

Granulometria: i vari metodi di misura.

A cura di:

Marco Congia, product specialist Alfatest—strumentazione scientifica

Nel quaderno 1 abbiamo visto come ciascuna tecnica di granulometria produca una diversa risposta, poiché è diversa la dimensione della particella che viene presa in considerazione. Nelle sezioni che seguono prenderemo in esame vantaggi e svantaggi dei metodi più comuni.

Setacci

La tecnica in esame, pur essendo molto vecchia, ha il vantaggio di essere economica e di uso immediato per grandi particelle come quelle che vengono trattate nel settore minerario.

Terence Allen ha valutato la difficoltà di ottenere misure riproducibili ed altri vantaggi principali di questa tecnica:

- Impossibilità di eseguire misure su spray ed su emulsioni;
- Difficoltà elevata nel misurare polveri asciutte sotto 400 (38μ). Il setacciamento ad umido può risolvere questa problematica, ma la riproducibilità è molto scarsa e la tecnica complessa;
- Materiali coesivi ed agglomerati, come le argille, si misurano con difficoltà;
- Materiali come il TiO_2 da $0,3 \mu$ sono impossibili da misurare con i setacci;
- Tanto più si prolunga l'operazione di setacciamento, tanto più fini risulteranno le dimensioni, perché le particelle, che sono tridimensionali, si orienteranno verso la dimensione minore e passeranno attraverso le maglie dei setacci. Pertanto è indispensabile operare in condizioni rigide e sempre identiche (stesso setaccio, stesso tempo, stessa vibrazione);
- Non è possibile ottenere una reale distribuzione granulometrica in peso/volume. Il metodo si basa piuttosto sulla misura della seconda dimensione in grandezza della particella. Ciò può produrre risultati non affidabili su materiali a forma di bastoncino, come il paracetamolo;
- Tolleranza. Sugeriamo l'esame delle tabelle dei setacci ASTM e BS per vedere quali siano le tolleranze ammesse: risulterà una lettura istruttiva.

Sedimentazione

La sedimentazione è stata per molto tempo, il metodo di misura tradizionale nel campo delle vernici e delle ceramiche. Le risposte sono interessanti perché le particelle risultano più fini. Il campo elettivo di applicabilità è pari a 2-50 μ .

Il principio di misura è la legge di Stokes:

$$U_s = \frac{(\rho_s - \rho_f)D^2g}{18\eta}$$

Dove:

ρ_s = densità apparente della particella

ρ_f = densità del fluido

D = diametro di Stokes

g = accelerazione di gravità

η = viscosità del fluido

La strumentazione può essere molto semplice, come la pipetta di Andreason, o molto più complessa, coinvolgendo l'uso di raggi X o centrifughe.

L'esame dell'equazione mostra dei potenziali tranelli. È richiesta la densità del materiale, quindi la tecnica non è adatta per emulsioni in cui le particelle non sedimentano o per materiali molto densi che sedimentano rapidamente.

Il risultato finale è un diametro secondo Stokes (DST), diverso dal diametro in peso $D[4,3]$, un confronto tra la velocità di sedimentazione del materiale con una sfera che sedimenta alla stessa velocità.

Il termine viscosità a denominatore comporta la necessità di un rigoroso controllo della temperatura; la variazione di 1°C produrrà un cambiamento del 2% nella viscosità.

L'equazione consente di calcolare i tempi di sedimentazione. Una particella di 1 μ di SiO₂ ($\rho = 2,5$) impiegherà 3,5 ore per sedimentare di 1 cm sotto l'effetto della gravità, in acqua a 20°C. Si tratta quindi di misure molto lente e ripetitive. Da qui l'esigenza di aumentare l'accelerazione di gravità ('g') per risolvere il problema. Gli svantaggi che comporta l'aumento della 'g' sono discussi nel rif. 3. Più in generale le critiche alla tecnica della sedimentazione si possono trovare nel rif. 2.

La legge di Stokes è valida per sfere di materiale omogeneo e compatto, pertanto più la particella è di forma irregolare, tanto maggiore di quella della sfera equivalente sarà l'area superficiale, e tanto più lentamente sedimenterà. Per materiali come l'argilla, che ha una forma piatta (lamellare), si avrà una sedimentazione lenta, ed i risultati presenteranno un'ampia deviazione rispetto a quanto ci si potrebbe attendere. Inoltre, per particelle molto piccole, entrano in competizione 2 fenomeni: la sedimentazione per effetto della gravità, ed i movimenti browniani che tenderanno a tenerle sospese. La legge di Stokes però tiene conto soltanto della gravità e l'errore è molto grande (approx. 20% per particelle da 2 μ ed oltre il 100% per particelle da 0,5 μ).

La sedimentazione in generale, per effetto della forma (vedi il caso dell'argilla), tende a vedere le particelle come più fini della realtà (una particella piatta con un diametro di 25 μ ed una particella sferica di circa 5 μ scenderanno con velocità simile e quindi lo strumento attribuirà loro la stessa dimensione (sfera equivalente di circa 5 μ). Riassumendo, i principali svantaggi di questa tecnica sono:

- Lentezza della misura, da 25 minuti ad 1 ora, il che rende molto arduo eseguire analisi ripetute sullo stesso campione, ed inoltre in tempi così lunghi si possono verificare fenomeni di agglomerazione;
- È richiesto un accurato controllo della temperatura. Infatti gradienti di temperature provocheranno cambi di viscosità (vedi equazione di Stokes);
- Impossibilità di analizzare miscele contenenti materiali di densità diversa, come nel caso di vernici (vedi equazioni di Stokes);
- Campo di misura limitato. Sotto i 2 μ diventano predominanti i movimenti browniani. Sopra i 50 μ la sedimentazione è turbolenta;
- Uso di raggi X. Alcuni sistemi usano i raggi X ed in teoria gli utilizzatori andrebbero monitorati.

La fig. 6 mostra i risultati dell'analisi di un caolino con la sedimentazione la diffrazione laser.

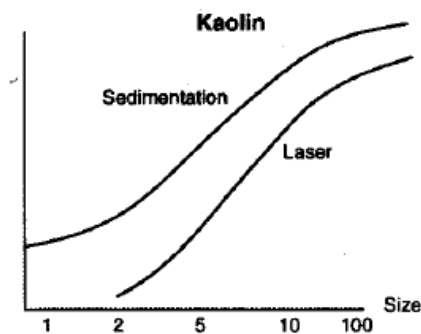


Fig. 6

Electrozone Sensing

Questa tecnica è stata sviluppata a metà degli anni 50 per misurare la dimensione dei globuli rossi nel sangue, che rappresentano una sospensione monomodale in un elettrolita diluito.

Il principio è molto semplice.: un recipiente in vetro ha un foro. Una sospensione diluita viene fatta passare attraverso il foro dove è applicato un voltaggio. Il passaggio di una particella altererà la conducibilità e si produrrà un impulso o uno spike nel voltaggio. Negli strumenti più vecchi viene misurata l'altezza di questo picco e confrontata con l'altezza ottenuta con un latex standard. Quindi la misura non è assoluta ma di confronto. Il problema dovuto all'orientamento della particella che passa attraverso il foro, può essere corretto misurando l'area anziché l'altezza del picco.

Per i globuli rossi, le cellule, i lieviti etc., il sistema è ancora valido e fornisce sia la conta che la distribuzione granulometria in volume. Per i materiali industriali presenta invece una serie di limiti:

- Non si possono misurare polveri asciutte e spray. Inoltre è difficoltoso misurare emulsioni;
- Il mezzo deve essere un elettrolita. Per materiali che devono essere sospesi in solventi organici o comunque poco conduttivi, la misura è praticamente impossibile;

Il metodo non è assoluto, ma richiede sempre l'uso di standard costosi e la cui dimensione non è la stessa in acqua o in un elettrolita (rif. 2);

Cambiando dimensione (particelle relativamente grandi) occorre cambiare il foro;

Il limite inferiore di misura è condizionato dal foro più piccolo che si può costruire. Misurare particelle sotto ai 2 μ è difficoltoso. Certamente non si potranno misurare il TiO₂ da 0,2 μ ;

È difficile forzare attraverso il foro particelle grandi e/o con elevata densità, perché tendono a sedimentare prima.

Microscopia

È una tecnica eccellente che consente di osservare direttamente le particelle. Così si può osservare la forma, valutare la bontà della sospensione o la presenza di agglomerati. È però interessante notare che in 1 gr. di particelle da 10 μ (densità 2,5) ci sono 760 x 10⁶ particelle: un numero impossibile da esaminare al microscopio! Ovviamente non è un metodo adatto al controllo qualità o di produzione. Il numero di particelle osservabili è relativamente piccolo, il campionamento è poco rappresentativo. Inoltre se si misura la dimensione in peso/volume, l'aver ignorato una particella da 10 μ è come aver ignorato 1000 particelle da 1 μ . Se il microscopio è elettronico, la preparazione del campione è laboriosa e lunga. Con un microscopio ottico un buon operatore può esaminare circa 2000 particelle in un giorno, è soggetto a rapido affaticamento, ed ancora c'è il problema di quale dimensione considerare. Tra un operatore e l'altro ci può essere un'ampia variabilità per lo stesso campione.

Diffrazione Laser

Più correttamente si chiama LALLS (Low Angle Laser Light Scattering). Questa tecnica si è ormai largamente affermata sia nel controllo qualità che nella caratterizzazione di materiali con dimensioni tra 0,02 – 3500 μ . La tecnica si basa sull'osservazione che la luce viene diffratta da una particella con un angolo inversamente proporzionale alla dimensione della stessa. Gli strumenti sono costituiti da:

- Un laser come sorgente di luce intensa e coerente con lunghezza d'onda fissa. I laser a gas He-Ne ($\lambda = 0,63 \mu$) sono i più usati offrendo la migliore stabilità ed un rapporto segnale/rumore più alto di quello di diodi laser a lunghezza d'onda più elevata;
- Un rivelatore adatto. Di solito **strisce** di silicio fotosensibili in numero discreto. Si può dimostrare che esiste un numero ottimale di rivelatori aumentando i quali non si aumenta la risoluzione. Nella tecnica PCS (Photon Correlation Spectroscopy), utilizzata per analisi granulometriche tra 1 e 5000 nm, lo scattering della luce è così basso che occorre un fotomoltiplicatore o un rivelatore più sofisticato (Avalanche Photodiode) ed un correlatore per utilizzare il segnale (per questa tecnica rimandiamo ad altra specifica pubblicazione);
- Un sistema per far passare il campione attraverso il raggio laser. È possibile analizzare spray ed aerosol dirigendoli direttamente nel cammino del raggio laser. Per analizzare una polvere, questa può essere fatta passare attraverso il raggio laser, sia spinta da un jet sonico ottenuto con aria compressa, sia per caduta libera. La scelta tra i 2 metodi dipende dalla natura dei materiali.

- Campioni in sospensione si fanno ricircolare all'interno di una cella a flusso posta davanti al raggio laser;

Gli strumenti più vecchi, ma anche alcuni attualmente in commercio, utilizzano la semplificazione di Fraunhofer per trasformare il segnale che ricevono i detector in distribuzione granulometria. Questa semplificazione prevede le seguenti condizioni ed assunzioni:

1. La dimensione della particella deve essere molto più grande della lunghezza d'onda della luce che la colpisce (secondo ISO 13320, la particella deve avere dimensione maggiore di 40λ , quindi se si usa un laser He-Ne, deve essere maggiore di 25μ);
2. Qualunque sia la loro dimensione le particelle producono uno scattering di uguale efficienza;
3. Le particelle sono totalmente opache e non trasmettono la luce, e l'angolo di scattering più basso è 30° .

Queste condizioni per la maggioranza dei materiali non si verificano, e su materiali fini introducono, nel calcolo dimensionale, errori che possono arrivare al 30%, specialmente quando l'indice di rifrazione relativo del materiale e del mezzo in cui è sospeso si avvicina all'unità. Infatti quando la dimensione della particella si avvicina alla lunghezza d'onda della luce utilizzata ($< 1 \mu$), lo scattering diventa una funzione complessa che presenta massimi e minimi. Inoltre si deve ricordare che:

- L'angolo di diffrazione della luce è tanto più ampio quanto più piccola la particella e varia logaritmicamente;
- L'energia associata alla diffrazione prodotta da particelle di varie dimensioni non è la stessa, ma diminuisce all'aumentare dell'angolo (diminuire della dimensione);
- Quando le particelle diventano molto piccole ($< 0,3 \mu$) lo scattering da queste prodotto diventa praticamente isotropico (l'angolo non varia in misura apprezzabile con il diminuire della dimensione e con energia associata molto bassa);

Gli strumenti più recenti, come quelli della serie Mastersizer, utilizzano la teoria di Mie, che risolve in modo completo le equazioni relative all'interazione luce-materia. Ciò consente misure accurate in un ampio campo ($0,02 - 3500 \mu$). La teoria di Mie considera il volume della particella, mentre Fraunhofer considera l'area proiettata.

La contropartita per questa accuratezza della misura è data dalla necessità di conoscere o ipotizzare l'indice di rifrazione sia del materiale che del mezzo. Naturalmente per molti materiali e mezzi questi valori si ricavano dalla letteratura. Quando non si conosce affatto l'indice di rifrazione del materiale (nuovo prodotto di sintesi), sono disponibili degli accorgimenti per arrivare a determinarlo con buona approssimazione. In ogni caso con i Mastersizer è possibile usare anche la semplificazione di Fraunhofer.

Tutto quanto esposto in questo paragrafo è ben documentato nelle ISO13320.

I vantaggi

La tecnica della diffrazione laser offre all'utilizzatore i seguenti vantaggi:

- Il metodo è assoluto e basato su principi scientifici fondamentali. Non occorre alcuna calibrazione dello strumento, che però può essere validato mediante standard (NIST traceable) per avere conferma delle sue prestazioni;
- Ha un ampio campo dinamico. I sistemi a diffrazione laser consentono la misura della distribuzione granulometrica nel campo 0,02 – 3500 μ (un sistema a PCS può coprire il campo 1-5000 nm);
- È flessibile. Si possono analizzare spray (aerosoli), polveri asciutte, sospensioni, emulsioni;
- Le polveri asciutte possono essere misurate con un sistema che, mediante un sonic jet, provvede alla dispersione del prodotto in aria e quindi inviato davanti al raggio laser, oppure con un sistema che fa cadere il prodotto davanti al laser a velocità controllata. L'analisi in sospensione è quella che consente la maggiore flessibilità per la soluzione di ogni problema, perché sono maggiori le variabili su cui si può intervenire per ottenere una sospensione stabile, e si possono rompere agglomerati anche molto resistenti. Infatti si possono usare bagnanti come il Calgon, disperdenti vari, ed utilizzare ultrasuoni regolandone potenza e durata. Inoltre si può agire sulla velocità sia dell'agitatore che della pompa che fa ricircolare il prodotto nella cella a flusso;
- Tutto il campione immesso viene analizzato, perché passa attraverso il raggio laser, e la diffrazione è prodotta da tutte le particelle presenti;
- Il metodo non è distruttivo né intrusivo, e se occorre il prodotto può essere recuperato;
- Si ottiene una distribuzione granulometrica in volume che, se la densità del prodotto è costante, equivale alla distribuzione in peso;
- L'analisi è rapida e si ha il risultato in meno di un minuto. Questo significa un rapido feedback alla produzione e fare analisi ripetute è semplicissimo;
- La tecnica è caratterizzata da elevata riproducibilità. Lo strumento ed i risultati non hanno drifting;
- La tecnica è compatibile con l'uso di un autocampionatore e si presta al collegamento in-line per un laboratorio automatico.

Altre tecniche

Esistono in commercio degli strumenti, basati su altre tecniche, come l'Aerosizer, l'Accusizer o il Galai che, come l'Electrozone Sensing, forniscono la distribuzione granulometria in Numero anziché Volume, contano cioè le particelle. Nella pratica però i prodotti vengono sempre formulati e dosati in Volume/Peso (quante volte avete sentito dire o avete letto: aggiungete 15 particelle di X ad un litro di acqua distillata? Oppure qualcuno acquistare 2 milioni di particelle di acido acetilsalicilico?); di conseguenza gli utenti che utilizzano i suddetti strumenti, successivamente all'analisi, devono trasformare il risultato ottenuto in Numero, in distribuzione in Volume ed a questo punto si trovano di fronte a problemi seri. Il primo problema che l'utente sperimenta è che se il suo Coulter, per qualsivoglia ragione, misura in modo non corretto la distribuzione granulometria, quando fa la conversione in Volume, l'errore verrà amplificato. Ad esempio se una particella di 25 μ è misurata come 28 μ , l'errore è il 12%. Se questo risultato in Numero è trasformato in Volume l'errore diventa il 40,5%.

Se si considera che i sistemi basati sulla conta sono altamente dipendenti dalla calibrazione effettuata con latex standard, che sono spesso non comparabili alle particelle reali di forma irregolare, si può facilmente immaginare come questo tipo di strumenti siano affetti da un livello di errore superiore a quello che gli utilizzatori sono disposti ad ammettere. Inoltre la maggior parte dei clienti, tradizionalmente, sono preoccupati per la presenza di particelle grandi nel loro prodotto. Se questo è il caso, il significato statistico dei campioni diventa critico.

Così se prendiamo un prodotto polidisperso (da 1 a 128 μ), la presenza di 4 particelle da 128 μ è insignificante nell'analisi in Numero, ma diventano dominanti nell'analisi in Volume o Peso, dove 1 milione di particelle di 1 μ sono più che bilanciate da una singola particella di 128 μ .

References

- Paint and Surface Coatings – theory and practice; Ed. R. Lambourne Ellis Harwood Ltd. 1993 ISBN 0-13-030974-5 Pkg.
- Particle Size Measurement; T. Allen, Chapman & Hall, 4th Edition, 1992. ISBN 0412 35070.
- G.J.J. Beckers, H.J. Veringa; Powder Technology 60 (1989) p245-248.
- Ranucci Pharmaceutical Technology; October 1992 pp. 108-114.
- G. Hind; Manufacturing Chemist August 1990 pp. 28-30.
- M.W. Wedd; ILASS-Europe 8th Annual Conference, Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam 30 September-2nd October, 1992.
- T. Hatch & S.P. Choate J. Franklin Inst. 207 pp 369-387 (1929).

www.alfatest.it
alfatestbio.it
alfatestlab.it

info@alfatest.it

ALFATEST Srl
Via Giulio Pittarelli 97
00166 Roma