

EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS ADITIVOS DE LIGNOSULFONATO DE SODIO COMO AGENTES DE REFUERZO EN EL GRES PORCELÁNICO

**⁽¹⁾ Albertazzi, ⁽¹⁾ L. Esposito, ⁽¹⁾ E. Rastelli, ⁽²⁾ F. Bierre,
⁽³⁾ D. Gomez, ⁽⁴⁾ A. Tebaldi**

⁽¹⁾ Centro cerámico - Italia, ⁽²⁾ BORREGAARD - Francia,

⁽³⁾ BORREGAARD - España, ⁽⁴⁾ CHEMSERVICE - Italia

rastelli@cencerbo.it

RESUMEN

Usando distintos porcentajes, se añadió sal de sodio de un lignosulfonato modificado, a una suspensión de gres porcelánico, y se investigaron los efectos sobre las propiedades reológicas de las suspensiones y sobre las propiedades mecánicas de las muestras preparadas. Debido a que la presencia de grupos de sulfonatos puede modificar la estabilidad de la dispersión, fue necesario realizar una caracterización reológica para averiguar la concentración crítica necesaria para la obtención de suspensiones bien dispersas y altos valores de MOR. Se analizó la estabilidad de las suspensiones por medio de mediciones oscilatorias y el incremento del módulo elástico en la suspensión que corresponde al incremento de un módulo MOR y de un módulo de Young también. Finalmente, para explicar los resultados obtenidos por medio de la caracterización mecánica de las muestras preparadas, se sugiere un modelo que parte de la experiencia con los materiales compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de fabricación de baldosas, las propiedades mecánicas de los soportes no cocidos, es decir, la resistencia a la flexión MOR y el módulo de Young, E , tienen una importancia considerable a la hora de limitar los porcentajes de bajas de crudo y seco, estimadas en torno al 3%. EL porcentaje de bajas tras el proceso de cocción, como consecuencia también de los daños inducidos durante las fases del proceso previo a la cocción, es del 2%. En la Unión Europea, el problema origina un fallo consistente en el proceso de producción mismo, así como en los residuos sólidos, el reciclaje de los cuales representa una fuente de coste adicional. La reducción de las bajas puede mejorar la relación producción/coste, con una reducción del consumo de energía y una mejora del impacto ambiental. Para reducir este problema, además de los aditivos, se suelen añadir ligantes orgánicos a la barbotina [1]. Estos productos no siempre permiten modificar el comportamiento mecánico de los soportes crudos, aunque favorecen la compactación de los polvos durante el prensado. Como bien se sabe, los porcentajes han de limitarse al rango de 0.1-0.3, para evitar el fenómeno denominado "corazón negro" en los productos cocidos. Por tanto, y considerando que las características reológicas de las barbotinas y los aspectos relacionados con su secado por atomización, sólo se puede mejorar parcialmente el comportamiento de los soportes crudos [2].

Se identificaron algunas fases críticas en el proceso de producción en el que la probabilidad de introducir daños es elevada; además, se realizaron análisis que atribuían el alto porcentaje de bajas a unos valores bajos de resistencia a la flexión de los soportes crudos, considerando fundamental este parámetro. De todas formas, los materiales caracterizados por altos valores en cuanto a la resistencia mecánica muestran a veces una tendencia a presentar daños. No podemos considerar que el conocimiento de la resistencia a la flexión sea suficiente en si mismo como para definir el rendimiento mecánico de los productos semielaborados. Otro parámetro como el módulo Young influye en el comportamiento de los soportes cerámicos crudos. En particular, la rigidez del material o, en otras palabras, la tolerancia a la deformación debe de considerarse como un parámetro fundamental para asegurar la integridad del soporte crudo. Partiendo de estas observaciones, y tomando nota de que, al contrario de las cerámicas avanzadas, en el campo de las cerámicas tradicionales se ha realizado muy poca investigaciones sobre este tema [3], este trabajo realiza un análisis de algunos aspectos que se atribuyen directamente al papel que juegan los ligantes orgánicos en las mezclas del soporte [4]. Como ya se sabe, para mejorar el comportamiento mecánico de los soportes crudos, se añaden ligantes orgánicos de distinta naturaleza a la barbotina. Estos aditivos favorecen la adhesión mutua de los gránulos de polvo durante el prensado, y por tanto su compactación, a la vez que confieren una resistencia mecánica superior a los soportes crudos en términos de tolerancia a las tensiones y a las deformaciones correspondientes como consecuencia de los procesos industriales en el proceso de sinterización. Por tanto, la posibilidad de supervivencia de los

soportes cerámicos crudos durante todas estas fases del proceso, secado, posible esmaltación, transporte, almacenamiento y cocción, depende de sus propiedades mecánicas, en particular de la tendencia a relajar las tensiones termomecánicas y mecánicas y acomodar las deformaciones correspondientes. Con respecto a esto último, parece necesario realizar un ajuste adecuado entre la resistencia y el módulo Young que, sin abandonar la resistencia mecánica en términos de resistencia a la flexión, permite reducir la rigidez, mejorando de esta forma la tolerancia a la deformación inducida en el material.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han preparado dos muestras distintas para el ensayo. Las muestras tipo (STD) con la formulación industrial se prepararon con dos clases químicas distintos de dispersante. Para controlar el comportamiento de aditivo y dispersante, un lignosulfonato de sodio modificado (LS) suministrado por Borregaard Industries Ltd. se añadió en cantidades distintas en las dos formulaciones STD.

Las barbotinas STD se prepararon usando una formulación industrial de gres porcelánico. En la tabla 1 se presentan las formulaciones. En un tarro de porcelana se añadieron 500 g de polvo a 260 g de agua (34.2% en peso de la suspensión) en la que, previamente se había disuelto 4 g de dispersante (un 0,5% en peso). En el caso de STD 2, el dispersante era un "silico-acrilato", mientras que en el caso de STD 3, era un acrilato. Se molieron las materias primas con 500 g de bolas de porcelana durante 45 minutos en un molino rotatorio. Las muestras aditivadas se prepararon usando el mismo procedimiento y el agente de refuerzo se incorporó junto con el dispersante.

Muestra	Formulación (% en peso)						Caolín
	Dispersante "Silico-acrilato"	Dispersante Acrilato	Arcilla	Residuo	Feldespato sódico	Feldespato potásico	
STD 2	0.5	--	26.6	1.8	19.3	11.6	6.5
STD 3	--	0.5					

Tabla 1. Formulación de las preparaciones STD.

Tras el proceso de molienda, se tamizó parte de la barbotina a 63µm, para evaluar el residuo del proceso de molienda, y luego se midieron la densidad y el pH. Se realizó una caracterización reológica de inmediato. Se miden la densidad y el residuo del tamizado para obtener los mismos valores que se encuentran en el proceso industrial.

3. MEDICIONES REOLÓGICAS

Las medidas reológicas del régimen estacionario y oscilatorias se llevaron a cabo a 25° C, usando un reómetro, equipado con una placa como sensor. Antes de cada medición, se realizó un aumento de 20s⁻¹ durante 60s y se realizó una constante de 0s⁻¹ durante 60min, para unificar todas las muestras.

Se empleó una curva de flujo de velocidad controlada dentro de un rango de hasta 0-50s⁻¹ y desde 50 a 0s⁻¹ para estudiar el comportamiento de cizalla y para evaluar la viscosidad, que depende de las condiciones de cizalla. El esfuerzo mínimo de fluencia, que es un parámetro típico de la suspensión cerámica, se midió empleando una curva de flujo de tensión controlada en un rango de hasta 10 Pa. El esfuerzo mínimo de fluencia es la región que corresponde al cambio de pendiente en una en la cual la viscosidad se presenta en función de la tensión. La representación gráfica se construye con los datos del gradiente de velocidad de deformación y de la tensión de corte para mostrar el comportamiento completo del material a condiciones de gradientes de velocidad de deformación bajas y elevadas.

Las mediciones de oscilación se realizaron para evaluar los efectos de LS sobre la estabilidad de las suspensiones y la dependencia del factor tiempo. Antes de los ensayos de oscilación, es importante determinar la región viscoelástica en la que los módulos son independientes de la deformación en cualquier frecuencia dada. Se halló esta región realizando una medida oscilatoria en función de la amplitud de la deformación a una frecuencia fija, (1Hz).

Las medidas se llevaron a cabo en función de la frecuencia (0.1-10Hz) en una amplitud fija de deformación, correspondiente a la región viscoelástica lineal, y se evaluaron los módulos de viscosidad. Las mediciones oscilatorias se realizaron también en función del tiempo.

En la ecuación 1 se definen los módulos:

$$G' = G \cdot \cos \delta \quad G'' = G \cdot \sin \delta \quad \text{y} \quad G^* = \tau_0 / \gamma_0 = G' + iG''$$

Ecuación 1.

donde G' es el módulo elástico y G'' el de viscosidad.

El comportamiento viscoelástico de las suspensiones se suele evaluar por medio de ensayos oscilatorios. En estos ensayos se aplican una oscilación sinusoidal de baja amplitud al material y la tensión resultante se compara con la deformación. A partir de este tipo de mediciones puede obtenerse información relativa a la estabilidad de la suspensión. No es un ensayo destructivo, ya que la deformación aplicada es muy baja, para poder operar en la región viscoelástica. Los módulos de viscosidad y elásticos dependen de las interacciones entre las partículas. En general, las suspensiones diluidas, o aquellas que están bien dispersas, muestran

un comportamiento como el del modelo Maxwell, en el que el módulo plástico G'' supera la respuesta elástica G' . Por regla general, las suspensiones cerámicas suelen mostrar un comportamiento como el del modelo Kelvin, o del "tipo sólido", en que G' supera a G'' , pero los módulos no son constantes para las suspensiones de tipo sólido bien dispersas en el rango de frecuencia estudiado.

4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Los datos del módulo elástico, E , y del módulo de ruptura (MOR), σ , y las desviaciones estándar correspondientes determinadas en esta investigación, son un promedio de al menos 20 resultados válidos, obtenidos al someter al ensayo de flexión de 3 puntos, barras con una sección transversal rectangular con dimensiones de aproximadamente 70x10x5mm.

Tras la caracterización reológica, las barbotinas se secaron y luego se granularon. El polvo obtenido se humectó, primero, a 5÷6% y luego, se prensó a ~450MPa, en forma de barras, y con las dimensiones especificadas. Las barras se secaron durante 12 h en un horno a 110°C, y luego se enfriaron a temperatura ambiente en un secadero. Finalmente, se sacaron, de cuando en vez, del secadero, y se sometieron al ensayo de flexión de 3 puntos. Para estos ensayos se eligieron los parámetros experimentales que siguen:

Distancia entre puntos de apoyo: $L = 60\text{mm}$ y velocidad de travesía: 0.5mm/min.

El módulo de ruptura (MOR), σ , se calculó a partir de la ecuación 2:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{bh^2}$$

Ecuación 2.

donde P es la carga de ruptura, L es la distancia entre puntos de apoyo, y b y h son el ancho y el grosor de la barra, respectivamente. El módulo elástico E se calculó, midiendo, durante los ensayos de flexión por medio de un extensómetro acoplado al dispositivo de ensayo, la deformación f de la barra, en correspondencia con el centro de la superficie sujeto a un esfuerzo de tracción máxima y aplicando la ecuación que sigue [5]:

$$f = \frac{PL^3}{48EJ} \quad \text{y} \quad J = \frac{bh^3}{12}$$

Ecuación 3.

donde P y L son los parámetros previamente especificados, y J es el momento inercial de la barra. Debido a que sólo se desconoce el valor de E , las ecuaciones 3 permiten su cálculo.

Para explicar los resultados de la resistencia a flexión y del módulo elástico y correlacionarlos mejor con el comportamiento reológico de las barbotinas correspondientes, los datos se consideraron por separado, tomando el dispersante usado como referencia.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer dispersante que ha sido tomado en consideración es el “silico-acrilato” de sodio (D1). Se empleó en la barbotina industrial tipo seleccionada para evaluar los aditivos. En la tabla 2, se presentan la formulación y las propiedades mecánicas. En este caso se observó que la concentración mejor de LS era un 0.5% en peso, con el 0.5% en peso de D1. La suspensión presentó el mismo comportamiento de corte de la muestra tipo, como se muestra en la figura 1.

Muestra	Formulación			Propiedades mecánicas			
	LS (% en peso)	Dispersante D1 (% en peso)	pH	E (GPa)	Desv. estánd.	σ (MPa)	Desv. estánd.
STD2	-	0.5	8.91	3.31	0.67	3.22	0.83
MIX01D1	0.1	0.5	9.27	3.85	0.64	3.72	0.81
MIX05D1	0.5	0.5	9.16	4.82	0.76	4.84	1.00
MIX1.0D1	1.0	0.5	9.15	6.29	1.15	7.49	1.54

Tabla 2. Formulación, propiedades físicas y mecánicas de las muestras con el dispersante D1.

En la figura 1 se puede observar el incremento de viscosidad. En estas representaciones gráficas se presenta el tipo de comportamiento a gradientes de velocidad de deformación muy bajos. La curva resume los datos de la curva de flujo con control de velocidad de cizalla (alto valor del gradiente de velocidad de deformación) y con control de tensión de cizalla (bajo valor del gradiente de velocidad de deformación). De modo que es posible estudiar el material en unas condiciones de régimen estacionario (a valores del gradiente de velocidad de deformación muy bajos). También se muestra la región del esfuerzo mínimo de fluencia. Se puede observar que la mayoría de las propiedades reológicas importantes cambian, y esto sucede cuando se añade LS. En particular, con el 1% en peso, aparece el esfuerzo mínimo de fluencia (no de forma dramática, sino más o menos a 3Pa), mientras que a concentraciones más bajas, no hay esfuerzo mínimo de fluencia.

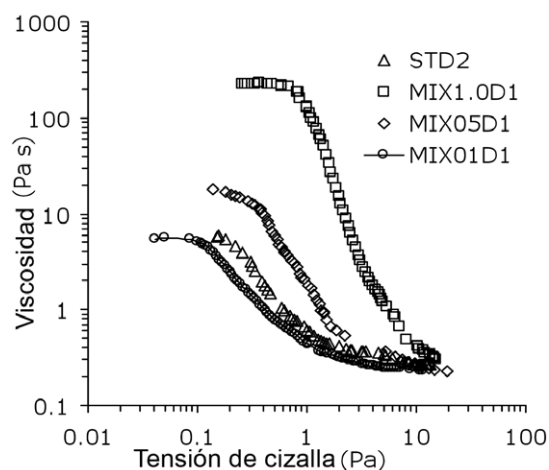


Figura 1. Curvas de flujo de las suspensiones investigadas.

Se muestran tanto el comportamiento a una baja velocidad de cizalla y tensión de cizalla ($<1\text{Pa}$).

En el caso de MIX1.0D1, se observa la región de esfuerzo mínimo de fluencia (en torno a 4-5Pa). La curva MIX1.0D1 representa un comportamiento plástico típico. Más o menos, a 120Pas encontramos η_0 . Este valor es la viscosidad inicial de la barbotina justo antes del esfuerzo mínimo de fluencia. Esta viscosidad es constante, ya que la barbotina no fluye antes del esfuerzo mínimo de fluencia.

Los ensayos de oscilación han confirmado los datos obtenidos. En la figura 2 queda manifiesto que MIX1.0D1 resulta ser la suspensión menos estabilizada. Los módulos son constantes y muy elevados y se incrementó el carácter sólido de la suspensión. El módulo G' es más alto que el módulo G'' y la diferencia entre los dos módulos es mayor en comparación con las otras muestras. Los otros módulos de las muestras no son constantes y son muy similares al STD también. Un porcentaje mayor de aditivo aumenta el comportamiento sólido de la barbotina. El fenómeno, observado por las mediciones de oscilación se puede explicar por el hecho de que la red creada por el aditivo se incrementa a medida que el porcentaje de aditivo aumenta. EL módulo elástico aumenta al incrementar la concentración de aditivo.

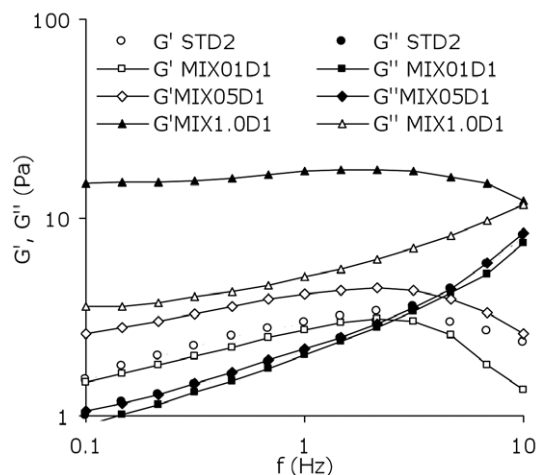


Figura 2. Ensayos de oscilación para la muestra preparada con el dispersante 1 y con una proporción creciente de LS. El módulo sólido está particularmente influenciado por la proporción de aditivo, ya que el aditivo crea una red que es más resistente a medida que se aumenta la concentración. Cuando hay valores altos de LS se produce una desestabilización de la barbotina, ya que el comportamiento empieza a ser similar al de un gel.

Con respecto a las propiedades mecánicas, la muestra STD2 presentó valores de MOR y E y las desviaciones estándar correspondientes que se obtienen, generalmente, en una mezcla de gres porcelánico seca. Las diferencias introducidas por el aditivo han causado un incremento tanto de MOR como del módulo de elasticidad con respecto a los resultados de la muestra STD2. En particular, los valores máximos alcanzados en correspondencia con el mismo porcentaje de 1.0 de los aditivos. Estos valores, particularmente altos, $\sigma = 7.49 \pm 1.54 \text{ MPa}$ y $E = 6.29 \pm 1.15 \text{ GPa}$ para el aditivo LS se confirmaron mediante resultados reológicos. En general, parece que el 0.5% representa la concentración crítica del aditivo. Aún cuando la rigidez de las muestras secas es bastante alta, los resultados de MOR pueden resultar interesantes desde el punto de vista industrial, para reducir los roces durante el proceso. Por otro lado, las barbotinas correspondientes han demostrado un aspecto de rigidez que resulta muy interesante para el secado por atomización adecuado. Debido a que, en estos casos, es fundamental llegar a un equilibrio, hemos centrado nuestra atención en las muestras que pueden ofrecer un buen compromiso entre el rendimiento mecánico y el comportamiento reológico.

La muestra STD3 se preparó substituyendo el dispersante D1 con D2, un poliácrlato de sodio. En términos generales, este dispersante es menos activo que el D1, y las suspensiones son menos estables. Esto puede deberse a que el pH decrece, o a la naturaleza misma del polímero. En presencia del aditivo, las propiedades mecánicas incrementaron más que en el caso de D1. En este caso se ha dado también que un 0.5% en peso resultaba ser la mejor concentración para lograr unas buenas condiciones de dispersión, pero las mejores propiedades mecánicas se han logrado con un 1.0% en peso, ver tabla 3.

Muestra	Formulación			Propiedades mecánicas			
	LS (% en peso)	Dispersante D2 (% en peso)	pH	E (GPa)	Desv. estánd.	σ (MPa)	Desv. estánd.
TD3	--	0.5	8.10	5.09	0.64	4.75	0.83
MIX01D2	0.1	0.5	8.12	5.26	0.88	5.28	1.28
MIX05D2	0.5	0.5	8.26	6.04	0.81	6.53	1.25
MIX1.0D2	1.0	0.5	8.39	7.43	1.12	8.19	1.32

Tabla 3. Formulación, propiedades físicas y mecánicas de las muestras con el dispersante D2.

En la figura 3, se pueden ver las curvas de flujo en condiciones controladas de velocidad de cizalla. La menor viscosidad se obtiene con MIX01D2 (figura 3). Sin embargo, a pesar de los buenos parámetros reológicos, las propiedades mecánicas no son tan altas si se comparan con otras muestras con HS, ya que la concentración de LS es demasiado baja como para tener un incremento significativo en E y σ .

Parece más interesante el MIX05D2, aunque la viscosidad se ha visto incrementada. Como en las muestras anteriores, el 1.0% en peso ha aumentado la viscosidad (figura 3). Aparece un esfuerzo mínimo de fluencia en la concentración con un 1.0% en peso de LS, y, tal y como se muestra en la figura 3, MIX05D2 también muestra un esfuerzo mínimo de fluencia bajo.

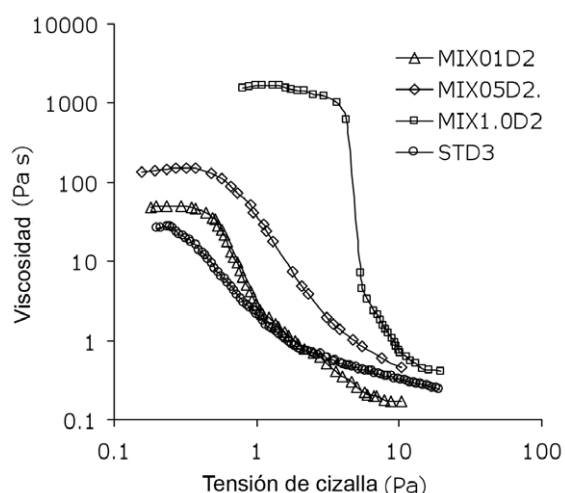


Figura 3. Curvas de flujo de las suspensiones investigadas. El desfloculante D2 es menos activo que el D1, de modo que las viscosidades de las muestras son mayores que en el caso del dispersante D1. En presencia del aditivo se crea otra red y la viscosidad inicial de MIX1.0D2 (η_0) es mayor (sobre 1000Pas) que en el caso de la misma muestra con el dispersante D1 (sobre 100Pas).

En la figura 4 se presentan los módulos en función de la frecuencia. La concentración más alta de LS ha mostrado un comportamiento similar al gel. Los módulos son constantes y más elevados que los estándar.

A su vez, en este caso el aditivo tiende a construir una red entre las partículas, pero esta red se suma a la estructura de la barbotina debido a la presencia de

dispersante D2 que es menos activo que el D1 para estabilizar la suspensión, tal y como se muestra en la figura 5.

En esta figura, se observa el comportamiento distinto de los dispersantes D1 y D2 con la concentración aditiva. Es probable que la presencia de grupo de acrilatos en el dispersante D2 pueda reaccionar con el aditivo más que el dispersante D1. Las partículas son más agregadas y el módulo elástico aumenta aunque la concentración del aditivo no se modifica.

El comportamiento reológico se confirma por los resultados mecánicos.

Hay que tener en cuenta que la muestra STD3 presentó, en condiciones secas, valores elevados de MOR y E . En el campo de los soportes cerámicos secos, estos resultados son bastante inusuales, confirmando un buen efecto, inducido por el dispersante usado. Al analizar los datos obtenidos, también es posible resaltar el efecto sinérgico debido a la presencia del aditivo. Los resultados están cerca, si acaso no son más elevados, que los relacionados con la muestra de referencia STD3. Para cualquier muestra, el MOR y el E son muy altos, y esto revela, por un lado, una resistencia a la flexión mejorada, y por otro lado, como es el caso del anterior análisis, una tendencia a incrementar la rigidez del soporte seco. Como es bien sabido, los materiales cerámicos tienen una propensión pobre a la deformación y el incremento del MOR coincide, por regla general, con un incremento del módulo elástico E . El análisis de los resultados obtenidos deja bastante clara esta tendencia.

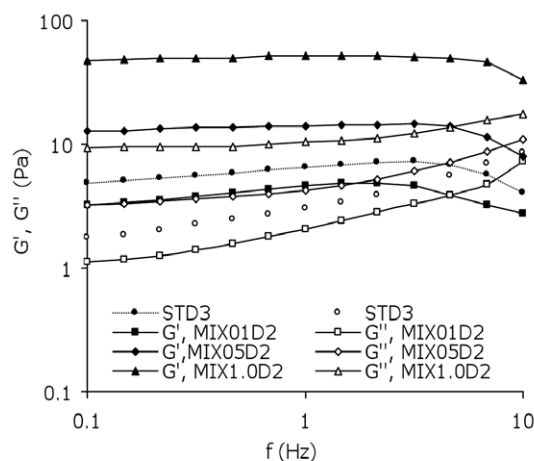


Figura 4. Comportamiento de los módulos G' y G'' , en función de la frecuencia. Como en el caso anterior (MIX1.0D1), el aditivo aumenta el módulo elástico. Debido a que la dispersión no se esté bien dispersa, los módulos son constantes con un 0.5% de ligante.

Para explicar el mecanismo de refuerzo del ligante, se propone un modelo.

Se ha considerado el modelo como una base de referencia para investigar el comportamiento de una barbotina con un contenido de ligante orgánico, debido a que, desde el punto de vista de la probabilística, parece justificado considerar que el ligante no puede implicar todos los gránulos de polvo durante el proceso de preparación de la barbotina.

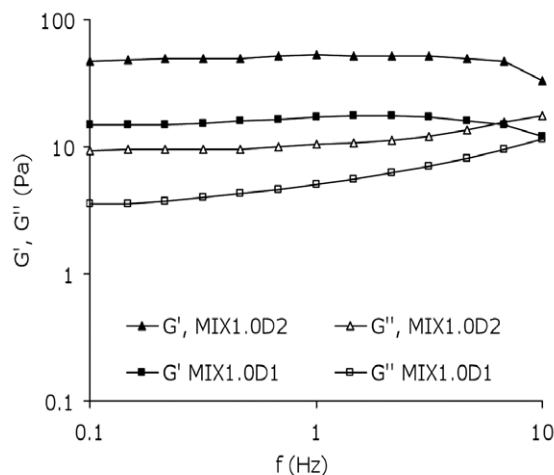


Figura 5. El comportamiento de los módulos G' y G'' , en función de la frecuencia. El aumento de los módulos elásticos es más importante en presencia de un dispersante de acrilato que en el caso del dispersante de silicato.

La figura 6 presenta un esquema del modelo, en el que se representa el material como una red compleja constituida por los gránulos de polvo (las esferas), el ligante está representado con los muelles entre las partículas, y el polímero dispersante por medio de los bucles entre las partículas. En la misma figura 6, también se esquematiza el efecto de puente existente entre las superficies adyacentes. Las cadenas de ligantes, tal y como se observa en la figura 6, se adhieren claramente a los gránulos de polvo adyacentes y forman una estructura compleja (de tipo red).

Asimismo, en la figura 6 también se muestra la fase final del proceso, es decir, la sinterización, en la que prevalece el desarrollo de la fase líquida, incluso en el supuesto de que permanezca la memoria tecnológica en términos de densidad.

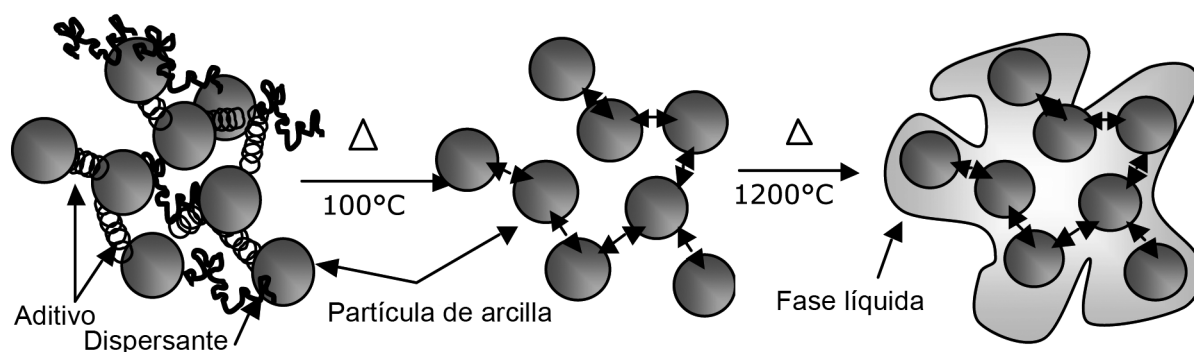


Figura 6. Modelo del mecanismo de refuerzo.

Esperamos que la red entre las partículas permanezca incluso en el supuesto de que el ligante orgánico se elimine en la cocción. De esta forma, el proceso de sinterización debería de resultar más sencillo, y esperamos una reducción de la contracción.

En base a estas hipótesis, el mecanismo de refuerzo se puede atribuir tanto al ligante (muelles) como a la interacción del ligante con el agente dispersante. Por tanto, se puede considerar el refuerzo como el resultado de un fenómeno bastante

complejo atribuible a dos mecanismos diferentes y simultáneos. Podemos suponer que el polímero tiende a acercar las partículas y, por tanto, se puede aumentar la acción del ligante. Sería razonable considerar la hipótesis de una interacción química entre los grupos de acrilatos y el grupo -H o -OH de lignosulfonato, pero es necesario realizar más investigaciones. Es posible que el D2 sea más activo en el agente de refuerzo con el mismo ligante, ya que el grupo de acrilatos está más libre que en el caso de D1, donde la presencia del grupo de silicatos puede obstaculizar la reacción.

Esperamos que las partículas mantengan una memoria de la red durante el proceso de secado y la sinterización también, pero es necesario realizar más investigaciones para confirmar esta hipótesis.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo, se han estudiado los efectos debidos a la incorporación en una barbotina de gres porcelánico de diferentes porcentajes de una sal de sodio de lignosulfonato modificado, un "silico-acrilato" de sodio y un poliacrilato de sodio. Ya que la presencia de los grupos de sulfonatos puede modificar la estabilidad de la dispersión, para encontrar la concentración crítica o, en otras palabras, suspensiones bien dispersas y valores MOR altos, se determinaron y compararon las características reológicas de las suspensiones y el comportamiento mecánico de las muestras preparadas. Asimismo, se ensayó también la estabilidad de las suspensiones por medio de medidas oscilatorias y se confirmó un acuerdo entre el incremento del módulo elástico de la suspensión y el MOR y el módulo de Young de las muestras. Para explicar este comportamiento, se ha propuesto un modelo considerando el material seco como un compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.M. Askvik, S.A. Gundersen, J. Sjöblom, J. Merta, P. Stenius: Complexation between lignosulfonates and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 159, 89-101.
- [2] L. Esposito, E. Rastelli, A. Tucci: Binders and elastic properties of unfired ceramic bodies, 11th European Ceramic Society Conference. Kraków, 21-25, June, 2009.
- [3] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, E. Rambaldi: New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 1875-1881.

- [4] D. Yang, X. Qiu, M. Zhou, H. Lou: Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry, *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 2433-2438.
- [5] J.B. Wachtman: *Mechanical properties of ceramics*, John Wiley & Sons, Inc. 1996, 72-77.
- [6] A.G. Evans: Perspective of the development of high-toughness ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73, 187-206.
- [7] H. Prielipp, M. Knechtel, N. Claussen, S.K. Streiffer, H. Müllejans, M. Rühle, J. Rödel: Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks, *Journal of Materials Science and Engineering*, 1995, A197, 19-30.