



**PROYECTO: GRINDSIZER - Investigación y desarrollo de nuevas técnicas avanzadas para la medida en continuo del tamaño de partículas en la operación de molturación de suspensiones cerámicas**

**Nº Expediente: IMDEEA/2019/46**

**PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS  
ACTUACIÓN: IMDEEA-PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS**

**ENTIDAD BENEFICIARIA: AICE, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CERÁMICA  
NIF: G46271144**

**PAQUETE DE TRABAJO PT2: Caracterización de distintas muestras con distintas técnicas de medida de tamaño de partícula**

**Fecha: febrero 2020**

<b>Entregable Nº</b>	<b>Nombre del entregable</b>	<b>Paquete trabajo Nº</b>
<b>E.2.1</b>	<b>Caracterización de muestras cerámicas con distintas técnicas de medida</b>	<b>2</b>

## 1 Introducción

En este documento se muestran todos los resultados obtenidos en la caracterización de las distintas muestras, preparadas tanto en laboratorio como industrialmente, medidas con distintas técnicas de caracterización de tamaño de partícula.

## 2 Objetivo del proyecto

El objetivo de este proyecto consiste en la evaluación, en condiciones relevantes de operación, de diferentes tecnologías de análisis de tamaño de partícula de forma continua, y su aplicación a la línea de producción de suspensiones cerámicas a la salida de los equipos de molienda, molinos de bolas de gran capacidad. Entre las técnicas cuyo estudio se plantea abordar dentro del proyecto destacan el análisis de imagen, la imaginería de rayos X, la dispersión de luz láser o la atenuación de ultrasonidos. Al finalizar este estudio, se espera disponer de una tecnología validada en un ambiente de operación industrial, que permita mejorar el control de la operación de molienda de suspensiones cerámicas, y posibilite a corto plazo la automatización de esta.

El objetivo particular que se persigue en este informe consiste en caracterizar físicamente, mediante las tecnologías seleccionadas, suspensiones cerámicas de diferente naturaleza, empleando distintas configuraciones experimentales.

## 3 Materiales y métodos

Para la realización de los ensayos de caracterización se han utilizado materias primas destinadas a la fabricación de barbotina cerámica industrial con composición correspondiente a un porcelánico estándar. Los materiales han sido suministrados por la empresa colaboradora del proyecto, SA Minera Catalano Aragonesa (en adelante SAMCA). Al tratarse de materias primas naturales, se hizo acopio de una gran cantidad de material (en torno a 1000 kg) para no tener problemas de fluctuación en la composición química durante el desarrollo del proyecto. Los materiales seleccionados fueron:

- Arcilla nacional blanca con referencia "ARB-11".
- Arcilla exportación blanca con referencia "Tipo B".
- Feldespato sódico turco.
- Arena feldespática.

Además de estas materias primas principales, se hizo acopio del desfloculante líquido utilizado habitualmente por la empresa, así como tripolifosfato (TPF) y metasilicato sódico, desfloculantes habituales utilizados en laboratorio. Con estos materiales, se realizaron molturaciones controladas en laboratorio a distintos porcentajes de rechazo, y se caracterizaron con distintas técnicas de medida de tamaño de partícula de las descritas en el entregable E.1.1.



Figura 1. Acopio de materias primas para el trabajo.

## 4 Preparación de las muestras a analizar

### 4.1 Acondicionado de las materias primas

El formato en el que llegan las materias primas a granel no es adecuado para su molturación a nivel de laboratorio. Para poder ser procesadas mediante molinos de laboratorio y con vistas a obtener resultados reproducibles necesitan ser acondicionadas a unos tamaños adecuados.



Figura 2. Pila de arcilla a granel en la propia mina. (Fuente: ITC)



**Figura 3. Acondicionado de las materias primas a granel: a) Trituración manual a martillo; b) Trituración en molino de martillos; c) Tamizado vía seca manual. (Fuente: ITC)**

Las dos arcillas utilizadas en el proyecto presentan piedras de gran tamaño, por lo que necesitan ser trituradas a mano hasta un tamaño que permita su introducción al molino de martillos. El material triturado manualmente se introduce poco a poco en el molino de martillos eléctrico, en el cual permanece molturándose hasta que es capaz de atravesar un tamiz y llegar al receptáculo de la parte inferior. En este caso concreto se seleccionó un tamiz de 1 mm para la molturación de ambas arcillas. Tanto el feldespató sódico como la arena feldespática ya tienen una granulometría más fina en su formato granel, por lo que únicamente se les hace un tamizado en seco con una luz de malla de 4 mm para eliminar las piedras más gruesas.



**Figura 4. Materiales a granel antes y después del acondicionado. (Fuente: ITC)**

## 4.2 Preparación de barbotinas a rechazos controlados

Para la preparación de una barbotina a nivel de laboratorio, se ha de seleccionar un molino con un volumen adecuado para la cantidad de barbotina que se quiera obtener. En este trabajo, se han preparado molturaciones de 400 gramos de sólido seco en molinos con un volumen de 1000 ml. La carga de bolas del molino (bolas de alúmina con tres diámetros distintos: 6, 18, y 35 mm) dependerá del molino seleccionado y lo enérgica que se desee realizar la molturación. Por ejemplo, si el molino se llena con bolas medianas (carga normal), el poder molturante, para un mismo tiempo de molturación, será menor que con una combinación de bolas medianas y pequeñas (carga enérgica). Las bolas grandes se suelen utilizar para moliendas vía seca, para disgregar material seco procedente de una molturación vía húmeda. La selección de una carga normal o enérgica dependerá del rechazo objetivo y de la dureza de los materiales a molturar. Se selecciona una u otra en función del tiempo de molturación deseado, entre 10-30 minutos. Por debajo de los 10 minutos aumenta la incertidumbre en la molturación y por encima de los 30 minutos se tienen ensayos de demasiada duración. Una vez seleccionada la carga de bolas, se introduce en el molino junto a los materiales secos que formaran la barbotina, el agua y una cantidad de desfloculante adecuada.

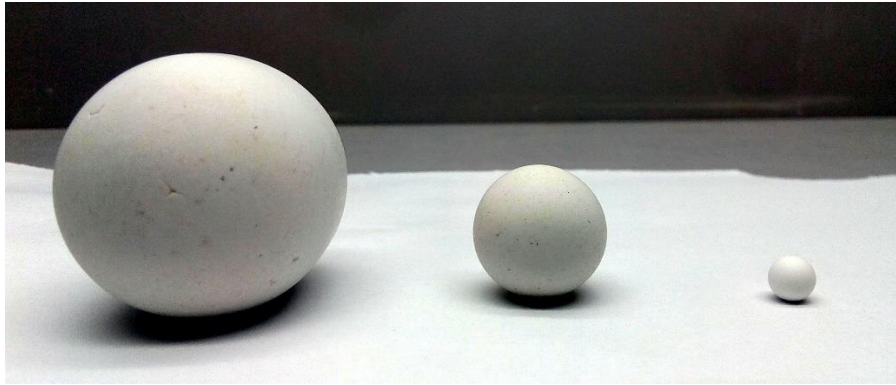


Figura 5. Bolas de molturación de alúmina de 35, 18 y 6 mm de diámetro (Fuente: ITC)



Figura 6. a) Molino de laboratorio de 400 g de sólido junto a bolas de molturación medianas; b) Bolas pequeñas de molturación; c) Molino de laboratorio instalado en bastidor planetario (Fuente: ITC)

Una vez transcurrido el tiempo de molturación predefinido en el bastidor, se procede a la descarga del molino a un tamiz de 63, 45, 25 micras o batería de estos tamices, según casos, para controlar el rechazo obtenido en la molturación. El rechazo final al que se lleve la barbotina definirá, en parte, la reactividad de la pasta en la cocción. Pastas con rechazos más finos tendrán partículas de mayor superficie específica que sinterizarán o reaccionarán más fácilmente en la etapa de cocción. El dejar una pasta a un rechazo u otro dependerá de la formulación de esta. Por ejemplo, una pasta destinada a la fabricación de pavimento porcelánico de baja absorción de agua con arcillas blancas, arena feldespática y feldespático sódico, se suele molturar hasta obtener un rechazo en tamiz de 45 micras del 10%. Por tanto, la forma de trabajar en el laboratorio vendrá dada por el rechazo que se quiera conseguir y la formulación de la pasta. Se preparará el molino y una vez transcurrido el tiempo de molturación, se descargará sobre el tamiz adecuado para obtener el rechazo. Si el rechazo es menor al deseado se volverá a preparar un molino regulando el tiempo de molturación a la baja, o viceversa, hasta alcanzar el valor de rechazo deseado.



Figura 7. Medida de rechazo en tamiz vía húmeda. (Fuente: ITC)

Una vez fijado el tiempo de molturación para el cual una pasta produce el rechazo deseado, suele ser habitual descargar la barbotina sobre bandejas de vidrio y seguidamente secarla en estufa o lámparas de infrarrojos. El material sólido seco obtenido, se granulará o humectará y será utilizado para prensas piezas de pequeño formato, en las cuales se evaluará, tras la cocción, propiedades como la contracción lineal, absorción de agua, piropiasticidad, desarrollo de color....



**Figura 8. a) Descarga de molino de laboratorio sobre bandeja de vidrio; b) Secado de una bandeja de vidrio en lámparas de infrarrojos (Fuente: ITC).**

Este material sólido una vez seco queda compactado al evaporar el agua de molturación. Usualmente para disgregar el material se vuelve a introducir dentro del molino con tres bolas de gran diámetro en seco y se realiza una molturación vía seca de corta duración que desmenuza y disgrega el material sin bajar el rechazo.



**Figura 9. Aspecto del material después del secado y previo a la molturación vía seca para su disgregación (Fuente: ITC).**

En este trabajo se obtuvieron tanto muestras de barbotinas en suspensión, tal y como se obtendrían en la industria, como muestras secas disgregadas para su evaluación mediante microscopía óptica. Cabe decir que las suspensiones de barbotinas, pese a ser muy estables si se obtienen parámetros de densidad y viscosidad adecuadas, tienden a sedimentar. Disponer de muestras en seco a rechazos controlados facilitaba la realización de ensayos con distintas técnicas en cualquier momento sin la necesidad de preparar un molino justo antes del ensayo.

En la figura 10, se muestra un resumen de las materias primas utilizadas para la preparación de la composición de porcelánico que se utilizará para evaluar las distintas técnicas de caracterización de tamaño de partícula y los pasos a seguir para su preparación.



Figura 10. Materiales y diagrama de flujo de preparación de los materiales para la evaluación de las técnicas de medida de tamaño de partícula.

## 5 Caracterización de distintas muestras con distintas técnicas de medida de tamaño de partícula

Se decidió iniciar los ensayos realizando molturaciones de un único componente y finalizar formulando una composición completa.

### 5.1 Arena feldespática

#### 5.1.1 Distribución de tamaños de partícula iniciales

Como se ha comentado anteriormente, la arena feldespática presenta partículas muy gruesas que pueden añadir incertidumbre a las molturaciones, ya que, al llenar el molino para la molturación, dependerá del operario el que se introduzcan más o menos cantidad de piedras gruesas al muestrear. Por tanto, debido a que las piedras gruesas forman un porcentaje muy bajo en la muestra a granel, en lugar de pre-molturar en seco, como en el caso de la arcilla, se decidió simplemente pre-tamizar a 4 mm de luz de malla.

Se obtuvo la distribución de tamaños de partícula inicial en seco mediante batería de tamices con luces de malla: 2000, 1000, 710, 500, y 300  $\mu\text{m}$ . A partir de esta luz de malla se pasó a húmedo y se utilizaron los tamices de 200, 125, 63, 45 y 25  $\mu\text{m}$ . El análisis de la muestra inicial también se realizó mediante difracción láser con un equipo MALVERN modelo 3000. En el láser se utilizó la aproximación de Mie y los parámetros introducidos fueron, un índice de refracción de 1.543, un coeficiente de absorción de 0.01, 2300 rpm de agitación, sin ultrasonidos e introducción de la muestra directamente a la cubeta ("tap" a cubeta).

En la figura 11, se muestran los resultados obtenidos mediante la batería de tamices y la difracción láser. Se observa una clara diferencia entre ambas técnicas. La batería de tamices ofrece un DTP más grueso que el láser. Hay que destacar que los tamices de 1000 y 2000 micras sí que recogen material mientras que la difracción láser no detecta partículas por encima de las 1000 micras. Esto es debido a que, aunque se supone que el equipo mide hasta 3000 micras, el bombeo del equipo no es capaz de mover partículas densas y grandes. Solo en ocasiones, aparecía un pico de señal por encima de las 1000 micras cuando la bomba era capaz de suspender una partícula gruesa y hacerla pasar por la zona de detección. Es por esto, que los ensayos con difracción láser se realizaron pre-tamizando la muestra a 1000 micras.

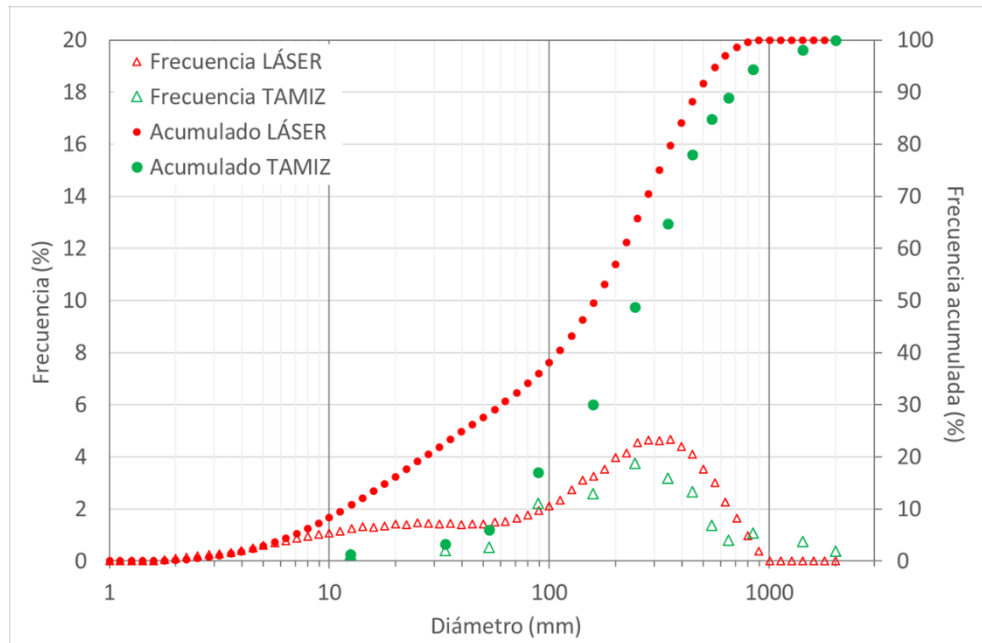


Figura 11. Distribución de tamaños de partícula de la arena feldespática por batería de tamices y difracción láser.

### 5.1.2 Determinación de las condiciones de molienda

Se determinaron las condiciones de molienda (carga de bolas y tiempo) óptimas para obtener un rechazo a 63  $\mu\text{m}$  igual o inferior al 5 %, realizando varias molturaciones con 400 g de arena feldespática al 70 % en contenido en sólidos, y variando las condiciones de tiempo de molturación y de carga de bolas hasta alcanzar el objetivo fijado. En este caso, la arena feldespática será molturada dos veces, una por vía húmeda y la segunda por vía seca. La molturación por vía seca tiene la función de disgregar el polvo molturado por vía húmeda, por lo tanto, se realizará siempre en las mismas condiciones, 10 minutos con una carga de tres bolas grandes. Por tanto, las variables tiempo y carga, para llegar al rechazo objetivo, se modificarán en la molturación por vía húmeda.

En la tabla 1 se muestran los rechazos a 63 micras obtenidos a distintos tiempos de molienda y carga de bolas. En la carga normal se utilizan 180 gramos de bolas medianas mientras que en la carga energética se utilizan 286 g de bolas medianas y 191 g de bolas pequeñas. Como se observa en los resultados, la carga normal necesitaría tiempos de molturación muy largos para alcanzar el un rechazo a 63 micras por debajo del 5% e incluso podría no llegara obtenerse. Sin embargo, con carga energética, se observa que para 30 minutos de molturación, se obtiene un rechazo a 63 micras de aproximadamente el 3%. Por tanto, se seleccionará el tiempo de molienda de 30 minutos con carga energética para la preparación de muestras y el posterior cálculo del error de molturación y medida de rechazo con tamiz.

t (min)	R <sub>63mm</sub> (%)	t (min)	R <sub>63mm</sub> (%)
10	65,4	10	44,5
20	49,8	20	16,8
-	-	25	8,4
-	-	30	3,1
-	-	35	1,7

a) Carga normal                      b) Carga energética

Tabla 1. Tiempos de molienda y rechazos a 63  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.3 Reproducibilidad de la molienda y medida de rechazo

Para el estudio de la reproducibilidad de la molienda y medida de rechazo se seleccionó la carga energética y el tiempo de molturación de 30 minutos. Se realizaron diez ensayos individuales con las condiciones de molienda anteriores y se determinó el rechazo en batería de tamices con las luces de malla de 63 y 45 y 25  $\mu\text{m}$ , dispuestos sobre el vibrotamiz, el cual permaneció en vibración continua a lo largo de cada uno de los ensayos.

El resultado del ensayo se expresa como el rechazo promedio obtenido para cada tamiz, más menos el error calculado según la siguiente fórmula:

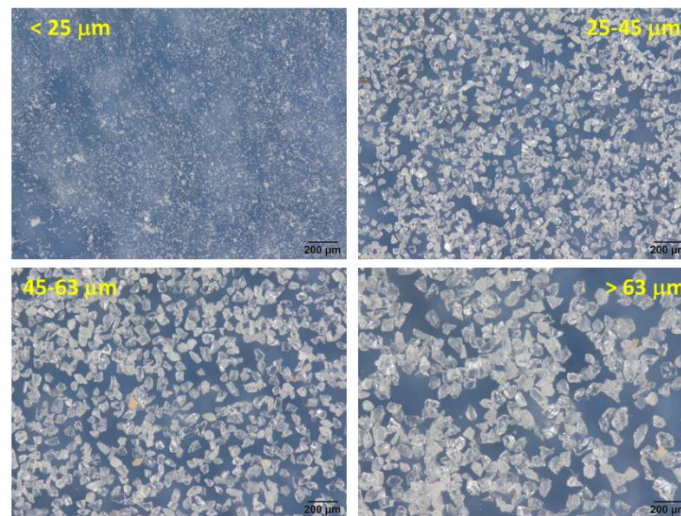
$$Rechazo = \overline{Rechazo} \pm \frac{t_{STUDENT,0,95,N} \cdot desv. STD}{\sqrt{N-1}}$$

En la tabla 2 se muestran los rechazos obtenidos con los tres tamices para los diez ensayos, su valor promedio, la desviación estándar y el error calculado. Se observa que los errores calculados son bajos pese a que el error engloba el error cometido tanto en la molienda como en la medida del rechazo. No evalúan únicamente el error en la medida del rechazo. Este error se incrementa ligeramente al utilizar una luz de malla menor. Esto puede ser debido a que el ensayo se realiza en batería de tamices, por lo que las diferencias entre ensayos obtenidas en un tamiz superior se acumulan en los tamices inferiores. Por otra parte, los tamices de luz de malla más fina tienden a colmatarse más fácilmente, son más difíciles de limpiar y el tamiz de 25 micras estaría casi en el límite de resolución obtenible mediante esta técnica. De todas formas, pese a tratarse de una técnica manual, ofrece resultados repetibles y robustos que pueden utilizarse como referencia para evaluar otras técnicas de medida.

Tamiz (µm)	R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	R <sub>4</sub> (%)	R <sub>5</sub> (%)	R <sub>6</sub> (%)	R <sub>7</sub> (%)	R <sub>8</sub> (%)	R <sub>9</sub> (%)	R <sub>10</sub> (%)	R <sub>PROM</sub> (%)	Desv. STD (%)	Error (%)
63	2.9	2.8	3.6	2.9	2.9	2.8	2.9	3.2	3.2	2.8	3.0	0.3	0.2
45	15.3	13.2	14.3	13.7	13.6	13.8	13.5	14.2	14.4	14.6	14.1	0.6	0.4
25	31.5	30.1	30.3	31.3	29.2	31.2	33.1	32.9	34.2	31.0	31.5	1.5	0.9

**Tabla 2. Resultados del cálculo de incertidumbre en la molienda y rechazo para la arena feldespática.**

Al realizar los ensayos de reproducibilidad se guardaron las distintas fracciones del material molido, así como fracciones completas secas para su análisis mediante distintas técnicas.



**Figura 12. Microfotografías con lupa estereoscópica a la misma escala de las distintas fracciones recogidas en el ensayo de reproducibilidad.**

#### 5.1.4 Medidas de las fracciones de arena feldespática mediante difracción láser

Muestras de las distintas fracciones recogidas fueron analizadas mediante el equipo de medida de tamaños de partícula MALVERN 3000. Se utilizó una configuración de medida similar al material de partida: modelo Mie con un índice de refracción de 1.543, un coeficiente de absorción de 0.01, 2300 rpm de agitación, sin ultrasonidos e introduciendo la muestra directamente a la cubeta ("tap" a cubeta).

En la figura 13, se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción láser. De los resultados se puede resaltar que:

- ✓ En la fracción > 63 micras se estima hasta un 20% por debajo de 63 micras, lo que es difícilmente creíble.
- ✓ En la fracción de 45-63 micras se calcula hasta un 50% por encima de 63 micras y un 10% por debajo de 45 micras.



- ✓ En la fracción de 25-45 micras se estima un 60% de partículas por encima de 45 micras y nada por debajo de 25 micras.
- ✓ La fracción <25 micras que se ha obtenido haciendo pasar material por el tamiz de 63, 45 y 25 presenta en torno a un 25% de material por encima de 25 micras e incluso un pequeño porcentaje del material se estima por encima de 63 micras, cuando las microfotografías indican que este hecho es imposible. Las medidas de esta fracción se repiten varias veces con muestra fresca y con distintos equipos láser de modelos más antiguos de la misma marca, obteniendo los mismos resultados. Quizás estos pequeños cristales transparentes generan algún tipo de artefacto que provoca que la detección de la luz refractada se genere de tal forma que, el equipo calcula un tamaño mayor al que realmente tiene la muestra.

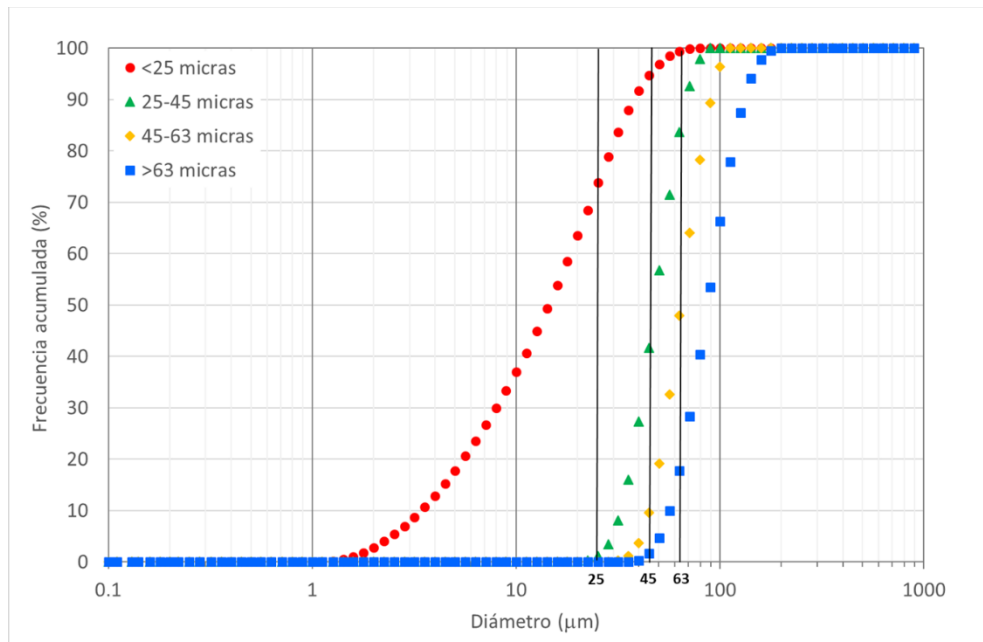


Figura 13. Distribución de tamaños de partícula de las fracciones de arena feldespática por difracción láser.

### 5.1.5 Medidas de las fracciones de arena feldespática mediante SEDYGRAPH

Las medidas de las fracciones de arena feldespática mediante la técnica de sedimentación gravitacional obtenidas con el equipo Sedygraph se muestran en la figura 14.

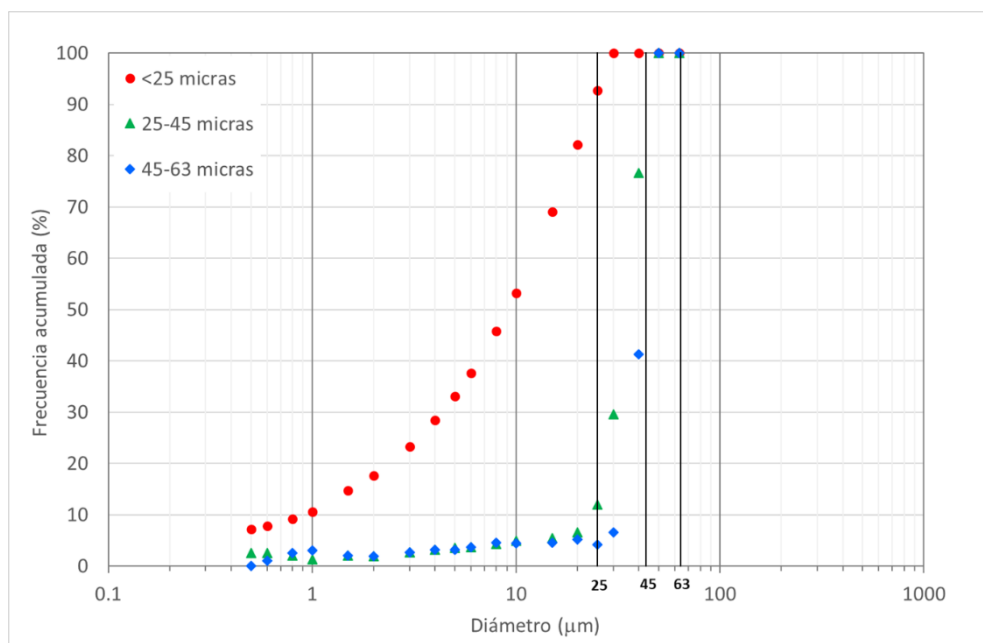


Figura 14. Distribución de tamaños de partícula de las fracciones de arena feldespática por sedimentación gravitacional.

De la observación de la gráfica se extrae que:

- ✓ Hay muy pocos puntos de medida en el tramo entre 25 y 63 micras. Esto puede ser debido a que estas fracciones sedimentan muy rápido.
- ✓ El ensayo está limitado a medidas hasta 63 micras, no se podrán medir las fracciones completas de molturación. Según catálogo, el SEDYGRAPH III mide hasta 300 micras, pero como ya se ha visto en entregable donde se describe la técnica, el tamaño máximo medible depende de la viscosidad del líquido usado como suspensivante y de la densidad de las partículas a medir entre otras.
- ✓ Las fracciones de <25 micras y 25-45 cuadran bastante bien con los cortes de tamiz, cosa que no ocurría en la medida de difracción láser.
- ✓ Sin embargo, si centramos la atención en la fracción entre 45-63 micras, se observa que las medidas no concuerdan con los cortes. Muy posiblemente se debe a que la sedimentación es demasiado rápida con un Reynolds mayor de 0.25 y no se producirá en estado laminar, lo que invalida la ley de Stokes.

### 5.1.6 Medidas de las fracciones de arena feldespática mediante análisis de imagen

Para el análisis de imagen se han utilizado las microfotografías obtenidas mediante lupa estereoscópica y un programa de análisis de imagen libre conocido como ImageJ o Fiji. Este programa tiene múltiples funciones disponibles en una interfaz de usuario muy sencilla y además, permite programar “scripts” para automatizar el tratamiento de una imagen. Mediante el mismo programa se puede escalar la imagen (micras por pixel) y realizar un análisis de tamaños de la imagen ajustada y binarizada. El análisis de tamaños ofrece multitud de descriptores de forma de las partículas, su área, perímetro, diámetros equivalentes a esfera, elipse o distancias Feret máximas y mínimas.

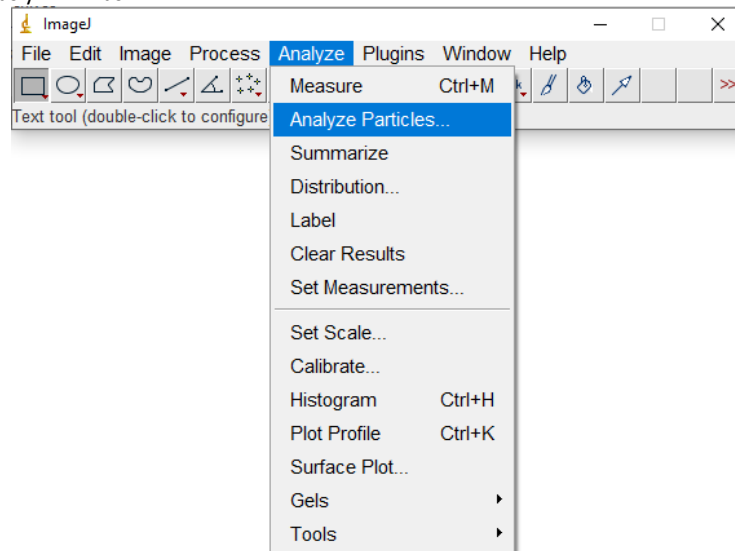


Figura 15. Aspecto de la interfaz con el usuario del programa libre de tratamiento de imagen ImageJ.

En el análisis de partículas mediante imagen se obtiene el área de las partículas además de factores de forma como la redondez, circularidad... Esta área se puede traducir a elipses o a diámetros equivalentes a esferas tal y como haría un equipo láser. También se pueden utilizar las distancias de cuerda o distancias Feret. Tal y como se muestra en la figura 16, el Feret puede ser el máximo (longitud de las partículas) o el mínimo (anchura). Cuando menor circularidad o redondez tengan las partículas, más diferencia habrá entre el Feret máximo y mínimo. En la operación de tamizado, las partículas se reorientan en la malla y tienen mayor posibilidad de pasar aun teniendo una longitud mayor que la luz de malla. Por tanto, habitualmente el Feret mínimo procedente del análisis de imagen tiene mayor correlación con la luz de malla del tamiz.

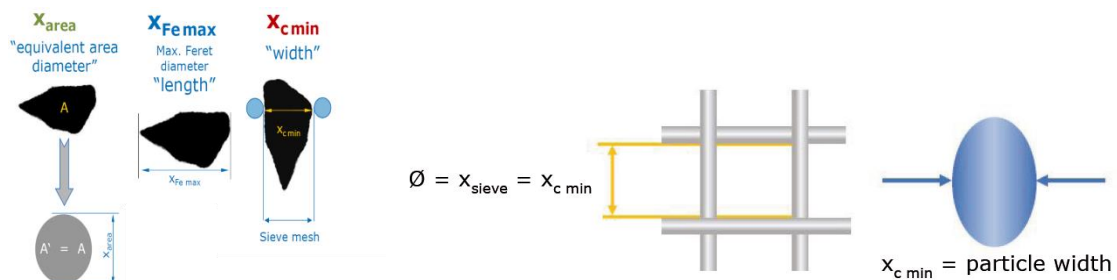
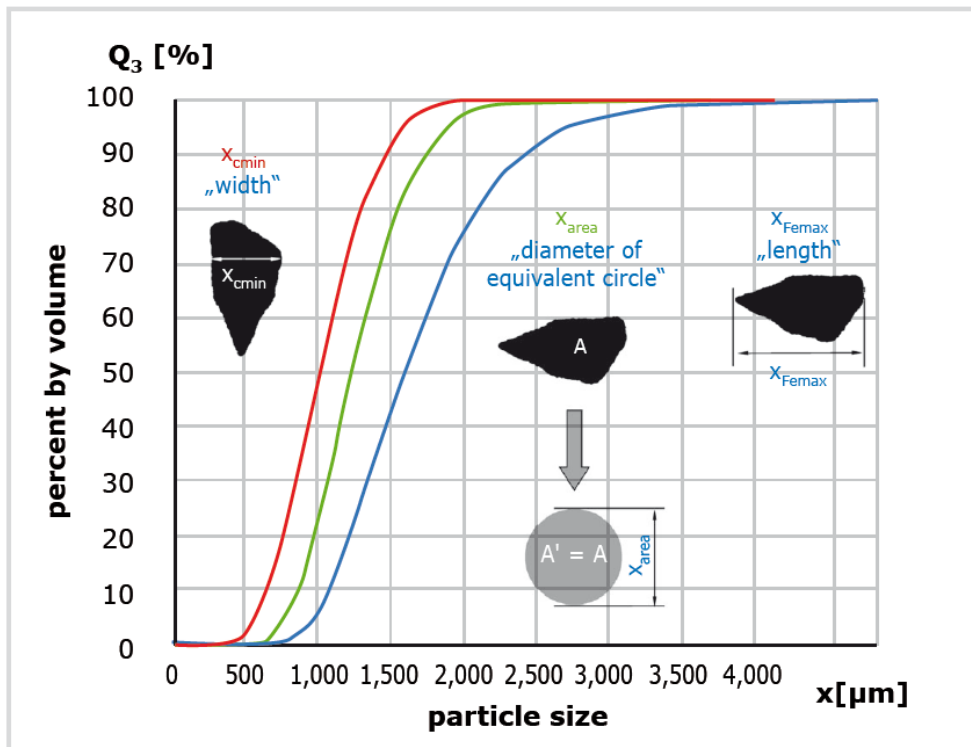
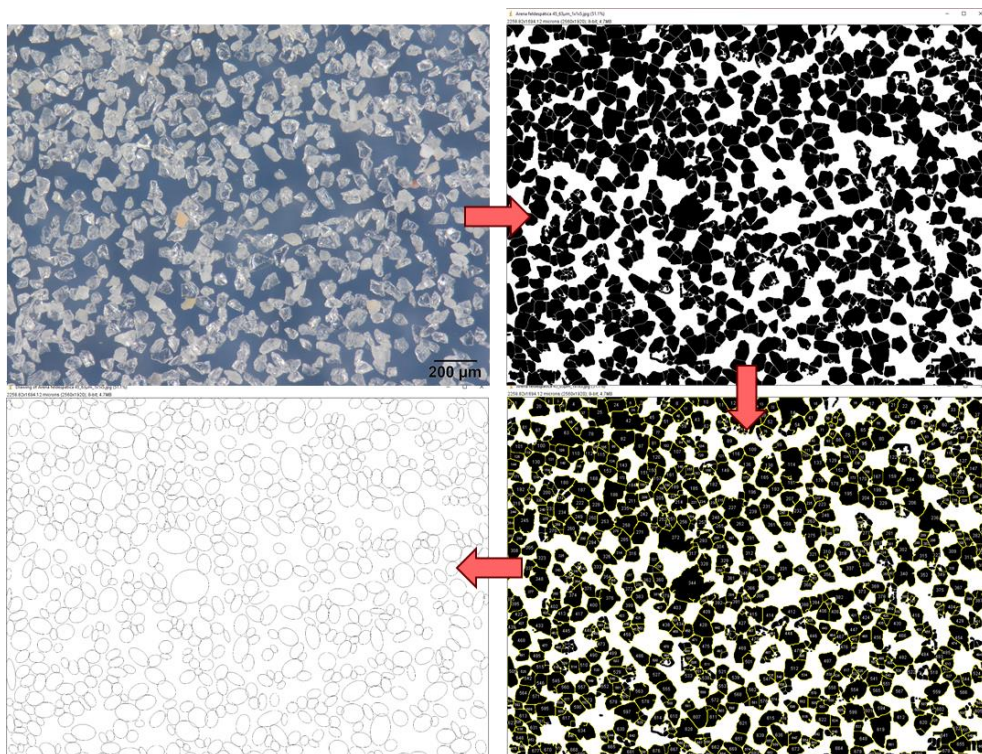


Figura 16. Distintos descriptores del tamaño de partícula. (Fuente: RETSCH)

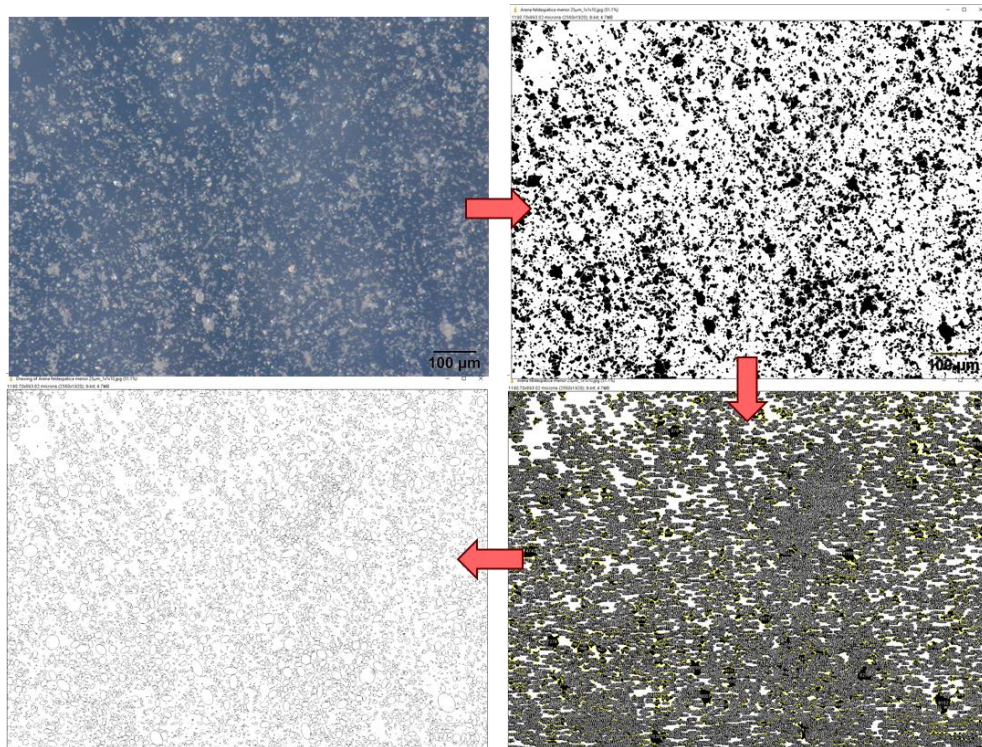


**Figura 17. Variación del DTP según el descriptor de tamaño de partícula utilizado. (Fuente: RETSCH)**

En la figura 18 y la figura 19 se muestra el análisis de imagen realizado a una fracción de arena feldespática tamizada entre 45 – 63 micras y a la fracción < 25 micras. En el primer paso del análisis se escala la imagen, se ajustan los umbrales, se binariza y se separan las partículas por los puntos de unión. A continuación, se realiza el análisis de tamaños de partícula donde se obtienen las áreas de todas las partículas. Esas áreas obtenidas se pueden traducir, por ejemplo, a elipses.

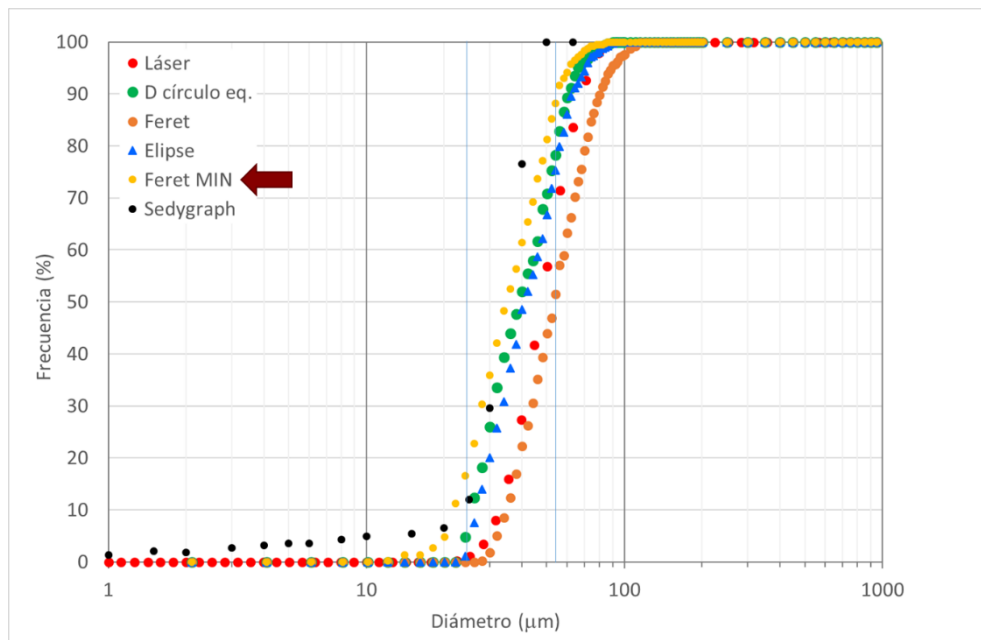


**Figura 18. Análisis de imagen de la fracción de arena feldespática 45-63 μm (aumento 1x5).**



**Figura 19. Análisis de imagen de la fracción de arena feldespática <25  $\mu\text{m}$  (aumento 1x10).**

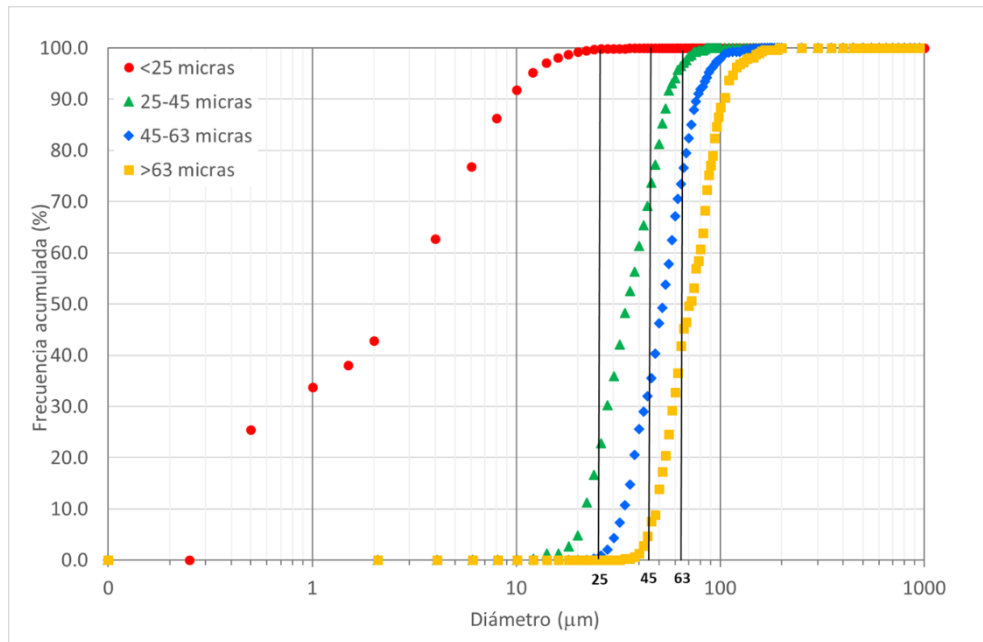
En la figura 20 se comparan los resultados obtenidos mediante el análisis de imagen de la fracción de arena feldespática entre 25-45 micras frente a los resultados obtenidos para la misma muestra mediante difracción láser y Sedygraph. Se observa como cada técnica ofrece unos resultados distintos. El láser en la zona de finos es muy similar al Feret máximo, mientras que en la zona de gruesos se asemeja más al diámetro equivalente de esfera. Resaltar que los valores obtenidos de esta forma son demasiado gruesos en comparación al corte que realmente se ha hecho con el tamiz, 45 micras. El Feret mínimo o anchura de las partículas es el valor que mejor concuerda con los cortes de tamiz y que más se parece a los valores obtenidos con Sedygraph. Por tanto, para el análisis de imagen del resto de muestras se utilizará siempre el valor de Feret mínimo o anchura.



**Figura 20. Resultados del análisis de imagen de la fracción de arena feldespática entre 25-45  $\mu\text{m}$  junto a los resultados obtenidos mediante difracción láser y Sedygraph.**

En la figura 21 se muestra el análisis de imagen para todas las fracciones de arena feldespática utilizando como diámetro el Feret mínimo en todos los casos. Como conclusiones de los ensayos realizados, resaltar que, a pesar de utilizar fracciones tamizadas en lugar de la muestra completa, debido a que las partículas son transparentes y están muy juntas, se complica el análisis de

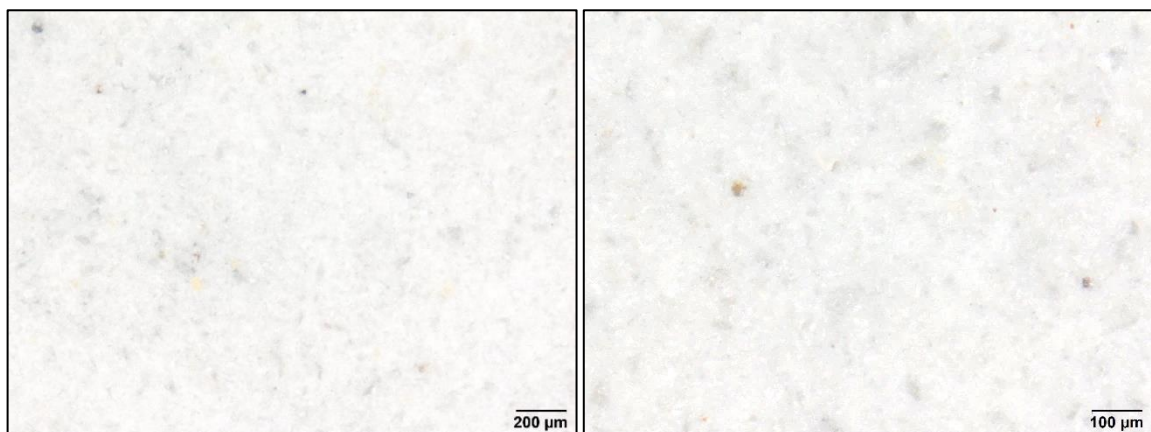
imagen en el óptico. La transparencia hace que se confunda el fondo entre partículas con el interior de las partículas en cristales grandes. Si se reconocen bien los bordes se puede solucionar utilizando la función automática de “fill holes”, pero debido a que las partículas están pegadas unas a otras es complicado reconocer bien los bordes. El reconocimiento de bordes mejora al utilizar la función automática “watershed”, que separa las partículas por los “cuellos” o uniones de menor superficie. Pese a tratarse de una función automática, la intensidad con que se usa debe seleccionarse por parte del técnico para no dividir partículas individuales o dejar unidas partículas que deberían separarse. Por tanto, el criterio es subjetivo y depende del técnico que realiza el análisis.



**Figura 21. Resultados del análisis de imagen de las distintas fracciones de arena feldespática.**

También hay que destacar que la fracción <25 micras coincide bastante con el corte de tamiz, pero en la zona de finos no hay suficiente resolución, los cúmulos de pequeñas partículas se cuentan como partículas más grandes.

Por otra parte, hay que recalcar que se ha hecho un análisis de las fracciones obtenidas con los cortes de tamiz para comparar la medida con otras técnicas. En el caso real, se tendría toda la fracción procedente de la molturación, desde 200 micras hasta material muy fino, 1 micra. En la figura 22, se muestran unas microfotografías, a dos aumentos, de una muestra de arena feldespática molturada con las condiciones de molienda seleccionadas sin separar las fracciones (muestra completa). Se observa que, al tener cristales desde gruesos a finos, toda la superficie del portamuestras queda ocupada por material solapado, lo que imposibilita el análisis de tamaños mediante esta técnica.



**Figura 22. Microfotografías de la fracción completa de molturación de arena feldespática durante 30 minutos a carga energética (dos aumentos: 1x1x5 y 2x1x10).**

### 5.1.7 Comparativa de técnicas por fracciones

#### 5.1.7.1 FRACCIÓN < 25 $\mu\text{m}$

Se observa que el resultado más refinado se obtiene con análisis de imagen pese a no tener suficiente resolución y tener cúmulos de partículas. La medida con el láser es claramente errónea pero consistente ya que ofrece los mismos resultados con distintos equipos y muestra fresca. Tanto el Sedygraph como el tratamiento de imagen ofrecen un corte por arriba muy similar al tamiz, pero con porcentajes distintos.

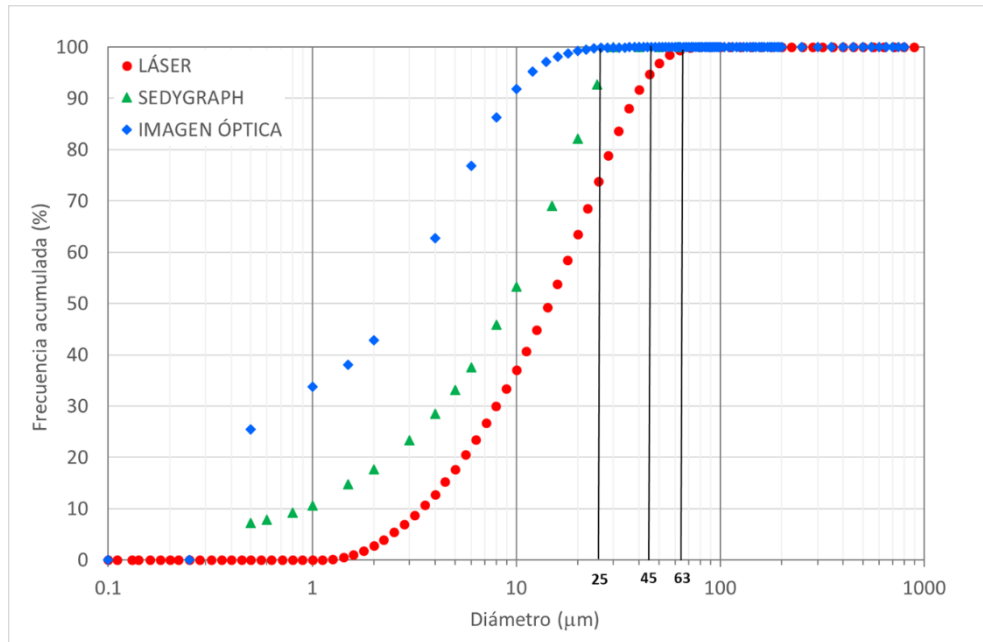


Figura 23. Comparativa de resultados por difracción láser, sedimentación y análisis de imagen para la fracción <25  $\mu\text{m}$ .

#### 5.1.7.2 FRACCIÓN 25-45 $\mu\text{m}$

En este caso, el Sedygraph es la técnica que ofrece mejor resultado comparado a los tamices, seguido del análisis de imagen. El láser ofrece porcentajes de gruesos por encima incluso de 63 micras, lo cual no tiene ningún sentido.

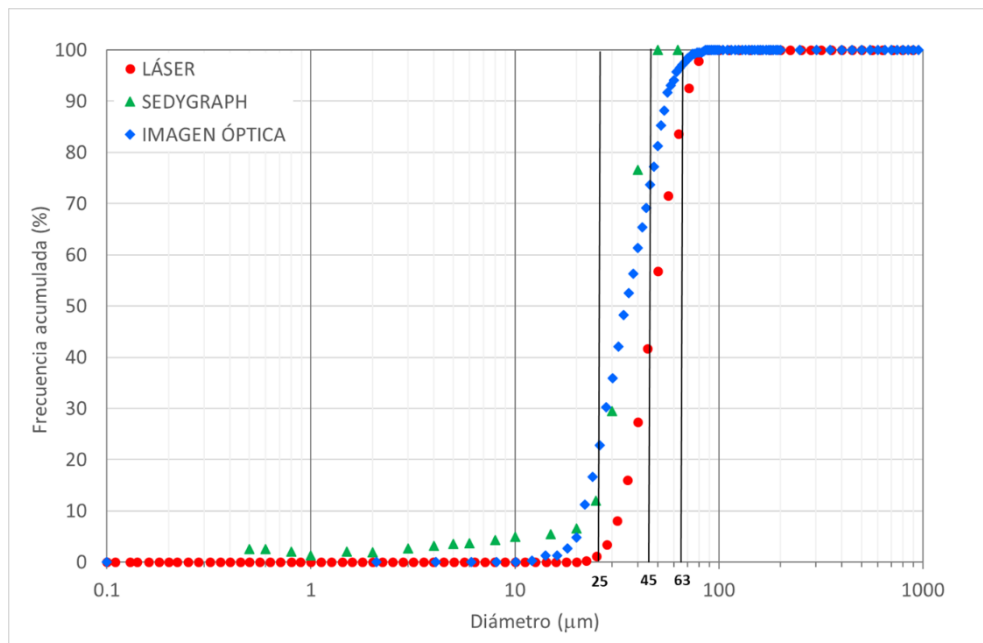


Figura 24. Comparativa de resultados por difracción láser, sedimentación y análisis de imagen para la fracción 25-45  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.7.3 FRACCIÓN 45-63 $\mu\text{m}$

Para esta fracción, el Sedygraph no tiene resolución, en el intervalo entre 45 y 63 micras no tiene medidas pese a ser la fracción tamizada entre 45 y 63 micras. Tanto las medidas con láser como las realizadas mediante análisis de imagen tienen mucha dispersión, curvas muy anchas con respecto a los cortes de tamiz.

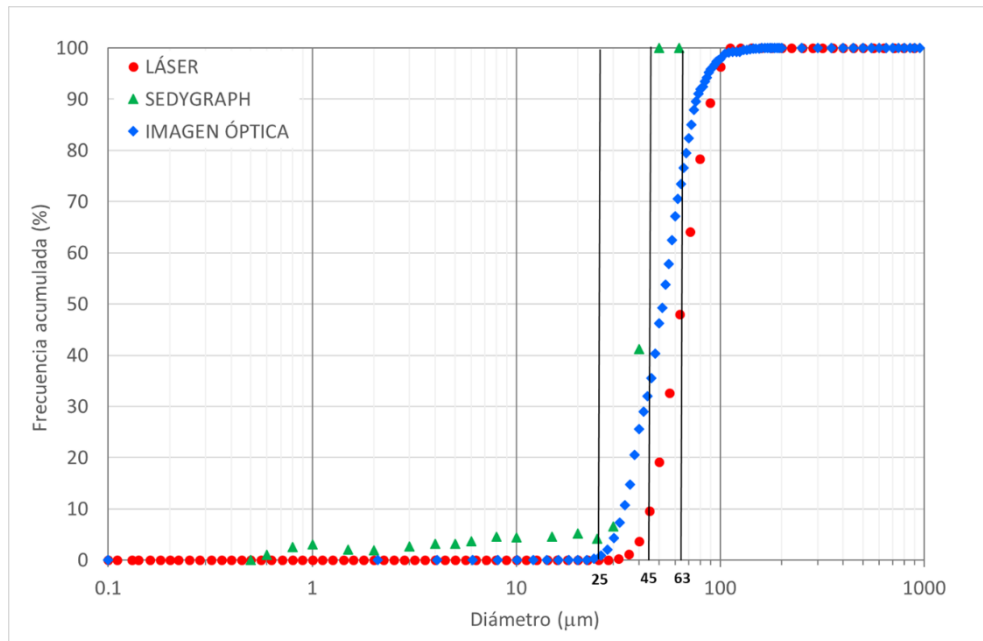


Figura 25. Comparativa de resultados por difracción láser, sedimentación y análisis de imagen para la fracción 45-63  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.7.4 FRACCIÓN >63 $\mu\text{m}$

En este caso, el Sedygraph no puede medir la muestra y, tanto las medidas con láser como las realizadas mediante análisis de imagen, ofrecen un alto porcentaje de partículas por debajo de 63 micras e incluso por debajo de 45 micras pese a tratarse de una muestra tamizada con el tamiz de 63 micras.

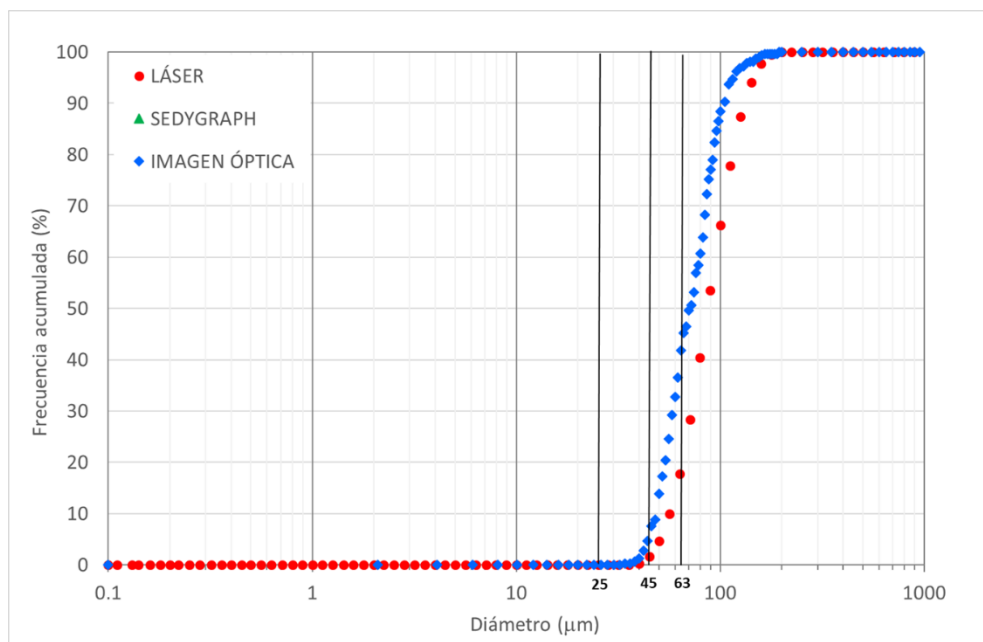


Figura 26. Comparativa de resultados por difracción láser, sedimentación y análisis de imagen para la fracción >63  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.8 Medidas de fracciones completas de arena feldespática

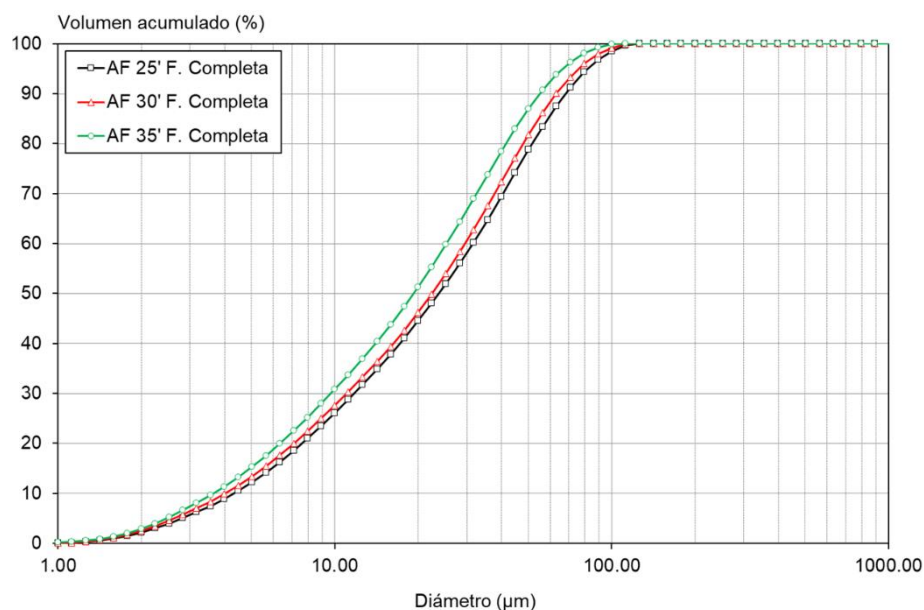
Además del análisis de fracciones de arena feldespática se realizaron molturaciones a distintos tiempos y se guardó la fracción completa para su análisis. Las condiciones de molturación fueron las anteriormente descritas (pre-tamizado a 4 mm, carga energética, 400 g sólido/molino y 70% concentración en sólidos) pero se varió el tiempo de molturación por encima y por debajo del punto central. En la tabla 3, se muestran los rechazos con los tres tamices utilizados habitualmente, para los tres tiempos de molturación seleccionados.

Rechazo (mm)	Tiempo molturación 25 min	Tiempo molturación 30 min	Tiempo molturación 35 min
63	7.0	3.1	1.4
45	20.5	13.5	8.5
25	34.3	27.8	21.9

**Tabla 3. Rechazos de la arena feldespática para las tres condiciones de molturación seleccionadas.**

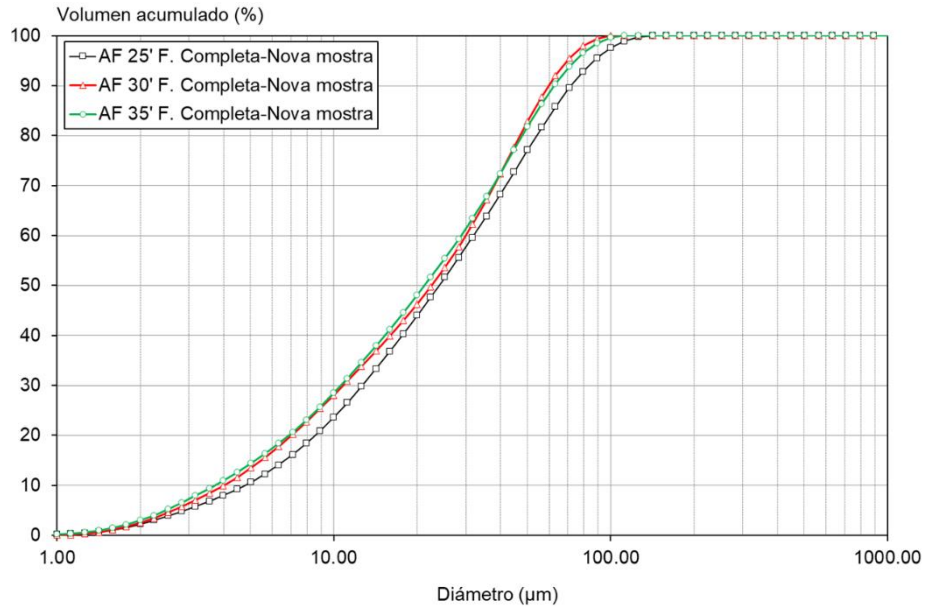
Tal y como se ha expuesto, la técnica de sedimentación gravitacional no se puede utilizar para fracciones completas al tener parte del material por encima de 63 micras y poca resolución en el intervalo de 45 a 63 micras. Tampoco se puede utilizar un análisis de imagen óptico debido a que, para disponer de un amplio campo de análisis, el solapamiento entre partículas de distintos tamaños no permite reconocer el perímetro de las partículas. Por tanto, se realizó la media de tamaño de partícula mediante el equipo de difracción láser.

En la figura 27, se muestran los resultados de la medida de DTP de fracciones completas de arena feldespática para tres tiempos de molturación. Se puede observar que los tiempos de molturación de 25 y 30 minutos ofrecen curvas muy similares mientras que los rechazos con tamiz ofrecen valores claramente distintos. En este punto se decidió volver a medir las fracciones completas con muestra fresca tal y como se observa en la figura 28. En estas medidas se observa que, el resultado es diferente al anterior y que se han obtenido curvas cruzadas para los ensayos a 30 y 35 minutos de molturación. Se concluye que, ya sea por el elevado submuestreo que necesita esta técnica de medida o por su precisión, resulta imposible su utilización para tener una correcta y fidedigna caracterización de este tipo de material.



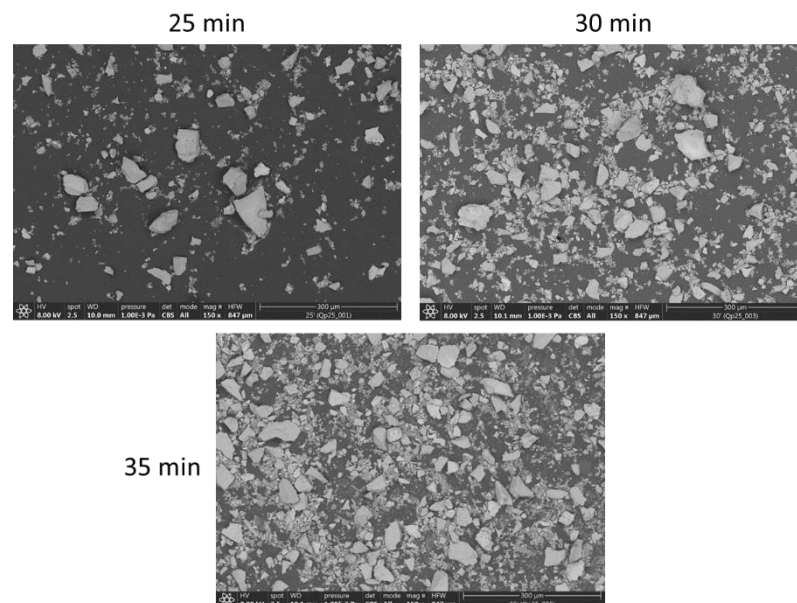
**Figura 27. Medida de tamaños mediante difracción láser de fracciones completas de arena feldespática molturada a tres tiempos (I).**





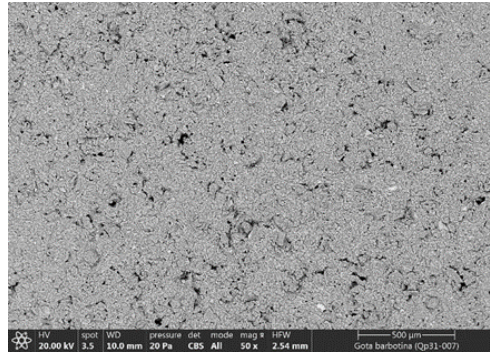
**Figura 28. Medida de tamaños mediante difracción láser de fracciones completas de arena feldespática molturada a tres tiempos (II). Repetición con muestra fresca.**

Para estas fracciones completas, además de las medidas mediante difracción láser, las muestras se observaron y fotografiaron empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Dicha señal proporciona información sobre la topografía y composición, siendo tanto más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición). En la figura 29 se muestran las microfotografías realizadas. A pesar de que el microscopio electrónico es un equipo muy potente que proporciona información de la composición química y de la forma de las partículas, como herramienta para el análisis del tamaño de partícula que ocupa este trabajo tiene serias limitaciones. Por ejemplo, el área analizada es muy pequeña y se obtienen imágenes con muy poco número de partículas. Además, este número de partículas es muy diferente de una microfotografía a la otra y cambia según la preparación de muestra o el área del portamuestras que se enfoque. Por tanto, se realiza un fuerte submuestreo y un análisis sesgado y subjetivo según el técnico que esté operando con el equipo.



**Figura 29. Microfotografías de microscopio electrónico de barrido de las fracciones completas de arena feldespática molturada a tres tiempos.**

Por otra parte, para el análisis de barbotina mediante esta técnica se necesita de una preparación de muestra especial. Si se dejan secar gotas de barbotina sobre un portaobjetos para MEB y se analiza con el equipo, se obtiene una imagen sin contraste con todas las partículas aglomeradas debido a la retracción del agua al secar, tal y como se observa en la siguiente imagen.

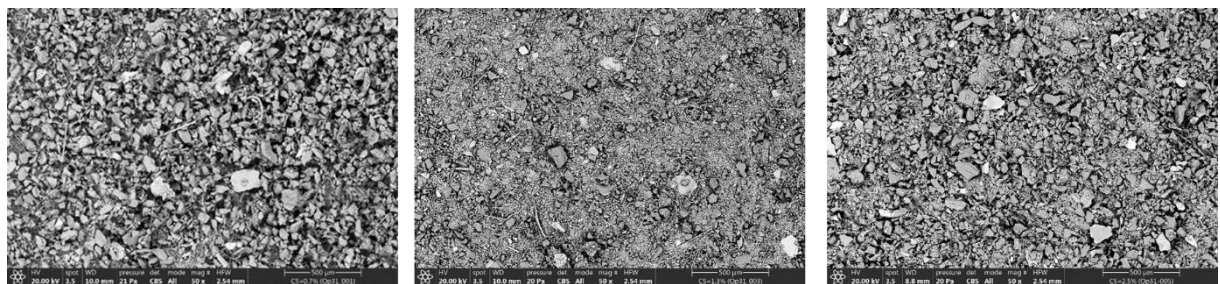


**Figura 30.** Microfotografías de microscopio electrónico de barrido de una gota de barbotina.

Para observar las partículas de una barbotina de forma adecuada mediante MEB, se necesita de una preparación de muestra manual y tediosa. Primero se debe desleír la barbotina en etanol o acetona. Una vez desleída se filtra en filtro de vacío y de ese filtro se corta una muestra que se fijará sobre el portamuestras del microscopio. De esta forma se consigue un secado que no retrae la muestra y se puede tener un campo más lleno con menos aumentos para ver solo las partículas más gruesas. De todas formas, se consigue analizar un área de unos pocos milímetros cuadrados y con un proceso muy laborioso. Además, tal y como se muestra en la figura 32, el aspecto de la microfotografía depende de la concentración a la que se deje la barbotina en el desleído.



**Figura 31.** Preparación de barbotinas para análisis mediante MEB: a) Desleído de la barbotina; b) Filtrado a vacío; c) Portaobjetos con gota de barbotina y filtros a varias concentraciones.



**Figura 32.** Microfotografías de una barbotina desleída en acetona a tres concentraciones distintas. a) 0.7%; b) 1,3%; c) 2.5%.

## 5.2 Arcilla nacional ARB-11

De forma similar a la arena feldespática, se procedió a ensayar de manera individual la arcilla nacional antes de pasar a composición de pasta de porcelánico completa, ya que se trata de un material arcilloso totalmente distinto a la arena feldespática. En esta parte de la experimentación, se hizo más hincapié en los puntos importantes encontrados en el caso de la arena, obviando ensayos con escaso interés según la experiencia acumulada.

### 5.2.1 Distribución de tamaños de partícula iniciales

Como se ha comentado anteriormente, la arcilla a granel tiene un alto porcentaje de piedras grandes que se deben triturar y premoliturar. Una vez premoliturada, se obtuvo la distribución de tamaños de partícula inicial mediante batería de tamices en seco con las luces de malla de 2000, 1000, 710, 500, y 300 µm. A partir de esta luz de malla, se pasó a húmedo y se utilizaron los tamices de 200, 125, 63, 45 y 25 µm. En la figura 33, se muestran los resultados obtenidos mediante la batería de tamices y la

difracción láser. Se observa una clara diferencia entre ambas técnicas. La batería de tamices ofrece un DTP más grueso que el láser.

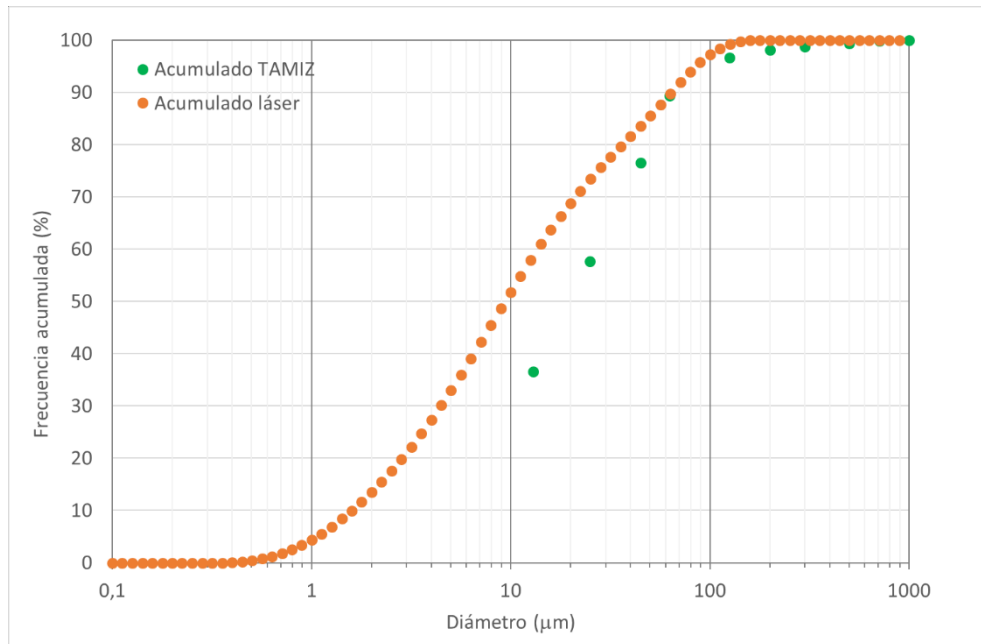


Figura 33. Distribución de tamaños de partícula de la arcilla ARB-11 por batería de tamices y difracción láser.

### 5.2.2 Determinación de las condiciones de molienda

Se determinaron las condiciones de molienda óptimas (carga de bolas y tiempo) para obtener un rechazo a 63 µm igual o inferior al 5 % realizando varias molturaciones con 400 g de arcilla al 50 % en contenido en sólidos debido a que la arcilla es muy plástica y a mayor contenido en sólidos produce barbotinas muy viscosas. Se varió las condiciones de tiempo de molturación y de carga de bolas hasta alcanzar el rechazo objetivo. La arcilla es un material más blando que la arena feldespática y con carga normal, en el tiempo mínimo de molienda de 10 minutos, ya se obtiene un rechazo por debajo del deseado. Por tanto, se realizaron moliendas húmedas con tres bolas gruesas en lugar de la carga normal para obtener rechazos a 63 micras entre el 3-5% deseado como punto central.

t (min)	R <sub>63mm</sub> (%)
10	1,8
20	0,9

c) Carga normal

t (min)	R <sub>63mm</sub> (%)
10	3,3
20	4,3

d) Carga de tres bolas grandes

Tabla 4. Tiempos de molienda y rechazos a 63 µm.

### 5.2.3 Reproducibilidad de la molienda y medida de rechazo

Para el estudio de la reproducibilidad de la molienda y medida de rechazo con la arcilla, se seleccionó la carga de tres bolas grandes y el tiempo de molturación de 20 minutos vía húmeda. Se realizaron cinco ensayos individuales con las condiciones de molienda anteriores y se determinó el rechazo en batería de tamices con las luces de malla de 63, 45 y 25 µm, dispuestos sobre el vibrotamiz, el cual estaba en vibración continua a lo largo de cada uno de los ensayos.

El resultado del ensayo se expresa como el rechazo promedio obtenido para cada tamiz más menos el error calculado según la siguiente fórmula:

$$Rechazo = \overline{Rechazo} \pm \frac{t_{STUDENT,0,95,N} \cdot desv.STD}{\sqrt{N-1}}$$

En la tabla 5 se muestran los rechazos obtenidos con los tres tamices para los cinco ensayos, su valor promedio, la desviación estándar y el error calculado. Se ha obtenido un porcentaje de error bastante bajo en todos los casos pese a que el su cálculo engloba tanto el error cometido en la molienda húmeda, como en la medida del rechazo. En el caso de la arcilla, el error calculado es el mismo para las tres luces de malla seleccionadas y son menores que los obtenidos para la arena feldespática pese a haber realizado la mitad de los ensayos.

Tamiz (µm)	R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	R <sub>4</sub> (%)	R <sub>5</sub> (%)	R <sub>PROM</sub> (%)	Desv. STD (%)	Error (%)
63	4,0	4,4	4,5	4,1	4,3	4,3	0,2	0,2
45	8,3	8,7	8,7	8,5	8,6	8,6	0,2	0,2
25	13,2	13,6	13,7	13,4	13,6	13,5	0,2	0,2

Tabla 5. Resultados del cálculo de incertidumbre en la molienda y rechazo para la arena feldespática.

### 5.2.4 Medida de fracciones completas de arcilla ARB-11

En el caso de la arcilla, se decidió pasar directamente al análisis de las fracciones completas en suspensión, ya que se trata de un material muy plástico que se aglomera con facilidad. Esto se debe a que, para obtener una barbotina central con un rechazo a 63 micras del 3-5% ha de utilizarse una carga de bolas poco energética y tiempos de molturación cortos. Para obtener una barbotina con un rechazo superior a este se decidió simplemente desleir la arcilla premolturada mediante agitación con agua a una concentración de sólidos del 50%. Para obtener la barbotina con una granulometría más fina que el punto central, se realizó una molienda vía húmeda al 50% de concentración en sólidos con carga normal de bolas durante 20 minutos. En la tabla 6 se muestran los rechazos con los tres tamices usados habitualmente para las tres condiciones de molturación seleccionadas.

Rechazo (mm)	SOLO desleído	Molturación 5 min 3 bolas grandes	Molturación 20 min carga normal
63	6.8	5.4	1.3
45	11.3	9.7	3.9
25	16.1	14.4	8.1

Tabla 6. Rechazos de la arcilla ARB-11 para las tres condiciones de molturación seleccionadas.

Estas muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción láser. En la figura 34 se muestran los resultados de la medida de la DTP de fracciones completas de arcilla para tres tiempos de molturación. Se puede observar que el material desleído y la molturación central ofrecen curvas muy similares, mientras que los rechazos con tamiz ofrecen valores distintos. La muestra molturada durante 20 minutos con carga normal es trimodal, alejándose mucho de las otras curvas en la zona de gruesos y solapándose en la parte intermedia-fina. Se concluye así, que tanto el elevado submuestreo que necesita esta técnica de medida como su nivel de precisión, imposibilitan su utilización para conseguir una buena caracterización en este tipo de materiales.

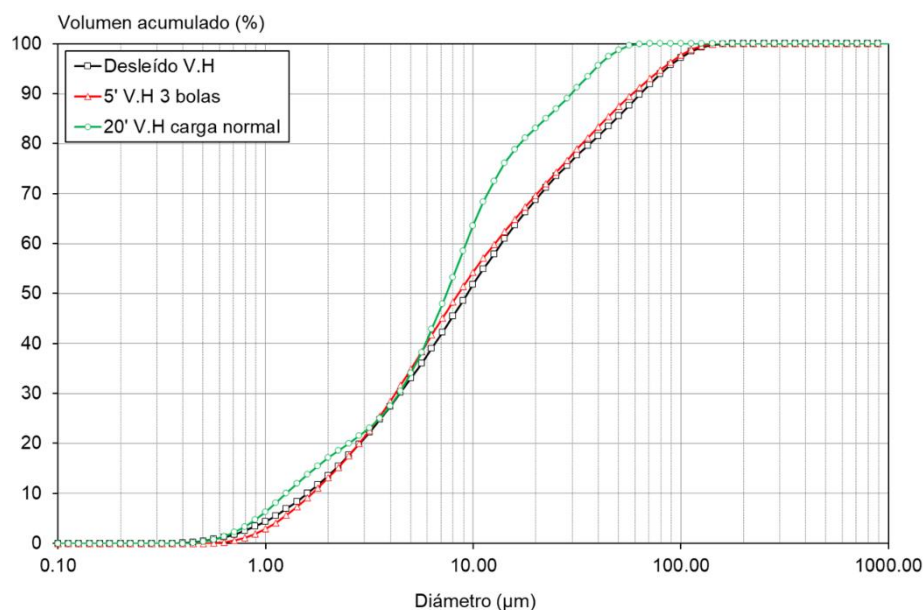


Figura 34. Medida de tamaños mediante difracción láser de fracciones completas de arcilla molturada.

## 5.3 Medidas con composiciones de fórmula completa

### 5.3.1 Medidas preliminares por difracción láser

Con el objetivo de realizar un estudio pormenorizado de la caracterización de barbotinas cerámicas por difracción láser, se llevó a cabo el análisis de tres composiciones habitualmente utilizadas en la industria cerámica: una de porcelánico (STD) y dos de gres rojo (GRES N y GRES J).

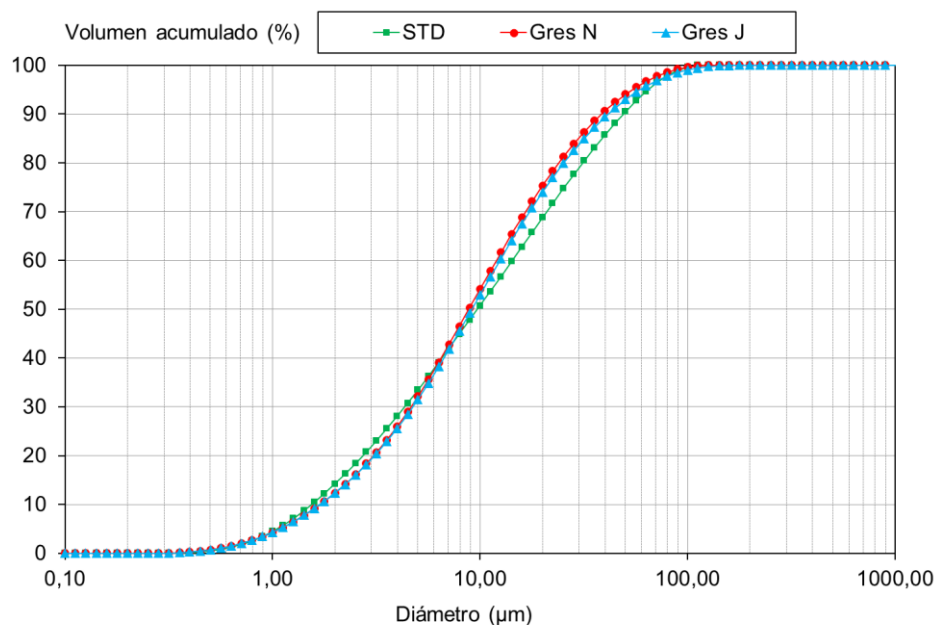
El primer paso fue medir el rechazo que presentaba cada una de ellas a 63 micras. Los resultados se muestran en la siguiente tabla. Se puede observar que son barbotinas con rechazos muy distintos. Las barbotinas GRES N y GRES J son claramente más gruesas que la barbotina STD de porcelánico y la GRES N es un 2% más gruesa que la GRES J. La medida de rechazo se realizó por duplicado obteniendo valores muy similares en ambas medidas en los tres casos. El valor mostrado en la tabla es el resultado del promedio de ambas medidas.

Rechazo ( $\mu\text{m}$ )	STD	GRES N	GRES J
63	2.9	9.5	7.4

**Tabla 7. Rechazos a 63 micras de tres barbotinas industriales.**

A continuación, estas barbotinas fueron medidas mediante el equipo de difracción láser utilizando el modelo de Fraunhofer (ya que se trata de mezclas de materiales de los que se desconoce el índice de refracción) y se añadió el material al equipo de dos formas distintas: mediante “tap” a la cubeta, muestreando directamente con una pequeña espátula e introduciendo una pequeña cantidad de barbotina en la cubeta del equipo y mediante desleído externo de la muestra en agitación y a continuación “tap” a la cubeta del equipo. Para el desleído se ponen en suspensión unos 3 g de muestra en 50 ml de una disolución acuosa de 1.8 g de hexametafosfato sódico y 0,4 g de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, se somete a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y se deja en reposo al menos durante 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, las suspensiones se someten de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducir las en la cubeta del equipo para efectuar las medidas correspondientes.

En la figura 35 se muestran las DTP obtenidas para las tres barbotinas, medidas por difracción láser en laboratorio tras un desleído de 24 horas con desfloculante. Se observa como la barbotina STD, que es claramente la más fina según el tamiz, es la más gruesa según el láser. En cuanto a las dos muestras de gres, presentan distribuciones de tamaño de partícula prácticamente idénticas. Siendo el GRES J ligeramente más grueso que el GRES N, ocurriendo lo contrario con el tamiz.



**Figura 35. Medida de DTP mediante difracción láser para las tres barbotinas.**

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos mediante el láser. Resaltar que, para una misma barbotina, el resultado dependerá de que se haga un “tap” directamente a la cubeta o un desleído por agitación externa previo al “tap”. En la DTP de un

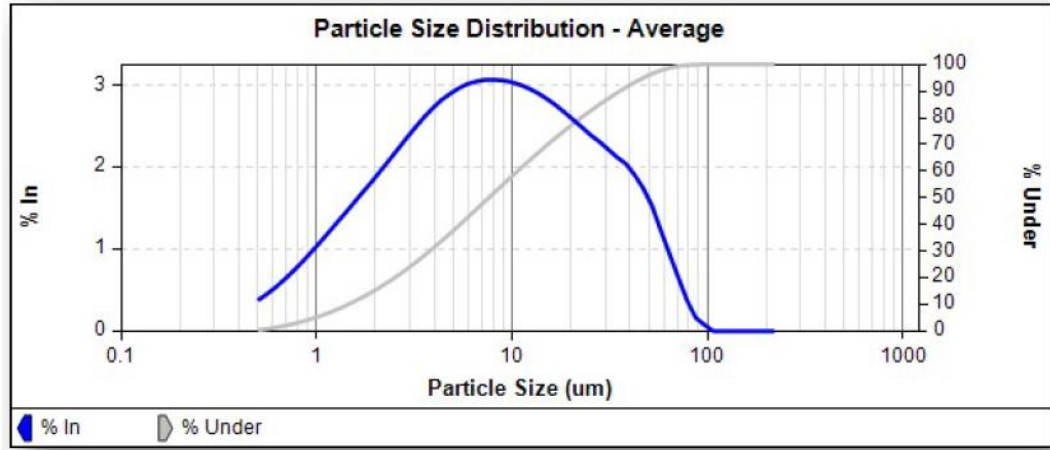
“tap” directo a la cubeta, se observa mayor cantidad de gruesos, pudiendo esto deberse a que equipo no consigue desaglomerar totalmente la barbotina, mientras que al agitar externamente con desfloculante durante cierto tiempo previamente al “tap”, se consigue deshacer los aglomerados de partículas finas, obteniendo un resultado diferente al anterior, en el que la cantidad de gruesos es menor. Nótese que, si se realiza el “tap” directo, las tres curvas son muy similares a pesar de que el tamiz detecta rechazos a 63 micras claramente distintos entre barbotinas. Al disgregar externamente antes de hacer el ensayo, la barbotina GRES N que es la más gruesa según el rechazo de tamiz, ofrece el resultado más fino. Se concluye así que, la aglomeración, el submuestreo y el utilizar el mismo modelo para calcular el tamaño en muestras con composición mineralógica distinta, ofrece resultados de pésima calidad mediante esta técnica de medida.

A pesar de los resultados obtenidos con el láser, se decidió enviar estas tres muestras a U.K a la firma XOPTICS en Malvern para que las caracterizara mediante su equipo de medida de difracción láser on-line y evaluar los resultados que obtuvieran, ya que las barbotinas estaban bien caracterizadas mediante tamiz.

MUESTRA	MODELO DIFERENCIACIÓN	MÉTODO ENSAYO	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
STD	FRAUNHOFER	Tap directo	1,5	9,5	53,6
		Desleído	1,6	9,7	48,9
Gres N	FRAUNHOFER	Tap directo	2,3	11,9	53,4
		Desleído	1,7	8,8	38,4
Gres J	FRAUNHOFER	Tap directo	3,0	18,2	56,6
		Desleído	1,7	9,2	41,3

**Tabla 8. Resultados de la difracción láser de tres barbotinas industriales.**

El equipo utilizado por la firma XOPTICS, para la caracterizar las tres muestras enviadas, fue el modelo XI220 con un rango de medida de 0.5 a 220 micras, se utilizó agua como dispersante y el modelo de Fraunhofer para estimar el tamaño de partícula. El informe completo de la caracterización se anexa en la presente justificación en el apartado 6 de este entregable. En las siguientes figuras se muestran las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas.



**Figura 36. Distribución de tamaños de partícula mediante XOPTICS de la muestra STD.**

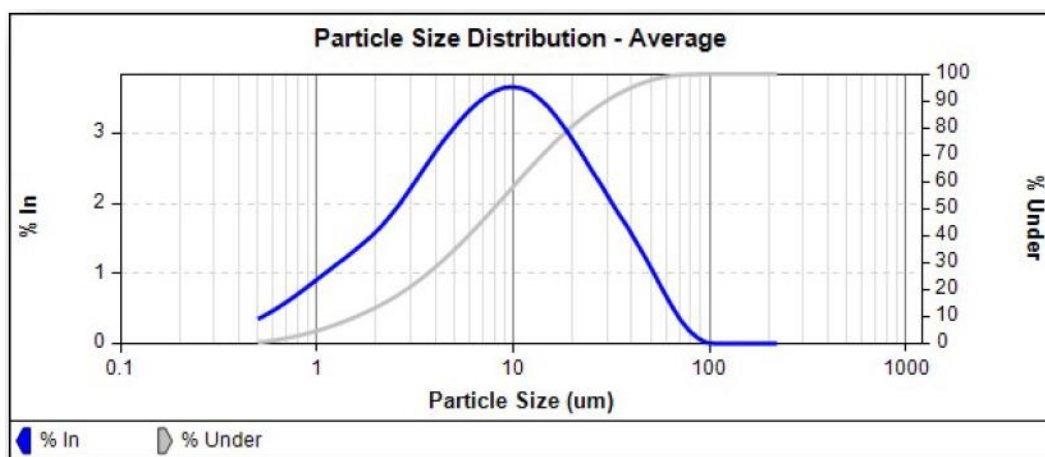


Figura 37. Distribución de tamaños de partícula mediante XOPTICS de la muestra GRES J.

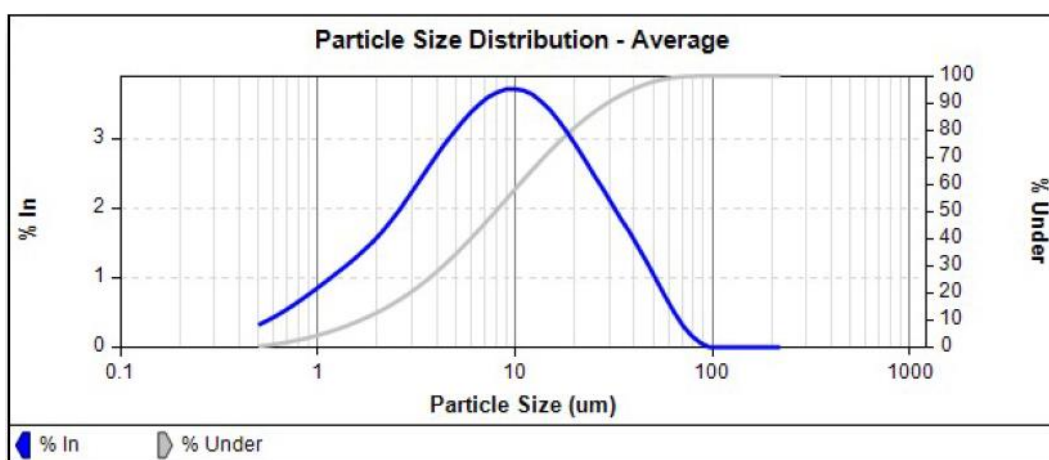


Figura 38. Distribución de tamaños de partícula mediante XOPTICS de la muestra GRES N.

De estas distribuciones de tamaños de partícula se pueden extraer los rechazos a 63 micras para compararlos con el tamiz tal y como se muestra en la tabla 9. Se observa que, conforme ocurría con la medida por difracción láser en laboratorio, los resultados son incongruentes, por lo que esta técnica posee escasa implantabilidad como un sistema de control automático de tamaño de partícula industrial robusto y fiable. La principal causa de este comportamiento, además de la aglomeración de partículas finas, puede estar relacionada con la elevada dilución que se necesita hacer en la muestra para su medida, volviendo de nuevo a un excesivo submuestreo.

Técnica	STD	GRES N	GRES J
Tamizado	2.9	9.5	7.4
Xoptics	0,7	0,3	0,3

Tabla 9. Rechazos a 63 micras de tres barbotinas industriales mediante tamiz y difracción láser XOPTICS.

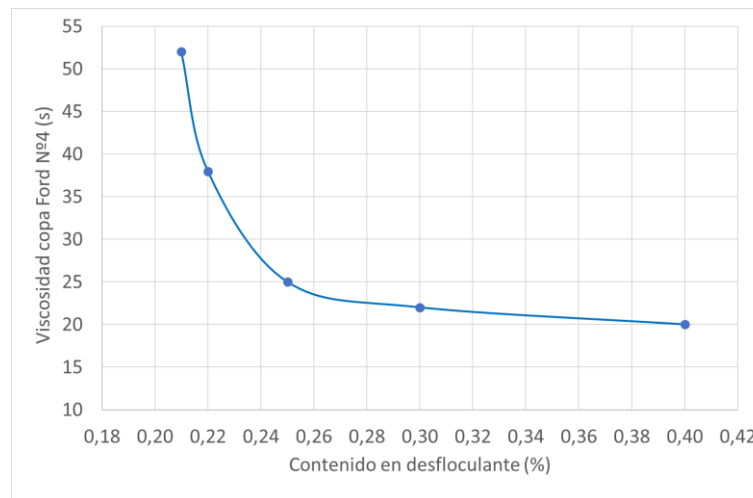
### 5.3.2 Preparación de barbotinas de fórmula completa en laboratorio

A la hora de seleccionar el porcentaje de cada componente para la formulación de la barbotina, se ha de tener en cuenta que su plasticidad se la adecuada en caso de que ésta llegara a utilizarse en la línea de producción. Los porcentajes de cada material para la composición de fórmula completa fueron (Composición 1):

- Arcilla ARB-11 = 25%
- Arcilla Tipo-B = 25%
- Feldespato sódico = 40%
- Arena feldespática = 10%

Una vez formulada la pasta se realizó una curva de desfloculación con el fin de seleccionar el contenido en sólidos y porcentaje de desfloculante ideales. Se realizó una primera molturación con carga energética a un contenido en sólidos del 68% y con un 0.5% de desfloculante, mezcla de tripolifosfato (TPF) y metasilicato (MTS). Con estas condiciones se obtuvo una densidad de la barbotina de 1.744 g/cm<sup>3</sup> y una viscosidad en copa Ford nº4 de 32 segundos. Debido a que el valor deseado de densidad se encuentra sobre 1.700 g/cm<sup>3</sup>, para obtener barbotinas estables y no utilizar un contenido excesivo de desfloculante se redujo la concentración en sólidos a un 66%.

Con esta nueva concentración en sólidos, se comprobó que la densidad de la barbotina se encontraba en el valor deseado y se realizó la curva de desfloculación para obtener el porcentaje de desfloculante óptimo. Se desea una viscosidad lo suficientemente baja como para poder trabajar la barbotina con facilidad, pero lo suficientemente elevada para que ésta sea estable (no sedimento), ya que industrialmente se acumula en balsas hasta su bombeo, y en ocasiones pueden transcurrir largos periodos de tiempos desde su producción hasta su uso. Por otra parte, el mayor coste en material viene dado por el desfloculante, por lo que su uso debe ser el estrictamente necesario. Se optó por un contenido en desfloculante del 0.22%, obteniendo una viscosidad de unos 38 segundos. Este porcentaje de desfloculante será el que se utilizará posteriormente en todas las moliendas que se realicen con esta composición (0.055% TPF + 0.165% MTS).



**Figura 39. Curva de desfloculación de la composición 1 a 66% de contenido en sólidos.**

Con la composición 1 al 66% de contenido en sólidos y con el 0.22% de desfloculante se realizaron molturaciones con distintas condiciones de molturación con el fin de encontrar el tiempo y la carga para los cuales el rechazo a 45 micras se situara en un 10%, similar al obtenido industrialmente. Del mismo modo, se obtuvieron también las condiciones de molturación necesarias para obtener barbotinas con distintos rechazos, por encima y por debajo del valor nominal, con el objetivo de utilizarlas más adelante para evaluar distintas técnicas de medida.

En la tabla 10 se muestran los rechazos a 45 y 63 micras de 5 barbotinas de composición 1 preparadas en laboratorio con distintas condiciones de molturación. La barbotina referenciada como 3 corresponde a una barbotina con los valores de rechazo nominales deseados en industria para este tipo de pasta. Las barbotinas 1 y 2 presentan rechazos por debajo del nominal y las barbotinas 4 y 5, presentan rechazos por encima del nominal.

REF.	t (min)	Carga	R <sub>63μm</sub> (%)	R <sub>45μm</sub> (%)
1	20	Enérgica	0,3	1,7
2	15	Enérgica	0,7	3,6
3	10	Enérgica	2,9	9,2
4	20	Normal	5,1	13,8
5	10	Normal	10,7	22,5

**Tabla 10. Rechazos a 45 y 63 micras de las barbotinas de composición 1 según condiciones de molturación.**

Estas barbotinas además fueron caracterizadas mediante el equipo MASTERSIZER 3000 en laboratorio, tal y como se muestra en la figura 40. En este caso, pese a las deficiencias encontradas en la medida con láser, las DTP de las barbotinas obtenidas con láser se correlacionan correctamente con las medidas de rechazo con tamiz. A continuación, se estimará el error cometido para



la barbotina de composición 1, mediante la técnica de tamizado y también por difracción láser. Para ello se realizarán 11 moliendas en condiciones de moliadura 3 para obtener un rechazo a 45 micras en torno al 10%. Diez de estos molinos se utilizarán para medir el rechazo y el onceavo se destinará a las medidas de difracción láser.

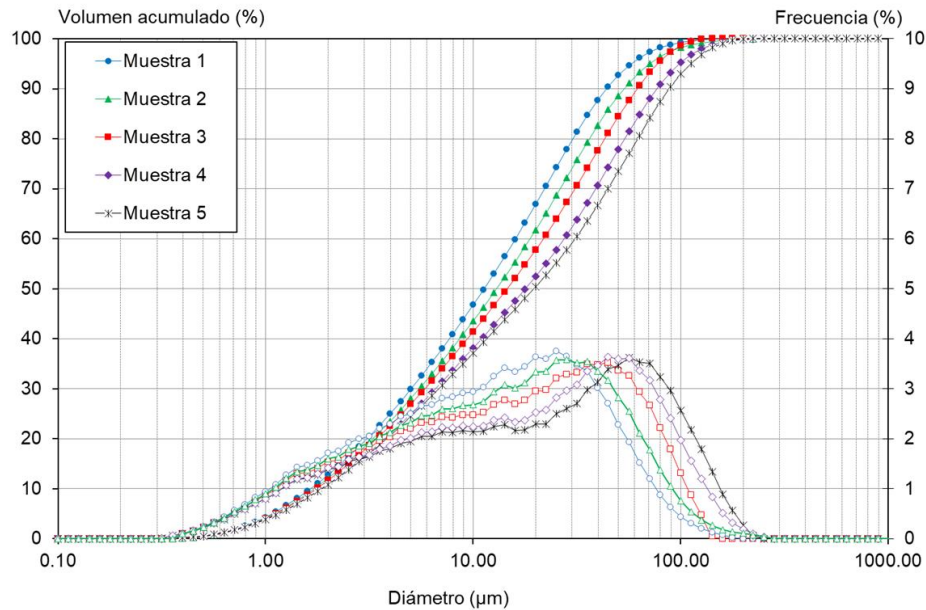


Figura 40. Distribuciones de tamaño de partícula para las 5 barbotinas de composición 1 a 66% de contenido en sólidos.

### 5.3.3 Reproducibilidad de la molienda y medida de rechazo

Tal y como se hizo en la medida de reproducibilidad del rechazo para la arena feldespática y la arcilla ARB-11. En la tabla 11 se muestran los rechazos obtenidos con los tres tamices para los diez ensayos, su valor promedio, la desviación estándar y el error calculado para la barbotina central de composición 1. Se observa que los errores calculados son bajos pese a que el error engloba el error cometido tanto en la molienda como en la medida del rechazo.

Tamiz (µm)	R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	R <sub>4</sub> (%)	R <sub>5</sub> (%)	R <sub>6</sub> (%)	R <sub>7</sub> (%)	R <sub>8</sub> (%)	R <sub>9</sub> (%)	R <sub>10</sub> (%)	R <sub>PROM</sub> (%)	Desv. STD (%)	Error (%)
63	3,1	3,1	2,9	3,0	3,3	2,9	3,1	2,9	3,0	3,3	3,1	0,2	0,1
45	9,7	9,8	9,5	9,7	10,1	9,3	9,8	9,5	9,7	10,1	9,7	0,3	0,2
25	19,8	20,6	20,1	20,6	22,0	19,8	20,7	19,9	20,1	22,6	20,6	1,0	0,6

Tabla 11. Resultados del cálculo de incertidumbre en la molienda y rechazo para la arena feldespática.

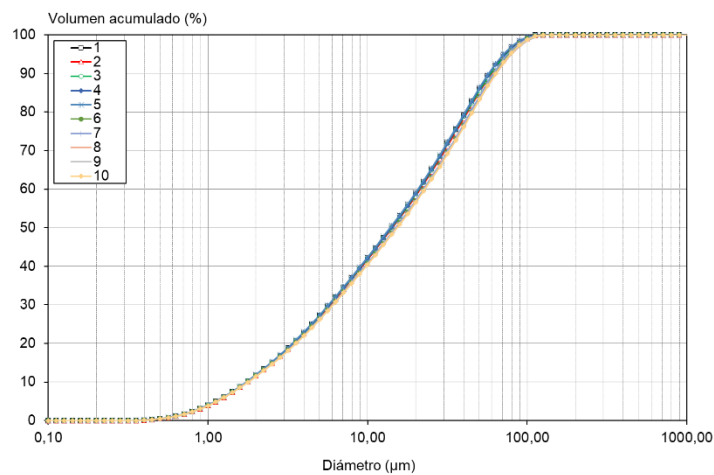
### 5.3.4 Cálculo de errores de la medida de rechazo mediante difracción láser.

Para el cálculo de errores de la medida de rechazo a partir de las distribuciones de tamaño de partícula estimadas mediante difracción láser, se utilizó la barbotina de composición 1 con referencia 3, al igual que en el caso del rechazo con tamiz. Con esta barbotina se realizaron 10 ensayos en condiciones de reproducibilidad durante cuatro días distintos con un equipo láser de laboratorio marca Malvern modelo Mastersizer 3000.

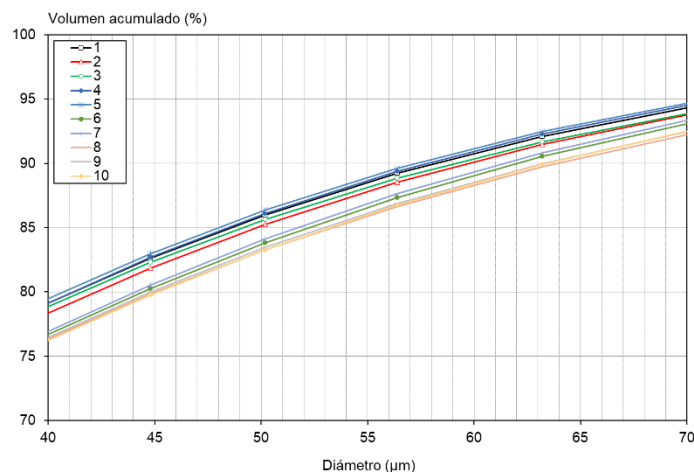


**Figura 41. Equipo de medida de tamaño por difracción láser MALVERN MASTERSIZER 3000.**

En la figura 42 se muestran las diez curvas de frecuencia acumulada para los distintos ensayos de la barbotina. En la figura 43 se amplía la zona de gruesos donde se obtendría el valor de rechazo a 45 y 63 micras. Tal y como se hizo en el caso de los tamices, a partir de estas gráficas se calcula el rechazo promedio y el error cometido. Estos resultados se muestran en la tabla 12.



**Figura 42. Ensayo de reproducibilidad de barbotina industrial por difracción láser.**



**Figura 43. Ampliación zona 45 y 63 micras del ensayo de reproducibilidad de barbotina industrial por difracción láser.**

Se observa que los errores calculados son elevados comparados al error obtenido mediante tamices para la composición de fórmula completa. En el caso del rechazo a 63 micras se obtienen errores 6 veces mayores, 4 veces para el rechazo de 45 micras y ligeramente superiores para el rechazo de 25 micras. Además, el error cometido solo engloba la medida del rechazo ya que las medidas se han hecho con una muestra de una misma molienda.

Tamiz ( $\mu\text{m}$ )	R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	R <sub>4</sub> (%)	R <sub>5</sub> (%)	R <sub>6</sub> (%)	R <sub>7</sub> (%)	R <sub>8</sub> (%)	R <sub>9</sub> (%)	R <sub>10</sub> (%)	R <sub>PROM</sub> (%)	Desv. STD (%)	Error (%)
63	7,9	8,5	8,3	7,7	7,5	9,5	9,2	10,2	10,0	10,0	8,9	1,0	0,6
45	17,4	18,1	17,7	17,3	17,0	19,7	19,4	20,2	20,0	20,2	18,7	1,3	0,8
25	34,8	35,5	35,0	34,9	34,5	36,9	36,8	37,2	37,2	37,4	36,0	1,2	0,7

Tabla 12. Resultados del cálculo de incertidumbre en la medida de rechazo para una barbotina de composición porcelánico.

### 5.3.5 Análisis de imagen mediante microscopía óptica

Las cinco barbotinas preparadas a distinto rechazo, se fotografiaron mediante microscopía óptica, y se realizó una medida de tamaño de partícula mediante software de análisis de imagen, programa ImageJ. Inicialmente, se utilizó un microscopio digital como el mostrado en la figura 44.

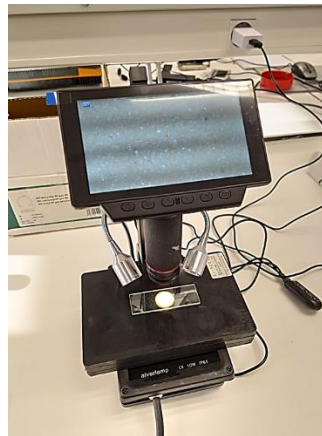


Figura 44. Medida de barbotina mediante un microscopio óptico digital.

En las siguientes figuras, se muestran microfotografías de cada una de las muestras, su binarizado así como las partículas que están por encima de 45 y 63 micras. También se aporta el dato, en color rojo, del rechazo obtenido con el tamiz de 45 o 63 micras para facilitar su comprensión. Si se analiza el número de partículas por encima de 45 micras se detectan más partículas en las muestras con mayor rechazo. Si se analiza la fracción por encima de 63 micras a penas se detectan partículas en ninguna muestra.

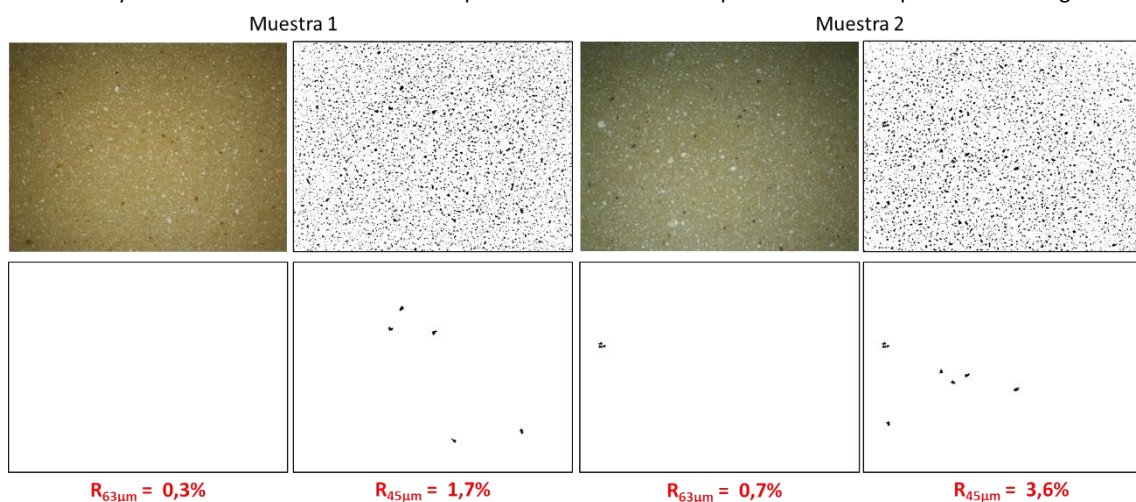


Figura 45. Medida y análisis de las barbotinas 1 y 2 mediante un microscopio óptico digital.

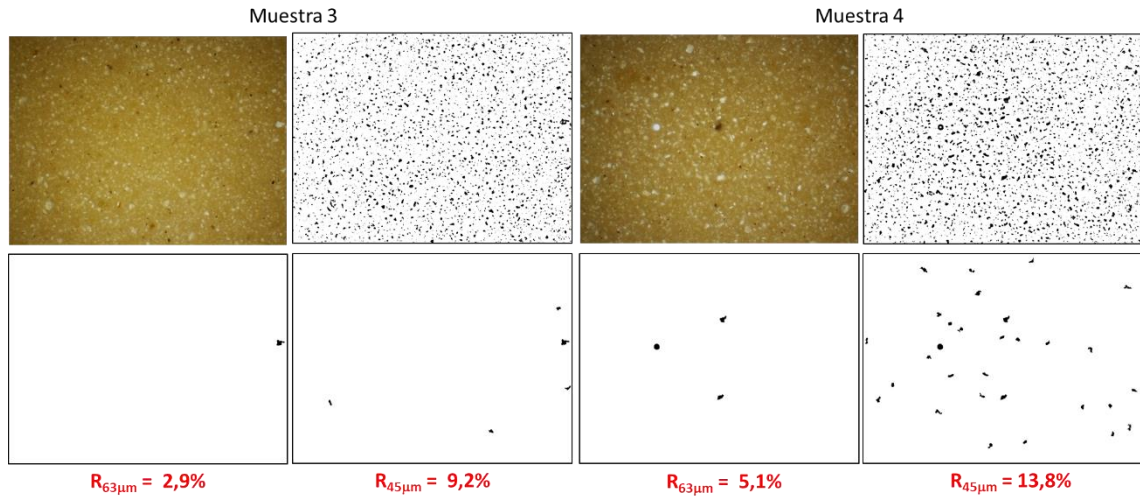
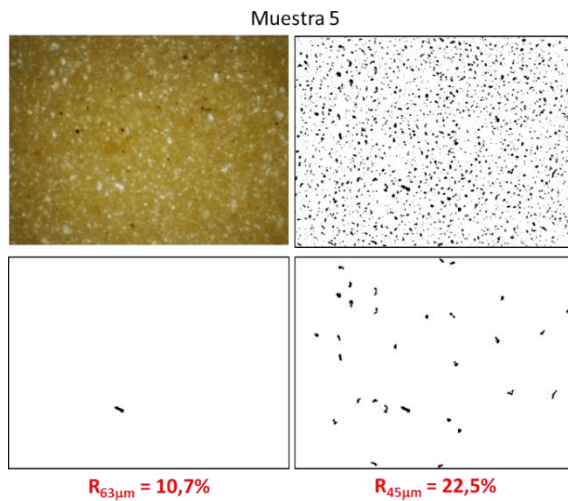


Figura 46. Medida y análisis de las barbotinas 3 y 4 mediante un microscopio óptico digital.



En la figura 48 se ha representado el número de partículas detectadas por encima de 45 micras para cada barbotina, frente el rechazo obtenido con el tamiz de la misma luz de malla. Se observa que, pese a presentar una tendencia lógica, se obtiene un coeficiente de regresión muy bajo, lo que implica un elevado error en la medida, descartando automáticamente esta técnica para la medida del rechazo. Esta incertidumbre de medida se debe a varios factores: el área analizada es de pequeñas dimensiones, en torno a 2 x 2 mm; debido a la opacidad de la barbotina, es necesario depositar capas muy finas de ésta para obtener una adecuada transmisión de la luz; en estas finas capas hay un menor número de partículas para una misma área de análisis; el enfoque del microscopio óptico es de pocas micras, lo que produce imágenes borrosas de difícil binarización mediante el programa de tratamiento de imagen.

Figura 47. Medida y análisis de la barbotina 5 mediante un microscopio óptico digital.

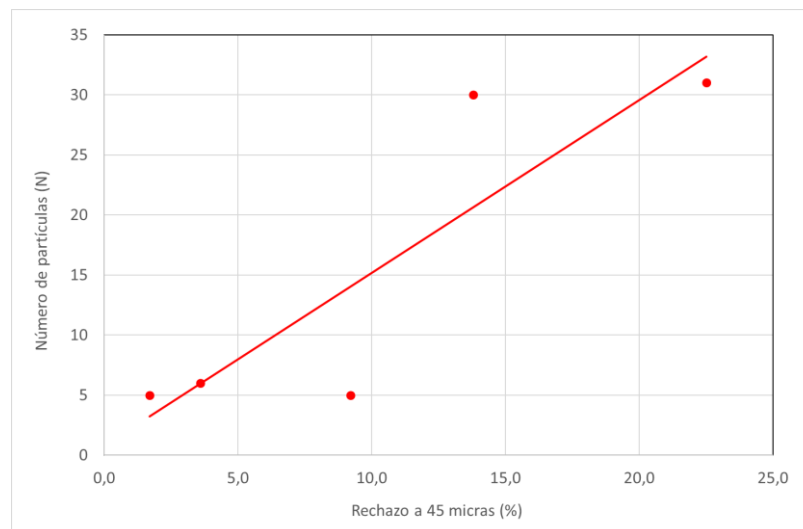


Figura 48. Número de partículas detectadas por encima de 45 micras frente rechazo en tamiz de 45 micras.

Para subsanar alguno de los problemas detectados, se realizaron pruebas adicionales con un microscopio óptico de mayor calidad y con un iluminante de mayor potencia. En primer lugar, se evaluó qué espesor de muestra se podía utilizar para tener un mayor número de partículas en una misma área. En la figura 49, se muestra un portaobjetos con cavidad (150 micras de profundidad en el centro) donde se puede depositar una capa más gruesa de barbotina bajo el microscopio óptico, en modo transmisión de luz. A la derecha de la figura se observa, en el propio monitor del microscopio, el aspecto de la muestra con la mínima ampliación posible, (x5), área de medida máxima. Se concluyó que, pese a que el iluminante era más potente y permitía traspasar una capa más espesa de barbotina, el problema de enfoque seguía dificultando el análisis de imagen, ya que, aunque el número de partículas era mayor, al estar las partículas situadas en distintos niveles, hacía que al intentar enfocar unas, se desenfocaran otras. A la vista de estos resultados, se decidió depositar una fina capa de muestra ocupando toda la superficie de un portamuestras estándar, tal y como se muestra en la figura 50. Este portamuestras se montó sobre una mesa X, Y que permitía desplazarse en el eje X para tomar más imágenes sin perder el foco. También se realizaron pruebas con luz transmitida, reflejada y polarizando la luz antes y después de incidir contra la muestra.

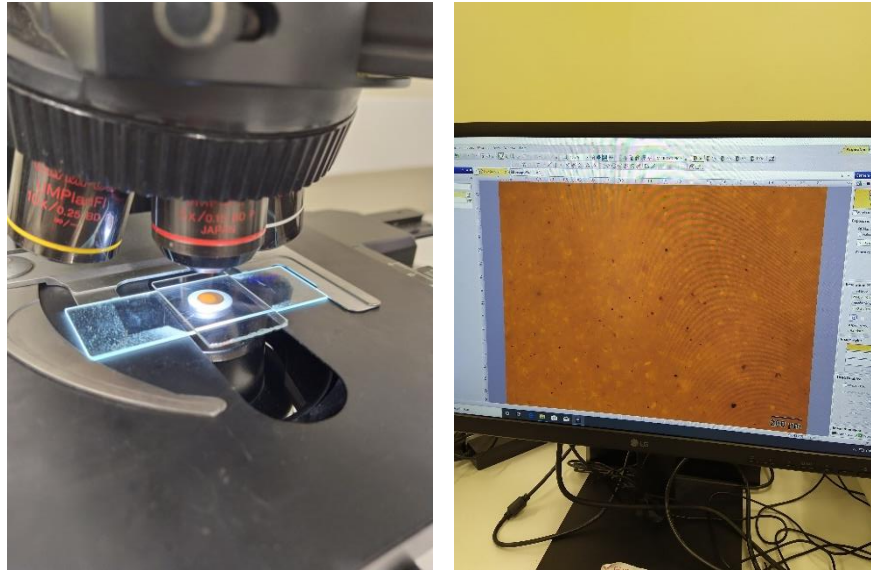


Figura 49. Medida de barbotina en microscopio óptico OLYMPUS (capa gruesa).

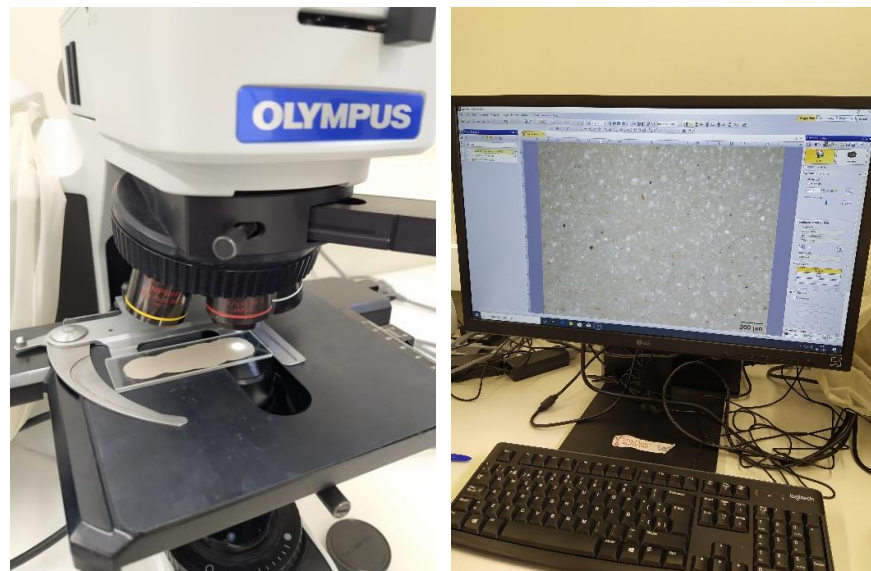
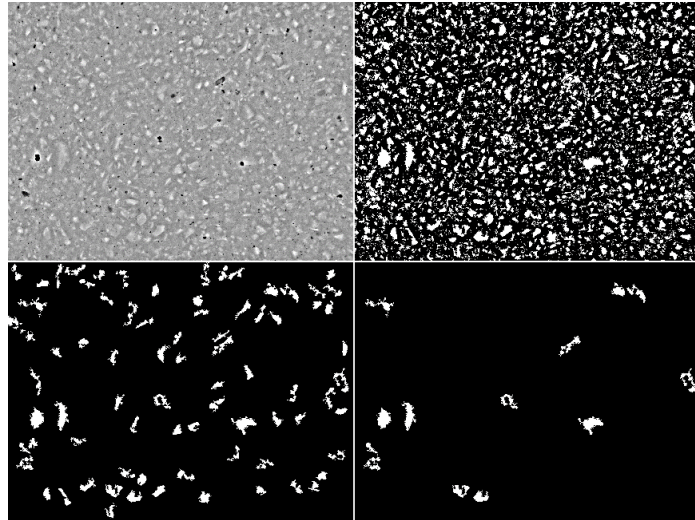


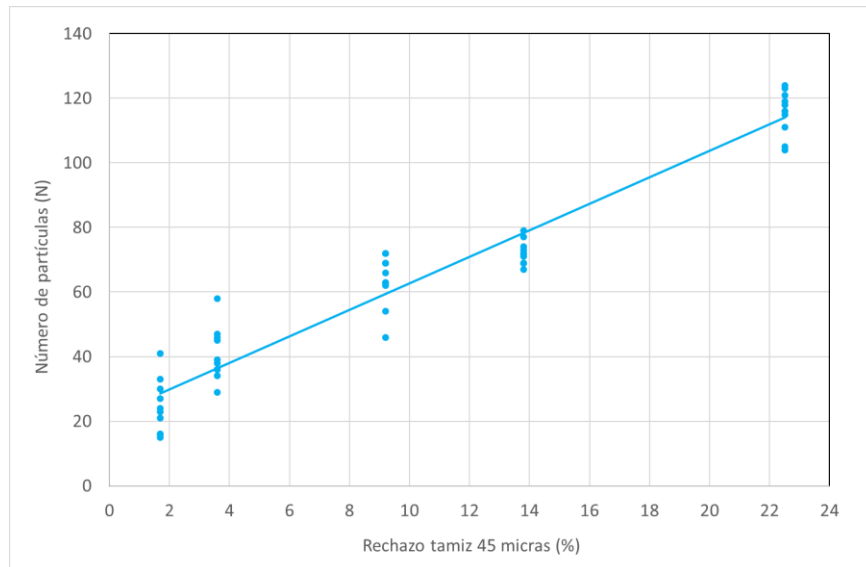
Figura 50. Medida de barbotina en microscopio óptico OLYMPUS (capa fina).

Con la configuración vista en la anterior figura, se realizaron 10 medidas por portamuestras para cada barbotina. En la figura 51 se muestra un ejemplo de una medida y análisis realizado a la barbotina con referencia número 5. En la figura 52 y figura 53 se grafican los resultados. Se observa que para 63 micras, pese a que se consiguen analizar un mayor número de partículas que en el caso del microscopio óptico digital, tan solo se cuentan alrededor de 30 partículas en la muestra de mayor rechazo. En el caso de 45 micras se llegan a contar hasta 120 partículas por imagen, pero la señal sigue siendo muy baja y la dispersión de la medida

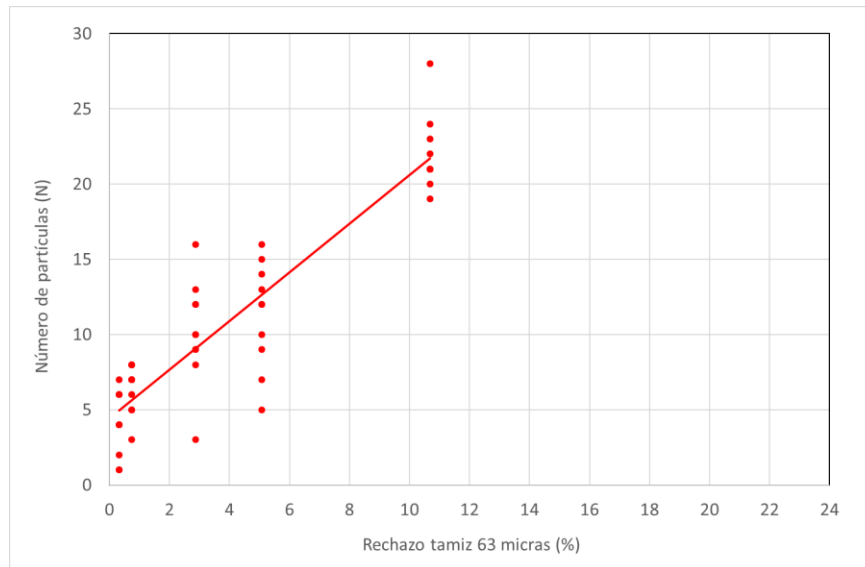
muy alta. El elevadísimo submuestreo que se realiza mediante microscopía óptica, descarta su utilización como técnica de control del rechazo en la molienda de barbotina.



**Figura 51. Medida y análisis de la barbotina 5 en microscopio óptico OLYMPUS (capa fina).**



**Figura 52. Número de partículas detectadas por encima de 45 micras frente rechazo en tamiz de 45 micras.**



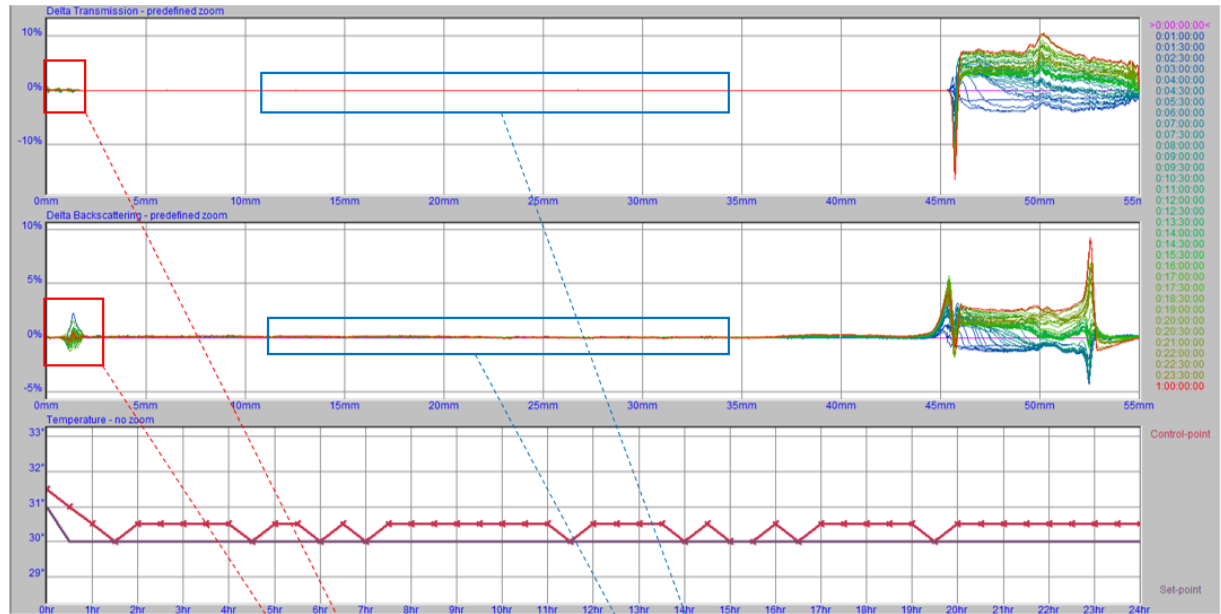
**Figura 53. Número de partículas detectadas por encima de 63 micras frente rechazo en tamiz de 63 micras.**

### **5.3.6 Análisis del tamaño de partícula mediante SMLS**

Tal y como se ha comentado en el entregable E.1.1, el equipo de medida de turbidez y sedimentación TURBISCAN es también capaz de medir el tamaño de partícula a través de las medidas de luz transmitida y retrodispersada en el vial donde se ubica la muestra. A este tipo de técnica se le conoce como **SMLS**, por sus siglas en inglés **“Static Multiple Light Scattering”**. Aunque, en principio, mediante la técnica SMLS se puede medir el diámetro medio de suspensiones concentradas con el **“backscattering”**, en el manual del equipo se indica que, si no se tiene un porcentaje de transmisión de luz de al menos un 0,2%, la medida del tamaño de partícula no se puede realizar.

En la figura 54, se muestran los resultados del ensayo de una barbotina industrial de porcelánico al 70% de concentración en sólidos, mediante el equipo Turbiscan. En la primera gráfica se muestran los datos de transmisión, en la segunda la retrodispersión y en la tercera la temperatura. El ensayo se realiza durante 24 horas, haciendo un escaneo del vial desde el fondo (0 mm) hasta la parte superior (55 mm), cada media hora. La zona superior del vial se descarta debido al menisco del líquido, la parte central es donde se mide la sedimentación y en el fondo se mide la aglomeración. Se observa como el valor de sedimentación que ofrece el equipo es muy bajo, entre el 1,5-3,5% en 24 horas, y menos de un 0,2% de aglomeración.

En la figura 55 se muestra una ampliación de la ventana de transmisión en la zona del fondo del vial. Tal y como se ha comentado para la estimación del diámetro medio de la muestra, se necesita transmisión en esta zona. Debido a la opacidad de la muestra, la transmisión de luz es muy baja, lo que dificulta la estimación de tamaño de partícula mediante esta técnica.



Muestra: BARBOTINA EUROARCE GRINDSIZER      Temperatura: 30°C      Duración ensayo: 24 h

DELTA TRANSMISSION:      Aglomeración: 0,00 %      Sedimentación: 1,30 %

DELTA BACKSCATTERING:      Aglomeración: 0,20 %      Sedimentación: 3,50 %

Figura 54. Resultados medida barbotina industrial al 70% C.S con el equipo TURBISCAN.

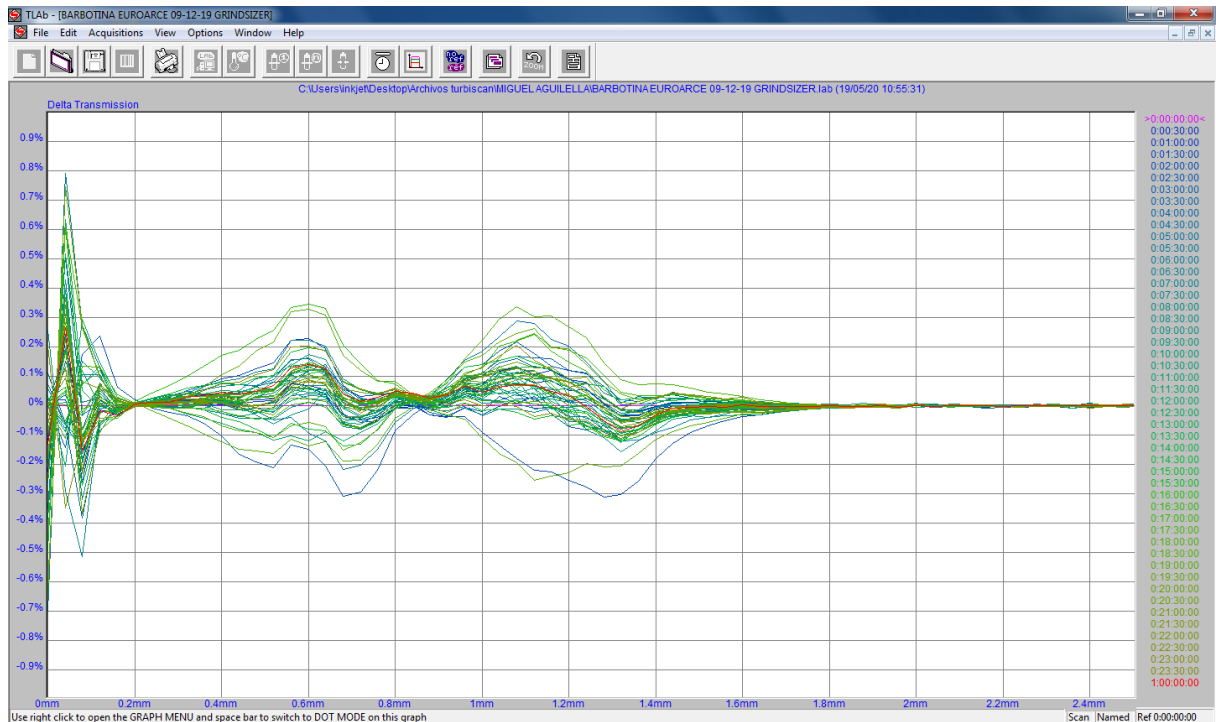


Figura 55. Resultados medida barbotina industrial al 70% C.S con el equipo TURBISCAN. Ampliación transmisión en el fondo del vial.



### 5.3.7 Análisis de tamaño de partícula mediante microtomografía computerizada (micro-CT)

La microtomografía computerizada (micro-CT) permite reconstruir la estructura interna de un objeto en alta resolución (hasta 1 micra), utilizando rayos X y un sistema de giro de alta precisión. Con esta técnica, se crean cortes transversales de un objeto en 3D, lo que permite recrear imágenes de estructuras internas de objetos de forma no destructiva, pudiendo observar defectos internos con un alto grado de detalle.

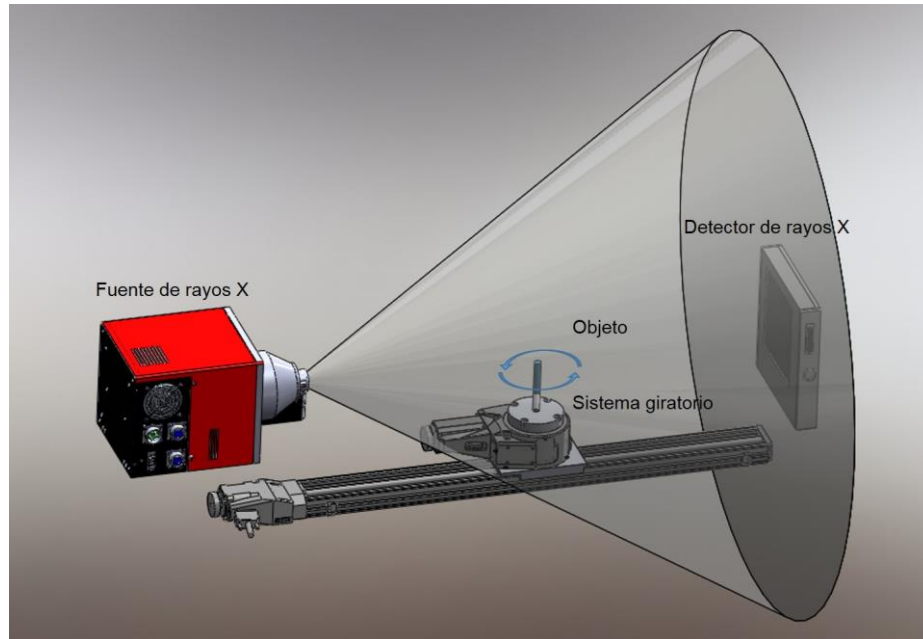


Figura 56. Esquema de un microtomógrafo de RX para análisis de materiales. FUENTE: Novadep Scientific Instruments.

Con ayuda de un equipo de micro-CT al que tiene acceso Novadep Scientific Instruments, se realizaron unos ensayos preliminares para evaluar la aplicabilidad de la técnica en la medida del tamaño de partícula de barbotina cerámica. En esta serie de ensayos se introdujo barbotina en un tubo neumático de 6 mm de diámetro que se colocó en el sistema giratorio del equipo para su análisis. En la figura 57, se muestra un corte 2D transversal de la microfografía 3D de dicho tubo. En la imagen, las partículas de mayor tamaño, que son las que tienen una mayor absorción de rayos X, aparecen en color blanco. A la derecha de la misma figura, se muestra la imagen binarizada, con un ajuste de umbrales y escala de medida, en las que se ha invertido el color de las partículas a negro para facilitar el análisis de tamaños.

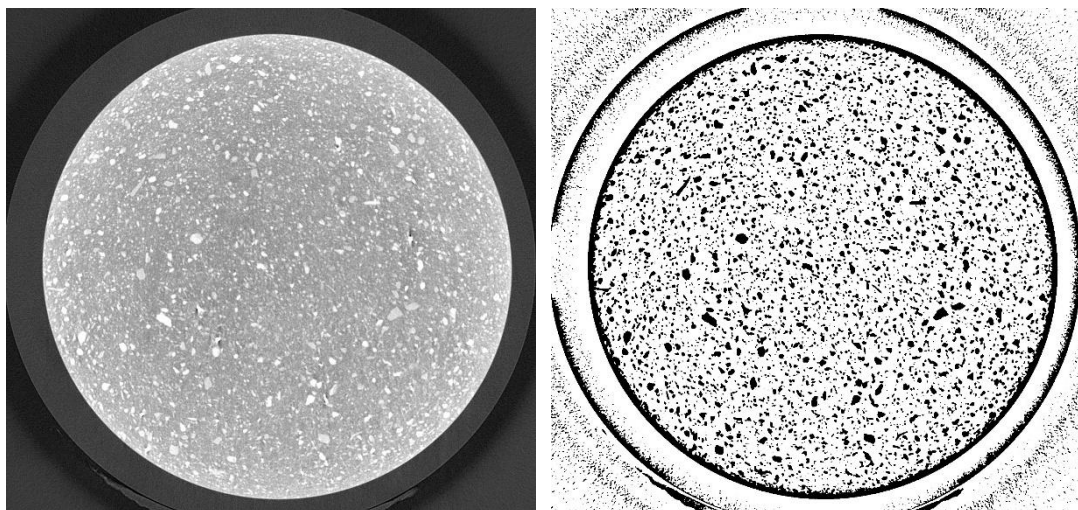


Figura 57. A) Corte 2D de la microfografía 3D realizada mediante el micro-CT. B) Binarización y ajuste de la imagen.

En la figura 58 se muestra el análisis de tamaños de la microfografía. Primero se selecciona el área a analizar y a continuación se analiza el número de partículas que cuyos tamaños se encuentran por encima de 45 y 63 micras.

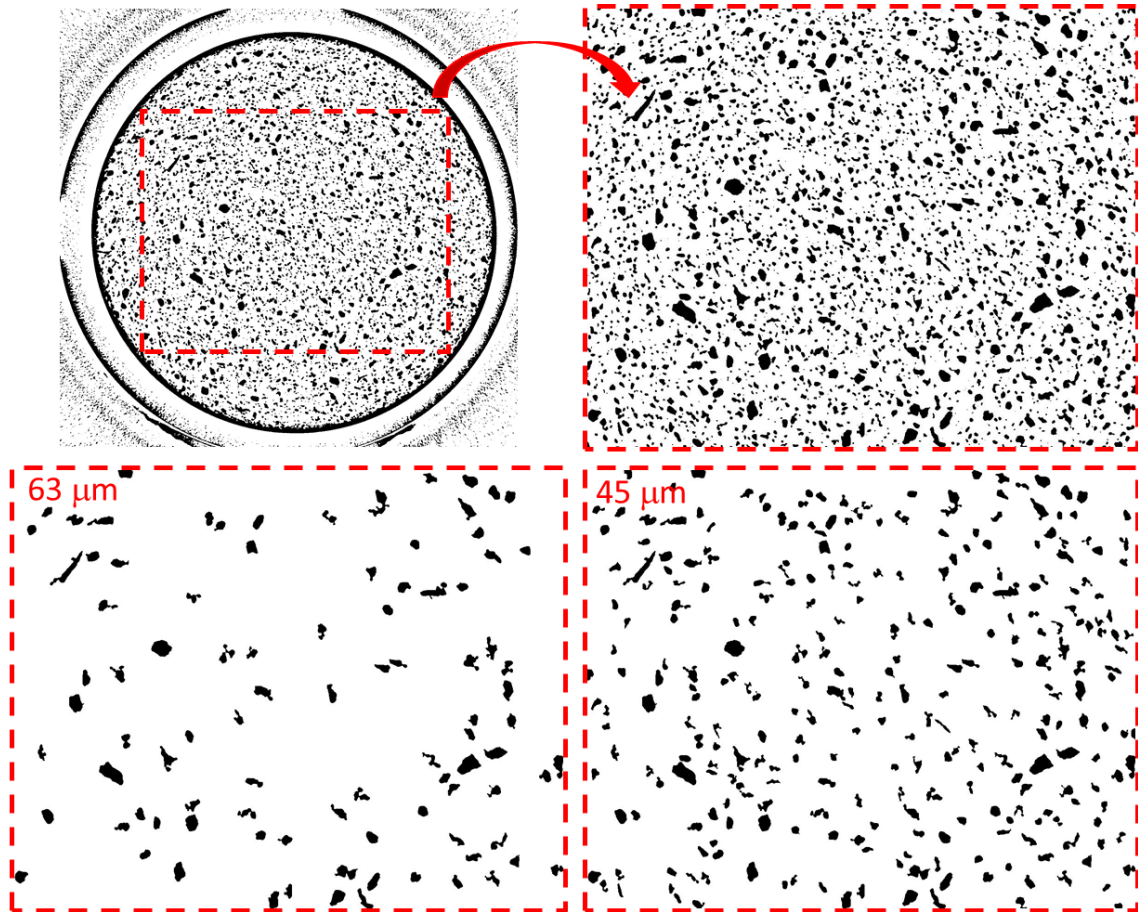


Figura 58. Selección del área de la microfotografía binarizada para el análisis de tamaños a 45 y 63 micras.

A pesar de que los resultados preliminares son buenos, la técnica de medida tiene ciertos inconvenientes. Lo ideal sería hacer pasar barbotina por el tubo de forma semicontinua, creando un circuito que muestreara la salida del molino, pasara por la zona de análisis y regresara al sistema. De esta forma, se tendría un sistema automático sin intervención de operario en la toma de muestras. El problema radica en que la técnica necesita irradiar la muestra desde distintas posiciones para realizar la representación tridimensional (de donde se sacan los cortes 2D), por esa razón se posiciona la muestra en una base giratoria. Para operar con un tubo muestreando en continuo en posición fija debería ser el sistema de irradiación y recepción el que se moviera alrededor del tubo, pero se trata de una adaptación del equipo muy complicada. Además, las medidas tomográficas necesitan cierto tiempo para ser realizadas, ya que se tienen que obtener imágenes desde multitud de posiciones, para después generar la pieza tridimensional a partir de todas ellas. Aunque se pare el bombeo de líquido a través del tubo, la sedimentación de las partículas y el propio movimiento browniano hacen que entre la primera y última captura, las partículas tengan tiempo de desplazarse, por lo que se obtienen imágenes borrosas. Otro inconveniente es el precio que tendría todo el montaje, debido en gran parte a la instrumentación necesaria y la complicada movimentación. Debido a lo anteriormente expuesto, y a que en realidad se quieren analizar imágenes 2D para el conteo de partículas, se optó por una situación de compromiso en la que se realizaran imágenes mediante rayos X, pero disponiendo la barbotina en capas finas de espesor constante.

### 5.3.8 Análisis de tamaño de partícula mediante imaginería de transmisión de rayos X

En una primera aproximación, con el objetivo de evaluar la viabilidad técnica de esta metodología para obtener el tamaño de partícula o el rechazo a los cortes de 45 o 63 micras que interesan para el control de molienda, se realizó el montaje experimental mostrado como diseño conceptual en la figura 59, y ensamblado dentro de un bunker radiológico en la figura 60. El montaje consta de un tubo emisor de rayos X microfoco y un detector de radiación CMOS matricial para obtener la imagen. Entre el emisor y el receptor se ubica la muestra a analizar dispuesta en una capa fina. La obtención de una fina capa de muestra se realizó de forma manual, depositándola entre dos capas plásticas de 1,0 mm de espesor y dejando un "gap" de 100 micras entre ellas.

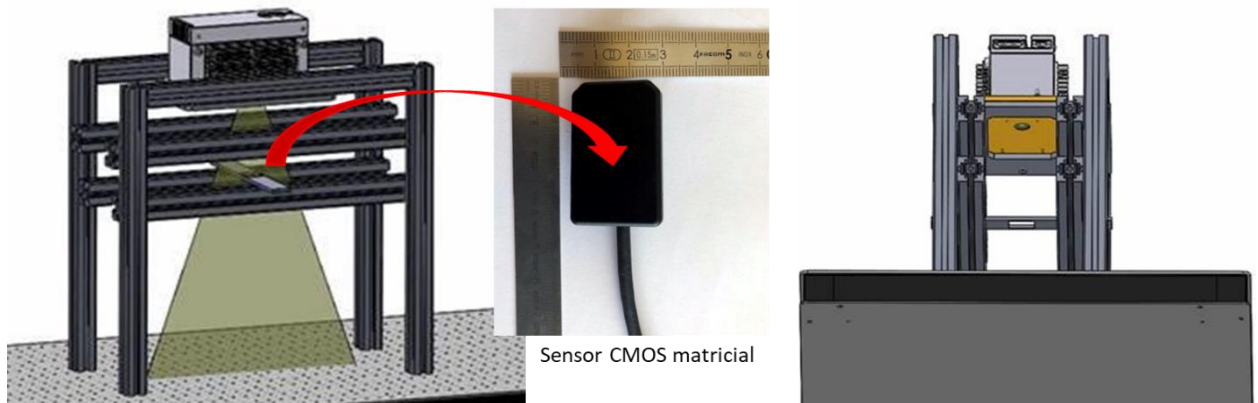
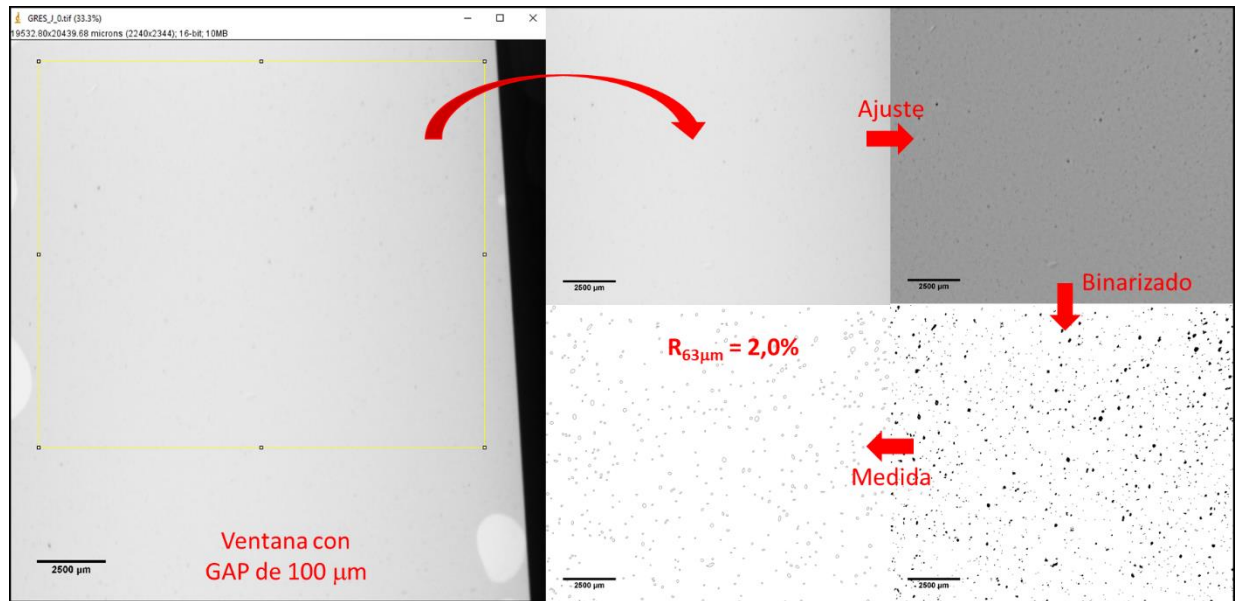


Figura 59. Diseño conceptual del sistema de adquisición de imágenes por transmisión de rayos X.



Figura 60. Montaje preliminar del sistema de adquisición de imágenes por transmisión de rayos X con perfilería de aluminio dentro del bunker radiológico. En la esquina inferior derecha se puede observar la fina capa de muestra a analizar.

En la figura 61, se muestra una imagen por transmisión de rayos X de una muestra de GRES J obtenida mediante el montaje mostrado anteriormente, con una tensión de 55 kV y 0,600 mA y una distancia de tubo a sensor de 254 mm, colocando la muestra de forma equidistante entre ambos. La imagen, una vez ajustados en brillo y contraste, se binariza, y después de su escalado se analizan las partículas que están por encima de 63 micras, obteniéndose un 2,0 % del área analizada por encima de este tamaño.

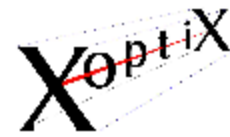


**Figura 61. Selección del área de la microfotografía 2D por transmisión de rayos X, binarización y análisis de tamaños a 63 micras para una muestra de GRES J.**

A la vista de los buenos resultados obtenidos de forma preliminar con esta técnica, la sencillez en la medida, la posibilidad de usar muestras concentradas y una inversión en el equipo más contenida que en casos anteriores, se decidió apostar por el desarrollo de esta técnica de medida para el control del tamaño de partícula en la molienda de barbotinas cerámicas.

En el desarrollo de la técnica se tendrá en cuenta tanto la experimentación con la cadena de medida de irradiación, generación y análisis de imagen, como la construcción de un muestreador que sea capaz de crear finas capas de barbotina de forma continua, con espesor controlado, que trabaje de modo automático y además disponga de un sistema de limpieza robusto e independiente del operario o técnico responsable del mismo.

## 6 ANEXO



Title: <b>ITC Sample Analysis Report</b>		
Document Number: X1220(ITC)193001	Issue: 1	Issue Date: 30/01/2019

### Analysis Setup:

Instrumentation used: Xoptix XI220, Size Range 0.5 - 220µm  
 Dispersant: Water  
 Analysis Model: Standard Fourier  
 Matrix: XOFraunhofer\_100\_WS  
 Analysis completed by: UB  
 Analysis Date: 16/01/2019

### Sample Details:

Table 1: Sample Details

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Name:	"Std"	"Gres J"	"Gres N"
Material:	White Ceramic Slurry	Red Ceramic Slurry	Red Ceramic Slurry
Manufacturer:	ITC	ITC	ITC
Lot ID:	N/A	N/A	N/A
Expected/Defined size:	Not Specified	Not Specified	Not Specified

### Introduction

The sample was measured with a standard liquid XI220 instrument setup; a 1mm sample cell connected to a wet sample dispersion unit, control box and lab computer. The software was set up to output a record every 5 seconds. (the system performs a size analysis 2000 times a second and is then averaged over the measurement time). For each sample the preparation before measurement was the following; The sample container was shaken and 1ml was extracted and diluted with 5ml of water. 3-4 drops of this solution were then added to the Xoptix dispersion unit which cycled the sample through the instrument. The results are detailed in the report below, including a conclusion detailing the findings and suitability of our product performing in-process analysis of this product.

### Sample 1 ("Std") Results Discussion

Std was analysed with no issues of dispersion. This was confirmed in the software showing there was minimal change in the particle size distribution between all the measurement records. Two individual measurements were completed to ensure consistency. From the two separate measurements, analysis was obtained for a total of 8 minutes and 5 seconds for which 97 records were saved. Table 2 Shows the average distribution values for the 97 measurements recorded.

Table 2: Sample 1 (Std) Average distribution values

x10	x50	x90	% Less than 70µm
1.45µm	7.59µm	35.56µm	99.31%

Document number	Issue	Title	
X1220(ITC)193001	1	ITC Sample Analysis Report	Page 1 of 5

© 2019 Xoptix Ltd

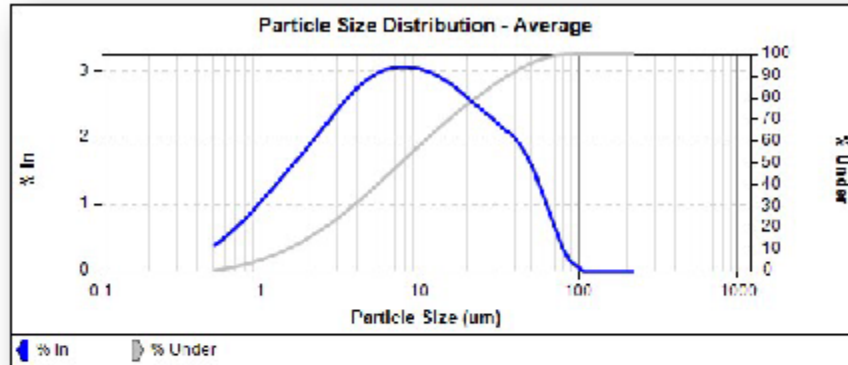


Figure 1: Particle size distribution of sample Sui

Figure 1 shows the average particle size distribution for the 97 records obtained. The distribution shows a size range of 0.65-97.38µm with a peak at 7.31µm. This distribution had excellent repeatability over the two separate measurements. Due to the repeatability of the results, no further analysis was completed as Xoptix felt that the distribution achieved during this analysis was representative of the sample measured.

### Sample 2 (“Gres J”) Results Discussion

Gres J was analysed with no issues of dispersion. This was confirmed in the software showing there was minimal change in the particle size distribution between all the measurement records. Two individual measurements were completed to ensure consistency. From the two separate measurements, analysis was obtained for a total of 7 minutes and 55 seconds for which 95 records were saved. Table 3 Shows the average distribution values for the 95 measurements recorded.

Table 3: Sample 2 (Gres J) Average Distribution Values

x10	x50	x90	% Less than 70µm
1.59µm	7.91µm	29.79µm	99.68%

Document number	Issue	Title	
X0220ITCL93001	1	ITC Sample Analysis Report	Page 2 of 5

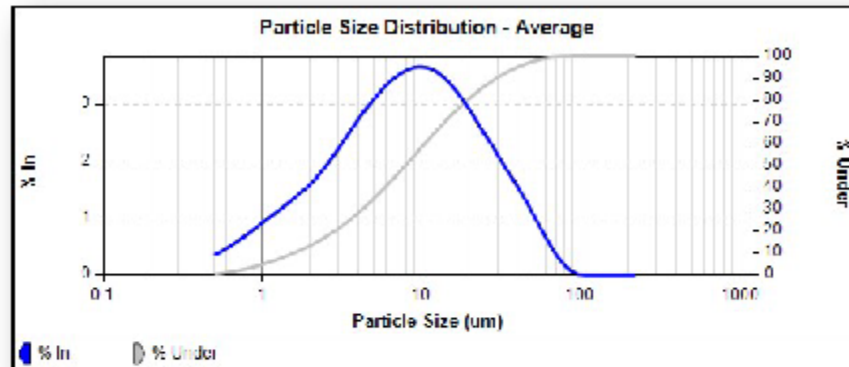


Figure 2: Average Particle Size Distribution for Gres J

Figure 2 shows the average particle size distribution for the 95 records obtained. The distribution shows a size range of 0.5-86.93 with a peak at 9.96µm. No further analysis was completed as Xoptix felt that the distribution achieved during this analysis was representative of the sample measured.

### Sample 3 (“Gres N”) Results Discussion

Gres N was analysed with no issues of dispersion. This was confirmed in the software showing there was minimal change in the particle size distribution between all the measurement records. Two individual measurements were completed to ensure consistency. From the two separate measurements, analysis was obtained for a total of 16 minutes and 20 seconds for which 196 records were saved. Table 3 Shows the average distribution values for the 196 measurements recorded.

Table 4: Sample 2 (Gres N) Average Distribution Values

x10	x50	x90	% Less than 70µm
1.65µm	7.94µm	29.33µm	99.74%

Document number	Issue	Title	
X0220ITCL93001	1	ITC Sample Analysis Report	Page 3 of 5

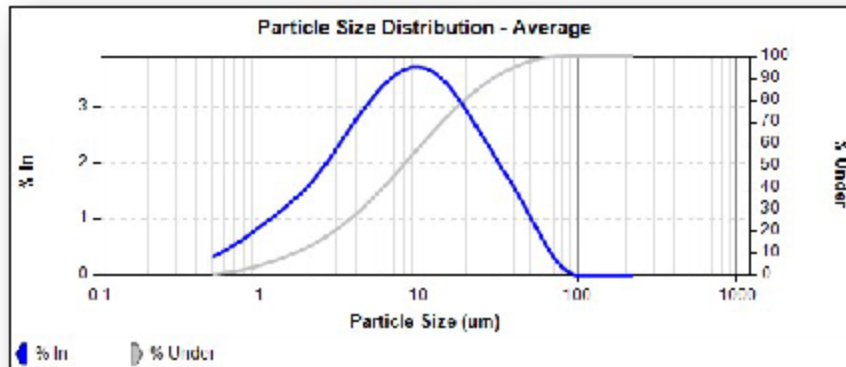
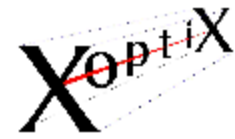


Figure 3: Average Particle Size distribution for Gres N

Figure 3 shows the average particle size distribution for the 196 records obtained. The distribution shows a size range of 0.5-86.93µm with a peak at 9.96µm. No further analysis was completed as Xoptix felt that the distribution achieved during this analysis was representative of the sample measured.

## Conclusion

For all samples; stable and repeatable results for the particle size distribution was achieved.

A summary of all the samples distribution values can be seen in Table 4 below.

Table 3: Comparison of the average Sample Distribution Values

	x10	x50	x90	% Less than 70µm
Sample 1: Std	1.45µm	7.59µm	35.56µm	99.307%
Sample 2: Gres J	1.59µm	7.91µm	29.79µm	99.689%
Sample 3: Gres N	1.65µm	7.94µm	29.33µm	99.744%

The results in Table 4 shows the comparison between samples distribution values measured by the Xoptix Intellisizer. During each of the measurements there was no issue with sample dispersion or repeatability of results and the cell windows within the instrument stayed perfectly clean.

Due to the similarity of results between the two samples "Gres N" and "Gres J" an additional piece of analysis was completed using the Xoptix software. The average distribution for each of the samples were over plotted on the same graph, to see how subtle the differences were.

Document number	Issue	Title	
X0220ITCL93001	1	ITC Sample Analysis Report	Page 4 of 5



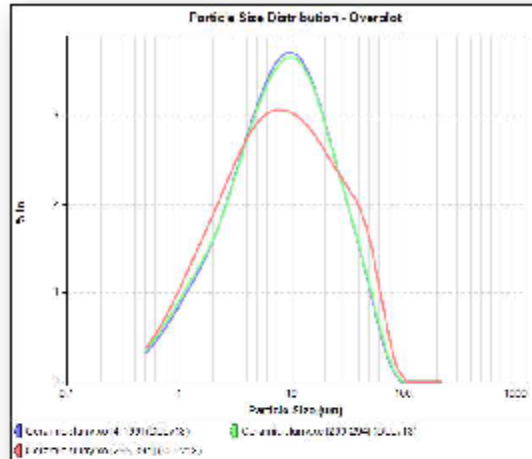


Figure 4. Overplot analysis of Std, Gres N & Gres J

Figure 4 shows the consistency between the two samples Gres N & Gres J and their difference to Std's distribution. Gres J and Gres N appear to be the same product as their distributions are almost identical.

From the analysis performed on the samples Xoptix is confident that it is possible to obtain consistent, reliable representative results from this product in process.

Document number	Issue	Title	
X0220ITCL93001	1	ITC Sample Analysis Report	Page 5 of 5