

# Preparación automática de muestra para el análisis por rayos X espectrométrico de cementos

**P. BIESHAAR**

**N. V. Philips Gleilampfabrieken, Eindhoven (Holanda)**

Durante los últimos años se ha dedicado una gran atención y gran cantidad de tiempo al estudio del procedimiento para fabricar el cemento y para realizar los análisis necesarios de materias primas, crudos y clínker. Se han investigado tanto sistemas "on-line" como "off-line", y se han ensayado junto con un sistema corriente. Desafortunadamente, hemos encontrado que, aunque el sistema corriente puede facilitar indicaciones útiles, no da la precisión deseada. Esto se debe, principalmente, a la presentación y manejo de las muestras.

El empleo de espectrómetros de rayos X normales, tanto "on-line" como "off-line", permite alcanzar la necesaria precisión. Sin embargo, la preparación de las muestras era una tarea larga y pesada, y no encaja en la metodología general de la automatización. Por ello, hemos desarrollado dos sistemas de preparación de muestras completamente automáticos:

- un sistema automático de hacer pastillas, PW 1 240;
- un sistema automático de fusión PW 1 235.

## **Prensado directo de la muestra en forma de pastilla**

Resulta el sistema más fácil y barato de automatizar. A continuación exponemos los pasos que han de darse para automatizar esta forma de preparación de la muestra:

La muestra se puede tomar de varias maneras. Generalmente, tanto si el material es polvo como si es pasta, el mecanismo de muestreo ha de recoger el material a lo largo de un cierto tiempo, de 10 a 20 minutos. Este conjunto de material, si se ha tomado con cuidado, puede ser representativo de una corriente de material durante este período de tiempo. El problema estriba en que durante ese período de tiempo se ha recogido bastante material de muestra, quizá 2 a 5 kg. Es preciso, por tanto, fraccionar la muestra para conseguir aproximadamente 100 g de la misma, que siga siendo representativa del material original.

Si la muestra era una pasta, habrá que secarla y después remolerla. Se supone, en general, que es necesario moler a menos de 40 micras para muestras de cemento; sin embargo, hemos obtenido resultados aceptables en algunos casos con materiales mucho más gruesos. El transporte de la muestra desde el lugar de muestreo al laboratorio central puede efectuarse de diversas maneras: transporte neumático con envases automáticos; conductos de succión con ciclones, para material en polvo; bom-

bas de desplazamiento positivo, para pastas. Es importante conocer que prácticamente no hay una solución normalizada para la toma de muestras y para su transporte. Cada industria de cemento tendrá su propio criterio y procedimiento. Por ello, la empresa Philips, al no dedicarse a ingeniería de tuberías, no suministra estos sistemas de muestreo. Pero sí colabora con varias empresas que trabajan en este problema y pueden suministrar estos sistemas, fabricándolos por encargo. Entre estas empresas podemos citar algunas: Herzog Maschinenfabrik Osnabruck, Maschinenfabrik SALA, Suecia, ENCI, quienes están dispuestas a vender copias de sus sistemas. Muchas empresas cementeras prefieren diseñar sus propios sistemas.

Nos referiremos ahora a la prensa de muestras totalmente automática PW 1 240.

Se fabrica para Philips por Herzog Maschinenbau en Osnabruck. Consta de cuatro partes principales:

- una cámara de tipo vibrante, que contiene cartuchos plegables de aluminio en los que se comprimen las pastillas;
- la prensa con alimentador de muestra automático y sistema de eyección de los comprimidos;
- el mecanismo de cambio de muestra con cinta transportadora, que lleva los comprimidos al espectrómetro y los coloca en él;
- controles eléctricos y circuitos de seguridad y de paso, que están situados en el gabinete de control y pueden montarse sobre la pared.

**1.** La cámara tipo vibrante contiene 400 cartuchos de aluminio, suficientes para 12 horas a máxima velocidad. El vibrador se pone en funcionamiento mediante mecanismo ultrasónico de detección, montado sobre el conducto que va a la prensa, asegurando así que siempre hay suficientes cartuchos disponibles en la misma. Un sencillo procedimiento asegura que los cartuchos lleguen boca arriba.

**2.** La prensa contiene un envase de muestra con un sistema de medida volumétrica. Este envase se monta sobre un carril de modo que, a partir de un número predeterminado de muestras, se desplace a un lado de la prensa con objeto de efectuar su limpieza. Los elementos de prensado y el pistón se montan sobre una rueda que gira 360° a saltos. Primero se hace girar a la prensa hasta que esté delante del conducto de cartuchos. Un émbolo neumático empuja un cartucho sobre la prensa, y otro émbolo lo coloca dentro. Luego la prensa gira bajo el envase de la muestra, de donde recibe una cantidad medida de muestra, y luego se traslada a la posición de prensado, donde se comprime hidráulicamente para formar la pastilla o comprimido. La presión puede ajustarse entre las 3 y las 40 t, y el tiempo, entre 1 y 1.000 segundos. Juntos permiten obtener un comprimido cuya compactación es reproducible cada vez.

Luego la prensa gira hasta coincidir con la cinta transportadora y el comprimido se expelle de la prensa sobre la cinta.

**3.** A continuación se transporta el mecanismo de cambio de muestra. En cuanto llega el comprimido y se completa la medición del PW 1 250 o PW 1 270, se saca la muestra vieja del espectrómetro y se coloca otra nueva en el mismo.

**4.** El control eléctrico en el gabinete de control asegura que todas las funciones se realicen en correcta secuencia; se dispone también de varios circuitos de seguridad.

En el análisis espectrométrico por rayos X del cemento y de sus materias primas surgen

problemas que originan errores en las medidas. Los más importantes en cada una de las dos formas de preparar las muestras, son:

E r r o r	Comprimido	Perla de bórax
Efectos de tamaño de grano.	sí	no
Efectos de falta de homogeneidad.	sí	no
Errores sistemáticos.	sí	sí
Errores estadísticos.	sí	sí
Efectos mineralógicos.	sí	no
Efectos interelemento.	sí	menos que en los comprimidos.

Veamos estos errores, uno por uno:

#### **Influencia del tamaño de grano:**

Debido a la heterogeneidad en la dureza de los distintos materiales del crudo de cemento, algunas partículas de los materiales más duros, tales como el cuarzo y los silicatos, se muelen más lentamente y permanecen más gruesas que otras, por ejemplo, las de la creta blanda. Al comprimir la muestra, y analizarla en el espectrómetro de rayos X, la compactación de la superficie variará. Los granos menores pueden quedar encubiertos por los mayores; o al contrario, las partículas blandas pueden emigrar a la superficie y recubrir las más duras. Este efecto de tamaño de partículas puede corregirse en gran parte. El moler todas las partículas hasta 10 ó 15 micras reduce este error a proporciones despreciables. Naturalmente, si la muestra se funde para convertirse en una perla de bórax, toda la muestra se disuelve en el material fundente y se convierte en un vidrio homogéneo. En ese caso los efectos granulares desaparecen.

#### **Influencia de falta de homogeneidad:**

(Es debida a la desigual distribución de los componentes de la muestra). Una buena finura de molido, una mezcla cuidadosa y la agitación de la muestra durante el análisis puede ser el remedio eficaz contra este efecto. Las perlas de bórax, al ser una solución, no sufren estos efectos.

#### **Errores sistemáticos:**

Estos pueden surgir durante la toma de muestra, el transporte, etc. Sólo adoptando buenos sistemas de toma de muestra y de transporte se reducirán estos efectos al mínimo. Están presentes en todo método de toma de muestras.

#### **Errores estadísticos:**

Son inherentes al método de análisis que se escoja. Se pueden reducir, en lo posible, seleccionando la relación óptima entre el número de muestras recogidas y el tiempo de medida aceptable. Los errores pueden calcularse fácilmente.

#### **Efectos mineralógicos:**

Este es el principal problema. Los varios elementos de los crudos de cemento no están presentes en una sola forma mineralógica. El calcio aparece no sólo como CaO y CaCO<sub>3</sub>, sino también como silicatos de calcio y silicatos de aluminio y calcio.

El silicio puede estar presente en forma de cuarzo libre y también en forma de silicatos. Lo mismo ocurre con otros elementos. Lo lamentable es que, por ejemplo, un 15 % de Si en un silicato de aluminio, no da la misma intensidad de rayos X que un 15 % de Si en un silicato de calcio. Mientras la composición mineralógica sea estable, es decir, si sólo hay un tipo de mineral, o la relación entre los distintos minerales es constante, esto no afectará el análisis por rayos X, puesto que el error es siempre el mismo. Entonces se puede emplear la técnica de preparar la muestra en forma de comprimidos. Pero si la composición mineralógica no es estable, el sistema de compresión no puede emplearse. En ese caso quedan dos formas posibles de preparar la muestra que tratan de naturalizar la composición mineralógica:

### **1. MOLER TODO A MENOS DE 1 MICRA**

Se afirma que por debajo de este tamaño los efectos mineralógicos son despreciables. Que sea cierto o no tiene poca importancia práctica, ya que el moler todo a esta finura es casi imposible en un tiempo razonablemente breve, y es igualmente difícil automatizarlo.

### **2. PREPARAR LA MUESTRA EN FORMA DE DISOLUCION**

Esto se suele conseguir fundiendo la muestra con tetraboratos o metaboratos de sodio o litio. Una porción pesada de la muestra se mezcla con 4 a 10 veces su cantidad de bórax. La mezcla se pone en un crisol de grafito o platino y se calienta a 900<sup>o</sup>-1.000<sup>o</sup>C, hasta que se funde el bórax y se disuelve el material de la muestra. Luego se vierte y se deja enfriar. A menudo la perla se agrieta, o presenta indicios de un estado tensional, o de falta de uniformidad superficial, por lo que hay que molerla y comprimirla en forma de pastilla. Quizá haya tantos métodos de preparar estas perlas como laboratorios existen en el mundo, y el procedimiento es muy costoso en tiempo: en general se necesitan 30 minutos por muestra.

En el caso del equipo PW 1 235 automático, para perla de bórax, o del aparato semiautomático PW 1 234 también, para perla de bórax, lo anterior ya no es realmente cierto. La preparación de una perla, a partir de pasta, requiere de 7 a 8 minutos, y a partir de polvo seco se necesitan de 5 a 7 minutos. Este es el tiempo total de preparación, y la perla obtenida está lista para hacer medidas y libre de tensiones.

El aparato PW 1 235 para preparar automáticamente perlas de bórax puede utilizarse con polvo seco o con pasta, que sea de una finura de grano adecuada; es capaz de convertir la muestra en una perla de bórax y luego introducirla en el espectrómetro. El aparato es una unidad integrada, que incluye varias subsecciones, y encaja directamente en el espectrómetro secuencial automático de rayos X PW 1 212; con un adaptador también encaja en el espectrómetro automático PW 1 250.

Si se sigue el paso de una muestra a lo largo de la manipulación en el aparato, se encuentran las siguientes fases:

#### **— Fase de aceptación de la muestra**

El aparato acepta una cantidad definida de pasta de una de hasta cinco corrientes de material. Hay relés que informan a cada uno de los tomamuestras de las corrientes, para que obtengan una muestra. El orden en que se toma la muestra de cada corriente se controla por la sección de programación del sistema de control electrónico del sistema.

#### **— Fase de secado**

De la sección de toma de la muestra se transporta dicha muestra a un sistema de secado

80 MC, donde se seca totalmente, hasta eliminar toda el agua libre. Después se la vuelve a transportar automáticamente a la fase de molienda y pesada.

#### — Fase de molienda y pesada

Aquí la muestra que llega de la sección de secado en forma de una torta, se vuelve a moler por medio de un triturador, de tipo vibrador electromagnético. El polvo fino se vierte en una pequeña copa que acciona a un sistema electromecánico de pesada. En cuanto se consigue la cantidad suficiente de muestra, la copa se desplaza y pone el material en una cápsula de platino. El resto de la muestra se elimina del triturador y sale del instrumento por medio de un sistema de eliminación de sobrantes.

#### — Fase de calcinación y oxidación

Una vez que está la muestra en la cápsula de platino, ésta se coloca sobre un calentador espiral de RF. Un segundo serpentín de calefacción con chapas reflectoras y alimentado por un generador distinto, se coloca sobre la cápsula de platino y se eleva rápidamente la temperatura de la muestra a unos 1.200°C. A esta temperatura se elimina el CO<sub>2</sub>, así como cierto agua de cristalización. También se oxidan los agentes de reducción de la muestra, que podrían atacar a la cápsula durante la fusión. Después la cápsula pasa a la fase de fusión.

#### — Fase de fusión

En esta fase se pesa la cantidad correcta de bórax, a partir de un receptáculo, por medio de un sistema de pesada electromagnético, igual que el utilizado para conseguir una cantidad correcta de muestra. Luego tiene lugar la fusión a una temperatura de unos 1.050°C. El generador RF se desconecta automáticamente después de un tiempo pre-establecido y se consigue un vidrio fundido homogéneo. Se deja que se enfríe la perla. Durante el enfriamiento, un procedimiento patentado aplica un fuerte potencial a través de la perla, para evitar que se pegue a la cápsula y que se rompa por tensiones residuales.

#### — Fase de ensayo

Se saca la perla de bórax y se comprueba que no se ha roto. Si la perla estuviera rota sonará una alarma, o se hará una nueva perla, de acuerdo con la programación del instrumento.

#### — Mecanismo de transporte

Una vez preparada, la perla entra en el mecanismo de transporte que la llevará al espectrómetro, después de retirar la perla anterior. El análisis por el espectrómetro se inicia a partir de la máquina de hacer la perla.

Un sistema electrónico de control guía todas las operaciones en cada fase. También determina la secuencia de toma de la muestra, calentamiento, temperaturas, etc., y hace sonar una alarma si algo falla durante el proceso. El sistema se ha proyectado para funcionar de modo totalmente automático y sin vigilancia.

El sistema semi-automático PW 1 234 de hacer perlas de bórax es una versión más sencilla del PW 1 235, y realiza las mismas funciones, excepto el secado de la muestra. Todas las funciones esenciales están programadas, y se han eliminado los errores del operador.

El aparato tiene una fase de pesada de la muestra, en la que ésta se pulveriza y se pone en la copa. El operador oprime un botón y la cantidad correcta de muestra se deposita en la copa. Se coloca ésta sobre el crisol de platino y vuelca la muestra dentro de él. Se pone el segundo calentador en su sitio y se aprieta el botón de calcinar. La muestra se ca-

lenta con los dos sistemas de calefacción a unos 1.200°C y se calcina. Se elimina el CO<sub>2</sub> y el agua de cristalización y se oxidan las sustancias reductoras. Después de un tiempo prefijado se desconecta el generador HF y el operador retira el calentador. Luego presiona el botón de “peso de bórax”, y obtiene la cantidad correcta de bórax. Esta se vierte entonces en la cápsula y el operador puede accionar el mando de fusión, después de haber rebajado la corriente HF. La mezcla de bórax y muestra se precalienta primero, y después del período de precalentamiento el operador conecta la corriente de HF al máximo para lograr la fase de fusión. Después de la fusión programada, el instrumento avisa al operador para que coloque el electrodo HV (de alta tensión) encima de la muestra, para que haga saltar la chispa durante el período de enfriamiento.

Una vez enfriado, un sistema de recogida, por medio de vacío, permite al operador sacar la perla de la cápsula y colocarla en la copa de muestra.

## COLOQUIO

*El Sr. CALLEJA hizo, antes de comenzar la discusión un breve resumen en español de la comunicación del Sr. Bieshaar expuesta en francés.*

*Sr. HIDALGO: Quisiera hacer al Sr. Bieshaar una pregunta: ¿Cuánto tiempo transcurre desde el momento en que llega al aparato la muestra tomada del crudo, hasta que se tiene su análisis? O lo que es lo mismo, ¿Con qué ritmo se pueden conseguir los análisis en el aparato totalmente automático?*

*Sr. BIESHAAR: Con la máquina para hacer automáticamente las perlas la preparación de la muestra lleva aproximadamente 7 minutos, sin incluir la toma; cuando se trabaja con pastillas prensadas se ha visto que es mejor hacer más de una determinación, trabajando, por ejemplo, con dos pastillas, para disminuir el error total. Con el sistema automático de hacer pastillas hemos encontrado que el tiempo necesario para la preparación de la muestra es de 2 minutos. Hay que añadir que la toma de la muestra se hace en una banda transportadora a ciertos intervalos de tiempo, que pueden ser de unos 15 minutos. Después se procede a la homogeneización de la muestra, de la que se toma una pequeña cantidad que se transporta a la prensa automática para hacer la pastilla, en todo lo cual se tarda cerca de 2 minutos. Se ha comprobado que en la práctica se obtiene una pastilla aproximadamente cada 15 ó 20 minutos.*

*El Sr. Bieshaar hizo otras varias aclaraciones.*