

Raquel Codina Moreno

**MÈTODES PER A LA DETERMINACIÓ DE LA DISTRIBUCIÓ
DE MIDA DE PARTÍCULA DE SÍLIQUES VIA
ESPECTROMETRIA PER DIFRACCIÓ DE RAIGS LÀSER**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per el Dr. David Ribera

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

This document explains the method development for laser diffraction particle size distribution measurements of two different silicas, Sipernat 2200 and Sipernat 22. These materials are commonly used as additives to improve the flowability of the product, so it's important to know the particle size of them because this affects the final product properties. Laser diffraction spectrometry is a technique utilised for particle size determination since it quickly gives in a wide range of sizes (nm to mm) the particle dimensions with precision.

Two techniques were used for the sample dispersion: wet dispersion in water as dispersant, and dry powder dispersion. Methods for both techniques were developed and optimized for the two products and repeatability and reproducibility of the optimal methods for each silica was tested.

ÍNDIX

1. OBJECTIUS	1
2. INTRODUCCIÓ	1
2.1 Antecedents	1
2.2 Espectrometria per difracció de raigs làser	1
2.2.1 Models òptics	3
2.2.2 Obscuració del làser	3
2.2.3 Diàmetres derivats de volum	3
2.2.4 Precisió de les mesures	4
2.3 Dispersió de partícules	4
2.3.1 Dispersió en líquids	4
2.3.2 Dispersió de pols seca	5
2.3.3 Elecció del mètode de dispersió	5
3. PART EXPERIMENTAL	6
3.1 Equip	6
3.2 Reactius	6
3.3 Tamisat	7
3.4 Mesura de mostres	7
3.4.1 Mesura amb el mòdul líquid: Hydro EV	7
3.4.2 Mesura amb el mòdul de pols seca: Aero S	8
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	9
4.1 Sipernat 2200	9
4.1.1 Desenvolupament mètode de dispersió en líquid: Hydro EV	9
4.1.1.1 Velocitat agitació	9
4.1.1.2 Obscuració del làser	13
4.1.1.3 Duració de la mesura	14
4.1.1.4 Índex de Refracció i d'Absorció	15
4.1.1.5 Estabilitat dispersió en agitació	16
4.1.1.6 Model òptic	17
4.1.2 Desenvolupament mètode de dispersió de pols seca: Aero S	17

4.1.2.1 Pressió	17
4.1.2.2 Grau d'alimentació	21
4.1.2.3 Duració de la mesura	23
4.1.3 Tamisat	24
4.1.4 Comparació mètodes Hydro Ev i Aero S	25
4.1.5 Discussió Sipernat 2200	27
4.1.6 Repetibilitat i Reproducibilitat	28
4.2 Sipernat 22	30
4.2.1 Desenvolupament mètode de dispersió en líquid: Hydro EV	30
4.2.1.1 Velocitat agitació	30
4.2.1.2 Obscuració del làser	32
4.2.1.3 Duració de la mesura	33
4.2.1.4 Índex de Refracció i d'Absorció	34
4.2.1.5 Estabilitat dispersió en agitació	35
4.2.1.6 Model òptic	36
4.2.2 Desenvolupament mètode de dispersió de pols seca: Aero S	37
4.2.2.1 Pressió	37
4.2.2.2 Grau d'alimentació	40
4.2.2.3 Duració de la mesura	41
4.2.3 Tamisat	42
4.2.4 Comparació mètodes Hydro Ev i Aero S	43
4.2.5 Discussió Sipernat 22	45
4.2.6 Repetibilitat i Reproducibilitat	46
5. CONCLUSIONS	47
6. BIBLIOGRAFIA	48
AUTOAVALUACIÓ ASSOLIMENT COMPETÈNCIES GRAU EN QUÍMICA	49

1. OBJECTIUS

Els principals objectius del treball són:

- Desenvolupament i optimització d'un mètode en líquid i un altre en sec per a la determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 i el Sipernat 22.
- Comparació estadística de mitjanes entre el mètode líquid i el mètode de pols seca pel Sipernat2200 i el Sipernat 22.
- Estudi estadístic de repetibilitat i reproduïbilitat dels mètodes desenvolupats.

2. INTRODUCCIÓ

2.1 ANTECEDENTS

L'anàlisi de mida de partícula és un procés en el qual es determina l'interval de mida de partícula i/o la mida mitjana de partícula en mostres en pols o líquides. La tècnica utilitzada aconseguir-ho és l'espectrometria per difracció de raigs làser. Conèixer la mida de partícula pot tenir gran importància en un gran nombre d'indústries incloent la indústria química, alimentària, minera, agricultura, nutrició, farmacèutica, energia i d'agregats entre d'altres.

Novus Spain forma part de l'empresa Novus Internacional, que és una empresa de productes de nutrició per animals de granja (porcins, bovins i aviram) i aqüicultura. Novus és una empresa que ofereix una gran varietat de productes com pigments, additius, enzims i suplements alimentaris per al bestiar. El projecte s'ha desenvolupat al departament de R+D de Novus Spain a Reus, Tarragona.

Els productes d'estudi són dues síliques diferents, el Sipernat 2200 i el Sipernat 22. En la indústria de nutrició la sílica s'utilitza generalment com un additiu comú que millora la fluïdesa de productes en pols. També s'utilitza com a portador per líquids degut a la seva gran capacitat d'absorció, el que permet que transformin substàncies líquides en pols de gran fluïdesa. En motiu d'aquestes aplicacions, conèixer la mida de partícula de les síliques emprades és important per elegir i modelar les propietats desitjades dels productes finals [1].

2.2 ESPECTROMETRIA PER DIFRACCIÓ DE RAIGS LÀSER

L'espectrometria per difracció de raigs làser és una tècnica utilitzada per a la determinació de la distribució de mida de partícula. El raig làser passa a través d'una mostra de partícules disperses on es produeix una variació angular de l'intensitat de la llum del làser. Tal com s'aprecia a la figura 1, les partícules grans dispersen la llum a angles petits respecte el raig làser, mentre que les partícules fines dispersen la llum làser a angles majors. Es mesura la variació de l'angle per calcular la mida de partícula utilitzant els models òptics de la Teoria de Mie o l'aproximació de Fraunhofer.

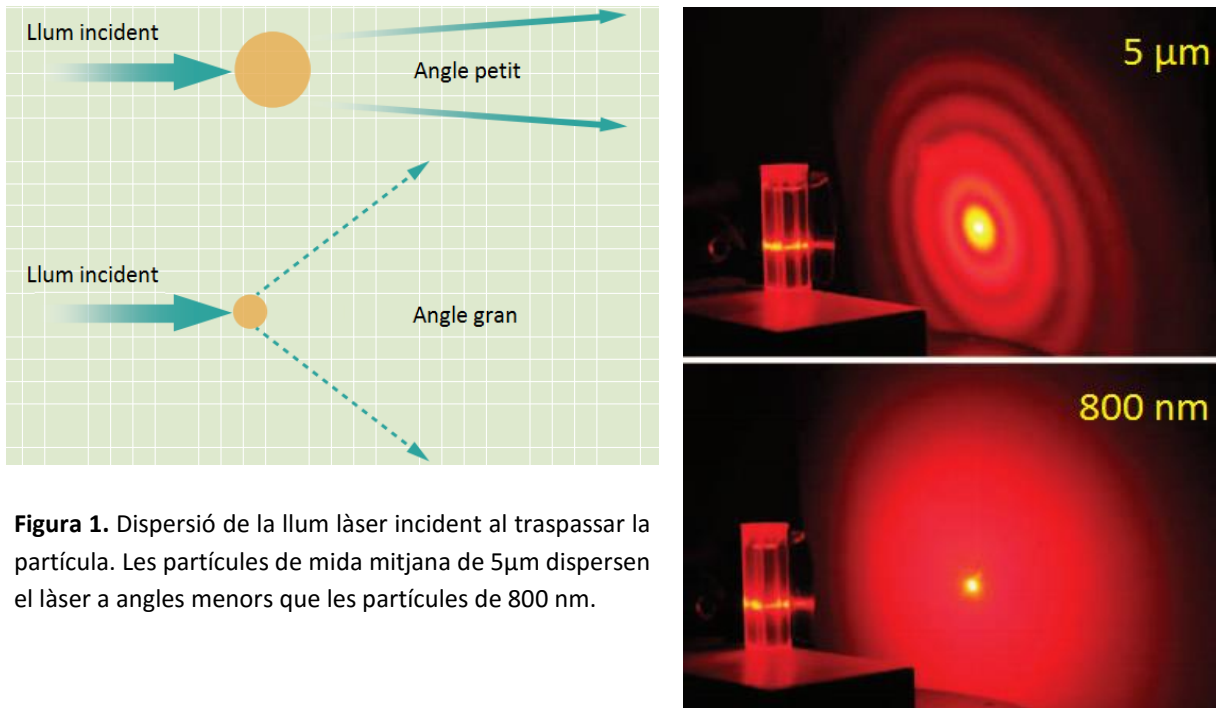


Figura 1. Dispersió de la llum làser incident al travessar la partícula. Les partícules de mida mitjana de $5\mu\text{m}$ dispersen el làser a angles menors que les partícules de 800nm .

L'interval de mesura de mida de partícula de la tècnica va de nanòmetres a mil·límetres, concretament $10\text{nm} - 3,5\text{mm}$ per l'equip emprat a l'estudi. L'equip consta d'una font de raig làser que traspasa la cel·la per on passen les partícules de la mostra, i un conjunt de detectors que capten la llum a diferents angles respecte el raig de llum incident (figura 2).

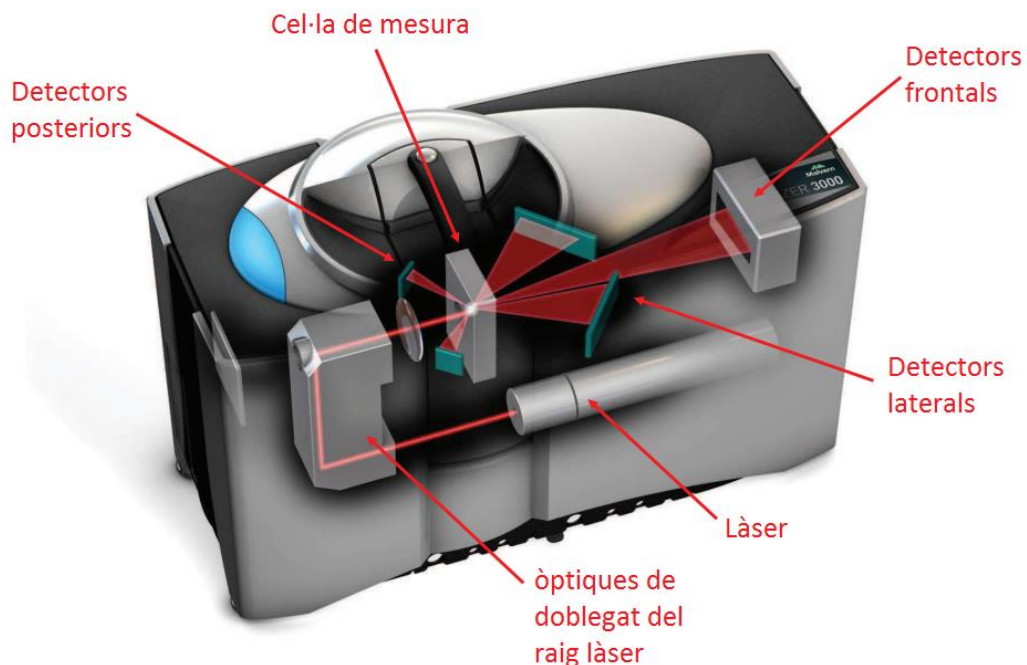


Figura 2. Estructura de l'equip de difracció de raigs làser amb les seves parts principals indicades.

A les seccions que venen a continuació s'explicaran alguns conceptes fonamentals per a la interpretació de resultats de la tècnica amb més detall.

2.2.1 MODELS ÒPTICS

Tal com s'ha comentat anteriorment, a l'espectrometria de difracció de raigs làser es poden emprar dos models òptics per a calcular la mida de partícula: l'aproximació de Fraunhofer i la Teoria de Mie. L'aproximació de Fraunhofer suposa que la partícula és opaca i no transmet llum; aquest fet, és incorrecte en la majoria de partícules provocant grans errors sobretot en partícules transparents i quan l'índex de refracció del medi i del material són molt semblants. Actualment l'aproximació de Fraunhofer gairebé no s'utilitza, fent servir en el seu lloc el model de la Teoria de Mie que dona resultats més precisos en un ample interval de mides de partícula. L'ús de la teoria de Mie requereix les dades d'índex de refracció i d'absorció de la mostra.

La Teoria de Mie assumeix que les partícules mesurades són esferes perfectes, però, en realitat aquest fet és molt rar. Per a la mesura de partícules irregulars es compara algun paràmetre de la partícula en qüestió (com el volum, amplitud màxima...) amb la d'una partícula esfèrica imaginària equivalent. Els mètode més comú per a fer aquesta comparació és l'aproximació per volum equivalent que calcula el diàmetre d'una esfera teòrica amb el mateix volum que la partícula original.

2.2.2 OBSCURACIÓ DEL LÀSER

L'obscuració del làser és una mesura de la quantitat de llum làser perduda degut a la introducció de la mostra en el raig d'anàlisi. Normalment, l'obscuració s'expressa en percentatge i ajuda a fixar la concentració de la mostra. Obscuracions molt baixes donen respostes poc fiables ja que no són representatives del conjunt de mostra, mentre que obscuracions molt elevades poden donar efectes de *multiscattering* (obtenció de valors de mida partícula inferiors per la refracció de més d'una partícula donant angles superiors) i problemes en la dispersió. L'interval d'obscuració de treball ideal sol estar comprès entre 3-20% en general, sent el més adequat pel mètode de dispersió en pols seca el rang de 1-10% i per la dispersió en líquid de 10-20% normalment.

2.2.3 DIÀMETRES DERIVATS DE VOLUM (DV)

Les estadístiques de la distribució de mida de partícula són calculades utilitzant diàmetres derivats de volum. Els paràmetres de la distribució i els diàmetres derivats de volum són calculats de la distribució fonamental utilitzant la suma de la contribució de cada interval de mida. El Dv50, Dv10 i el Dv90 són les lectures estàndard de l'anàlisi:

- Dv50: la mida a la qual un 50% del volum de la mostra és més petit i l'altre 50% del volum és més gran respecte el volum total de la mostra.
- Dv10: la mida de partícula per sota de la qual es troba el 10% del volum total de la mostra.
- Dv90: la mida partícula per sota de la qual es troba el 90% del volum total de la mostra.

2.2.4 PRECISIÓ DE LES MESURES

La precisió de les mesures en difracció làser s'estima utilitzant la desviació estàndard relativa (%RSD) definida com:

$$\% RSD = \left(\frac{\text{Desviació estàndard}}{\text{mitjana}} \right) \times 100$$

La norma ISO13320, que regula els mètodes per a determinar la distribució de mida de partícula via espectrometria per difracció de raigs làser, recomana que el % RSD ha de ser menor al 3% per paràmetres com el Dv50, i menor a 5% pels paràmetres extrems com el Dv10 i el Dv90. Si la variabilitat de les mesures està dins dels límits marcats, significa que són mesures comparables.

2.3 DISPERSIÓ DE PARTÍCULES

Existeixen diferents procediments per a la determinació de la distribució de mida de partícula amb difractòmetre làser que difereixen en el procés de dispersió de la mostra, en l'estudi es tracten la tècnica de dispersió en líquid i la tècnica de dispersió de pols seca.

2.3.1 DISPERSIÓ EN LÍQUIDS

El mètode de dispersió en líquids és el més comú per a la dispersió de la mostra en la mesura de distribucions de mida de partícula per espectrometria per difracció de raigs làser, sent especialment adequat, per a mostres amb partícules molt fines. Això és causa de la significant reducció de les forces d'adhesió entre partícules gràcies al procés d'humidificació de la superfície pel dispersant, que permet la dispersió de partícules aglomerades subministrant poca energia. Malgrat tot, no totes les mostres són adequades per a la dispersió en líquid ja que no pot ser possible l'ús d'un dispersant adequat. Els factors més importants per assolir distribucions de mida de partícula reproduïbles són: el mostreig representatiu, una dispersió estable i les condicions de mesura apropiades (velocitat d'agitació, temps mesura...).

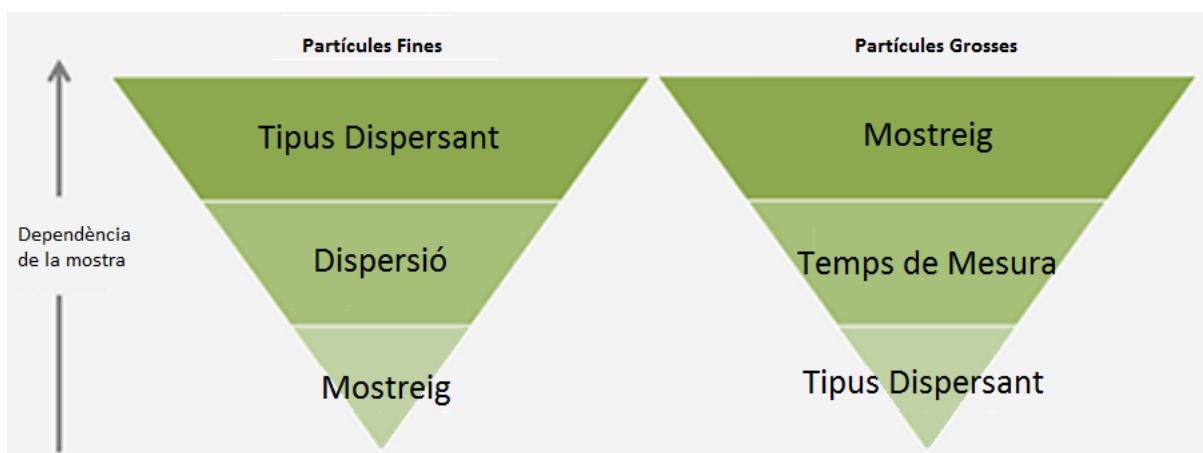


Figura 3. Grau de dependència als factors esmentats segons la mida de partícula de la mostra.

La importància d'aquests factors depèn de la mida de partícula de la mostra que es mesura: en les partícules fines el dispersant i l'energia de dispersió són molt importants, mentre que en partícules grans el mostreig és el més rellevant (figura 3) [2].

2.3.2 DISPERSIÓ DE POLS SECA

La dispersió en pols seca cada cop és més emprada com una alternativa als mètodes de dispersió en líquid. Si les aplicacions d'un material són en estat sec, llavors, mesurar la seva distribució de mida de partícula en el mateix estat pot ser més representatiu que en la dispersió en líquid. D'altra banda, hi ha materials on la dispersió en sec pot ser l'única opció degut a la dissolució en els dispersants comuns o canvis en la mida de les partícules degut a la hidratació. També cal tenir en compte, que no cada mostra és adequada per la dispersió degut a la naturalesa agressiva de la dispersió.

Per aconseguir resultats reproducibles de distribució de mida de partícula en dispersió en sec cal tenir en compte els mateixos factors que en líquid: el mostreig representatiu, una dispersió estable i les condicions de mesura apropiades (gra d'alimentació, pressió d'aire...). L'importància relativa d'aquests factors depèn de la mida de les partícules mesurades, de forma que la pressió de l'aire té gran influència en partícules fines ja que afecta al grau de dispersió de la mostra, i el mostreig és la principal font d'error en les partícules grosses (figura 4) [3].

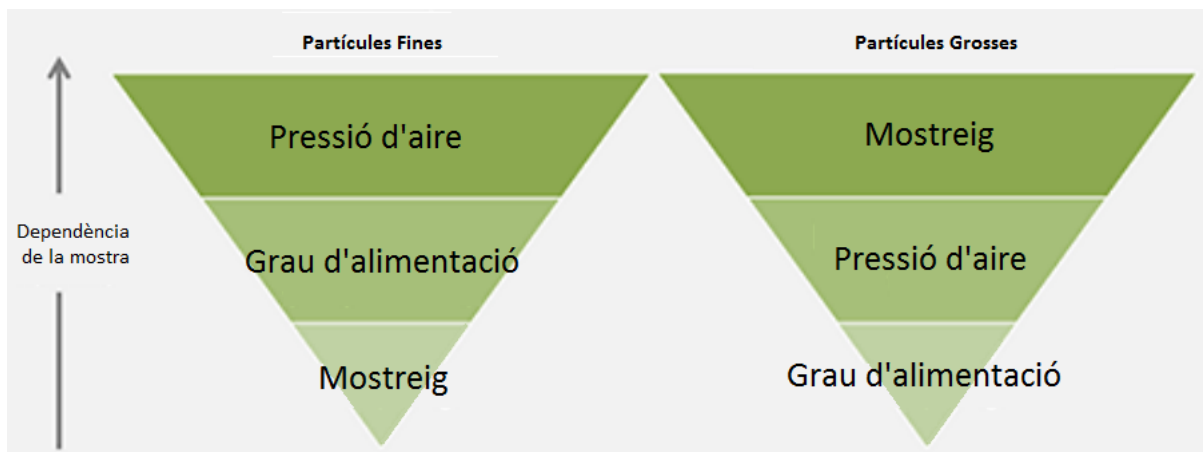


Figura 4. Grau de dependència als factors esmentats segons la mida de partícula de la mostra.

2.3.3 ELECCIÓ DEL MÈTODE DE DISPERSIÓ

L'elecció del mètode de dispersió apropiat per a la caracterització dels materials utilitzant l'espectrometria de difracció de raigs làser depèn de les propietats físiques i químiques de la mostra. Hi ha els dos mètodes descrits anteriorment disponibles, dispersió en líquid i dispersió de pols seca. Quan s'elegeix entre els dos mètodes, els factors que influeixen són l'estat natural de la mostra, la facilitat de dispersió d'aquesta i el volum de mostra mesurada.

Les mostres adequades per la mesura en dispersió en líquid són mostres cohesives o molt fines (difícils de dispersar), materials higroscòpics, partícules fràgils i substàncies tòxiques (més fàcil

manipulació sense risc d'inhalació). Les mostres adequades per la mesura en pols seca són materials solubles en aigua i en una gran varietat de dispersants, mostres que s'aglomerin fàcilment en medi líquid i productes dissenyats per ser dispersats en aire (aerosols, esprais...). Quan la mostra és pols, la dispersió de pols seca pot presentar-se com la opció més simple ja que, conceptualment, són mètodes més fàcils de desenvolupar degut a que l'alimentació de la mostra i l'energia de dispersió són les úniques variables de mesura a tenir cura especialment. A més, els dispersors de pols seca necessiten molt poca neteja entre mostres, i per tant, són més ràpides les mesures. Malgrat tot, és complicat assolir el balanç entre els requisits per la dispersió vers el risc d'erosió i trencament de les partícules. Per aquest motiu, molts materials no poden ser caracteritzats via dispersió de pols seca i s'ha d'emprar el mètode de dispersió en líquid [4].

3. PART EXPERIMENTAL

3.1 EQUIP

L'equip emprat per a la determinació de la mida de partícula és un difractòmetre làser Mastersizer 3000 amb dos tipus d'accessoris: Aero S i Hydro EV (figura 5). L'Aero S és un mòdul dispersor de pols seca que dispersa mostres mitjançant l'acceleració de partícules per l'efecte venturi utilitzant aire comprimit. L'Hydro EV és un mòdul equipat amb una bomba centrífuga i un agitador per aconseguir la completa i ràpida dispersió de la mostra en un vas de precipitats amb el volum i tipus adequat de dispersant [5].



Figura 5. Imatge del equip de treball amb els seus accessoris: a. Mastersizer 3000, b. Hydro EV i c. Aero S.

3.2 REACTIUS

Els reactius emprats en els assaigs són el Sipernat 2200, el Sipernat 22 i l'aigua destil·lada com a dispersant en el mètode de dispersió en líquid.

3.3 TAMISAT

Per obtenir valors orientatius de la distribució de mida de partícula de la mostra, es va fer un tamisat de la mostra en una columna de tamisos de 800 µm, 600 µm, 500 µm, 400 µm, 300 µm, 200 µm, 100 µm i 50 µm en aquest ordre respectivament. Els anomenem valors orientatius, ja que la distribució de partícules que s'obté via tamisos és segons el pes de la mostra i no el volum com ens detecta l'equip.

Es pesa la mostra i es disposa a la columna de tamisos la qual s'agita vigorosament. Quan s'observa que al tamís superior, el primer serà el de 800 µm, al sacsejar no cau més mostra, aquest es retira, i les partícules retingudes es disposen en una safata tarada al granatari i s'anota el seu pes. És comú que les partícules es quedin atrapades a la malla del tamís, amb l'ajuda d'un pinzell fer que caiguin, recollint-les en la safata on es pesa el material retingut. Un cop pesada la fracció de mostra, es targa la safata de nou i es torna a agitar la columna de tamisos fins que no caigui més mostra cap els plats inferiors (en el nostre cas estariem agitant el tamís de 600 µm), i es pesa la mostra retinguda al granatari. Aquest procés es repeteix amb tots els plats de tamisos anotant els seus pesos. Quan s'arriba a la safata de recollida al final, es pesa la pols restant que correspon a les partícules de mida inferior a 50 µm.

3.4 MESURA DE MOSTRES

Prèviament a fer les mesures, es crea o s'obre un fitxer de mesura on es guardaran totes les dades de les mesures que es realitzin. Un cop dins el fitxer, s'haurà d'introduir els paràmetres desitjats per la mesura (tipus de material, model òptic, temps de mesura, repeticions...) i altres dades informatives com el lot de la mostra o la data de l'anàlisi. Segons l'accessori connectat, hi hauran paràmetres diferents a ajustar com la pressió de l'aire en el mètode de pols seca o la velocitat de l'agitador en el mètode líquid. Tots els paràmetres introduïts es poden modificar posteriorment si es desitja. Un cop entrats els paràmetres s'obrirà la finestra de mesura on hi ha un panell on s'indiquen les instruccions a seguir per realitzar les quatre fases de mesura: inicialització de l'equip, mesura del fons, mesura de la mostra i neteja. A continuació, es descriuen els procediments per a realitzar les mesures amb el mòdul en líquid i de pols seca en el difractòmetre làser.

3.4.1 MESURA AMB EL MÒDUL LÍQUID: HYDRO EV

En primer lloc s'omple un vas de precipitats de 1000 mL fins els 800 mL d'aigua destil·lada i es col·loca a l'accessori Hydro EV centrat l'eix de l'agitador (figura 6). Baixem el cap de l'accessori i revisem els tubs de sortida i entrada a la cel·la estiguin ben col·locats. La part ample de l'eix d'agitació (on hi han els col·lectors per circular mostra a la cel·la) ha de quedar totalment coberta amb dispersant.

S'activa l'agitador a la velocitat desitjada i quan es veu que els valors d'energia dels detectors són estables, es procedeix a l'alineament del equip. A continuació, realitzar la mesura del fons. Un cop acabada, es demanarà la introducció de la mostra.

Es sacseja el recipient on contenim la sílica durant un minut. Els sòlids en repòs segreguen les partícules fines cap al fons mentre que les partícules grans es queden a les capes superiors, per això, és important l'agitació de la mostra abans de l'anàlisi per a mantenir la representivitat. Llavors es va introduint la mostra al vas que conté el dispersant en agitació, controlant a la pantalla el nivell d'obscuració del làser. S'afegeix mostra fins a assolir l'estabilització de l'obscuració del làser en el valor desitjat. Per assegurar que la dispersió és estable esperar 30 segons abans de mesurar. Es realitza la mesura. Un cop acabada la mesura és poden realitzar més mesures de la mostra amb els mateixos o diferents paràmetres ja que la mostra no es consumeix perquè recircula del vas a la cel·la.

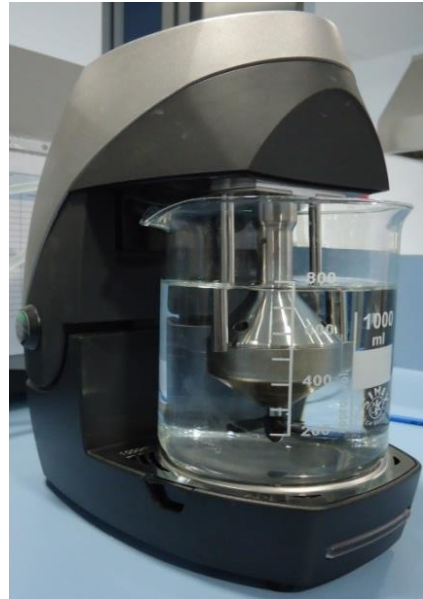


Figura 6. Cel·la correctament plena de dispersant en l'accessori Hydro EV.

Quan s'acaben de fer les mesures desitjades s'activa la neteja del sistema. La neteja consisteix en cicles de buidat de la cel·la al vas de residus i neteja amb dispersant net. Al final dels cicles requerits es col·loca un vas d'aigua destil·lada neta i l'equip ja està llest per a realitzar noves mesures.

3.4.2 MESURA AMB EL MÒDUL DE POLS SECA: AERO S

Es sacseja el recipient on contenim la sílica perquè la mostra que introduïm sigui representativa durant un minut. S'introdueix la mostra a l'embut d'alimentació (figura 7) abans de l'alineament de l'equip. Tancar la tapa del mòdul de dispersió i activar l'alineament de l'equip. A continuació, es mesura el fons i ja es poden realitzar mesures. Per realitzar les mesures s'activa l'alimentació de l'equip i començarà entrar mostra a la cel·la. Quan l'obscuració arriba al valor mínim fixat, l'equip esperarà el temps d'estabilització i començarà la mesura. Finalment, s'activa el sistema de neteja automàtic i l'equip ja està llest per a la pròxima mesura.

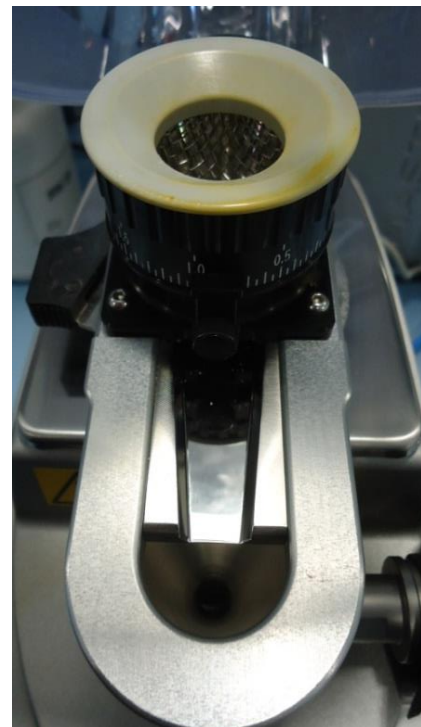


Figura 7. Safata d'alimentació de l'equip Aero S.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 SIPERNAT 2200

El Sipernat 2200 és una sílica (SiO_2) amb gran porositat, amb una forma de partícula esfèrica (figura 8), fràgil, insoluble en aigua[6] i de color blanc. Es va desenvolupar un mètode en sec i un altre en líquid per a la determinació de la seva distribució de mida de partícula, i es va realitzar una comparació d'ambdós mètodes per tal de determinar el més adequat per al material d'estudi.



Figura 8. Imatge presa al microscopi òptic de partícules de Sipernat 2200 amb un augment de la lent de x2,0.

4.1.1 DESENVOLUPAMENT MÈTODE DE DISPERSIÓ EN LÍQUID: HYDRO EV

El primer que s'ha de decidir pel mètode de dispersió en líquid és el dispersant apropiat per la mostra. El dispersant ideal per a la mesura en difracció làser ha d'humitejar correctament la mostra (permetent la dispersió), no dissoldre-la, no ha de contenir bombolles, tenir una viscositat adequada, ser transparent al raig làser, ha de tenir un índex de refracció (IR) diferent a la mostra i ser químicament compatible amb els materials de l'instrument.

El dispersant escollit ha estat l'aigua destil·lada, ja que la sílica és insoluble en ella i seus índex de refracció són diferents (aigua $RI = 1,33$ i sílica $RI = 1,45$). També humiteja molt bé la mostra, no queda mostra surant a la superfície, encara que té tendència a precipitar. S'espera que sigui necessària bastanta agitació per assolir una bona dispersió degut a la tendència a precipitar del Sipernat 2200. Un cop escollit el dispersant, s'ha de buscar les condicions adequades per assolir l'estat de dispersió estable de la mostra amb l'instrument.

4.1.1.1 Velocitat d'agitació

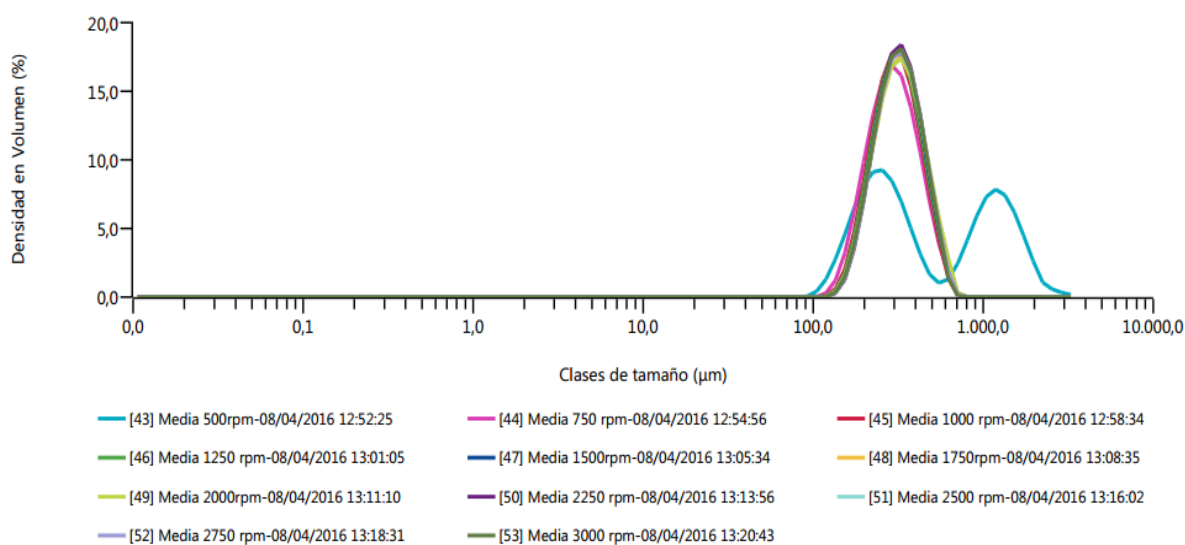
Es va fer una prova de velocitats d'agitació per veure quan s'estabilitza la dispersió de la mostra. La primera prova es va fer de 500 a 3000 rpm amb la resta de paràmetres de mesura constants (taula 1).

Taula 1. Paràmetres de mesura per a l'avaluació de velocitats d'agitació de 500 rpm a 3000 rpm.

Mostra	Sipernat 2200
Lot	194031519
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	1-15%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s

Taula 2. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de la velocitat d'agitació.

Velocitat Agitació (rpm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)
500	174	374	1530	1.18
750	189	294	458	3.38
1000	200	305	462	4.91
1250	204	310	470	5.90
1500	210	316	476	6.74
1750	210	321	492	7.23
2000	209	321	492	7.45
2250	212	319	476	7.94
2500	211	319	480	8.32
2750	210	319	482	8.65
3000	210	317	475	9.04



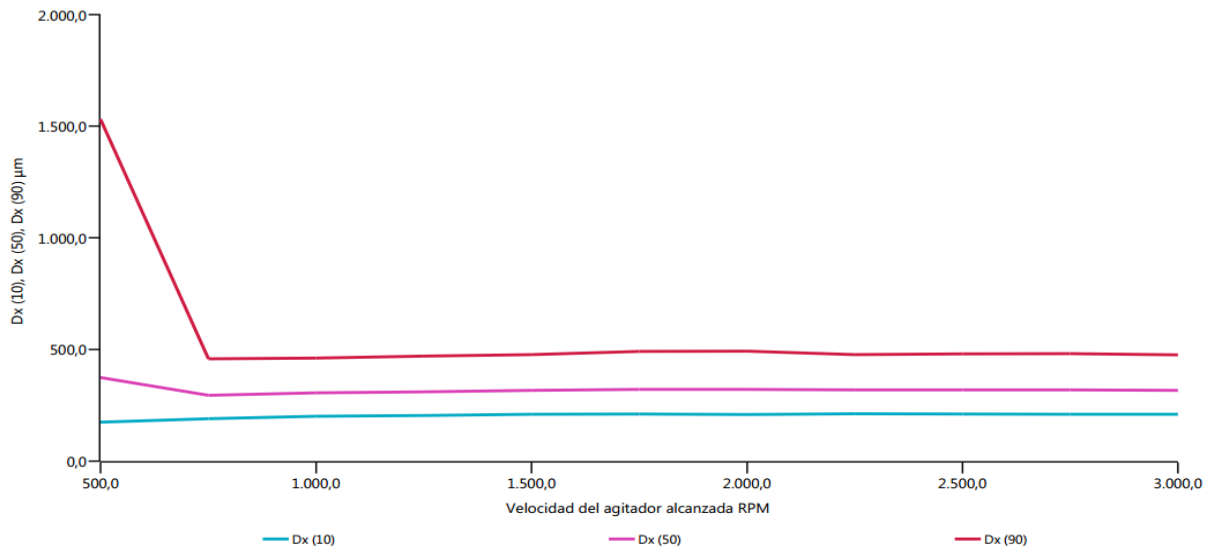


Figura 9. Resultats de distribució de mida de partícula de 500 rpm a 3000 rpm, i gràfica de tendència de Dv10, Dv 50 i Dv90 pels diferents valors de velocitat d'agitació.

Als resultats obtinguts (taula 2 i figura 9) s'observa clarament que per valors per sota dels 1000 rpm la dispersió no està completa ja que hi ha una gran variabilitat entre les mesures i, es pot observar visualment, que la zona superior del vas no té quasi partícules mentre que al fons i a les parets es queden adherides i sedimentades.

Per sobre els 1000 rpm fins als 1750 rpm aproximadament, s'observa que va augmentant els valors de diàmetre derivat de volum (Dv) lleugerament, fet que indica que la dispersió no és del tot completa, ja que l'agitació no té encara l'energia suficient per fer que les partícules més grans arribin al detector en lloc de quedar-se al fons del vas de mesura.

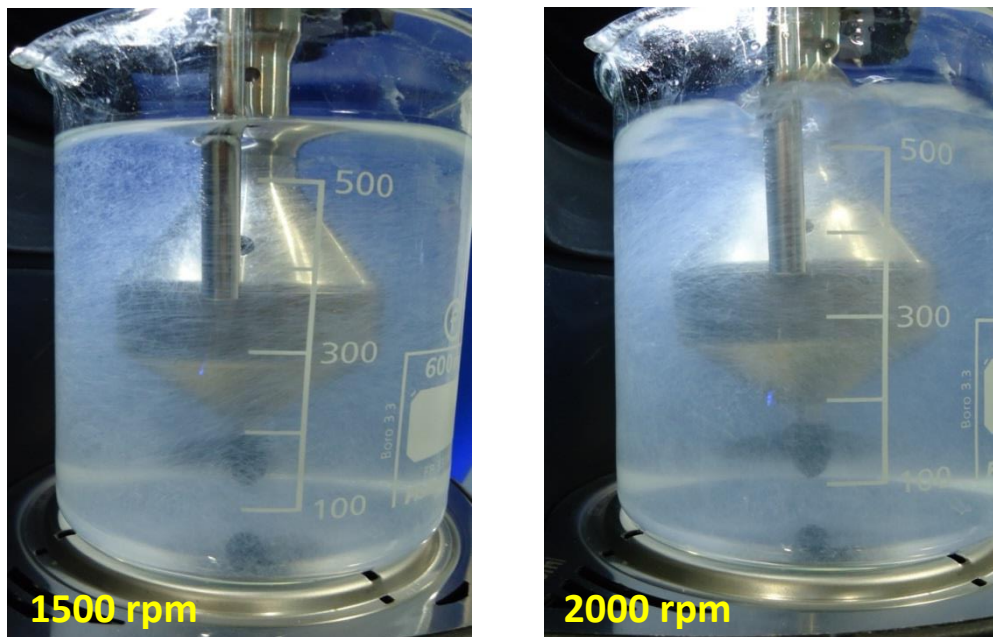


Figura 10. Vas de precipitats on es realitza la mesura amb agitació de 1500 rpm i de 2000 rpm. S'observa clarament que a les capes superiors amb una velocitat d'agitació de 1500 rpm no es dispersa la mostra totalment. A 2000 rpm s'observa una dispersió molt uniforme en tot el vas.

A partir dels 2000 rpm, es pot observar una gran estabilitat dels resultats de Dv10 i Dv50, i poca variabilitat entre els resultats de Dv90. Visualment, per sobre dels 2000 rpm s'observa clarament una dispersió homogènia en tot el líquid del vas (figura 10).

La gran variabilitat de les Dv90 en la zona de major estabilitat pot ser ocasionada per una baixa concentració de mostra. A les mesures anteriors es va treballar amb obscuracions d'aproximadament 7 %. Es provarà d'avaluar els resultats a obscuracions superiors ja que en el manual d'ús del equip es recomana treballar amb obscuracions del 10-20% per tal de no tenir massa poca mostra dispersa, i que com a conseqüència no siguin representatives les submostres; ni tenir massa concentració que pot conduir a problemes de *multiscattering*.

Es va provar dins l'interval de 10-20% d'obscuracions, dins la zona de més estabilitat de velocitats d'agitació (1750 rpm a 2750 rpm) la variabilitat de les mesures amb les condicions de treball indicades a la taula 3.

Taula 3. Paràmetres de mesura per l'avaluació de velocitats d'agitació de 1750 rpm a 2750 rpm.

Mostra	Sipernat 2200
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s

A la taula 4 i figura 11, s'observa una menor variabilitat en les mesures amb obscuracions dins del rang donat pel manual (10-20%) i s'aconsegueix una major estabilitat dels resultats a partir dels 2250 rpm. Utilitzarem la velocitat d'agitació 2500 rpm per treballar en l'optimització d'altres paràmetres perquè dins les velocitats d'agitació avaluades queda centrat a la franja estable.

Taula 4. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació de la velocitat d'agitació del Sipernat 2200.

Velocitat Agitació (rpm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)	Residual Ponderat (%)
1750	195	306	466	12.95	0.5
2000	196	308	468	13.18	0.52
2250	194	310	485	13.62	1.23
2500	191	308	489	13.94	1.67
2750	190	308	490	14.55	2.23

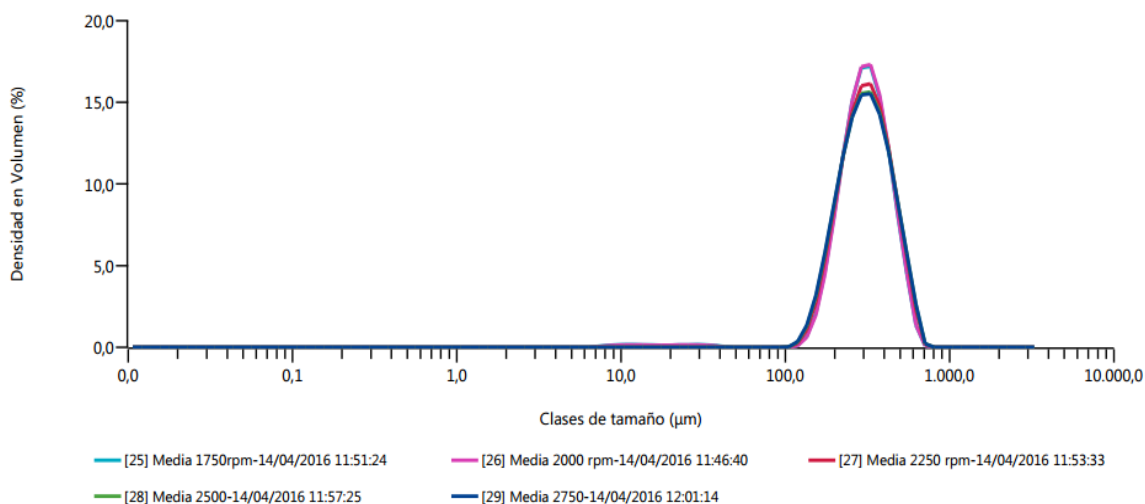


Figura 11. Resultats de distribució de mida de partícula de 1750 rpm a 2750 rpm a 13% d'obscuració aproximadament.

4.1.1.2 Obscuració del làser

Per tal de trobar els paràmetres més adequats per la mesura del Sipernat 2200 amb la tècnica de dispersió en líquid a 2500 rpm, s'ha avaluat l'efecte del grau d'obscuració del làser (relacionat directament amb la concentració de la mostra) i d'aquesta manera, determinar la més adequada de treball. Per l'avaluació de l'obscuració s'han emprat els paràmetres indicats a la taula 5.

Taula 5. Paràmetres de mesura per l'avaluació d'obscuracions del làser a 2500 rpm.

Mostra	Sipernat 2200
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	2500 rpm

Taula 6. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació d'obscuracions del làser a 2500 rpm

Obscuració làser (%)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
4,25	211	324	496
7,35	202	317	490
10,22	204	321	496
12,80	202	319	494
14,11	202	318	493
19,13	196	311	476
RSD (%)	2.33	1.35	1.57

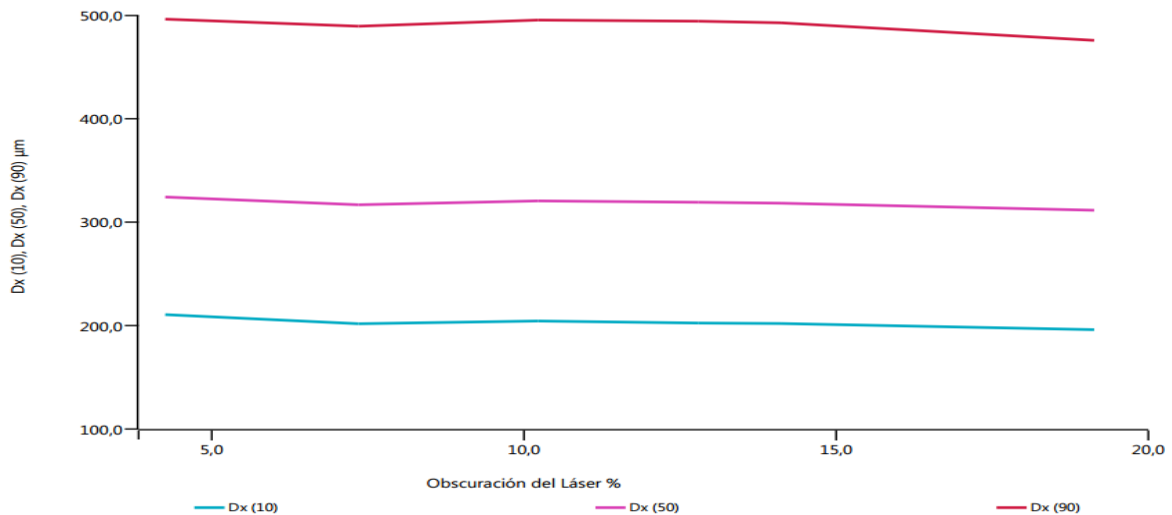


Figura 12. Gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 pels diferents valors d'obscuració.

Si s'observa la figura 12 i la taula 6, a valors baixos d'obscuració del làser hi ha més variabilitat de resposta i, a partir de 7%, s'estabilitzen els valors fins al 15% aproximadament. A valors superiors de 15% d'obscuració del làser, s'observa que decreixen molt els valors de mida de partícula el que indica que pot haver efecte de *multiscattering*. Les obscuracions de làser de treball més adequades llavors, són al rang de 10%-15%.

4.1.1.3 Duració de la mesura

La duració de la mesura pot afectar a la variabilitat dels resultats. En el mètode de dispersió en líquid, el temps de mesura ha de ser suficientment llarg per permetre que el pas de mostra a través de la cel·la sigui representatiu del conjunt. El temps requerit depèn de la mida de partícula i la polidispersitat de la mostra. Si s'observa gran variabilitat de resultats, l'augment del temps de mesura podria ser una solució. Es van utilitzar els paràmetres indicats a la taula 5 modificant el temps d'anàlisi per a cada mesura.

Taula 7. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació del temps de mesura a 2500 rpm.

Temps mesura (s)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)	Residual Ponderat (%)
5	202	318	488	14.34	0.77
7	202	317	487	14.30	0.73
10	201	317	485	14.36	0.73
13	202	317	483	14.49	0.72
15	202	317	485	14.58	0.72
RSD (%)	0.214	0.151	0.408	-	-

Com es pot observar a la taula 7, existeix molt poca variabilitat entre els diàmetres derivats de volum obtinguts, de manera que podem afirmar que el temps de mesura no és un paràmetre que afecti molt als resultats en aquest cas. També és un indicador de que la dispersió és bastant estable ja que

no varien els resultats degut als submostreigs menors (temps molt curts). Es seguirà treballant amb duracions de mesura de 10 segons.

Per a comprovar que a la velocitat d'agitació de 2500 rpm la dispersió és completa; es prenen mostres a tres nivells del vas de precipitats que conté la mostra en agitació i es miren amb el microscopi òptic. Com s'observa a les imatges de la figura 11, l'estat de dispersió dels tres nivells és molt similar i, per tant, la mostra està dispersa uniformement a la totalitat del vas de precipitats quan s'aplica una velocitat d'agitació de 2500 rpm.

4.1.1.4 Índex de Refracció i d'Absorció

Un altre paràmetre que s'ha avaluat és l'índex de refracció (RI) i l'índex d'absorció (AI) de la sílica. A la base de dades del equip hi han 9 tipus de síliques amb diferents RI i/o diferent AI. En tot l'estudi del Sipernat 2200 fins ara, s'ha utilitzat en la mesura de dispersió en líquid el tipus de Sílica de RI = 1,45 i AI = 0,01. Com que no es coneix exactament a quin tipus de sílica (de la base de dades) pertany el Sipernat 2200, es prova quins resultats s'obtenen amb l'ús de les 9 diferents dades de tipus de sílica emprant les condicions de mesura indicades a la taula 8.

Taula 8. Paràmetres de mesura per a les diferents proves variant les dades del tipus de sílica.

Mostra	Sipernat 2200
Material	Sílica
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	2500 rpm

Taula 9. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per les diferents proves variant les dades del tipus de sílica.

RI	AI	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
1.45	0.01	194	309	481
1.45	0.1	193	307	472
1.544	0	193	306	469
1.544	0.0001	192	306	471
1.544	0.001	191	307	480
1.544	0.01	192	305	469
1.544	0.1	191	306	473
1.544	1	189	305	472
1.56	0.1	189	304	467
RSD (%)	-	0.82	0.46	1.01

Observant els resultats obtinguts pels diferents tipus de sílica (taula 9), veiem que la variabilitat entre els resultats és molt baixa (dins dels límits especificats per la norma ISO13320), encara que es pot observar una lleugera tendència a disminuir la mida de partícula a mesura que augmenta el valor de l'índex de refracció (RI). Com conseqüència, degut a la poca variabilitat que hi ha entre els resultats es seguirà utilitzant els valors de RI = 1,45 i AI = 0,01 per a les mesures del Sipernat 2200.

4.1.1.5 Estabilitat de la dispersió en agitació

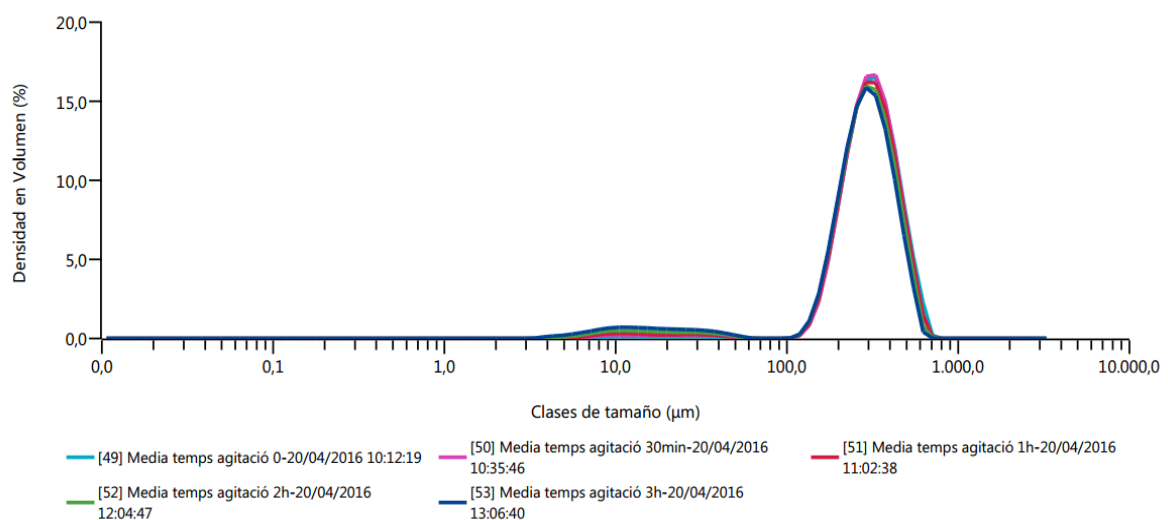
Un fet important és l'estabilitat de la dispersió en fase líquida en la duració de l'agitació. Es vol avaluar si s'obtenen els mateixos valors just dispersar la mostra que després d'un temps abans de mesurar. L'objectiu és detectar si succeeixen fenòmens de dissolució o erosió de la mostra, o pel contrari, roman inalterada la dispersió. També serveix per conèixer si la dispersió no és completa i necessita més temps per assolir un estat estable observant la seva evolució a través dels resultats.

Per tal d'observar l'estabilitat de la dispersió en agitació en la matriu de dispersant d'aigua destil·lada a una velocitat de 2500 rpm, es fan mesures a diferents temps després de l'addició de la mostra al vas de mesura (temps 0). Els paràmetres de mesura utilitzats són els indicats a la taula 5.

Si s'observen els resultats representats a la taula 10 i a la figura 13, es veu clarament que la dispersió tendeix a donar valors menors de mida de partícula al llarg del temps i s'observa un increment gradual de l'obscuració del làser (%). Fins a 1 hora des de l'addició de la mostra, la variabilitat de resultats no és molt notable però s'incrementa significativament a partir d'aquest punt. A partir de 1h, s'observa l'aparició d'un pic ample per sota de 100 μm que augmenta d'àrea al llarg del temps junt amb un augment de l'obscuració del làser. Aquest pic és originat per l'erosió de les partícules de sílica per l'agitació provocant l'obtenció de valors menors als esperats (comparats amb els inicials) i una major obscuració (més partícules). Per tant, s'ha de tenir cura a que no passi molt temps entre l'addició de la mostra i la mesura per evitar que s'erosioni donant valors menors als reals.

Taula 10. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 al llarg del temps des de l'addició de la mostra al dispersant.

Registre	Temps (h)	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Obscuració làser (%)
49	0	194	309	481	13.63
50	0.5	190	305	469	15.18
51	1	184	301	469	16.65
52	2	169	292	453	20.18
53	3	148	283	442	24.02
RSD (%)	-	10.5	3.52	3.34	-



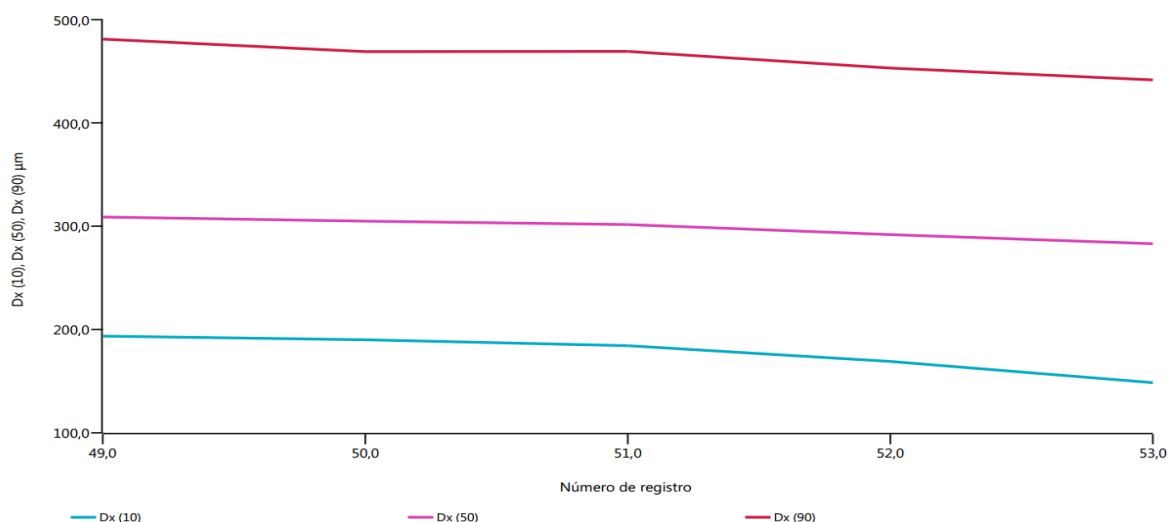


Figura 13. Resultats de distribució de mida de partícula a 2500 rpm, i gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 al llarg del temps des de l'addició de la mostra al dispersant (representats amb el número de registre).

4.1.1.6 Model òptic

En tots els anàlisis fets pel Sipernat 2200 s'ha fet servir el model òptic de la teoria de Mie per a partícules esfèriques degut a la major fiabilitat d'aquest respecte l'aproximació de Fraunhofer, i a la forma de les partícules (tal com s'observa a la figura 6). S'ha volgut comprovar quan diferia el resultat fent servir els altres dos models disponibles: aproximació de Fraunhofer i teoria de Mie per a partícules no esfèriques. S'han fet les mesures en l'equip de dispersió en líquid fent servir els mateixos paràmetres de mesura que els indicats a la taula 5.

Taula 11. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 obtinguts amb diferents models òptics pel Sipernat 2200.

Model	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
Fraunhofer	193	310	475
Esfèric	192	309	478
No Esfèric	193	308	474
RSD (%)	0.361	0.284	0.892

La variació entre els resultats obtinguts (taula 11) és molt petita, de manera que el model òptic no afecta significativament a la resposta pel Sipernat 2200. Es seguirà fent servir el model de Mie per a partícules esfèriques.

4.1.2 DESENVOLUPAMENT MÈTODE DE DISPERSIÓ DE POLS SECA: AERO S

4.1.2.1 Pressió

L'estat de la dispersió adequat en una mostra seca s'elegeix mitjançant un escombrat de pressions i comparant els valors amb els del mètode en líquid ja optimitzat. En l'avaluació de la pressió, es tendeix a observar una disminució de la mida de partícula amb l'increment de la pressió degut a la

dispersió d'aglomerats. Però, cal tenir en compte que la disminució de la mida de partícula també pot ser deguda a l'erosió de les partícules (sobretot en materials fràgils) i que ambdós processos poden succeir simultàniament. Per aquest motiu, es important comparar els valors amb el mètode en líquid per a determinar quina és la pressió de treball més adequada per a una bona dispersió de la mostra. Inicialment, es va fer un escombrat de pressió de 0,5 bar a 4 bar per veure el comportament de la mostra. Els paràmetres de mesura es van mantenir constants només variant la pressió (taula 12).

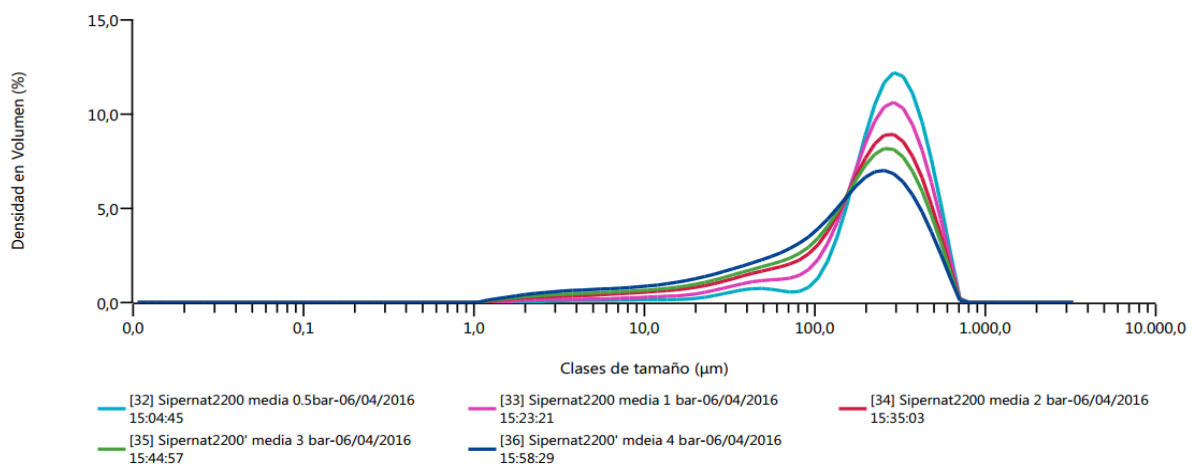
Taula 12. Paràmetres de mesura per a l'avaluació de pressions de 0,5 a 4 bar.

Mostra	Sipernat 2200
Lot	194031519
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	30%
Rang	1-10%
Obscuració	1 mm
Pas embut	10 s

Taula 13. Resultats de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de pressions del Sipernat 2200.

Pressió (bar)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
0.5	122	274	482
1	59.4	246	464
2	30.0	211	442
3	22.2	191	430
4	14.1	157	405
Control 2500 rpm	191	308	489

Tal com s'observa a la taula 13 i la figura 14, la mida de partícula en general disminueix quan s'incrementa la pressió. S'observa que la quantitat de partícules petites augmenta considerablement amb l'augment de pressió formant un tipus de cua en front del màxim de la gràfica. No hi ha cap zona en que es mostri una estabilitat de resposta, sinó que la disminució de la mida de partícula és constant. La sílica és un material fràgil, de manera que es pot assignar aquestes cues a l'erosió de les partícules principals de la mostra. Si comparem aquests valors i el perfil de distribució de la mida de partícula de la mostra amb els que es van obtenir en la dispersió en líquid, la corba més semblant és la de 0,5 bar. De totes maneres, els valors de 0,5 bar són menors als de la ditribució en líquid a 2500 rpm el que pot indicar que existeix en aquests valors una erosió de les partícules de sílica degut a la seva fragilitat.



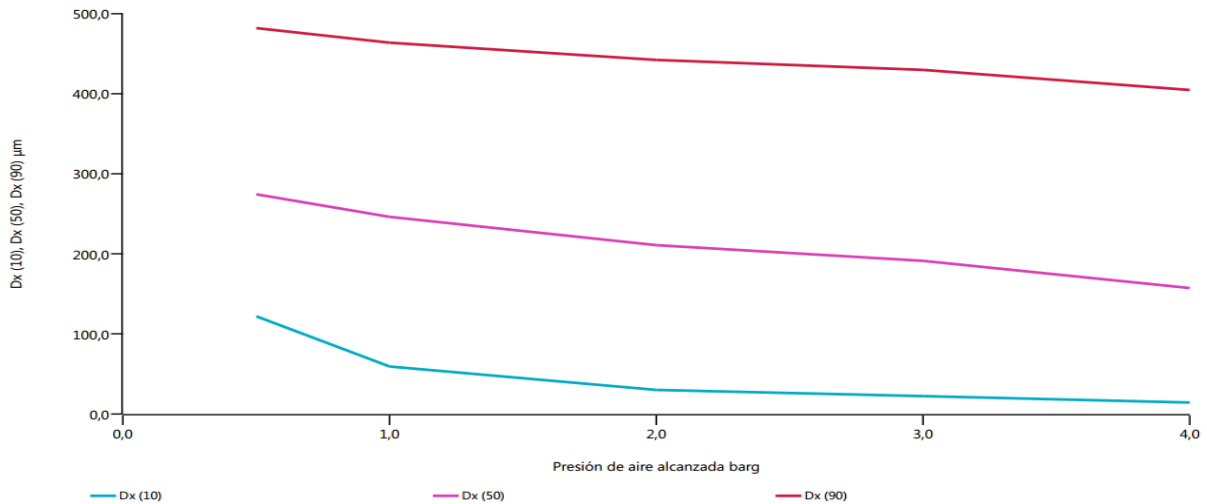


Figura 14. Distribucions de mida de partícula en l'avaluació de la pressió pel Sipernat 2200 i gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 segons la pressió.

Per tal de trobar la distribució de mida de partícula més semblant a la de la dispersió en líquid, es fa una avaluació de la pressió en valors inferiors a 0,5 bar i s'avalua si existeix erosió. S'ha realitzat una avaluació de la pressió de 0,1 bar, 0,3 bar i 0,5 bar per tal d'observar el comportament de la mostra. S'han utilitzat els mateixos paràmetres de la taula 12.

Taula 14. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de la pressió del Sipernat 2200 a pressions baixes.

Pressió (bar)	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Obscuració làser (%)	Residual Ponderat (%)
0.1	244	384	552	2.27	1.28
0.3	183	328	513	2.19	1.06
0.5	109	267	478	2.38	1.34
Control 2500 rpm	191	308	489	13.94	1.67

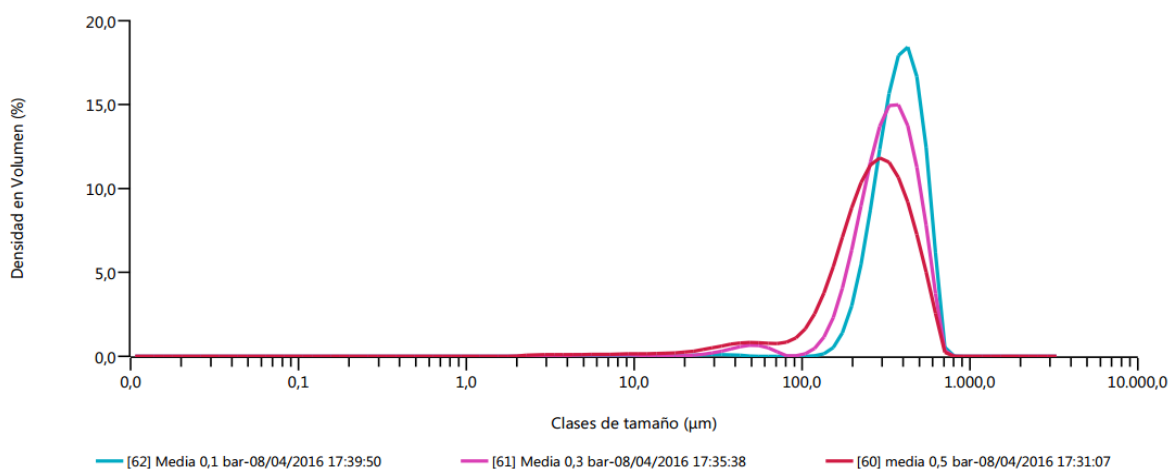


Figura 15. Distribucions de mida de partícula per a l'avaluació de pressió de 0,1 a 0,5 bar pel Sipernat 2200.

Ala taula 14 i la figura 15, s'observa que per a 0,3 bar s'obtenen els valors més semblants a la dispersió en líquid, essent 0,1 bar massa poca pressió per a una bona dispersió de les partícules grans i 0,5 bar massa pressió perquè provoca erosió de la mostra. S'avaluarà amb més detall les zones de pressió properes a 0,3 bar per trobar la que encaixi millor amb la distribució en líquid de 2500 rpm (Figura 9), la qual segueix tenint valors superiors a la distribució en pols seca.

Es fa una avaluació de la pressió de 0,1 bar a 0,3 bar per veure quin punt és el que don les dispersions més adequades i amb menor erosió i si encaixa amb els valors de dispersió en líquid a 2500 rpm. També es va augmentar l'obscuració (per una millor representativitat del col·lectiu) graduant el pas de mostra a 2mm i treballant amb una velocitat d'alimentació de 20% (la resta de paràmetres romanen igual que les proves anteriors de pressió). D'aquesta manera s'obté obscuracions més altes (3-4%) que queden dins del rang de treball recomanat pel fabricant entre 1-10% d'obscuració per dispersió en pols seca.

Taula 15. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de la pressió del Sipernat 2200.

Pressió (bar)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)	Residual Ponderat (%)
0.1	215	351	524	3.76	1.30
0.2	189	328	513	3.55	1.32
0.3	143	284	488	3.49	1.90
Control 2500 rpm	191	308	489	13.94	1.67

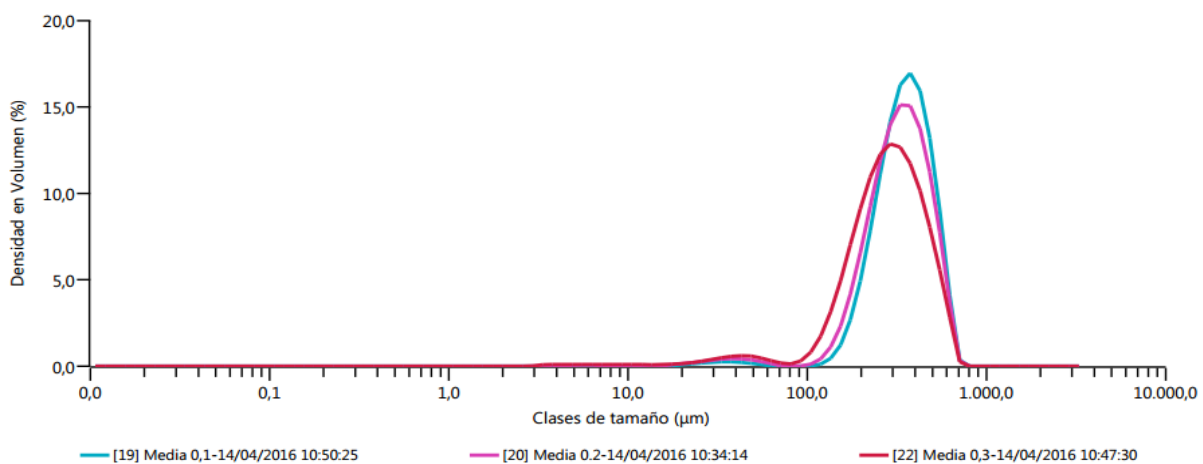


Figura 16. Distribucions de mida de partícula per a l'avaluació de pressió de 0,1 a 0,3 bar pel Sipernat 2200.

Dels resultats obtinguts (taula 15 i figura 16), els que coincideixen millor amb el perfil de distribució de mida de partícula i els valor obtinguts de diàmetres derivats de volum, i tenint un bon residual ponderat; són els valors obtinguts amb la velocitat d'agitació de 2500rpm en el mètode de dispersió en líquid i 0,2 bar de pressió per la dispersió en pols seca.

Taula 16. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 amb els RSD (%) calculats per la comparació de les mesures de 0,2 bar en el mètode de dispersió de pols seca i de 2500 rpm en el mètode de dispersió en líquid.

Tècnica	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
2500 rpm	191	308	489
0,2 bar	189	328	513
RSD (%)	0.83	4.41	3.29

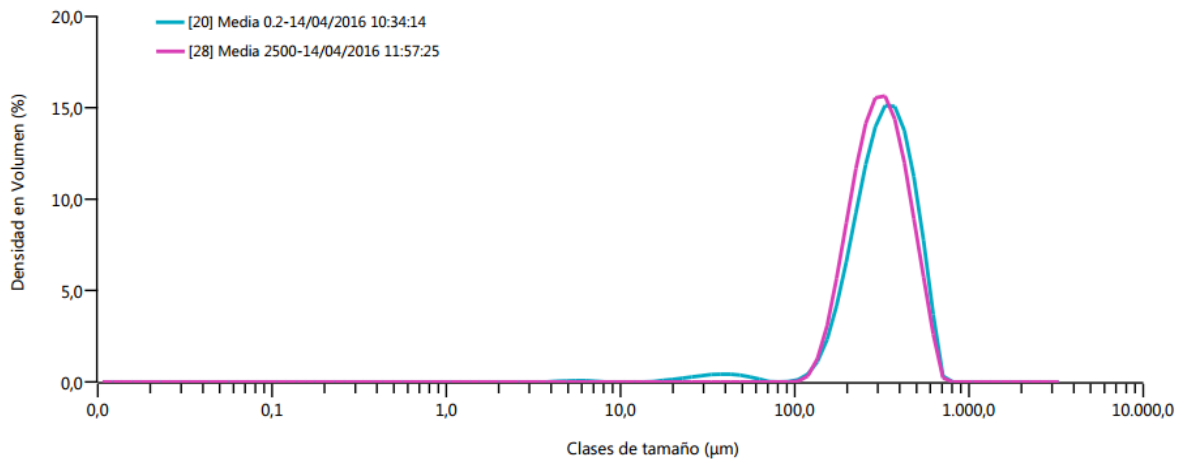


Figura 17. Comparació de les distribucions de partícula de 0,2 bar en el mètode de dispersió de pols seca i de 2500 rpm en el mètode de dispersió en líquid.

Si s'observen la taula 16 i figura 17 on es comparen els valors de 2500 rpm amb les distribucions de mida de partícula obtingudes per 0,2 bar es veu que tenim els RSD (%) dels valors extrems (Dv10 i Dv90) dins els límits indicats per la ISO13320 que regula els anàlisis de mida de partícula via difracció làser. El valor de Dv50 surt dels límits. Aquestes diferències en les distribucions de mida de partícula, poden ser causa de que l'erosió de la mostra comença abans de que es completi la dispersió de les partícules més pesades a la pressió de 0,2 bar.

4.1.2.2 Grau d'alimentació

El grau d'alimentació controla la quantitat de mostra que entra a la cel·la de mesura fent vibrar la safata que conté la mostra. La quantitat de mostra que passa a través de la cel·la es mesura mitjançant l'obscuració. El grau d'alimentació s'ha d'ajustar de manera que l'obscuració sigui en el rang desitjat durant la duració de la mesura.

L'obscuració desitjada depèn de la mida i la naturalesa de la mostra. Les partícules cohesives i fines necessiten ser mesurades a nivells baixos d'obscuració per millorar l'eficiència de la dispersió, mentre que, les materials grossos poden ser mesurats a obscuracions més elevades.

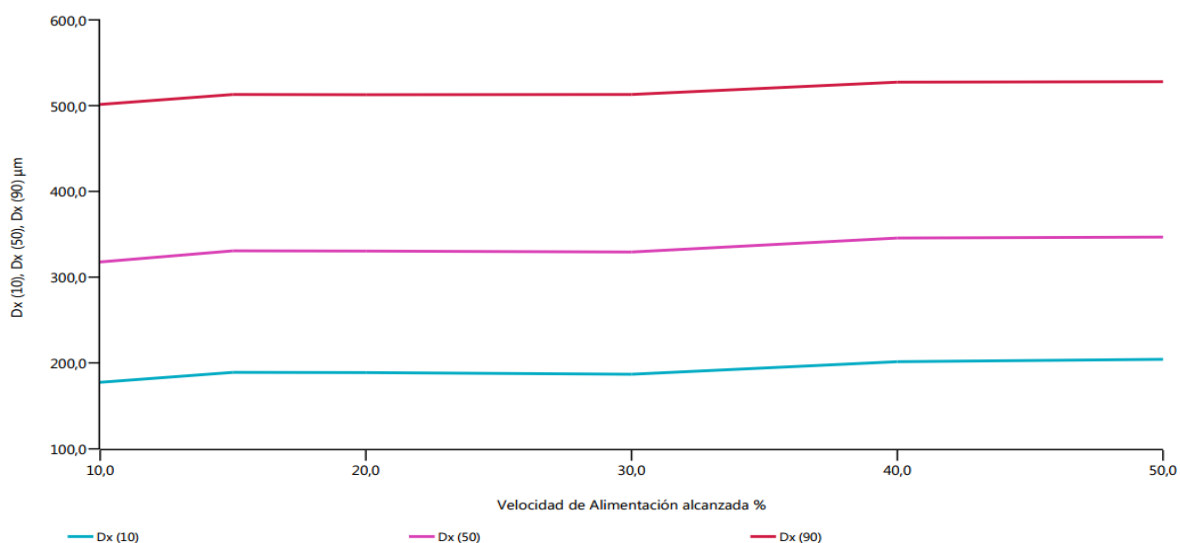
Es va avaluar l'efecte del grau d'alimentació (indirectament l'obscuració) a la distribució de mida de partícula per el Sipernat 2200 amb les condicions de mesura especificades a la taula 17.

Taula 17. Paràmetres de mesura per l'avaluació del grau d'alimentació.

Mostra	Sipernat 2200
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Duració mesura	10 s
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,2 bar

Taula 18. Valors de Dv10, Dv50, Dv90 i obscuracions per l'avaluació del grau d'alimentació.

Grau Alimentació	Obscuració làser (%)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
10%	0,39	177	318	501
15%	1,58	189	331	513
20%	2,09	189	330	513
30%	4,09	187	329	513
40%	4,96	202	346	527
50%	5,70	204	347	528
RSD (%)	-	5,21	3,32	1,96

**Figura 18.** Gràfica de tendència de les Dv10, Dv 50 i Dv90 pels diferents valors de velocitat d'alimentació.

Als resultats obtinguts (taula 18 i figura 18), s'observa una franja estable de resposta de 15% a 30% d'alimentació de la mostra que correspon, respectivament, a valors de 1,5% a 4% d'obscuració del làser. Per sota del 15% de grau d'alimentació s'observen valors menors, que poden ser causa de que al passar tan poca mostra per la cel·la (obscuracions per sota 1%) les distribucions de mida de partícula no són fiables i donen resultats no representatius del conjunt. Per sobre del 30% (obscuracions majors al 4%) d'alimentació existeix una tendència creixent dels valors de diàmetres derivats de volum, que pot ser provocada per un augment de la quantitat de mostra mesurada, la

qual pot excessiva, dificultant la dispersió de les partícules en el sistema. Com a conseqüència es seguirà treballant amb grau d'alimentació del 20% que queda centrat a la franja estable de resposta.

Cal recalcar que l'estudi del grau d'alimentació s'ha fet amb un ajust de pas de mostra del embut de 2 mm, i que les respostes variaran si es canvia el pas de l'embut. L'important és recordar que de 1,5% a 4% d'obscuració del làser la resposta de distribució de mida de partícula és estable, independentment del compromís de grau d'alimentació i pas de l'embut emprat per assolir aquests nivells d'obscuració.

4.1.2.3 Duració de la mesura

En el mètode de dispersió de pols seca, la duració de la mesura de la mostra pot afectar la variabilitat dels resultats com si fos un altre pas de mostreig. A mesura que vibra el camí per on baixa la mostra, aquesta pot segregar-se. D'aquesta forma, les partícules més grans (més facilitat de desplaçament) poden arribar abans a la cel·la de mesura que les partícules més fines (més cohesives). Es va avaluar l'efecte de la duració del temps de mesura a la resposta de distribució de mida de partícula amb els paràmetres d'anàlisi indicats a la taula 19.

Taula 19. Paràmetres de mesura per l'avaluació del temps de mesura.

Mostra	Sipernat 2200
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	20%
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,2 bar

Taula 20. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació del temps de mesura.

Temps mesura (s)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)
5	188	329	514	3.13
7	193	334	515	3.27
10	191	333	516	3.39
13	190	334	519	2.69
15	191	332	515	3.43
RSD (%)	0.930	0.579	0.371	-

Com es pot observar a la taula 20, el temps de mesura no afecta molt als resultats obtinguts de distribució de mida de partícula en el mètode de dispersió de pols seca ja que hi ha poca variabilitat entre les duracions provades (dins els límits especificats per la norma). Es seguirà fent servir la mateixa duració de mesura de 10 segons per a les mesures de dispersió en pols seca del Sipernat 2200.

L'índex de refracció, l'índex d'absorció i el model òptic no s'han avaluat en el mètode de dispersió de pols seca ja que depenen del tipus de material el qual és el mateix per ambdues tècniques. Al ser el mateix material, s'apliquen el mateix model òptic i índex de refracció i d'absorció escollits per la tècnica de dispersió en líquid.

4.1.3 TAMISAT

Del tamisat del Sipernat 2200 es van obtenir uns valor orientatiu de distribució de mida de la mostra en pes. A la taula 21 es pot observar que la majoria de la mostra es troba en una mida de partícula d'entre 300-400 μm , el 10% del pes total acumulat es troba en l'interval de 200-300 μm i el 90% de pes acumulat es troba entre 400-500 μm .

Taula. 21 Valors obtinguts de pes, % pes i % pes acumulat obtinguts pel tamisat de 100,39g de Sipernat 2200.

Rang mida (μm)	Pes (g)	% Pes	% Pes acumulat
< 50	0.08	0.08	0.08
50-100	0.31	0.31	0.39
100-200	6.15	6.15	6.54
200-300	31.31	31.31	37.85
300-400	45.1	45.1	82.94
400-500	15.13	15.13	98.07
500-600	1.47	1.47	99.54
600-800	0.41	0.41	99.95
> 800	0.05	0.05	100

Els valors del tamisat de pes acumulat (%) es van comparar amb els valors de volum acumulat (%) d'una mostra de Sipernat 2200 amb el mètode de dispersió en líquid i amb el mètode de dispersió de pols seca.

Taula 22. Volum acumulat (%) per una mostra de Sipernat 2200 en el mètode de dispersió en líquid i en el mètode de dispersió de pols seca desenvolupats, i pes acumulat (%) del tamisat del Sipernat 2200.

Mida (μm)	Volum Acumulat (%)		Pes Acumulat (%)
	2500 rpm	0.2 bar	Tamisat
< 50	0	2.46	0.08
50-100	0	3.29	0.39
100-200	15.67	14.91	6.54
200-300	50.35	43.92	37.85
300-400	75.56	69.33	82.94
400-500	93.06	90.46	98.07
500-600	99.98	100.01	99.54
600-800	99.99	100.03	99.95
>800	99.99	100.03	100

Si s'observa la taula 22, els tamisos per sota de 300 µm donen valors inferiors als donats pels mètodes amb l'equip de difracció làser, aquest fet es provocat per l'obstrucció dels forats de la malla del tamís impeding el pas de les partícules cap a plats inferiors. Malgrat tot, es pot observar que la distribució de les partícules és semblant, coincidint en que de 300-400 µm és on es troba la majoria del Sipernat 2200.

4.1.4 COMPARACIÓ MÈTODES HYDRO EV I AERO S

Es vol contrastar els valors del mètode de dispersió en líquid amb els del mètode de dispersió de pols seca. Per comparar-los es fan 12 anàlisis de mostres de Sipernat 2200 amb els dos mètodes i es realitza un test t de comparació de mitjanes. Per les mesures es fan servir els paràmetres indicats a la taula 23 pel mètode en líquid i els de la taula 24 pel mètode de pols seca. A la taula 25 es recullen els resultats que es van obtenir.

Taula 23. Paràmetres per a la determinació de distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 per dispersió en líquid.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	2500 rpm

Taula 24. Paràmetres per a la determinació de distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 per dispersió de pols seca.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	20%
Duració mesura	10 s
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,2 bar

Taula 25. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per les 12 mesures de Sipernat 2200 amb cada mètode. S'inclou els estadístics de mitjana, desviació estàndard i RSD (%) per a cada paràmetre.

Repeticions	Hydro EV			Aero S		
	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
1	193	310	479	189	328	513
2	191	308	480	188	329	512
3	193	309	478	187	328	512
4	190	307	479	188	329	513
5	189	307	484	192	332	513
6	192	309	481	186	329	513
7	194	306	466	192	334	516
8	190	306	476	189	330	513
9	192	306	474	192	334	519
10	192	306	471	190	334	519
11	192	305	472	188	330	514
12	192	306	477	190	333	517

Mitjana	192	307	476	189	331	515
Desviació estàndard	1.37	1.50	4.75	1.92	2.30	2.47
RSD (%)	0.72	0.49	1.00	1.01	0.70	0.48

Abans d'avançar amb l'estudi estadístic hem d'eliminar els valors que difereixen significativament de la resta ("outliers") mitjançant un test de Grubbs. El test Grubbs es realitza amb un nivell de confiança de $\alpha = 0,05$ sobre els valors extrems, màxim i mínim, per saber si són valors discrepants. El valor de G calculat es compara amb el valor de G tabulat per saber si és un valor discrepant (si $G_{tab} < G_{cal}$ és un "outlier"). Per 12 mesures la G tabulada corresponent a $\alpha = 0,05$ té un valor de 2,23.

Taula 26. Avaluació dels valors extrems de cada sèrie de resultats (Dv10, Dv50 i Dv90) per a comprovar si són valors discrepants.

		Dv (10)		Dv(50)		Dv90	
		Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Hydro EV	<i>Dv</i>	194	189	310	305	484	466
	<i>G calculada</i>	1.70	1.94	1.95	1.39	1.60	2.19
	<i>Outlier (> 2.23)</i>	No	No	No	No	No	No
Aero S	<i>Dv</i>	192	186	334	328	519	512
	<i>G calculada</i>	1.43	1.69	1.37	1.23	1.82	1.01
	<i>Outlier (> 2.23)</i>	No	No	No	No	No	No

Cap dels valors avaluats és un "outlier", ja que donen $G < G_{crítica} (2,23)$ (taula 26), per tant, es pot procedir al test F de comparació de variàncies per a provar si és significativa la diferència entre les dues variàncies mostrals. Els graus de llibertat són n_1-1 i n_2-2 , és a dir, 11 i 10 en el nostre cas ($n_1=n_2=12$). Es va calcular l'estadístic F (taula 27) i es va comparar amb el valor de F tabulat amb un nivell de confiança de $\alpha = 0.05$ (F tabulada = 3,62).

Taula 27. Càlcul de la F pels valors de Dv10, Dv50 i Dv90 i comparació amb la F tabulada (3,62).

	Dv 10	Dv 50	Dv 90
F calculada	1.95	2.37	3.71
Comparables (Fcal < Ftab)	Si	Si	No

Les variàncies de les Dv10 i Dv50 per ambdós mètodes són comparables, per tant se'ls hi realitza un test t de comparació de mitjanes de variàncies comparables per a veure si hi ha diferència significativa entre els resultats obtinguts per ambdós mètodes. En el cas de la Dv90, al ser variàncies no comparables se'ls aplica el test t de comparació de mitjanes per variàncies no comparables.

La t tabulada pel test t amb variàncies comparables a un nivell de confiança de $\alpha = 0,05$ amb n_1+n_2-2 graus de llibertat (g.l 22) té un valor de 2,07. Pel test de t de variàncies no comparables es van calcular els graus de llibertat $v=17$ que corresponen a un valor de t tabulat de 2,11.

Taula 28. Càlcul de la *s* i la *t* pels valors de Dv10 i Dv50 per a variàncies comparables i comparació amb la *t* tabulada (2,07).

	Dv 10	Dv 50
s	1.67	1.94
t calculada	3.55	29.94
Comparables (t cal < t tab)	No	No

Taula 29. Càlcul de la *t* pels valors de Dv90 per a variàncies no comparables i comparació amb la *t* tabulada (2,11).

	Dv 90
v	17
t calculada	24.64
Comparables (t cal < t tab)	No

Les mitjanes avaluades (Dv10, Dv50 i Dv90) dels dos mètodes estudiats no són comparables (taula 28 i taula 29). Aquest fet comporta que els dos mètodes donen resultats que difereixen significativament estadísticament entre ells pel Sipernat 2200.

4.1.5 DISCUSSIÓ SIPERNAT 2200

S'ha desenvolupat un mètode de dispersió en líquid i optimitzat els seus paràmetres per l'anàlisi del Sipernat 2200 amb el mòdul Hydro EV. També s'ha desenvolupat i optimitzat un mètode de dispersió de pols seca per la mesura del Sipernat 2200 amb el mòdul Aero S. Ambdós mètodes tenen els seus valors de volum acumulat(%) similars al pes acumulat (%) del tamisat (taula 22).

Malgrat tot, el sipernat 2200 és una sílica molt fràgil que s'erosiona i es trenca en partícules més petites per l'acció de la pressió del venturi donant distribucions de partícula amples i amb cues frontals (als valors menors de mida). A més, aquest efecte en el sipernat 2200 es solapa amb el fet que la pressió on comencen a trencar-se les partícules és inferior a la necessària per assolir la dispersió completa de la mostra, fet que contribueix a la distorsió dels resultats dels valors superiors de la distribució de mida de partícula. Aquest efecte d'erosió s'observa clarament a la figura 16 on es compara el perfil de distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 del mètode de pols seca amb el mètode en líquid. En la taula 22 també s'observa l'efecte de l'erosió de la mostra obtenint valors elevats de volum acumulat per sota de 100 µm en la dispersió de pols seca a 0.2 bar, mentre que en el líquid i el tamisat el volum i pes acumulat per sota de les 100 µm és insignificant.

Es va dur a terme una avaluació estadística de la comparabilitat dels resultats obtinguts via el mètode en líquid i el mètode de pols seca, i es va determinar que els mètodes donaven resultats no comparables, per tant, l'efecte de l'erosió i de la diferència de la dispersió són significatius pel Sipernat 2200.

Pels motius comentats, es considera que per la determinació de la mida de partícula del Sipernat 2200 el mètode òptim és el de dispersió en líquid en el mòdul Hydro EV, ja que s'evita l'error provocat per l'erosió i la dispersió incompleta de la mostra. Els paràmetres de mesura optimitzats pel mètode de determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 amb dispersió en líquid en el mòdul Hydro EV es troben recollits a la taula 30.

Taula 30. Condicions de mesura per la determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 2200 per dispersió en líquid.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Model òptic	Esfèric
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	2500 rpm

4.1.6 REPETIBILITAT I REPRODUCIBILITAT

S'ha realitzat un estudi estadístic per avaluar la repetibilitat i la reproducibilitat del mètode de dispersió en líquid per a la determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 2200. La repetibilitat (s_r) i Reproducibilitat (s_i) del mètode s'ha avaluat mitjançant l'anàlisi de la variància ANOVA. L'estudi estadístic s'ha realitzat analitzant mostra del mateix lot i fent tres mesures diàries durant sis dies. Per a fer totes les mesures s'han emprat les condicions de mesura indicades a la taula 30. Els resultats que es van obtenir són representats a la taula 31.

Taula 31. Mesura de Dv10, Dv50 i Dv90 de les repeticions diàries, junt amb la mitjana, desviació estàndard i RSD(%) del conjunt de resultats del Sipernat 2200.

Dia	Mostra	Dv 10 μm	Dv 50 μm	Dv 90 μm
21/04/2016	1	193	310	479
	2	191	308	480
	3	193	309	478
25/04/2016	1	190	307	479
	2	189	307	484
	3	192	309	481
26/04/2016	1	194	306	466
	2	190	306	476
	3	192	306	474
27/04/2016	1	192	306	471
	2	192	305	472
	3	188	302	473
02/05/2016	1	192	306	473
	2	186	302	478
	3	191	308	483
03/05/2016	1	195	307	471
	2	190	305	482
	3	186	303	484
Mitjana		191	306	477
Desviació estàndard		2.40	2.20	5.02
RSD %		1.26	0.72	1.05

Abans de realitzar l'anàlisi de la variància ANOVA es realitza el test de Grubbs als valors extrems de la sèrie de resultats. Per 18 mesures la G tabulada corresponent a $\alpha = 0,05$ té un valor de 2,62.

Taula 32. Avaluació dels valors extrems de cada sèrie de resultats (Dv10, Dv50 i Dv90) per a comprovar si són valors discrepants.

	Dv 10		Dv 50		Dv 90	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Dv (μm)	195	186	310	302	484	466
G calculada	1.71	2.04	1.72	1.92	1.42	2.17
Outlier (>2,62)	No	No	No	No	No	No

Cap dels valors avaluats és un "outlier" (taula 32), per tant, es pot procedir al estudi de la repetibilitat i reproducibilitat mitjançant l'anàlisi de la variància ANOVA.

Taula 33. Valors de variància calculats segons l'anàlisi estadístic ANOVA, i comparació de la F experimental amb la F crítica.

	Dv 10	Dv 50	Dv 90
Variància repetibilitat (s_r^2)	7.28	3.33	18.39
Variància entre grups (s_{serie}^2)	3.29	9.42	46.62
Variància Reproducibilitat (s_i^2)	10.57	12.76	65.01
F crítica	3.11	3.11	3.11
F	0.45	2.83	2.54
F < F crit	Si	Si	Si

Als resultats obtinguts mostrats a la taula 33, es pot observar que els valors de diàmetres derivats de volum de les mostres són comparables ($F < F_{\text{crit}}$) independentment del dia en que es va realitzar l'anàlisi. Aquesta conclusió coincideix amb l'avaluació feta segons la norma ISO ja que els RSD (%) de la sèrie de valors es troben per sota dels RSD (%) límit. Per tant, es pot afirmar que el mètode té una bona repetibilitat i reproducibilitat ja que no existeixen diferències significatives entre els resultats de la mateixa mostra en diferents repeticions i dies .

4.2 SIPERNAT 22

El Sipernat 22 és una sílica (SiO_2) amb propietats molt semblants al Sipernat 2200 però amb una distribució de mida de partícula més petita (figura 19). Es va desenvolupar un mètode de pols seca i un altre en líquid per la determinació de la seva distribució de mida de partícula, i es va realitzar una comparació d'ambdós mètodes per tal de determinar el més adequat pel material d'estudi.

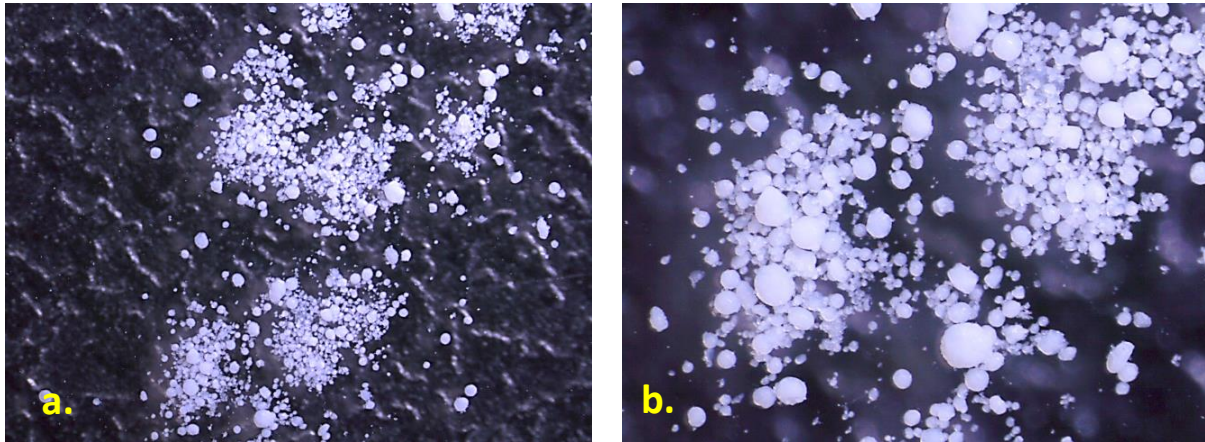


Figura 19. Imatges capturades al microscopi òptic de partícules de Sipernat 22 amb un augment de la lent de x2,0 (a) i de x5,0 (b).

4.2.1 DESENVOLUPAMENT MÈTODE DE DISPERSIÓ EN LÍQUID: HYDRO EV

El dispersant escollit ha estat l'aigua destil·lada. El sipernat 22, es dispersa molt bé en l'aigua degut a la seva petita mida de partícula. A diferència del Sipernat2200, el sipernat 22 no presenta problemes de sedimentació. Un cop escollit el dispersant adequat, s'ha de buscar les condicions adequades per assolir l'estat de dispersió estable de la mostra amb l'instrument.

4.2.1.1 Velocitat d'agitació

Es va fer una prova de velocitats d'agitació per veure quan s'estabilitza la dispersió de la mostra. La primera prova es va fer de 500 a 3000 rpm amb la resta de paràmetres de mesura constants (taula 34).

Taula 34. Paràmetres de mesura per l'avaluació de velocitats d'agitació de 500 rpm a 3000 rpm.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s

Taula 35. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació de la velocitat d'agitació del Sipernat 22 de 500 rpm a 3000 rpm.

Velocitat Agitació (rpm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)	Residual ponderat (%)
500	14.7	91.2	192	10.14	0.34
750	15.6	97.1	195	11.21	0.35
1000	15.9	98.9	197	11.35	0.35
1250	15.8	98.5	197	11.30	0.38
1500	15.9	99.2	198	11.30	0.43
1750	15.9	99.5	198	11.31	0.48
2000	15.9	99.7	196	11.33	0.57
2250	15.9	99.5	195	11.38	0.69
2500	15.9	100	197	11.59	0.82
2750	15.9	101	200	12.74	1.05
3000	17.0	108	261	20.97	1.88
3250	24.5	155	1560	56.07	5.29
3500	65.0	964	1530	89.56	24.66

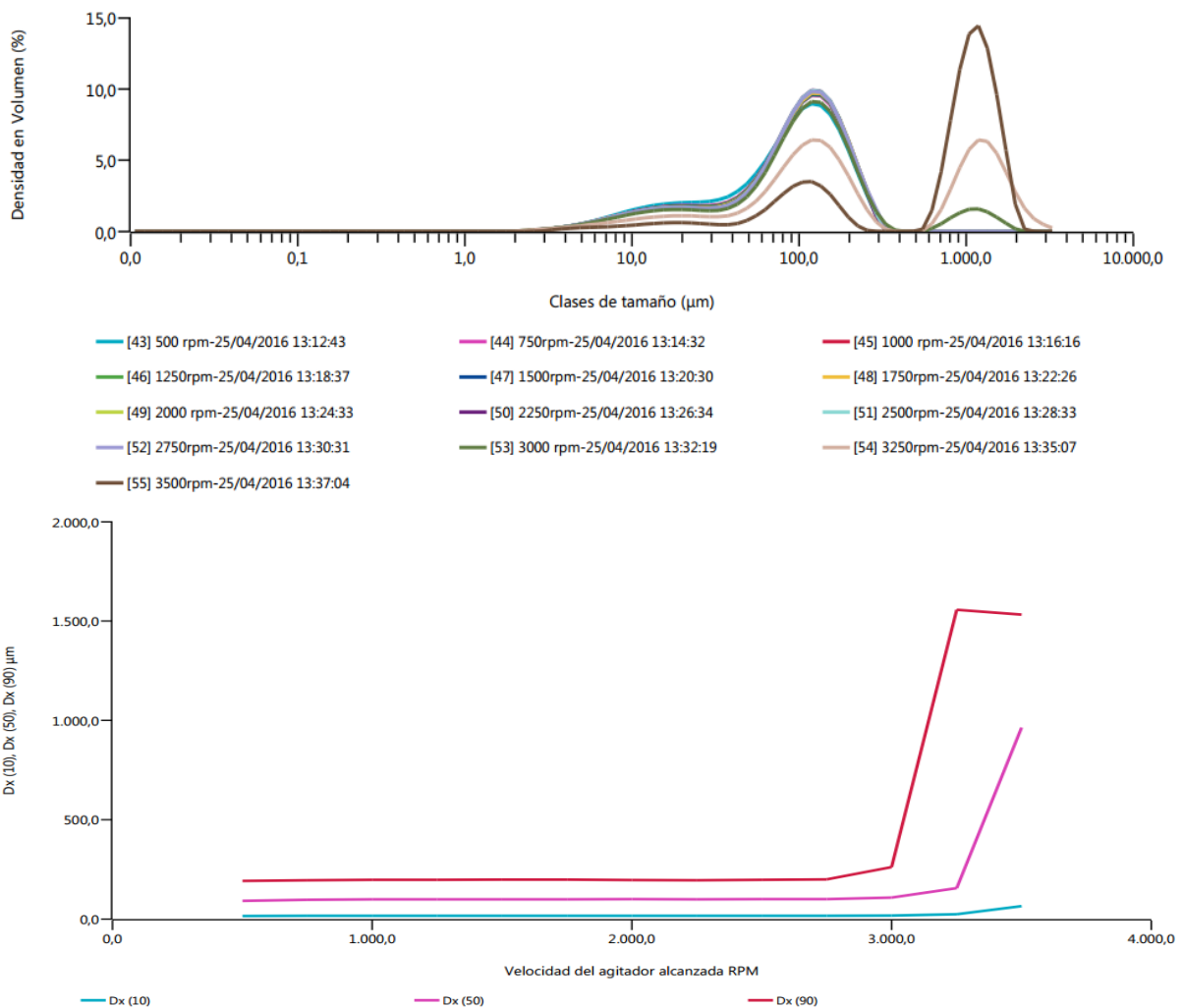


Figura 20. Resultats de distribució de mida de partícula de 500 rpm a 3000 rpm, i gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 pels diferents valors de velocitat d'agitació.

Si s'observen els resultats de la taula 35 i la figura 20, existeix una gran franja d'estabilitat de resposta de 1000 rpm fins a 2750 rpm. A les primeres mesures, per sota de 1000 rpm, s'observa que s'obtenen valors lleugerament més baixos que els de la franja estable que pot indicar, que la dispersió encara no es completa amb l'energia aportada en aquestes velocitats d'agitació.

Per sobre de 3000 rpm, s'observa que la corba de distribució de mida de partícula canvia de forma dràsticament generant-se un nou pic centrat als 1000 µm, que augmenta d'alçada a mesura que augmentem la velocitat d'agitació. Aquest pic pot ser generat per la presència de bombolles al dispersant a causa de la forta agitació.

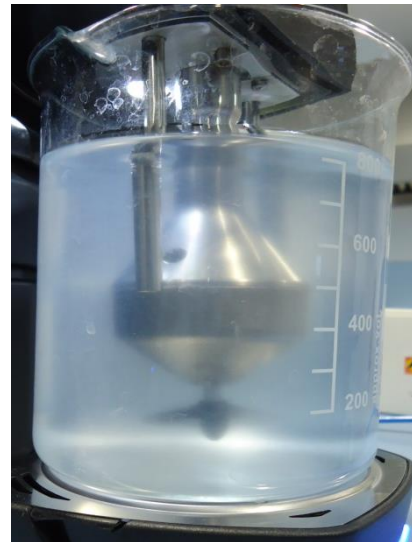


Figura 21. Vas de precipitats amb la mostra dispersa a 1500 rpm.

S'elegeix el valor de 1500 rpm com a velocitat d'agitació per treballar l'optimització de la mesura degut a que és un valor centrat a la zona estable de resposta de diàmetres derivats de volum, amb un bon residual ponderat (<1). A 1500 rpm, s'observa a ull una completa dispersió de la mostra a la totalitat del vas de mesura (figura 21).

4.2.1.2 Obscuració del làser

Per tal de trobar els paràmetres més adients per la mesura del Sipernat 22 amb la tècnica de dispersió en líquid a 1500 rpm, s'ha avaluat l'efecte del grau d'obscuració del làser (relacionat directament amb la concentració de la mostra). Per les mesures s'han emprat els paràmetres descrits a la taula 34.

Taula 36. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació de les obscuracions del làser pel Sipernat 22.

Obscuració làser (%)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Residual ponderat (%)
2.12	16.1	99.1	197	0.37
4.83	16.1	99.2	199	0.36
8.42	15.8	98.3	197	0.33
10.61	15.8	98.8	198	0.34
12.56	15.6	98.5	199	0.30
15.06	15.5	98.1	197	0.35
19.87	15.1	97.5	196	0.33
RSD (%)	2.21	0.61	0.52	-

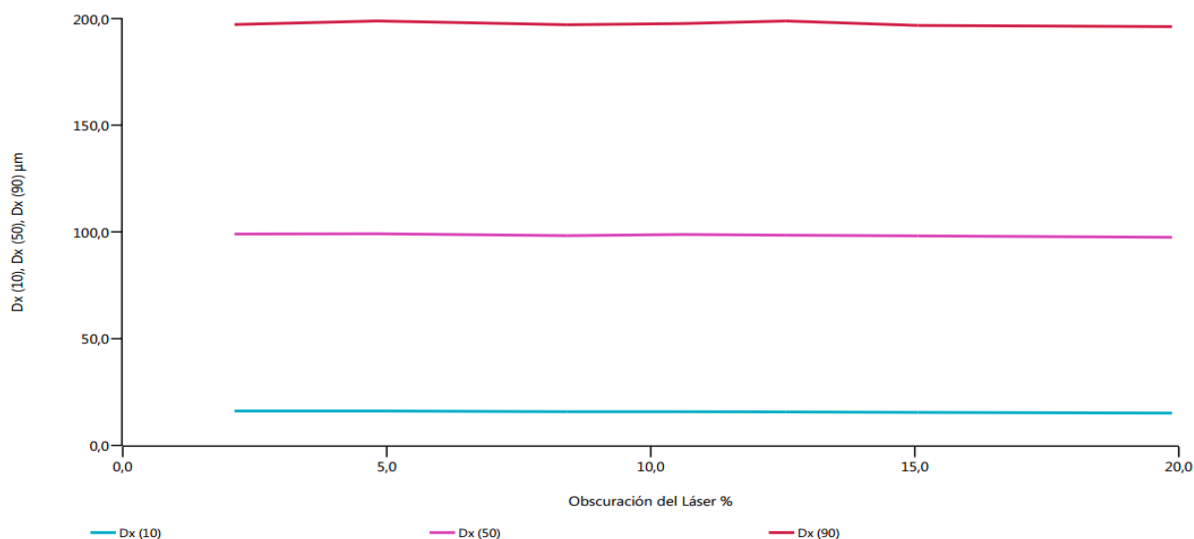


Figura 22. Gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 pels diferents valors d'obscuració del làser.

Si analitzem els resultats obtinguts, representats a la taula 36 i la figura 22, s'observa molt poca variabilitat dels resultats en l'ampli rang d'obscuracions avaluat. De totes maneres, la resposta roman molt estable en el rang d'obscuracions d'estudi i la variabilitat es troba dins els límits de establerts per la ISO13320. Es recomana treballar en valors d'obscuració centrats a l'interval d'estabilitat trobat, de 8-15% d'obscuració del làser.

4.2.1.3 Duració de la mesura

S'avalua la duració del temps de mesura de la mostra, ja que aquest temps pot afectar a la variabilitat dels resultats si no és suficient (submostratge no representatiu del col·lectiu del vas). Les mesures s'han realitzat sota les condicions indicades a la taula 37.

Taula 37. Paràmetres de mesura per l'avaluació de la duració del temps d'anàlisi pel Sipernat 22.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
Ri	1.45
Al	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Velocitat d'agitació	1500 rpm

Com es pot observar a la taula 38, la variació entre els diàmetres derivats de volum obtinguts és mínima de manera que el temps de mesura no és un paràmetre que afecti als resultats pel Sipernat 22. També indica que la dispersió és molt estable ja que no varien significativament els resultats degut a submostreigs menors (temps molt curts). Es seguirà treballant amb duracions de mesura de 10 segons.

Taula 38. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per l'avaluació de la duració de mesura del Sipernat 22.

Temps de mesura (s)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Residual ponderat (%)
5	15.6	98.3	198	0.33
7	15.6	98.3	197	0.31
10	15.6	98.6	199	0.3
13	15.6	98.5	198	0.3
15	15.6	98.5	199	0.3
17	15.6	98.1	197	0.32
20	15.6	98.6	198	0.31
RSD (%)	0.176	0.201	0.385	-

4.2.1.4 Índex de Refracció i d'Absorció

S'ha avaluat l'índex de refracció (RI) i l'índex d'absorció (AI) de la mostra, provant 9 tipus de síliques amb diferents RI i/o diferent AI de la base de dades de l'equip. En tot l'estudi del Sipernat 22 fins ara, el tipus de Sílica que s'ha emprat és la de RI = 1,45 i AI = 0,01. Com que no es coneix exactament a quin tipus de sílica pertany el Sipernat 22, es prova quins resultats s'obtenen utilitzant els paràmetres de mesura indicats a la taula 39.

Taula 39. Paràmetres de mesura per a les diferents proves variant les dades del tipus de sílica.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	1500 rpm

Taula 40. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per les diferents proves variant les dades del tipus de sílica.

RI	AI	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
1.45	0.01	16.6	99.4	197
1.45	0.1	16.9	101	197
1.544	0	18.4	102	197
1.544	0.0001	19.2	103	197
1.544	0.001	17.7	102	198
1.544	0.01	17.3	102	201
1.544	0.1	16.9	102	199
1.544	1	16.6	101	197
1.56	0.1	16.9	101	197
RSD (%)	-	6.01	0.99	0.65

Observant els resultats obtinguts (taula 40) pels diferents tipus de sílica, veiem que la variabilitat entre els resultats és molt baixa (dins dels límits especificats per la norma ISO13320) per la Dv50 i Dv90. La Dv10 té una variabilitat bastant gran, que surt fora dels límits especificats per la norma. Es pot observar una lleugera tendència, que és més notable en els valors de Dv10, que a menors índex d'absorció (AI) corresponen a mides de partícula majors.

Es seguirà utilitzant els valors de RI = 1,45 i AI = 0,01 per a les mesures ja que la variabilitat de la Dv50 i la Dv90 es mínima i desconeixem quin tipus de sílica és el que don els valors més reals de Dv10.

4.2.1.5 Estabilitat de la dispersió en agitació

Per tal d'observar l'estabilitat de la dispersió del Sipernat 22 en agitació en aigua destil·lada a una velocitat de 1500 rpm, es fan mesures a diferents temps després de l'addició de la mostra al vas de mesura (temps 0). Els paràmetres de mesura utilitzats són els mateixos que els indicats a la taula 34.

Taula 41. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 al llarg del temps des de l'addició de la mostra al dispersant.

Registre	Temps (h)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)
83	0	15.6	99.4	197	18.86
84	0.5	17.8	102	197	18.77
85	1	17.9	102	199	18.74
86	2	18.0	102	198	18.77
87	3	18.1	102	198	18.78
RSD (%)	-	6.10	1.22	0.38	-

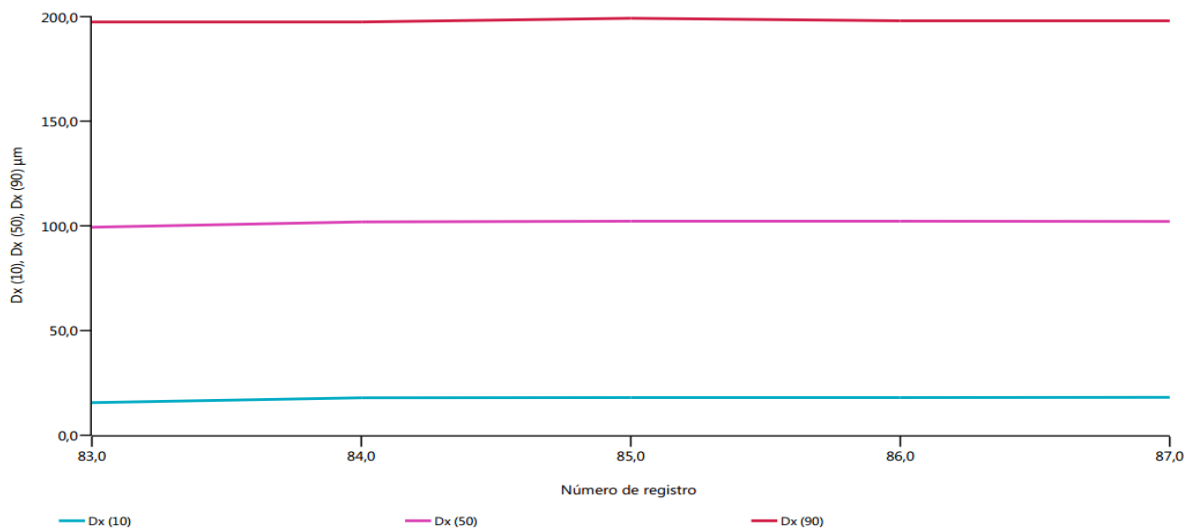


Figura 23. Gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 al llarg del temps des de l'addició de la mostra al dispersant (representats amb el número de registre).

La dispersió es manté molt estable durant tot el temps d'anàlisi (figura 23) encara que en el primer valor, temps 0, obtenim valors baixos respecte la resta de mesures (taula 41). Aquest resultat baix

respecte la resta pot significar que la dispersió de la mostra no és completa quan la mesura s'ha realitzat immediatament després d'afegir el sipernat 22 al vas de dispersant.

Per veure el temps que tarda a establir-se la dispersió, fem mesures a diferents temps d'anàlisi des de l'addició de la mostra en intervals de 2 min 30 s entre mesures. S'han utilitzat les condicions d'anàlisi descrites a la taula 31 a 1500 rpm.

A la taula 42 s'observa que la variabilitat en els diàmetres derivats de volum és mínima encara que el primer valor, just afegir la mostra al vas de mesura (temps 0), és lleugerament inferior a la resta del conjunt de resultats. Aquest fet significa que segurament es necessiti un temps d'establització de la dispersió abans de la mesura.

Taula 42. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 al llarg del temps des de l'addició de la mostra al dispersant.

Temps (min)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)
0	17.5	101	198	11.13
2.5	17.9	102	198	11.12
5	17.9	102	198	11.15
7.5	17.9	102	197	11.16
10	17.9	102	197	11.17
12.5	17.9	102	197	11.13
RSD (%)	0.191	0.201	0.229	-

Per analitzar la distribució de mida de partícula del Sipernat 22 s'esperarà 2,5 min des de l'addició de la mostra al vas de precipitats amb dispersant en agitació abans de realitzar qualsevol mesura amb l'equip.

4.2.1.6 Model òptic

En tots els anàlisis fets s'ha fet servir el model òptic de la teoria de Mie per a partícules esfèriques. S'ha avaluat quan diferia el resultat fent servir els altres dos models disponibles: l'aproximació de Fraunhofer i teoria de Mie per a partícules no esfèriques. S'han fet les mesures en les mateixes condicions de mesura que les indicades a la taula 34 a 1500 rpm.

Taula 43. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 obtinguts amb diferents models òptics pel Sipernat 22.

Model	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
Fraunhofer	15.6	99.4	197
Esfèric	15.7	100	197
No Esfèric	15.7	99.8	195
RSD (%)	0.442	0.511	0.493

La variació entre les mesures mitjançant els diferents models òptics és mínima, per tant, es seguirà utilitzant el model de la teoria de Mie per a partícules esfèriques (taula 43).

4.2.2 DESENVOLUPAMENT MÈTODE DE DISPERSIÓ DE POLS SECA: AERO S

4.2.2.1 Pressió

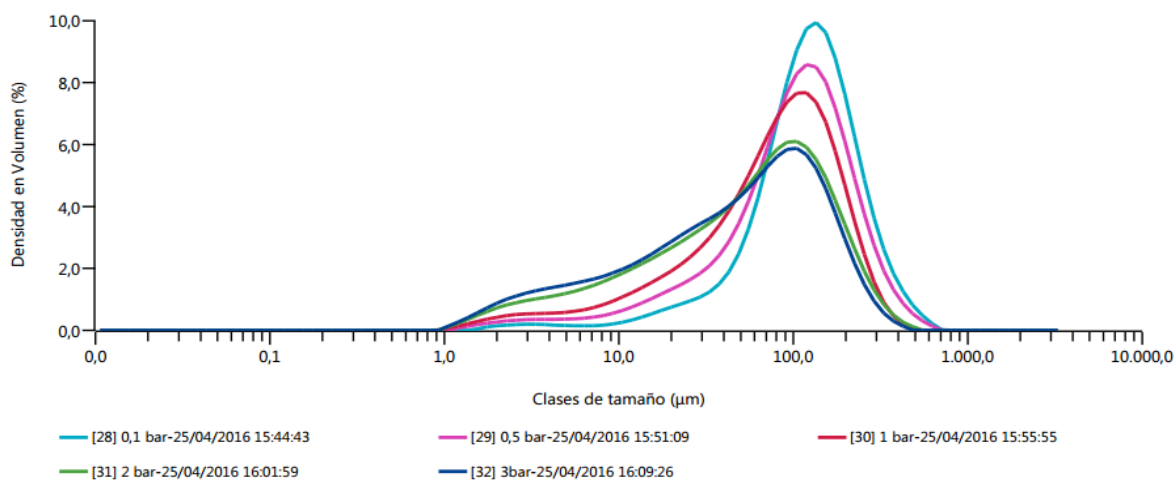
La pressió de l'aire del venturi és dels factors amb més influència per assolir una bona dispersió en l'accessori Aero S. Inicialment, es va fer un escombrat de pressió de 0,1 bar a 3 bar per a veure el comportament del Sipernat 22 emprant els paràmetres de mesura descrits a la taula 44.

Taula 44. Paràmetres de mesura per a l'avaluació de pressions de 0,1 a 3 bar.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	20%
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Temps mesura	10 s

Taula 45. Resultats de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de pressió del Sipernat 22.

Pressió (bar)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
0.1	43.1	123	264
0.5	22.4	103	237
1	13.5	80.9	195
2	6.58	59.3	180
3	5.30	51.9	165
Control 1500 rpm	17.4	100	198



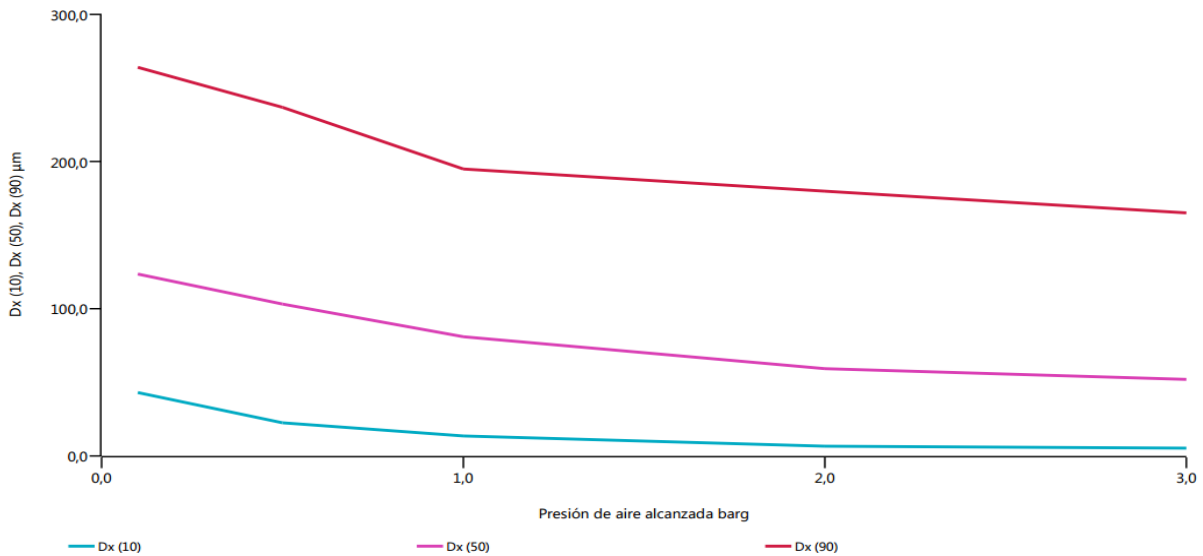


Figura 24. Distribucions de mida de partícula en l'avaluació de la pressió pel Sipernat 22 i gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 segons la pressió.

Observant els valors obtinguts (figura 24 i taula 45), a l'escombrat de pressions existeix una tendència decreixent dels diàmetres derivats de volum sense la presència de cap zona estable. Per sobre de 0,5 bar obtenim valors molt elevats de diàmetres derivats de volum que es causa de que la dispersió no és completa a pressions tan baixes. La zona de 0,5 a 1 bar és la que té els valors de diàmetres derivats de volum més semblants als obtinguts pel mètode de dispersió en líquid a 1500 rpm, però al no presentar una franja estable significa que la dispersió no és completa quan comença l'erosió de la mostra. Per sobre de 1 bar la tendència decreixent continua fins a obtenir distribucions de mida de partícula molt amples degut a l'erosió de la sílica.

Per tal de trobar la pressió òptima de treball, es fa un estudi al rang de pressió entre 0,5 i 0,9 bar. Les condicions de mesura emprades són les mateixes que les descrites a la taula 44.

Taula 46. Resultats de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació de pressió del Sipernat 22 de 0,5 bar a 0,9 bar.

Pressió (bar)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Obscuració làser (%)	Residual Ponderat (%)
0.5	22.7	97.9	213	2.31	0.37
0.6	19.9	93	208	2.69	0.33
0.7	18.2	90.3	206	2.59	0.31
0.8	16.5	85.7	200	2.61	0.28
0.9	15.2	83.4	196	3.16	0.29
Control 1500 rpm	17.4	100	198	11.25	0.42

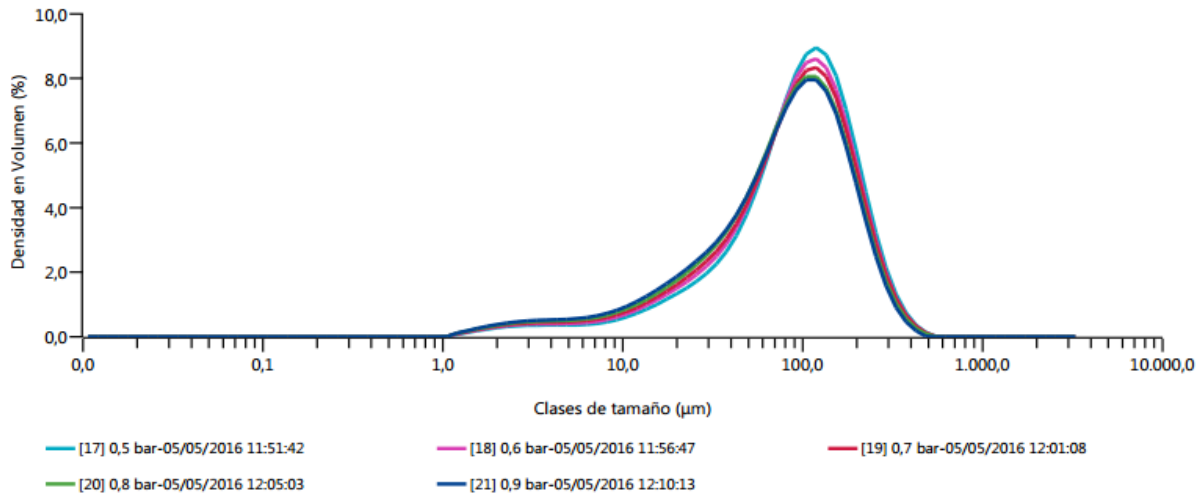


Figura 25. Avaluació de pressió de 0,5 a 0,9 bar en l'equip Aero S pel Sipernat 2200.

Dels resultats a la taula 46 i figura 25, els diàmetres derivats de volum que coincideixen millor amb els obtinguts pel mètode de dispersió en líquid a 1500 rpm són els 0,5 bar i de 0,8 bar. Per la pressió de 0,5 bar coincideix molt bé el valor de Dv50, mentre que per la pressió de 0,8 bar coincideixen molt bé els extrems Dv10 i Dv90. Com que la Dv50 és el valor més rellevant de referència i el que ha de tenir menys error associat per unes bones mesures, s'escollirà treballar a una pressió de 0,5 bar.

Taula 47. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 amb els RSD (%) calculats per a la comparació de les mesures de 0,5 bar en el mètode de dispersió en sec i de 1500 rpm en mètode de dispersió en líquid.

Tècnica	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
1500 rpm	17.4	100	198
0,5 bar	22.7	97.9	213
RSD (%)	18.7	1.51	5.25

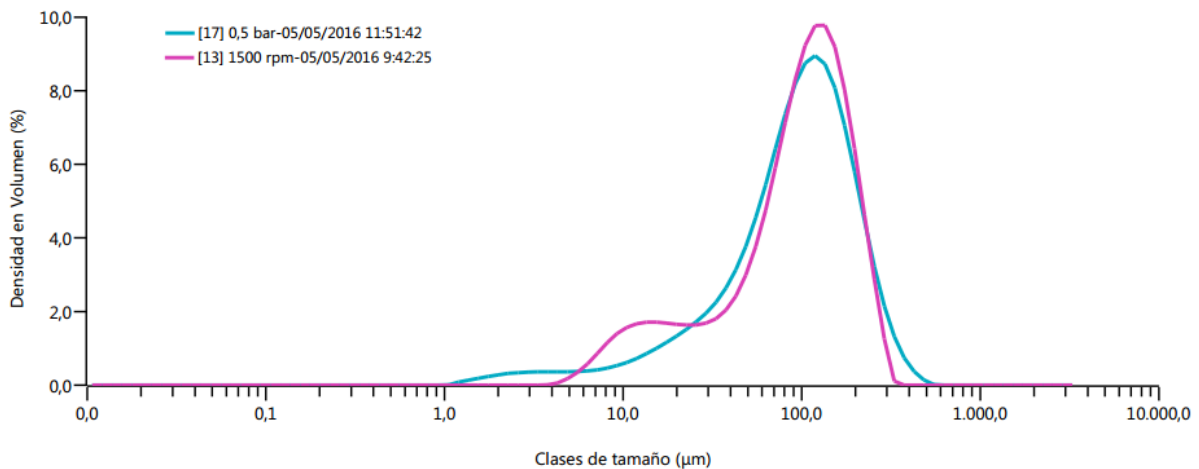


Figura 26. Comparació de les distribucions de mida de partícula de 0,5 bar en el mètode de dispersió en sec i de 1500 rpm en mètode líquid.

Si es comparen els valors de 1500 rpm amb els valors obtinguts a 0,5 bar (taula 47), s'observa que els RSD (%) dels valors extrems (Dv10 i Dv90) són fora els límits indicats per la ISO13320 que regula els anàlisis de mida de partícula via difracció làser i el valor de Dv50 compleix les especificacions. Aquesta diferència en els valors extrems pot ser causa de que l'erosió de la mostra comença abans de que es completi la dispersió a la pressió de 0,5 bar.

Cal tenir en compte que per molt que els valors de Dv50, Dv10 i Dv90 siguin semblants, tal com s'observa a la figura 26 la forma de les distribucions és molt diferent fet que reforça el fet de la existència de l'erosió de la mostra en l'equip de dispersió de pols seca.

4.2.2.2 Grau d'alimentació

Tot i que no es pot trobar les condicions de pressió adients, es va avaluar l'efecte del grau d'alimentació (indirectament l'obscuració), en la resposta de distribució de partícula pel Sipernat 22. Les condicions emprades són indicades a la taula 48.

Taula 48. Paràmetres de mesura per l'avaluació del grau d'alimentació.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Duració mesura	10 s
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,5 bar

A la figura 27 i la taula 49 s'observa que els resultats obtinguts tenen poca variabilitat (dins dels límits especificats per la norma ISO13320), encara que es pot observar una lleugera tendència creixent sobretot en els valors extrems, Dv10 i Dv90. Aquesta tendència creixent dels valors de diàmetres derivats de volum pot ser provocada per una major quantitat de mostra mesurada, la qual dificulta la dispersió de les partícules en el sistema. Degut a la poca variabilitat de la resposta de distribució de mida de partícula associada a la variació de la velocitat d'alimentació (indirectament obscuració del làser) es treballarà amb un valor central de la sèrie estudiada, 30 %.

Taula 49. Valors de Dv10, Dv50, Dv90 i obscuracions per l'avaluació del grau d'alimentació pel Sipernat 22.

Grau Alimentació	Obscuració làser (%)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)
10%	0.82	22.1	96.5	212
15%	2.64	22.4	97.1	211
20%	2.79	23.4	99.9	216
30%	4.59	24.2	99.8	214
40%	4.76	25.0	102	220
50%	6.13	24.4	102	220
RSD (%)	-	4.89	2.40	1.78

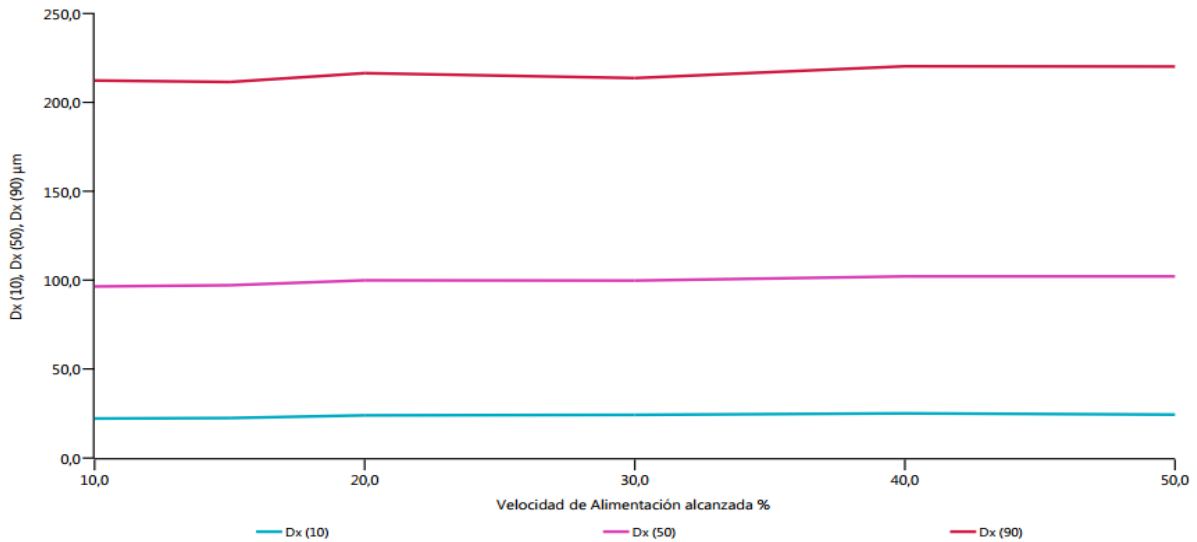


Figura 27. Gràfica de tendència de les Dv10, Dv50 i Dv90 per diferents velocitats d'alimentació.

Si es miren els valors d'obscuració associats a les mesures, podem afirmar que tenim un interval de treball de 1-6 % d'obscuració del làser on la resposta de distribució de mida de partícula té poca variabilitat, independentment de l'ajust de grau d'alimentació i pas de l'embut utilitzat per assolir aquestes obscuracions. Valors inferiors a 1% d'obscuració no es consideren mesures fiables ja que pot ser que la quantitat de mostra que passa per la cel·la sigui insuficient per a donar respostes representatives del conjunt.

4.2.2.3 Duració de la mesura

Es va avaluar l'efecte de la duració del temps de mesura a la resposta de distribució de mida de partícula del Sipernat 22. Les condicions de mesura emprades són descrites a la taula 50.

Taula 50. Paràmetres de mesura per a l'avaluació de la duració de l'anàlisi.

Mostra	Sipernat 22
Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	30%
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,5 bar

Com es pot observar a la taula 51, el temps de mesura no afecta als resultats obtinguts de distribució de mida de partícula ja que hi ha molt poca variabilitat entre les duracions provades (dins els límits de la norma).

Taula 51. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per a l'avaluació del temps de mesura.

Temps mesura (s)	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Obscuració làser (%)
5	24.5	99.8	214	3.63
7	25.4	102	217	4.82
10	24.2	99.8	214	4.59
13	25.4	102	219	4.32
15	24.3	101	217	3.86
17	25.2	102	219	4.24
20	24.5	100	216	4.61
RSD (%)	2.06	0.995	1.01	-

L'índex de refracció, l'índex d'absorció i el model òptic, no s'han avaluat en el mètode de dispersió de pols seca ja que depenen del tipus de material el qual és el mateix per ambdues tècniques.

4.2.3 TAMISAT

Del tamisat de la mostra es van obtenir uns valors orientatius de distribució de mida de partícula de la mostra en pes. A la taula 52 es pot observar que la majoria de la mostra es troba en una mida de partícula d'entre 100-200 μm , el 10% del pes total acumulat es troba per sota de 50 μm i el 90% de pes acumulat es troba entre 100-200 μm també.

Taula 52. Valors obtinguts de pes, % pes i % pes acumulat obtinguts pel tamisat de 19,98 g de Sipernat 22.

Rang mida (μm)	Pes (g)	% Pes	% Pes acumulat
< 50	2.57	12.86	12.86
50-100	5.50	27.53	40.39
100-200	10.92	54.65	95.05
200-300	0.98	4.90	99.95
300-400	0.01	0.05	100.00
> 400	0.00	0.00	100.00
Total	19.98	100.00	100.00

Els valors de pes acumulat (%) del tamisat es van comparar amb els valors de volum acumulat (%) d'una mostra de Sipernat 22 amb el mètode de dispersió en líquid i amb el mètode de dispersió de pols seca.

Si s'observa la taula 53, tots els valors són bastant semblants pels tres mètodes menys per sota de 100 μm en que s'obtenen valors inferiors amb els tamisos als donats pels mètodes amb l'equip de difracció làser. Aquesta diferència es provocada per l'obstrucció dels forats de la malla del tamís impeding el pas de les partícules cap a plats inferiors. De totes maneres, tots tres mètodes coincideixen en que la majoria de la mostra es troba en una mida de partícula de 100-200 μm .

Taula 53. Volum acumulat (%) per una mostra de Sipernat 22 en el mètode de dispersió en líquid i en el mètode de dispersió de pols seca desenvolupats, i pes acumulat (%) del tamisat del Sipernat 22.

Mida (μm)	Volum Acumulat (%)		Pes Acumulat (%)
	1500 rpm	0.5 bar	Tamisat
< 50	23.91	22.29	12.86
50-100	56.49	56.51	40.39
100-200	92.61	89.64	95.05
200-300	100	97.92	99.95
300-400	100.01	99.9	100.00
> 400	100.01	100.01	100.00

4.2.4 COMPARACIÓ MÈTODES HYDRO EV I AERO S

Es vol contrastar els valors del mètode de dispersió en líquid amb els del mètode de dispersió de pols seca. Per comparar-los es fan 12 anàlisis de mostres de Sipernat 22 amb els dos mètodes i es realitza un test t de comparació de mitjanes. Per les mesures es fan servir els paràmetres indicats a la taula 54 pel mètode en líquid i els de la taula 55 pel mètode de pols seca. A la taula 56 es recullen els resultats que es van obtenir.

Taula 54. Paràmetres per a la determinació de distribució de mida de partícula del Sipernat 22 per dispersió en líquid.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	1500 rpm

Taula 55. Paràmetres per a la determinació de distribució de mida de partícula del Sipernat 22 per dispersió de pols seca.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Alimentació	30%
Duració mesura	10 s
Rang Obscuració	1-10%
Pas embut	2 mm
Pressió	0,5 bar

Taula 56. Valors de Dv10, Dv50 i Dv90 per les 12 mesures de Sipernat 22 amb cada mètode. S'inclou els estadístics de mitjana, desviació estàndard i RSD (%) per a cada paràmetre.

Repeticions	Hydro EV			Aero S		
	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)
1	16.9	98.3	195	23.7	100	216
2	17.1	97.9	195	24.0	102	222
3	17.8	100	197	24.4	101	220
4	17.3	99.5	196	23.8	100	214
5	17.6	100	198	24.5	101	220
6	17.3	100	199	25.0	102	218
7	17.8	101	199	24.8	101	219

8	17.4	100	197	24.9	101	217
9	17.8	101	197	25.1	101	218
10	17.9	102	198	25.3	101	217
11	17.9	102	199	24.2	99.5	214
12	17.5	101	199	25.2	102	219
Mitjana	17.53	100	197	24.58	101	218
Desviació estàndard	0.32	1.22	1.44	0.53	0.78	2.30
RSD (%)	1.81	1.22	0.73	2.17	0.77	1.06

Es realitza el test de Grubbs a la detecció de valors discrepants tal com s'indica al apartat 4.1.4. Per 12 mesures la G tabulada corresponent a $\alpha = 0,05$ té un valor de 2,23.

Taula 57. Avaluació dels valors extrems de cada sèrie de resultats (Dv10, Dv50 i Dv90) per a comprovar si són valors discrepants.

		Dv (10)		Dv(50)		Dv90	
		Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Hydro EV	<i>Dv</i>	17.9	16.9	102	97.9	199	195
	<i>G calculada</i>	1.18	1.97	1.45	1.90	1.10	1.68
	<i>Outlier (>2.23)</i>	No	No	No	No	No	No
Aero S	<i>Dv</i>	25.3	23.7	102	99.5	222	214
	<i>G calculada</i>	1.36	1.64	1.34	1.88	1.81	1.66
	<i>Outlier (>2.23)</i>	No	No	No	No	No	No

Cap dels valors avaluats és un "outlier", ja que donen $G < G$ tabulada (2,23) (taula 57), per tant, es pot procedir al test F de comparació de variàncies. Es va calcular l'estadístic F (taula 58) i es va comparar amb el valor de F tabulat a 11 i 10 graus de llibertat (n_1-1 i n_2-2) amb un nivell confiança de $\alpha = 0.05$ (F tabulada = 3,62).

Taula 58. Càlcul de la F pels valors de Dv10, Dv50 i Dv90 i comparació amb la F tabulada (3,62).

	Dv 10	Dv 50	Dv 90
F calculada	2.83	2.48	2.56
Comparables (Fcal < Ftab)	Si	Si	Si

Les variàncies de les Dv10, Dv50 i Dv90 per ambdós mètodes són comparables, per tant se'ls hi realitza un test t de comparació de mitjanes de variàncies comparables. La t tabulada pel test t de variàncies comparables a un nivell de confiança de $\alpha = 0,05$ amb n_1+n_2-2 graus de llibertat (g.l 22) té un valor de 2,07.

Taula 59. Càlcul de la *s* i la *t* pels valors de *Dv*10 i *Dv*50 per a variàncies comparables i comparació amb la *t* tabulada (2,07).

	Dv 10	Dv 50	Dv 90
s	0.44	1.02	1.92
t calculada	39.42	1.75	26.03
Comparables (t cal < t tab)	No	Si	No

Les mitjanes de *Dv*10 i *Dv*90 dels dos mètodes estudiats no són comparables, però les mitjanes de *Dv*50 sí són comparables (taula 59). Aquest fet significa que malgrat que els dos mètodes donen distribucions i valors extrems (*Dv*10 i *Dv*90) molt diferents, el valors centrals de *Dv*50 no difereixen significativament entre els dos mètodes pel Sipernat 22.

4.2.5 DISCUSSIÓ SIPERNAT 22

S'ha desenvolupat un mètode de dispersió en líquid i optimitzat els seus paràmetres per l'anàlisi del Sipernat 22 amb el mòdul Hydro EV. També s'ha desenvolupat i optimitzat un mètode de dispersió de pols seca per la mesura del Sipernat 22 amb el mòdul Aero S. Ambdós mètodes tenen els seus valors de volum acumulat (%) semblants al pes acumulat (%) del tamisat (taula 50).

El Sipernat 22 és fàcilment dispersable en aigua donant una ampla estabilitat de resultats tot i canviar diferents paràmetres de mesura del mètode de dispersió en líquid. En el mètode de dispersió de pols seca, és més difícil la dispersió de la mostra per la pressió del venturi perquè el Sipernat 22 és un material fràgil. Degut a la seva fragilitat, el Sipernat 22 comença a erosionar-se abans d'assolir la dispersió completa en partícules primàries. A 0,5 bar l'erosió de la mostra no és molt notable però sí és pot observar la dispersió incompleta de la mostra, ja que tenim valors de % volum de 200-400 µm majors als donats pel tamisat i el mètode de dispersió en líquid.

Es va dur a terme una comparació estadística dels resultats obtinguts pel mètode en líquid i pel mètode de pols seca, i es va trobar que els mètodes donaven resultats no comparables pels valors extrems (*Dv*10 i *Dv*90), per tant, l'efecte de l'erosió i de la diferència en la dispersió són significatius pels límits de la distribució de mida de partícula, mentre que per la *Dv* 50 don valors molt similars malgrat les diferències en el perfil de les distribucions(Figura 26).

Es considera que per la determinació de la mida de partícula del Sipernat 22, el mètode més adequat és el de dispersió en líquid en el mòdul Hydro EV, ja que s'evita l'error provocat per l'erosió i la dispersió incompleta de la mostra; tot i que es pot emprar el mètode de dispersió de pols seca si l'únic paràmetre d'interès és la *Dv*50. Els paràmetres de mesura optimitzats pel mètode de determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 22 amb dispersió en líquid en el mòdul Hydro EV es troben recollits a la taula 60.

Taula 60. Condicions de mesura per la determinació de distribució de mida de partícula del Sipernat 22 per dispersió en líquid.

Material	Sílica
RI	1.45
AI	0.01
Model òptic	Esfèric
Rang Obscuració	4-20%
Dispersant	Aigua
Temps mesura	10 s
Velocitat d'agitació	1500 rpm

4.2.6 REPETIBILITAT I REPRODUCIBILITAT

S'ha realitzat un estudi estadístic per avaluar la repetibilitat i la reproducibilitat del mètode de dispersió en líquid per a la determinació de la distribució de mida de partícula del Sipernat 22. L'estudi estadístic s'ha realitzat analitzant mostra del mateix lot i fent tres mesures diàries durant sis dies. Per realitzar totes les mesures s'han emprat les condicions de mesura indicades a la taula 60. Els resultats que es van obtenir són representats a la taula 61. Abans de realitzar l'anàlisi de la variància ANOVA es realitza el test de Grubbs als valors extrems de la sèrie de resultats.

Taula 61. Mesura de Dv10, Dv50 i Dv90 de les repeticions diàries, junt amb la mitjana, desviació estàndard i RSD(%) del conjunt de resultats del Sipernat 22.

Dia	Mostra	Dv 10 µm	Dv 50 µm	Dv 90 µm
03/05/2016	1	17.8	102	197
	2	17.9	102	199
	3	17.3	98.1	193
04/05/2016	1	16.9	98.3	195
	2	17.1	97.9	195
	3	17.8	100	197
05/05/2016	1	17.3	99.5	196
	2	17.6	100	198
	3	17.3	100	199
06/05/2016	1	17.8	101	199
	2	17.4	100	197
	3	17.8	101	197
09/05/2016	1	17.9	102	198
	2	17.9	102	199
	3	17.5	101	199
10/05/2016	1	17.7	100	195
	2	17.8	101	198
	3	17.8	102	199
Mitjana		17.6	100	197
Desviació estàndard		0.30	1.33	1.75
RSD %		1.76	1.25	0.93

Taula 62. Avaluació dels valors extrems de cada sèrie de resultats (Dv10, Dv50 i Dv90) per a comprovar si són valors discrepants.

	Dv 10		Dv 50		Dv 90	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Dv (μm)	17.9	16.9	102	97.9	199	193
G calculada	1.05	2.33	1.18	1.91	1.02	2.41
Outlier (>2,62)	No	No	No	No	No	No

Cap dels valors avaluats és un “outlier”, ja que donen $G < G$ tabulada (2,62) (taula 62), per tant, es pot procedir al estudi de la repetibilitat i reproducibilitat mitjançant l’anàlisi de la variància ANOVA.

Taula 63. Valors de variància calculats segons l’anàlisi estadístic ANOVA, i comparació de la F experimental amb la F crítica.

	Dv 10	Dv 50	Dv 90
Variància repetibilitat (s_r^2)	0.08	1.34	3.17
Variància entre grups (s_{serie}^2)	0.13	3.13	3.42
Variància Reproducibilitat (s_i^2)	0.21	4.47	6.59
F crítica	3.11	3.11	3.11
F	1.66	2.33	1.08
F < F crit	Si	Si	Si

Als resultats obtinguts (taula 63), es pot observar que els resultats de les mostres són comparables ($F < F_{\text{crit}}$) independentment del dia en que es va realitzar l’anàlisi. En l’avaluació feta segons la norma, els RSD (%) de la sèrie de valors es troben per sota dels RSD (%) límit. Per tant, el mètode té una bona repetibilitat i reproducibilitat ja que no hi ha una variabilitat significativa entre els resultats de la mateixa mostra en diferents repeticions i dies.

5. CONCLUSIONS

Wet dispersion methods for both silicas were successfully developed. The repeatability and reproducibility of the methods was proved. Silicas have a good performance in water, they easily achieve a stable dispersion even though when the technique parameters are changed. Dry powder methods for both materials were developed although we reached the conclusion that dry powder dispersion technique was not suitable for these samples. Sipernat 2200 and Sipernat 22 are fragile materials as they suffer particle attrition by pressure giving wide particle size distributions with distorted contour. Also, we have the problem that silicas start to undergo particle attrition in low pressures before a full dispersion of the sample is achieved. For these reasons the wet dispersion technique is considered the most appropriate for this family of materials.

Regarding silicas, a higher variability in results was confirmed for Sipernat 2200 for both dispersion techniques in comparison with Sipernat 22. This fact could be caused by the sampling stage because coarser particles are more difficult to be representatively sampled increasing the variability of the results, specially, for Dv_{90} values. Sipernat 2200 presents a higher fragility as it suffers particle attrition at lower pressures than Sipernat 22. Sipernat 22 also undergoes stir attrition after an hour since the sample addition to the beaker. Sipernat 22 has a smaller particle size than sipernat 2200 and quickly disperses in water, but it has trouble with the dry powder dispersion technique for particles cohesion. Although these differences, both silicas general behaviour is similar as they act with the same tendencies at most of the tests done.

6. BIBLIOGRAFIA

1. *SIPERNAT® specialty silica*. EVONIK Industries. [Consulta 28/04/2016]. Disponible en: <http://www.sipernat.com/product/sipernat/en/Pages/default.aspx> .
2. *Wet or liquid dispersion method development for laser diffraction particle size distribution measurements*. Malvern Instruments Limited, 2015. TN130222WetLiquidDispersionMethodDevelopment.
3. *Dry powder method development for laser diffraction particle size distribution measurements*, Malvern Instruments Limited, 2015. TN130222DryPowderMethodDevelopment.
4. KIPPAX, Paul. *Choosing between wet and dry dispersion*. Material Talks [blog]. 3 març 2011. [Consulta 28/04/2016]. Disponible en: <http://www.materials-talks.com/blog/2011/03/30/choosing-between-wet-and-dry-dispersion/> .
5. *Mastersizer 3000 Smarter particle sizing*. Malvern Instruments [Consulta 25/04/2016]. Disponible en: <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000/default.aspx> .
6. *Silicon Dioxide*. ChemSpider, search and share chemistry. [Consulta 17/05/2016]. Disponible en: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22683.html>
7. *User Manual Mastersizer 3000*. Malvern Instruments, 2015. MAN0474-04-EN-00
8. DAMASCHKE, Nils; WEDD, Maurice; WHYBREW, Adam; BLONDEL, Damien. *Particle Sizing. En: Handbook of Laser Technology and Applications*. Londres: Institute of Physics Publishing, 2004, vol. 3, pp. 1931-1936. ISBN: 0750309660

Autoavaluació assoliment competències Grau en Química

Nom: Raquel Codina Moreno

Curs: 2015-2016

Competències Assoliment (Sí/No, comentaris)

B1	Sí. Jo crec que s'ha assolit aquesta competència ja que es practica de forma directa (assignatures) i indirecta al llarg de tot el grau.
B2	Sí. He aconseguit desenvolupar l'habilitat de detectar un problema i buscar una solució a aquest eficientment.
B3	Sí. Una visió crítica de tot el que ens rodeja és important per aconseguir millorar.
B4	Sí. En l'àmbit químic és molt important seguir un ordre i planificació per tal d'assolir els teus objectius amb el temps previst i, evitar o detectar errors més eficientment per poder-los solucionar amb rapidesa i eficàcia.
B5	Sí. Ha estat de les difícils d'assolir ja que no estava acostumada a treballar en grup i amb persones desconegudes. Tot i això, s'ha pogut treballar adequadament per assolir com a grup l'objectiu comú proposat exitosament.
B6	Sí. Parlar en públic sempre havia estat molt complicat per a mi degut als nervis; però, gràcies al gran nombre d'exposicions i activitats de parla en públic de les assignatures del grau, he pogut desenvolupar molt aquesta habilitat i sóc capaç de parlar en públic correctament després d'aquests 5 anys.
B7	Sí. A part de ciutadania s'ha desenvolupat en altres assignatures com la d'anàlisi i control ambiental.
B8	Sí. S'ha cursat l'assignatura de 4rt de projectes en química.

C1	Sí. Tinc certificat el 3r d'anglès de l'escola oficial d'idiomes.
C2	Sí. Bon maneig de els softwares editors de textos ja que a banda de ser ensenyats a la assignatura d'informàtica i documentació, s'han utilitzat durant tot el grau regularment.
C3	Sí. Saber gestionar la informació , seleccionar la informació rellevant i avaluar la fiabilitat de la font; és fonamental a l'hora de desenvolupar qualsevol projecte.
C4	Sí. Sóc nativa d'aquí, així que tinc un bon domini d'ambdues llengües oficials de la universitat.
C5	Sí. Un professional ha de ser conscient dels seus actes de forma que siguin ètics per la societat.
C6	Sí. He visitat la meva tutora amb regularitat al llarg del grau i s'ha fet un bon seguiment i desenvolupament del projecte acadèmic.

Autoavaluació general. Les competències transversals i nuclears es consideraran superades quan al final dels seus estudis els estudiants hagin assolit un 80 % de les competències B i C en nivell I, i un 50 % de les competències B i C en el seu nivell màxim.

Crec que s'han assolit correctament totes les competències transversals i nuclears del grau de Química.

Competències transversals i nuclears del Grau en Química:

- B1 Aprendre a aprendre.
- B2 Resoldre problemes complexos de forma efectiva en el camp químic.
- B3 Aplicar el pensament crític, lògic i creatiu, demostrant capacitat d'innovació.
- B4 Treballar de forma autònoma amb responsabilitat i iniciativa.
- B5 Treballar en equip de forma cooperativa i responsabilitat compartida.
- B6 Comunicar informació, idees, problemes i solucions de manera clara i efectiva en públic o en àmbits tècnics concrets.
- B7 Tenir sensibilització en temes mediambientals.
- B8 Gestionar projectes tècnics o professionals complexos.
- C1 Dominar en un nivell intermedi una llengua estrangera, preferentment l'anglès.
- C2 Utilitzar de manera avançada les tecnologies de la informació i la comunicació.
- C3 Gestionar la informació i el coneixement.
- C4 Expressar-se correctament de manera oral i escrita en una de les dues llengües oficials de la URV.
- C5 Comprometre's amb l'ètica i la responsabilitat social com a ciutadà/ana i com a professional.
- C6 Definir i desenvolupar el projecte acadèmic i professional.