

# Estudio de correlación y variabilidad de los métodos de inmersión en mercurio y el método capacitivo resonante para determinar densidad aparente de material cerámico crudo

O. RODRÍGUEZ P.<sup>1</sup>, J. LÓPEZ C.<sup>1</sup>, C. F. NAVARRETE<sup>3</sup>, E. SEGURA<sup>4</sup>, K. ANTELIZ<sup>5</sup>, J. SANCHEZ M.<sup>6</sup> y R. MONROY<sup>7</sup>

<sup>1,2</sup>Universidad Central. Departamento de Ingeniería Electrónica. Facultad de Ingeniería

<sup>3</sup>Departamento de Matemáticas Universidad Central

<sup>4, 5,6,7</sup>Centro de Investigación en Materiales Cerámicos CIMAC de la Universidad Francisco de Paula Santander Bogotá D. C. – Colombia

En el siguiente trabajo, se presentan los resultados del estudio de correlación de las variables y parámetros asociados a la medición de la Densidad Aparente (DAP) para material cerámico crudo utilizado en la fabricación industrial de baldosas para piso, frente al método de inmersión en mercurio. Los anteriores resultados se obtuvieron teniendo en cuenta la aplicación de un modelo matemático al DAP como función no lineal de parámetros como la temperatura, permitividad eléctrica relativa y variables como la humedad relativa HR, voltaje y frecuencia de resonancia, medidos con un dispositivo electrónico diseñado en la Universidad Central por el grupo de investigación en Estado Sólido y Optoelectrónica ESSOPTO y utilizado en el Centro de Investigación en Materiales Cerámicos de la UFPS – CIMAC de la Universidad Francisco de Paula Santander – Cúcuta Colombia.

*Palabras claves: densidad aparente, espesor, frecuencia, humedad relativa, permitividad eléctrica.*

## **Correlation and variability study of mercury immersion method and a resonant capacitive method to determine bulk density of raw ceramic material**

In this paper, we present the results of the correlation study of the variables and parameters associated with the measurement of the apparent density (AD) for raw ceramic material used in the industrial manufacture of floor tiles, compared the mercury immersion method. The above results were obtained taking into account the application of a mathematical model to the DAP as a nonlinear function of parameters such as temperature, relative electrical permittivity and variables such as relative humidity RH, voltage and resonant frequency, measured with an electronic device designed Central University by the research group Solid State Optoelectronics ESSOPTO and used at the Center for Ceramic Materials Research UFPS - CIMAC University Francisco de Paula Santander - Cúcuta Colombia.

*Key words: apparent density, thickness, relative humidity, electrical permittivity, voltage*

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Planteamiento del problema:

En el proceso de fabricación en línea de baldosas para piso (pavimentos y revestimientos cerámicos) y de caracterización de las propiedades electro mecánicas de material cerámico crudo, sin lugar a dudas lo constituye la Densidad Aparente (DAP), que refleja en sí el comportamiento de la resistencia mecánica, la dilatación térmica y las propiedades ópticas de los diferentes compuestos arcillosos de esta clase de materiales. En la actualidad el método más utilizado y aceptado por la mayoría de las empresas productoras de baldosas para piso, a nivel de laboratorio para la determinación del DAP, es el procedimiento de inmersión en mercurio de muestras (probetas) fabricadas en laboratorio y de muestras cortadas de una baldosa sacada de producción. Esta técnica a parte de ser altamente tóxica, no ofrece ningún otro dato sobre

las propiedades electromagnéticas de dichos compuestos como: conductividad eléctrica  $\sigma_e$  y térmica  $\sigma_t$ , impedancia  $Z$ , susceptibilidad magnética  $\chi$ , capacitancia  $C$  y permitividad eléctrica  $\epsilon$ . Dentro de las variables experimentales a tener en cuenta, tenemos: la humedad relativa RH, la permitividad eléctrica  $\epsilon$  y la frecuencia de resonancia  $w$  del campo eléctrico aplicado a las placas paralelas de un capacitor, estas variables hacen parte del modelo capacitivo de resonancia propuesto en el presente informe cuando las muestras son el dieléctrico objeto de estudio.

Por la anterior razón, en el laboratorio de Estado Sólido y Optoelectrónica de la Universidad Central en Bogotá – Colombia, se diseñó un dispositivo electrónico que determina el DAP de probetas industriales de material cerámico crudo

y en el laboratorio de materiales cerámicos de la Universidad Francisco de Paula Santander de la Ciudad de Cúcuta – Colombia, se estableció un procedimiento experimental conducente a determinar dicha propiedad con la finalidad de observar el valor resultante del DAP obtenido por los métodos.

## 1.2 Modelo teórico

El modelo tradicional de mercurio es un modelo sencillo, el cual para el cálculo del DAP involucra dos variables de carácter cuantitativo: masa, empuje y la constante de densidad del Mercurio, dada por el valor de 13650 Kg/m<sup>3</sup>

$$D_{Hg} = \frac{\text{masa} * 13650}{\text{empuje}} \quad (1)$$

Partiendo de los desarrollos teóricos presentados por [4] y [5] para el cálculo de la permitividad eléctrica de material cerámico, el comportamiento del DAP, según el modelo capacitivo propuesto, se plantea como una función de múltiples variables de carácter cuantitativo [6,7] entre ellas: RH - humedad relativa, V – voltaje generado por las muestras bajo la acción de un campo eléctrico uniforme,  $\epsilon$  – permitividad eléctrica, w – frecuencia de resonancia, entre otras; fue el objetivo principal del estudio comparativo entre las variables de correlación de los dos modelos, mercurio y capacitivo resonante, de determinación del DAP.

El valor del DAP por el método capacitivo resonante estría dado por:

$$D_{ap} = \frac{k_H k_S d_H d_S (CL_T - A\epsilon_0)}{CL_T (X(\epsilon_0 (k_H d_H - k_S d_S) + k_H k_S (d_S - d_H)) - k_H d_H (\epsilon_0 - k_S))} \quad (2)$$

Donde:  $\epsilon_0$  – permitividad eléctrica del aire;  $k_H$  – permitividad eléctrica relativa del agua;  $k_S$  – permitividad eléctrica relativa del sólido;  $L_T$  – distancia total entre placas del capacitor;  $A$  – área de una de las placas del capacitor.

Por lo anterior, el valor del DAP como función de distribución tendrá la forma:

$$DAP = f(RH, w, V, \epsilon, d, k_S, k_H, L_T) \quad (3)$$

Donde:  $d$  – espesor de la muestra.

En este modelo, es necesario tener en cuenta que el material es una configuración de fases (aire/sólido, sólido/agua, agua/aire) y que las propiedades físicas anteriormente mencionadas varían en cada dirección de movimiento en el material. Por la anterior razón, el vector de polarización dependerá de: humedad relativa (RH), grado de porosidad, presión de prensado (pp), densidad aparente (DAP), permitividad eléctrica, temperatura, entre otras.

El anterior modelo teórico describe la forma de polarización del material y el comportamiento mismo del campo eléctrico en el interior de la muestra. Dependiendo de la intensidad del campo  $E$ , el proceso de polarización se va amortiguando

a medida que el campo va penetrando en la estructura amorfa del material, lo que conduce a generar una variación en la frecuencia de resonancia con la distancia de avance. Es por esta razón que el DAP se convierte en una función de múltiples variables, incluido el factor geométrico o factor estructural del material, y el que es más importante, la RH.

Los dos modelos propuestos objeto de comparación de este análisis, contrastan bastante en función de la cantidad y variables de entrada requeridas para la obtención del DAP; el método tradicional es más simple en su conformación y cuantificación en relación al método capacitivo el cual es más robusto.

La robustez de un modelo corresponde a su capacidad de adaptarse convenientemente a nuevas muestras. El modelo más robusto proporciona una mayor estabilidad a través del tiempo o las mediciones, ya que la eficiencia del modelo está directamente relacionada con la homogeneidad de la información.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el material cerámico crudo, se establecieron cinco muestras obtenidas de forma aleatoria, cada una con 70 repeticiones, a las cuales se les determinó el valor del DAP mediante los dos métodos.

Posteriormente a la toma del material cerámico crudo, se procedió a secar las muestras en un horno a 100°C (SECADERO O ESTUFA DE SECADO A TEMPERATURA DE 110 °C +/- 5 °C) por un tiempo de 24 horas. Estos datos y procedimientos experimentales fueron desarrollados en el Centro de Investigación en Materiales Cerámicos de la UFPS – CIMAC de la Universidad Francisco de Paula Santander – Cúcuta Colombia. Las muestras se elaboraron con diferente grado de compactación que osciló entre 30 y 60 bares, con valores de la RH entre 6 y 6,5 %.

Se realizó análisis de regresión entre los dos métodos, con la finalidad de observar la tendencia y distribución de los valores obtenidos y el comportamiento del error experimental.

Dada la naturaleza estructural de los modelos planteados, se obtuvieron algunas estadísticas de variabilidad como la varianza  $s^2$  y el coeficiente de variación (CV) por muestra y para cada uno de los métodos, con el objetivo de verificar cual presenta un comportamiento más homogéneo y de menor variabilidad en función del DAP.

Algunos valores de las muestras iniciales fueron alterados con el propósito de obtener nuevas estadísticas de variabilidad y observar el comportamiento de los modelos cuando se tienen valores atípicos o extremos y evidenciar cuál de los métodos propuestos es más estable o presenta mínima varianza ante ésta situación.

## 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El proceso de medición del DAP por el método de inmersión en mercurio y por el método electrónico capacitivo, se resume en el comportamiento de las figuras 1 y 2.

La figura 1, presenta los primeros datos encontrados del comportamiento del DAP, evidenciando una tendencia lineal positiva, con un coeficiente de correlación ( $r$ ) del 0,99 y un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.981.

TABLA 1: ESTADÍSTICAS DE TENDENCIA Y VARIABILIDAD PARA LAS MUESTRAS, SEGÚN EL MÉTODO USADO PARA LA OBTENCIÓN DEL DAP.

Grupo 1 Presión 30 Bares	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)	Grupo 2 Presión 40 Bares	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)	Grupo 3 Presión 50 Bares	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)
Desviación	7,87973062	7,7534938	Desviación	6,1596278	6,32229615	Desviación	5,67865319	5,45719272
Media	2120,34	2118,88	Media	2191,92	2190,60	Media	2203,29	2202,07
CV	0,00371626	0,0036592	CV	0,0028101	0,0028861	CV	0,00257735	0,00247821
varianza	62,0901547	60,116666	varianza	37,941014	39,9714286	varianza	32,2471021	29,7809524

Grupo 4 Presión 60 Bares	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)	Grupo 5 Presión aleatoria	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)
Desviación	8,17301567	8,77021474	Desviación	8,72416821	8,146232
Media	2219,94	2218,63	Media	2048,11111	2047,888889
CV	0,00368163	0,003953	CV	0,00425961	0,003977869
varianza	66,7981851	76,9166667	varianza	76,1111111	66,36111111

La figura 2, muestra los resultados de los valores comparativos para las 70 muestras que se sometieron a proceso de secado, se puede observar que los valores obtenidos del DAP por los métodos de Mercurio y Capacitivo son bastante próximos y mantienen la misma tendencia.

La dispersión de un conjunto de observaciones se refiere a la variedad que muestran éstas. Una medida de dispersión conlleva información respecto a la cantidad total de variabilidad presente en el conjunto de datos. La magnitud de la dispersión es pequeña cuando los valores, aunque diferentes, son cercanos entre sí. [14]

Cuando los valores de un conjunto de observaciones se encuentran ubicados cerca de su media, la dispersión es menor que cuando están esparcidos. En consecuencia, se puede pensar intuitivamente que es posible medir la dispersión en función del esparcimiento de los valores alrededor de su media, ésta medición se efectúa mediante lo que se conoce como varianza.

La varianza representa unidades al cuadrado, por lo que no es una medida adecuada de dispersión si se pretende expresar este concepto en términos de las unidades originales.

Para obtener la medida de dispersión en unidades originales, simplemente se obtiene la raíz cuadrada de la varianza, la desviación estándar.

Cuando se quiere compara la dispersión de dos conjuntos de datos, la comparación de las dos desviaciones estándar puede dar un resultado equivocado. Esto puede ocurrir si las dos variables involucradas tienen medidas en diferentes unidades. Lo que se necesita en situaciones como esta, es una medida de varianza relativa en lugar de una de varianza absoluta. Tal medida la constituye el coeficiente de variación, el cual expresa la desviación estándar como un porcentaje de la media.

Al comparar la dispersión en las diferentes muestras y para los dos tratamientos evaluados de forma independiente, tendrá menor dispersión aquella que presente menor coeficiente de variación.

Según lo evidenciado y como se muestra en la Tabla 1, en tres de las cinco muestras (Presión 30, Presión 50, Presión aleatoria) el coeficiente de variación obtenido para el método de frecuencia fue menor que el obtenido para el método tradicional de Mercurio (Hg).

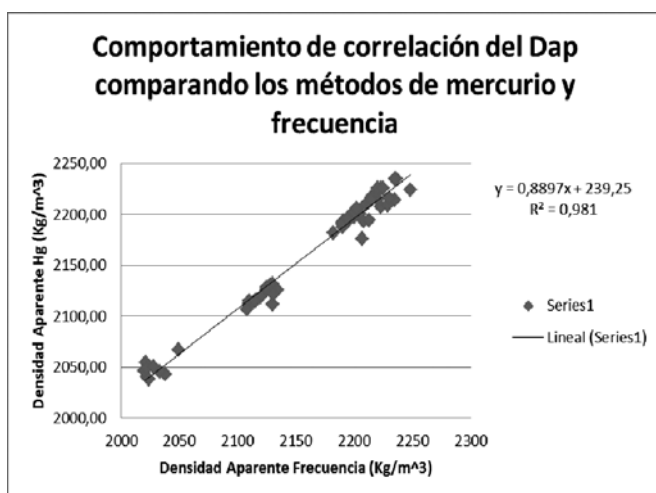


Figura 1: Comparación de los valores del DAP para un grupo de 70 muestras cerámicas crudas, medidas por el método de mercurio y el método capacitivo

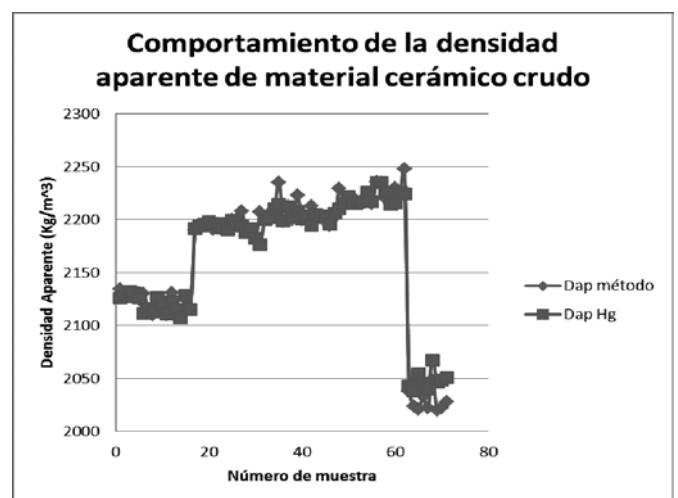


Figura 2: Comportamiento del DAP para muestras cerámicas cocinadas a 100°C durante 24 horas y preparadas en el laboratorio del Centro de Investigación en Materiales Cerámicos de la UPFS – CIMAC de la Universidad Francisco de Paula Santander – Cúcuta Colombia.

El valor obtenido del coeficiente de variación para la Muestra Presión 40, fue el mismo tanto por el método de obtención tradicional de mercurio como por el método de frecuencia.

Para la muestra Presión 60 el valor del coeficiente de variación obtenido fue ligeramente mayor por el método de frecuencia.

La variabilidad obtenida para los dos métodos nos indica que el método de frecuencia presenta menores variaciones dentro de las muestras en comparación al método tradicional de mercurio (Hg).

Al igual que en cualquier otra rama aplicada de las matemáticas, las simplificaciones son vitales, y uno justifica su uso, apelando a un principio de estabilidad: un pequeño error en el modelo matemático puede causar un pequeño error en las conclusiones finales. [15]

Desafortunadamente, esto no siempre se cumple. Durante la últimas décadas se ha creado cada vez mayor conciencia de que algunos de los procedimientos estadísticos más comunes son excesivamente sensibles a las desviaciones, aparentemente de menor importancia para el planteamiento y verificación de las hipótesis, es por esto la gran cantidad de alternativas de procedimientos "robustos" que se han propuesto. Para nuestros propósitos robustez significa insensibilidad a las pequeñas variaciones en los supuestos.

El comportamiento de la variabilidad y del coeficiente de variación evidenciado cuando se tienen valores atípicos se presenta en la Tabla 2. Los resultados muestran que para cuatro de los cinco grupos de muestras (P30, P40, P50 y P60) la varianza y el coeficiente de variación, se mantiene menor cuando el valor del DAP es obtenido a través del método Capacitivo, para el grupo (Cu 10 Alea) varianza y coeficiente son ligeramente superiores usando éste método, que el de mercurio.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Si bien el método de inmersión en mercurio, como herramienta de comparación para determinar el valor del DAP para muestras de materiales cerámicos es más sencillo, no así es

más seguro para un operario (técnico o analista de laboratorio) que todo el día está determinando valores de densidad de muestras, tanto industriales como probetas de laboratorio, no constituye a su vez una fuente de información relevante de parámetros y variables de las muestras objeto de estudio que puedan ser visualizadas y valoradas simultáneamente como sí lo puede hacer el método propuesto en el presente informe, por esta razón el método capacitivo resonante es un modelo que a futuro las empresas del sector deberían de adoptar como la herramienta básica de medición del DAP.

#### 6. CONCLUSIONES

- Por su estructura anisotrópica, considerar una forma específica de distribución del composito no es apropiado, por lo que el proceso de polarización que se genera al interior de las muestras, hace que la señal electromagnética se amortigüe de tal forma que esto hacer variar la frecuencia de resonancia con la distancia de recorrido del campo eléctrico en la muestra, que en otras palabras, se aproxima al espesor de la misma. Lo anterior genera una distribución no homogénea de la energía en el volumen de las probetas o muestras cerámicas, conduciendo así a hacer variar el DAP de las mismas.
- En el presente informe queda de manifiesto que el volumen de las muestras es poco relevante a la hora de determinar experimentalmente el valor del DAP, lo mismo que las deformaciones que pueda presentar una muestra en su superficie.
- El presente modelo teórico-experimental, en su aplicación industrial, tiene un futuro prometedor en la medida en que el circuito electrónico se adapte y se calibre de tal manera que responda exactamente a las exigencias de la industria cerámica mundial, eliminando de esta forma el uso de la técnica de inmersión en mercurio, satisfaciendo además las exigencias internacionales de calidad y control ambiental.

TABLA 2: ESTADÍSTICAS DE TENDENCIA Y VARIABILIDAD PARA LAS MUESTRAS MODIFICADAS, SEGÚN EL MÉTODO USADO PARA LA OBTENCIÓN DEL DAP.

Muestra P30	Dap	Frecuencia	Muestra P40	Dap	Frecuencia	Muestra P50	Dap	Frecuencia
Desviación	467,287232	466,875746	Desviación	288,656701	288,288513	Desviación	389,812136	389,651065
Media	1974,43	1973,19	Media	2082,40	2081,47	Media	2056,06	2055,67
CV	0,23666944	0,23660992	CV	0,1386174	0,13850258	CV	0,18959226	0,18954973
varianza	218357,357	217972,963	varianza	83322,6911	83110,2667	varianza	151953,502	151827,952

Muestra P60	Dap	Frecuencia	Cu 10 Alea	Dap (Hg)	Dap (Frecuencia)
Desviación	695,910049	694,504017	Desviación	837,8167229	839,97872
Media	1810,54	1808,31	Media	1205,111111	1207
CV	0,38436657	0,38406195	CV	0,695219482	0,695922717
varianza	484290,796	482335,829	varianza	701936,8611	705564,25

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Y. V. Serdyuk, et al. Numerical Simulations and Experimental Study of Frequency – Dependent Dielectric Properties of Composite Material with Stochastic Structure. IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Vol. 11, No. 3, June 2004.
2. Y. Du, et al. Moisture and Temperature Effects on the Dielectric Spectrum of Transformer Pressboard. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. 2002
3. J. C. Duncan, and R. D. L. Marsh, Wide Frequency Range Dielectric Spectroscopy (Application to Food Materials). IEEE 5<sup>th</sup> International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. 1995
4. O. Rodríguez P, Determinación de la influencia del factor estructural en el comportamiento de la permitividad relativa de materias primas cerámicas naturales bajo la acción de un campo eléctrico uniforme. XLIII Congreso de la Sociedad de Cerámica y Vidrio. Manises, España. 19 – 22 Noviembre de 2003
5. E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, and S. M. Gubanski, Dielectric Mixtures : Electrical Properties and Modeling. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Vol. 9 No. 5, October 2002.
6. O. Rodríguez P y J. López C. Modelo matemático y método alternativo para medir la densidad aparente de material cerámico crudo. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 48, 2, 77 – 80 (2009).
7. J.L. Amorós, et al. Estudio de la operación de prensado de baldosas de gran formato utilizando la absorción de rayos X. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 49, 4, 279 – 288 (2010).
8. J. Harris Duncan, et al. Novel exchange mechanisms in the surface diffusion of oxides. Letter to the editor. Journal of Physics: Condensed mater. **16** L187 – L192 (2004)
9. O. Rodríguez P, Calculation of the relative humidity of raw ceramic material doped with  $(\text{CuSO}_4(\text{ZnO}/\text{SnO}_2)+\text{H}_2\text{O})$  using the characterization in frequency. ICC Toronto Canada. Junio 23 – 30 2006.
10. G. L. Kellog, and P. J. Feibelmann, Surface self – diffusion on PT (001) by an atomic exchange mechanism. Phys. Rev. Lett. **64** 3147 (1990)
11. R. Tromp, Novel exchange mechanisms in the surface diffusion oxides. Nat. Mater. **2** 212 (2003)
12. G. Henkelman, and H. Jonsson, Surface diffusion atoms go underground. J. Chem. Phys. **115** 9657. (2001)
13. A. F. D’Souza, Design of control systems. Prentice Hall international. 1999.
14. Wayne, W, D. Bioestadística: Base para el análisis de las ciencias de la salud. Limusa Wiley, 2008. (39 - 42) p.
15. Huber, P. J. Robust Statistics. Wiley series in probability and mathematical statistics. 1981.
16. J.L Amorós, et al. La operación de prensado en la fabricación de pavimento por monococción: I Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de la pieza en crudo. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. **27**(5), 273- 282, 1988.
17. J.E. Enrique, et al. Alternativas al método de inmersión en mercurio para la determinación de la densidad aparente de baldosas cerámicas. *Técnica Cerámica*, 250. 18-27, 1997

