

METODOS DE ANALISIS GRANULOMETRICO. APLICACION AL CONTROL DE LA GRANULOMETRIA DE MATERIAS PRIMAS.

M.J. Orts, B. Campos, M. Picó, A. Gozalbo.

Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón.
Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Castellón (España).

RESUMEN

El control de la granulometría de las materias primas es fundamental en la mayor parte de los procesos cerámicos, al estar directamente relacionada con el comportamiento de los materiales en las diferentes etapas del proceso de fabricación y en las propiedades de las piezas conformadas. Existen numerosas técnicas para determinar la distribución granulométrica, basadas en diferentes principios físicos, y que miden distintas propiedades relacionadas con el tamaño de las partículas, por lo que los resultados obtenidos no son comparables. Para seleccionar una determinada técnica de análisis granulométrico es importante conocer el parámetro característico que se mide, el intervalo de tamaños en el que dicha técnica es aplicable y la reproducibilidad del método, así como la información adicional (densidad, índice de refracción) que se requiere para obtener la curva de distribución granulométrica.

En este trabajo se enumeran las técnicas que existen para determinar la distribución de tamaño de partículas, describiendo las de mayor utilización en la industria cerámica y las ventajas e inconvenientes que presentan. Asimismo se comparan los resultados obtenidos para materias primas naturales y elaboradas, utilizando diferentes métodos de análisis granulométrico: sedimentación y difracción de láser.

1. INTRODUCCION.

El control del tamaño de las partículas que constituyen las materias primas es de gran importancia en la mayor parte de los procesos que tienen lugar en la fabricación de productos cerámicos.

La distribución de tamaño de partículas, junto a otras características como forma y estado de agregación, determinan las propiedades de las piezas conformadas (porosidad, tamaño de poro,

resistencia mecánica, ...) y regulan el comportamiento de los distintos materiales en el proceso de fabricación: permeabilidad de las piezas al paso de fluidos, reactividad, ... Es pues, fundamental, la determinación de la distribución granulométrica de las materias primas para el control y la optimización del proceso de fabricación y de las propiedades del producto acabado.

La medida del tamaño de partícula puede realizarse utilizando distintos procedimientos basados en diferentes principios físicos (absorción de rayos X, difracción de la luz, análisis de imagen, ...) por lo que esta medida depende además del tamaño de las partículas, de algunas propiedades del material analizado (densidad, índice de refracción, ...).

Las partículas sólidas constituyentes de las materias primas cerámicas, presentan una gran variedad de formas y estados de agregación, y la medida del tamaño de partícula debe referirse a una forma ideal, habitualmente la esférica, utilizándose distintos parámetros para describir el tamaño de una partícula. Estos descriptores suelen estar basados en el concepto del diámetro del círculo o la esfera que presentan una característica equivalente (volumen, superficie, velocidad de sedimentación, área proyectada, ...) a la partícula cuyo tamaño se desea determinar. En la Tabla I se detallan los descriptores del tamaño de partícula más comúnmente utilizados.

Símbolo	Nombre	Definición
d_v	diámetro volumétrico	diámetro de la esfera del mismo volumen que la partícula.
d_s	diámetro superficial	diámetro de la esfera de la misma área superficial que la partícula.
d_t	diámetro de tamiz	tamaño equivalente de la menor abertura cuadrada o redonda a través de la cual pasaría la partícula.
d_{st}	diámetro de Stokes	diámetro de la esfera que presentaría la misma velocidad de sedimentación que la partícula.
d_a	diámetro del área proyectada	diámetro de un círculo que tuviese la misma área que la proyección de la partícula.

Tabla I.- Descriptores del tamaño de partícula.

Si todas las partículas de la muestra caracterizada fuesen esféricas, los resultados obtenidos con las diferentes técnicas y, por tanto, con distintos descriptores, serían idénticos. Sin embargo, en los sistemas reales, las partículas raramente son esféricas y, en algunos casos, pueden llegar a presentar gran irregularidad. Cuanto más irregulares sean las partículas de la muestra analizada, tanto mayor será la diferencia entre las granulometrías obtenidas por distintos métodos.

Una muestra en polvo está formada por numerosas partículas individuales que tendrán una distribución continua de tamaños y de forma. La elección de la función de distribución, para una aplicación determinada, es tan importante como la elección del descriptor. Aunque las distribuciones

más habituales son las de volumen o masa (equivalentes para un material de densidad homogénea), también se utilizan distribuciones de superficie y número (Figura 1.a.). Estas distribuciones pueden ser acumuladas o de frecuencia: en las distribuciones acumuladas se expresa el porcentaje total de partículas de tamaño superior o inferior a un diámetro equivalente determinado; en las distribuciones de frecuencia se representa el porcentaje de partículas presentes en un cierto intervalo de tamaños (Figura 1.b.).

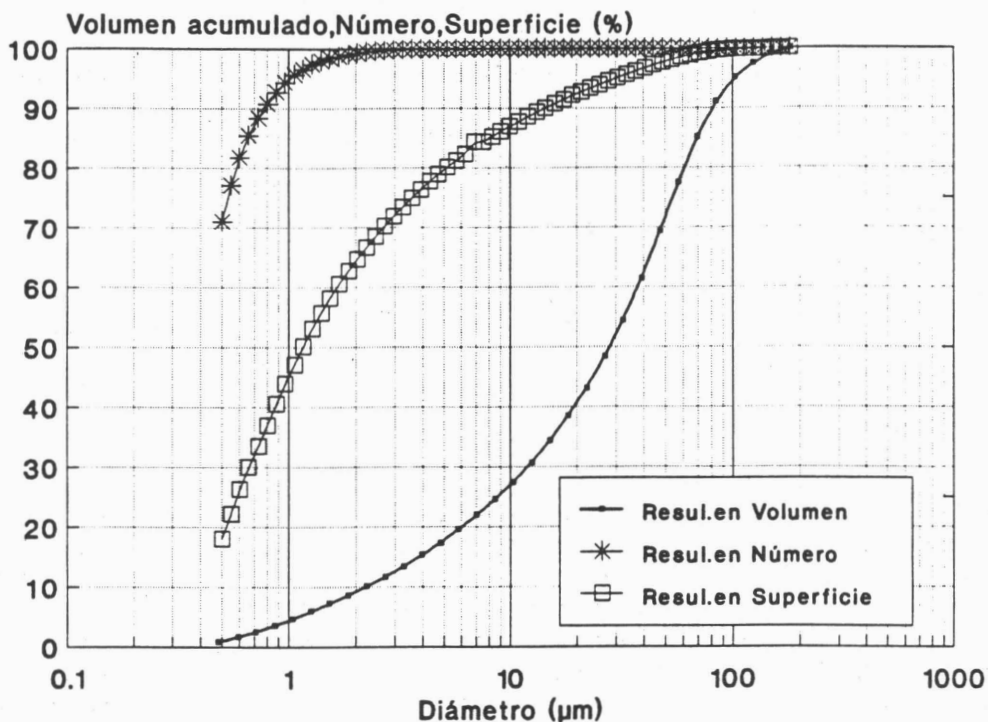


Figura 1.a.- Distribución acumulada en volumen, en número y superficie.

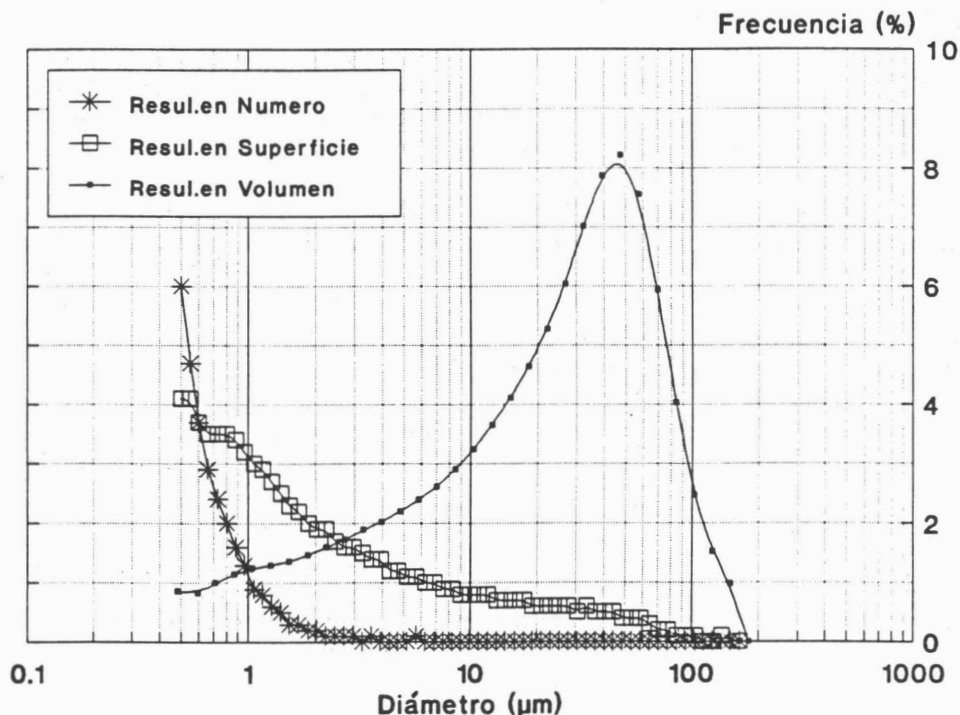


Figura 1.b.- Distribución diferencial en volumen, número y superficie.

1.1. Técnicas de análisis granulométrico.

Los métodos de análisis granulométrico son muy variados y registran la respuesta de las partículas a un determinado fenómeno físico. Las características de las partículas que se determinan y relacionan con su tamaño son la velocidad de sedimentación, propiedades dieléctricas, dispersión de un haz de luz monocromático, permeabilidad al aire de un lecho de las partículas, superficie específica y, por supuesto, medidas directas de las dimensiones de las mismas.

En la Tabla II se presentan las técnicas más utilizadas en el análisis granulométrico, los fenómenos físicos en que se basan, el descriptor de tamaño de partícula y el tipo de distribución granulométrica. Se incluyen asimismo los intervalos de tamaños en los que son aplicables y las ventajas e inconvenientes de algunas de ellas.

1.1.1. Métodos de sedimentación. Sedigraph.

La determinación de la velocidad de sedimentación por absorción de rayos X se basa en la ley de Stokes para caída libre de partículas en un medio viscoso, la ley de Lambert-Beer para la absorción de radiación electromagnética y en relaciones entre radiación incidente, radiación transmitida y densidad de rayos X (1) (2). Los resultados se obtienen como porcentaje de masa acumulado en función del diámetro de Stokes.

La aplicación de la ecuación de Stokes implica asumir que la partícula es esférica, rígida y de superficie lisa. Se supone además que la velocidad terminal de la partícula se alcanza instantáneamente y que se mueve sin ninguna interferencia ni interacción con otras partículas del sistema, condición que sólo se cumple en suspensiones muy diluidas. Asimismo requiere que se conozca la densidad real del sólido y la densidad y viscosidad del medio suspensionante. Para un sólido de una densidad dada, y para un líquido de densidad y viscosidad determinadas, existe un diámetro máximo que se puede medir por esta técnica. Para partículas de tamaños superiores a este diámetro máximo, la ecuación de Stokes no puede aplicarse, puesto que el régimen de caída libre de las partículas deja de ser laminar. Lógicamente, variando las propiedades del líquido a utilizar, se puede modificar el intervalo de tamaños de medida.

1.1.2. Difracción de láser.

En esta técnica se utiliza un haz de luz monocromático colimado que al incidir sobre las partículas produce fenómenos de dispersión, que pueden interpretarse en base a las teorías de difracción de Fraunhofer y, en algunos casos, de dispersión de Mie (3) (4).

Al igual que en el caso de la sedimentación, se asume que las partículas son esféricas. Si el tamaño de las partículas es significativamente mayor que el de la longitud de onda de la luz incidente, puede utilizarse la difracción de Fraunhofer para evaluar la distribución de tamaño de partícula. Si el tamaño de la partícula es del mismo orden que la longitud de onda de la luz incidente, la dispersión resultante puede describirse por la teoría de Mie y hay que considerar el índice de refracción y la absorción de las partículas para la interpretación de los datos.

En el rango de aplicación de la teoría de Mie, la técnica es sensible a la morfología irregular de las partículas y a variaciones del índice de refracción en muestras complejas constituidas por mezclas de distintos materiales.

El problema de esta técnica estriba en el tratamiento de resultados en los tamaños más finos (normalmente por debajo de $2\ \mu\text{m}$) ya que, como se ha indicado anteriormente, no es correcto utilizar la teoría de difracción de Fraunhofer y la aplicación de la teoría de Mie es de gran complejidad.

Método	Parámetro que se determina	Intervalo de aplicabilidad (μm)	Tipo de distribución	Inconvenientes
* Tamizado	diámetro de tamiz (sieve diameter), tamaño del cuadrado a través del cual pasa la partícula	4000-37	en masa	<ul style="list-style-type: none"> - Influencia del operador. - Normalización de telas. - Desgaste de las telas.
* Sedimentación	diámetro de la esfera que sedimenta a la misma velocidad que la partícula (diámetro de Stokes)	60-0.2 30-0.02 60-0.2	en masa	<ul style="list-style-type: none"> - Suponen partículas esféricas - Determinaciones en mezclas - Hay que conocer la densidad real - Ensayo muy largo - Para elementos con $N > 13$
* Contador Coulter	diámetro de la esfera que presenta el mismo volumen que la partícula	200-0.8	en volumen	<ul style="list-style-type: none"> - Para distribuciones anchas se requieren múltiples aperturas - Interacción sólido-solución de electrolito
* Difracción de láser	diámetro medio de todas las áreas proyectadas de la partícula	300-0.1	en volumen	<ul style="list-style-type: none"> - Determinaciones en mezclas - Hay que conocer el índice de refracción - Asume partículas esféricas - Interacciones luz-partículas $< 1 \mu\text{m}$
* Microscopía (óptica o electrónica) con análisis de imagen	diámetro del círculo con la misma área que la proyección de la partícula	> 0.5	en número	<ul style="list-style-type: none"> - Se necesita medir gran número de partículas para que la determinación sea representativa

Tabla II.- Técnicas de análisis granulométrico

2. OBJETIVO

En este trabajo se analizan las ventajas e inconvenientes de dos de las técnicas más utilizadas en el análisis granulométrico: absorción de rayos X (Sedigraph) y difracción de láser. Para ello se estudian las condiciones de preparación de muestra que aseguren una adecuada fiabilidad y reproducibilidad de los resultados. Asimismo, se estudia la influencia de los parámetros que es necesario conocer para realizar la determinación (densidad real e índice de refracción de la muestra a analizar y del medio suspensionante) y los casos en que es crítico el conocer con exactitud estos parámetros. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos por las técnicas anteriormente citadas para diferentes materias primas y para un esmalte cerámico.

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

3.1. Materiales.

Se ha determinado la distribución del tamaño de partícula de tres grupos de materiales:

- materias primas plásticas: se ha caracterizado una arcilla de Villar, utilizada en composiciones de pavimento gresificado y un caolín inglés, que se utiliza como aditivo de esmaltes.
- materias primas no plásticas: los materiales ensayados han sido cuarzo (con una proporción en SiO_2 mayor del 98%, obtenido por molturación de arenas caoliníferas), alúmina (corindón) y silicato de circonio micronizado.
- fritas y esmaltes: se han seleccionado tres tipos de fritas diferentes. La frita F-1 presenta una composición rica en plomo, mientras las fritas F-2 y F-3 corresponden a composiciones ricas en titanio y circonio, respectivamente. Se ha preparado una composición de un esmalte a partir de una frita (F-4) rica en boro, calcio y bario, a la que se ha añadido el silicato de circonio y el caolín caracterizados dentro del grupo de materias primas naturales. En las composiciones habituales de esmaltes la proporción de estos aditivos es muy baja (menos de un 10%), por lo que para estudiar la influencia de estos componentes sobre los resultados de la distribución granulométrica, se ha formulado una composición con un 50% de frita, un 25% de caolín y un 25% de silicato de circonio.

3.2. Procedimiento experimental.

Para la determinación de la distribución granulométrica se han utilizado dos técnicas diferentes: medida de la velocidad de sedimentación por absorción de rayos X y difracción de láser. Los ensayos se han efectuado, respectivamente, con un Sedigraph 5000ET de Micromeritics y con el Mastersizer de Malvern.

Previamente a la realización de las determinaciones se optimizó la preparación de muestra. Para ello se prepararon suspensiones de una misma muestra en agua, en las que se modificaron la concentración de defloculante añadido, el tiempo de permanencia de la suspensión en ultrasonidos y el contenido en sólidos.

Una vez determinadas las condiciones óptimas, se prepararon suspensiones con 3 gramos de muestra, utilizando como medio suspensionante 25 ml de una solución de 1.8 g de hexametáfosfato sódico (HMF) y 0.4 g de Na_2CO_3 en 1 litro de agua. Esta solución se sometió durante 5 minutos a la acción de ultrasonidos y se dejó en reposo durante 24 horas para conseguir una buena dispersión de las partículas. Posteriormente, la suspensión se sometió de nuevo a ultrasonidos durante 5 minutos y se mantuvo en agitación continua durante la realización de las determinaciones.

La densidad real de las muestras, necesaria para el método de sedimentación, se ha determinado con un picnómetro de helio.

El índice de refracción de las fritas se ha calculado a partir de su composición química utilizando la ecuación de Appen (5). Para el esmalte se supuso que esta propiedad era aditiva y se calculó en función de los índices de refracción y de los porcentajes de frita, caolín y silicato de circonio.

Como se ha indicado en el apartado 1.1.2., el índice de refracción no es el único parámetro necesario para obtener las distribuciones (teoría de Mie) sino que es imprescindible además conocer la absorción de las partículas del material que se está caracterizando, en la región del infrarrojo.

El equipo utilizado para las determinaciones permite aplicar las correcciones de Mie introduciendo un número de 4 cifras denominado "presentación". Las dos primeras cifras de este parámetro corresponden a la razón entre el índice de refracción del material y del medio suspensionante (normalmente, agua) y las dos últimas cifras están relacionadas con la absorción. Sin embargo, no es fácil conocer los valores de la absorción y por ello se recurre a elegir un valor cualitativo en función de la composición del material.

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1. Preparación de muestra.

En cualquier método de medida de tamaño de partícula no se podrán obtener resultados fiables ni reproducibles si no se dispone de una muestra representativa o si las partículas están aglomeradas o tienden a aglomerarse durante la realización del ensayo. El primer paso en la preparación es asegurarse de que hay una completa dispersión de las partículas en la suspensión.

Para optimizar el estado de dispersión de las partículas, se realizaron adiciones de distintas proporciones de defloculante en medio acuoso. Con la agitación y con la ayuda de los defloculantes se consigue destruir los aglomerados de partículas y estabilizar las partículas individualizadas debido al aumento de las fuerzas de repulsión electrostática.

La aplicación de ultrasonidos facilita la dispersión de los aglomerados, pero en ocasiones puede destruir partículas o agregados de partículas y alterar los resultados.

Dado que para las dos técnicas utilizadas en este trabajo se requieren suspensiones en las que las partículas estén dispersas, la optimización de la preparación de muestra se ha verificado únicamente determinando la distribución granulométrica por una de las técnicas: absorción de rayos X.

Para determinar la distribución del tamaño de partículas de materiales cerámicos, las principales variables que afectan al estado de la suspensión son la concentración de defloculante y el tiempo de permanencia en ultrasonidos.

En las Figuras 2 y 3 se representan las distribuciones granulométricas obtenidas para un cuarzo y una arcilla con diferentes concentraciones de defloculante en la suspensión. Teniendo en cuenta que en la técnica utilizada se consideran aceptables errores de hasta un 5%, puede concluirse que para suspensiones muy diluidas de los materiales ensayados, la concentración de defloculante no afecta al estado de aglomeración en el intervalo de concentraciones estudiado. Por este motivo se consideró como suspensionante adecuado un valor intermedio: una disolución de 1.8 gramos de HMF y 0.4 gramos de Na_2CO_3 en un litro de agua.

En las Figuras 4 y 5 se muestran las distribuciones granulométricas de suspensiones de cuarzo y arcilla en la disolución elegida, sometidas a la acción de ultrasonidos durante tiempos diferentes. En el caso del cuarzo (Figura 4) apenas existen diferencias entre las curvas. Esto es debido a que está constituido por partículas individualizadas, con poca tendencia a la aglomeración y que no se fracturan por la acción de ultrasonidos. Sin embargo, para la arcilla se aprecian diferencias algo más significativas entre las distintas curvas. El hecho de que la granulometría más gruesa corresponda a la determinación realizada sin utilizar los ultrasonidos se explica en base a que la arcilla es un material plástico constituido por aglomerados. Para eliminarlos es necesario recurrir a medios mecánicos que potencien la acción del defloculante. En efecto, en la suspensión sometida a ultrasonidos durante 5 minutos la distribución granulométrica obtenida es considerablemente más fina. Para tiempos muchos más largos, la curva apenas se modifica.

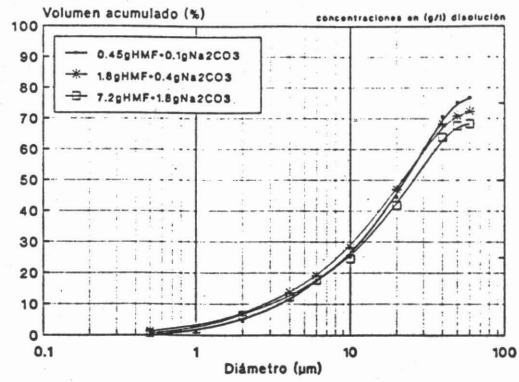


Figura 2.- Influencia de la concentración de defloculante. Muestra: cuarzo.

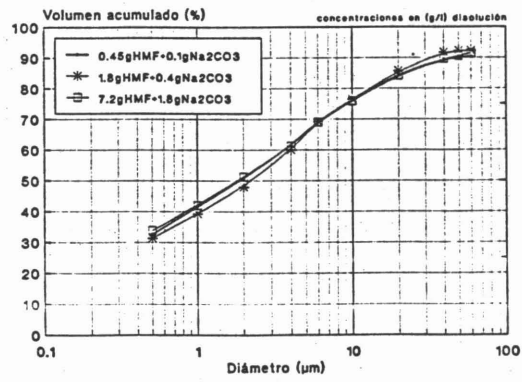


Figura 3.- Influencia de la concentración de defloculante. Muestra: arcilla.

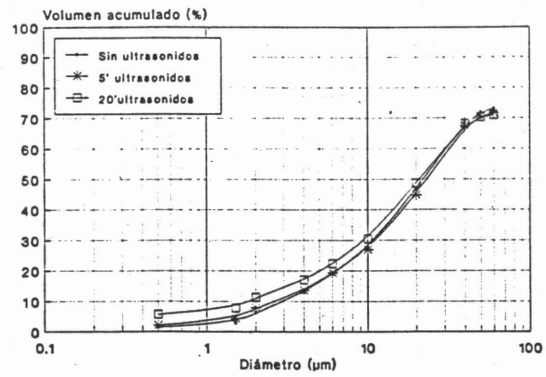


Figura 4.- Influencia del tiempo de ultrasonidos. Muestra: cuarzo.

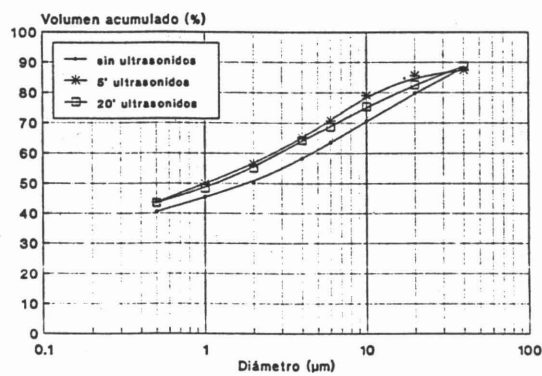


Figura 5.- Influencia del tiempo de ultrasonidos. Muestra: arcilla.

Como podemos apreciar, la medida del tamaño de partícula no es una medida absoluta, pues por medios físicos y químicos podemos individualizar en mayor o menor grado las partículas, en función del tipo de material ensayado y del proceso de preparación utilizado, siendo conveniente el uso de procedimientos de preparación de muestra normalizados para poder comparar los resultados obtenidos en diferentes determinaciones y/o en diferentes laboratorios para una misma muestra.

Por otra parte, y sólo en la técnica de absorción de rayos X, la adición de defloculante puede ejercer un efecto marcado sobre los resultados, al modificar la absorción de rayos X del medio líquido. En esta técnica, el primer paso en la realización del ensayo consiste en medir la absorción de rayos X del medio suspensionante a fin de calcular la absorción debida únicamente a las partículas. Por este motivo es necesario que la concentración de defloculante en la disolución que se utiliza como "blanco" sea idéntica a la concentración de éste en la suspensión. En la Figura 6 puede observarse cómo se modifican los resultados de la distribución granulométrica de una misma muestra de cuarzo (preparada en las condiciones seleccionadas como óptimas) al utilizar como "blancos" disoluciones con distintas concentraciones de defloculante. Como puede apreciarse, si la concentración de defloculante en la muestra es menor que en el "blanco" (curvas 2 y 3), la proporción de partículas finas es inferior a la que presenta la muestra real (curva 1). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de esta variable.

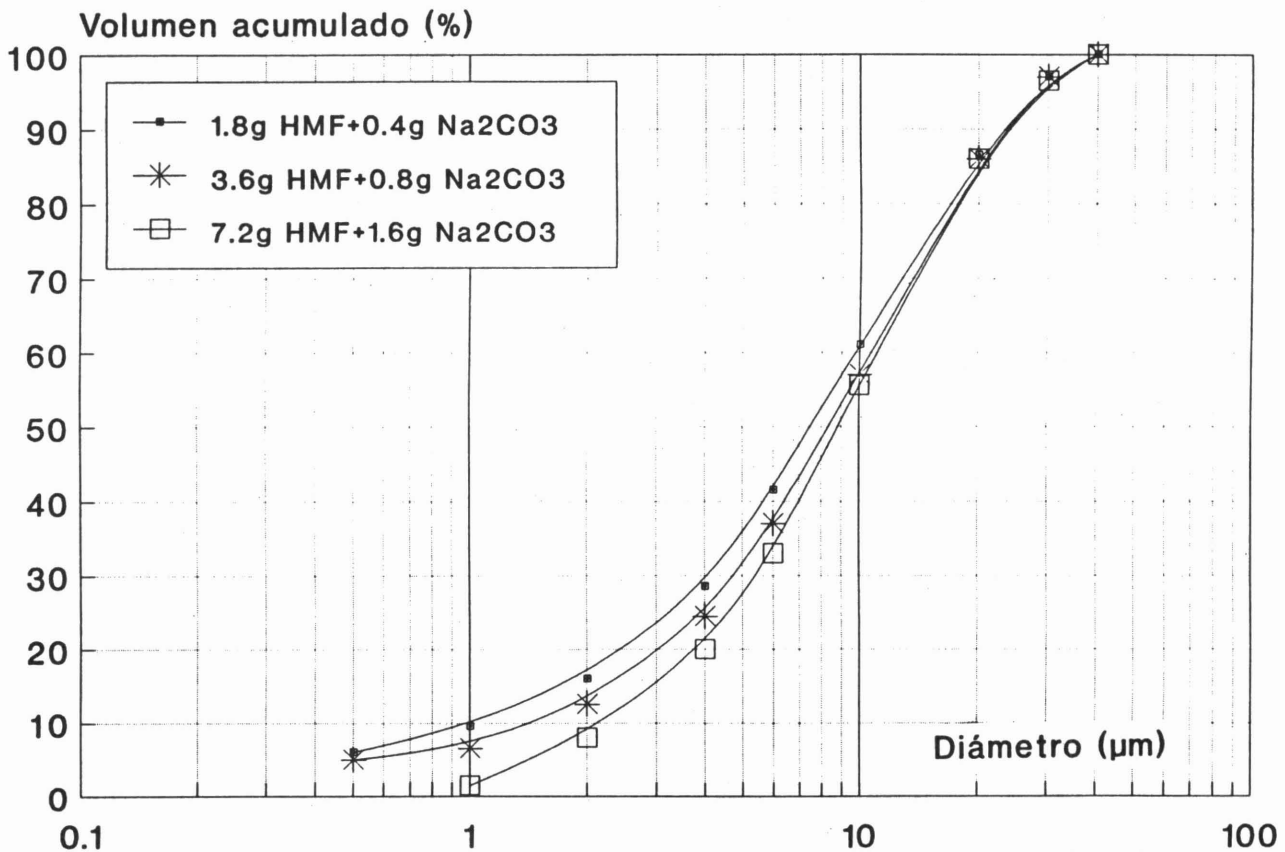


Figura 6.- Influencia de la concentración de defloculante en el "blanco" (g/l de disolución).

4.2. Distribución granulométrica de materias primas no plásticas.

En las Figuras 7 a 9 se representan las distribuciones granulométricas para un cuarzo, una alúmina y un silicato de circonio, determinadas con las técnicas de láser y Sedigraph.

Para cada uno de los materiales ensayados la densidad real se ha determinado experimentalmente y se han calculado las "presentaciones" correspondientes en base a su índice de refracción y absorciones de acuerdo con lo expresado en el punto 3.2.. Estos valores se han utilizado posteriormente para obtener las curvas granulométricas de las citadas figuras.

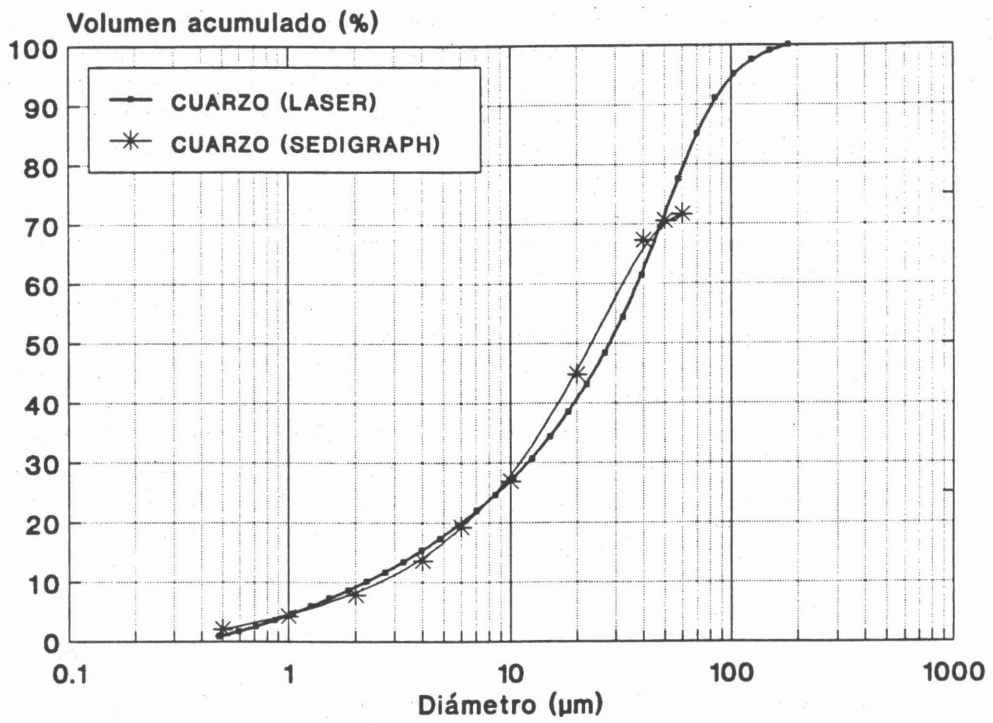


Figura 7.- Comparación entre los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: cuarzo.

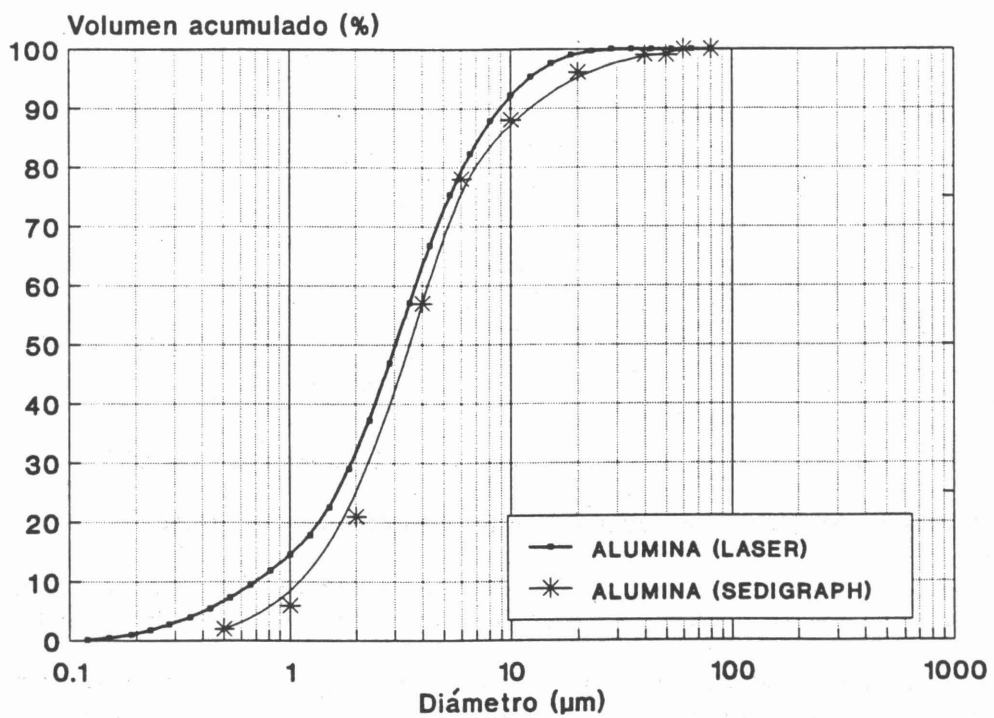


Figura 8.- Comparación entre los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: alúmina.

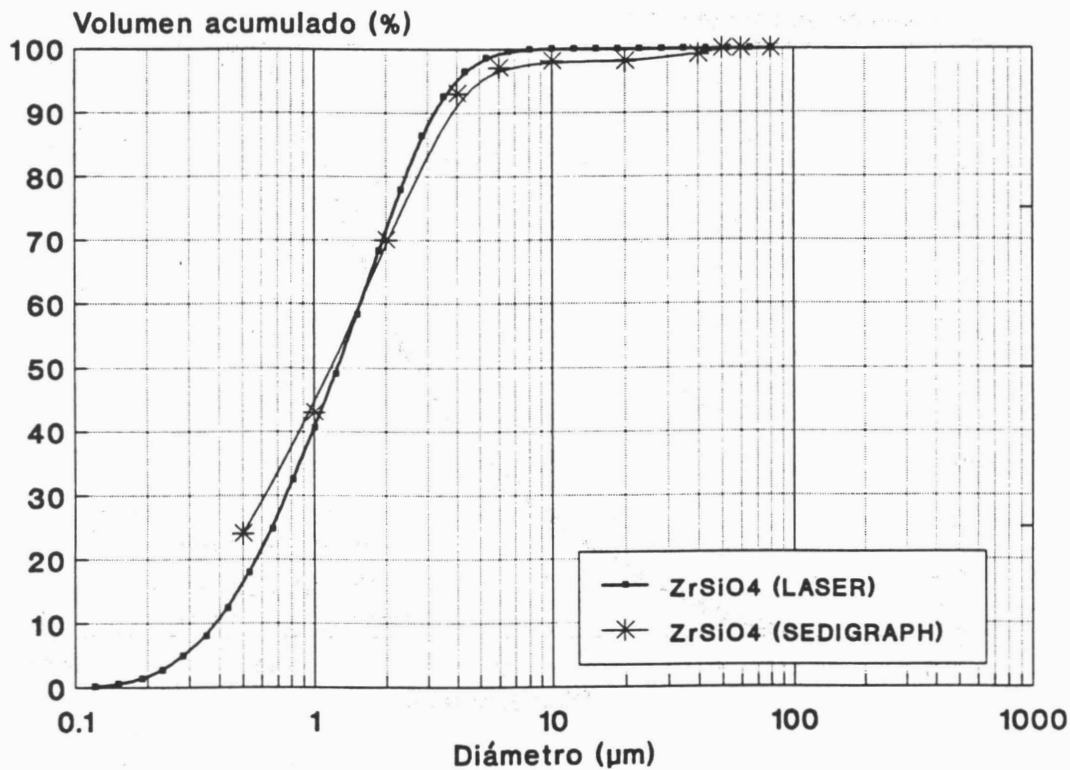


Figura 9.- Comparación entre los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: silicato de circonio.

Se observa la gran semejanza entre los resultados obtenidos por las técnicas de láser y de Sedigraph para los distintos materiales desgrasantes elegidos, de lo que puede deducirse que ambos resultados serán posiblemente muy próximos a la distribución granulométrica real de cada una de las muestras.

Para este tipo de materiales, la técnica de sedimentación y la de dispersión de luz aparecen como equivalentes, ya que las partículas presentan formas próximas a la esférica y no forman agregados más o menos porosos, cuyas propiedades (densidad, índice de refracción, ...) serían de difícil determinación.

Con el objeto de determinar la influencia de los índices de refracción y de la absorción en la técnica láser, para estos materiales ensayados, se han representado los resultados obtenidos para el cuarzo con la presentación correspondiente a su índice de refracción (0807 STND) y con la presentación Fraunhofer (FNHF). En la Figura 10 se presentan los resultados obtenidos. Podemos observar que no se cometen errores demasiado importantes al no seleccionar la presentación adecuada. Esto es debido a que este material presenta una granulometría gruesa y no es necesario aplicar correcciones de Mie. Sin embargo, para el caso del $ZrSiO_4$, que presenta una granulometría mucho más fina, el elegir la presentación STND o la que le corresponde (1707) da como resultado curvas granulométricas muy diferentes (Figura 11), al encontrarnos en el intervalo de tamaños en que se aplica la corrección de Mie.

4.3. Distribución granulométrica de materias primas plásticas.

Las Figuras 12 y 13 corresponden a las distribuciones del tamaño de partícula, determinadas por Sedigraph y por difracción de láser, para un caolín y una arcilla.

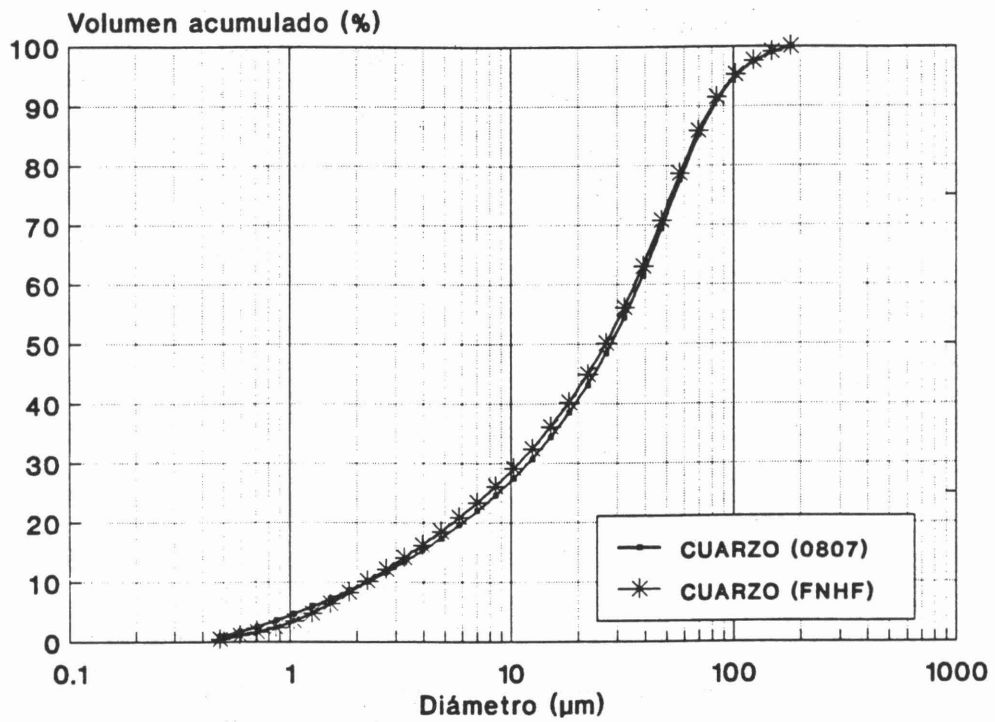


Figura 10.- Influencia del valor de la "presentación". Muestra: cuarzo.

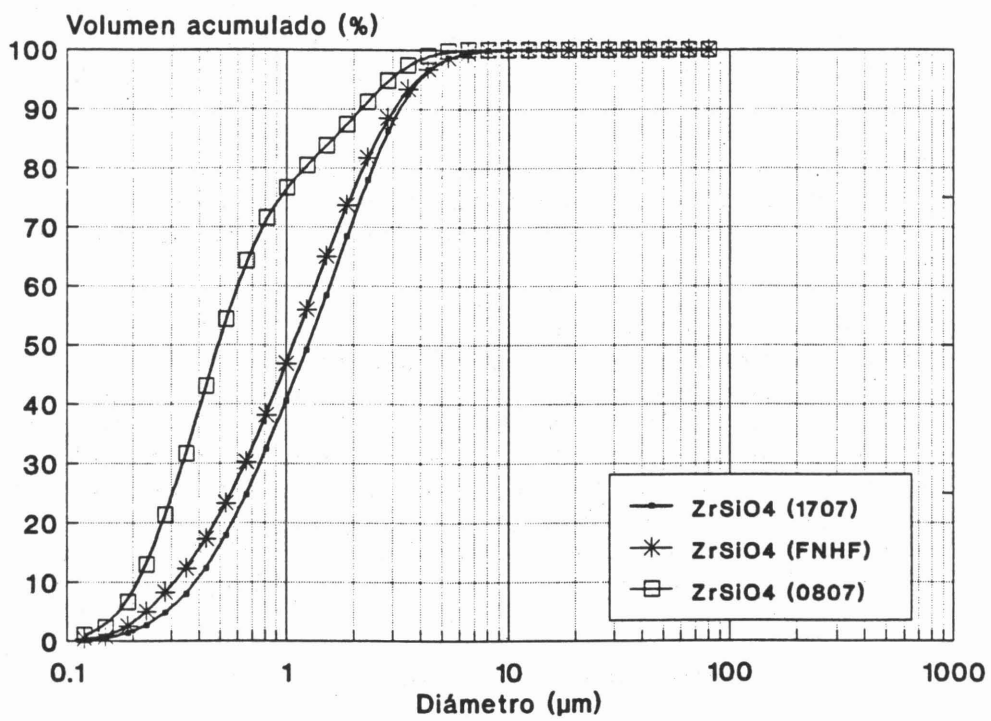


Figura 11.- Influencia del valor de la "presentación". Muestra: silicato de circonio.

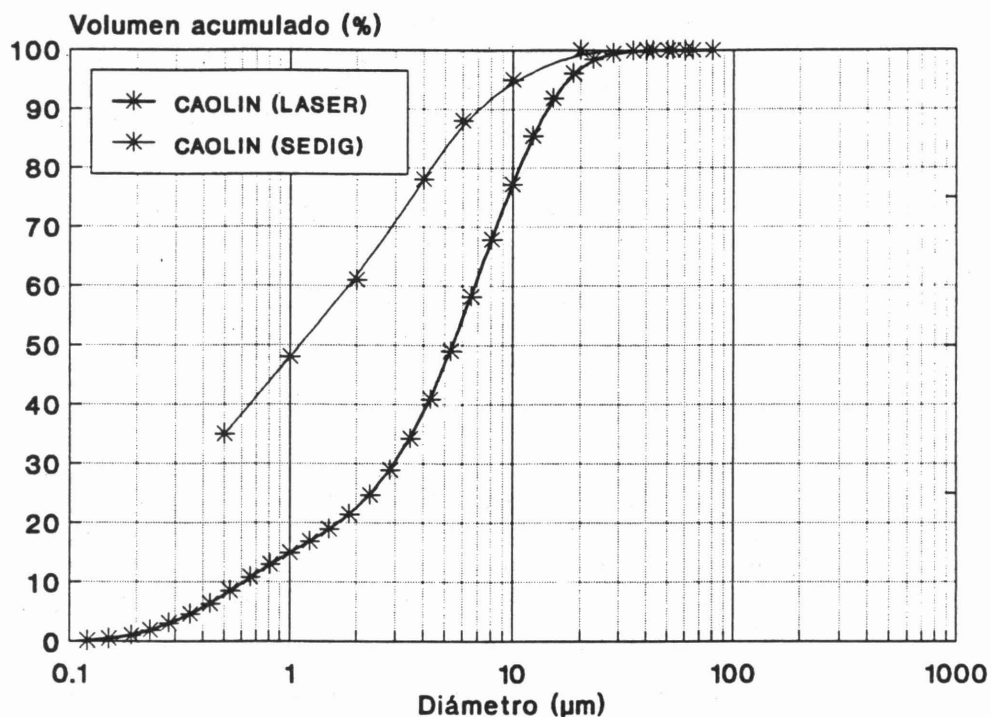


Figura 12.- Comparación entre los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: caolín.

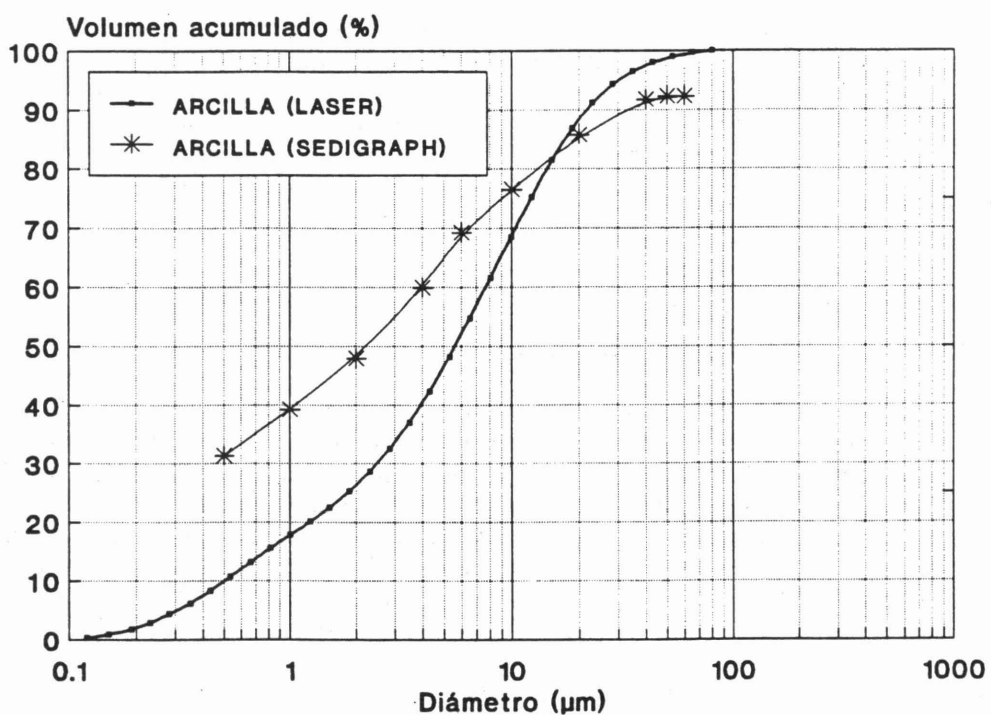


Figura 13.- Comparación entre los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: arcilla.

Como puede observarse, para este tipo de materiales, las distribuciones granulométricas obtenidas por los dos métodos difieren marcadamente, debido a la forma laminar de las partículas que constituyen las muestras. Para el caolín, en el que todas las partículas son laminares, la diferencia entre las curvas es mayor.

Estas diferencias pueden explicarse en base a los fundamentos de las técnicas utilizadas. Los dos métodos asumen que las partículas son esféricas, pero una partícula laminar sedimenta a una

velocidad mucho menor que una partícula esférica de masa equivalente, por lo que las distribuciones obtenidas por Sedigraph serán mucho más finas que las reales. En el caso del láser hay también desviaciones de la distribución de tamaño real pero, dado que las partículas atraviesan el haz de luz en todas sus orientaciones posibles, es de esperar que la granulometría obtenida sea más próxima a la real.

Para la caracterización de materiales arcillosos se suelen utilizar técnicas de sedimentación (pipeta de Andreasen, Sedigraph), debido a la posibilidad de predecir el comportamiento plástico de estos materiales a partir de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas con esta técnica, ya que las partículas laminares se comportan como si fueran más finas de lo que son. Con el Sedigraph es posible distinguir un material plástico de un desgrasante muy fino.

4.4. Distribución granulométrica de fritas.

En los apartados anteriores se ha comprobado que, para partículas que no son laminares, los resultados del análisis granulométrico realizado por Sedigraph y por difracción de láser son muy similares, por lo que en principio cabe esperar que esto se cumpla para las fritas. Sin embargo, este tipo de materiales presenta el inconveniente de que tanto su índice de refracción como su densidad real no están tabulados y hay que recurrir a determinaciones experimentales o a estimaciones, conocida su composición química.

A fin de conocer la influencia de estos parámetros sobre los resultados obtenidos, se han seleccionado tres fritas (apartado 3.1.) de diferente composición y, por tanto, con densidades e índices de refracción distintos.

Los índices de refracción de las tres fritas estudiadas se calcularon a partir de la fórmula de Appen (5) y las densidades se determinaron experimentalmente, obteniéndose los siguientes resultados:

Frita	índice de refracción	densidad (g/cm ³)
F-1	1.772	4.76
F-2	1.558	2.45
F-3	1.584	2.84

4.4.1. Determinaciones por difracción de láser.

En la Figura 14 se detallan las distribuciones granulométricas obtenidas para la frita F-1 utilizando tres presentaciones distintas: standard (STND), Fraunhofer (FNHF) y 1409. La presentación STND es la que se recomienda para la mayoría de materiales o cuando no se dispone de datos para determinar el valor que le corresponde a la muestra. La presentación FNHF implica utilizar la difracción de Fraunhofer (sin correcciones Mie) para obtener la distribución, lo que es correcto para granulometrías muy gruesas o para índices de refracción y valores de la absorción elevados. La presentación 1409 se ha obtenido a partir del índice de refracción calculado y suponiendo que este material, dado que es muy rico en plomo (∪60%), tiene una absorción elevada.

Como puede apreciarse, la presentación utilizada influye considerablemente sobre los resultados obtenidos. Teniendo en cuenta la alta absorción de la muestra, el elevado índice de refracción y que no se trata de una granulometría excesivamente fina, es de esperar que la presentación FNHF sea adecuada, y en la práctica no difiere mucho de la 1409, que se ha determinado en función de las propiedades del material.

En función de los índices de refracción de las tres muestras de frita y de los valores aproximados del índice de absorción, se han elegido las presentaciones siguientes:

Frita	Presentación
F-1	1409
F-2	Standard (STND)
F-3	0907

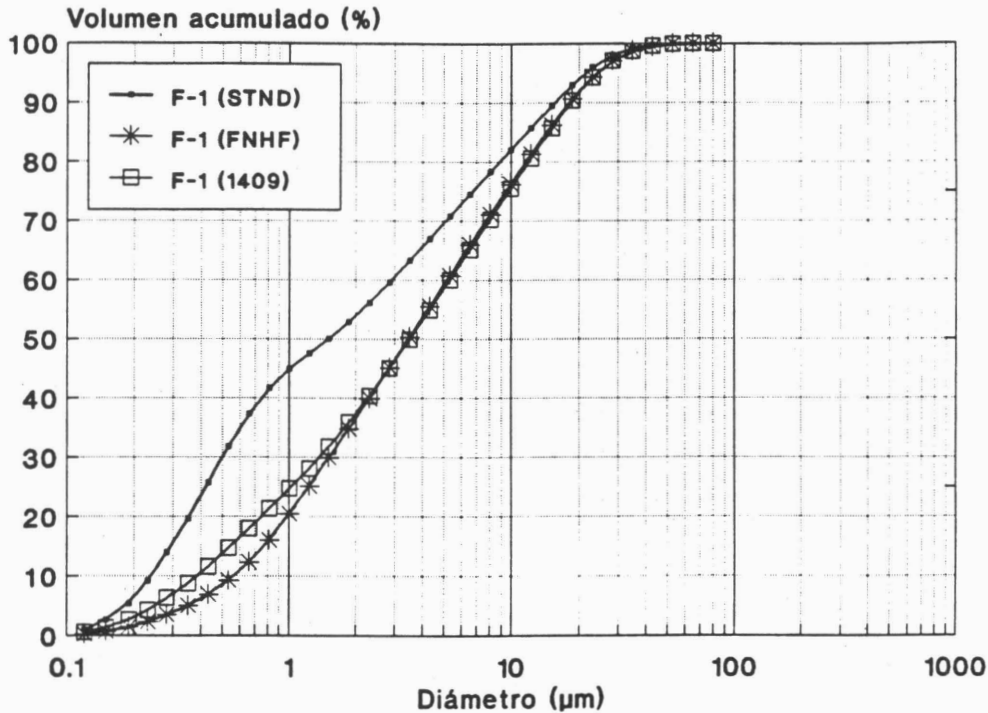


Figura 14.- Influencia del valor de la "presentación". Muestra: frita F-1.

4.4.2. Determinaciones por Sedigraph.

En la Figura 15 se representan las distribuciones granulométricas obtenidas para la frita F-1 utilizando la densidad correcta y un valor aproximado. Se advierte que las curvas son ligeramente distintas, pero el valor de la densidad parece ser menos crítico que el de la presentación en el caso de la difracción de láser.

Con el uso de una densidad menor que la real, se obtiene una distribución granulométrica más gruesa, con un desplazamiento del conjunto de la curva a diámetros mayores. Cambia el diámetro medio, pero no la forma de las representaciones, como ocurría al modificar la presentación en la técnica láser estudiada.

4.4.3. Comparación de los resultados de ambas técnicas.

En las Figuras 16 y 17 se presentan las distribuciones granulométricas obtenidas por Sedigraph (con las densidades determinadas experimentalmente) y por difracción de láser (con las presentaciones correspondientes a los índices de refracción calculados) para las fritas F-2 y F-3.

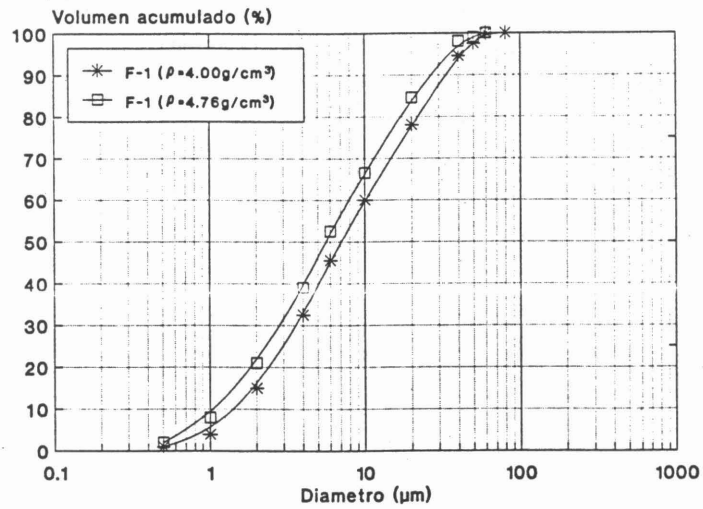


Figura 15.- Influencia del valor de la densidad. Muestra: frita F-1.

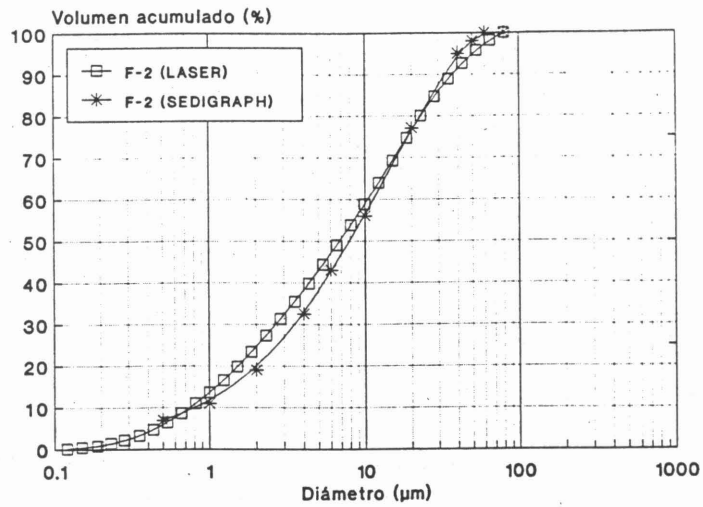


Figura 16.- Comparación de los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: frita F-2.

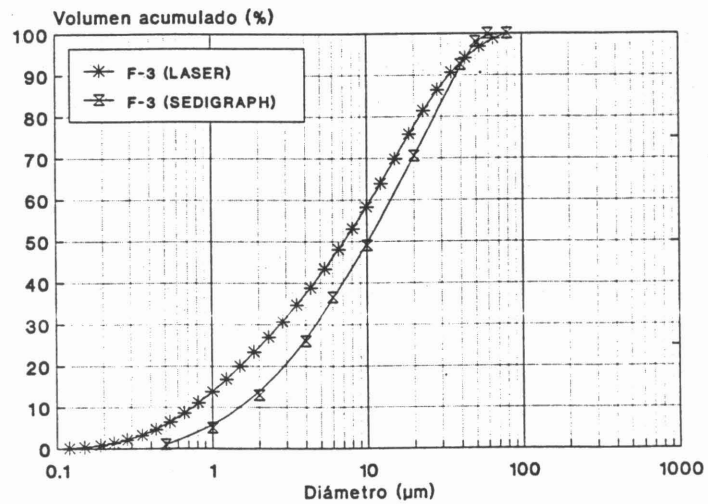


Figura 17.- Comparación de los resultados de Sedigraph y láser. Muestra: frita F-3.

La diferencia que se observa entre las dos curvas para la muestra F-3 puede deberse a que ésta era una frita opaca rica en circonio, presente posiblemente como cristales de silicato de circonio. Al no tratarse de un vidrio homogéneo cabe esperar que el índice de refracción calculado difiera del real.

Los resultados obtenidos confirman que las técnicas de Sedigraph y difracción de láser para partículas no laminares son similares siempre que se conozcan exactamente los parámetros necesarios para realizar las determinaciones.

4.5. Distribución granulométrica de un esmalte.

Como se ha mencionado anteriormente, la determinación de la distribución del tamaño de partícula de una mezcla de materiales es muy problemática, puesto que se ha de trabajar con valores medios de la densidad y del índice de refracción y, en realidad lo que se tiene son partículas con diferentes valores de estos parámetros.

A fin de conocer si la utilización de estos valores medios es una aproximación correcta, se ha calculado la distribución granulométrica de un esmalte a partir de las curvas correspondientes a cada uno de los materiales que componen la mezcla y se ha comparado con la curva obtenida experimentalmente. Estos cálculos se han realizado para la difracción de láser y para el Sedigraph.

El índice de refracción de la frita F-4, calculado por Appen para su composición química, es de 1.56, por lo que la presentación elegida para obtener su granulometría con la técnica láser ha sido 0807. La presentación correspondiente al índice de refracción medio calculado para la mezcla es 0907.

Para la obtención de la curva granulométrica por Sedigraph se determinó la densidad real de la frita F-4, que resultó ser 2.51 g/cm³. La densidad media utilizada para el esmalte fue de 3.07 g/cm³.

En las Figuras 18 y 19 se comparan las distribuciones granulométricas de los tres componentes que constituyen el esmalte, y la distribución calculada a partir de sus respectivos porcentajes en peso.

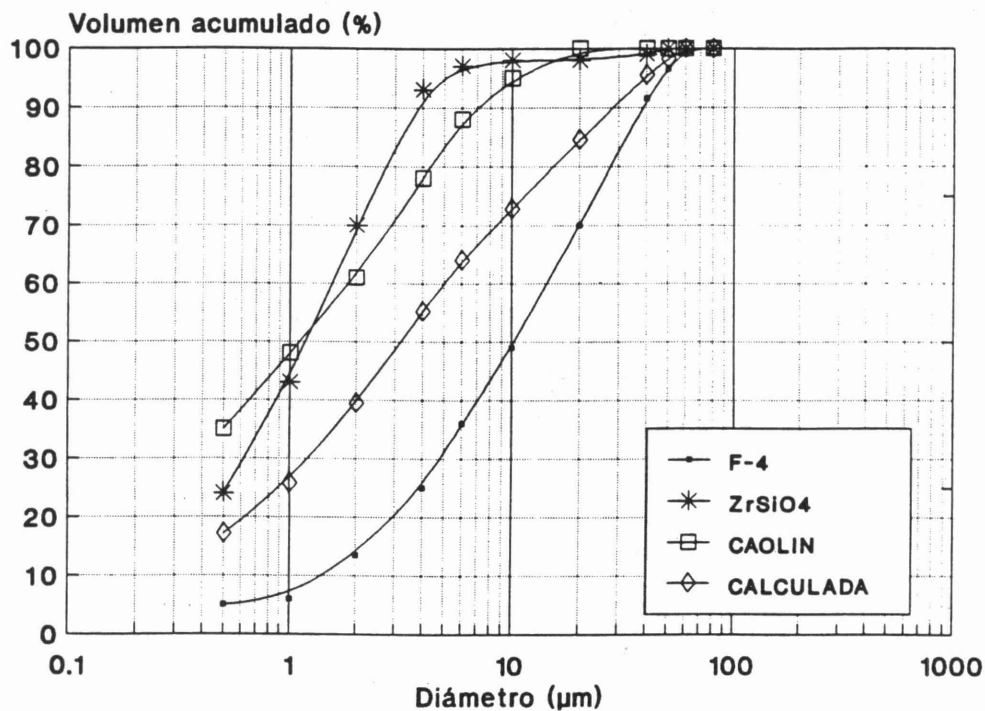


Figura 18.- Determinaciones por Sedigraph.

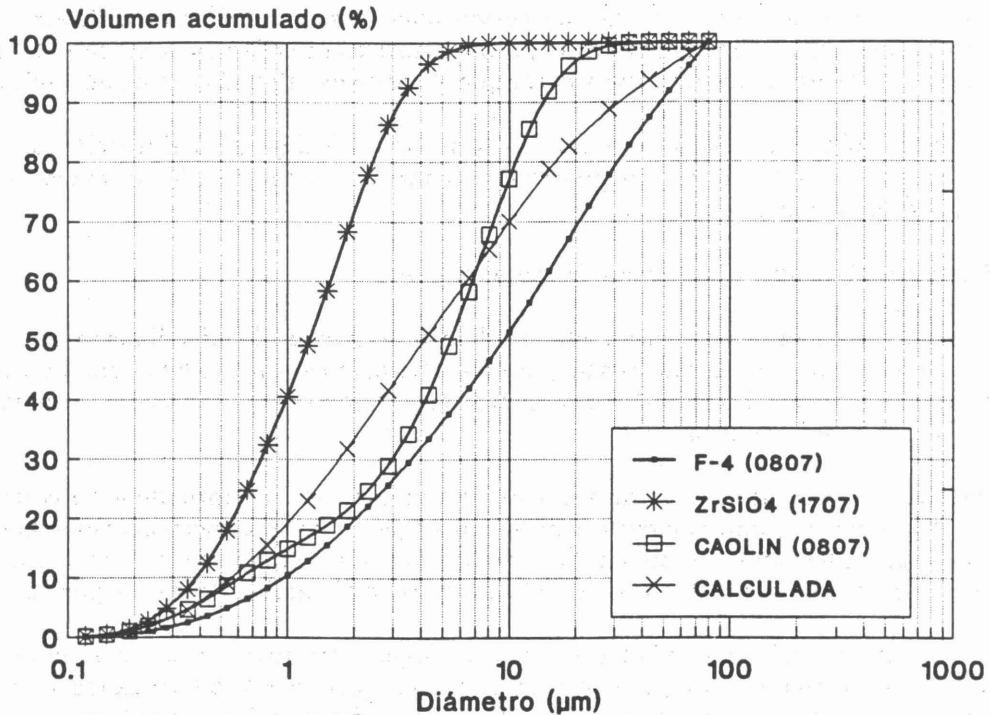


Figura 19.- Determinaciones por difracción de láser.

En las Figuras 20 y 21 se representan las distribuciones granulométricas determinadas experimentalmente junto a las calculadas, para las dos técnicas estudiadas. En ningún caso se observan diferencias demasiado importantes. En el caso del Sedigraph, la curva calculada se desplaza hacia tamaños ligeramente más gruesos que la obtenida experimentalmente. Cabe esperar que la curva calculada sea más próxima a la real, puesto que se ha determinado a partir de las curvas granulométricas de los componentes. En la Figura 21, correspondiente a las granulometrías láser, se advierte que la diferencia entre ambas curvas es mayor, cambiando incluso la forma de las mismas. La curva obtenida experimentalmente es más estrecha, aunque el tamaño medio de partícula es prácticamente constante.

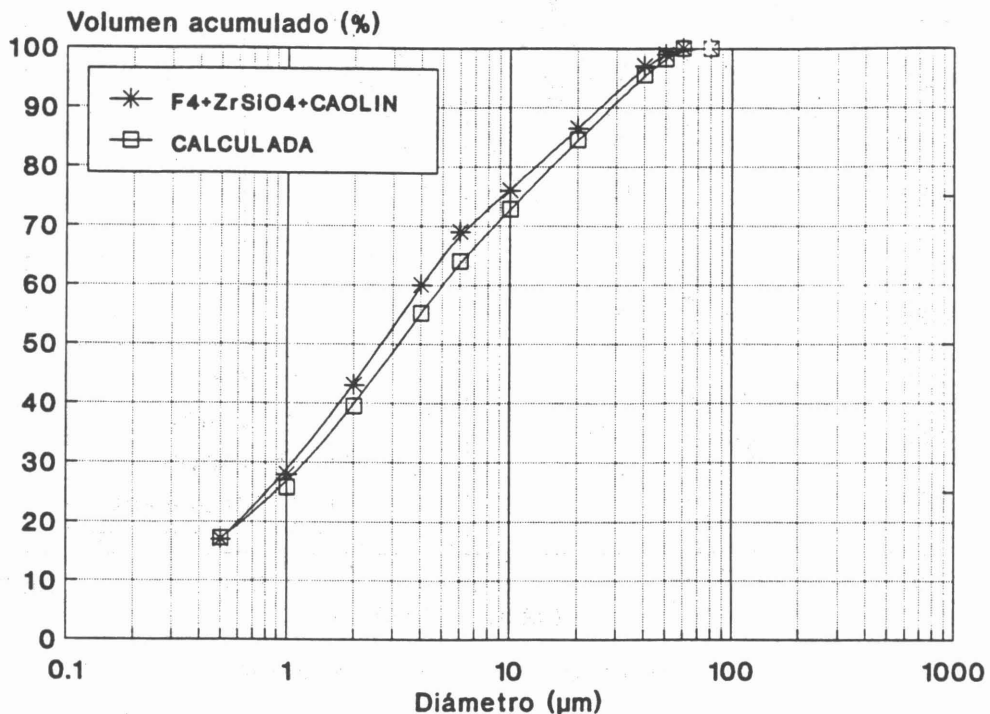


Figura 20.- Comparación entre la distribución granulométrica determinada experimentalmente y la calculada a partir de las de los materiales que componen el esmalte. Técnica utilizada: absorción de rayos X (Sedigraph).

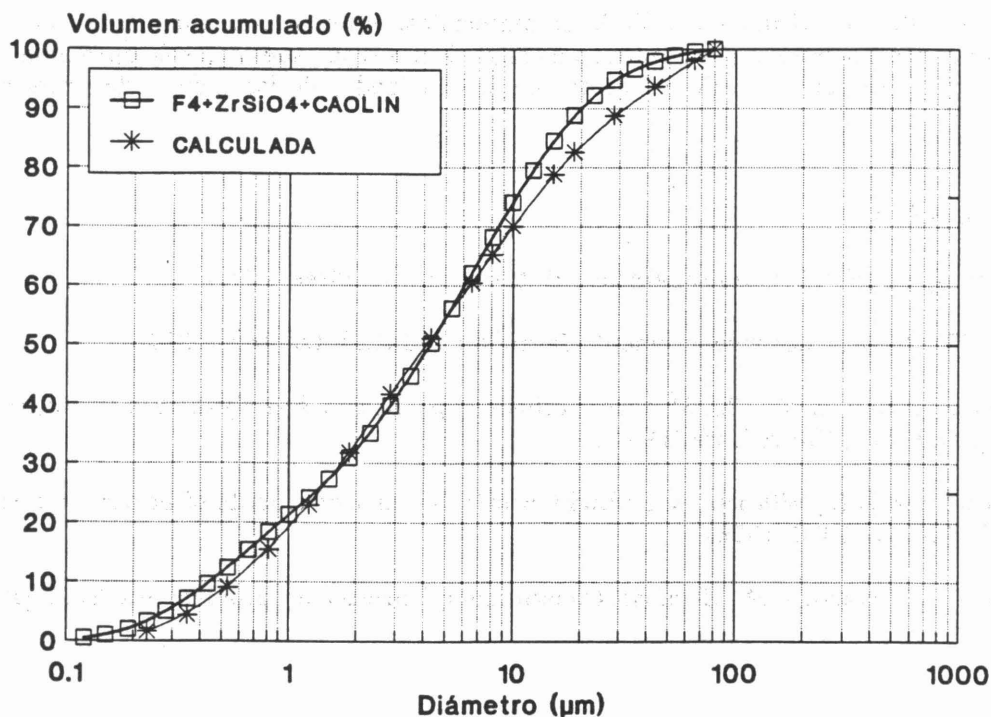


Figura 21.- Comparación entre la distribución granulométrica determinada experimentalmente y la calculada a partir de las de los materiales que componen el esmalte. Técnica utilizada: difracción de láser.

5. CONCLUSIONES.

Del estudio realizado pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Para realizar un análisis granulométrico es fundamental disponer de suspensiones totalmente dispersadas. Las condiciones de preparación de muestra determinadas en este trabajo son válidas para materias primas cerámicas, no obstante, no son de validez general. Para controlar la granulometría de una materia prima la preparación de muestra debe realizarse siempre de la misma forma, a fin de poder asegurar una buena reproducibilidad de los resultados.
- Para las materias primas no plásticas se ha comprobado que las distribuciones granulométricas obtenidas por difracción de láser son muy similares a las obtenidas por Sedigraph, siempre que se conozcan sus propiedades físicas: densidad, absorción e índice de refracción.
- En el caso de materiales arcillosos los resultados obtenidos por ambas técnicas difieren notablemente, puesto que para estos materiales, constituidos por partículas laminares, con las técnicas de sedimentación se obtienen distribuciones granulométricas más finas que las reales.
- Disponer de los valores de los parámetros necesarios para el cálculo de las distribuciones granulométricas es de gran importancia. Se ha comprobado que, para la difracción de láser, en los materiales de granulometría muy fina, las alteraciones en el índice de refracción conducen a resultados que pueden desviarse mucho de la realidad.
- Los índices absorción y de refracción de fritas varían considerablemente de unos vidrios a otros, según su composición. Cuando se desconoce la composición de la muestra o la frita no es homogénea, los resultados obtenidos por láser serán posiblemente menos exactos que los obtenidos por Sedigraph, ya que la determinación de la densidad real es relativamente sencilla. A pesar de este inconveniente, la gran ventaja de la difracción de láser frente al Sedigraph es la rapidez y la gran reproducibilidad de las determinaciones, siendo muy útil para el control de materiales en los que se pueda considerar constante la "presentación".

- En los esmaltes constituidos por distintos materiales, tanto en la técnica láser como en la de sedimentación controlada por absorción de rayos X, los resultados son sólo aproximados, dado que es necesario utilizar valores medios de la densidad y de los índices de refracción y de absorción.

6. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Svarovsky, L.; Solid-liquid separation. Butterworth, Londres (1977).
- (2) Allen, T.; Particle size measurement. Chapman and Hall, Londres (1974).
- (3) Chemical Analysis. Vol. 73. Modern methods of particle size analysis. Ed. Barth, H.G. John Wiley and sons, Nueva York (1984).
- (4) Wertheimer, A.L.; Wilcock, W.L.; Light Scattering measurements of particle distributions. Appl. Opt., 15, 1616 (1976).
- (5) Fernández Navarro, J.M.; El vidrio. Constitución, fabricación y propiedades. Ed. CSIC (1985).