

DESARROLLO DE MATERIAL DE REFERENCIA DE ESFERAS DE VIDRIO CON DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE 20 A 150 MICRÓMETROS

Avila M. J, Martínez F, Salas J. A
Centro Nacional de Metrología – División Cerámicos. A. P. 1-100 Querétaro, México
km 4,5 carretera a los Cués, El Marqués, Querétaro. C.P 76241
fmartine@cenam.mx

Resumen: La evaluación del tamaño de partícula tiene una gran importancia en la industria farmacéutica, cementera, de recubrimientos y la de los minerales. A manera de ejemplo, la reducción de consumo de energía en la industria cementera tiene una estrecha relación con el control de tamaño de partícula del cemento. Cada una de estas industrias maneja productos de muy diversa naturaleza, aunque los valores de la distribución de tamaño de partícula se podrían englobar en el orden de 10 a 110 μm . Teniendo como objetivo el de preparar un material de referencia que satisfaga las necesidades de un amplio espectro de industrias se diseñó el DMR 92a (Tamaño de partícula en microesferas de vidrio de 20 a 150 μm). En este trabajo se describen las diferentes etapas para el desarrollo de este material de referencia. Los valores nominales de cada tamaño de partícula utilizado son: 20, 38, 45, 53, 63, 75, 90, 106, 125 y 150 μm , lo cual corresponde a los siguientes números de mallas¹ 635, 400, 325, 270, 230, 200, 170, 140, 120 y 100. De manera general el proceso involucró las etapas: tamizado y separación de las esferas de vidrio por tamaño, homogeneización, envasado y estudio de homogeneidad. La aplicación de este material es para la verificación y calibración de equipos de dispersión láser, contador de partículas con sensor eléctrico y mallas en el intervalo indicado anteriormente.

INTRODUCCIÓN

En la industria del cemento se pueden producir, a partir del mismo clinker, cementos con diferente resistencia hidráulica variando el tamaño de partícula. Aunque esto es factible, otro factor relacionado se encuentra en el aspecto económico referente al consumo de energía en la etapa de molienda (aproximadamente la mitad del consumo de energía de una planta de cemento) [1]. Para este caso, la medición del tamaño de partícula resulta crucial y nos obliga a mantener nuestro equipo de medición bajo control estadístico y en las condiciones óptimas para llevar a cabo mediciones confiables. Para cubrir estos aspectos, la utilización de materiales de referencia certificados se convierte en un requisito indispensable. Se puede considerar que las técnicas más empleadas en la industria para la evaluación de tamaño de partícula son las mallas, la basada en la dispersión láser y el contador de tamaño de partícula por sensor eléctrico. Para fines metrológicos, la técnica de observación con el microscopio de barrido con electrones pasa ocupar un lugar preponderante ya que además de permitirnos ver directamente a las partículas en cuestión nos da la facilidad de

alcanzar la trazabilidad al metro patrón de una manera más directa. En este trabajo se describe el proceso para la producción del material de referencia DMR 92a Distribución de Tamaño de Partícula en Microesferas de Vidrio de 20 a 150 μm .

¿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?* [2]

¹ ASTM E11-95 “Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes”

La 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 la masa 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...

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

y calcular un número único para el diámetro de la esfera con la misma masa que el de nuestra caja. *Este es el modelo 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.

DESARROLLO

Material original.

Se adquirieron esferas de vidrio del proveedor inglés Potters Ballotini [3], de acuerdo a las especificaciones las esferas son de color claro, densidad de 2,5 kg/m^3 , dureza (Knoop) de 515, resistencia a la compresión de 248,211 MPa (promedio), 70-80 % de redondez. El material adquirido se encontraba empacado en sacos de 25 kg con los siguientes tamaños de partícula: 1) 150-250 μm , 2) 106-212 μm , 3) 75-150 μm , 4) 70-110 μm , 5) 53-106 μm , 6) 45-90 μm , 7) 4-45 μm .

Separación por tamaños y homogeneización.

El material de cada uno de los sacos se separó por tamaño utilizando las mallas No.100, No. 120, No. 140, No. 170, No.200, No.230, No. 270, No. 325, No.400 y No. 635. Utilizando un "RoTap" vibratorio vertical (ATM Arrow), un tiempo de 30 minutos y un peso por carga de 150 g, todos los

sacos se cribaron hasta obtener un peso de 2,7 kg para cada uno de los tamaños. El tamaño de partícula para cada malla se evaluó con el analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer X [4]. Los resultados se pueden observar en la Tabla 1. Se analizó la forma y tamaño de las muestras a cada tamaño en el microscopio de barrido con electrones JEOL 5600LV y se encontraron residuos de material con forma irregular en todas ellas. En las figuras 1 y 2 se pueden observar este tipo de partículas.

Envasado

Partiendo de 2,56 kg de muestra de cada tamaño de partícula se procedió al envasado de 5 g de material clasificado, por cada tamaño de malla, por botella utilizando los subdivisores rotatorios Fritsch y Quantachrome (Rotary Microriffler y Rotary Sample Divider Laborette27 respectivamente). Se obtuvieron un total de 512 unidades con un peso final promedio de 49,936 \pm 0,926 g. Durante el envasado se controló el peso de material adicionado por cada tamaño por botella.

Prueba de homogeneidad

Seleccionamos 3 botellas para realizar la prueba de homogeneidad del lote DMR92a. De cada una de ellas se tomaron tres submuestras de aproximadamente 0.4 g, las cuales se midieron por triplicado en el Malvern Mastersizer X utilizando agua tipo I como dispersante y el lente de 300 mm. Durante esta etapa el equipo se verificó utilizando la retícula de referencia Malvern LV-40.0-1.2-0.025.

Resultados

Los resultados de la distribución de tamaño de partícula del material separado por cribado se pueden ver en la Tabla 1.

En las imágenes obtenidas en el microscopio de barrido con electrones, del material clasificado por la malla 100, se puede observar que existe una pequeña fracción de partículas con forma irregular. Las figuras 1 y 2 muestran dos tipos de estas partículas encontradas en el material. Utilizando el método de conteo de partículas en fotomicrografías y utilizando 3 campos diferentes por tamaño encontramos que el 27% \pm 3% del material tiene aspecto irregular, concordando con las especificaciones del proveedor (70 a 80 % de redondez).

No. de malla	Tamaño de partícula (µm)		
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
100	129,2	161,94	201,51
120	83,63	107,25	107,97
140	80,05	94,53	115,16
170	65,2	76,62	86,82
200	56,72	66,8	80,56
230	51,36	59,84	69,64
270	33,83	45,12	59,93
325	35,14	44,2	53,88
400	23,94	33,35	44,79
635	17,1	23,65	31,81

Tabla 1. Resultados de la medición de la distribución de tamaño de partícula del material retenido en cada malla y empleado en la preparación del DMR 92a. d(0.9) corresponde al tamaño de partícula debajo del cual se encuentra el 90 % del material; de manera similar para 50 y 10 %

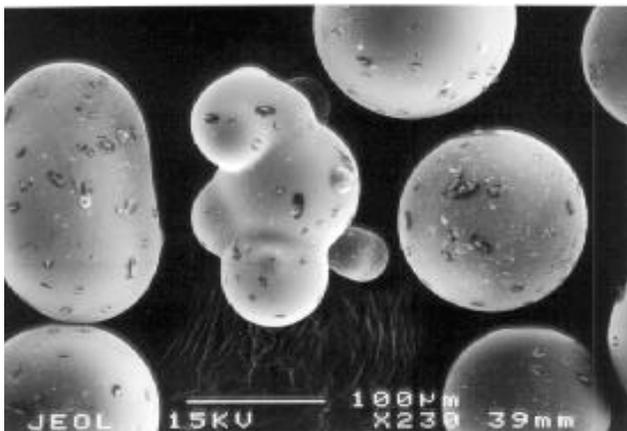


Fig. 1

Imagen de electrones secundarios de partícula de forma irregular encontrada en el material clasificado como Malla 120. 230X

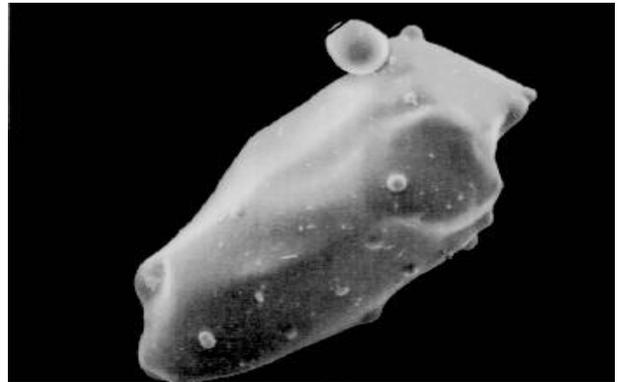


Fig. 2

Partícula de forma irregular con longitudes de 140 y 289 µm. El porcentaje de estas partículas en el total de la muestra se considera de entre 25 a 30 % en peso. 300X

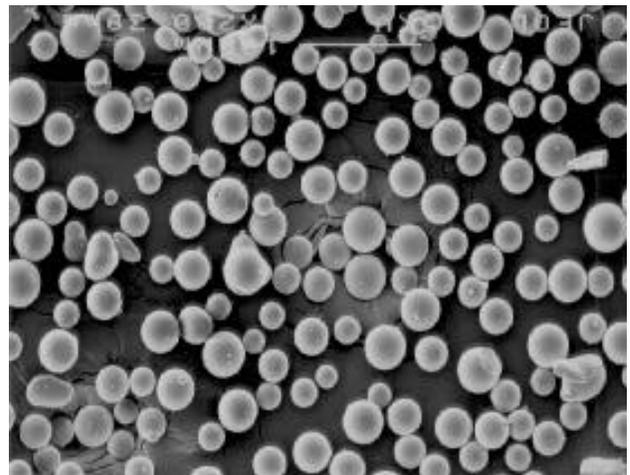


Fig. 3 Imagen de electrones secundarios de partículas con tamaño nominal de 20 µm. 200X

Los datos recopilados durante la etapa de llenado y que nos pueden ayudar para la elaboración de la curva de % en peso acumulativo contra tamaño de partícula son presentados en la Tabla 2.

Los resultados de la prueba de homogeneidad realizada con las mediciones hechas a tres de las botellas son mostrados en la Tabla 3. Tomando en consideración la hipótesis de que no hay una diferencia significativa dentro y entre las botellas: $H_0 = s_1^2 = s_2^2$, se realizó un análisis de varianza (Prueba F) encontrándose la relación $F_{cal} < F_{tab}$, por lo que se consideró que el lote es homogéneo.

No. de malla	Tamaño de partícula (µm)	% en peso acumulativo
100	20	9 - 11
120	38	18.5 - 21.5
140	45	28.5 - 31.5
170	53	38 - 42
200	63	48 - 52
230	75	58.5 - 61.5
270	90	69 - 71
325	106	79 - 81
400	125	88.4-90.6
635	150	100.0

Nota: El tamaño de partícula es considerado como el tamaño de la apertura de la malla.

Tabla 2. Resultados del % en peso acumulado de cada tamaño de esferas agregado a las botellas del DMR92a. Se puede considerar este valor como el valor de preparación.

DISCUSIÓN

Al utilizar esferas de vidrio con una redondez aceptable (ver figura 3) estamos acercándonos más al modelo ideal de la esfera equivalente con lo que estaríamos reduciendo considerablemente los factores de forma para calcular el volumen o el peso de cada una de ellas y como consecuencia la distribución de tamaño de partícula. Aún y cuando buscamos que el material de cada tamaño de partícula tuviera una distribución de tamaño muy estrecha, en los hechos se puede decir que el cribado del material no fue 100 % efectivo, si comparamos los datos de la Tabla 1 con los valores nominales de abertura para cada malla podríamos ver que nuestro material tiene tamaños por encima de estos valores. Una de las causas puede estar relacionada con el material de forma irregular y que pudo ser retenido por la parte de su tamaño mayor.

La prueba de homogeneidad nos indica que el material contenido en cada botella puede considerarse el mismo, ya que las variaciones en la distribución de tamaño no son significativas.

Las actividades planeadas para la certificación del lote de material de referencia son el cribado de 7 muestras representativas, evaluando el peso de material retenido en cada malla; el montaje en portamuestras de aluminio de una porción de este material y la medición del diámetro de cada partícula utilizando el microscopio de barrido con electrones, para posteriormente realizar el análisis estadístico de la información recabada.

Análisis	Tamaño de partícula (µm)		
	d(v,0.1)	d(v0.5)	d(v0.9)
1	29,19	62,68	134,34
2	29,05	61,84	133,13
3	28,48	61,11	129,64
4	28,94	62,05	129,42
5	28,77	61,13	128,70
6	29,39	62,18	130,96
7	29,17	59,51	124,97
8	28,27	59,00	126,29
9	28,23	61,06	130,01
10	29,40	62,28	129,57
11	28,63	60,97	126,57
12	29,63	62,91	128,94
13	29,10	61,19	127,77
14	29,20	60,46	124,76
15	29,43	62,43	128,54
16	29,31	63,33	130,73
17	29,57	61,57	128,87
18	29,30	62,36	131,01

Tabla 3. Resultados del análisis de distribución de tamaño de partícula en las botellas seleccionadas para el análisis de homogeneidad.

CONCLUSIONES

El desarrollo del material de referencia de esferas de vidrio con distribución de tamaño de partícula de 20 a 150 µm se concluyó satisfactoriamente ya que los resultados de la prueba de homogeneidad nos indican que no hay una diferencia significativa dentro y entre las botellas del lote.

Sé esta trabajando en la etapa de certificación del material y en la que se medirá el tamaño de partícula de las esferas para posteriormente calcular la distribución de tamaño de partícula del lote.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rawle Alan, The Importance of Particle Size Analysis in the Cement Industry, Malvern Instruments Ltd
- [2] Raw Alan, The Basic Principles of Particle Size Analysis, Malvern Instruments Ltd
- [3] Potters BallotiniTM, Representante en México: Grupo Lindner S.A de C.V.- Agua No. 160/13, Jardines del Pedregal, 01900 México, D.F., Tel. (55) 5683-8190, Fax. (5) 681-3582 <http://www.pqcorp.com/Products/prod27.htm>.
- [4] Mastersizer X, Modelo MSX01LA, No. de Serie 6568, Malvern Instruments