

ESTUDIO PILOTO EN MEDICIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Froylán Martínez S., Fernando Rosas G., J. Manuel Juárez G., J. Antonio Salas
Centro Nacional de Metrología. División de Materiales Cerámicos
fmartine@cenam.mx

RESUMEN

En el marco del proyecto de pruebas round robin (RRT's) de propiedades de materiales en la región Asia Pacífico, el Centro Nacional de Metrología organizó un estudio piloto relacionado con las mediciones de tamaño de partícula (ANMET 02-P01). Esta primera actividad se realizó con el fin de evaluar la infraestructura disponible en la región para este tipo de mediciones. El programa de actividades consistió de las siguientes etapas: preparación y distribución de las muestras (emulsión de poliestireno con tamaño nominal de 1 μm), recepción, análisis y reporte de resultados. Después de realizar la promoción e invitación a instituciones de países como China, Vietnam, Malasia, Filipinas, Tailandia y México, varias de ellas presentaron de manera voluntaria su intención de participar en este proyecto. Las técnicas de medición empleadas incluyen difracción láser vía húmeda (DL), microscopía electrónica de barrido (MEB) y sedimentación (SC). Los resultados nos indican que DL y MEB son los métodos más recomendados para continuar con las actividades del proyecto.

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de partículas finas va tomando mayor relevancia en los procesos industriales. A manera de ejemplo, en el procesamiento metalúrgico, conforme los procesos son refinados y las partículas disminuyen en tamaño, se requieren técnicas que nos permitan caracterizar estos finos con el propósito de entender los efectos y la eficiencia de un proceso en particular. Para este caso, la información recopilada con el MEB es de gran ayuda [1].

En el campo del análisis ambiental la caracterización de partículas suspendidas en aire inferior a 2,5 μm se vuelve más crucial. Recientes estudios demuestran que conforme el tamaño de la partícula es menor el daño al sistema respiratorio es mayor. Así también, estas partículas tienen un gran potencial para acelerar reacciones formadoras de ozono [2, 3, 4].

Recientemente y ante la necesidad de evaluar una propiedad esencial del cemento como lo es la distribución de tamaños o distribución de tamaño de partícula (DTP) se han realizado pruebas round robin con el fin de identificar y proponer métodos normalizados. Es bien conocida que la DTP del cemento esta muy relacionada a su desempeño. Estos estudios

han incluido los métodos de DL, sensor eléctrico (Coulter), mallas y microscopía [5].

¿Qué es una partícula?

Imaginemos que tenemos una caja y una regla graduada y nos preguntan cuál es el tamaño de esta. Podemos contestar diciendo que la caja tiene 20 x 10 x 5 mm. Una respuesta incorrecta sería decir que "la caja es de 20 mm", ya que este es sólo un aspecto de su tamaño. Así, no es posible para nosotros describir la caja tridimensional con un solo número. Obviamente la situación es más difícil para una forma compleja como lo pueden ser un grano de arena o una partícula de pigmento en una lata de pintura. Si por ejemplo yo soy el gerente de control de calidad, sólo requiero de un número para describir mis partículas (por ejemplo, necesito conocer si el tamaño promedio se ha incrementado o ha disminuido debido a que esta corriendo un lote de producción). Este es el problema básico del análisis de tamaño de partícula: ¿Cómo se describe un objeto tridimensional con un solo número? [6].

La esfera equivalente

Es importante entender el término de *esfera equivalente*. Hay solo una forma que puede describirse mediante un solo número: la esfera. Si decimos que tenemos una esfera de 50 μm , este número la describe exactamente. Esto no puede ocurrir cuando tenemos un cubo. Si analizamos el problema de la caja, tenemos un cierto número de propiedades que se pueden describir con un solo número. Por ejemplo el peso es un solo número como lo pueden ser el volumen y el área superficial. De esta manera, si tenemos una técnica que mida la masa de la caja, podríamos convertir esta masa hacia la masa de una esfera, recordando que....

$$\text{masa} = \frac{4}{3} \pi * r^3 * \rho \quad (1)$$

y calcular un número único para el diámetro de la esfera con la misma masa que el de nuestra caja. *Esta es la teoría de la esfera equivalente*. Nosotros podemos medir alguna propiedad de nuestra partícula y asumimos que esta se refiere a una esfera, de la cual derivará nuestro número único (el diámetro de la esfera) para describir nuestra partícula. Esto implica que no tengamos que describir nuestra partícula tridimensional con tres o más números que aunque es más exacto son inconvenientes para fines prácticos.

Considerando ésta definición y a que nos puede ayudar a homologar resultados de las diferentes técnicas empleadas para la medición de tamaño de partícula, se propuso un estudio piloto de microesferas de poliestireno con distribución monomodal (diámetro nominal de 1 μm) en la región Asia Pacifico, como una actividad dentro del programa de ANMET (*APEC Network for Materials Evaluation Technology*). Esta actividad se realizó con el fin de conocer la infraestructura y evaluar la disponibilidad los laboratorios para participar en una prueba de intercomparación.

2. DESARROLLO

2.1 Preparación y caracterización de la muestra

El material empleado para el estudio es una emulsión de poliestireno preparada por una empresa mexicana.

Para observar la morfología del material de la muestra, se adquirieron imágenes en la supersonda JEOL JXA-8200. Se depositó una

pequeña gota de la emulsión sobre cinta de grafito, se dejó secar a temperatura de laboratorio y se recubrió con oro-paladio (JEOL ION SPUTERING DEVICE JFC-1100E) durante 100 segundos.

Para preparar el lote de material, una cantidad de 150 mL de la emulsión original se diluyó con 15 L de agua desionizada. La dilución se agitó durante 30 minutos. Se diseñó una presentación de 30 mL en botellas de plástico con gotero. Durante el proceso de llenado de cada botella la solución se mantuvo en agitación. Se prepararon un total de 496 botellas, enumeradas de forma secuencial de acuerdo al llenado. Por medio de un muestreo aleatorio estratificado se seleccionaron quince botellas del lote: 093, 121, 153, 167, 180, 194, 236, 272, 304, 326, 345, 348, 357, 406, 491. Se utilizó el equipo MALVERN MASTERSIZER X para llevar a cabo el estudio de homogeneidad, dicho equipo se encuentra dentro de un programa de mantenimiento anual que tiene incluida la verificación de operación del mismo utilizando microesferas de polímero (proveedor Duke Scientific Corporation) con diámetro medio de 1 μm , 8,9 μm y 39,6 μm . Así mismo, la secuencia de medición incluyó la medición de la distribución de tamaño de partícula de la retícula de verificación LV-40.0-1.2-0.025 (valores de referencia 31,19 μm , 39,53 μm y 50,19 μm) y del diámetro medio del material de referencia SRM 1690 (esferas de poliestireno con diámetro nominal de 1 μm). Se realizaron mediciones de las muestras por triplicado durante tres días.

Se realizaron mediciones del diámetro promedio de las esferas de poliestireno por el método basado en microscopía. Las imágenes de la muestra ANMET 02 PT01 se adquirieron en la SUPERSONDA JXA-8200 bajo las condiciones de 10000X de amplificación, voltaje de aceleración 25 kV y una distancia de trabajo de 11 mm.

Posteriormente y con ayuda del analizador de imágenes SCION IMAGE^{MR} se midió el diámetro de 30 partículas por imagen. El factor de conversión $\mu\text{m}/\text{píxeles}$ utilizado en el analizador de imágenes se calculó utilizando el material de referencia SRM 1690 (valor de referencia 0,895 $\mu\text{m} \pm 0,008 \mu\text{m}$).

Un segundo método consistió en calcular la relación $\mu\text{m}/\text{píxeles}$ utilizando el material de referencia SRM 484g (valor de referencia 1,0 $\mu\text{m} \pm 0,038 \mu\text{m}$).

2.2 Lista de participantes

El número de instituciones que declararon de manera voluntaria su disposición a participar en el estudio piloto fue de ocho, algunos de ellos utilizando dos diferentes métodos como puede observarse en la tabla 1. Posteriormente algunos institutos declinaron su participación argumentando problemas con sus instrumentos.

Tabla 1. Lista de instituciones que declararon su intención de participar en el estudio

Institución	País	Método Propuesto
MTEC	TAILANDIA	Difracción Láser Microscopía
HUS	VIETNAM	Microscopía
SRIM	CHINA	Difracción Láser
TISTR	TAILANDIA	Fotosedimentación Centrífuga
CENAM	MÉXICO	Difracción Láser Microscopía
SIC	CHINA	Microscopía
SIRIM	MALASIA	
ITDI	FILIPINAS	Microscopía

2.3 Distribución de las muestras

Las botellas enviadas a cada instituto fueron selladas con banda termo-retráctil (PVC Kopalon) y empacadas en caja de cartón.

Se enviaron por mensajería dos botellas de 30 mL a cada uno de los institutos participantes. Estas fueron entregadas a China, Vietnam, Filipinas y Tailandia. Acompañando a estas, también se envió el protocolo de medición (haciendo referencia a las normas ISO 13321 y ASTM B822).

3. RESULTADOS

Como puede verse en la figura 1, la caracterización de dicha muestra con el MEB nos indica que consiste de esferas del polímero poliestireno [6]. La morfología de las partículas puede considerarse esférica.

El resultado del estudio de homogeneidad realizado con el método basado en la DL indica

que el material es homogéneo (desviación estándar relativa entre botellas menor a 1%). El resultado del análisis de varianza (ANOVA) nos indicó que la $F_{cal} < F_{teórica}$ [7].

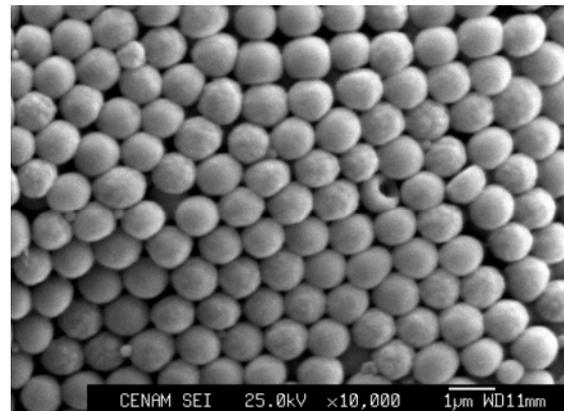


Figura 1. Imagen de MEB de la muestra para el estudio piloto ANMET 02-P01 obtenida con electrones secundarios, 10000X.

Con el método de análisis de imágenes y calibrando el analizador con el material de referencia SRM1690, el diámetro promedio estimado para la muestra ANMET 02 PT01 fue de $1,036 \mu m \pm 0,047 \mu m$.

Calibrando el analizador con el SRM 484g el diámetro promedio de las esferas ANMET 02 PT01 fue de $0,957 \mu m \pm 0,051 \mu m$ [8].

De la información recopilada en el cuestionario enviado a los laboratorios participantes se observa que sólo un par de ellos declararon que cuentan con un sistema de calidad acreditado, ver tabla 2. Así también, la mayoría cuenta con materiales de referencia secundarios. Se puede decir, que las técnicas de difracción láser y microscopía son las más utilizadas. El intervalo de medición en que son empleados estos equipos es de 0,05 a 800 μm . Aunque inicialmente ocho laboratorios de siete países declararon su intención de participar, sólo seis de ellos enviaron resultados.

Los resultados reportados por cada laboratorio se pueden observar en la tabla 3.

En la figura 2, se presenta la gráfica del valor promedio reportado por cada laboratorio con su

respectiva desviación estándar. La línea central representa el gran promedio de los laboratorios participantes calculado a partir de los valores de los laboratorios que utilizaron las técnicas de DL y MEB, el valor estimado es de 1,060 μm y los

límites superior e inferior que representan $\pm 1\sigma$ tienen valores de 0,952 μm y 1,168 μm .

Tabla 2. Información recopilada en el cuestionario.

Participante	Instrumento	Material de referencia	Valor certificado	Incertidumbre	Sistema de Calidad
MTEC	SEM JEOL JSM6301F	SPI-#C1501 LOT#1020703	10 μm	0,2 μm	No declara
	Mastersizer S	Duke Scientific	1,361 μm	0,024 μm	
HUS	SEM JEOL 5410 LV	Duke Scientific		0.021 μm	No declara
SRIM	LS601	GBW(E)120001	2,08 μm	3,90 %	No declara
TISTR	SA-CP3L	-	-	-	No declara
CENAM	Mastersizer X	SRM 1690	0,895 μm	0,008 μm	ISO17025
	Superprobe JXA8200	SRM 484g	1 μm	0,038 μm	
SIC	-	-	-	-	ISO9001
ITDI	SEM LEO 435 VP	-	-	-	No declara

Tabla 3. Resultados de los participantes en ANMET 02- PT01.

Participante	Método	Promedio (μm)	Desviación estándar (DE) (μm)	DER	Observaciones
1	CS	0,463	0,049	10,6	Dilución con 0,1 % de hexametáfosfato de sodio
2	SEM	0,982	0,003	0,3	200 partículas
3	SEM	0,965	0,008	0,8	3 partículas
4	SEM	1,036	0,047	4,8	50 partículas
5	LD	1,010	0,010	1,0	IR partícula: 1,59; IR dispersante: 1,33 (agua desionizada)
6	LD	1,110	0,010	0,9	IR partícula: 1,59 IR dispersante: 1,33 (agua, baja resistividad)
7	LD	1,255	0,014	1,1	

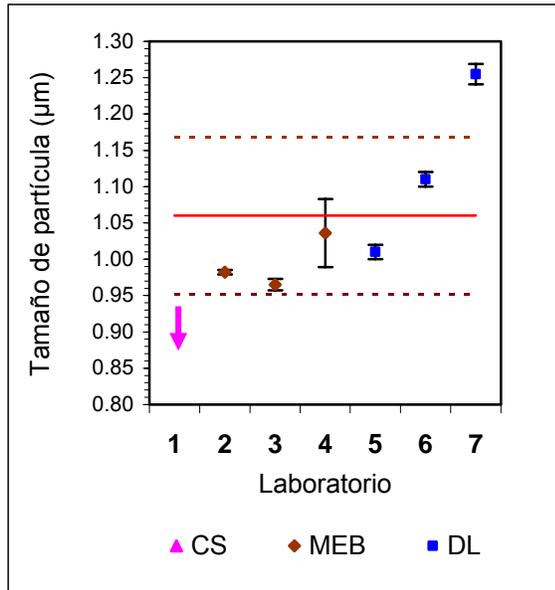


Figura 3. Gráfica de resultados de los laboratorios participantes (valor promedio).

4. DISCUSIÓN

Como se puede ver en la tabla 3 sólo un laboratorio entregó resultados obtenidos por la técnica de sedimentación centrífuga (CS). Este laboratorio realizó 3 mediciones por día durante tres días y reportó el diámetro medio de las partículas. El valor promedio de este laboratorio se encuentra muy por debajo del valor esperado. Una posible causa de esta diferencia puede estar derivada del comportamiento físico de la partícula durante la sedimentación (la muestra esta constituida por partículas huecas), aunque una investigación más exhaustiva queda pendiente para esta técnica.

En el caso de las mediciones por microscopía hay una diferencia notable en el número de partículas medidas en cada laboratorio, ya que el laboratorio (3) midió sólo tres partículas. El laboratorio (4) midió alrededor de 200, y su estimación de incertidumbre para este tipo de medición incluye la incertidumbre de la calibración del analizador de imágenes y de la reproducibilidad de la medición; además utilizó un material de referencia para validar esta metodología. El valor estimado para la gran media de este método es de $0,996 \mu\text{m} \pm 0,039 \mu\text{m}$ (desviación estándar relativa del 4 %).

Los laboratorios (5), (6) y (7) utilizaron el método basado en la difracción láser. El laboratorio (7) empleó un equipo desarrollado “en casa” y los otros dos laboratorios usaron equipos comerciales. Todos los laboratorios hicieron uso de la teoría de Mie para calcular los valores. El laboratorio (7) reporta el diámetro medio de la partícula en masa, mientras que los otros dos lo hacen en base a volumen. Dos de los laboratorios efectuaron mediciones tres veces en tres días diferentes y el otro laboratorio efectuó mediciones por triplicado en cinco días diferentes. La variabilidad dentro de cada laboratorio que utilizó el método de difracción láser se encuentra en ± 1 % de desviación estándar relativa. Aunque por otro lado, el valor de la gran media para esta metodología es de $1,125 \mu\text{m} \pm 0,123 \mu\text{m}$ (en términos de la desviación estándar relativa es de 11 %). Pero si no consideramos el valor del laboratorio (7) el valor estimado para el diámetro promedio de la partícula es de $1,060 \mu\text{m} \pm 0,071 \mu\text{m}$.

5. CONCLUSIONES

Se necesita incrementar o promover la participación de un mayor número de laboratorios. Un número mínimo de 10 laboratorios sería bastante adecuado.

Aún y cuando se hizo referencia al uso de las normas ISO y ASTM para los distintos métodos de medición se observó una diferencia notable en su aplicación, tal vez mayor en el número de partículas medidas por microscopía.

Las técnicas de mayor uso en este estudio son las de DL y la basada en MEB. Se tendrían disponibles para futuras actividades cuatro microscopios electrónicos y tres equipos de difracción láser.

La variabilidad entre laboratorios, interpretada como desviación estándar relativa, se encuentran en un 10 %. Para el caso del método basado en de microscopía esta variabilidad esta en un 4 %. En el caso del método de DL, sin considerar el valor del laboratorio (7) la variabilidad se encuentra en un 6 %.

Es necesario establecer en cada laboratorio una estimación de incertidumbre para las técnicas empleadas.

REFERENCIAS

- [1] Hagni Ann M., Fine Particle Characterization by Rietveld QXRD, CLM, and SEM-EDS Phase Mapping, JOM, December 2002, pp.24-26.
- [2] Bang J. J y Murr L. E., Collecting and Characterizing Atmospheric Nanoparticles, JOM, December 2002, pp.28-30.
- [3] Particulate Monitoring Study, VAM NEWS, http://www.npl.co.uk/environment/fm_cs_three.html, Marzo 2006.
- [4] NOM-024-SSA1-1993, Salud Ambiental. Criterio para Evaluar la Calidad del Aire Ambiente con respecto a las Partículas Suspendidas Totales (PST). Valor Permisible para la Concentración de Partículas Suspendidas Totales en el Aire Ambiente como Medida de Protección a la Salud de la Población.
- [5] Ferraris Ch. F., Analysis of the ASTM Round Robin Test on Particle Size Distribution of Portland Cement: Phase II, December 2002.
- [6] Informe de análisis cualitativo por espectroscopia FT-IR de emulsión DSWP27P. 2003-03-17.
- [7] Informe de análisis de homogeneidad del lote de material de referencia DMR 209a "Microesferas de poliestireno (1 µm)". 2003-10-08
- [8] Informe de análisis de tamaño de partícula de emulsión DS-WP27P empleando el método de microscopia. 2003-03-18