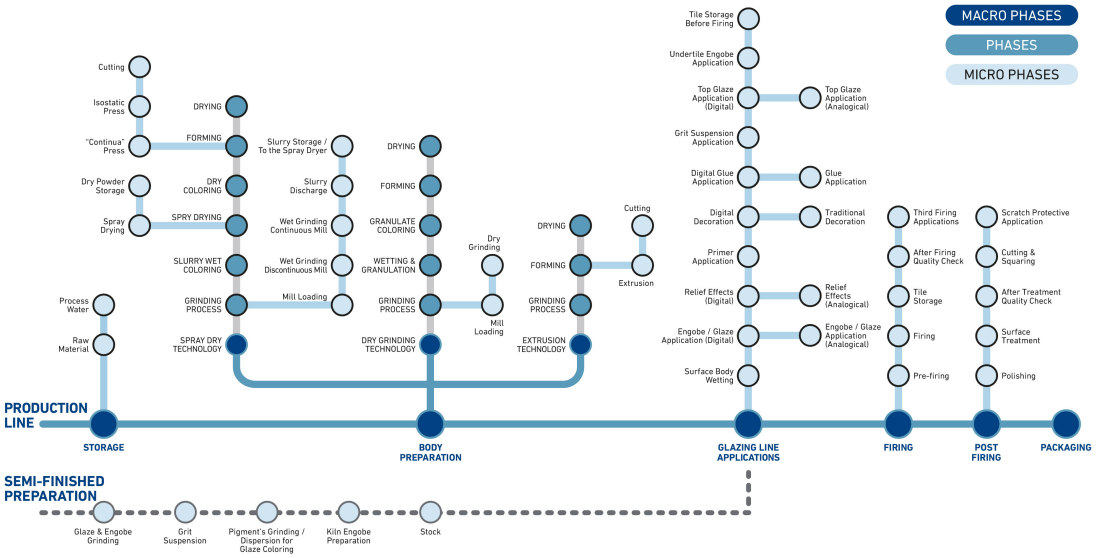
ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

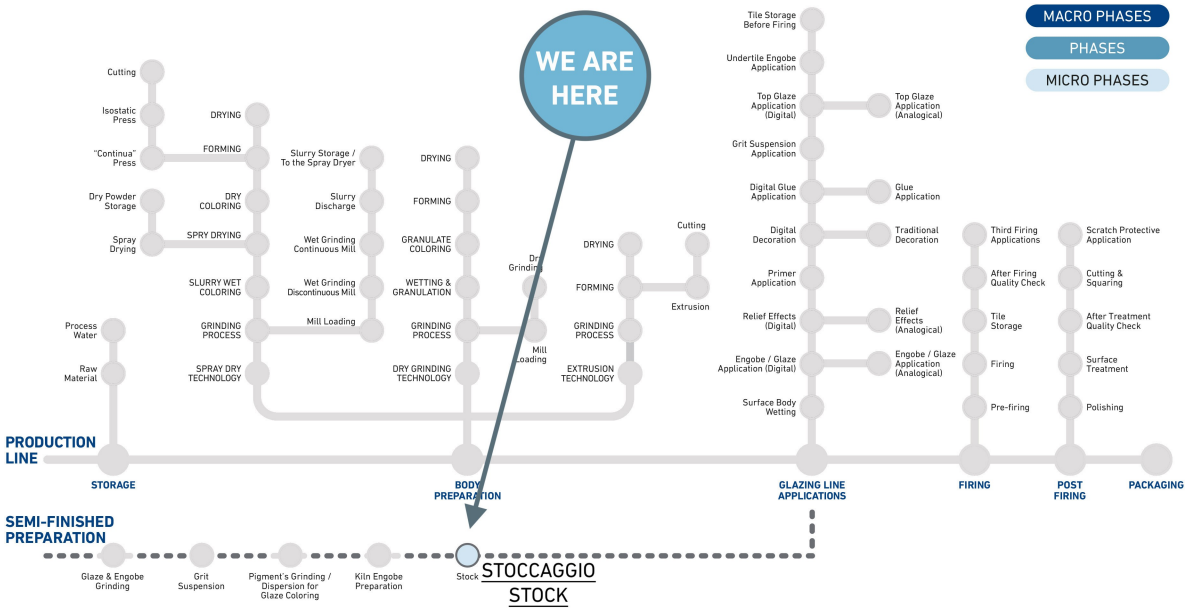
APPARENTLY INVISIBLE YET CONSTANTLY PRESENT

At every stage of the ceramic production process

A journey through problems & solutions



#42 GLI STUDI DI FLUIDIFICAZIONE: COSA SONO E A COSA SERVONO



Zschimmer & Schwarz
Ceramco S.p.A
Società a Socio Unico
Via dei Falegnami, 7
41049 Sassuolo (MO) | IT

T +39 0536 804 659
F +39 0536 807 168
info-zsce@zschimmer-schwarz.com
ceramco.it
zschimmer-schwarz.com

REG.IMPR. di MO / C.F.
01512870153 –
P.IVA 01600960361

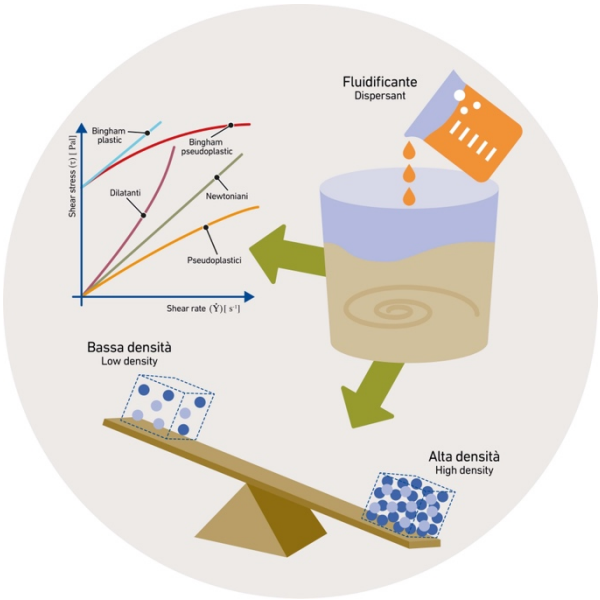
CAPITALE SOCIALE -
€ 3.100.000,00 i.v. REA di Modena
199597 Mecc. MO 009298 –
NR. PART. EU. IT 01600960361

Indice

1. Premessa..... 02
2. Processo di macinazione e sistemi applicativi..... 03
3. Strumenti d'analisi..... 04
    a. Giare e giragiare..... 04
    b. Picnometro..... 04
    c. Granulometro laser..... 05
    d. Vaglio o setaccio..... 05
    e. Reometro..... 06

1. PREMESSA

Gli **studi di fluidificazione** svolti dalle aziende che formulano e forniscono ausiliari chimici destinati alla produzione industriale sono analisi spesso imprescindibili utili ad agevolare e a consentire il corretto svolgimento del processo produttivo.
In linea generale, si tratta di indagini svolte sui semilavorati liquidi (sospensioni di smalto e graniglie, engobbi, smaltobbi ed impasti) che, in base ai diversi parametri implicati lungo la linea produttiva, permettono di definire e fornire loro i caratteri di **stabilità** necessari per essere regolarmente processati.

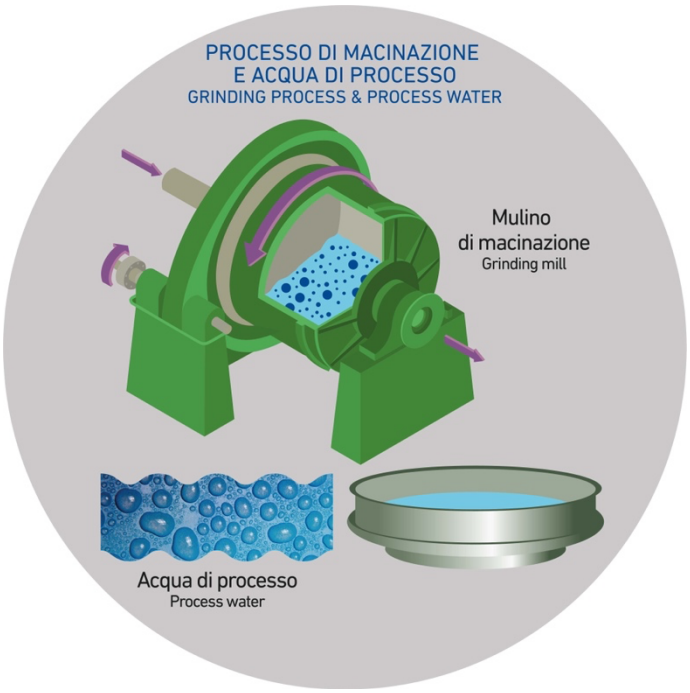


Da una prospettiva di larga scala, conferire stabilità ad una sospensione acquosa significa mantenere sotto controllo (entro determinati range) una serie di parametri come ad esempio la sedimentazione, (evitando che essa si presenti anche in corrispondenza di una certa fluidità del sistema) o la tissotropia. Tali parametri devono rimanere costanti all'interno di un **arco di tempo stabilito** che coincide (o deve coincidere) per lo più con il ciclo di vita della sospensione: dalla sua produzione sino al momento del suo utilizzo. Una barbottina, ad esempio, viene processata all'interno degli

atomizzatori in un range di tempo certamente inferiore rispetto a quanto accade con le sospensioni di smalto che possono stazionare all'interno delle vasche di stoccaggio anche per qualche settimana. In sostanza, le variazioni od oscillazioni devono essere minime così da non compromettere il corretto utilizzo della sospensione (semilavorato).

2. PROCESSO DI MACINAZIONE E SISTEMI APPLICATIVI

Gli studi di fluidificazione sono sempre correlati al **processo di macinazione** (di smalti, ingobbi, impasti etc.) e alla risultante che da tale processo ne deriva. Essi implicano, cioè, un'analisi dettagliata del rapporto che esiste tra la componente solida e liquida della sospensione e sono funzionali a modificare od ottimizzare la formulazione degli additivi utilizzati durante il processo.
In altre parole si studia quanto il processo di macinazione sia efficace a garantire la produzione continua e costante di un semilavorato che consenta di ottenere le migliori performance durante le specifiche fasi di processo che lo interessano. È inoltre possibile aggiungere che uno studio di fluidificazione si rende necessario ogni qualvolta si manifesti l'esigenza di modificare la formulazione, cioè il rapporto tra solido, liquido e additivi.
Sul piano pratico, esaminare il rapporto tra solido e liquido significa in primo luogo definire la **granulometria delle particelle**, dopodiché, una volta individuati e definiti questi primi dati, si passano in rassegna e si valutano le altre variabili (viscosità, comportamento reologico, Stabilità...) in relazione al tipo di sospensione. Ogni tipologia di sospensione, infatti, come è facile intuire, necessita di differenti ragionamenti e dunque di interventi specifici e di additivi contraddistinti da caratteristiche che sposino l'obiettivo che puntualmente si desidera ottenere.



A solo titolo di esempio, il rapporto liquido-solido delle sospensioni per impasti deve di norma essere sbilanciato verso una più forte presenza di solido così da massimizzare la produttività degli impianti

durante le varie fasi del processo. A una minore quantità di liquido corrisponde infatti un inferiore dispendio di energia in fase di atomizzazione.
Per poter procedere in questa direzione saranno pertanto necessarie tipologie di fluidificanti e additivi differenti da quelli utilizzati all'interno di engobbi o sospensioni di smalto. Se per ipotesi si procedesse con l'uso di additivi in grado di sviluppare valori di Coppa Ford eccessivamente elevati potrebbero presentarsi problemi in fase di scarico a mulino o durante il processo di vagliatura. Viceversa, in concomitanza di valori eccessivamente bassi potrebbero subentrare problemi di sedimentazione.

Parlando di smalti, gli interventi possono essere spesso finalizzati a prevenire o evitare un particolare difetto in fase applicativa e il focus principale dello studio è solitamente l'ottenimento una sospensione che sia correttamente applicabile e che non dia origine a problematiche di natura tecnica (o di processo) o estetica.

Volendo semplificare al massimo si potrebbe affermare che nel caso degli impasti l'obiettivo più comune è di *minimizzare* l'acqua utilizzata in macinazione mentre negli altri casi si tratta per lo più di valutare i corretti additivi che consentano di migliorare l'applicazione.

In termini generali, lo studio di fluidificazione deve anche tenere in grande considerazione la **parte impiantistica**, ossia la strumentazione con la quale la sospensione verrà applicata in quanto, anche in questo senso, a differente tecnologia applicativa corrisponderà una scelta diversa sul piano degli additivi e dei parametri da impartire al sistema. Le stesse caratteristiche reologiche di una barbottina (macinata ed atomizzata) potrebbero non essere idonee per una sospensione di smalto che può essere processata per mezzo di sistemi applicativi tra loro piuttosto differenti (spray, vela, campana, valvole...etc.).
In sostanza, il processo ceramico è costituito da sottoprocessi e le caratteristiche reologiche delle sospensioni devono necessariamente tenere conto di tali sottoprocessi.

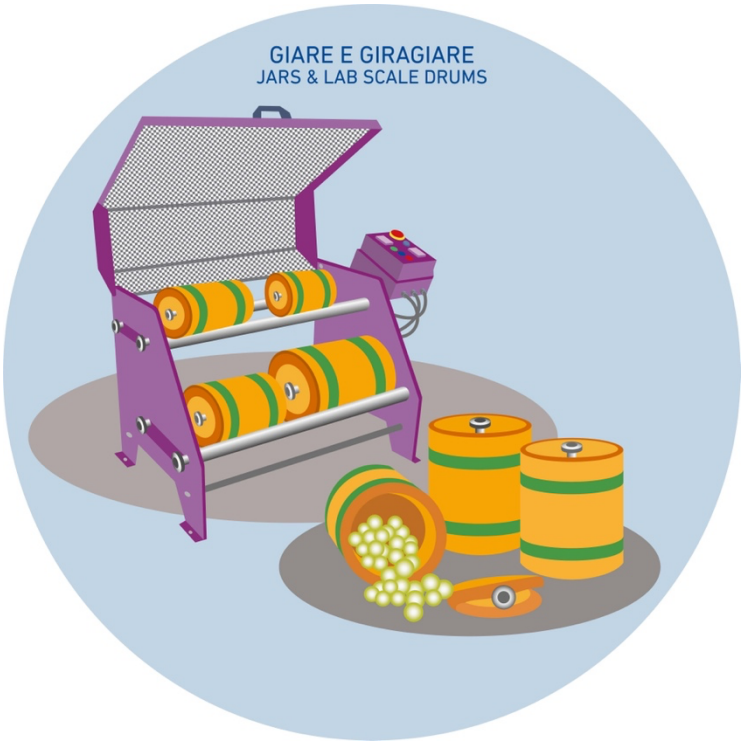
3. STRUMENTI D'ANALISI

Lo studio di fluidificazione prevede diverse fasi e implica l'uso di numerose strumentazioni, ciascuna delle quali contribuisce a conseguire un quadro completo circa le proprietà della sospensione in esame.

- **SIMULAZIONE DEL PROCESSO DI MACINAZIONE: GIARE E GIRAGIARE**

Il primo passo consiste nel riprodurre in laboratorio il processo di macinazione mediante l'uso di un **macinatore** all'interno del quale vengono inseriti (caricati) gli stessi componenti formulativi nelle percentuali che poi verranno utilizzate durante la macinazione nell'impianto produttivo: componente solida, acqua e additivi.
La fase di macinazione termina nel momento in cui si è ottenuta la granulometria desiderata così da procedere con la successiva verifica delle caratteristiche fisiche e reologiche della sospensione.

Il macinatore è costituito da una **giara di macinazione** in genere realizzata in ceramica che viene riempita con mezzi di macinazione, corpi macinanti più o meno sferici in allumina, che aiutano a ridurre il materiale in particelle più piccole. La giara viene inserita all'interno del **giragiare** e la simulazione del processo può avere inizio.



I mulini sono comunemente utilizzati nei laboratori o in ambienti di produzione su piccola scala per la macinazione a umido o a secco, la miscelazione, il mescolamento, la riduzione dimensionale o la dispersione dei materiali. Nel caso dei mulini a giare da laboratorio, la giara di macinazione è riempita per metà con mezzi di macinazione o sfere e mentre il mulino ruota, la carica solida che si trova a contatto con i corpi macinanti viene ridotta di dimensione grazie agli urti, agli attriti ed al rotolamento fino a raggiungere grandezze attorno ad 1 micron. La dimensione finale del particolato solido può essere controllata regolando le dimensioni delle sfere e la velocità di rotazione.
La durata del processo di macinazione può inoltre variare in base al tipo di granulometria che si desidera raggiungere.

- **PICNOMETRO**

Il picnometro (dal greco πυκνός (piknos), "denso") è uno strumento usato per la determinazione della densità di un materiale. La densità, o massa volumica, è definita come rapporto tra la massa del campione e il volume dello stesso.

Si tratta di un piccolo cilindro metallico dal volume noto (circa 100 cm^3) che viene riempito con il campione di sospensione (sia essa graniglia, smalto, engobbio, smaltobbio o impasto) e che determina appunto il rapporto tra massa e volume. Lo studio dei valori di densità restituisce un dato fondamentale essendo essa uno dei parametri cardine da monitorare in linea di produzione: permette in altri termini di verificare se il semilavorato rientra correttamente all'interno dei range standard per il corretto svolgimento del processo e consente di avere un'indicazione sul rapporto solido/liquido della sospensione: maggiore è la densità misurata, maggiore è il contenuto di solido della sospensione ceramica.

Cosa si fa in pratica?

Nella pratica per eseguire una misura di densità, si pesa prima il picnometro vuoto e si annota il peso dopodiché si procede riempiendo il volume del picnometro (che, come abbiamo visto, è noto) con il liquido il cui valore di densità è ignoto Si pulisce accuratamente il picnometro appena riempito e lo si pesa nuovamente. Sarà facile ottenere la densità del fluido dividendo il peso del liquido contenuto nel picnometro per il suo volume.

- **GRANULOMETRO LASER**

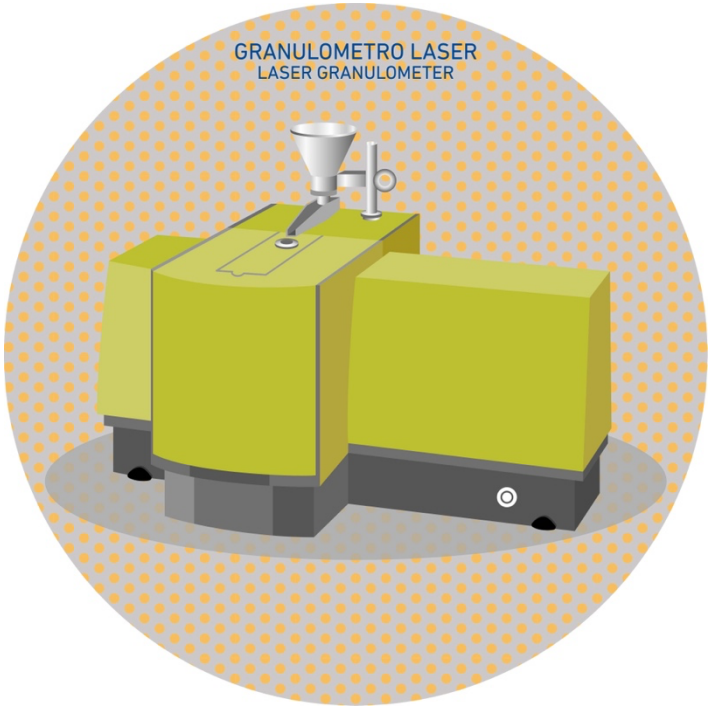
Per determinare la granulometria della parte solida di norma si possono percorre due diverse strade.

La più precisa e raffinata avviene per mezzo del **granulometro laser** che permette di determinare l'intera **distribuzione granulometrica** delle particelle solide in sospensione, cioè la frazione di particelle presenti in una sospensione che rientrano in un determinato intervallo dimensionale.
I granulometri laser sono utilizzati in diversi settori tra cui l'industria farmaceutica, alimentare chimica e, ovviamente anche ceramica.

In un'ottica di semplificazione è possibile riassumere il funzionamento della macchina come segue:

- Una piccola frazione della sospensione di particelle da analizzare viene dispersa in acqua e mantenuta in costante agitazione in modo uniforme per evitare la possibile riaggregazione
- Un fascio laser monocromatico viene focalizzato sulla sospensione da analizzare

- Le particelle disperse interagiscono con la luce laser diffondendola in tutte le direzioni con un'intensità ed un angolo che dipende dalla loro dimensione. In particolare, tanto più piccola è la dimensione delle particelle, tanto maggiore sarà l'angolo con il quale la luce verrà diffusa
- I rivelatori della macchina catturano la luce diffusa con angoli specifici. L'intensità della luce diffusa ad ogni angolo viene analizzata attraverso un modello matematico per determinare la distribuzione granulometrica delle particelle.
- In pochi minuti si ottiene l'intera distribuzione granulometrica della sospensione analizzata



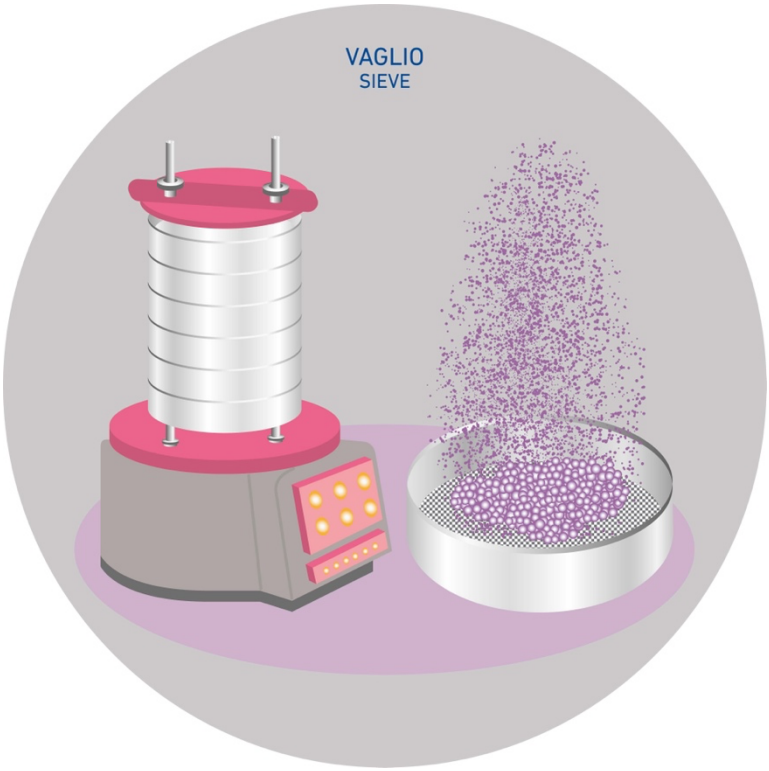
I granulometri sono macchine molto precise, versatili e veloci nell'esecuzione della misura ma sono anche molto costose e per essere utilizzate nel modo corretto necessitano dell'esperienza di personale tecnico specializzato (nei nostri laboratori ovviamente sono presenti).

- **VAGLIO o SETACCIO**

La seconda strada per determinare la distribuzione granulometrica della parte solida in sospensione fa uso di **vagli** e/o **setacci**. In questo caso la determinazione della distribuzione granulometrica avviene separando fisicamente le particelle di diverse dimensioni mediante l'uso di vagli o setacci a luce standard e successivamente pesando la frazione di materiale recuperato.

Entrambe le strumentazioni posseggono una rete con una maglia (o luce) standard, attraverso la quale viene fatto passare un volume noto e generalmente sempre uguale di sospensione (solitamente 100 cc). La parte di solido che non passa attraverso il setaccio e rimane bloccata al di sopra della rete viene pesata e il dato ottenuto consente di ottenere un valore definito *residuo* che, se espresso in rapporto alla quantità della sospensione analizzata, indica la frazione di particolato solido con dimensione maggiore rispetto alla luce del vaglio utilizzato per l'analisi.

Il *residuo* è un parametro semplice da misurare e molto efficace per determinare in modo veloce il grado di macinazione di una sospensione.



Prendendo poi questo dato e confrontandolo con un valore-soglia di riferimento (relativo ovviamente ai parametri richiesti dalla linea produttiva) è possibile agire ed intervenire mediante azioni correttive nel caso in cui il risultato non fosse conforme (ad esempio si potrebbe decidere di procedere con la macinazione per tempi più lunghi in caso il residuo misurato fosse maggiore rispetto allo standard).

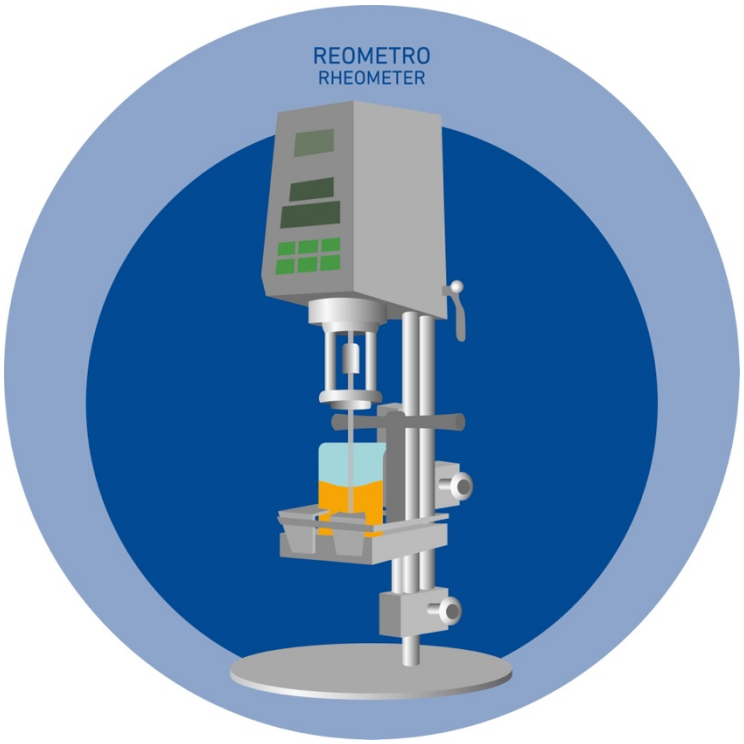
- **REOMETRO**

Una volta ottenuta la sospensione, si procede con il reometro, che potremmo considerare come il principe di tutte le strumentazioni.

Il **reometro** è il principale strumento utilizzato per l'analisi reologica. Permette di applicare stress controllati a un campione di materiale e di misurare la sua risposta in termini di deformazione o flusso. In sostanza consente di caratterizzare nel dettaglio il comportamento della sospensione quando sottoposta a stress meccanici.
Viene di norma utilizzato per quei fluidi che, non essendo newtoniani, necessitano di analisi maggiormente articolate in merito alla loro risposta (o reazione) in diverse condizioni di stress. In altre parole, il reometro consente di indagare il comportamento reologico di un semilavorato permettendo di studiare in modo puntuale le sue proprietà e, verificando se esse siano o non siano idonee al successivo utilizzo in produzione.

Gli esperimenti a reometro dovranno essere scelti e adattati in base alla tipologia del semilavorato in esame. Essendo infatti le sospensioni sottoposte a differenti tipi di processo (basti pensare alla macro-differenza tra barbottina e smalto) subiranno conseguentemente diversi tipi di stress da parte dell'impianto ed è questa la ragione per la quale gli esperimenti a reometro devono essere necessariamente customizzati.

In pratica, cosa succede sul piano tecnico?



Il campione di sospensione viene posto all'interno del sistema di misurazione del reometro, cioè nell'alloggiamento della macchina e, una volta collocato, il campione viene **termostatato**.
Ossia viene portato ad una temperatura costante per garantire che tutte le misurazioni eseguite vengano fatte alla medesima temperatura (aspetto che per altro ha una certa influenza anche sui valori di viscosità).
Idealmente la temperatura scelta può essere diversa da uno studio di fluidificazione all'altro, in base alle esigenze. Può oscillare ad esempio da una temperatura ambiente sino ai 45°C ma, in generale, si tende a lavorare alle medesime temperature che poi si riscontreranno in linea di produzione.

All'interno del reometro la sospensione viene sottoposta a stress meccanici mediante l'uso di un **rotore** che ruota su sé stesso ad una velocità che può essere costante, crescente o decrescente. In altri casi il fluido può semplicemente essere soggetto a torsioni in base a ciò che si desidera testare e ai dati che si vogliono ottenere.

Per essere più precisi possiamo dire che:

a) Se si desidera misurare la viscosità del liquido, si applicherà uno stress di taglio costante

b) Se si desidera misurare l'elasticità del liquido, si applicherà uno stress di taglio oscillatorio
c) Se si desidera studiare il comportamento del liquido al variare del flusso, si applicherà uno stress di taglio variabile nel tempo

Questi test potrebbero ad esempio servire per stimare la probabilità che il fluido possa incorrere in fenomeni sedimentativi, stimare l'eventuale comportamento tissotropico verificando cioè se dopo essere stato messo in moto il fluido sia in grado o meno di tornare alle proprie condizioni originali, verificare quanto tempo impiega a farlo, indagare se all'aumentare della sollecitazione aumenti la resistenza che il fluido oppone al moto...e via dicendo.
Le verifiche restituiranno un'immagine sulle caratteristiche fisiche e consentiranno di intervenire con azioni correttive mediante l'uso di appropriati additivi capaci di modificare i valori ottenuti.

La lettura e l'analisi dei dati la si ottiene infine mediante lo sviluppo di grafici, curve di flusso o reogrammi che rappresentano il comportamento della sospensione in funzione dello sforzo di taglio applicato (valore della forza tangenziale impressa al fluido per generare un movimento) e la variazione dei valori di viscosità o della velocità di taglio.

In conclusione, lo studio di fluidificazione implica una serie di azioni complesse e dettagliate che consentono di restituire al cliente un'importante mole di informazioni utili al corretto svolgimento del proprio specifico processo produttivo.