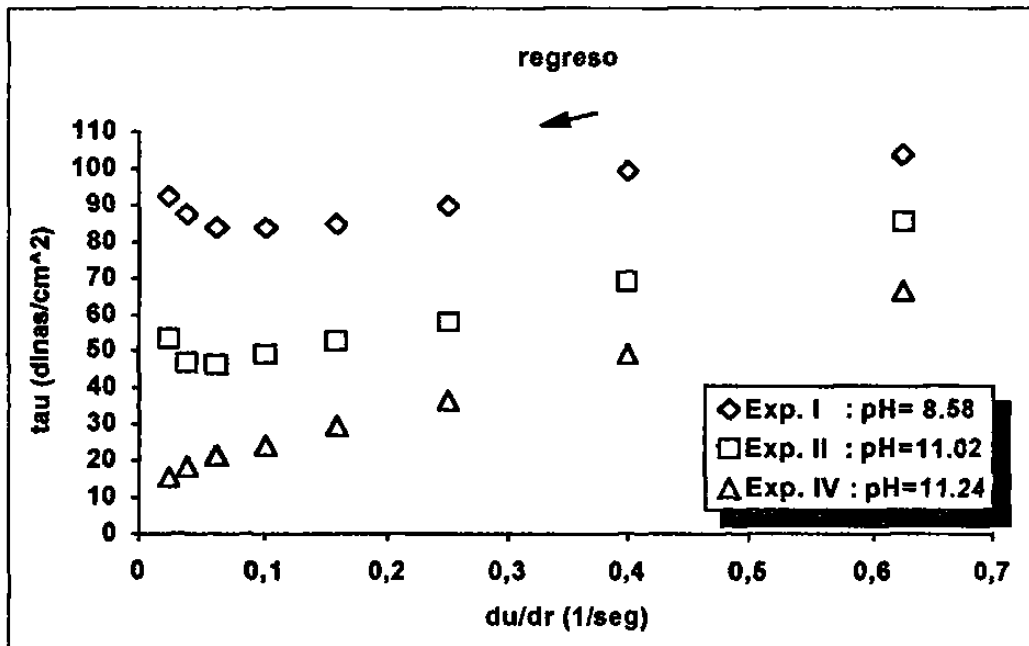
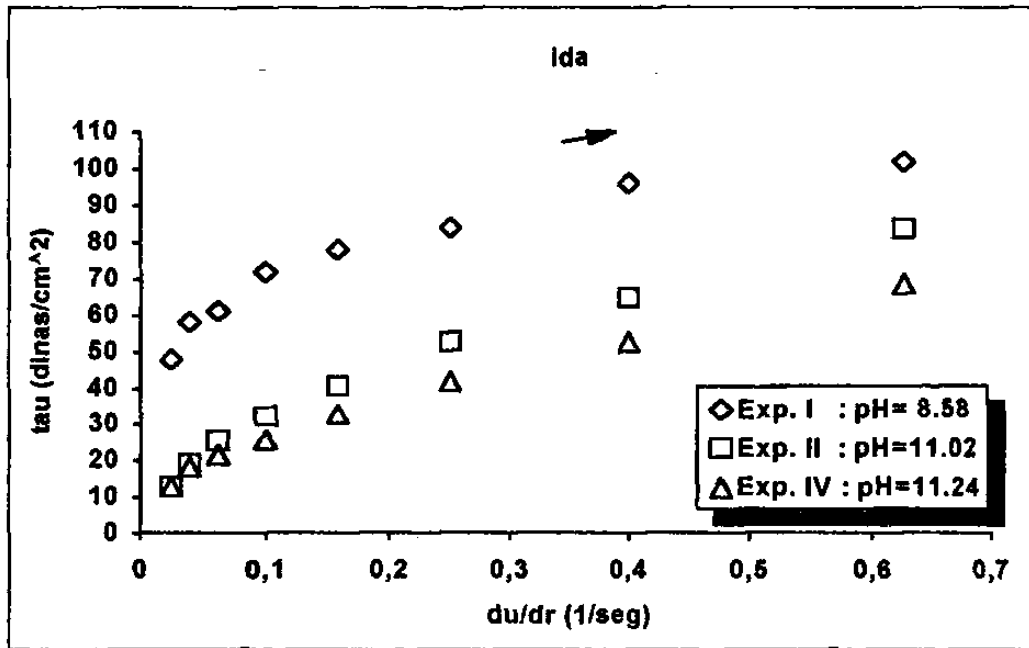
Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla  
con el 0.60 % de desfloculante TPF:

EXPERIMENTO :	I		II		III		IV		V		
pH :	8.58		11.02		10.33		11.24		10.81		
reposo (hrs.) :	0		0		24		0		24		
temp. (°C) :	20		20		20		20		20		
torque :	10		5		5		2		2		
z :	10		10		10		10		10		
f_par :	.04		.04		.04		.04		.04		
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	48.0	1920.0	12.6	504.0	6.2	248.0	12.6	504.0	9.6	384.0
	.0400	58.2	1455.0	19.0	475.0	9.0	225.0	18.0	450.0	13.8	345.0
	.0625	61.2	979.0	25.6	409.6	11.4	182.4	21.6	345.6	22.2	355.2
	.1000	72.0	720.0	32.2	322.0	14.8	148.0	25.9	259.0	22.8	228.0
	.1575	78.0	495.2	40.8	259.0	19.8	125.7	33.0	209.5	27.6	175.2
	.2500	84.0	336.0	52.7	210.8	25.8	103.2	42.0	168.0	37.9	151.6
	.4000	96.0	240.0	64.7	161.8	33.6	84.0	52.4	131.0	46.8	117.0
	.6250	102.0	163.2	83.4	133.4	45.2	72.3	68.4	109.4	63.1	101.0
	.6250	103.8	166.1	85.8	137.3	45.2	72.3	66.6	106.6	63.1	101.0
	.4000	99.6	249.0	69.6	174.0	36.0	90.0	49.2	123.0	47.4	118.5
	.2500	90.0	360.0	58.2	232.8	28.8	115.2	36.6	146.4	36.6	146.4
	.1575	85.2	541.0	52.8	335.2	25.2	160.0	29.6	187.9	29.4	186.7
	.1000	84.0	840.0	49.1	491.0	21.6	216.0	24.0	240.0	26.0	260.0
	.0625	84.0	1344.0	46.3	740.8	18.6	297.6	21.4	342.4	22.8	364.8
	.0400	87.6	2190.0	46.8	1170.0	17.3	432.5	18.5	462.5	19.8	495.0
	.0250	92.4	3696.0	53.4	2136.0	16.8	672.0	15.6	624.0	17.5	700.0

Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.

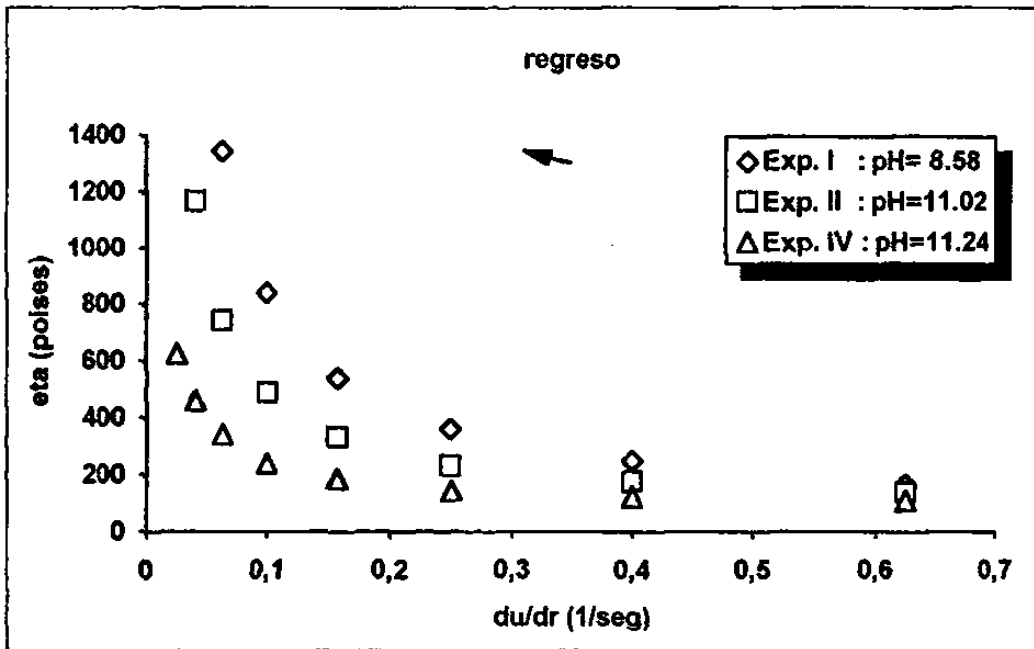
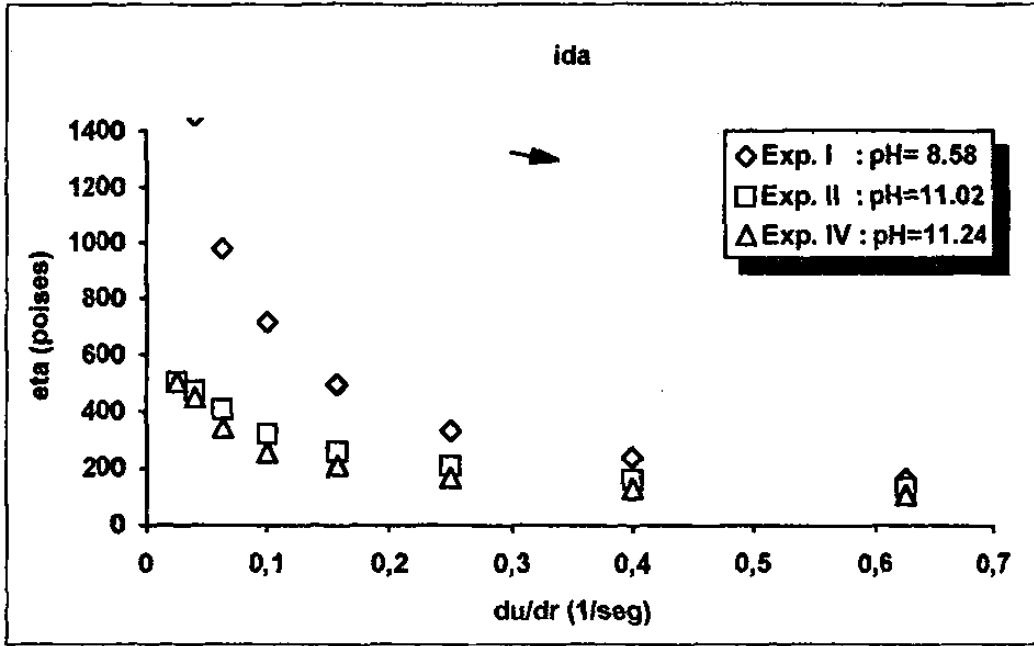
Gráfica 1.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 0 horas:



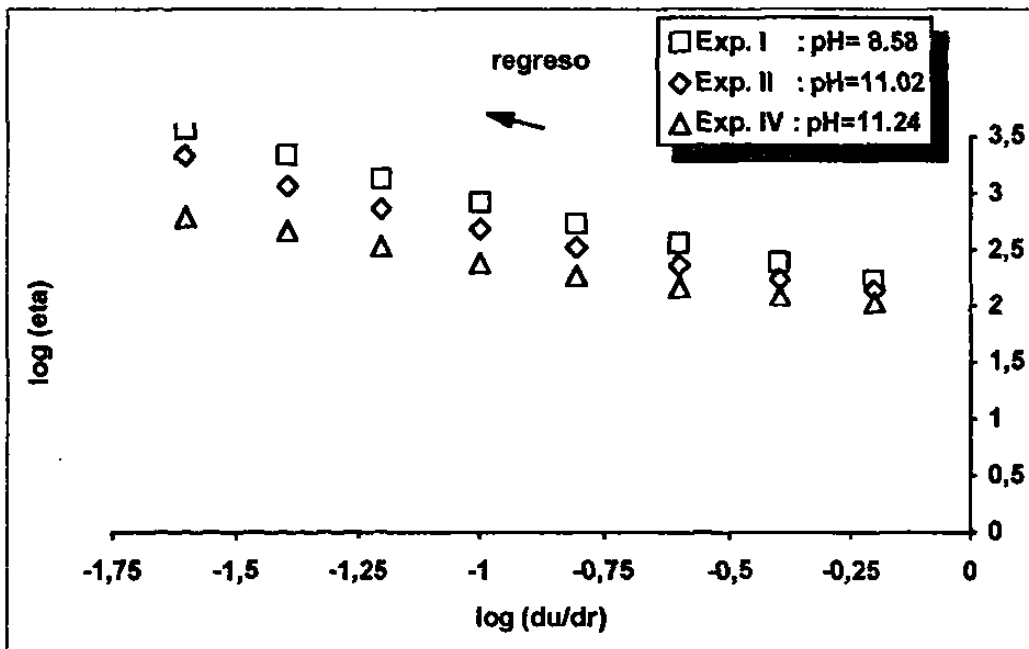
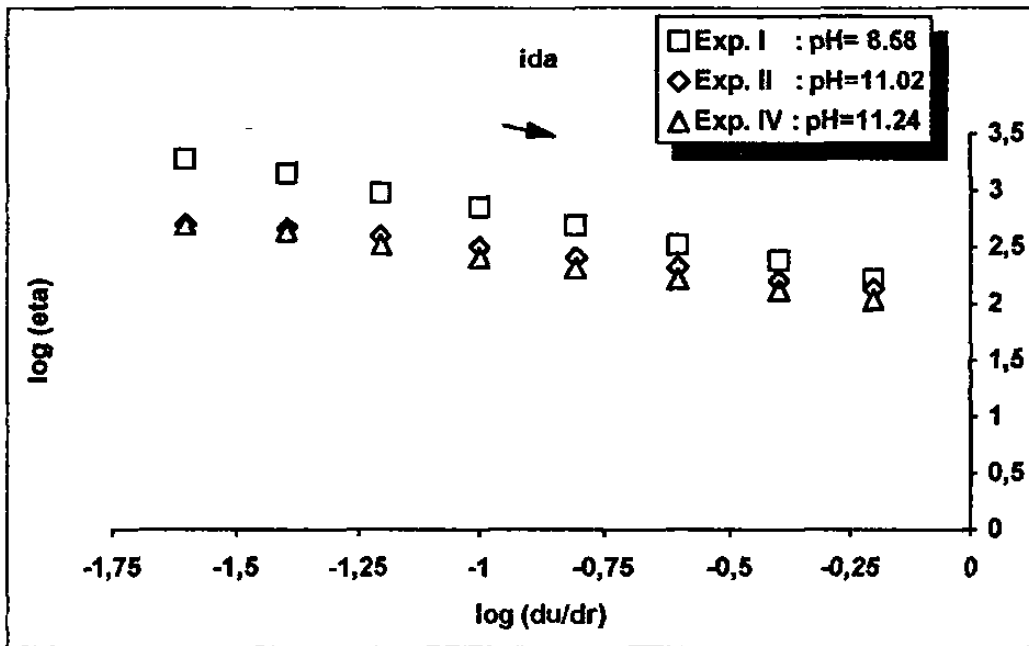
Gráfica 1.2 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas:



Gráfica 1.3 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

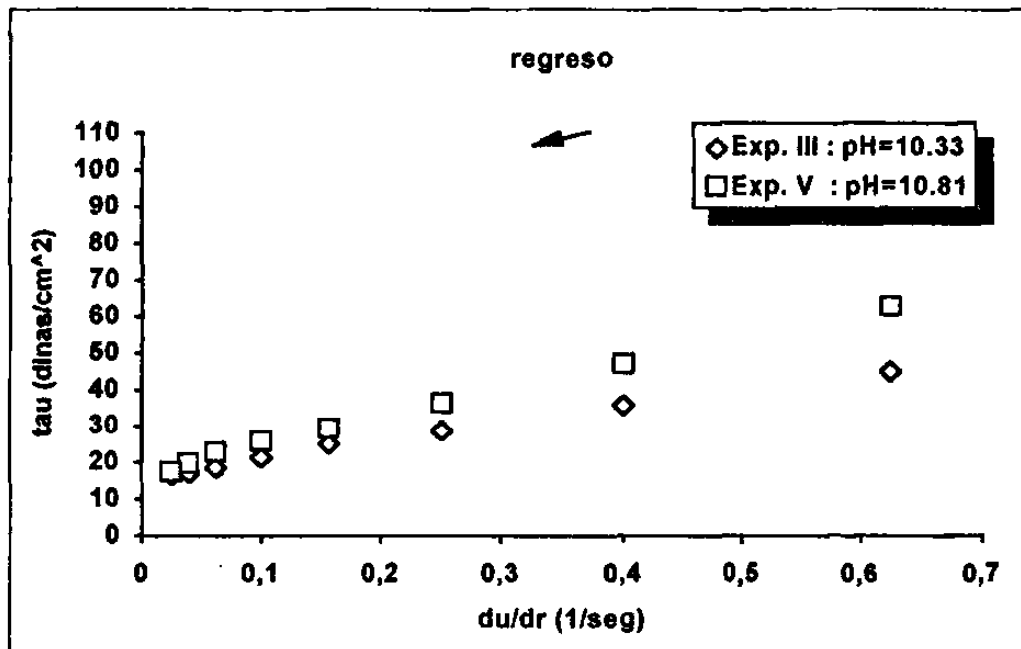
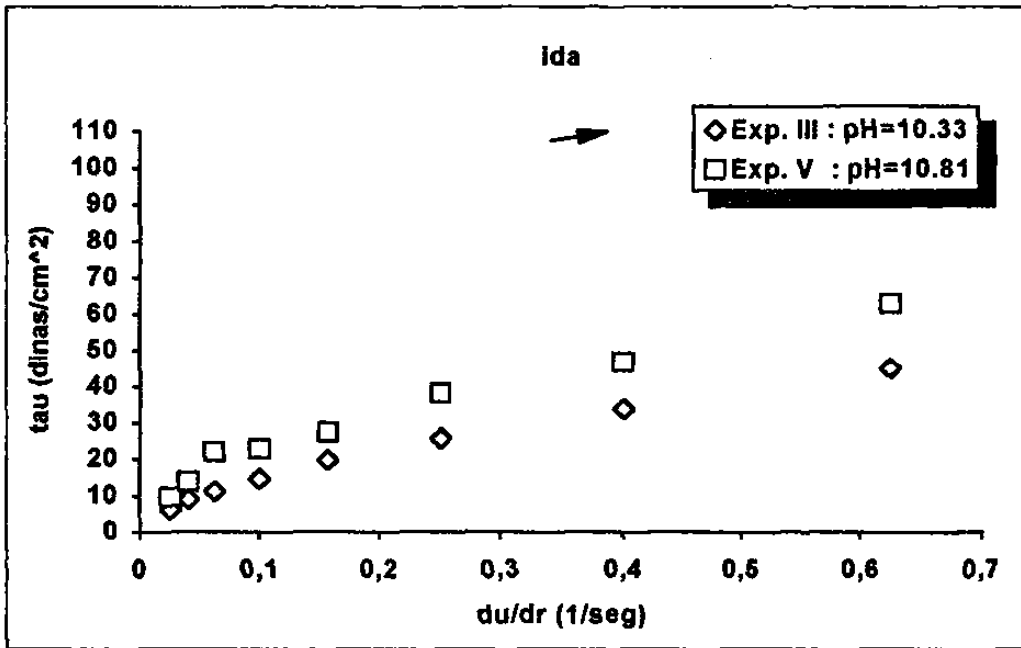
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas (usando escalas logarítmicas):



Influencia de la variación del pH → reposo 24 hrs.

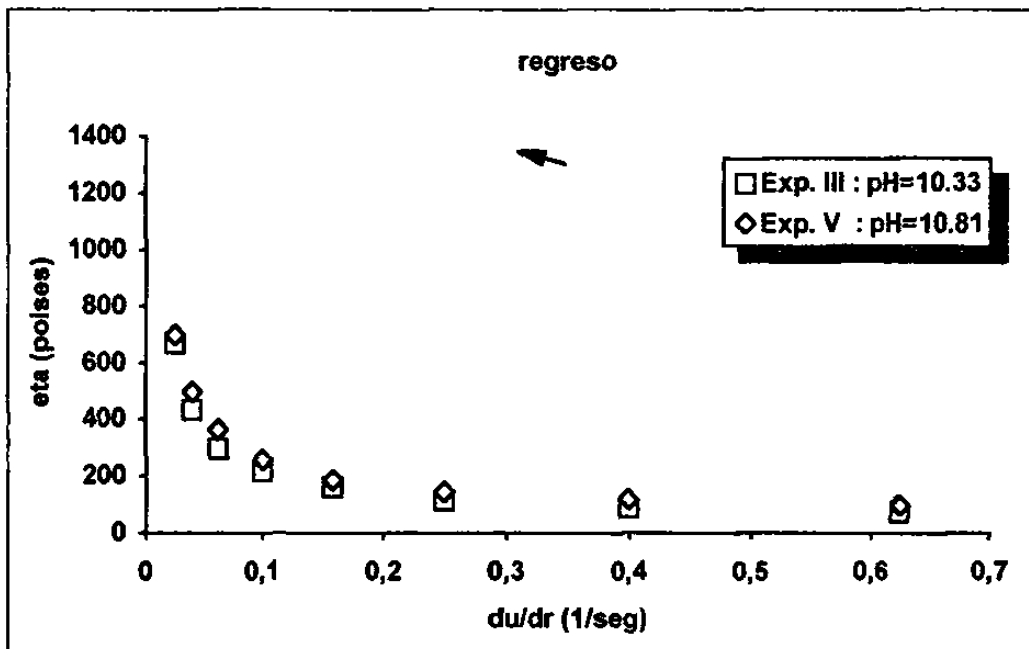
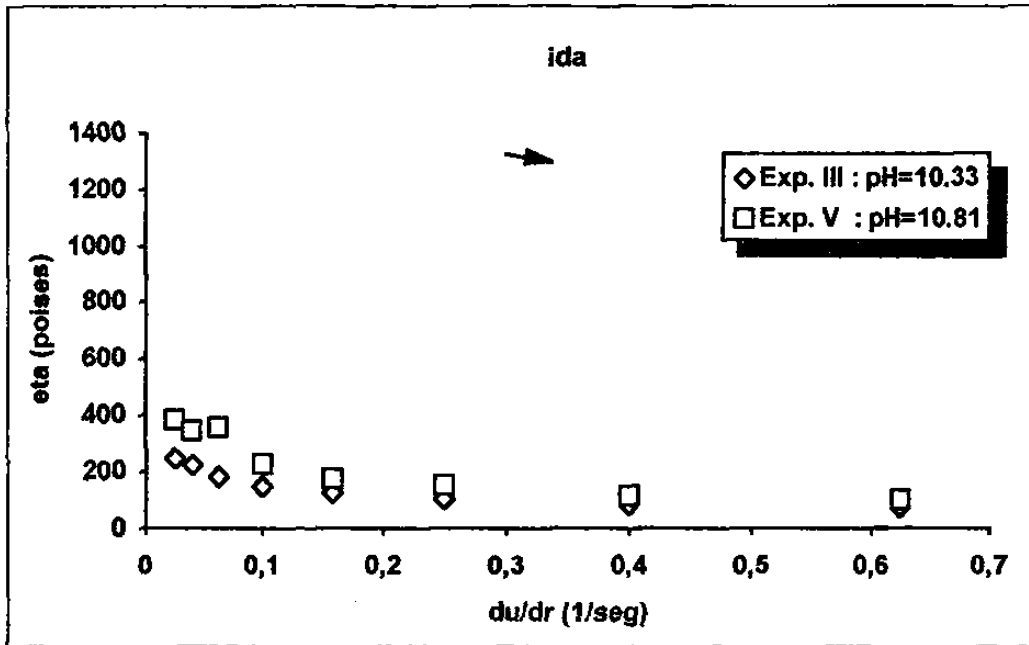
Gráfica 1.4 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 24 horas:



Gráfica 1.5 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

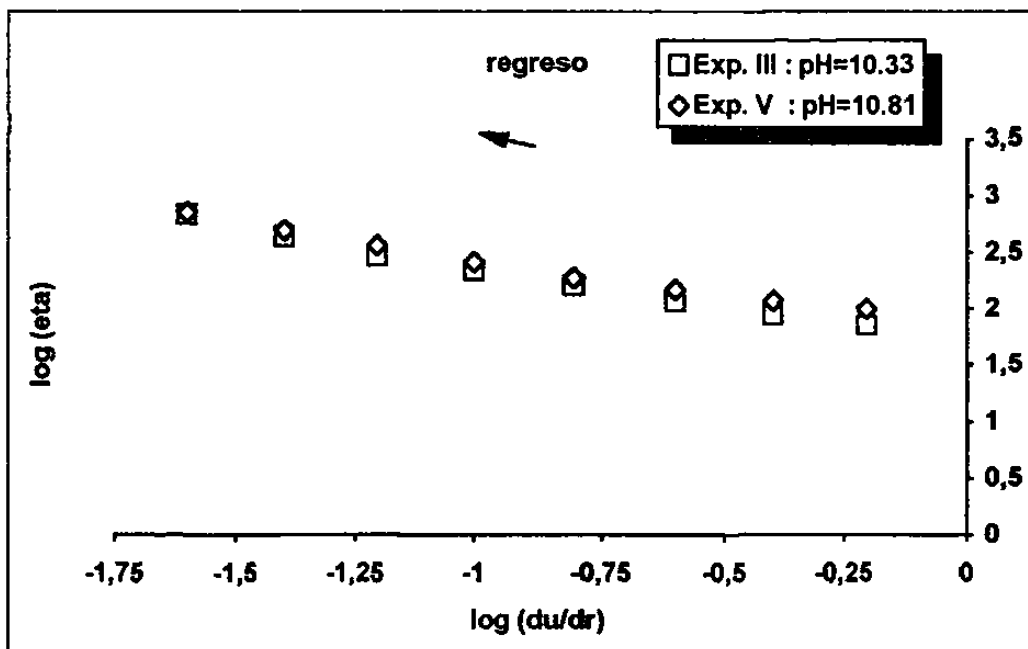
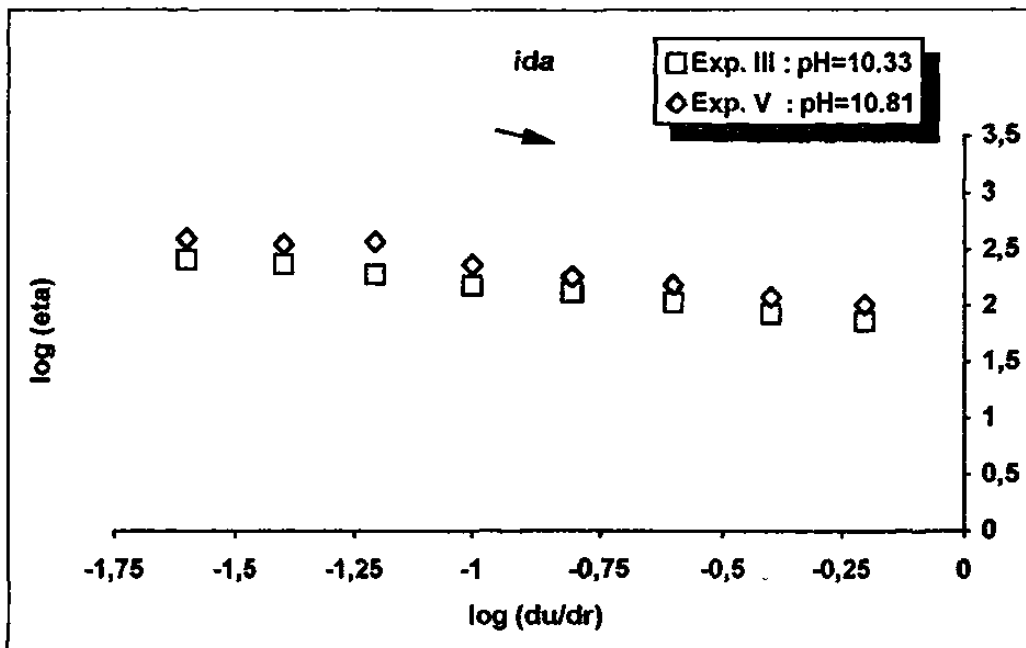
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 horas:





Gráfica 1.6 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

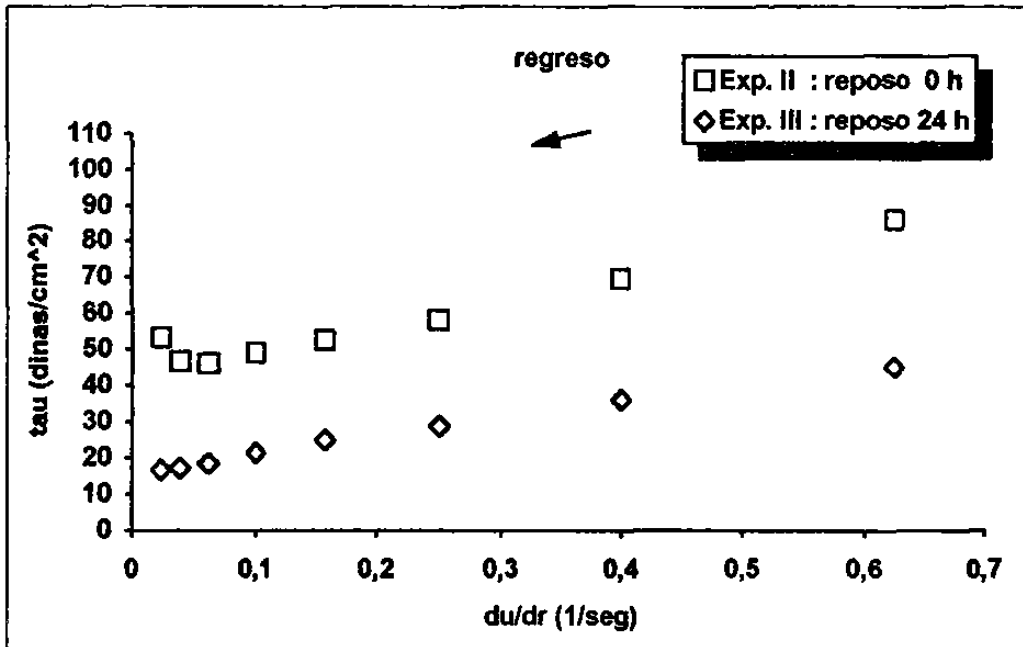
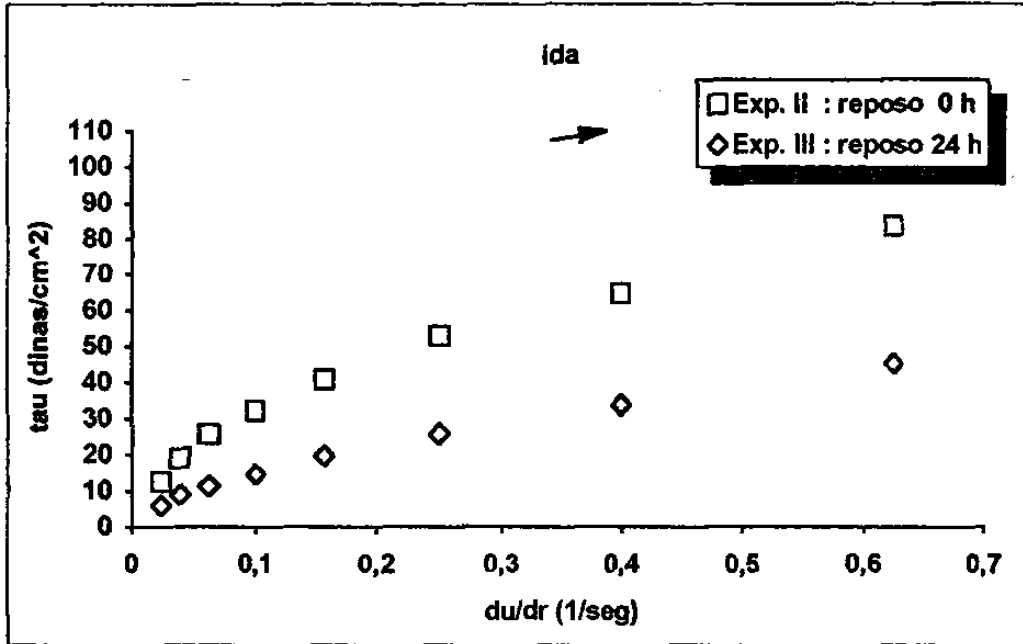
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 horas (usando escalas logarítmicas):



### Influencia del Tiempo de Reposo

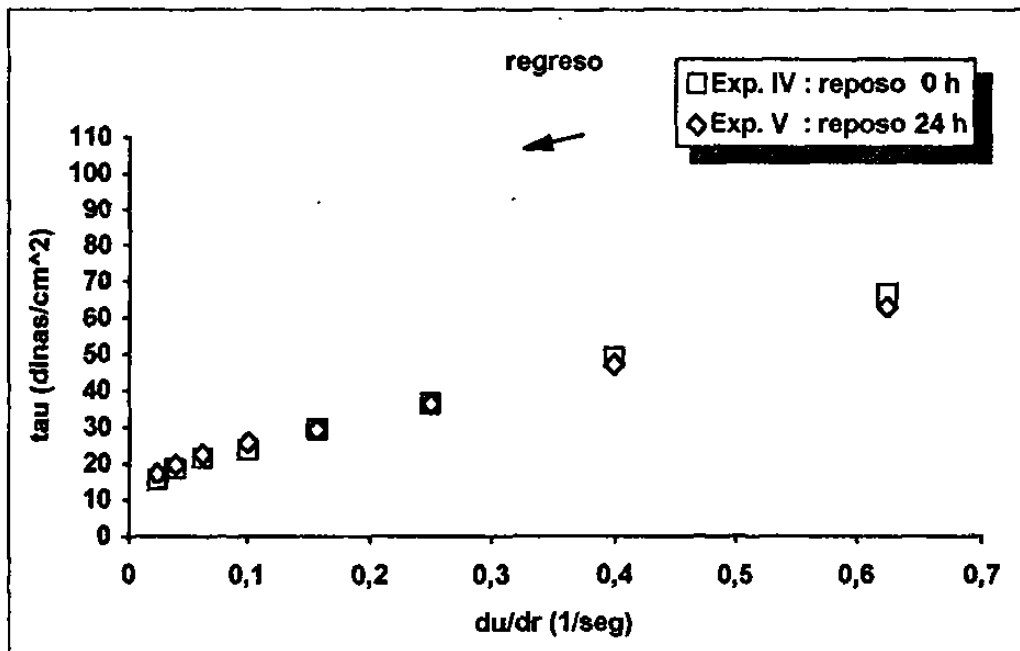
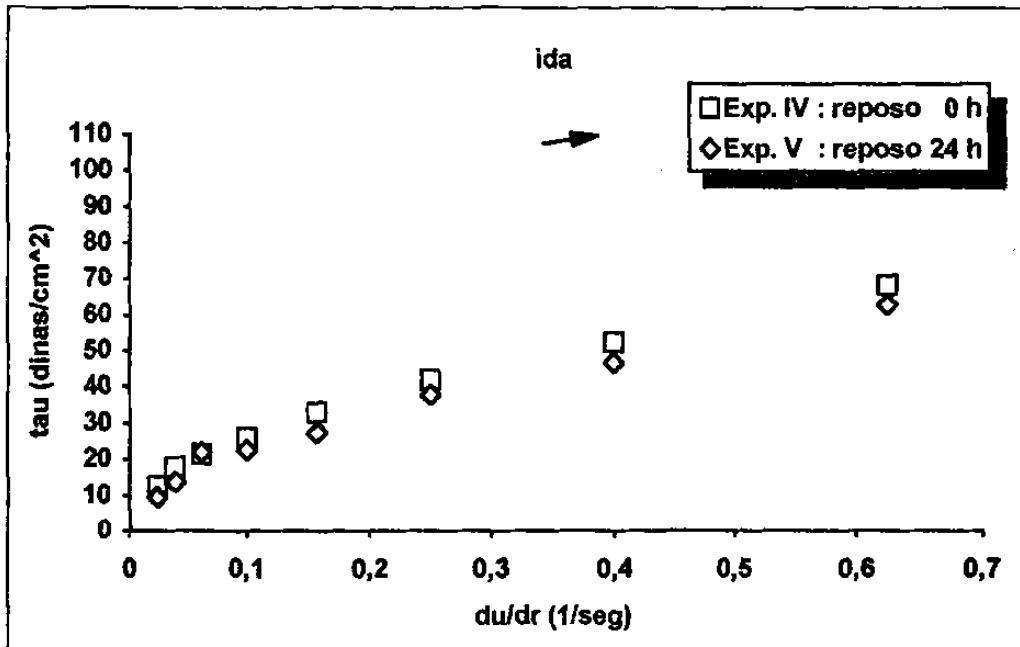
Gráfica 1.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



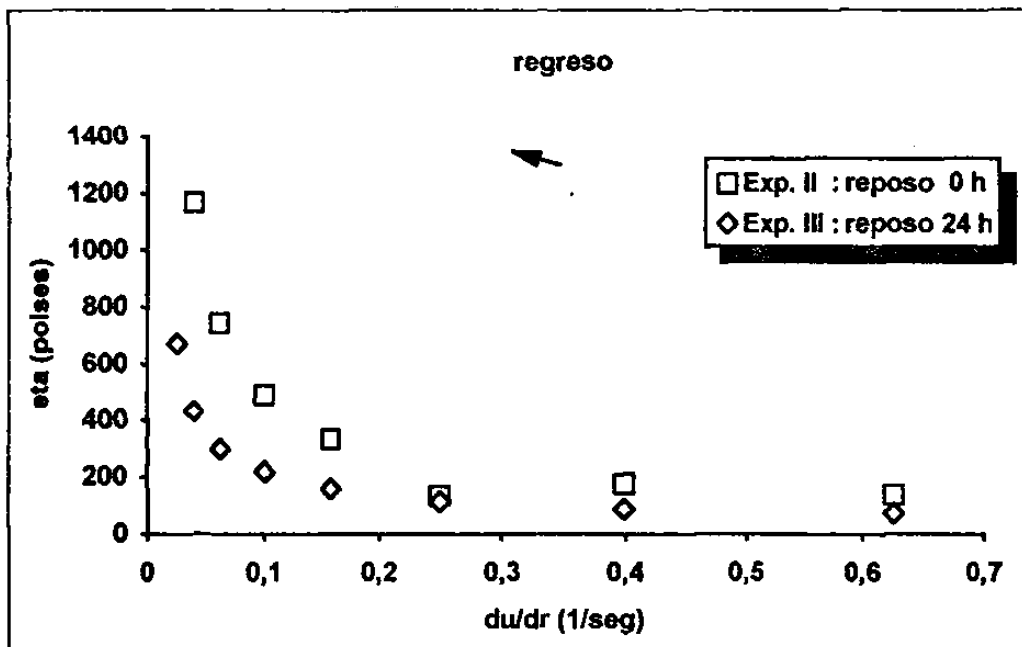
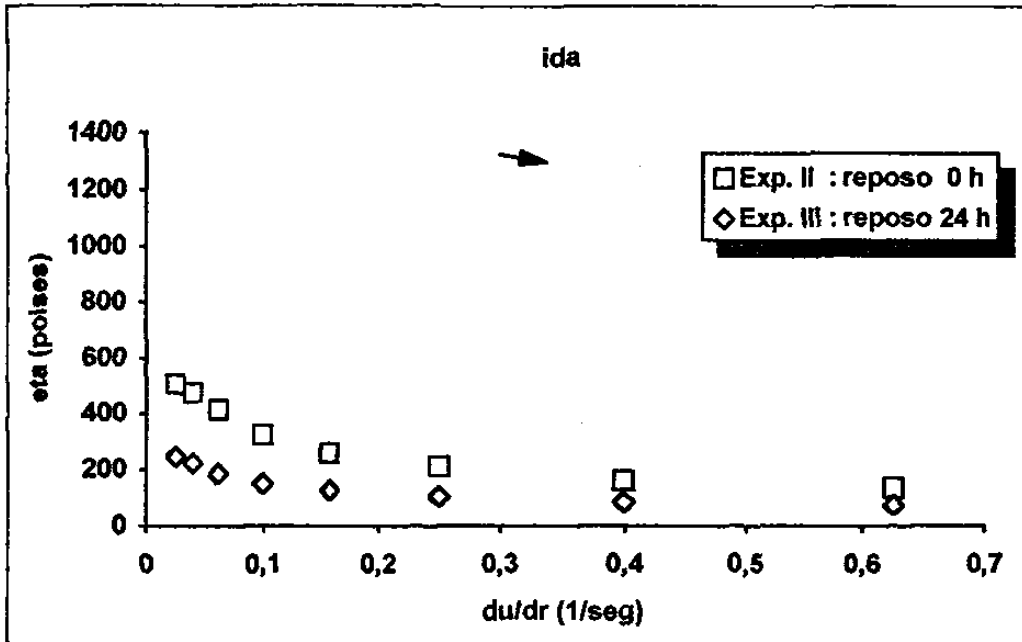
Gráfica 1.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



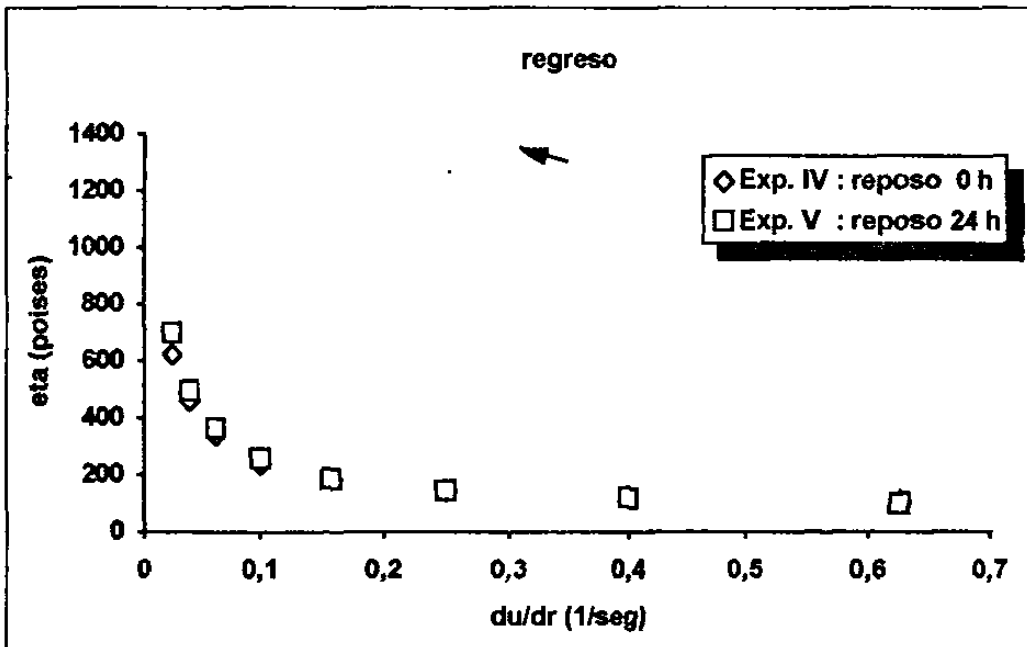
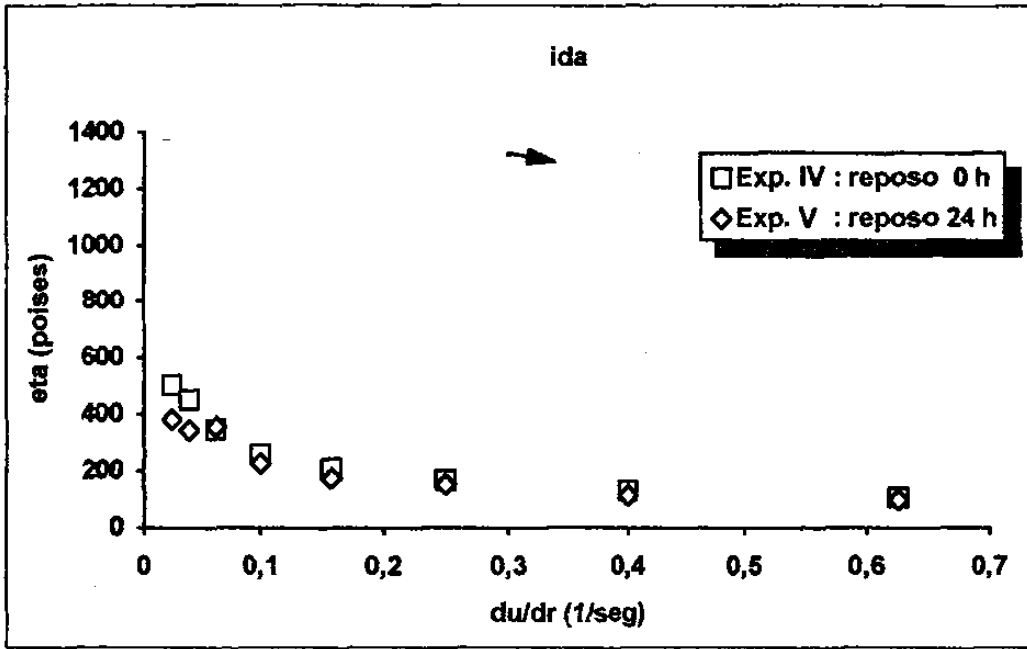
Gráfica 1.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



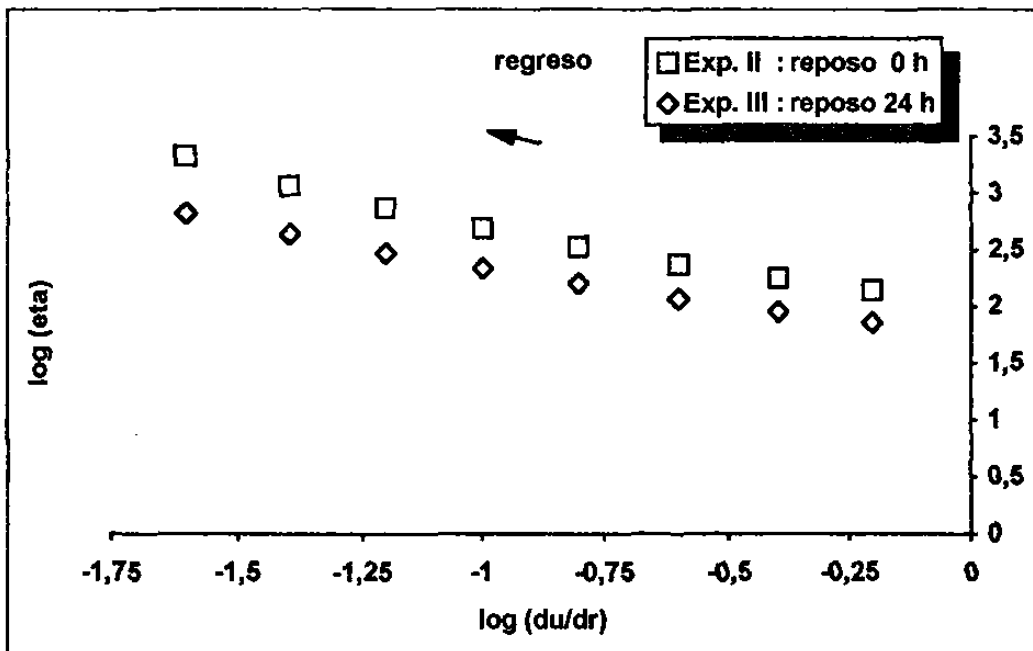
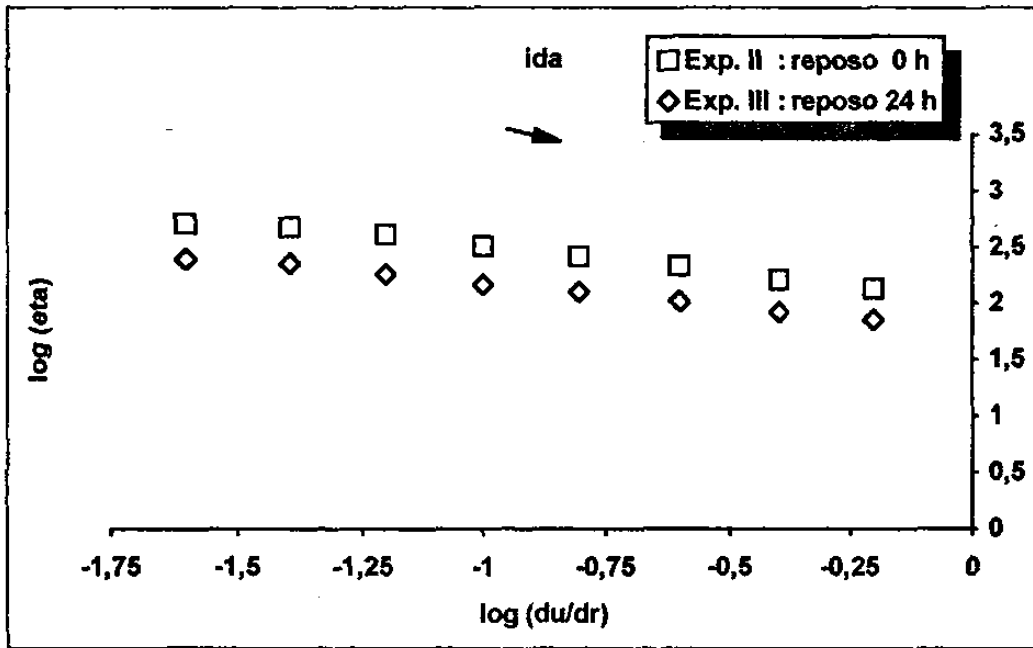
Gráfica 1.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



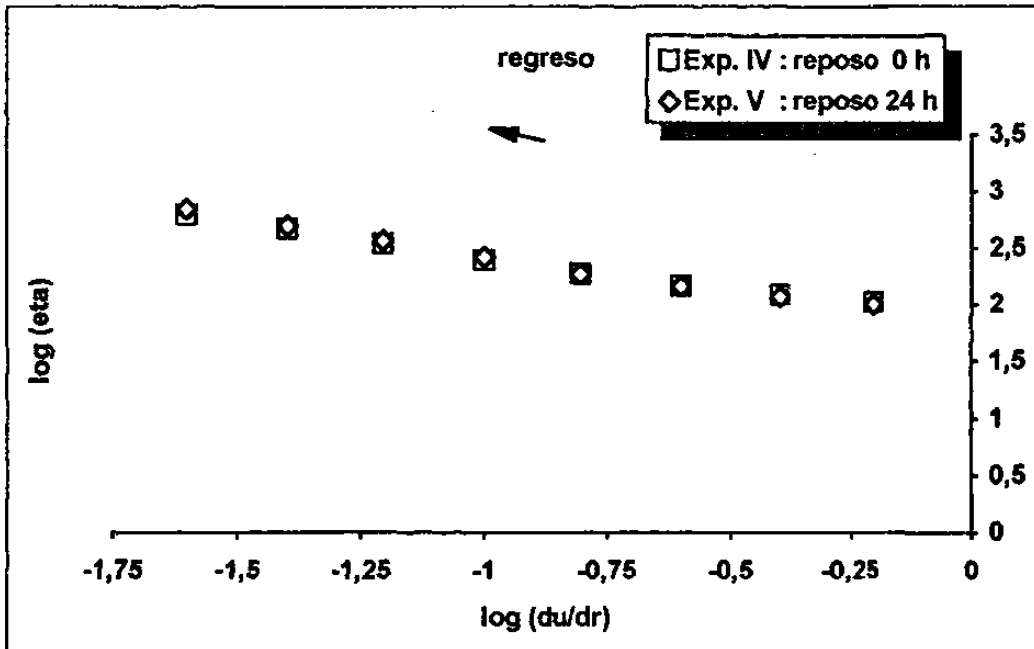
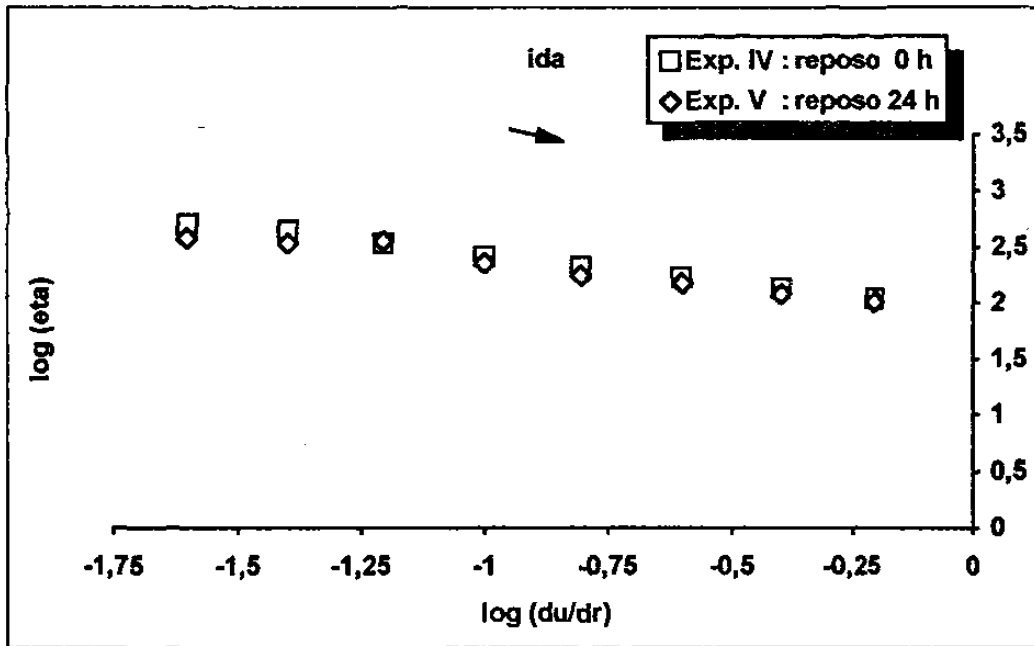
Gráfica 1.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



Gráfica 1.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



APÉNDICE E.2: TABLA 2 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.70 % -

Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla  
con el 0.70 % de desfloculante TPF :

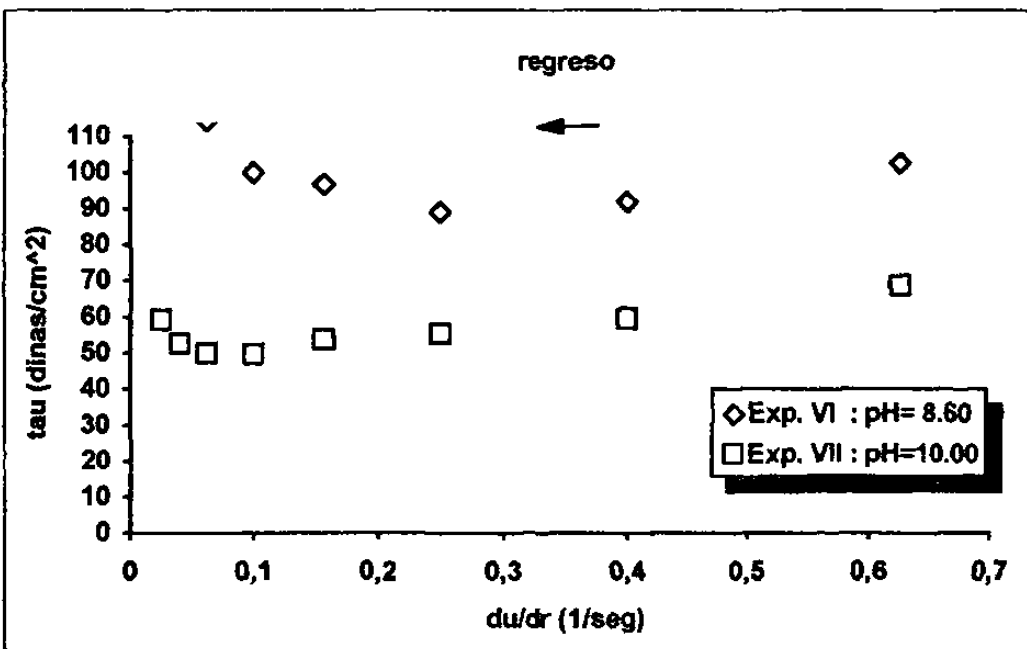
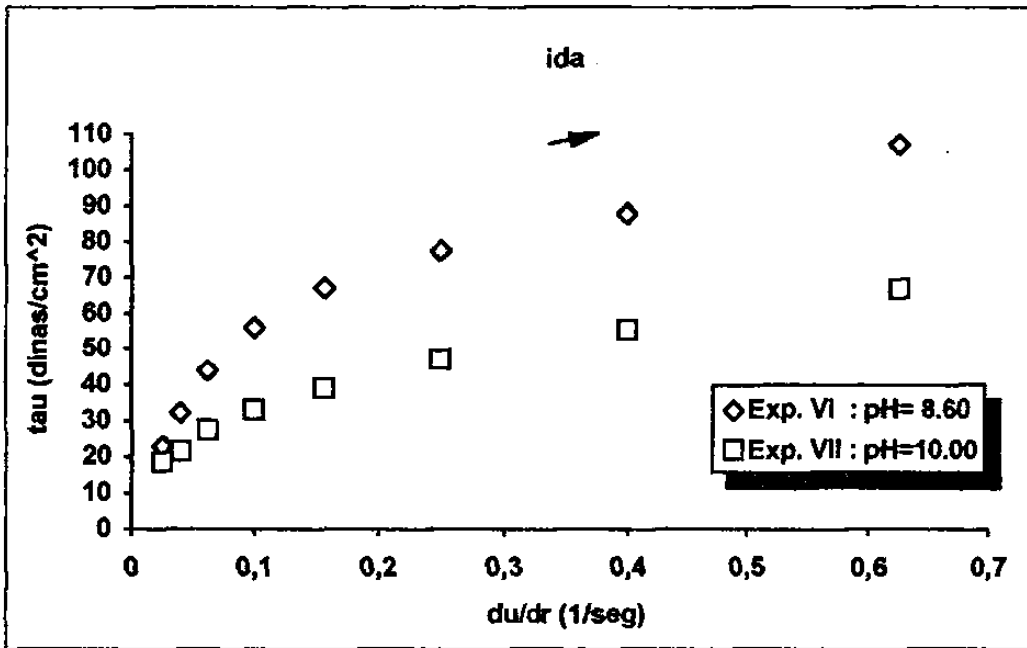
EXPERIMENTO	VI		VII		VIII		IX		X		
pH :	8.60		10.00		9.65		10.15		9.87		
reposo (hrs.) :	0		0		24		24		48		
temp. (°C) :	21		21		21		21		21		
torque :	5		5		5		5		5		
z :	20		20		20		20		20		
f_par :	.02		.02		.02		.02		.02		
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	23.0	920.0	18.6	744.0	22.2	888.0	12.3	492.0	6.5	261.6
	.0400	32.3	807.5	21.6	540.0	31.0	774.0	13.1	328.5	8.1	202.5
	.0625	44.1	705.6	27.5	440.6	42.4	678.7	19.8	316.8	10.1	162.2
	.1000	56.3	563.0	33.2	331.8	54.6	546.0	24.1	241.2	12.9	129.0
	.1575	67.2	426.7	39.1	248.4	65.5	415.6	29.9	190.1	16.3	103.2
	.2500	77.7	310.8	47.2	188.9	75.9	303.6	37.3	149.0	21.0	84.0
	.4000	88.0	220.0	55.6	138.9	85.8	214.5	46.3	115.7	26.6	66.5
	.6250	107.0	171.2	67.0	107.2	101.2	161.9	57.1	91.3	34.4	55.0
	.6250	102.5	164.0	68.7	109.9	99.1	158.5	59.0	94.5	35.0	56.1
	.4000	92.0	230.0	59.4	148.5	89.6	224.0	49.0	122.4	30.9	77.3
	.2500	88.9	355.6	55.4	221.8	87.0	348.0	40.9	163.4	23.5	94.1
	.1575	96.5	612.7	54.0	342.9	93.4	593.1	36.1	229.0	21.2	134.9
	.1000	100.0	1000.0	49.8	498.0	98.3	983.4	31.3	313.2	18.3	183.0
	.0625	114.0	1824.0	49.9	797.8	110.1	1761.6	27.9	446.4	17.1	273.6
	.0400			52.8	1320.0			29.3	733.5	17.3	433.5
	.0250			59.1	2364.0			30.7	1226.4	14.1	564.0



Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.

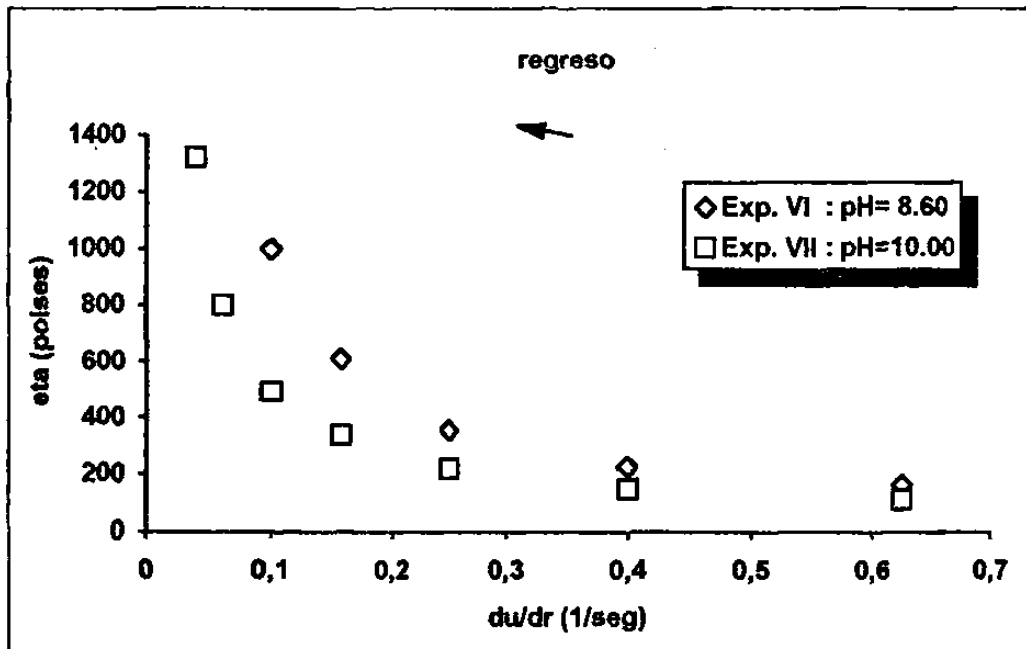
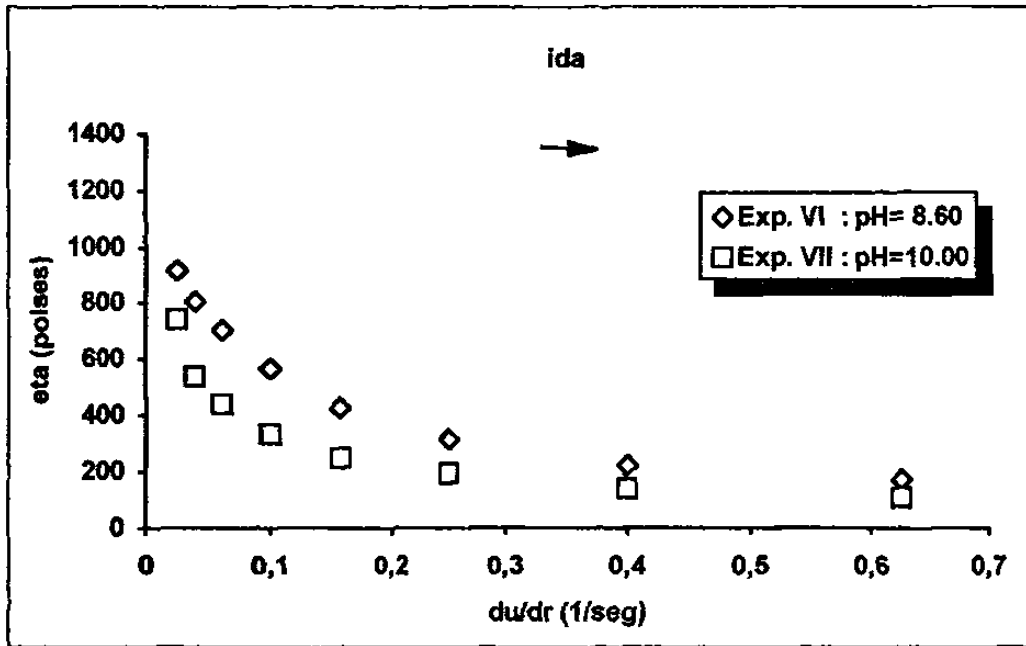
Gráfica 2.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 0 horas:



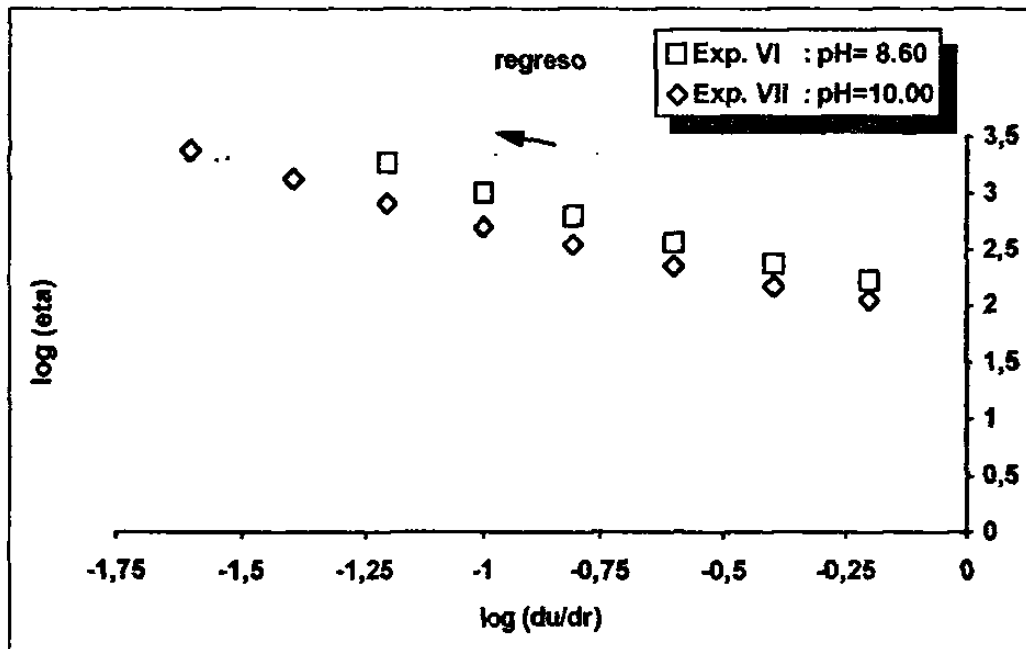
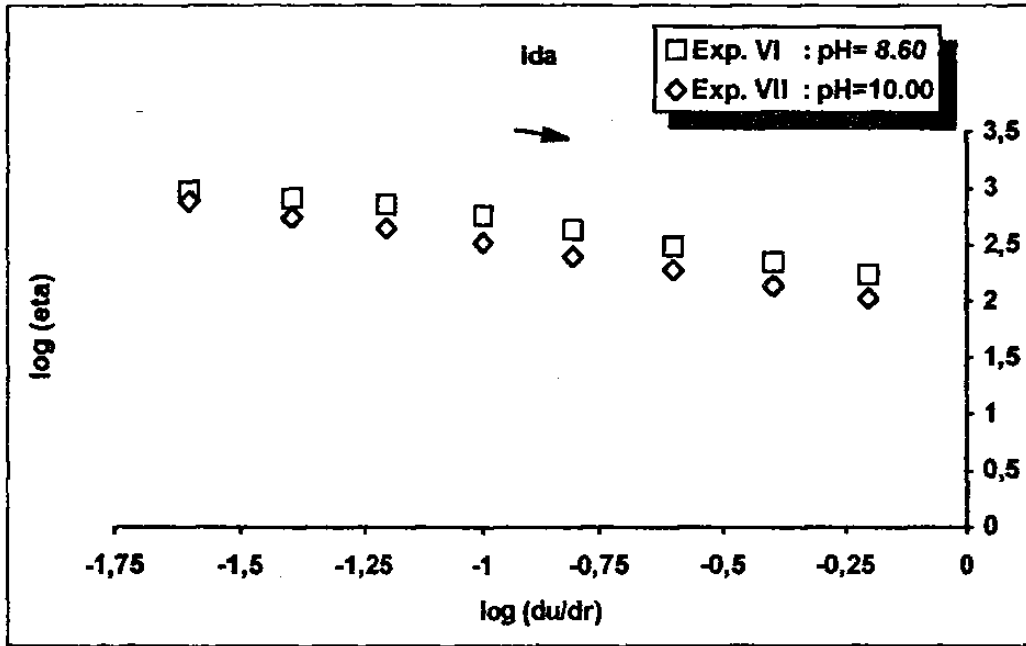
Gráfica 2.2 : eta ( $\eta$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad (eta) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 0 horas:



Gráfica 2.3 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

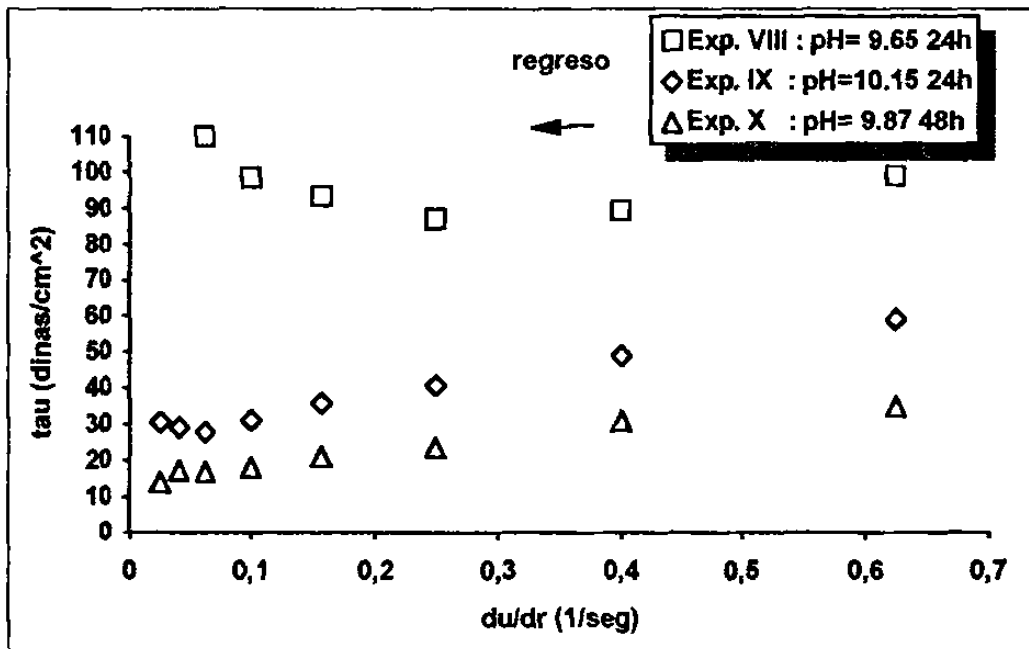
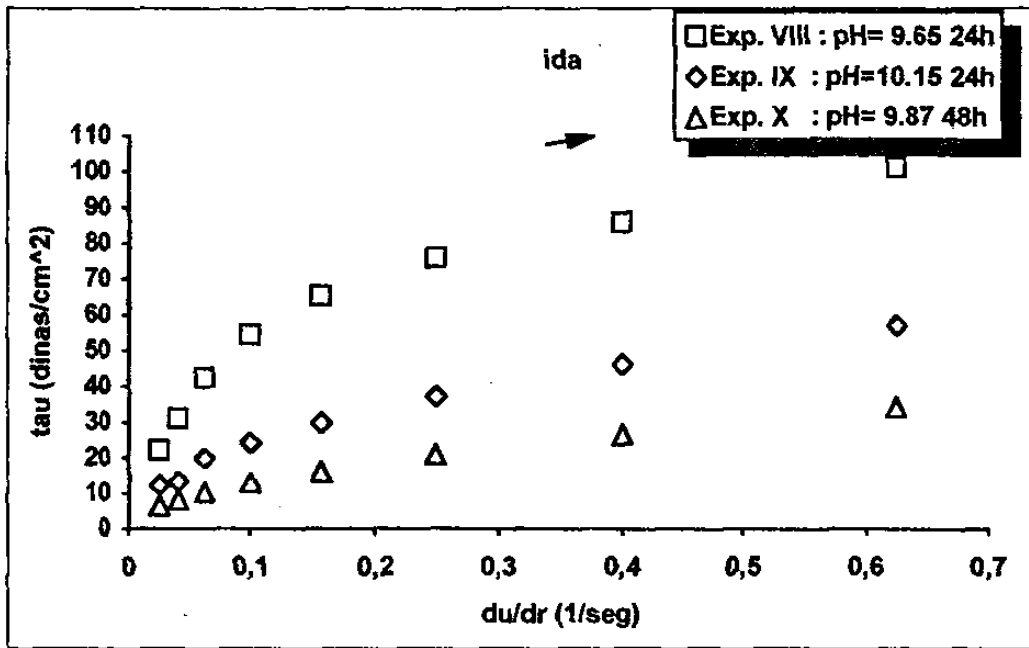
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas (usando escalas logarítmicas):



Influencia de la variación del pH → reposo 24 y 48 hrs.

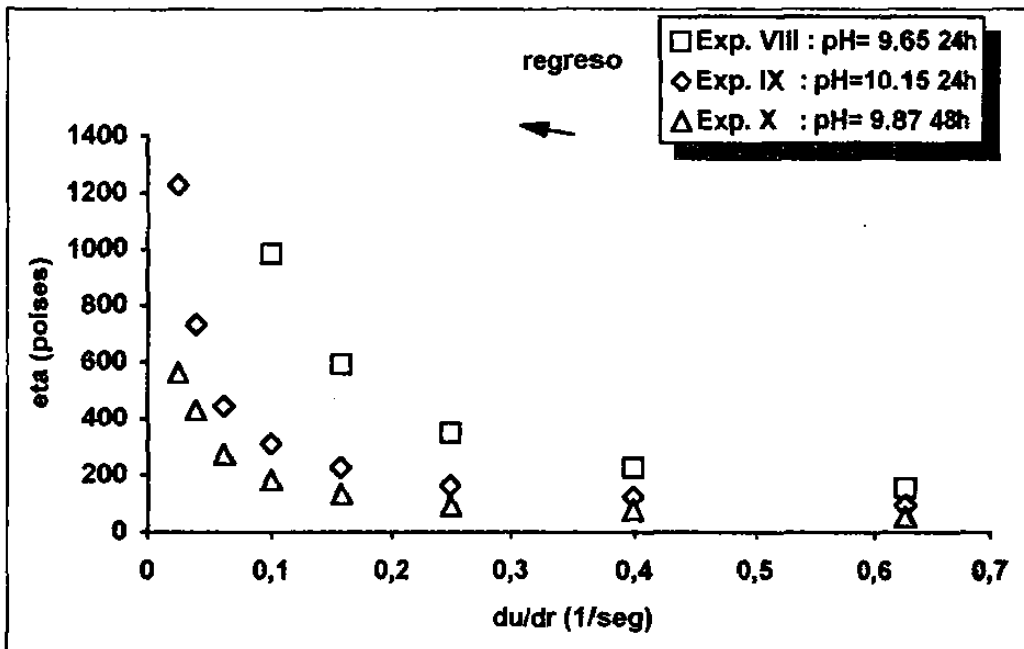
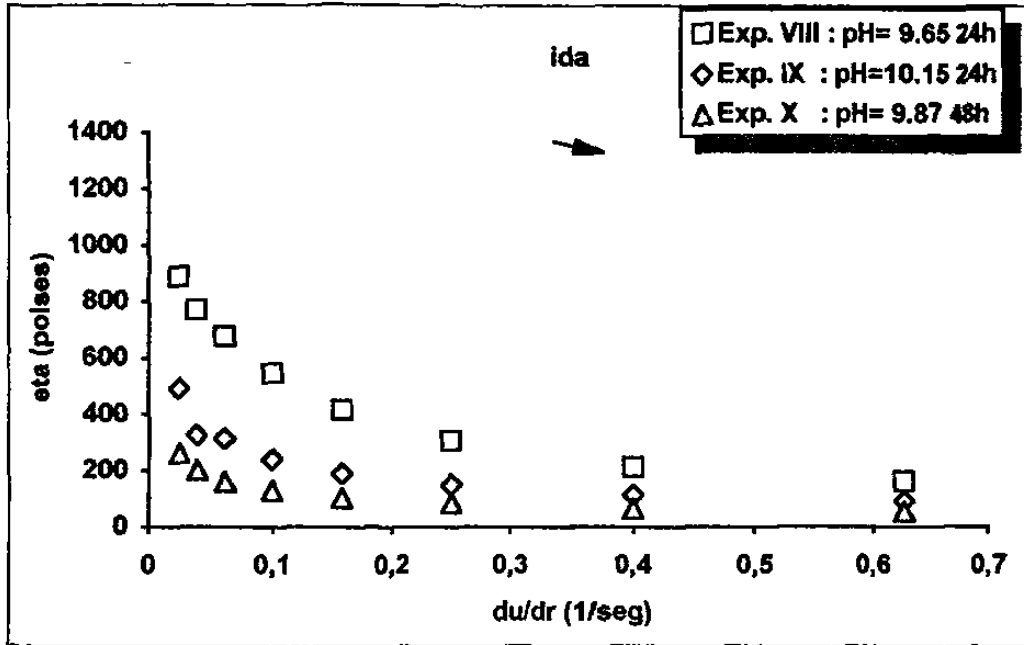
Gráfica 2.4 : tau ( $\tau$ ) vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con tiempos de reposo de 24 y 48 horas:



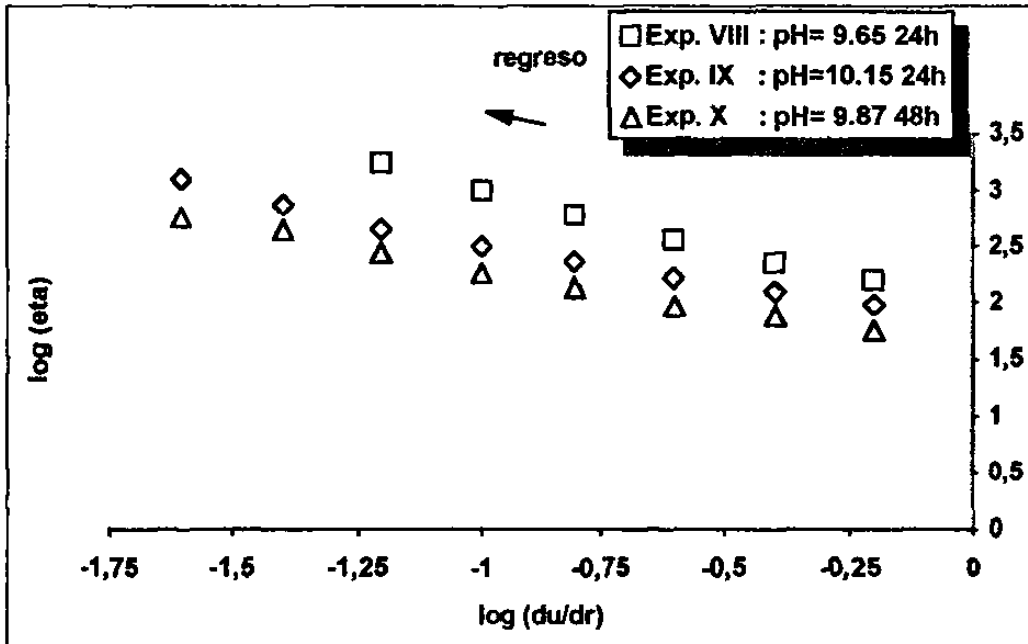
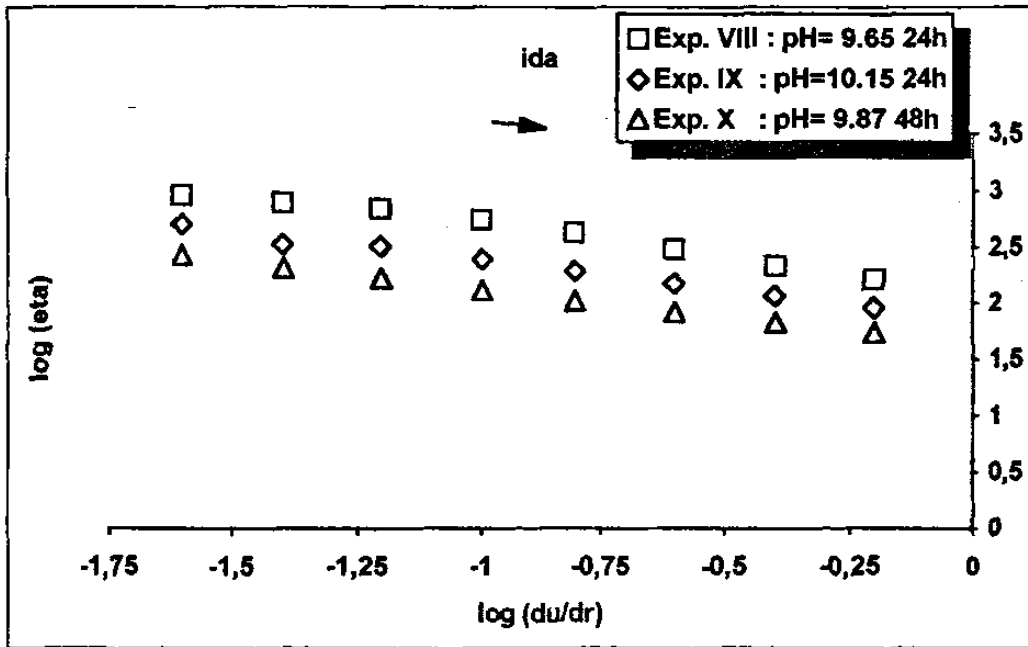
Gráfica 2.5 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 y 48 horas:



Gráfica 2.6 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

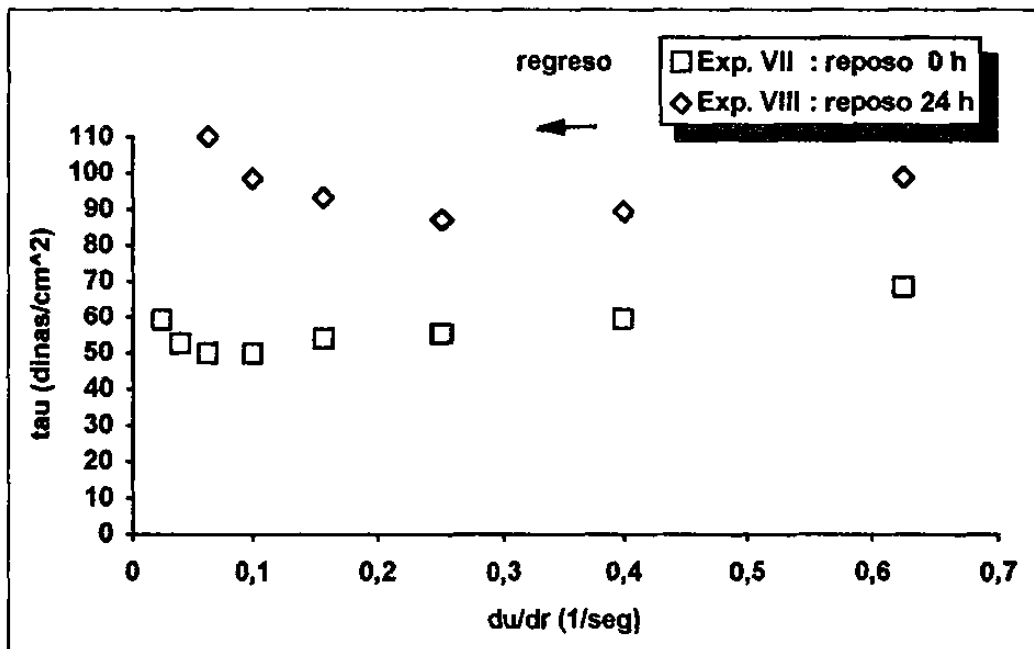
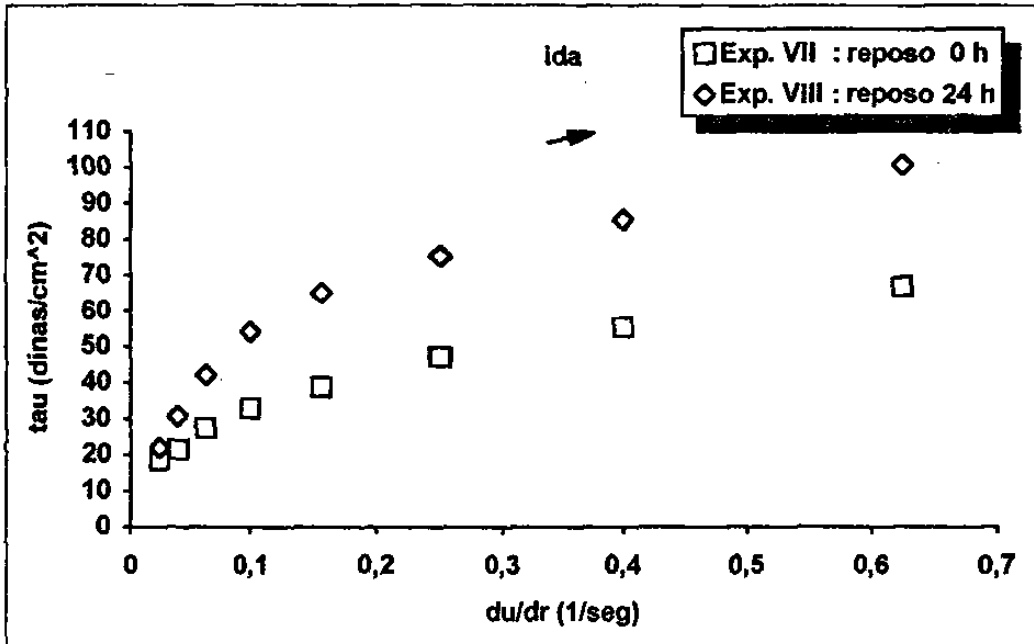
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 y 48 horas (usando escalas logarítmicas):



Influencia del Tiempo de Reposo

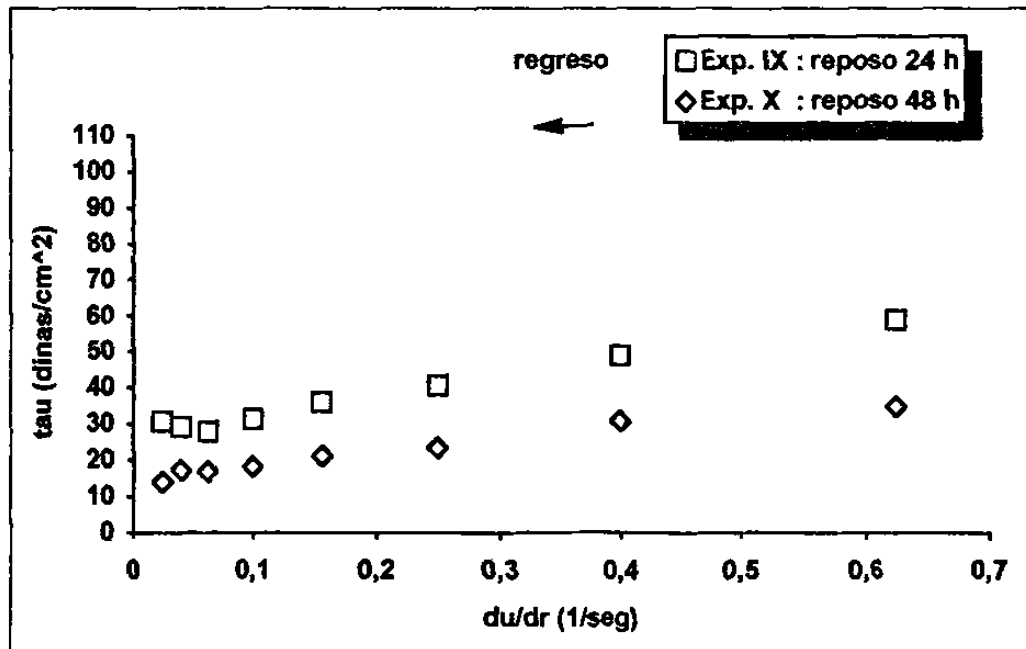
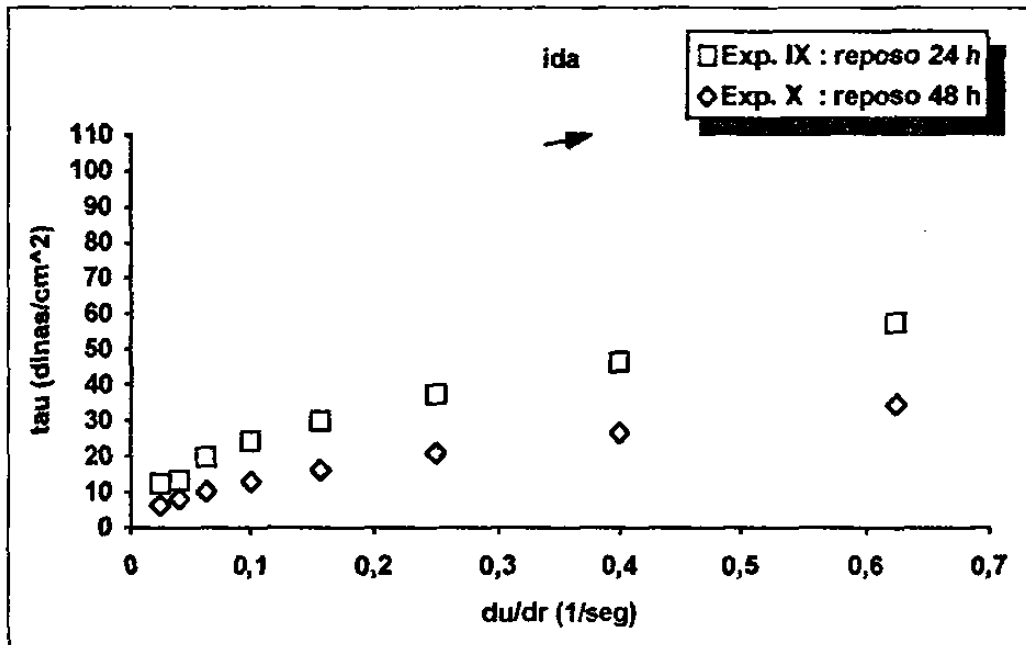
Gráfica 2.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



Gráfica 2.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

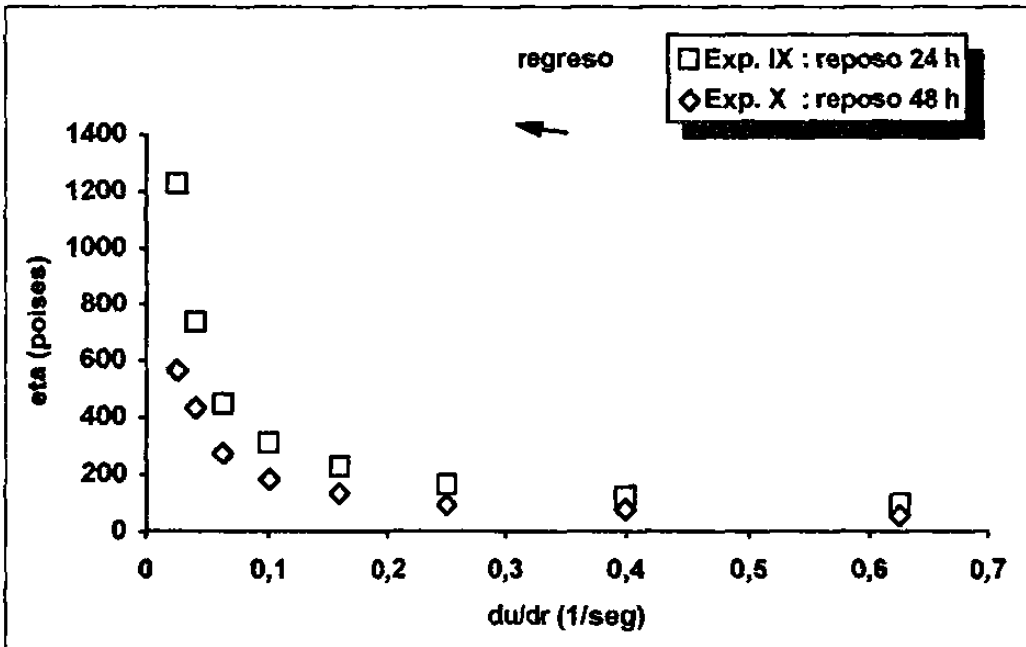
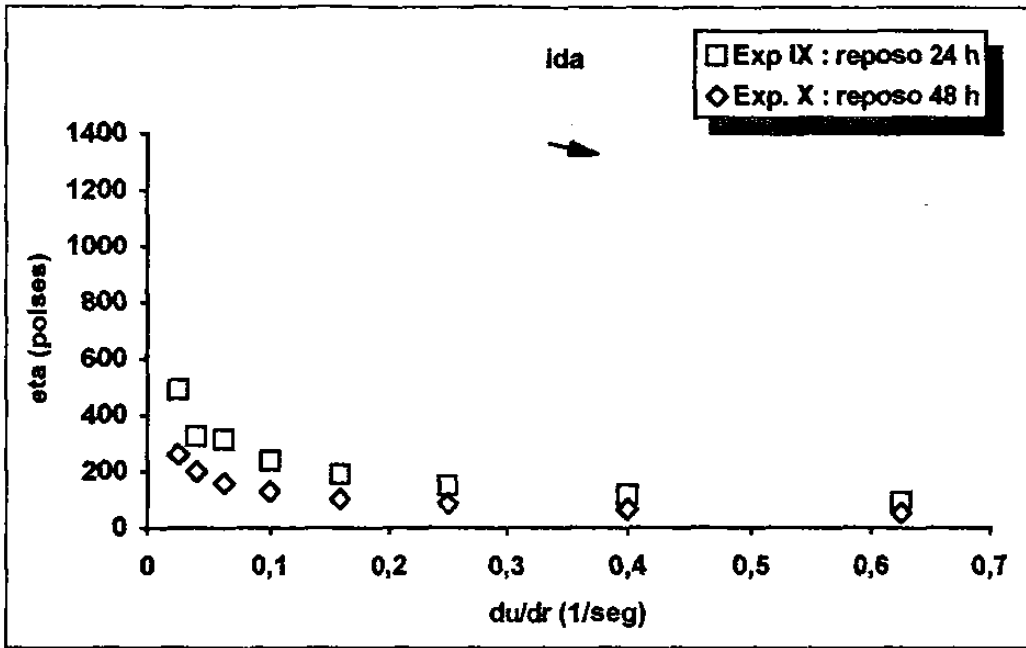
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):





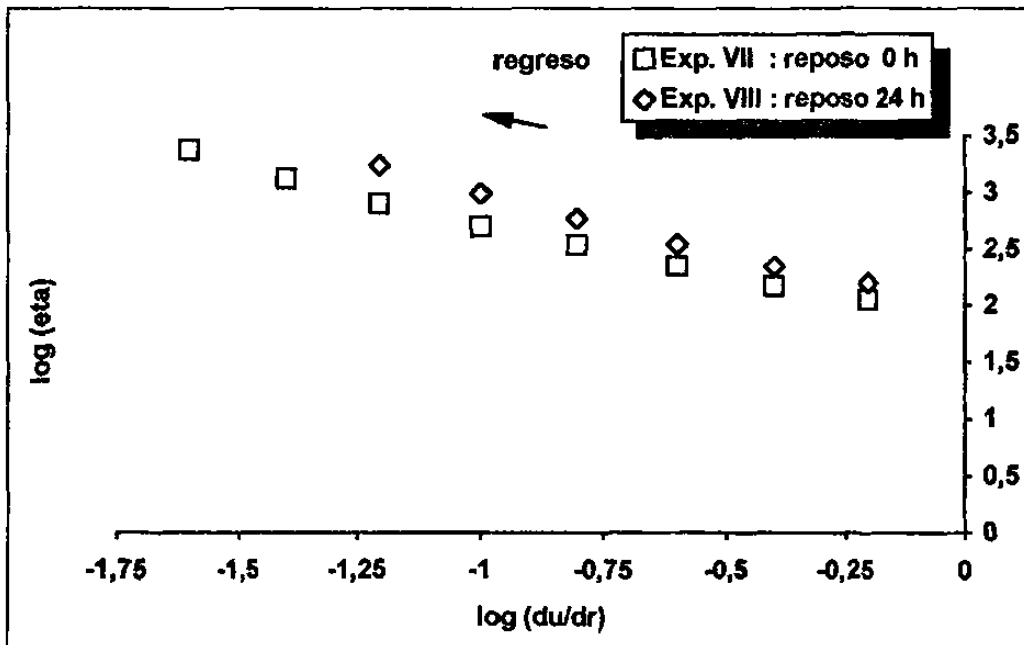
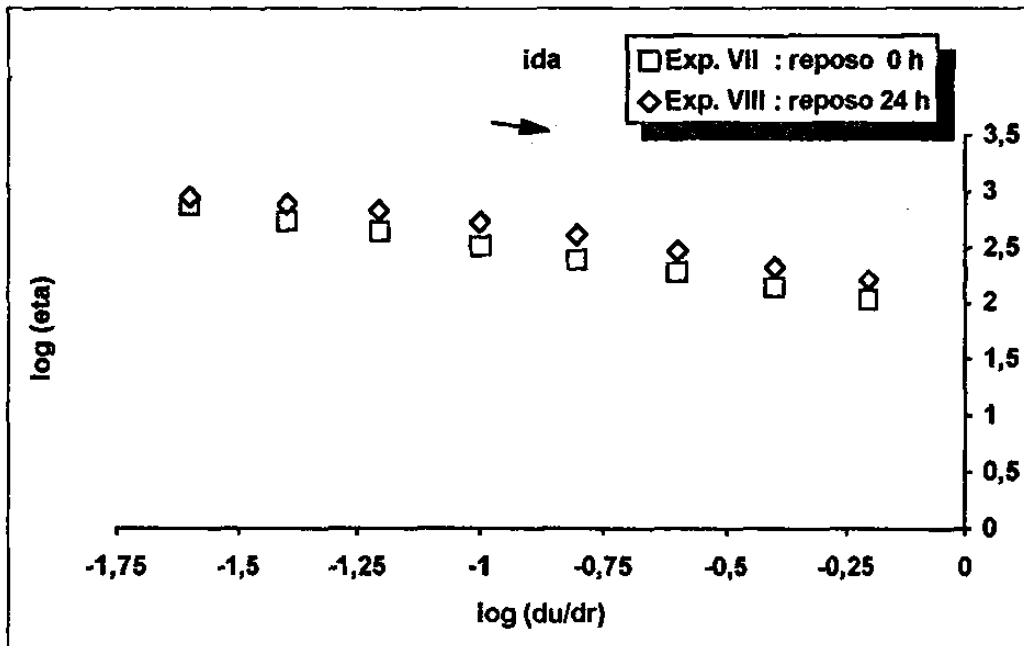
Gráfica 2.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



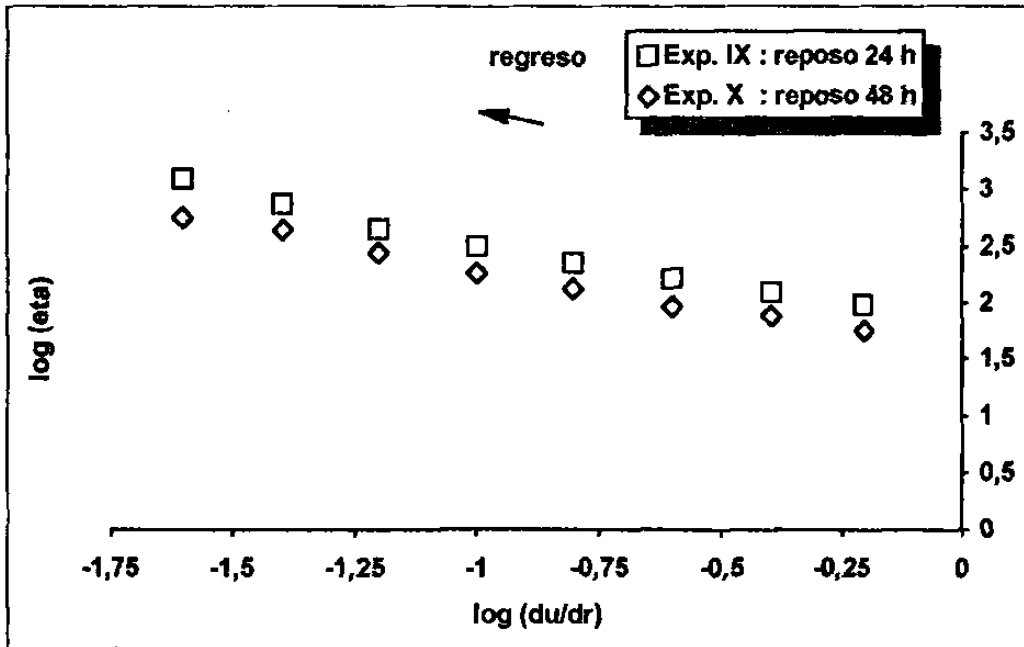
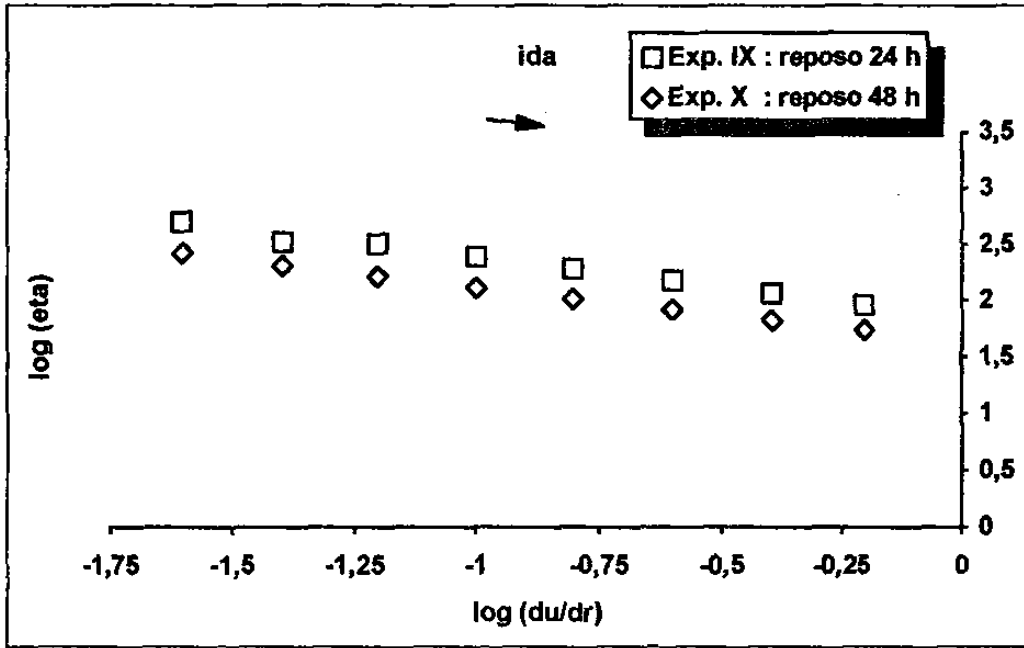
Gráfica 2.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



Gráfica 2.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



APÉNDICE E.3: TABLA 3 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.75 % -

Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla  
con el 0.75 % de desfloculante TPF:

EXPERIMENTO :	XI		XII		XIII		XIV		XV		
pH :	8.74		8.74		7.99		8.20		7.03		
reposo (hrs.) :	0		24		0		24		0		
temp. (°C) :	20		20		20		20		20		
torque :	10		10		10		10		10		
z :	10		10		10		10		10		
f_par :	.04		.04		.04		.04		.04		
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	11.4	456.0	11.0	441.6	13.1	524.0	5.4	216.0	22.2	888.0
	.0400	15.4	384.0	13.4	336.0	21.2	530.0	9.2	230.0	31.1	777.5
	.0625	19.4	311.0	18.0	288.0	26.0	416.0	11.1	177.6	40.9	654.4
	.1000	24.2	242.4	21.8	218.4	35.1	351.0	15.2	152.0	52.0	520.0
	.1575	31.2	198.1	27.0	171.4	38.8	246.3	21.1	134.0	57.0	361.9
	.2500	36.6	146.4	33.2	133.0	47.0	188.0	26.8	107.2	65.3	261.2
	.4000	45.8	114.6	42.0	105.0	55.2	138.0	34.3	85.8	78.9	197.3
	.6250	56.6	90.6	52.8	84.5	59.9	95.8	41.3	66.1	91.1	145.8
	.6250	59.4	95.0	53.2	85.1	58.0	92.8	43.0	68.8	93.2	149.1
	.4000	52.7	131.7	45.0	112.5	56.7	141.8	39.0	97.5	84.7	211.8
	.2500	48.0	192.0	38.6	154.6	39.2	156.8	32.2	128.8	83.8	335.2
	.1575	47.5	301.7	36.6	232.4	32.3	205.1	28.1	178.4	83.7	531.4
	.1000	49.9	499.2	35.4	354.0	31.1	311.0	24.3	243.0	83.8	838.0
	.0625	52.8	844.8	34.8	556.8	31.0	496.0	23.3	372.8	85.0	1360.0
	.0400	60.0	1500.0	36.6	915.0	31.1	777.5	22.0	550.0	93.2	2330.0
	.0250	72.4	2894.4	40.0	1598.4	32.4	1296.0	22.1	884.0	100.0	4000.0

APÉNDICE E.3: TABLA 3 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.75 % -=continuación=

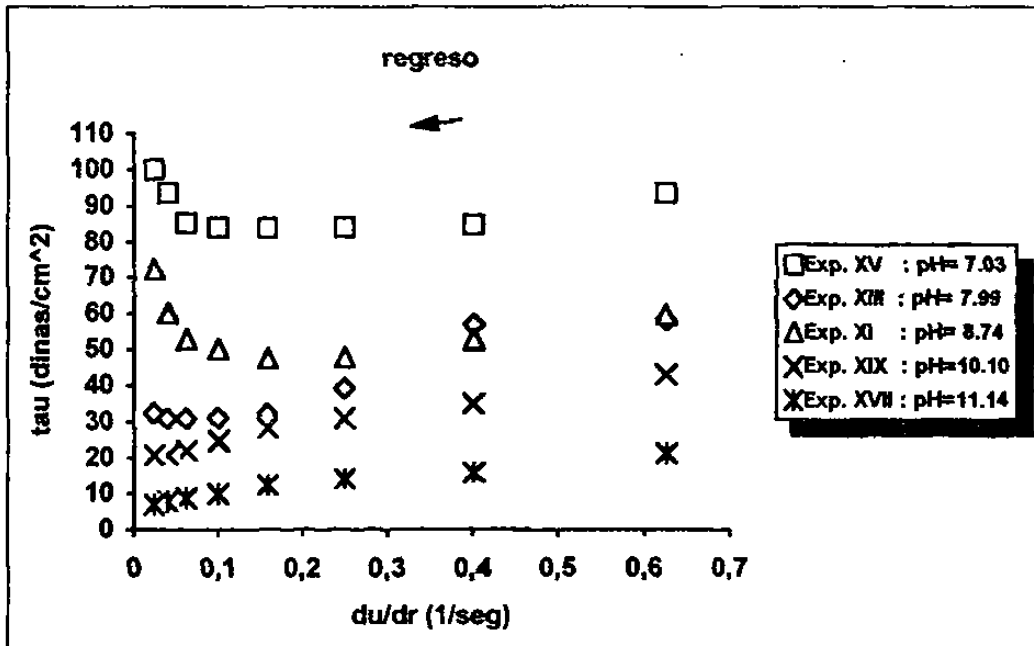
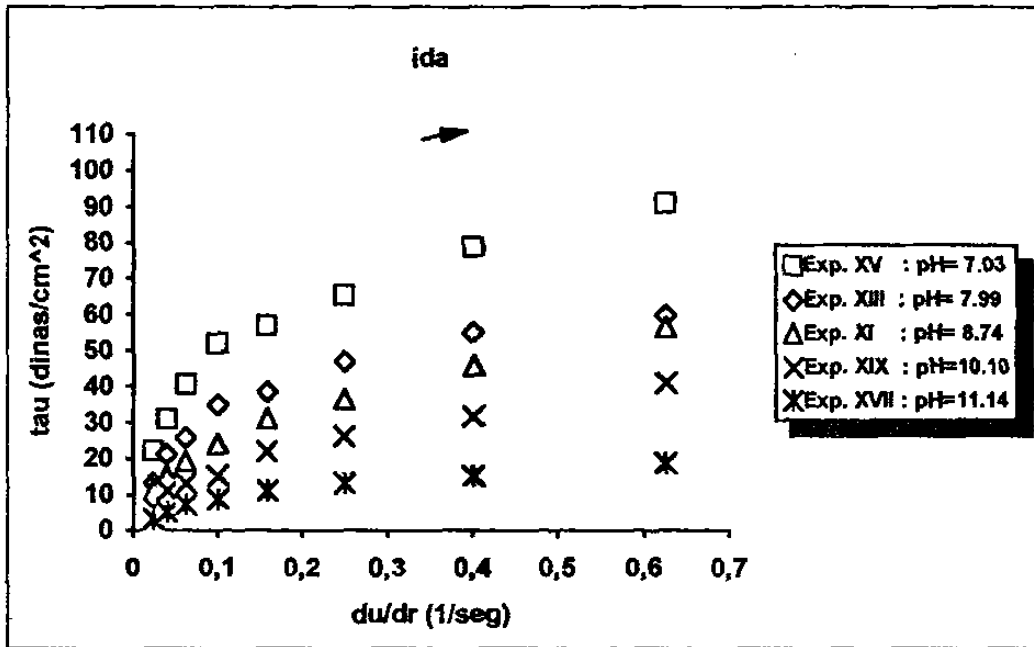
Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla  
con el 0.75 % de desfloculante TPF:

EXPERIMENTO :	XVI		XVII		XVIII		XIX		XX		
pH :	7.40		11.14		10.62		10.10		9.85		
reposito (hrs.) :	24		0		24		0		24		
temp. (°C) :	20		20		20		20		20		
torque :	10		10		10		10		10		
z :	10		10		10		10		10		
f_par :	.04		.04		.04		.04		.04		
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	4.0	160.0	3.0	120.0	3.0	120.0	6.2	248.0	6.0	240.0
	.0400	11.0	275.0	5.1	127.5	4.0	100.0	11.0	275.0	7.0	175.0
	.0625	13.3	212.8	7.2	115.2	6.1	97.6	13.1	209.6	8.2	131.2
	.1000	20.2	202.0	8.9	89.0	8.2	82.0	15.2	152.0	10.2	102.0
	.1575	25.8	163.8	11.0	69.8	11.0	69.8	22.1	140.3	13.8	87.6
	.2500	31.0	124.0	13.1	52.4	13.1	52.4	26.3	105.2	19.0	76.0
	.4000	41.3	103.3	15.2	38.0	16.8	42.0	32.0	80.0	25.2	63.0
	.6250	52.1	83.4	18.9	30.2	25.0	40.0	41.0	65.6	30.0	48.0
	.6250	54.8	87.7	21.2	33.9	25.9	41.4	43.3	69.3	31.1	49.8
	.4000	48.0	120.0	16.0	40.0	19.0	47.5	35.2	88.0	26.1	65.3
	.2500	45.3	181.2	14.0	56.0	14.9	59.6	31.0	124.0	22.2	88.8
	.1575	44.2	280.6	12.2	77.5	13.8	87.6	28.2	179.0	20.0	127.0
	.1000	45.2	452.0	9.9	99.0	12.0	120.0	24.8	248.0	15.3	153.0
	.0625	46.9	750.4	8.9	142.4	11.2	179.2	22.0	352.0	13.8	220.8
	.0400	50.0	1250.0	7.8	195.0	10.0	250.0	21.0	525.0	12.3	307.5
	.0250	56.2	2248.0	7.0	280.0	9.2	368.0	21.0	840.0	10.0	400.0

Influencia de la variación del pH  $\rightarrow$  reposo 0 hrs.

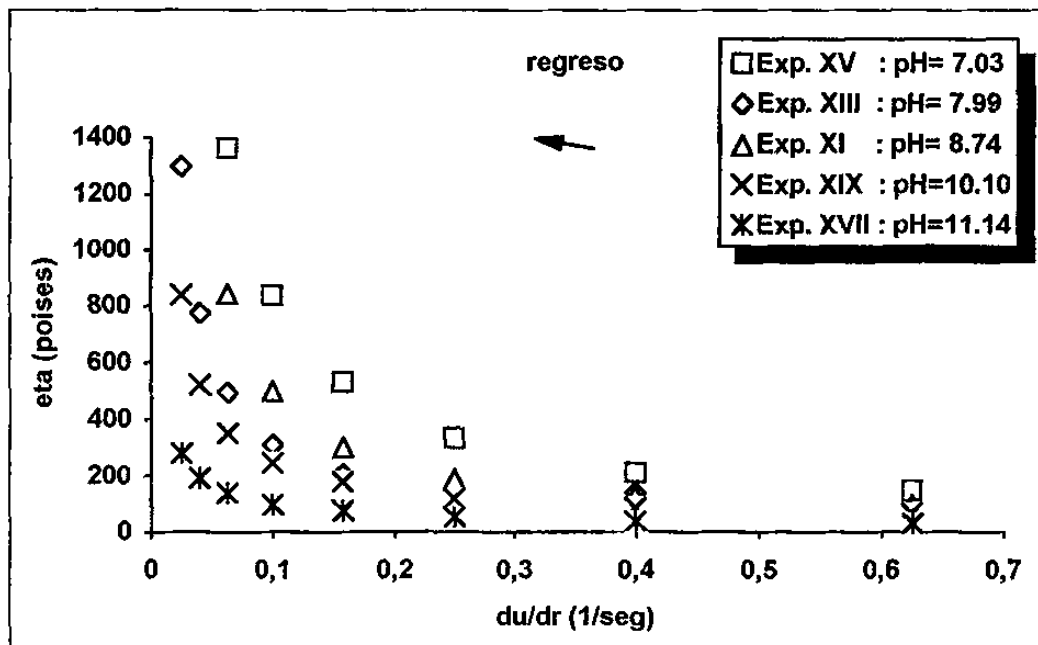
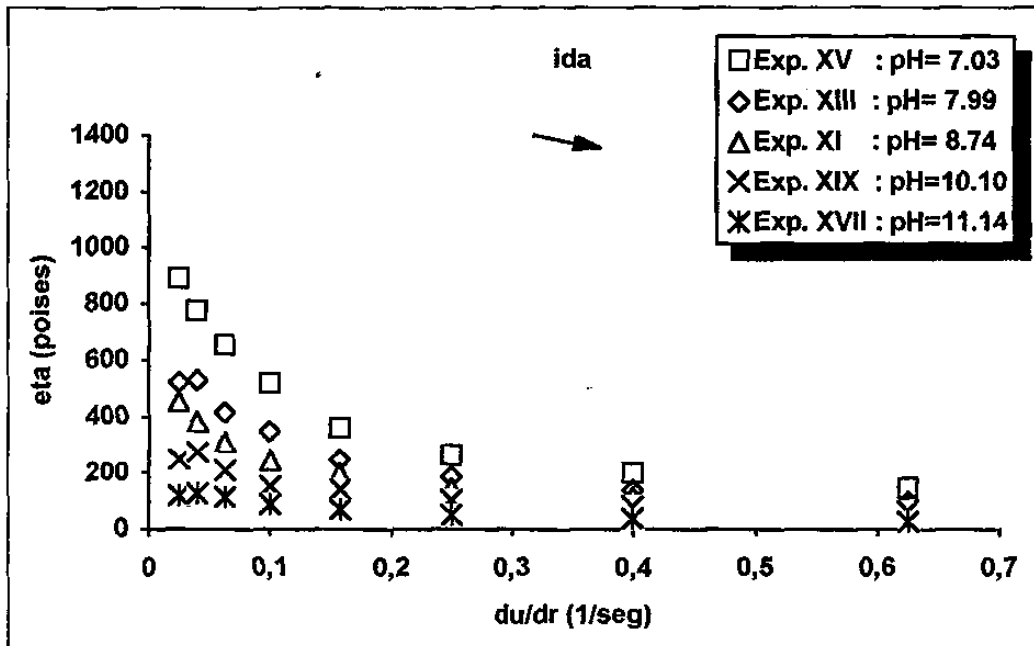
Gráfica 3.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\dot{\gamma}$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 0 horas:



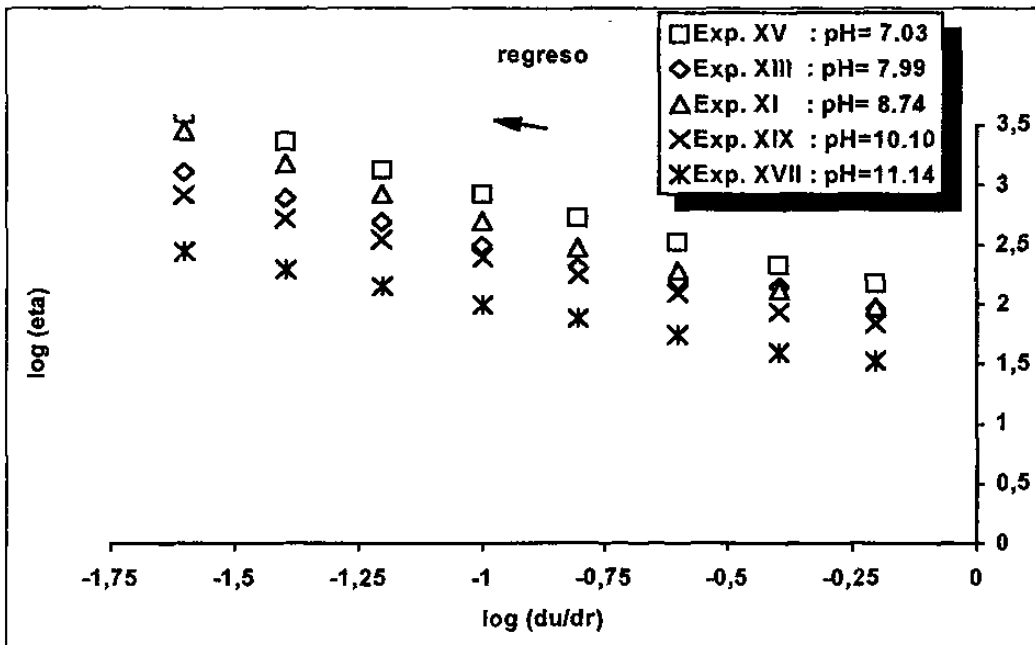
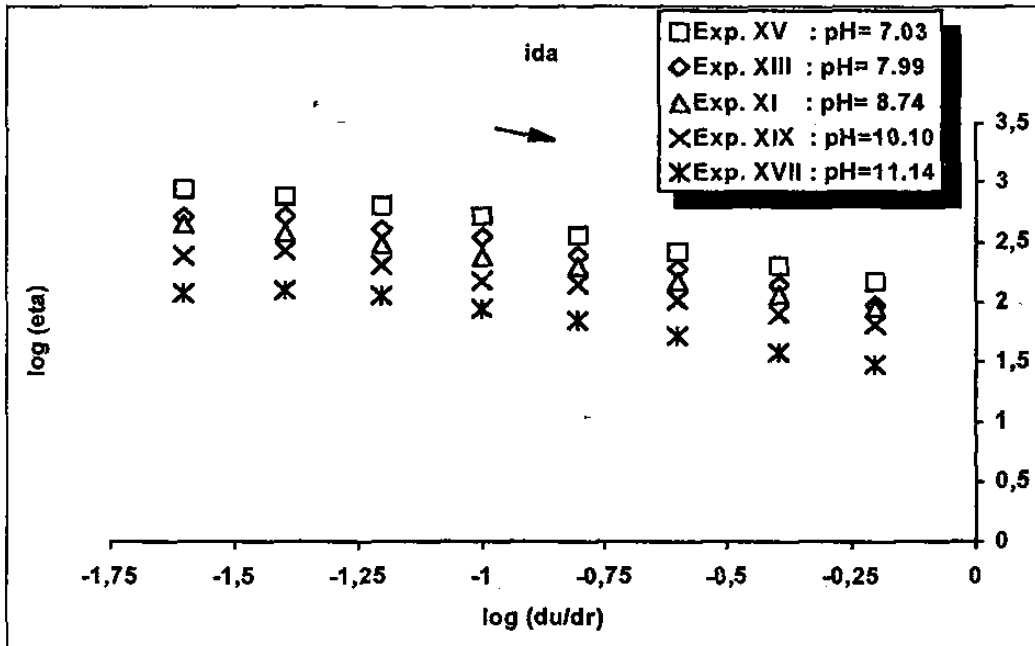
Gráfica 3.2 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas:



Gráfica 3.3 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas (usando escalas logarítmicas):

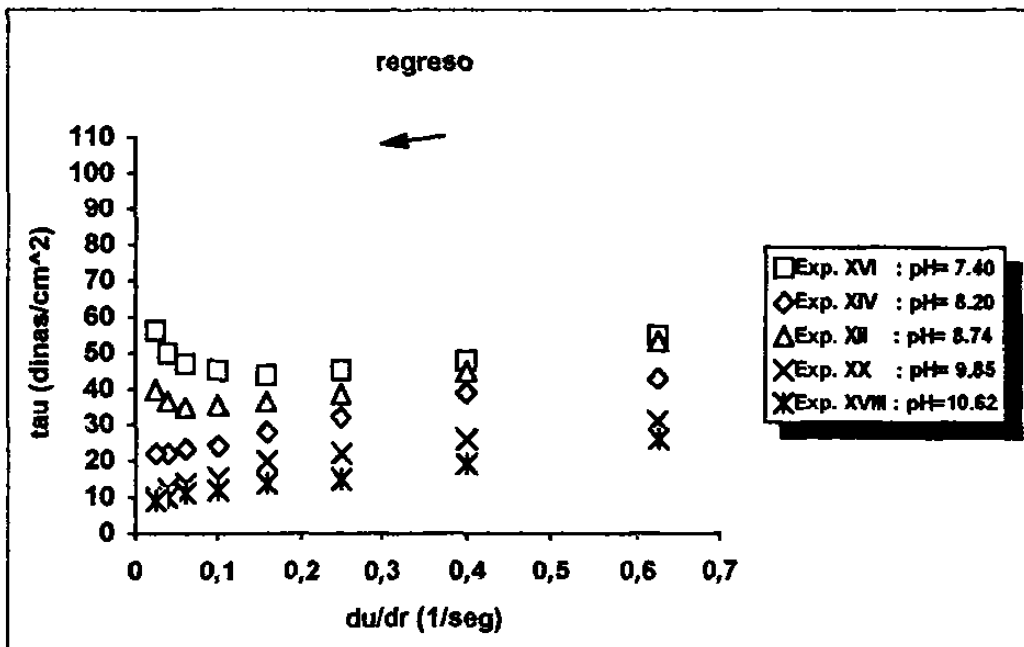
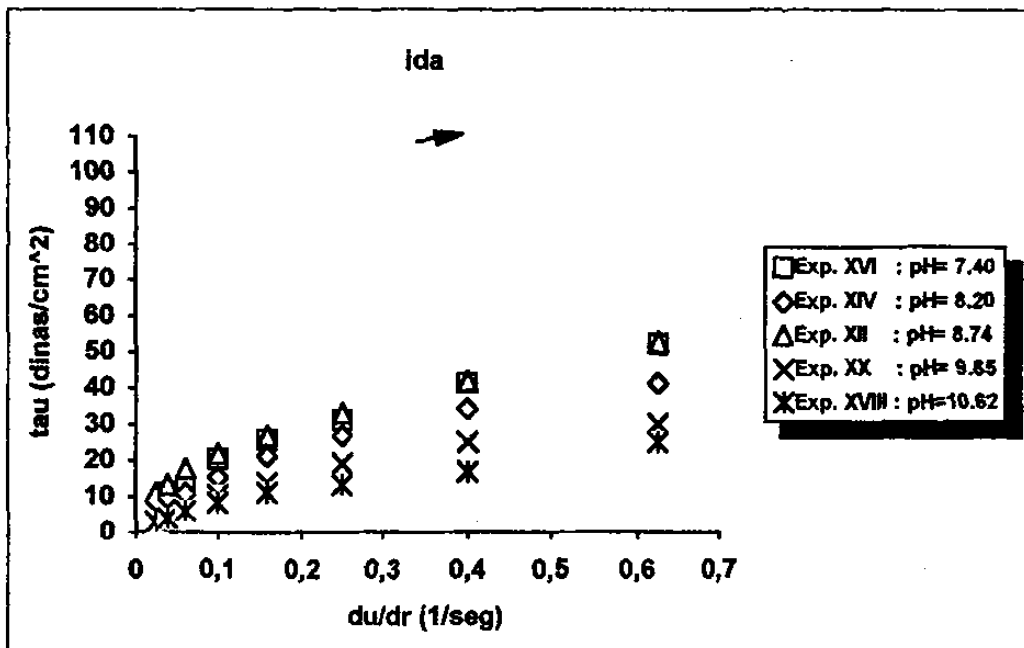




Influencia de la variación del pH → reposo 24 hrs.

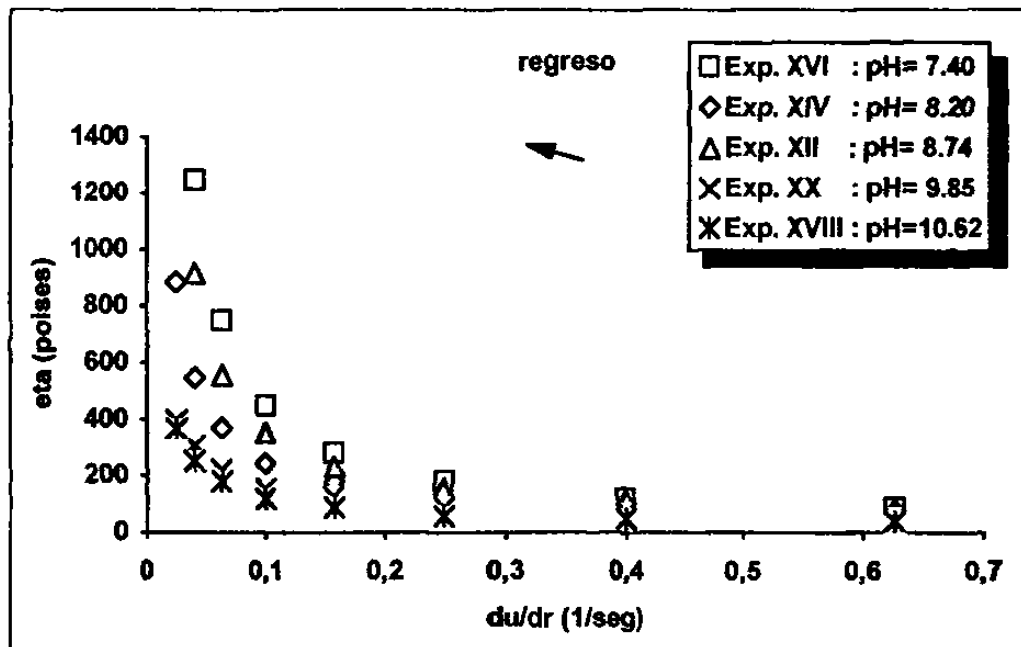
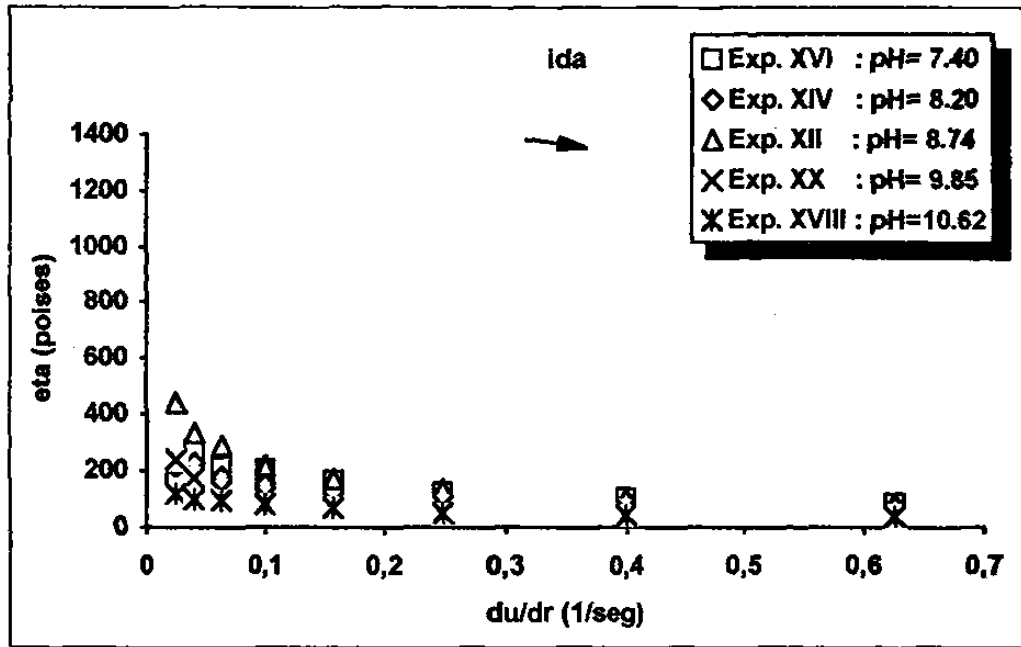
Gráfica 3.4 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 24 horas:



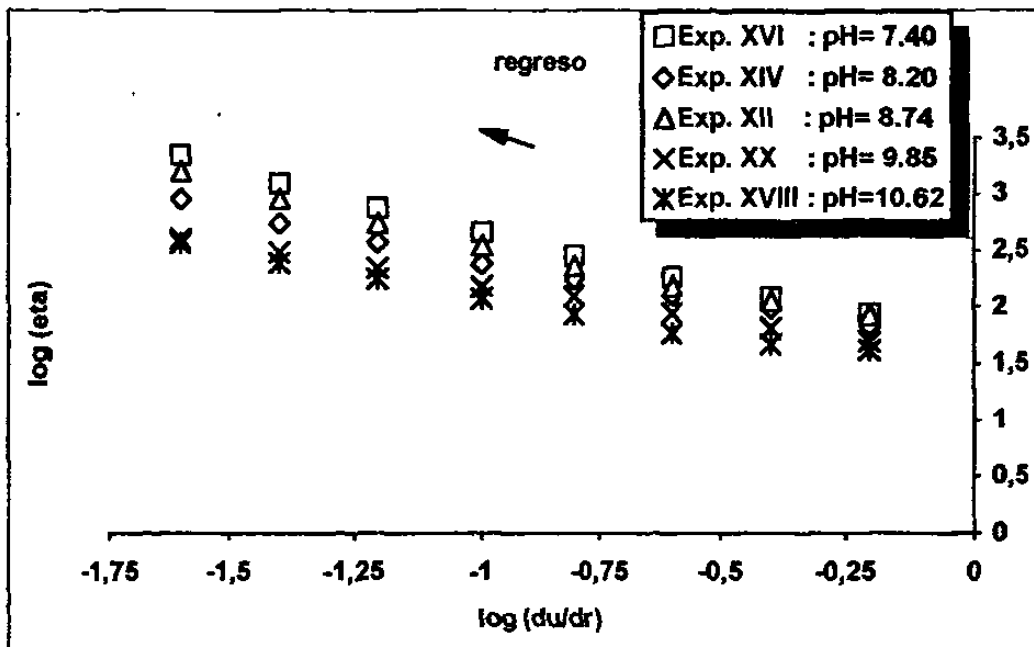
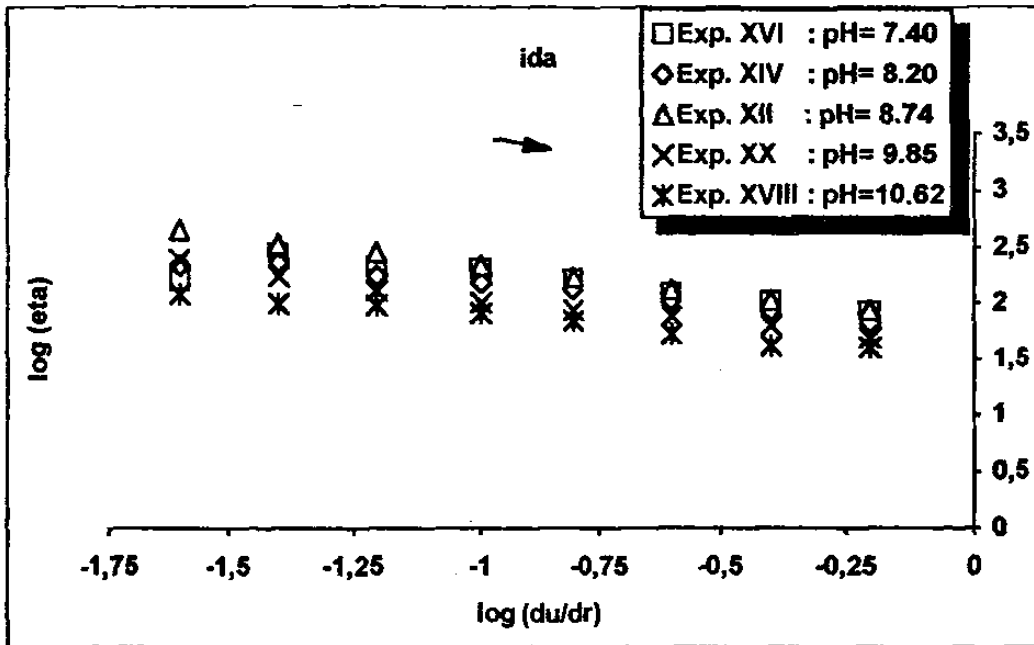
Gráfica 3.5 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 horas:



Gráfica 3.6 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

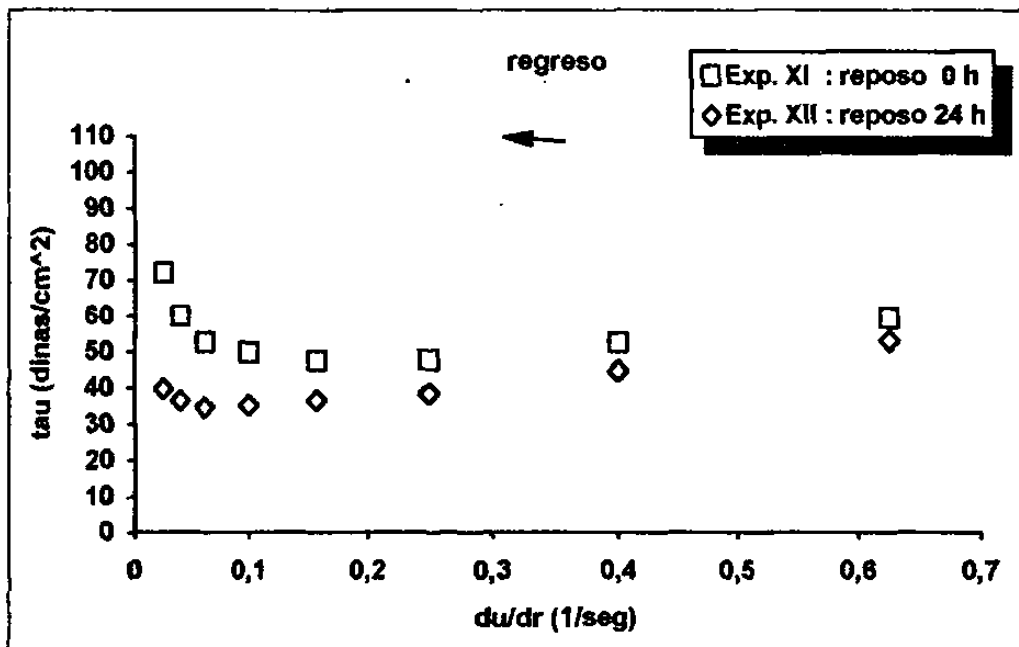
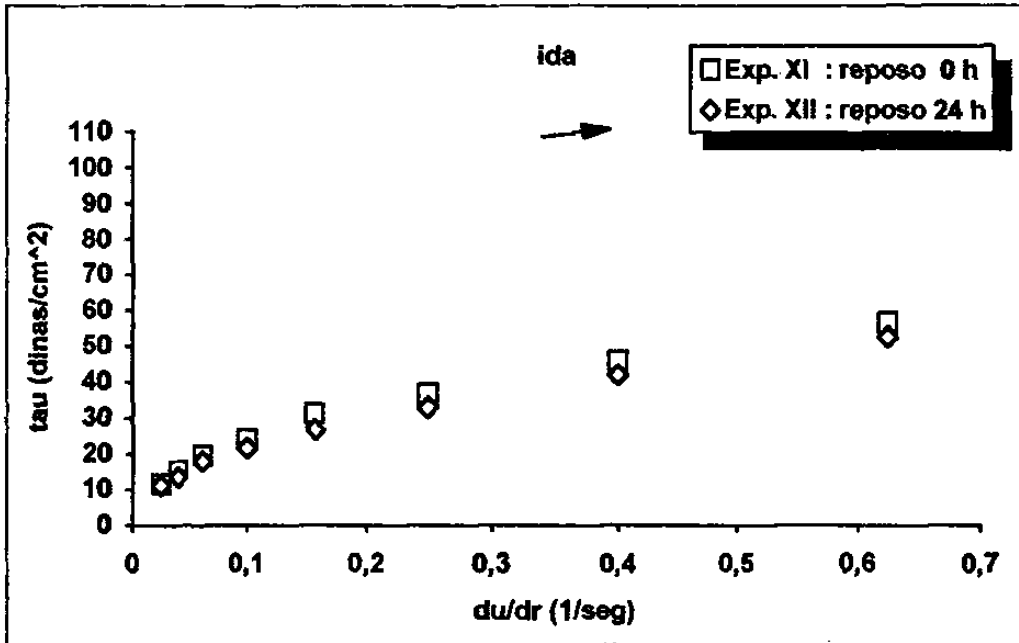
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 horas (usando escalas logarítmicas):



### Influencia del Tiempo de Reposo

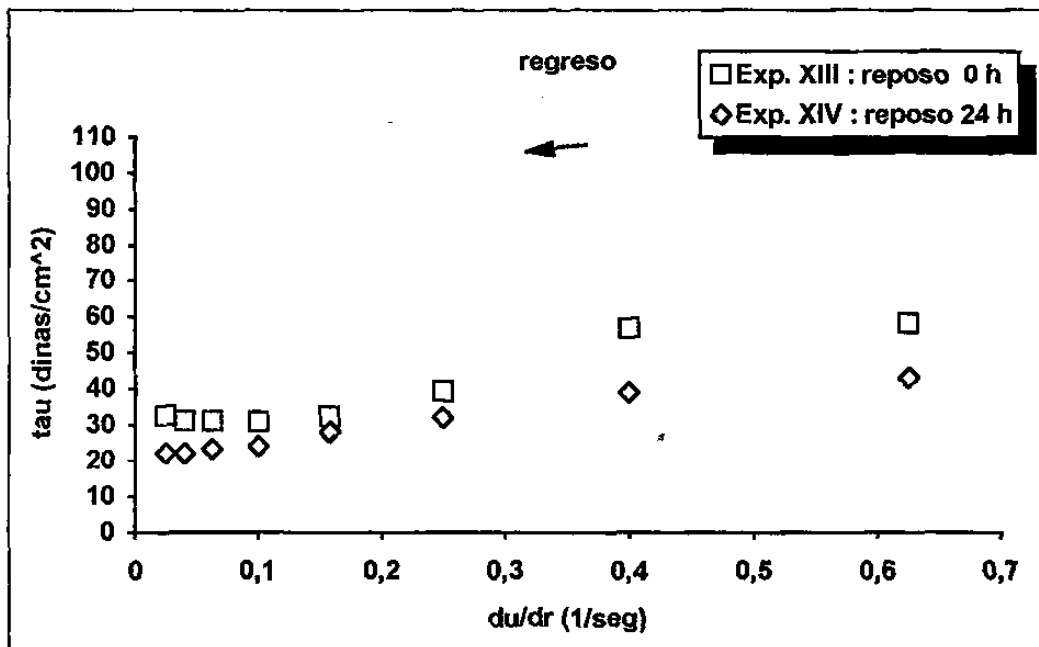
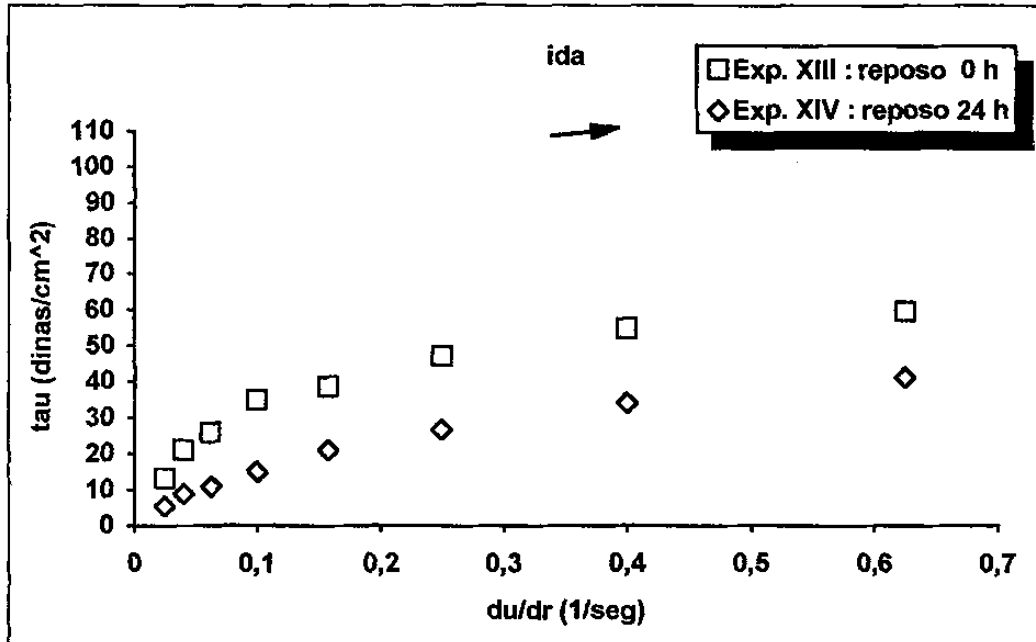
Gráfica 3.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



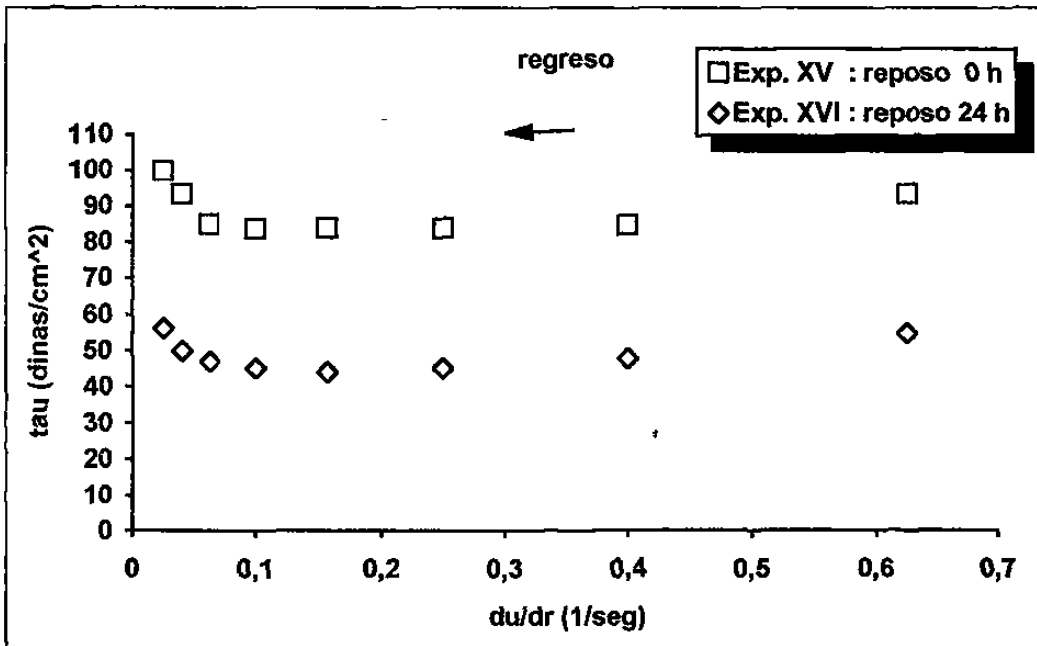
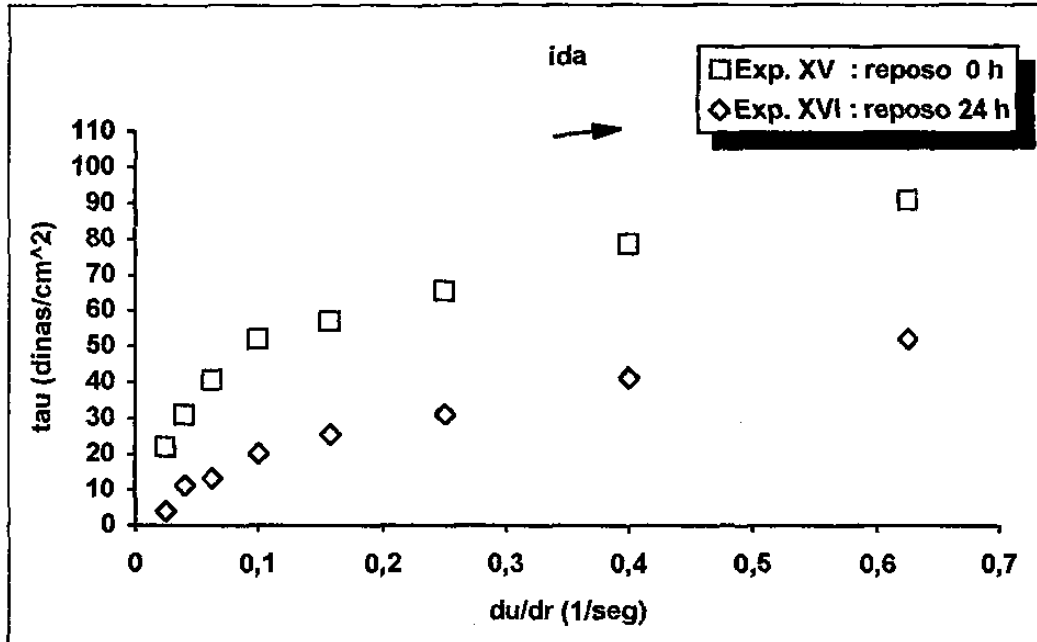
Gráfica 3.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



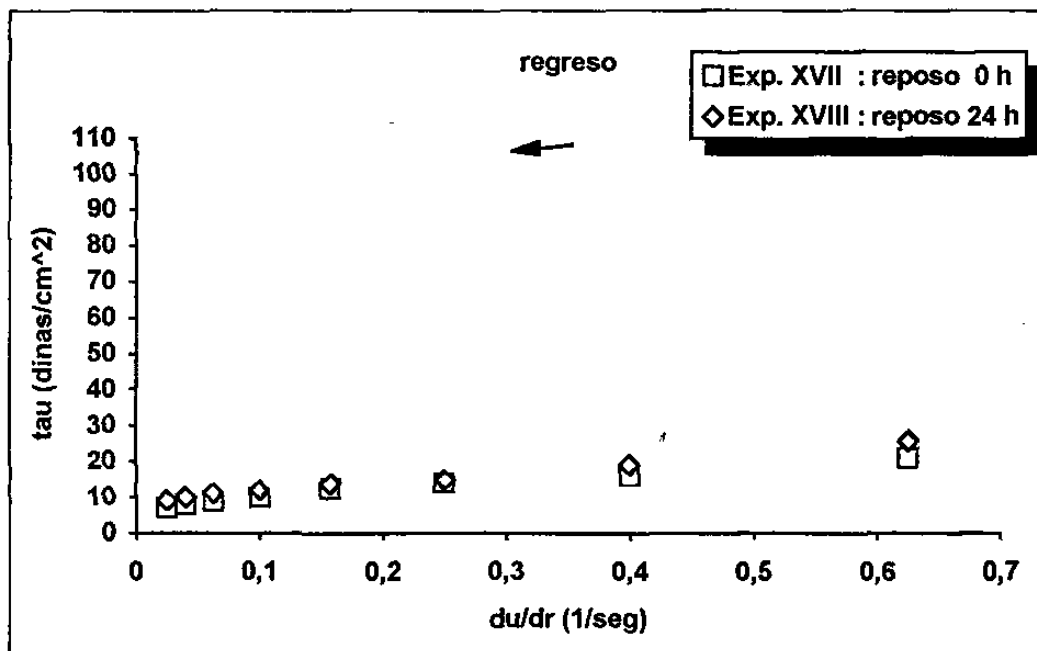
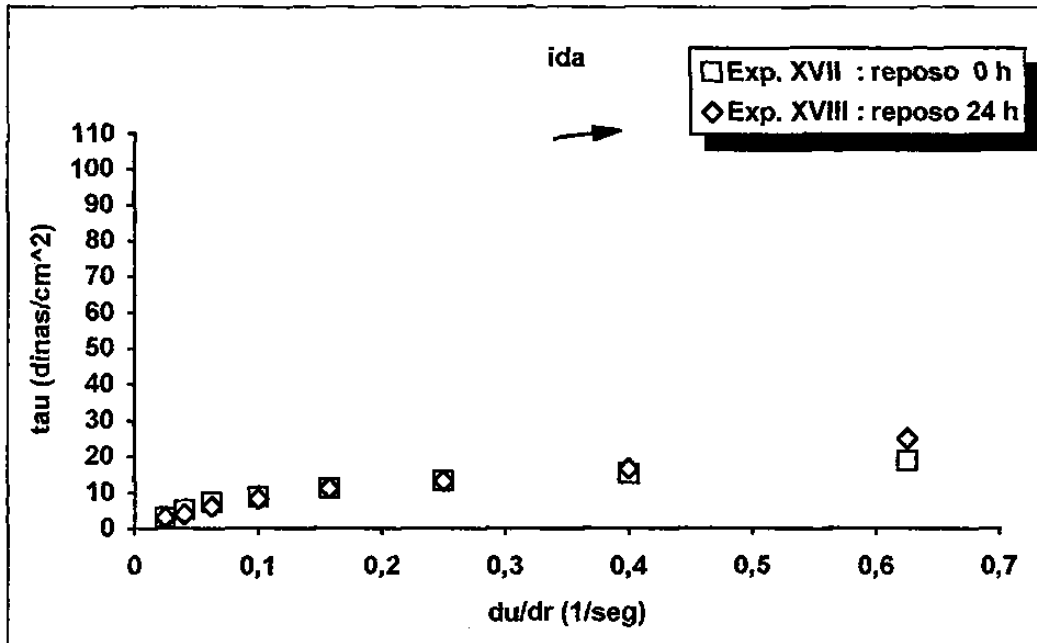
Gráfica 3.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



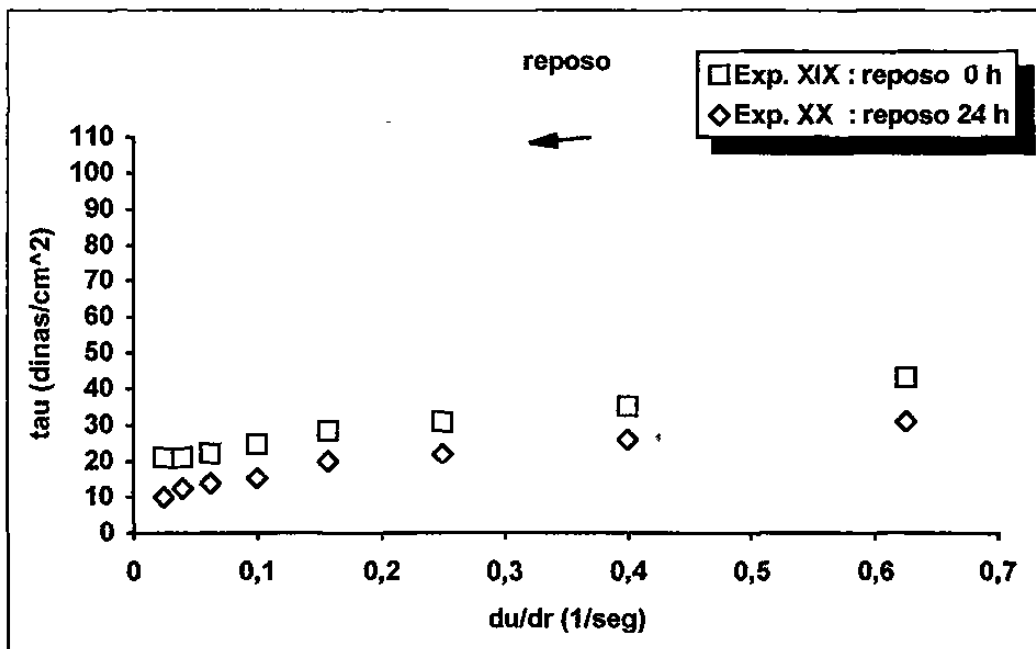
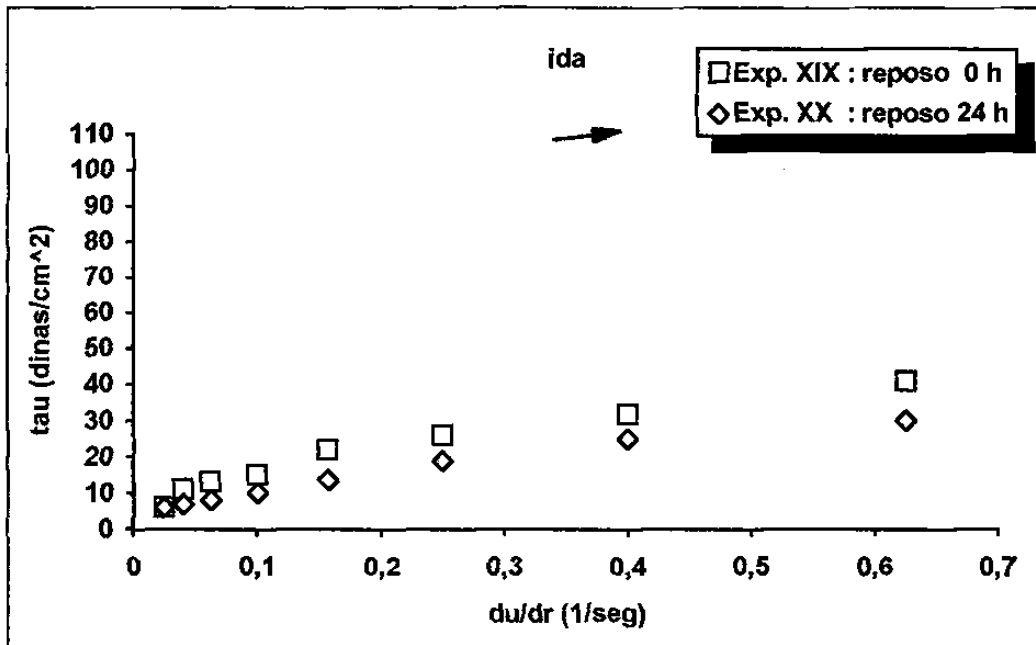
Gráfica 3.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



Gráfica 3.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

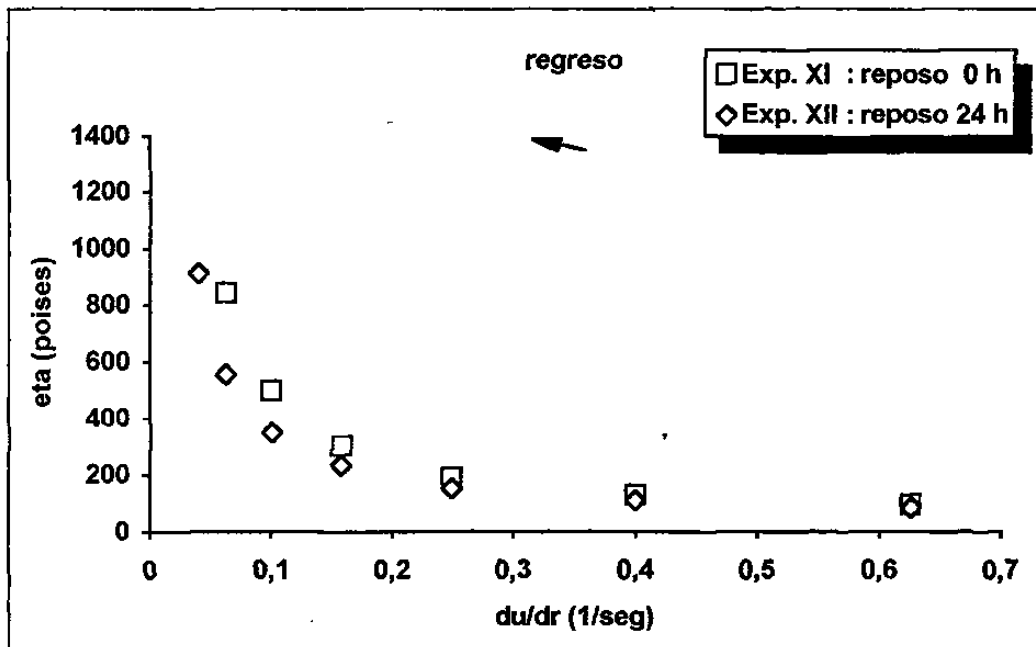
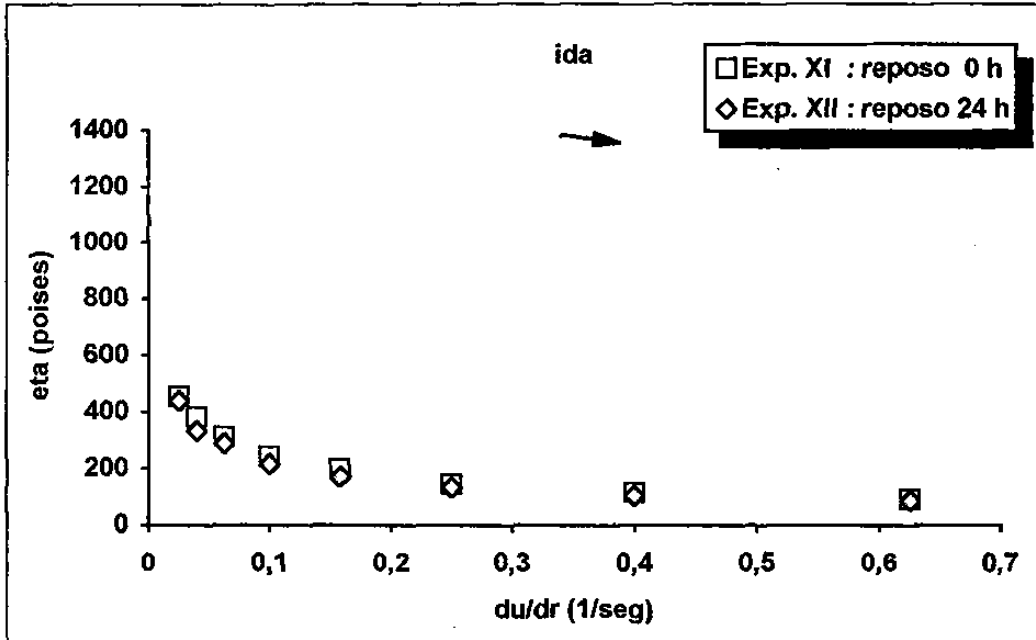
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):





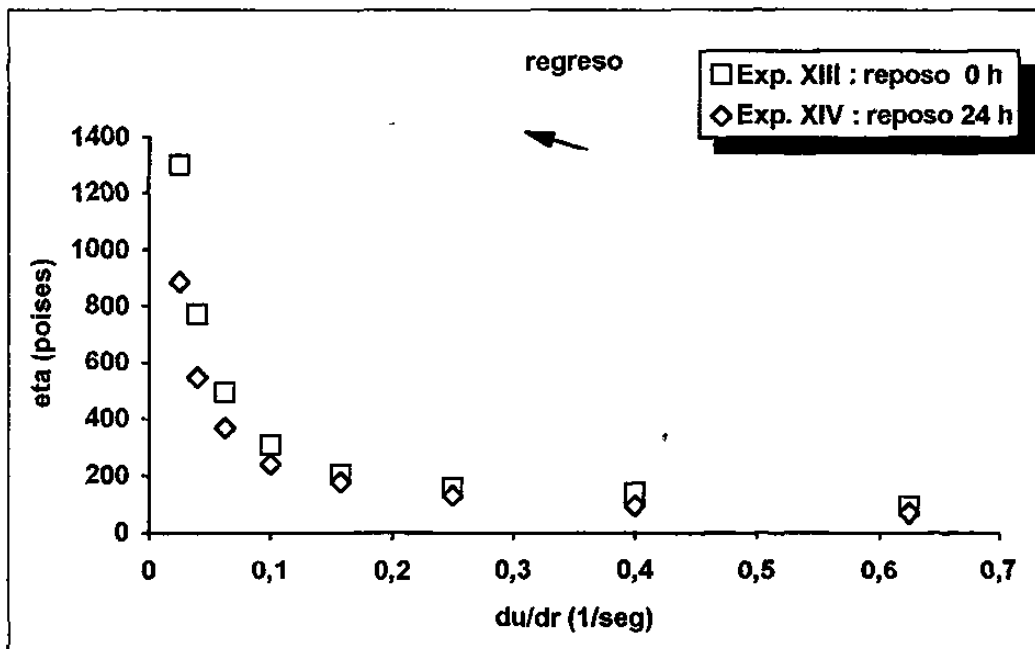
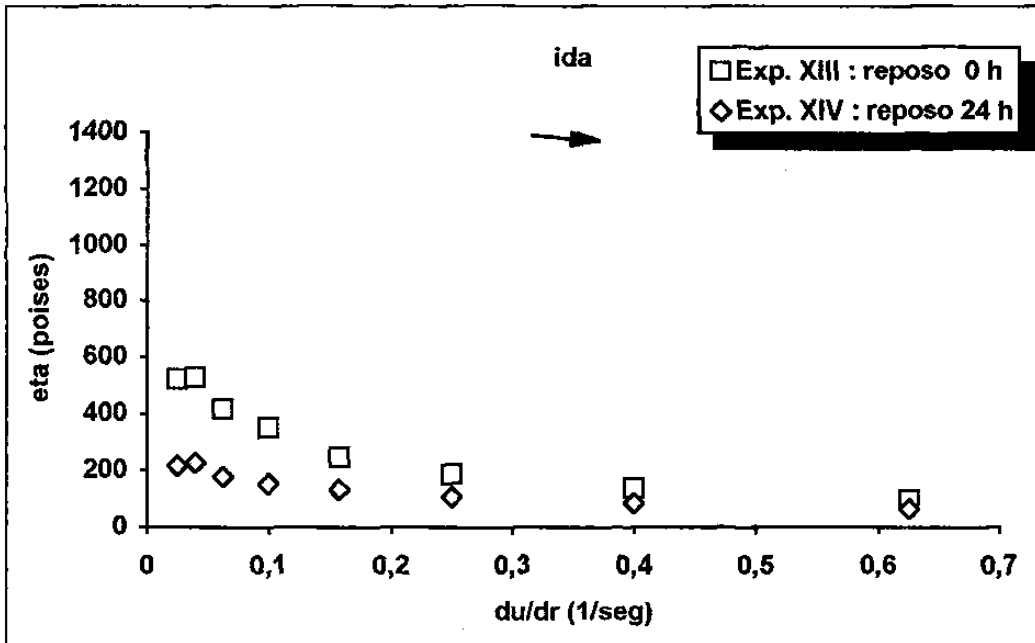
Gráfica 3.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



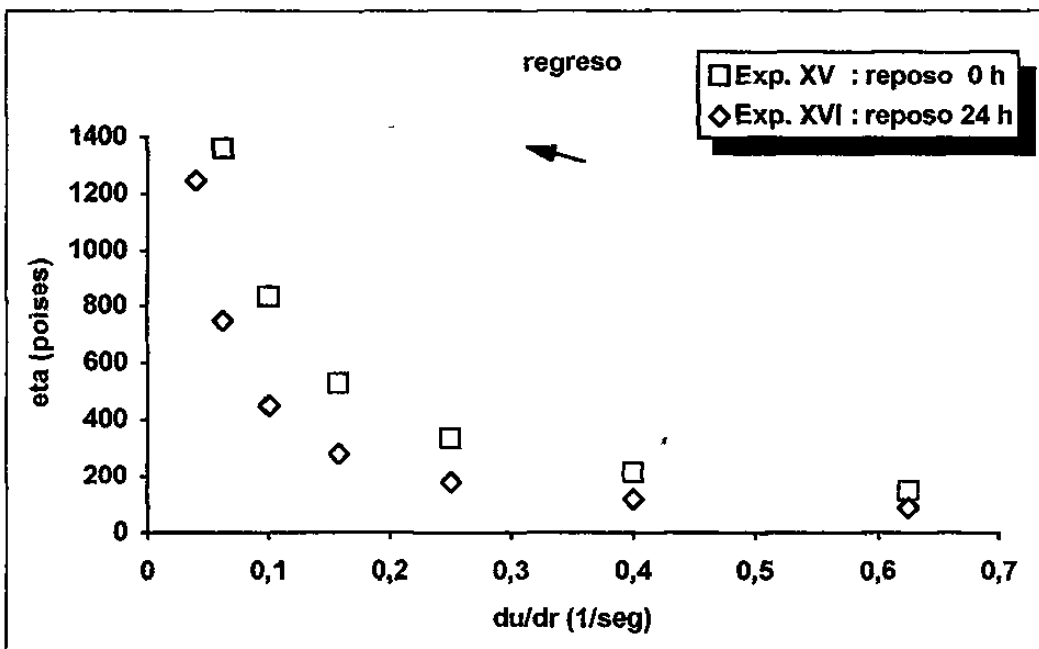
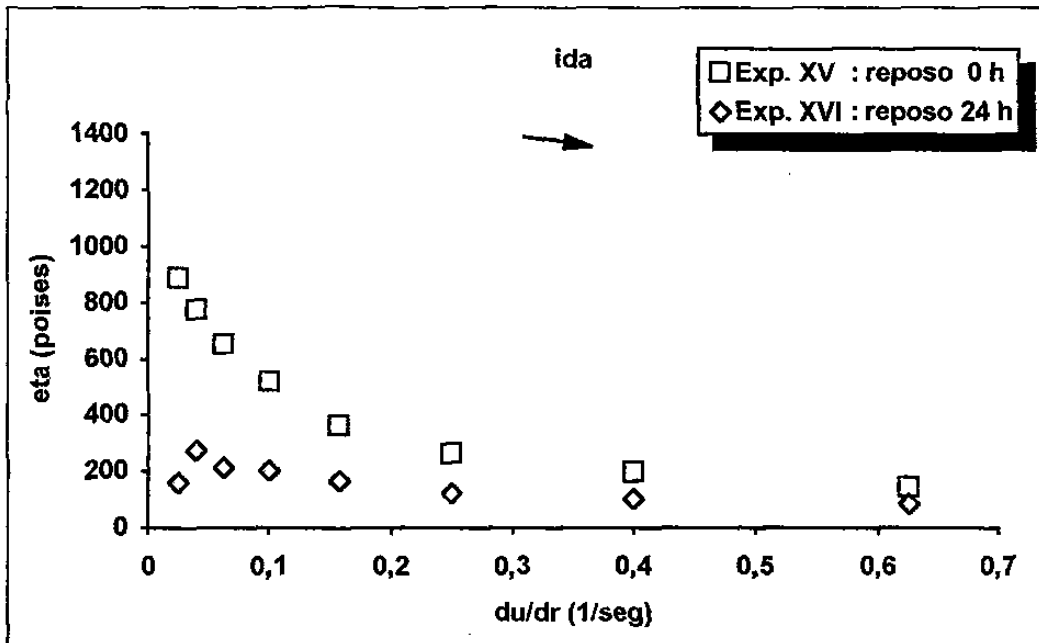
Gráfica 3.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



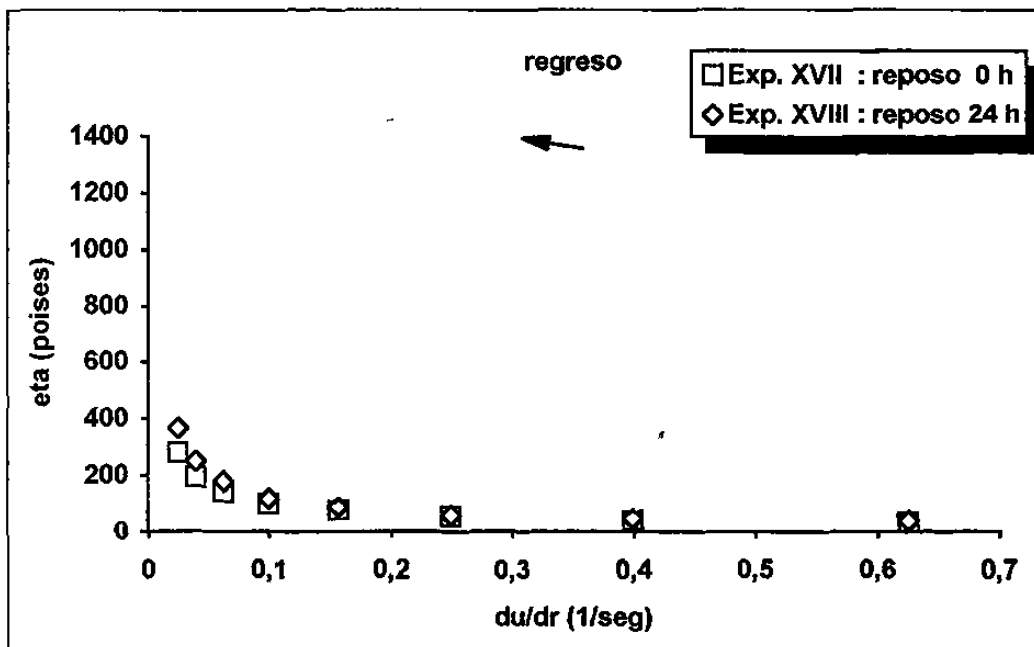
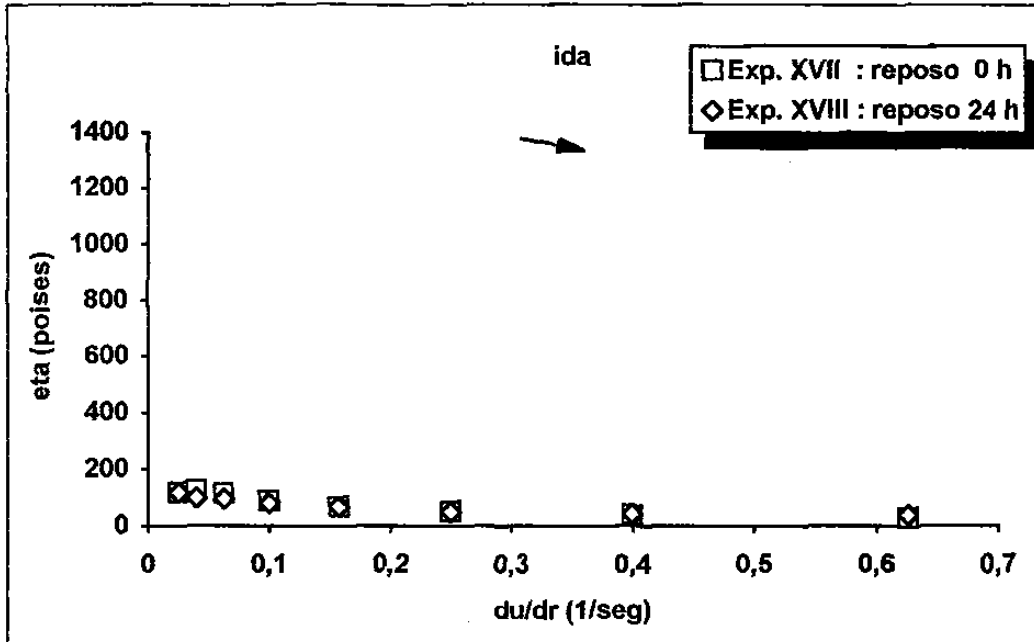
Gráfica 3.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



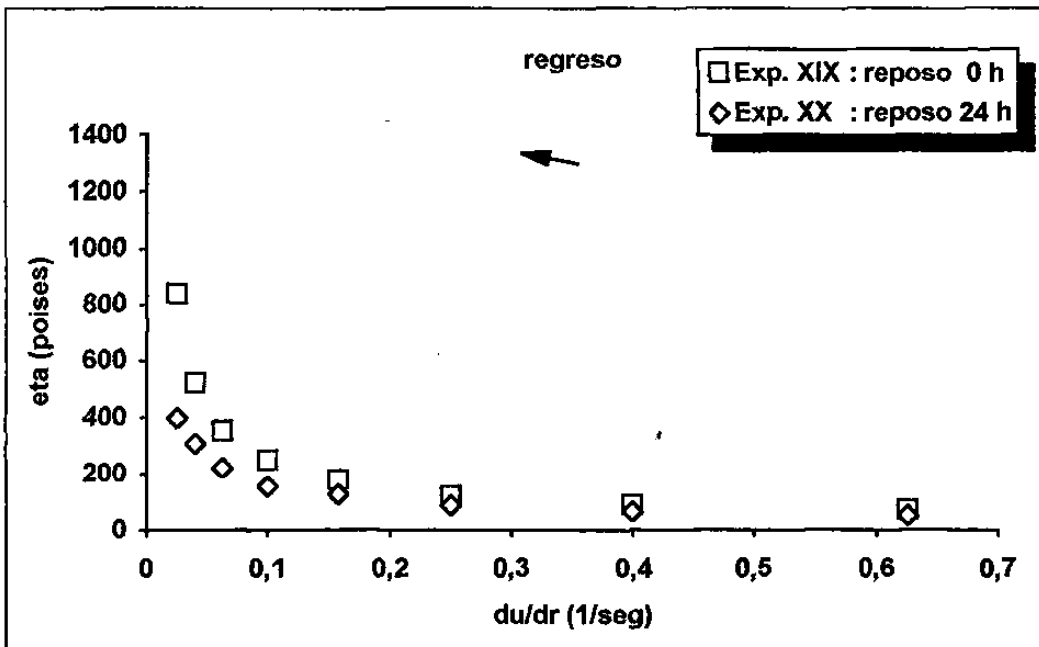
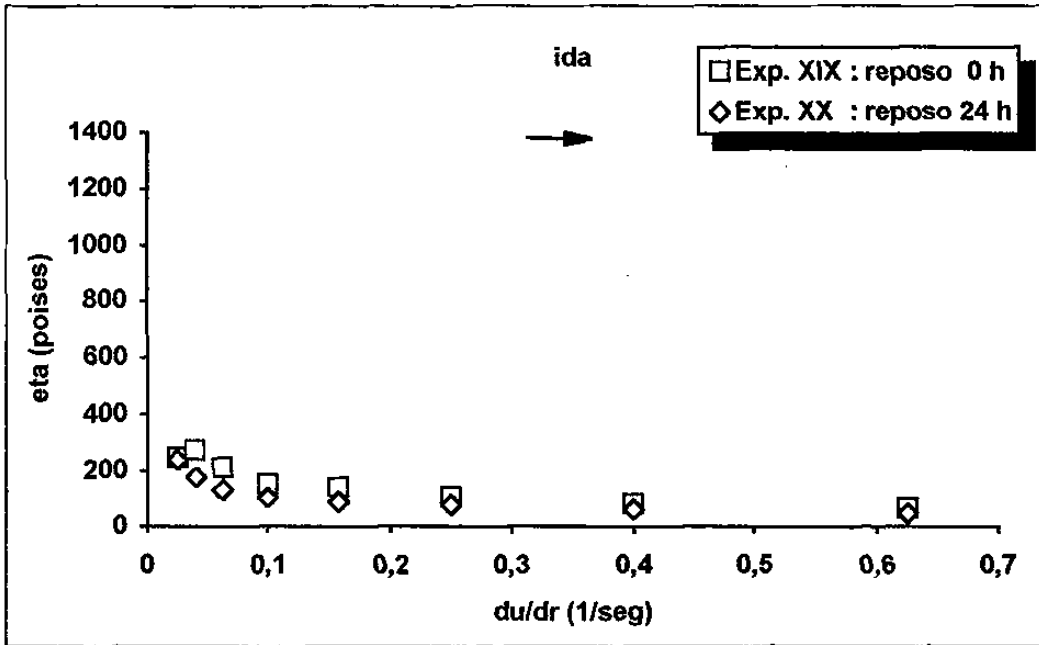
Gráfica 3.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



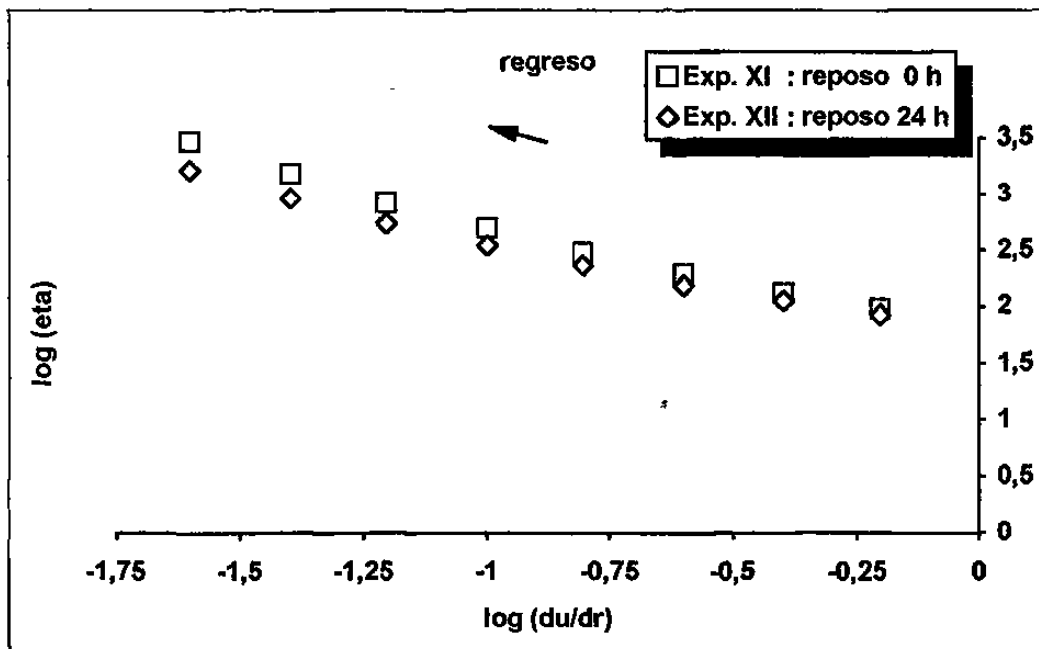
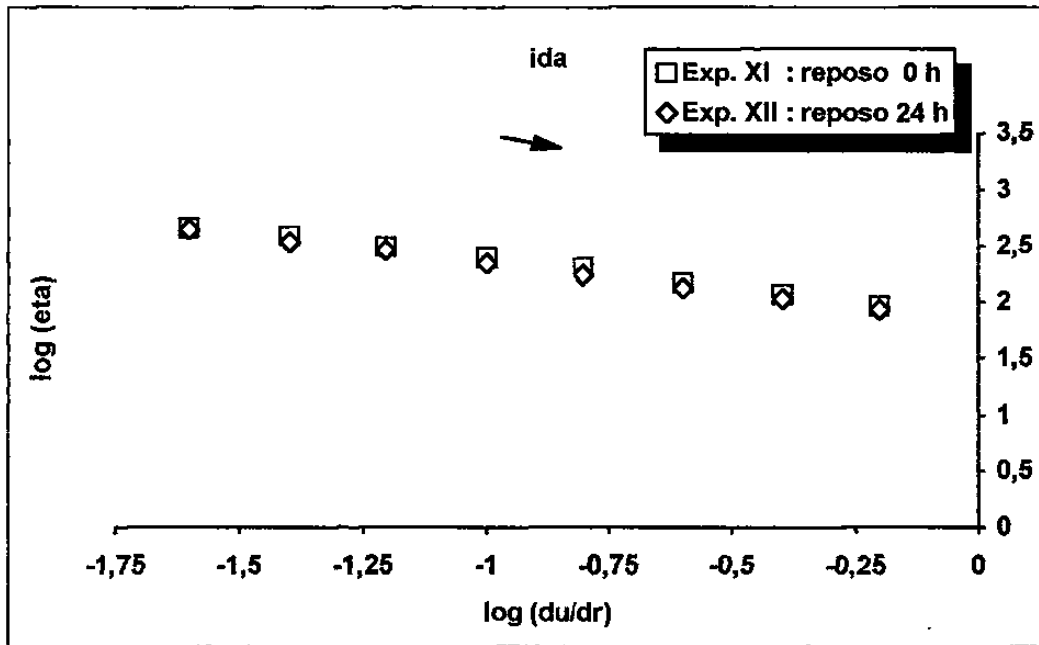
Gráfica 3.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



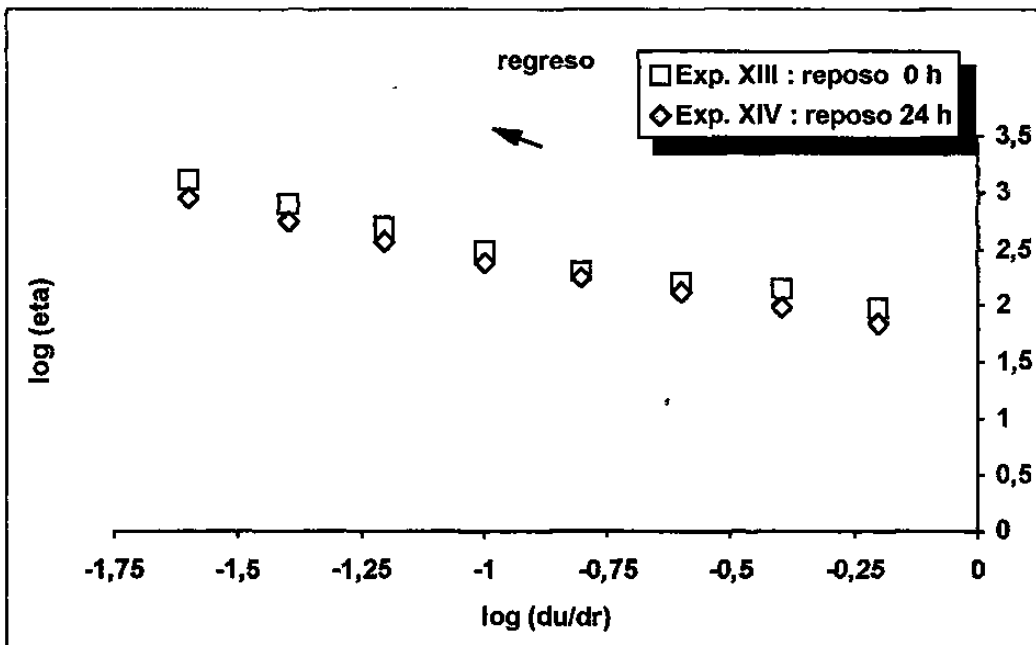
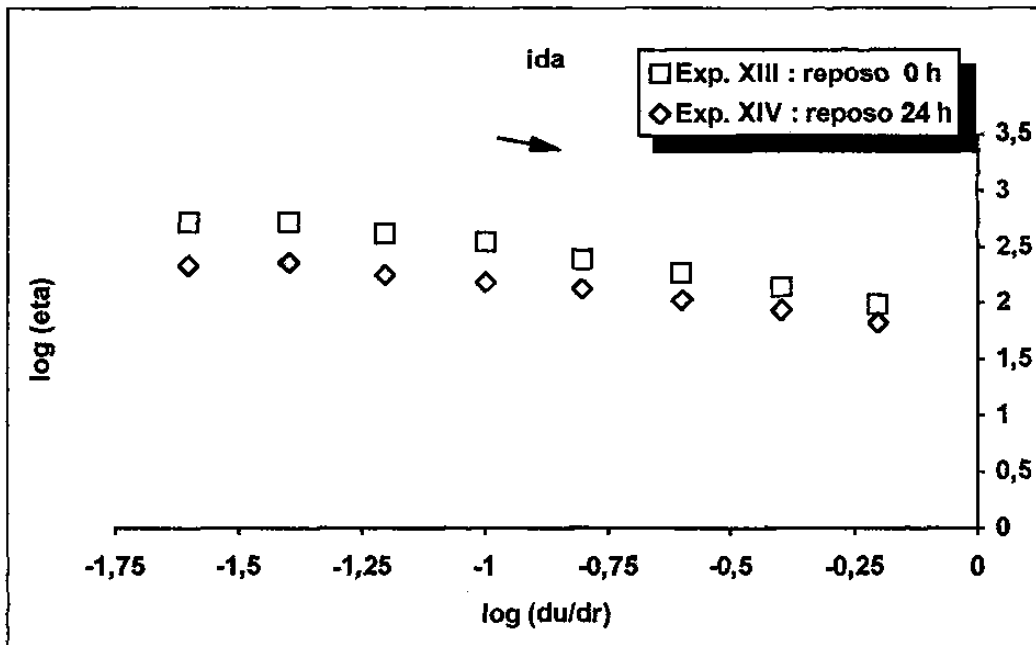
Gráfica 3.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



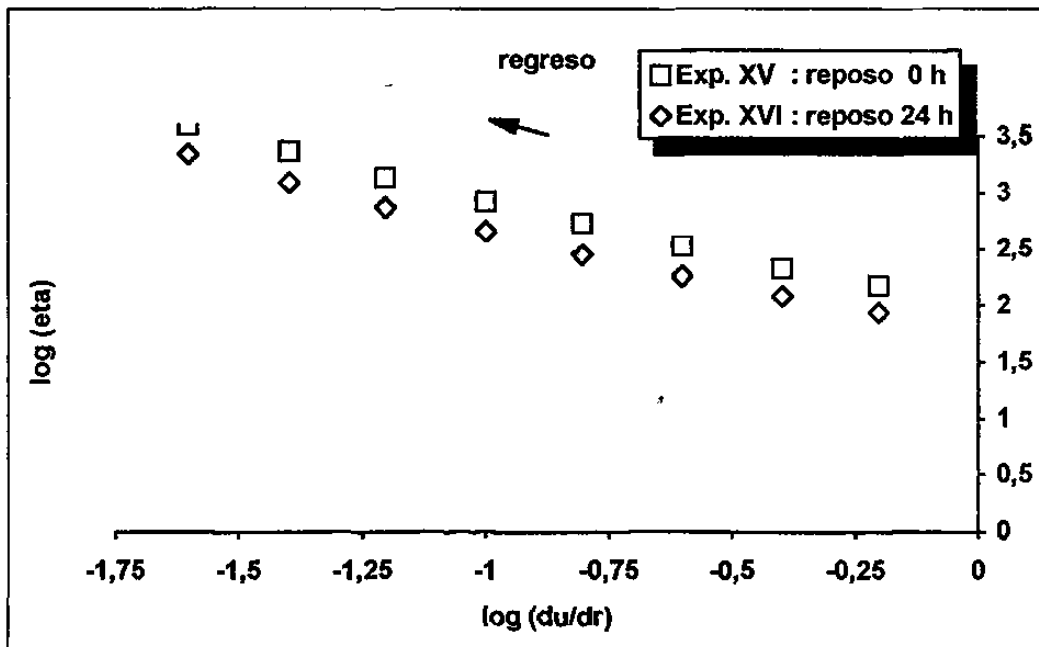
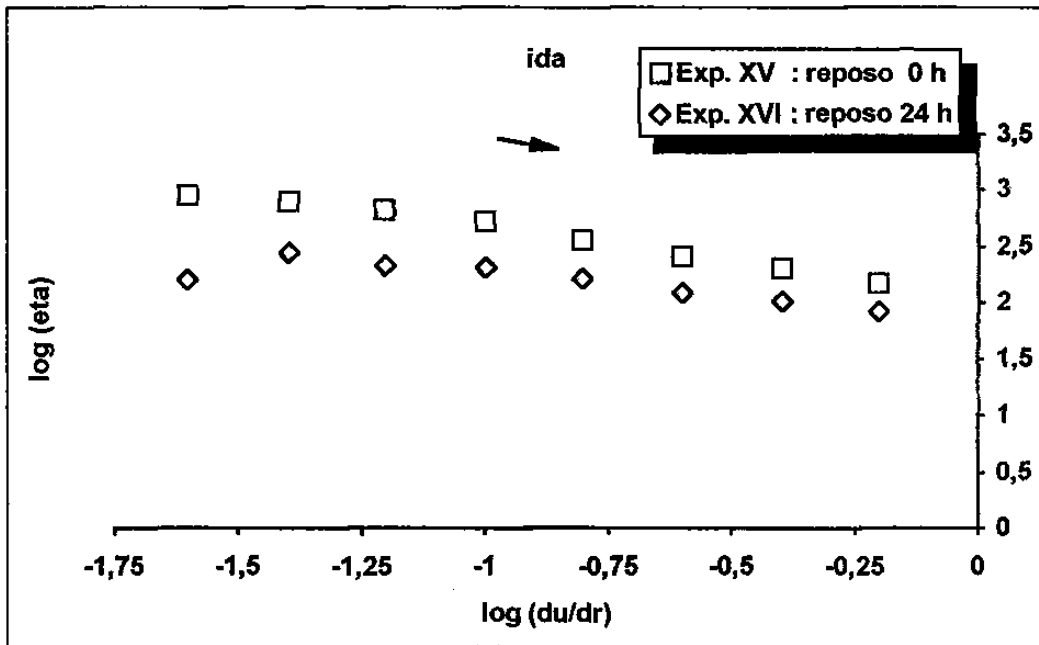
Gráfica 3.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



Gráfica 3.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

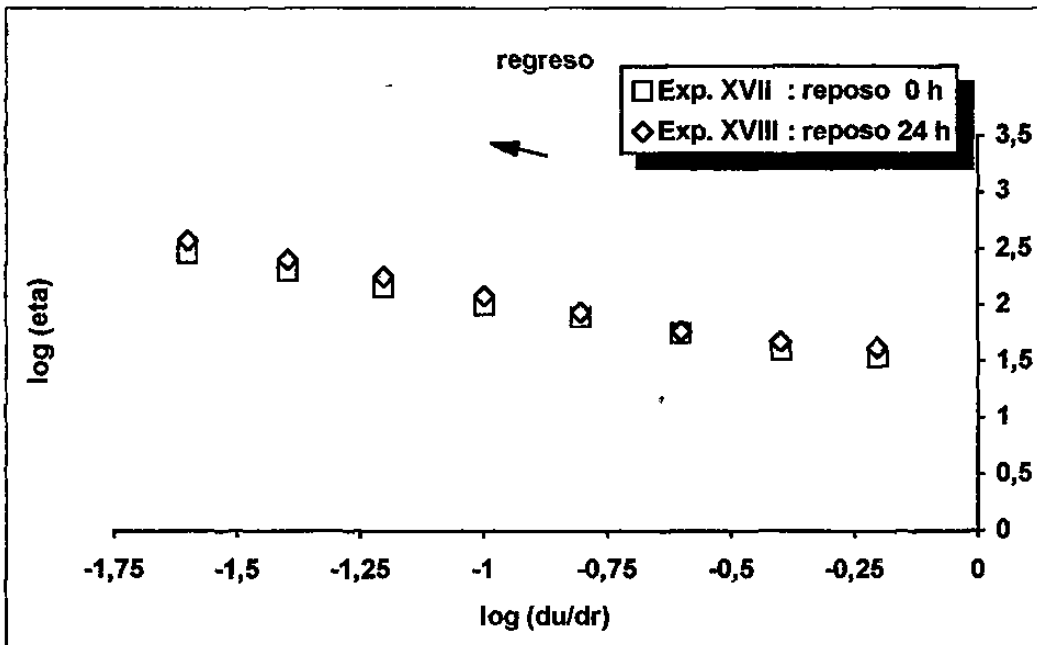
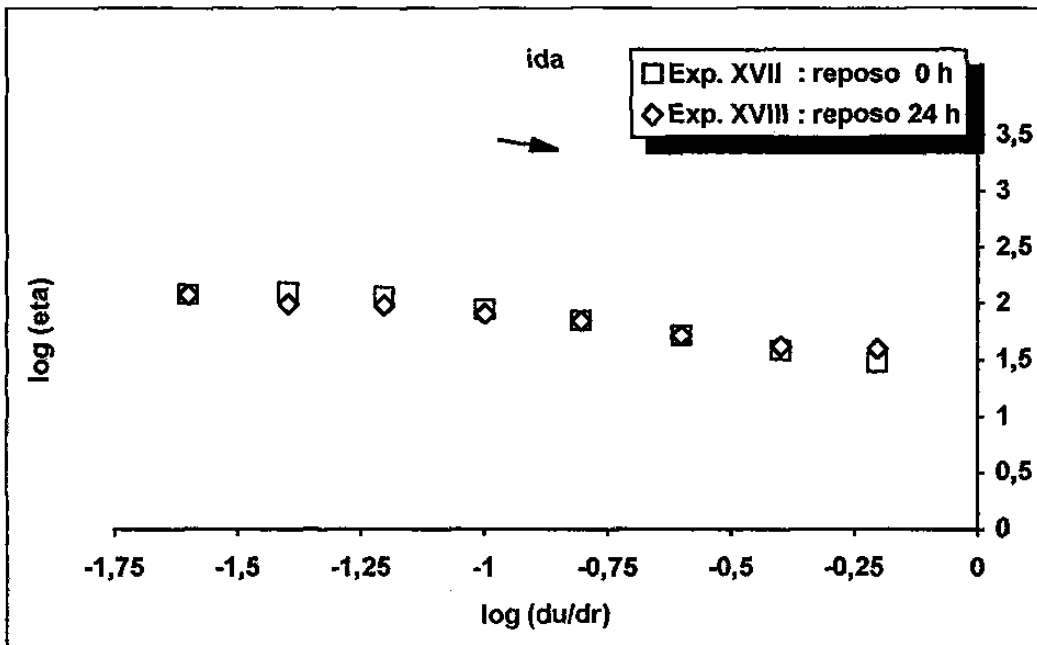
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):





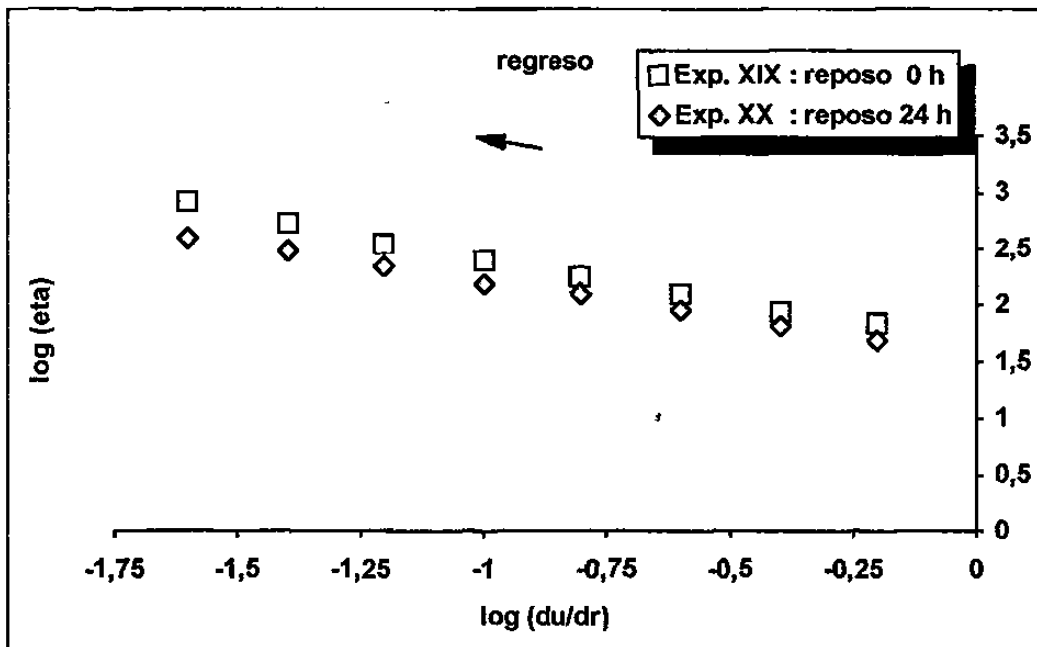
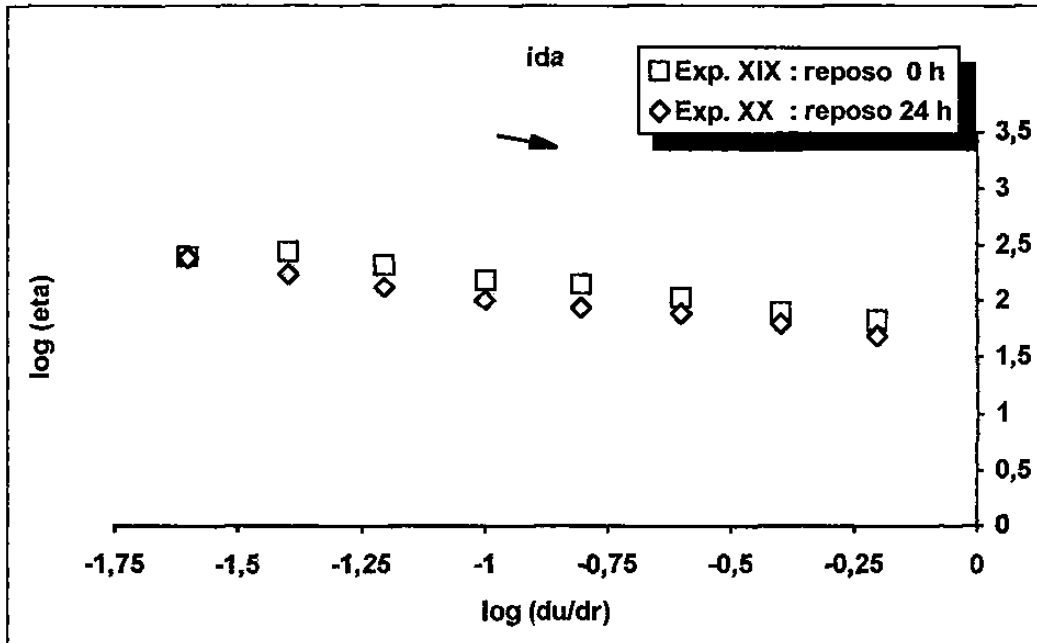
Gráfica 3.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



Gráfica 3.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



APÉNDICE E.4: TABLA 4 - DESFLOCULANTE (TPF) = 0.80 % -

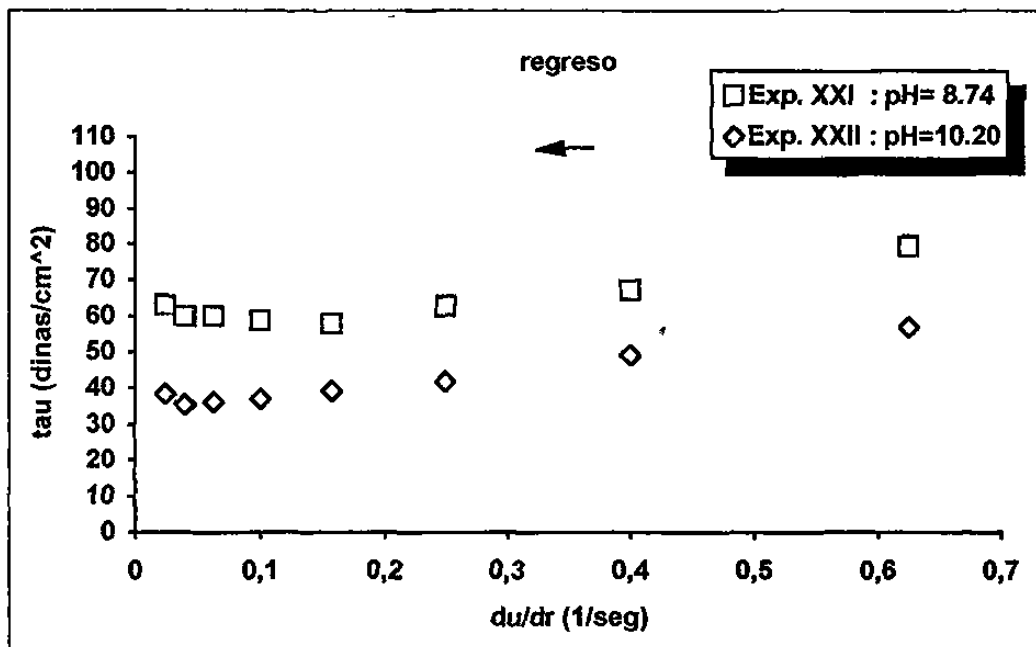
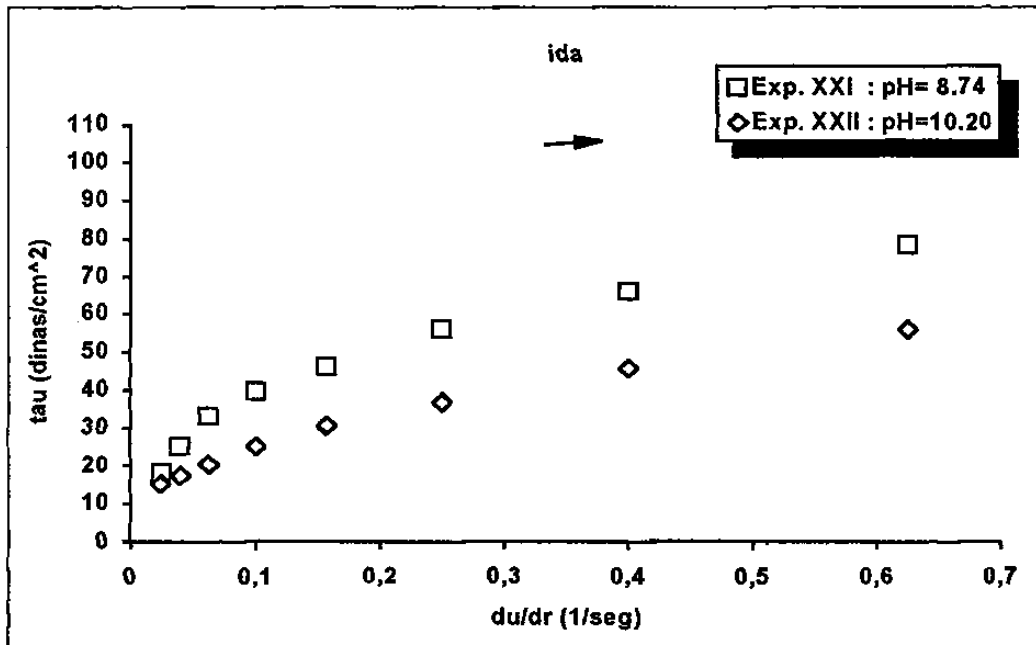
Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla  
con el 0.80 % de desfloculante TPF:

EXPERIMENTO :	XXI		XXII		XXIII		XXIV		XXV		
pH :	8.74		10.20		9.86		10.34		9.96		
reposo (hrs.) :	0		0		24		24		48		
temp. (°C) :	24		24		24		24		24		
torque :	5		5		5		5		5		
z :	20		20		20		20		20		
f_par :	.02		.02		.02		.02		.02		
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	18.2	728.0	15.3	612.0	16.8	672.0	9.1	364.0	6.1	244.0
	.0400	25.4	635.0	17.5	437.5	23.2	580.0	11.4	285.0	7.5	187.5
	.0625	33.0	528.0	20.4	326.4	29.9	478.4	14.8	236.8	9.2	147.2
	.1000	39.8	398.0	25.2	252.0	37.5	375.0	19.0	190.0	11.3	113.0
	.1575	46.0	292.1	30.6	194.3	43.8	278.1	23.9	151.7	14.3	90.8
	.2500	55.9	223.6	36.9	147.6	53.5	214.0	30.2	120.8	17.8	71.2
	.4000	66.0	165.0	45.6	114.0	62.0	155.0	36.0	90.0	21.8	54.5
	.6250	78.0	124.8	55.9	89.4	74.4	119.0	45.1	72.2	27.5	44.0
	.6250	79.7	127.5	57.0	91.2	75.0	120.0	47.3	75.7	28.1	45.0
	.4000	67.4	168.5	49.3	123.3	66.2	165.5	41.1	102.8	23.2	58.0
	.2500	63.1	252.4	42.4	169.6	59.8	239.2	36.5	146.0	19.1	76.4
	.1575	58.2	369.5	39.7	252.1	56.7	360.0	34.2	217.1	17.4	110.5
	.1000	58.8	588.0	37.1	371.0	57.0	570.0	30.5	305.0	15.2	152.0
	.0625	60.2	963.0	36.4	582.4	58.8	940.8	27.9	446.4	13.5	216.0
	.0400	60.1	1502.5	35.8	895.0	58.3	1457.5	27.1	677.5	11.9	297.5
	.0250	63.2	2528.0	38.3	1532.0	61.7	2468.0	26.3	1052.0	11.3	452.0

Influencia de la variación del pH → reposo 0 hrs.

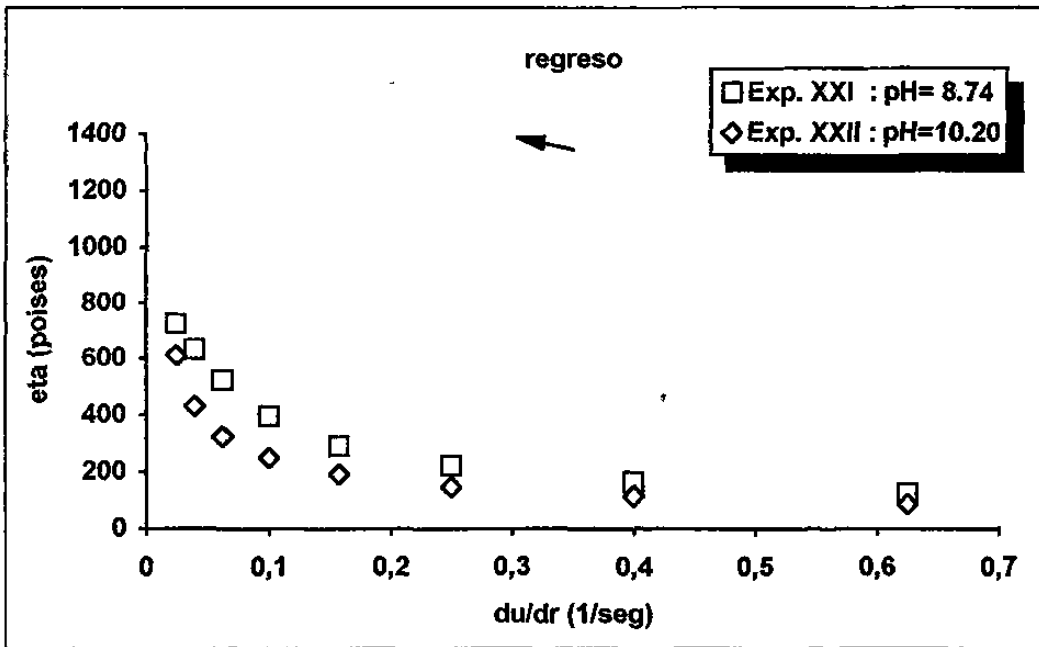
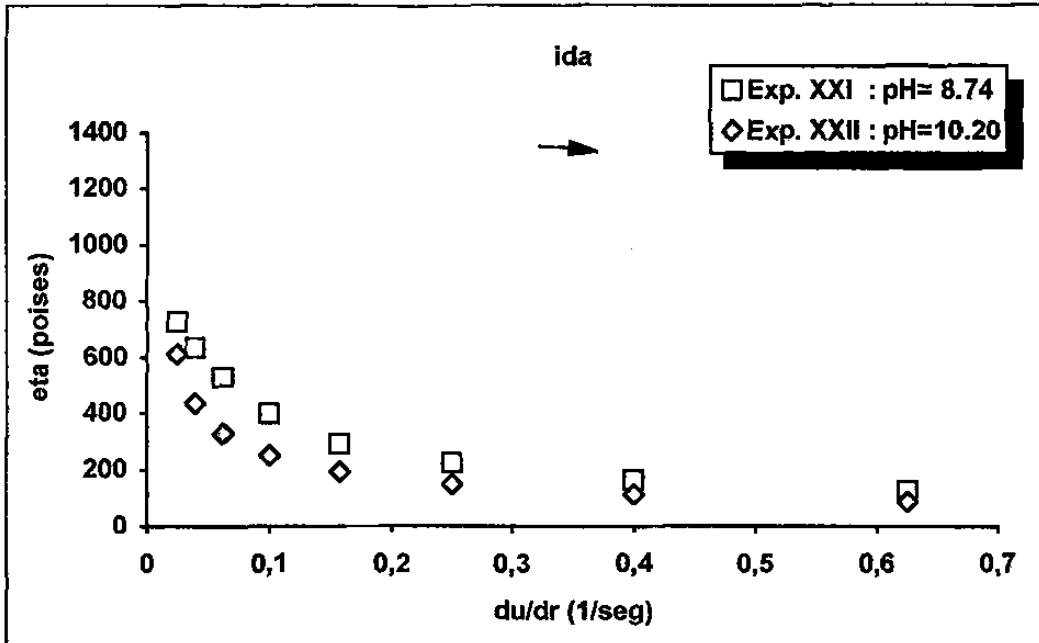
Gráfica 4.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 0 horas:



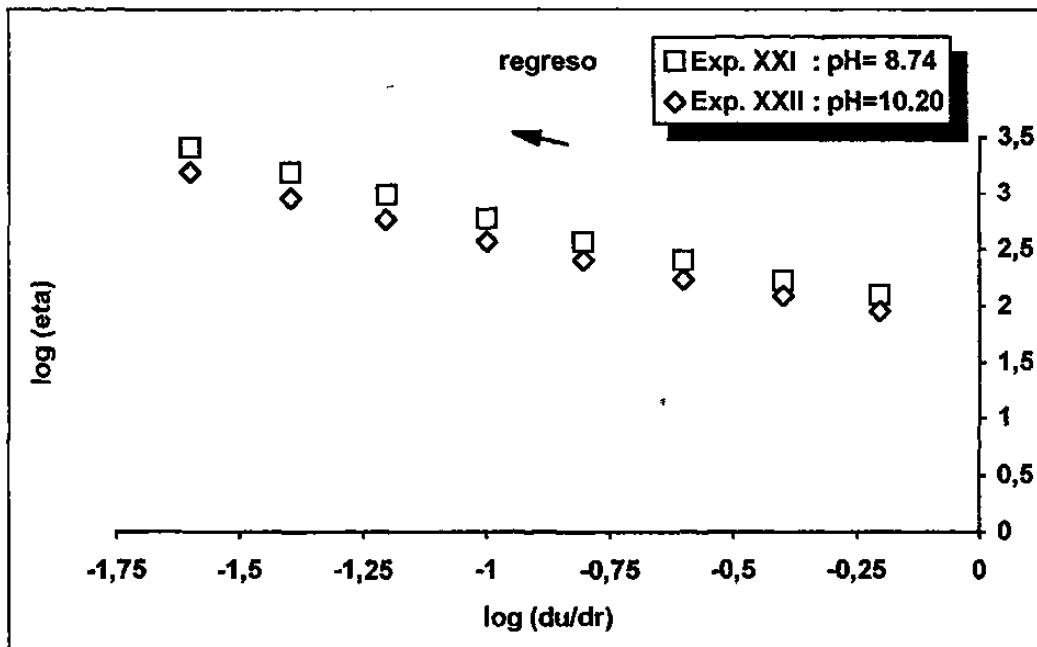
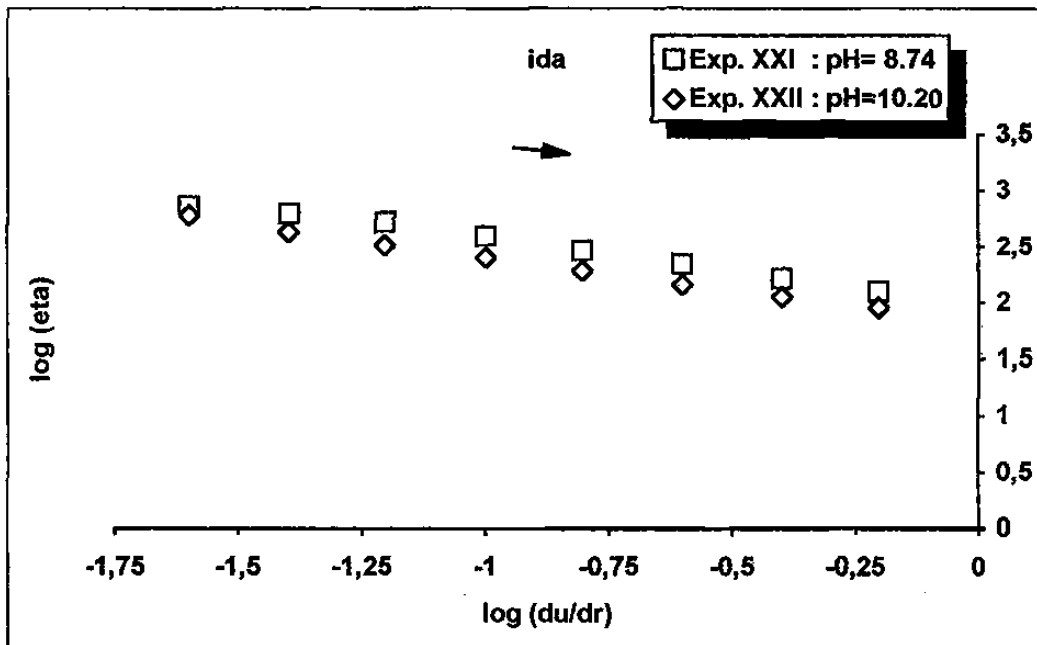
Gráfica 4.2 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas:



Gráfica 4.3 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

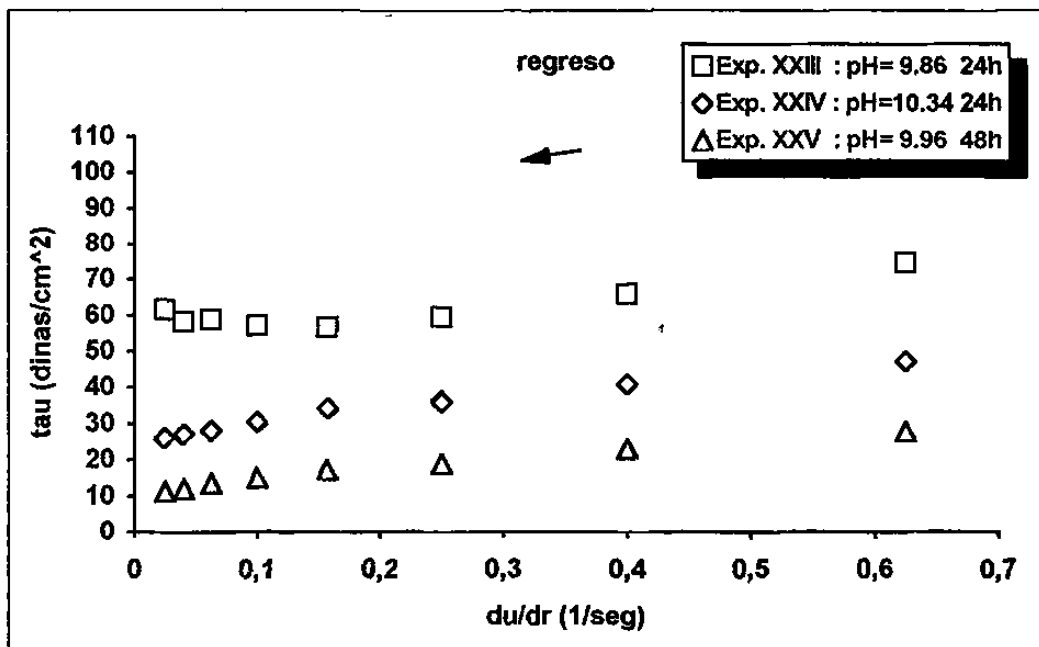
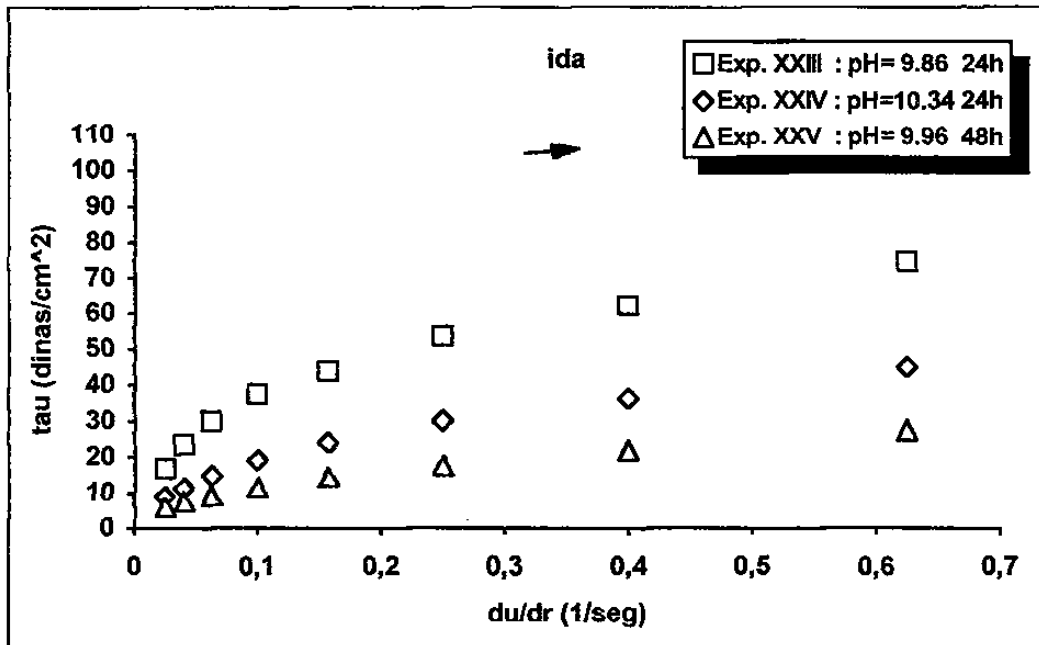
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 0 horas (usando escalas logarítmicas):



Influencia de la variación del pH → reposo 24 y 48 hrs.

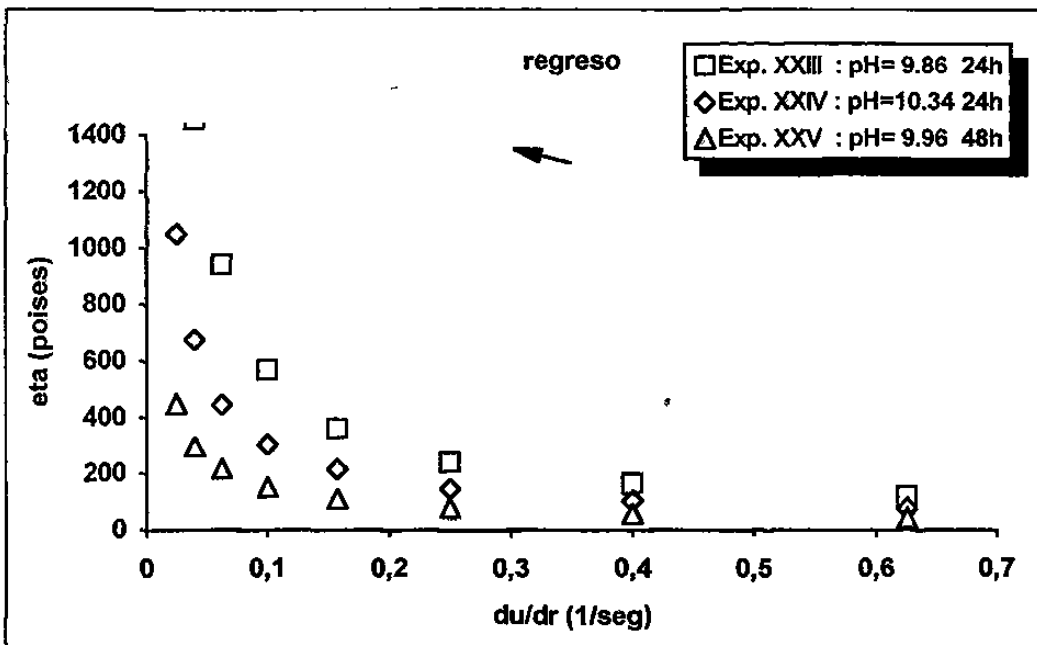
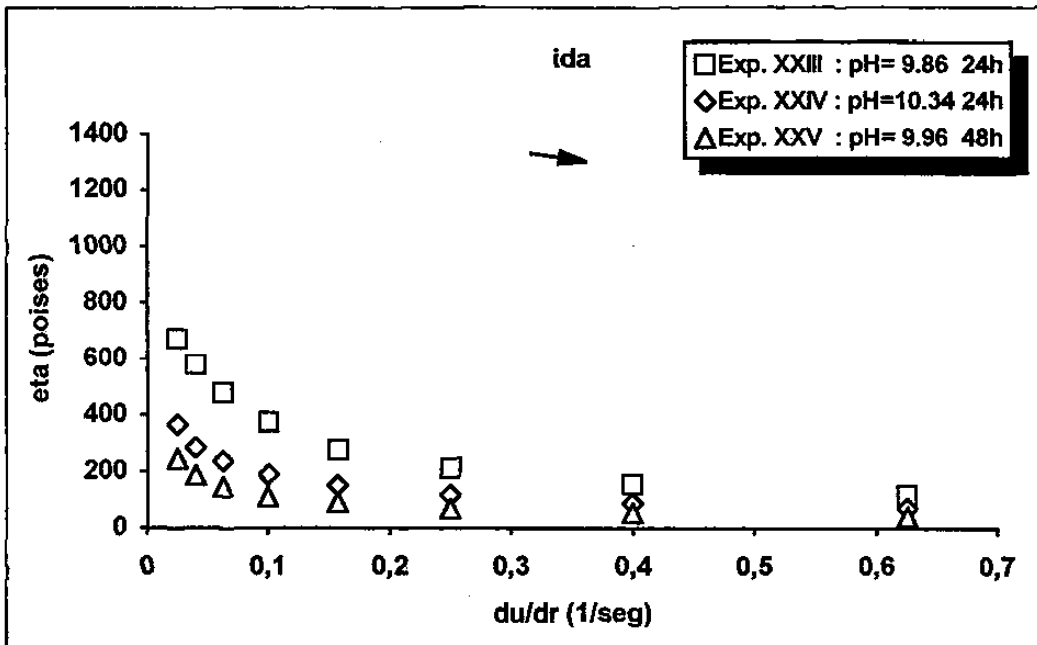
Gráfica 4.4 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr) con un tiempo de reposo de 24 y 48 horas:



Gráfica 4.5 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

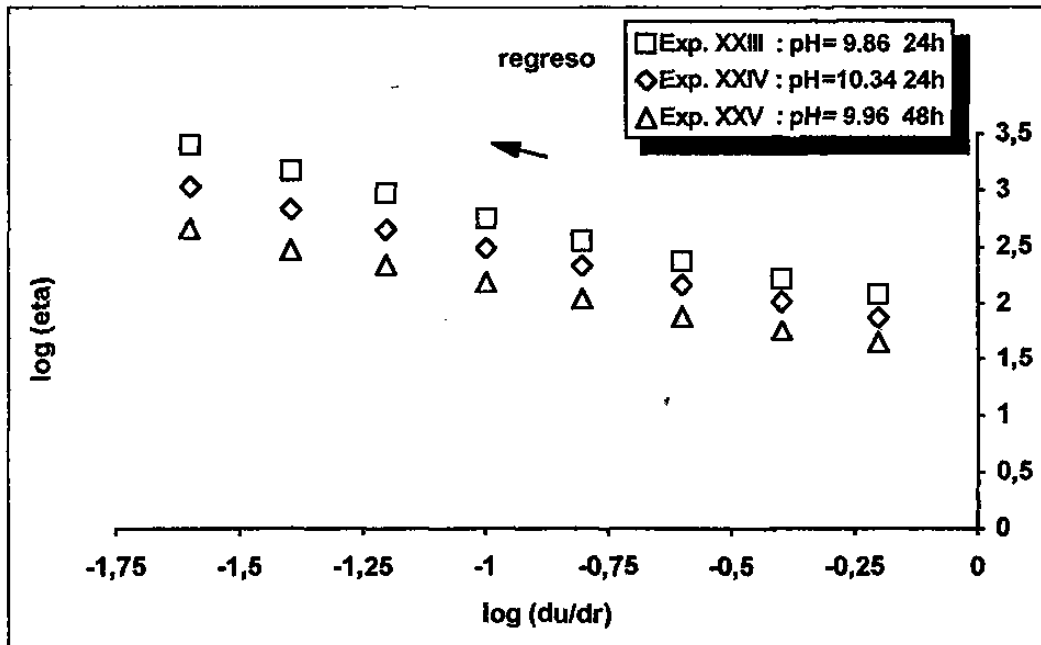
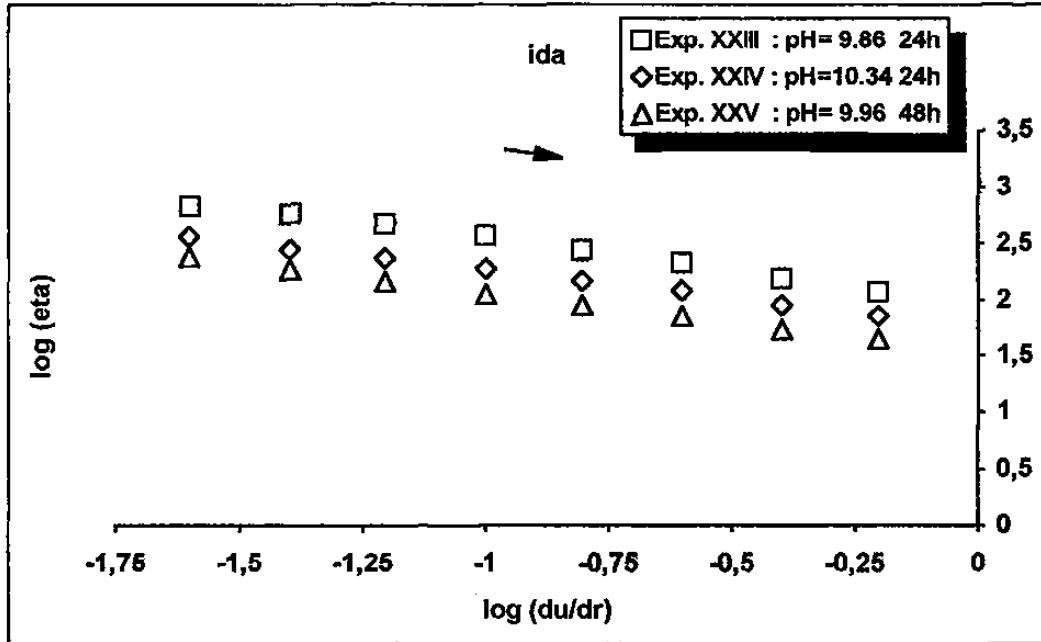
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 y 48 horas:





Gráfica 4.6 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

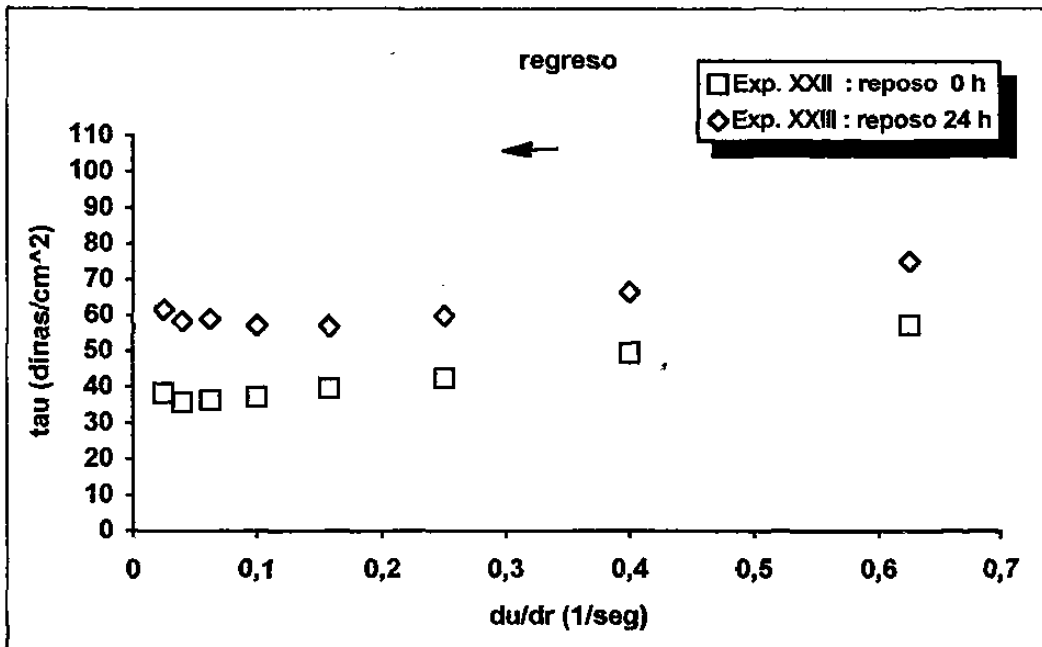
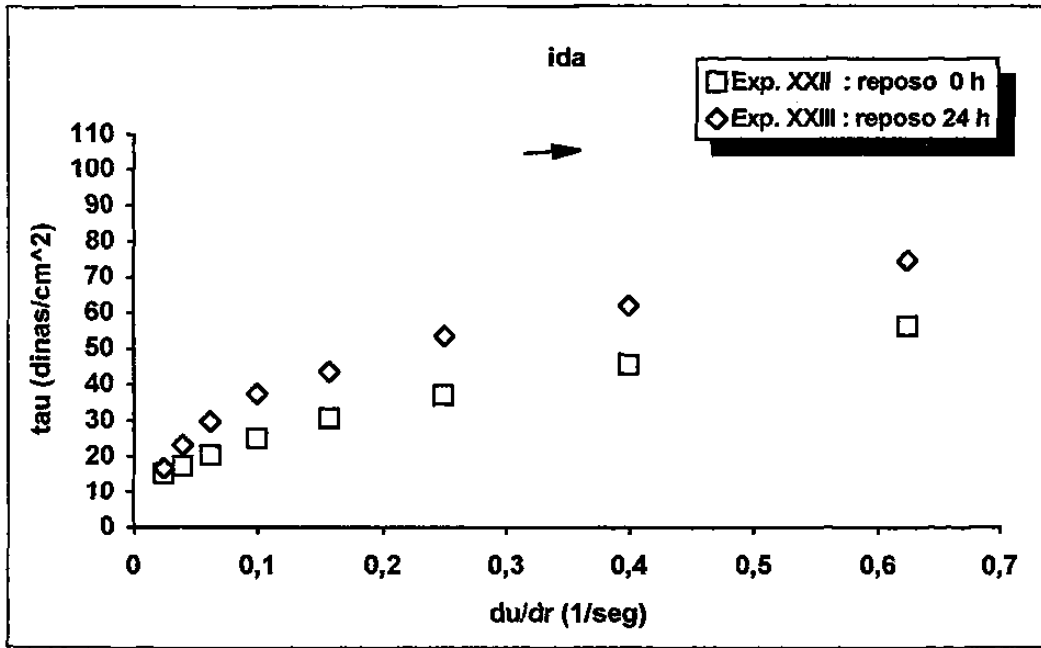
Gráficas que demuestran la influencia de la variación del pH sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) con un tiempo de reposo de 24 y 48 horas (usando escalas logarítmicas):



### Influencia del Tiempo de Reposo

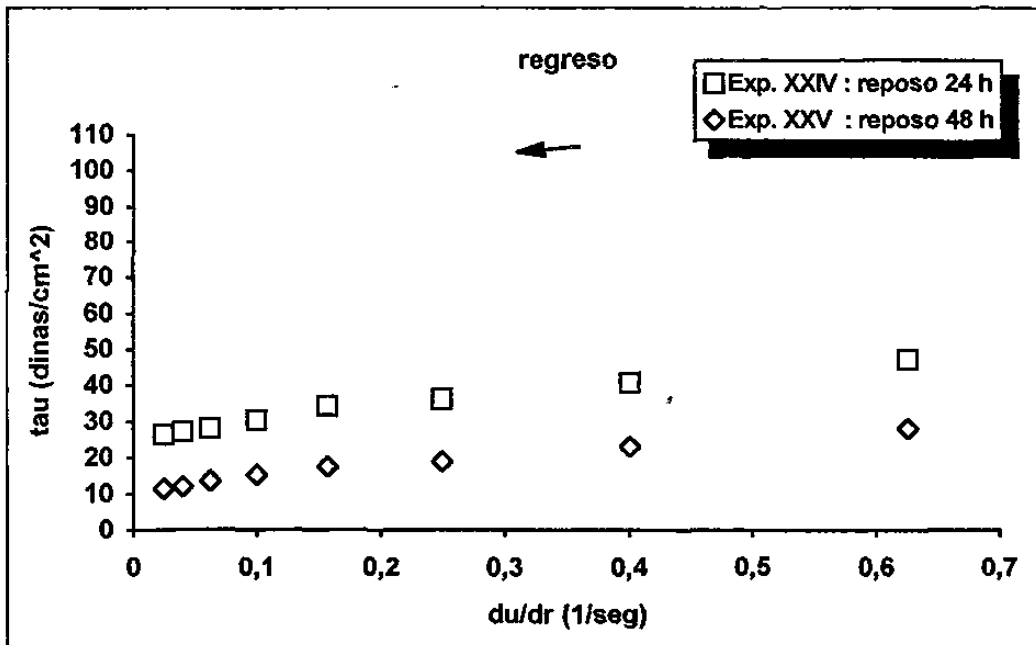
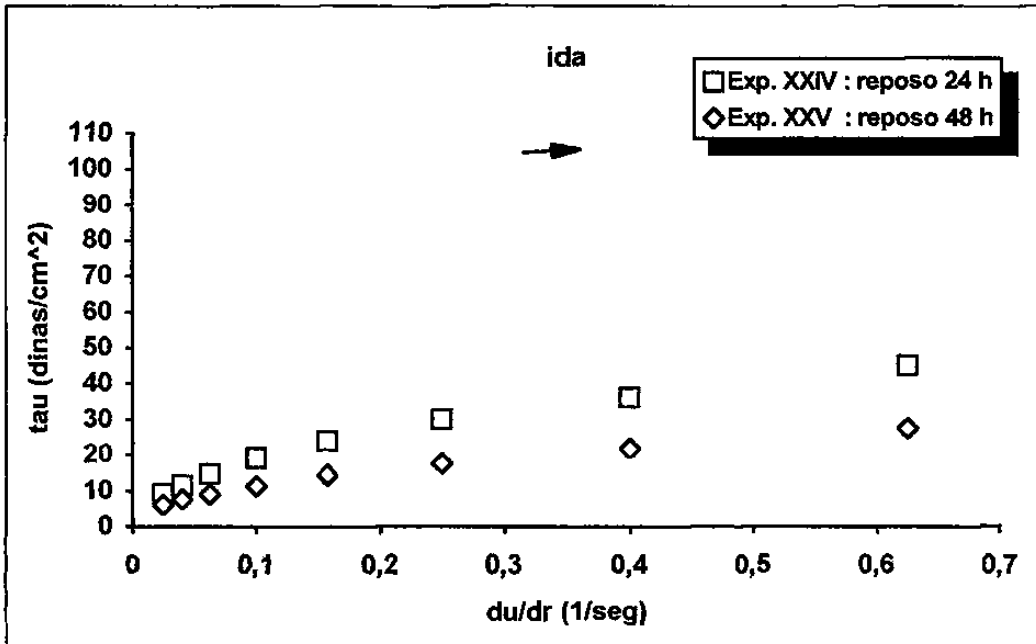
Gráfica 4.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



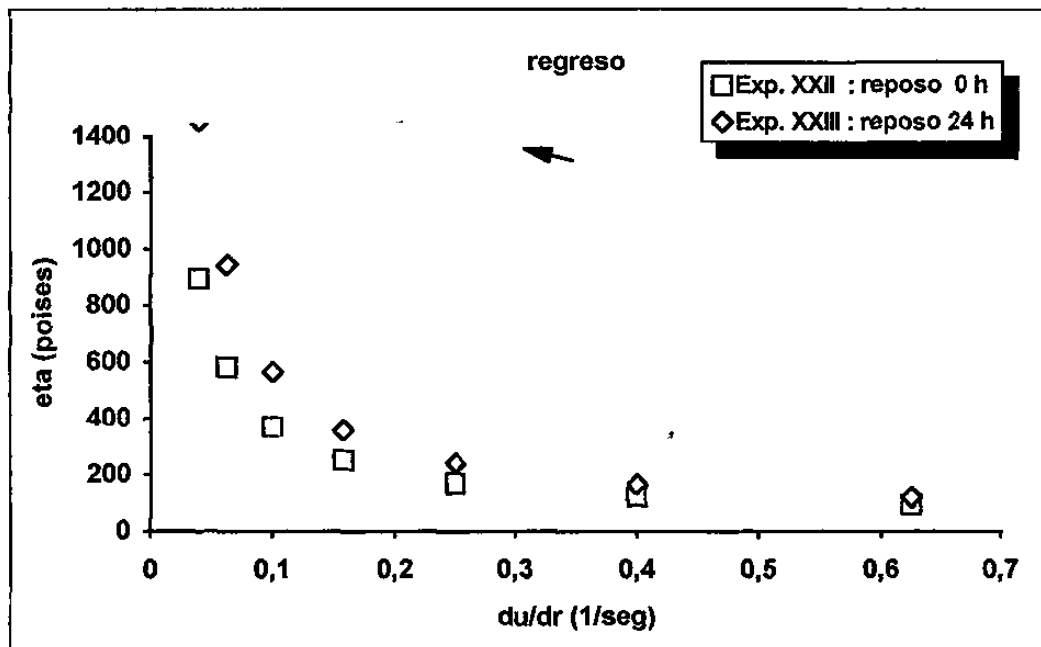
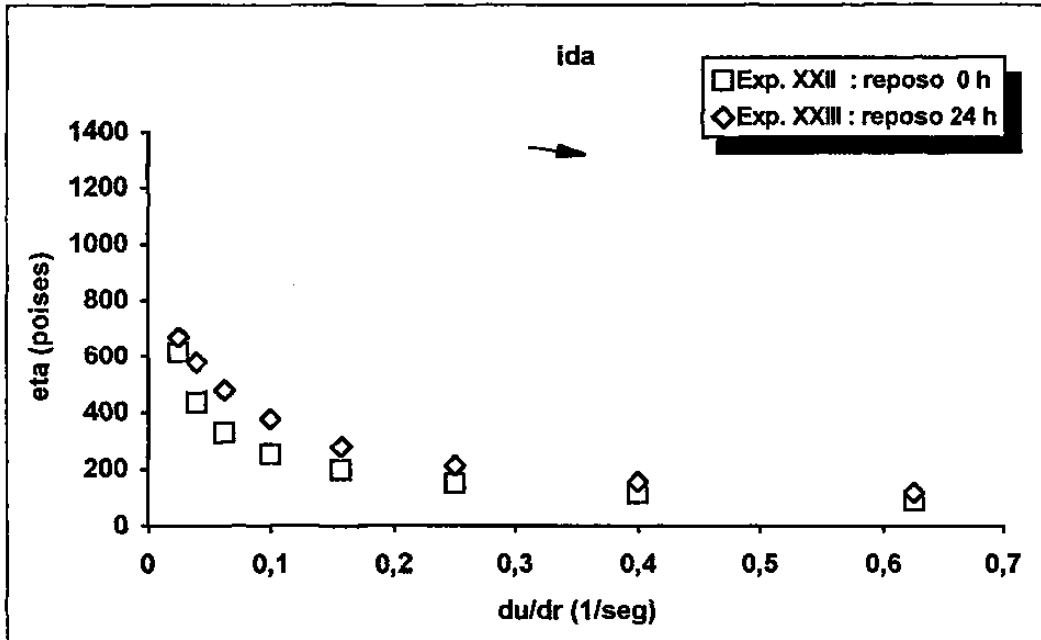
Gráfica 4.7 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



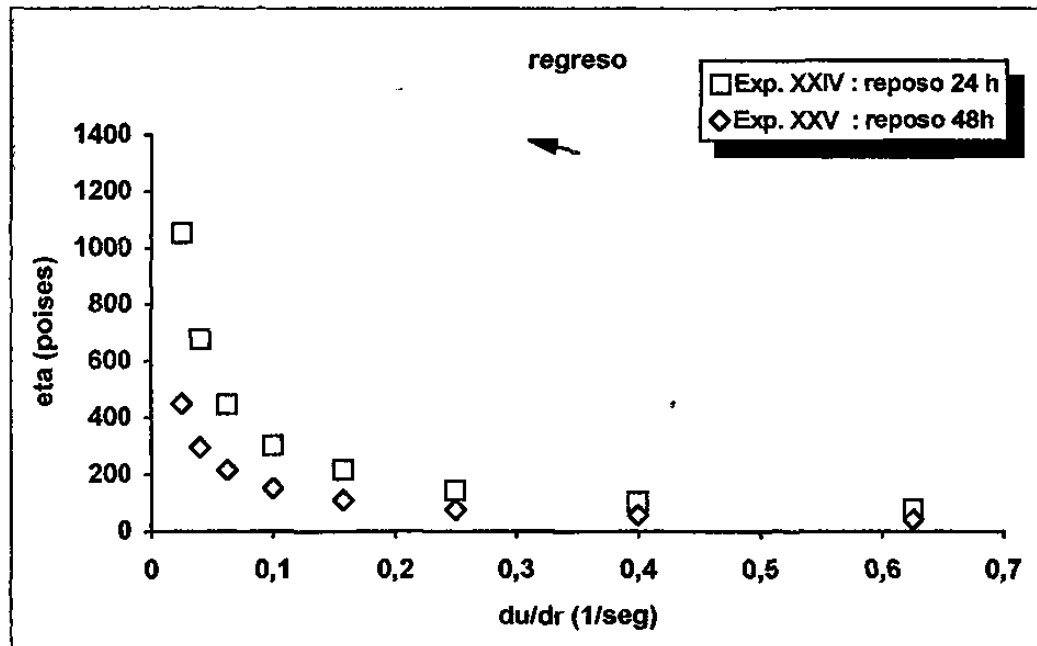
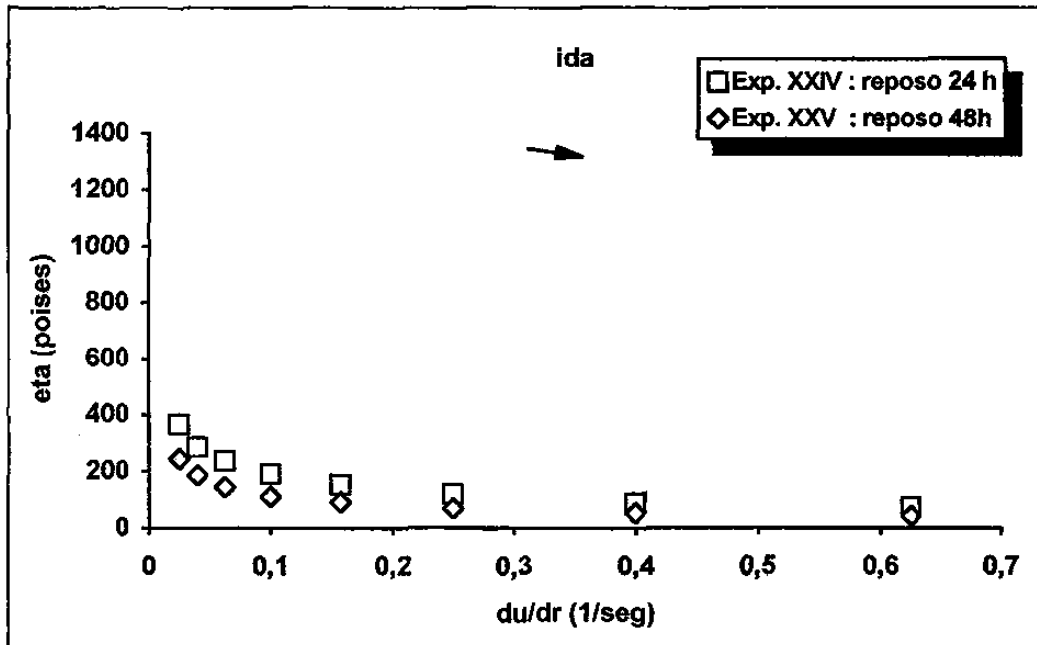
Gráfica 4.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



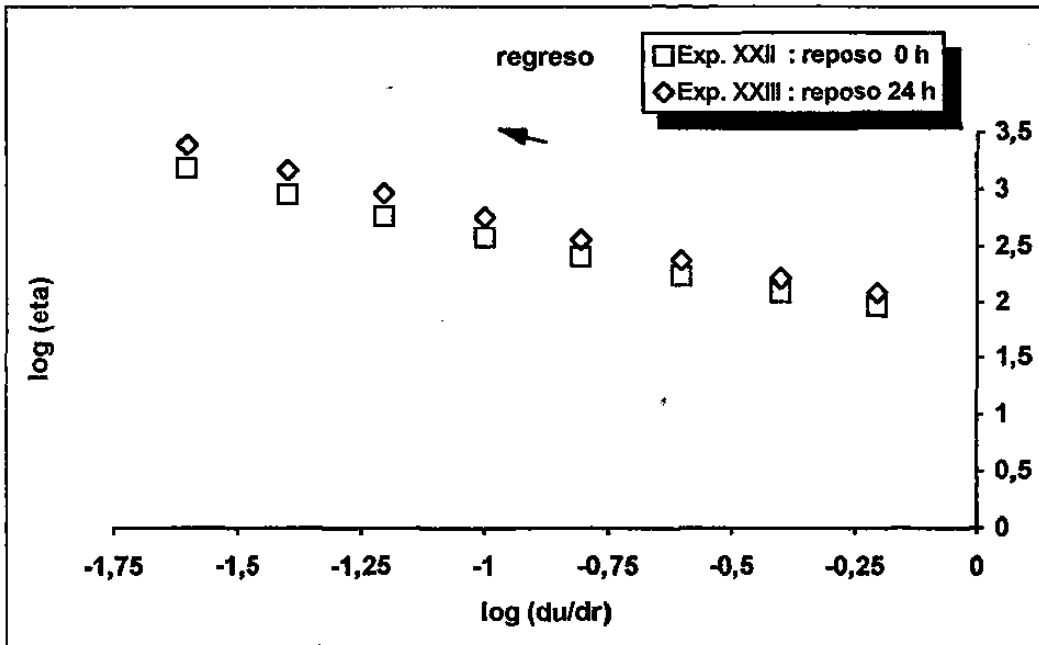
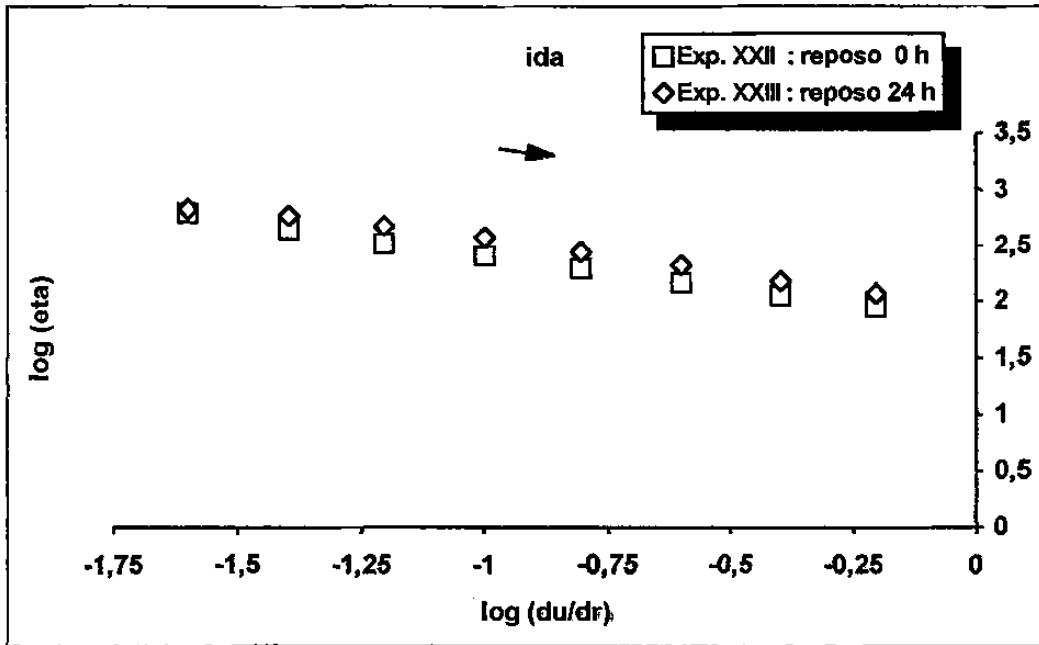
Gráfica 4.8 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ ). = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



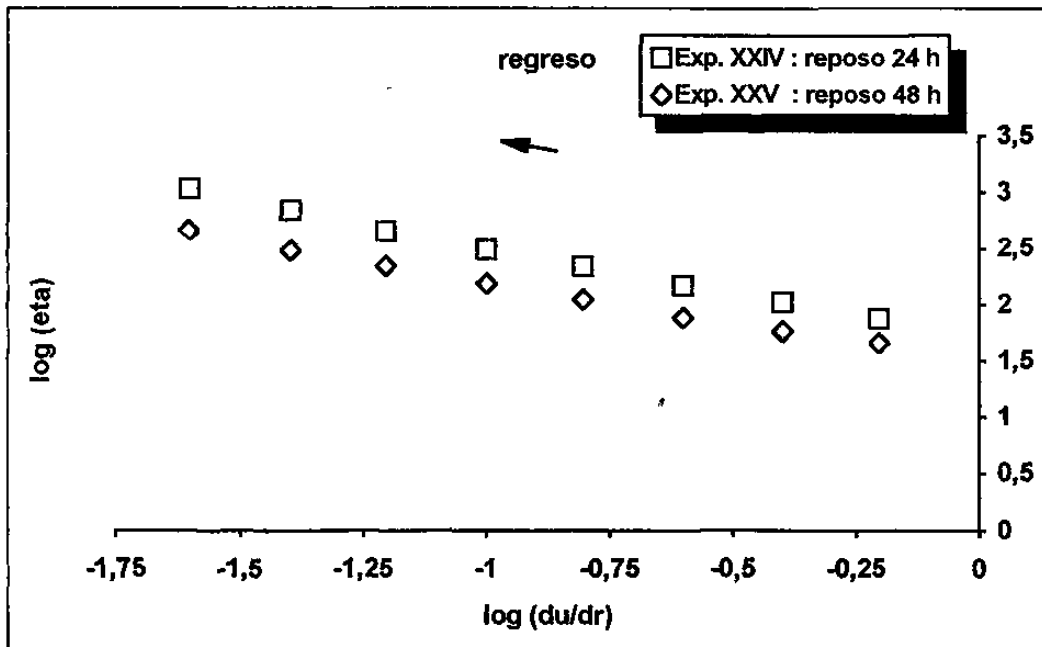
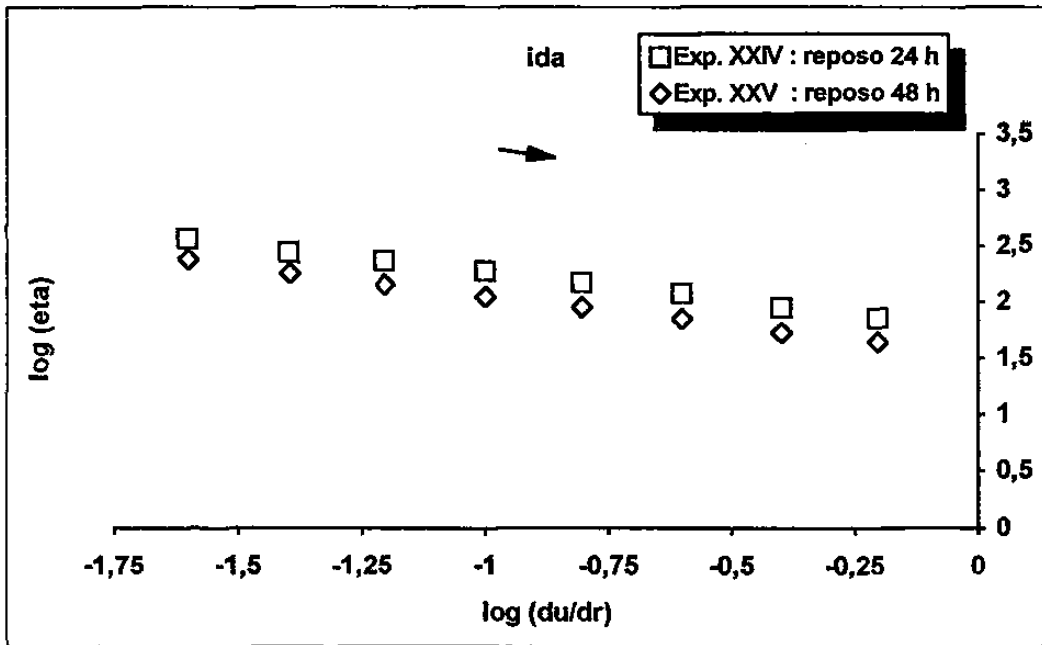
Gráfica 4.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



Gráfica 4.9 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$ . = continuación =

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del tiempo de reposo sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



**APÉNDICE E.5: TABLA 5 - INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE  
DESFLUCULANTE (TPF) -**

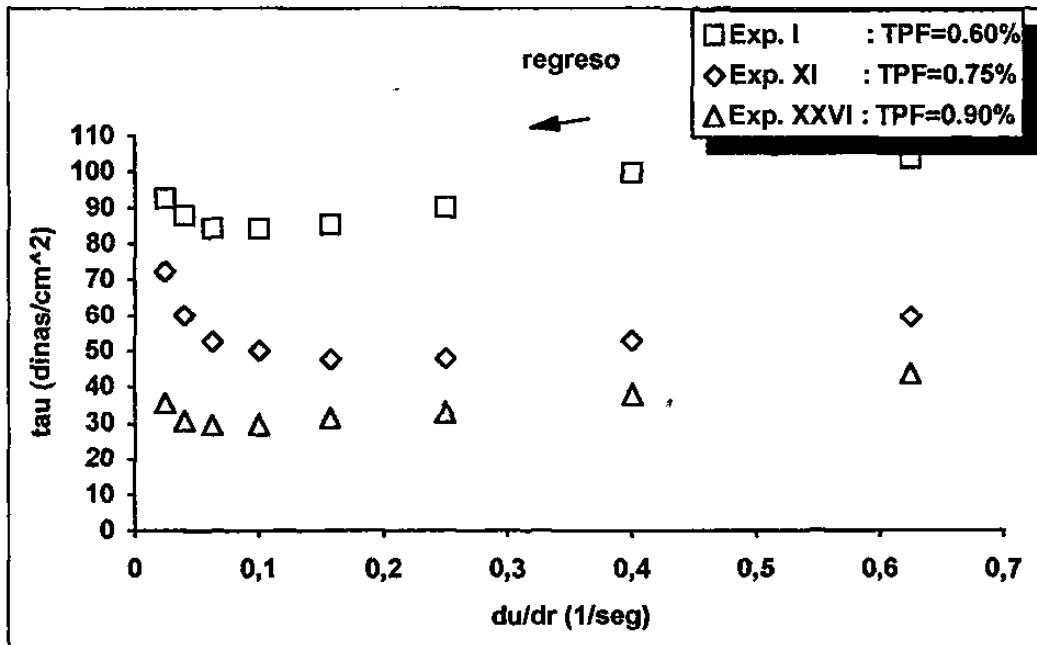
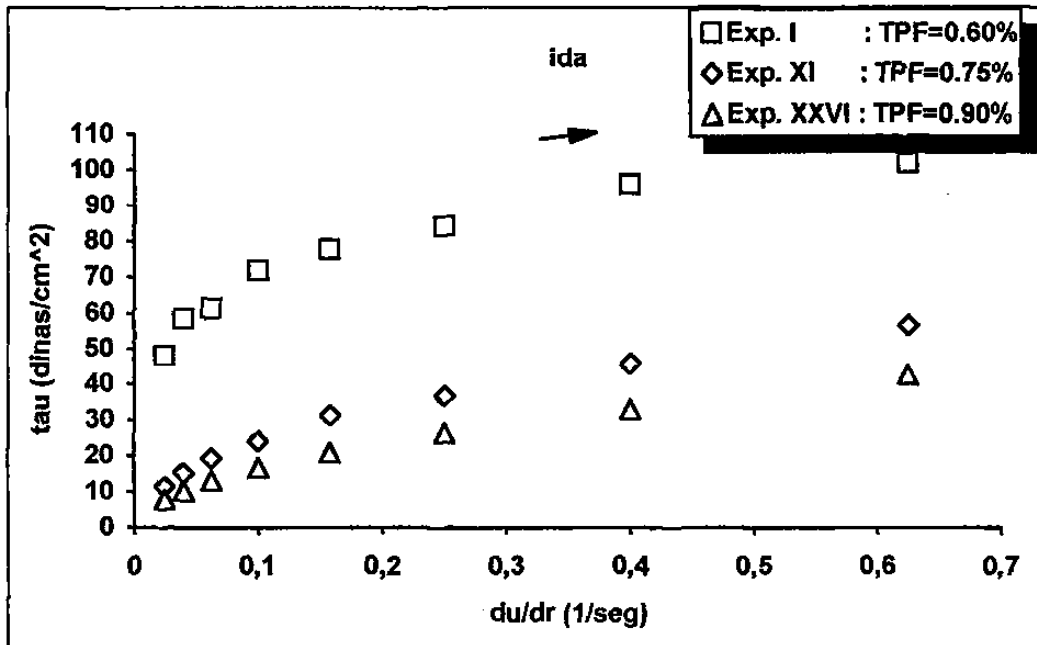
Comportamiento de las barbotinas talco/arcilla

EXPERIMENTO :	I : TPF = 0.60 %		XI : TPF = 0.75 %		XXVI : TPF = 0.90 %		
pH :		8.58		8.74		8.75	
reposo (hrs.) :		0		0		0	
temp. (°C) :		20		20		20	
torque :		10		10		10	
z :		10		10		10	
f_par :		.04		.04		.04	
	du/dr	tau	eta	tau	eta	tau	eta
	.0250	48.0	1920.0	11.4	456.0	7.8	312.0
	.0400	58.2	1455.0	15.4	384.0	10.2	255.0
	.0625	61.2	979.0	19.4	311.0	13.2	211.2
	.1000	72.0	720.0	24.2	242.4	16.8	168.0
	.1575	78.0	495.2	31.2	198.1	21.0	133.3
	.2500	84.0	336.0	36.6	146.4	26.4	105.6
	.4000	96.0	240.0	45.8	114.6	33.2	83.0
	.6250	102.0	163.2	56.6	90.6	42.6	68.2
	.6250	103.8	166.1	59.4	95.0	43.8	70.1
	.4000	99.6	249.0	52.7	131.7	37.8	94.5
	.2500	90.0	360.0	48.0	192.0	33.2	132.8
	.1575	85.2	541.0	47.5	301.7	31.2	198.1
	.1000	84.0	840.0	49.9	499.2	29.5	295.0
	.0625	84.0	1344.0	52.8	844.8	29.4	470.4
	.0400	87.6	2190.0	60.0	1500.0	30.6	765.0
	.0250	92.4	3696.0	72.4	2894.4	35.7	1428.0



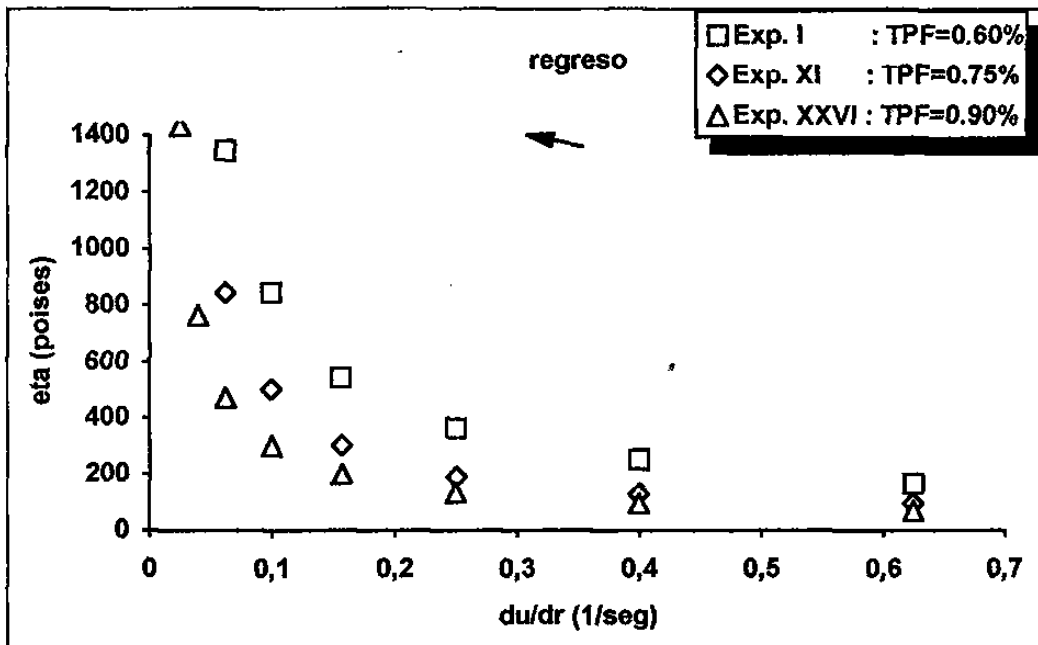
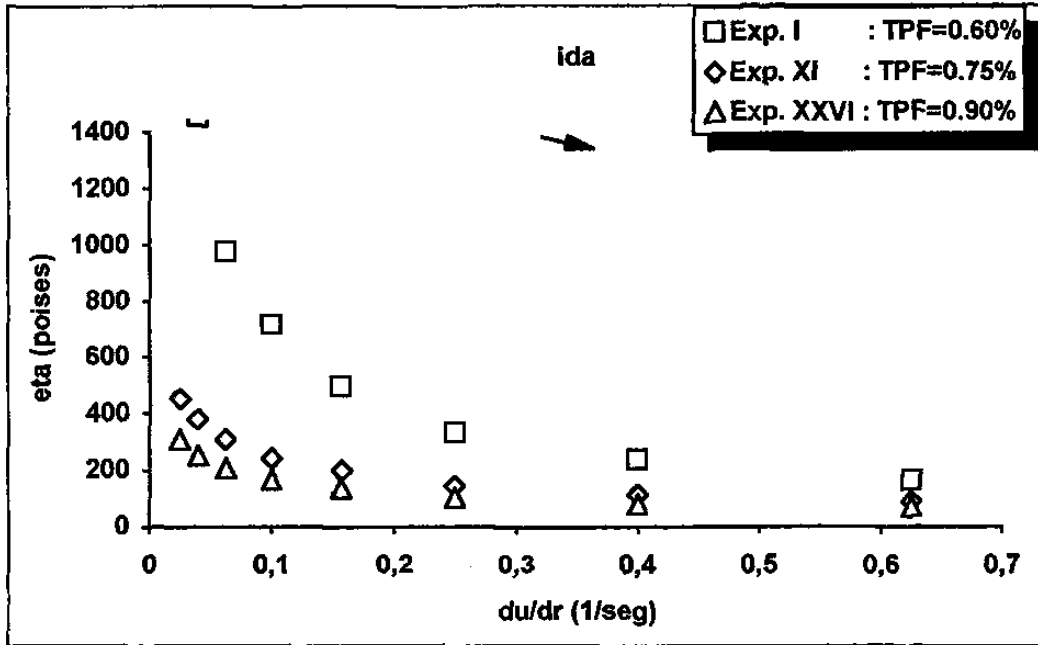
Gráfica 5.1 : tau ( $\tau$ ) vs. du/dr ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del porcentaje de desfloculante (TPF) sobre el esfuerzo de corte (tau) con respecto al gradiente de velocidad (du/dr):



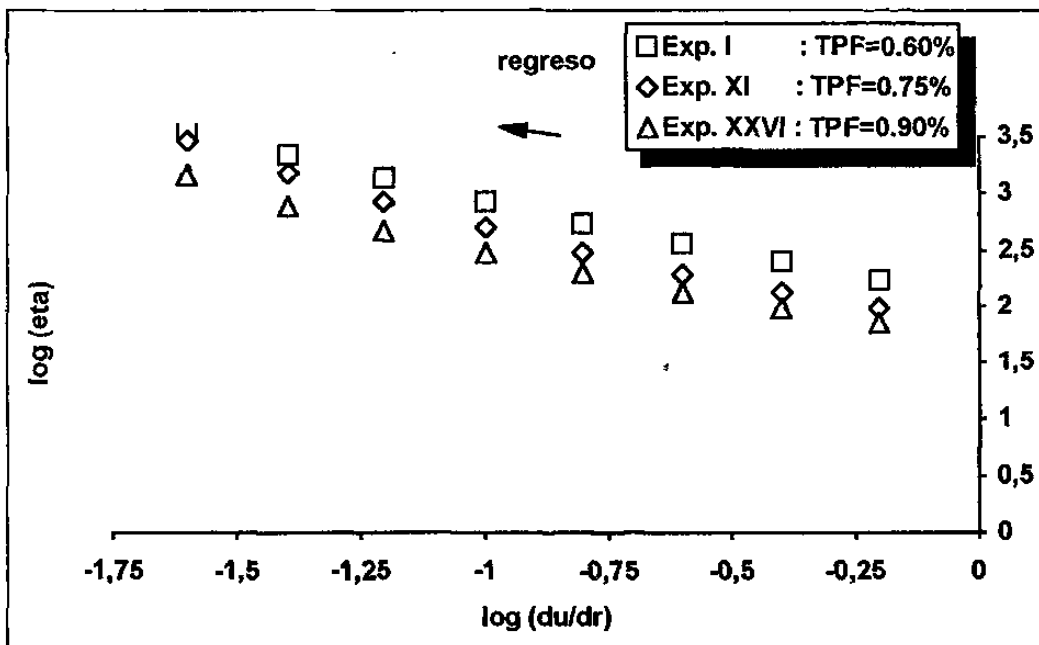
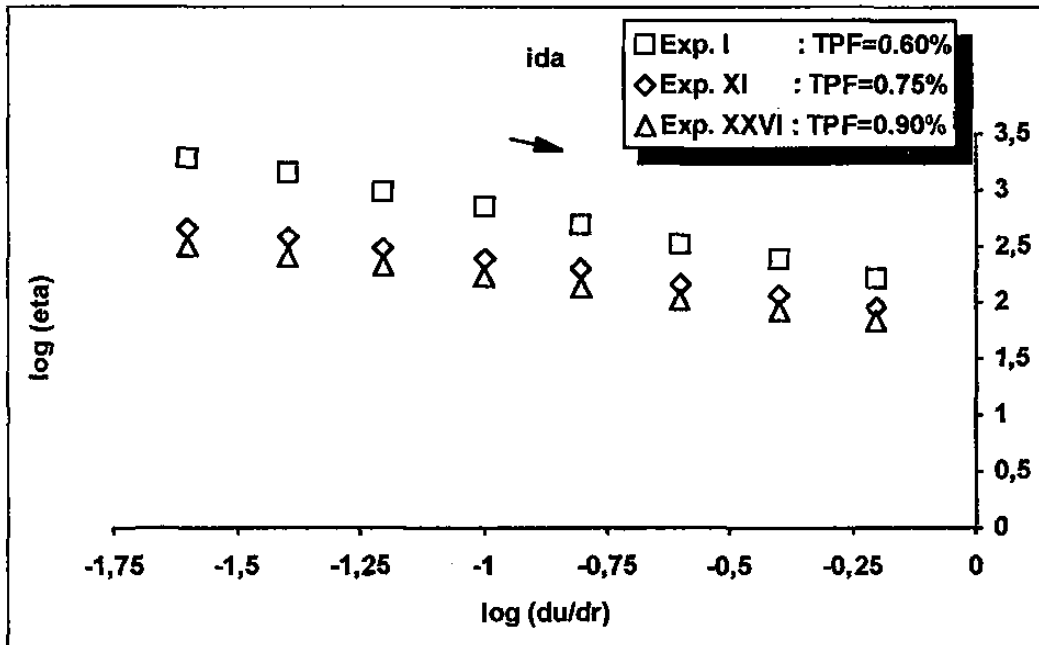
Gráfica 5.2 :  $\eta$  vs.  $du/dr$  ( $\gamma$ )

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del porcentaje de desfloculante (TPF) sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ):



Gráfica 5.3 :  $\log(\eta)$  vs.  $\log(du/dr)$

Gráficas que demuestran la influencia de la variación del porcentaje de desflocculante (TPF) sobre la viscosidad ( $\eta$ ) con respecto al gradiente de velocidad ( $du/dr$ ) (usando escalas logarítmicas):



**APÉNDICE F**

**PROGRAMA EN BASIC PARA EL MANEJO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

APÉNDICE F

PROGRAMA EN BASIC PARA EL MANEJO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

LIST

```

97  REM "*****
*****"
100 REM "CALCULO DE LA VISCOSIDAD, USANDO EL
REOMETRO ROTACIONAL"
101 REM "*****
*****"
102 INPUT "MUESTRA: ";Z$
103 INPUT "VOLUMEN DE LA MUESTRA (MLS)";CR
105 INPUT "NUMERO DE PARES ORDENADOS";N
110 DIM M(N),W(N),G(N),T(N),V(N),PV(N),P(N)
120 FOR I = 1 TO N
125 INPUT "VELOCIDAD ROTACIONAL (RAD/SEG)";W(I)
130 INPUT "PAR CORRESPONDIENTE (GR-CM)";M(I)
140 NEXT I
150 FOR I = 1 TO N
160 T(I) = 30 * M(I)
170 G(I) = 25 * W(I)
180 V(I) = T(I) / G(I)
185 P = V(I) + P
190 NEXT I
195 PV = P / N
196 PR# 1
197 PRINT CHR$(9);"132N"
198 PRINT "@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
200 PRINT "V.ROT.(RAD/SEG)","PAR(GR-CM)","T(DIN/CM^2
)","GRAD(SEG^-1)","VIS.(P)"
210 FOR I = 1 TO N
220 PRINT W(I),M(I),T(I),G(I),V(I)
230 NEXT I
235 PRINT "@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@"
240 PRINT ""
250 PRINT "MUESTRA: ";Z$,"VOLUMEN DE LA MUESTRA: ";CR,
"VISCOSIDAD PROMEDIO (P)";PV
254 PRINT ""
259 PRINT "@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@"
260 PR# 0
270 END

```

Ejemplo de los resultados del programa Basic (Experimento XXII)

```

@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
V. ROT.(RAD/SEG) PAR(GR-CM) T(DIN/CM^2) GRAD. (SEG^-1) VIS.(P)
1E-03          .51          15.3          .025  612.0
1.6E-03        .583         17.5          .04   437.5
2.5E-03        .68          20.4          .0625 326.4
4E-03          .84          25.2          .1    252.0
6.3E-03        1.02         30.6          .1575 194.3
.01            1.23         36.9          .25   147.6
.016           1.52         45.6          .4    114.0
.025           1.863        55.9          .625  89.4
.025           1.9         57.0          .625  91.2
.016           1.643        49.3          .4    123.3
.01            1.413        42.4          .25   169.6
6.3E-03        1.323        39.7          .1575 252.1
4E-03          1.237        37.1          .1    371.0
2.5E-03        1.213        36.4          .0625 582.4
1.6E-03        1.193        35.8          .04   895.0
1E-03          1.277        38.3          .025 1532.0
@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
MUESTRA: 70/30          VOLUMEN DE LA MUESTRA: 2
VISCOSIDAD PROMEDIO(P): 386.86
@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@

```

## NOMENCLATURA

<u>Cantidad</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Dimensiones</u>	<u>Unidades</u>
área	A	$L^2$	cm <sup>2</sup>
distancia	r, r <sub>o</sub>	L	cm
esfuerzo de corte	tau (τ)	$ML^{(-1)}T^{(-2)}$	dinas/cm <sup>2</sup>
esfuerzo de corte inicial	tau <sub>o</sub> (τ <sub>o</sub> )	$ML^{(-1)}T^{(-2)}$	dinas/cm <sup>2</sup>
fuerza	F <sub>t</sub> , F	$MLT^{(-2)}$	dinas
gradiente de velocidad	du/dr (γ)	$T^{(-1)}$	1/seg
velocidad	U	$LT^{(-1)}$	cm/seg
velocidad en un punto	u	$LT^{(-1)}$	cm/seg
velocidad máxima	u <sub>max</sub>	$LT^{(-1)}$	cm/seg
velocidad mínima	u <sub>min</sub>	$LT^{(-1)}$	cm/seg
viscosidad	eta (η)	$ML^{(-1)}T^{(-1)}$	poises
viscosidad inicial	eta <sub>o</sub> (η <sub>o</sub> )	$ML^{(-1)}T^{(-1)}$	poises

## BIBLIOGRAFÍA

1) W.G. Lawrence = Theory of Ion Exchange and Development of Charge in Kaolinite-Water System = Journal of American Ceramic Society, Vol. 41, No. 4, pag. 136-140 = April 1958.

2) F. Veniale = Composizione, Struttura, Morfologia e Proprieta' di Superficie dei Minerali Argillosi, loro influenza sulle interazioni Argilla-Acqua = Ceramurgia = Anno II, numero 1 pag. 6-13 = 1972

3) K.C. Rieger = Factors which influencing slip properties = Ceramic Department, R&D. Division = R.T. Vanderbilt Company Inc. = Norwalk, CT = 1976.

4) A. Ravaglioli, P. Zannini = Società Ceramica Italiana = Reologia Ceramica Applicata = Faenza Editrice = Faenza, Italia = 1990.

5) H.R. Krutz (Ed.) = Colloid Science = Vol.I = Elsevier Pub. Co. = New York = Chap.IX, pag. 342-369 = 1952.

6) A.J. Walton = The Quantitative Estimation of Thixotropy = Paint Manufacture = pag. 13-17 = June 1977.

7) W.E. Worrall = Clays = Transatlantic Arts = New York, N.Y. (U.S.A.) = 1968.

8) K. Walters = Rheometry: Industrial Applications = New York, N.Y. (U.S.A.) = 1980.

9) F.C. Patton = Paint Flow and Pigment Dispersion = Wiley- Interscience = New York, N.Y. (U.S.A.) = 1979.

10) Ceramic Data Book 1980 y 1983 (59th y 62nd Editions) = Suppliers' Catalog and Buyers' Directory.

11) Typical Data = Kentucky-Tennessee Clay Company = Mayfield, Kentucky (U.S.A.) = 1980.

12) Boletín Técnico = Catalizadora Industrial S.A. (Nov. 23/81) = Monterrey, N.L., México = 1981.

13) R. Carnahan, H.A. Luther, J.O. Wilkes = Applied Numericals Methods = J. Wiley and Sons, Inc. = 1969.

14) Herbert Schildt = Programación y Técnicas-Turbo Pascal Avanzado = Mc Graw Hill, Mexico = 1987.



- 15) Raúl Coss Bu = Simulación un Enfoque Práctico = Limusa-Noriega = 1990.
- 16) Luthe, Olivera, Schutz = Métodos Numéricos = Limusa-Noriega = 1990.
- 17) F. Scheid, R. E. Di Costanzo = Métodos Numéricos = Series Schaum = Mc Graw Hill = 1991.
- 18) Norbert Adolph Lange = Manuale di Chimica = USES-Edizioni Scientifiche S.p.a. = pag. 1156 y 1347-1350 = Firenze, Italia = 1970.

