



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

TREBALL DE FI DE GRAU

**Optimització de la mesura de la mida de
partícules de pigments amb tendència a
aglomerar-se**

Autora

Júlia Roda Adame

Tutora professional

Marina Bonavida Ferré

Tutora acadèmica

Laura Abella Guzman

Colores Cerámicos de Tortosa



CCT

COLORES
CERÁMICOS
DE TORTOSA

Juny 12, 2024

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Júlia Roda Adame

Títol del TFG: Optimització de la mesura de la mida de les partícules de pigments amb tendència a aglomerar-se

Nom del director/a del treball: Marina Bonavida Ferré

Data: 13/06/2024

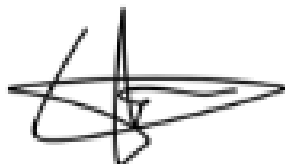
Signatura:



Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau): Laura Abella Guzman

Data: 10/06/2024

Signatura:



ÍNDEX

1. Resum	1
2. Objectius	2
3. Introducció	3
3.1. Mida de les partícules	3
3.2. Partícules	4
3.3. Difracció làser	4
3.3.1. Patrons de dispersió	5
3.3.2. Model matemàtic	6
3.3.3. Distribució de la mida de les partícules	6
3.4. Mesura de partícules unitàries	7
3.4.1. Aglomerats	7
3.4.2. Dispersants	7
3.4.3. Additius humectants i dispersants moderns	7
4. Part experimental	9
4.1. Materials	9
4.2. Instrumentació	10
4.2.1. Sonotrode d'ultrasons	10
4.2.2. Microscopi electrònic de rastreig	10
4.2.3. Malvern Mastersizer 3000	11
4.3. Optimització del mètode de dispersió	13
4.3.1. Preparació de la mostra	14
4.3.2. Procediment operatiu estàndard	16
4.3.3. Exactitud, precisió i qualificació instrumental	17
4.3.4. Aplicació del mètode en diverses mostres	18
5. Resultats i discussió	19
5.1. Tripolifosfat de Sodi	20
5.2. Dispersant T22	24
5.3. Altres dispersants	28
5.4. Aplicació del mètode optimitzat en diverses mostres	30
5.5. Exactitud i precisió del mètode optimitzat	33
6. Conclusions	37
7. Bibliografia	39
8. Annexos	40
8.1. Annex 1	40
8.2. Annex 2	42
8.3. Annex 3	45

1. Resum

- **En català:**

El propòsit d'aquest treball és optimitzar i validar un mètode per determinar la distribució de la mida de partícules d'un pigment usat en pintures (pigment A) mitjançant difracció làser. Aquest estudi s'ha realitzat al laboratori de I+D de Colores Cerámicos de Tortosa, on la mida de les partícules és crucial per a la dispersió, estabilitat i colorimetria dels pigments. Per això, és essencial disposar d'un mètode robust, fiable i aplicable de manera rutinària.

S'ha dissenyat un procediment per optimitzar els paràmetres de mesura i establir el procés de preparació de mostres pel pigment A. A més, s'ha validat el mètode comparant-lo amb la microscòpia electrònica de rastreig. Els resultats han demostrat la importància de l'ús de dispersants per evitar l'aglomeració de partícules, millorant la precisió i exactitud de les mesures.

Així, s'ha demostrat que el mètode desenvolupat és fiable i aplicable en la indústria per mesurar la distribució de mida de les partícules del pigment A en diverses qualitats.

- **In English:**

The purpose of this work is to optimize and validate a method for determining the particle size distribution of a pigment used in paints (pigment A) using laser diffraction. This study was conducted at the R&D laboratory of Colores Cerámicos in Tortosa, where particle size is crucial for the dispersion, stability, and colorimetry of pigments. Therefore, it is essential to have a robust, reliable method that can be routinely applied.

A procedure has been designed to optimize the measurement parameters and establish the sample preparation process for pigment A. Additionally, the method has been validated by comparing it with scanning electron microscopy. The results have demonstrated the importance of using dispersants to prevent particle agglomeration, thereby improving the precision and accuracy of the measurements.

Thus, it has been shown that the developed method is reliable and applicable in the industry for measuring the particle size distribution of pigment A in various qualities.

2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és optimitzar i validar un mètode per determinar la distribució de la mida de partícules del pigment A mitjançant difracció làser.

Per aconseguir aquest objectiu, es durà a terme un disseny experimental en el qual s'optimitzaran els paràmetres de mesura de l'equip i s'establirà el procediment òptim de preparació de la mostra per a les diferents tipus de mostres d'un pigment que es denominarà pigment A.

Per validar el mètode, es compararan les mesures obtingudes amb difracció làser amb les d'altres tècniques d'imatge que permetin mesurar la mida real, com ara la microscòpia electrònica de rastreig.

3. Introducció

Aquest treball es va dur a terme al laboratori de I+D de Colores Ceramicos de Tortosa, ubicat al polígon de Campredó. Colores Cerámicos és una empresa especialitzada en la producció de matèries primeres, com ara pigments, així com en la prestació de serveis i solucions per als sectors de la ceràmica i el vidre.¹

El sector de la fabricació de pintures és un dels principals sectors on es fan servir pigments inorgànics. En aquest àmbit, els pigments es barregen amb dissolvent, resina i altres additius per formar allò que s'anomena una pintura. És essencial que un pigment compleixi una sèrie de característiques per ser apte per a aquest ús, i entre aquestes, la mida del pigment és primordial. Aquest aspecte no només afecta l'aparença visual de la pintura final, sinó que també influeix en la seva dispersió, estabilitat i colorimetria.² Les mesures de granulometria s'efectuen habitualment amb equips de difracció làser, però sovint es dificulta distingir si s'estan mesurant aglomerats o les partícules individuals, ja que la difracció làser no és capaç de diferenciar entre partícules primàries i aglomerats.³

En aquest estudi, es treballarà amb un pigment denominat pigment A, que està adquirint una gran importància en el sector de les pintures. La majoria de les partícules d'aquest pigment són inferiors a 1 µm, però presenten una notable tendència a aglomerar-se, especialment en medi aquós. Aquesta tendència planteja dubtes sobre la fiabilitat de les mesures de difracció làser realitzades amb el procediment rutinari utilitzat a Colores Ceramicos de Tortosa.

Per tant, es requereix el desenvolupament d'un nou mètode per a la mesura de la mida de les partícules associades al pigment A. A més, amb l'objectiu de validar l'eficàcia d'aquest nou mètode optimitzat per a l'obtenció de resultats de mida de partícules més precisos i per a la visualització de la morfologia real de les partícules, s'efectua un anàlisi mitjançant microscopi electrònic de rastreig.

Cal destacar que el pigment A amb el qual s'ha treballat és un compost inorgànic, i per tant, l'àmbit d'aquest treball se centra en la química analítica i inorgànica.

3.1. Mida de les partícules

Per determinar la mida de les partícules, s'apliquen diverses tècniques segons les dimensions de les mateixes. Per partícules de mida superior a 10 µm, es fa servir la tècnica clàssica del tamís. Per partícules que es troben entre 10 µm i 10 nm, es poden utilitzar diverses tècniques com la difracció làser o la dispersió de la llum dinàmica, entre d'altres. Pel que fa a partícules inferiors a 1 µm fins a 0,1 nm, s'opta pel microscopi electrònic de rastreig (MER). En aquest estudi, la mida de les partícules són inferiors a 1 µm. Malgrat que el MER podria ser útil, és una opció costosa i complexa per a empreses que realitzen mesures de mida de partícules de manera freqüent. En les tècniques basades en fonaments òptics, es descarta la dispersió de la llum dinàmica a causa de la ràpida sedimentació de la mostra, que impedeix la mesura de la intensitat de la llum dispersada quan un feix làser la travessa. Per tant, s'opta per la difracció làser com a mètode de mesura per la seva eficàcia i rapidesa.⁴

3.2. Partícules

Les partícules son materials tridimensionals, i es refereixen a les entitats microscòpiques que constitueixen els materials. En general, el càlcul de la mida de les partícules sovint es basa en el seu volum, però la complexitat de les partícules amb les seves diferents superfícies, porositats i altres propietats dificultat descriure-les, a menys que siguin estructures regulars com poliedres o esferes.⁵

Per determinar la mida de les partícules de manera més precisa, s'aplica la **teoria de l'esfera equivalent**. Aquesta teoria implica la mesura de diverses propietats de la partícula i l'assumpció que aquesta té una forma esfèrica. A partir d'aquestes mesures i assumptes, es calcula un valor únic anomenat **diàmetre equivalent**, que representa una aproximació de la mida de la partícula, tal com es mostra en la figura 1.⁵

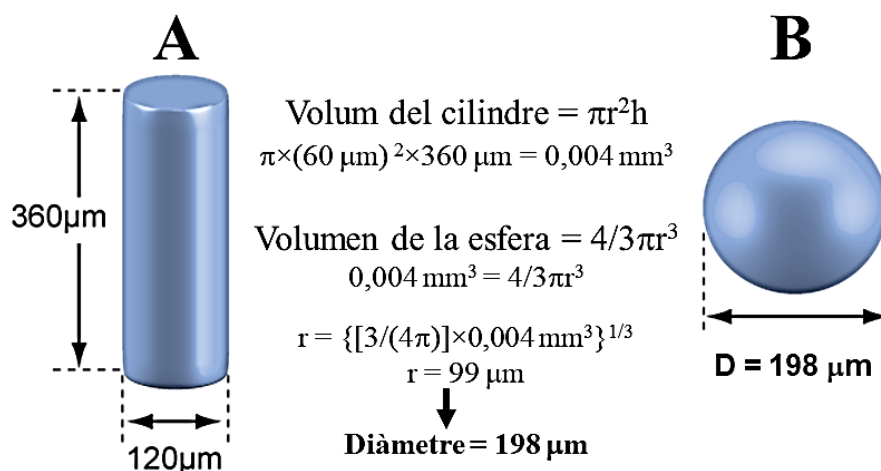


Figura 1. Exemple de l'aplicació de la teoria de l'esfera equivalent i càlculs per passar de la partícula de mostra cilíndrica (A) a una partícula esfèrica amb el mateix volum però que es pot definir únicament amb el diàmetre (B).

3.3. Difracció Làser

La tècnica de difracció o dispersió làser es basa en la relació entre la distribució angular de la intensitat de la llum dispersa per una partícula (patró de dispersió) i la seva mida. Aquest mètode utilitza el "halo" de la llum difractada produït quan un raig làser incideix en una partícula dispersada en un líquid, creant així el perfil de difracció experimental.⁴

L'equació següent és la intensitat dispersada total en funció de l'angle θ .⁴

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2 a^2} \{ [S_1(\theta)]^2 + [S_2(\theta)]^2 \} \quad (1)$$

On $I(\theta)$ = intensitat dispersa total en funció de l'angle θ ; I_0 = intensitat de la llum incident; k = nombre d'ona; a = distància des de la cèl·lula humida fins al detector; $S_1(\theta)$ i $S_2(\theta)$ = funcions adimensionals complexes definides a la teoria de la dispersió.

Per realitzar la mesura, una mostra es dispersa en un líquid i és exposada a un feix de llum monocromàtica, generalment un làser. La llum dispersada per les partícules en diversos angles és capturada per un conjunt de fotodetectors i els seus valors numèrics són enregistrats per a l'anàlisi posterior. En el cas d'un núvol o conjunt de partícules, la intensitat de la dispersió per a una classe de mida determinada està relacionada amb el

nombre de partícules i les seves propietats òptiques dins d'aquesta classe de mida. En certs límits, com la concentració de partícules a la zona de mesura, el patró de dispersió d'un conjunt de partícules és la suma dels patrons de dispersió individuals de totes les partícules.⁴

3.3.1. Patrons de dispersió

Els patrons de dispersió teòrics dels volums unitaris de partícules en classes de mida s'utilitzen per a construir una matriu que, juntament amb procediments matemàtics, proporcionen una distribució volumètrica de mida de partícules.⁴

Generalment, les partícules més grans produeixen una intensitat de dispersió major a angles baixos, tal com s'observa a la figura 2A, mentre que les partícules més petites creen un senyal de baixa intensitat a angles superiors, tal com s'observa a la figura 2B.



Figura 2. (A) Dispersió de la llum per partícules grans. (B) Dispersió de la llum per partícules petites.⁴

Segons la mida de cada partícula s'obtindrà un patró de dispersió determinat. Per a les partícules d'aproximadament $50\ \mu\text{m}$, és a dir, partícules grans amb angles baixos, el patró de dispersió mostrarà un clar màxim d'intensitat cap a endavant, tal com s'observa a la figura 3B. A mesura que disminueix la mida de la partícula, es redueix la proporció d'intensitat dispersada cap a endavant i augmenta en angles superiors, tal com s'observa a la figura 3C i D. A partir d'una mida límit (relacionada amb la longitud d'ona del làser), la dispersió es fa **isotròpica**, cosa que significa que la dispersió té la mateixa intensitat en totes les direccions.⁴

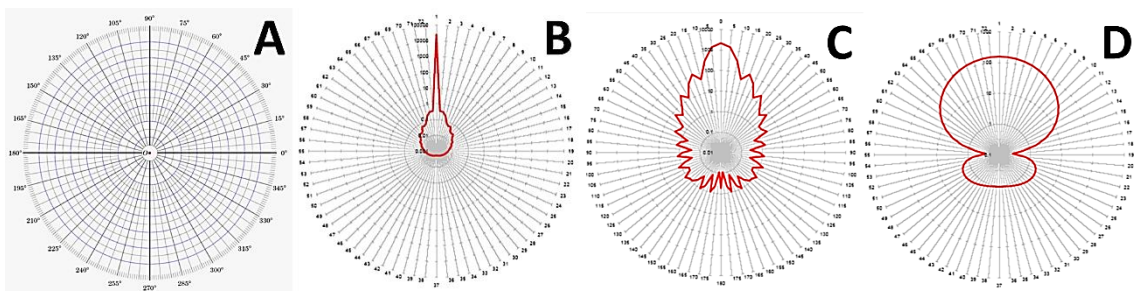


Figura 2. (A) Conjunt d'angles als quals es pot dispersar la llum que incideix sobre una partícula situada al centre. Representació en aquest espai dels patrons de dispersió de: (B) Partícula de $50\ \mu\text{m}$. (C) Partícula de $2\ \mu\text{m}$. (D) Partícula de $0,05\ \mu\text{m}$.⁴

3.3.2. Model matemàtic

Els softwares de la difracció làser utilitzen la **teoria de Mie** per a la dispersió de la llum, la qual permet calcular la distribució de mida de les partícules. Aquesta teoria, fonamentada en les equacions de camp electromagnètic de Maxwell, considera un model d'esfera equivalent en volum per a les partícules. Per a aquesta tasca, fa ús de la diferència d'índex de refracció entre la partícula i el medi dispersant. A més, descriu com les característiques d'absorció de la partícula poden influir en la quantitat de llum que travessa la partícula, ja sigui absorbida o refractada, tal com es mostra a la figura 4.⁶

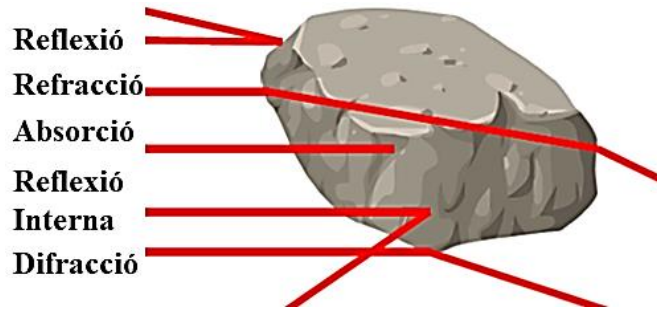


Figura 4. Tipus d'interaccions entre la llum i una partícula.⁶

Aquesta teoria, en aplicar aquest model matemàtic hem d'assumir que:⁶

- Les partícules són esferes homogènies d'índex de refracció conegut (incloent-hi la component imaginària, també coneguda com a índex d'absorció).
- Es coneix l'índex de refracció del medi que envolta la partícula.
- Es coneixen les característiques de l'ona electromagnètica incident.

3.3.3. Distribució de la mida de les partícules

La distribució de la mida de les partícules indica la quantitat relativa de partícules presents en un material segons la seva mida. Com que les mostres sotmeses a estudi contenen partícules de diverses mides, la distribució de la mida de les partícules es presenta com una distribució estadística de partícules de diverses dimensions. Aquesta distribució s'expressa habitualment mitjançant una corba de distribució acumulada.⁵

Segons la tècnica utilitzada, es poden aplicar diferents ponderacions per a l'obtenció dels resultats, com ara la distribució ponderada en nombre, la distribució ponderada per intensitat i la distribució ponderada en volum. La tècnica de difracció làser que es considera més idònia proporciona resultats ponderats en volum, ja que són més fàcils d'interpretar i comprendre. En aquest tipus de distribució, la contribució de cada partícula a la distribució està relacionada amb el seu volum, de manera que la contribució relativa és proporcional a la seva mida.⁵

En les distribucions de mida de partícules ponderades en volum, els paràmetres s'interpreten en percentils, que indiquen la mida màxima de partícula per a un percentatge determinat del volum de mostra i es relacionen amb la corba de distribució acumulada.⁵

Aquests percentils es defineixen com a **XaB**; on X representa el paràmetre (normalment D per al diàmetre), a indica la ponderació de distribució (per exemple, n per nombre, v per volum, i per intensitat), i B representa el percentatge de mostra per sota d'aquesta mida de partícula.

Per exemple, el Dv50 seria el diàmetre màxim de partícules per sota del qual es troba el 50% del volum de mostra, també conegut com la mida mitjana de partícula per volum. Els percentils més habitualment informats inclouen el Dv10, Dv50 i Dv90, ja que els valors característics per sota del Dv5 o per sobre del Dv95 tenen una alta probabilitat de ser vulnerables a la introducció d'incerteses causades per errors sistemàtics i d'obtenció de mostres.³

3.4. Mesura de partícules unitàries

La tècnica de difracció làser es fonamenta en la relació entre la distribució angular de la intensitat de la llum dispersada per una partícula i la seva mida. Per tant, perquè les partícules siguin mesurades amb precisió, han de estar totalment disperses entre elles. Si no hi ha una dispersió adequada, poden sorgir diverses problemàtiques que dificulten una mesura precisa de la distribució de mides de les partícules.³

3.4.1. Aglomerats

Una de les problemàtiques més freqüents en partícules petites, inferiors a 1 µm, és la formació d'aglomerats, les quals no s'han dispersat adequadament i es mantenen unides. Una limitació de la difracció làser és la incapacitat de detectar l'aglomeració de partícules, ja que les mostres no es visualitzen i manca informació sobre la morfologia de les partícules. Així, la presència d'aglomerats pot provocar una sobreestimació de la mida de les partícules.³

3.4.2. Dispersants

Una de les solucions òptimes per a la problemàtica de les partícules aglomerades és l'ús d'agents dispersants. Quan un pigment es dispersa en aigua, presenta propietats úniques a causa de les característiques físiques de l'aigua com a solvent polar, generant una alta tensió superficial. Això pot ocasionar dificultats durant la dispersió dels pigments, requerint així el desenvolupament de dispersants especialitzats.⁷

3.4.3. Additius humectants i dispersants moderns

La dispersió de pigments és un procés complex, especialment a causa de l'alta tensió superficial que dificulta la humectació de superfícies de baixa energia.⁷ L'agent dispersant àmpliament utilitzat per l'empresa en tots els pigments inorgànics és el tripolifosfat. No obstant això, actualment hi ha altres compostos que solen ser més efectius amb molts pigments inorgànics.

Els additius humectants i dispersants moderns, compostos per copolímers, ofereixen un rendiment excel·lent gràcies a la combinació de la humectació (procés pel qual els dispersants ajuden a distribuir uniformement les partícules de pigment en un líquid) i l'estabilització dels pigments. Aquest procés ajuda a distribuir uniformement les partícules de pigment en un líquid. Per tant, en pigments inorgànics amb formulacions més complexes, com el pigment A, és interessant avaluar l'efecte d'aquests additius moderns.⁷

Per una humectació adequada, la tensió superficial del líquid ha de ser inferior a la del sòlid, permetent una millor cobertura del pigment. L'additiu redueix la tensió superficial, dipositant-se a la superfície del pigment per formar una capa al voltant. Això es fa mitjançant interaccions entre els grups de l'additiu i la superfície del pigment, com enllaços iònics, dipol-dipol o enllaços d'hidrogen.⁷

L'estabilització dels pigments implica diversos mecanismes:

- (i) **Estabilització electrostàtica.** Es basa en les interaccions colombianes entre partícules de càrrega similar, que contraresten les forces d'atracció, com les de Van der Waals. L'additiu s'adsorbeix a la superfície del pigment i es dissocia en un segment polimèric aniónic i contraions catiónics, generant una doble capa electrostàtica que repulsa les partícules, tal com es veu a la figura 5C.⁷
- (ii) **Estabilització estèrica.** Les molècules d'additiu adsorbides formen una capa polimèrica no iònica al voltant de la partícula de pigment, actuant com a obstacle estèric mentre les partícules s'apropen, tal com es veu a la figura 5A.⁷
- (iii) **Estabilització electroestèrica.** Les altes exigències dels additius humectants i dispersants en recobriments aquosos fan necessària la combinació d'estabilització electrostàtica i estèrica, tal com es veu a la figura 5B.⁷

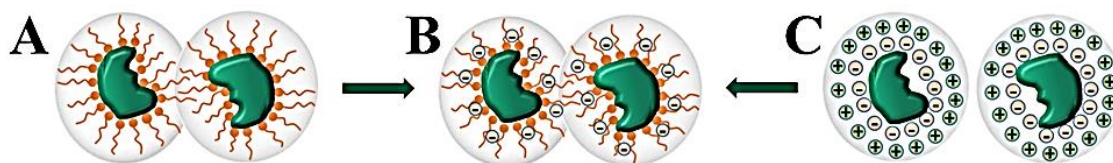


Figura 5. Representació d'una partícula rodejada per un additiu que produeix: (A) Estabilització estèrica. (B) Estabilització electroestèrica. (C) Estabilització electrostàtica.⁷

4. Part experimental

4.1. Materials

L'optimització d'aquest procés es realitza per a un pigment no tòxic utilitzat en pintures, designat com a pigment A per raons de confidencialitat. Les principals característiques del pigment A necessàries per a l'estudi es mostren a la taula 1.

Taula 1. Breu descripció del pigment A.

	Índex de refracció	Índex d'absorció	Densitat (g/cm ³)
Pigment A	2,45	0,10	6,10

Els compostos seleccionats per a l'estudi de la distribució de la mida de les partícules corresponen al pigment A en diferents estats, tal com s'observa en la taula 2.

Taula 2. Breu descripció de les mostres estudiades.

	Estructura química	Estat del pigment	Àrea superficial (m ² /g)	Modificació superficial
Mostra 1 - 4	Pigment A	Producte final	4 - 9	No
Mostra 5	Pigment A	Producte intermedi	-	No
Mostra 6 - 8	Pigment A	Producte final	4 - 9	Sí
Mostra 9 - 10	Pigment A	Producte final	> 9	No
Mostra 11	Pigment A, més altres	Producte final	-	No

Per millorar la dispersió de les partícules del pigment A, s'han utilitzat diversos tipus de dispersants disponibles a l'empresa. Aquests dispersants, que són d'interès per les seves propietats com a dispersants moderns, es descriuen a la taula 3.

Taula 3. Breu descripció dels dispersants estudiats.

	Aparença	Contingut actiu (%)	pH	Densitat (g/cm ³)	Composició	Estabilització
Tripolifosfat de sodi	Sòlid blanc	100%	-	-	Sal (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	Electroestàtica
T22	Líquid verd	40%	4,5	1,28	Copolímer acrílic sòdic	Electroestèrica
Metolat 394	Líquid groc	55%	8	1,08	Copolímer olefínic aniònic	Electroestèrica
Edalpan 395	Líquid marró groguenc	30%	9,5	1,09	Copolímer aniònic	Electroestèrica
Ampex 300	Líquid marró groguenc	45%	8	1,3	Copolímer acrílic sòdic	Electroestèrica

4.2. Instrumentació

Els equips utilitzats per optimitzar el mètode són l'analitzador de mida de partícules per difracció làser Malvern Mastersizer 3000, el sonotrode d'ultrasons i el microscopi electrònic de rastreig, mostrats a la figura 6 (excepte el MER).

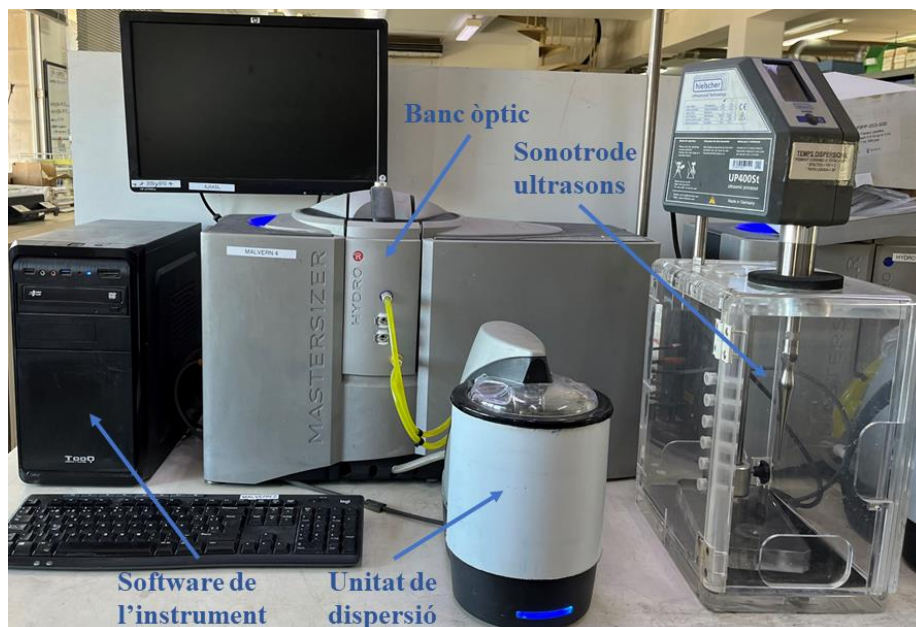


Figura 6. L'equip Malvern Mastersizer 3000 amb els seus tres elements principals, l'ordinador amb el software incorporat i el sonotrode d'ultrasons.

4.2.1. Sonotrode d'ultrasons

En aquest estudi s'ha utilitzat l'homogeneïtzador ultrasònic UP400St de Hielscher, un dispositiu de 400 watts amb pantalla tàctil, LEDs integrats, sensor de temperatura connectable i targeta SD per a l'enregistrament de dades. Aquest aparell és ideal per a la sonificació de mostres de 5 a 4000 mL i es va emprar per homogeneïtzar, emulsionar i dispersar, assegurant una preparació de mostres eficient i precisa.⁸

4.2.2. Microscopi electrònic de rastreig

En aquest estudi s'ha utilitzat el microscopi electrònic de rastreig Sigma 300 VP de ZEISS, i funciona emprant un feix d'electrons que s'escaneja sobre la superfície de la mostra. Aquest feix d'electrons interactua amb els àtoms de la mostra, produint diferents senyals com electrons secundaris i raigs X característics. Aquests senyals són recollits i processats per a generar una imatge d'alta resolució de la mostra, permetent l'anàlisi de la seva topografia i composició. El MER està equipat amb una sèrie de detectors i sistemes d'escaneig avançats que permeten la captura d'imatges tridimensionals amb gran resolució i contrast. Això el converteix en una eina clau per a la caracterització de mostres a escala nanomètrica.⁹

4.2.3. Malvern Mastersizer 3000

L'equip Malvern Mastersizer 3000 és l'analitzador de mida de partícules per difracció làser. Aquest sistema de difracció làser està format per tres elements principals:

- (i) **Banc òptic.** El banc òptic és una part essencial del sistema de difracció làser. En aquesta etapa, una mostra dispersa passa per l'àrea de mesura del banc òptic, on un raig làser il·lumina les partícules. Aquest procés permet la interacció entre la llum i les partícules dispersades, que és fonamental per a la posterior caracterització de les propietats de les partícules en termes de mida i distribució.⁵

El sistema de difracció làser del Malvern Mastersizer 3000 està compost per dos làsers principals: un de vermell, format per He-Ne i amb una longitud d'ona de 633 nm, i un altre de blau, format per diode i amb una longitud d'ona de 470 nm. Aquestes fonts de llum s'utilitzen per mesurar una àmplia gamma de mides de partícules, des de 0,01 μm fins a 3500 μm .⁴

A causa de la diferent longitud d'ona, el làser vermell es dispersa principalment cap endavant, indicant que s'utilitza per mesurar partícules grans, tal com s'observa a la figura 7. Mentre que el làser blau es dispersa principalment cap als costats, el que el fa ideal per mesurar partícules més petites, tal com s'observa a la figura 8. Aquesta combinació permet cobrir un ampli rang de mides de partícules.⁴

A més dels làsers, l'equip disposa d'una sèrie de detectors situats al voltant de la cèl·lula de mesura per detectar amb precisió la intensitat de la llum dispersada per les partícules en una àmplia gamma d'angles de difracció. Aquests detectors inclouen 63 detectors disposats en forma de matriu logarítmica a diferents angles per mesurar la intensitat de la llum difractada en cada angle. Els detectors de pla focal estan dissenyats per a partícules grans amb angles de difracció petits, mentre que els de dispersió lateral i posterior estan destinats a partícules més petites amb angles de difracció més grans.⁴

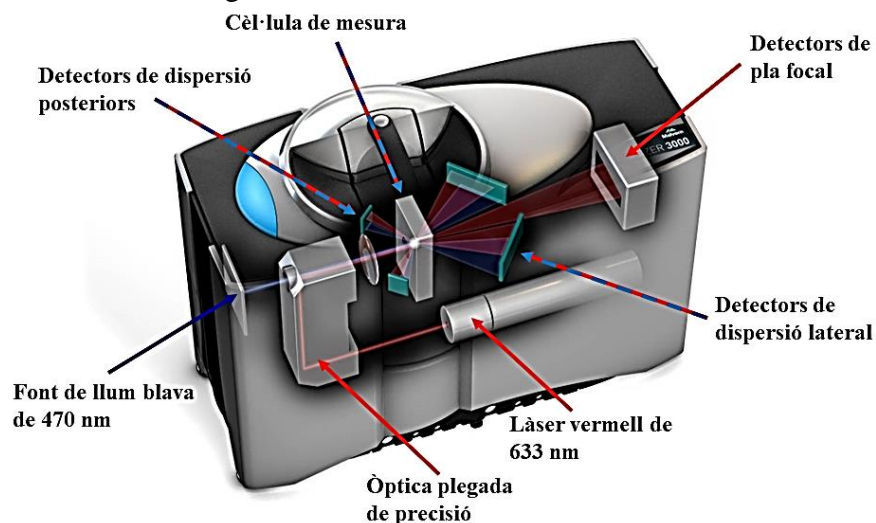


Figura 7. Representació esquemàtica de la mesura de la llum blava i roja del Malvern Mastersizer 3000.⁵

- (ii) **Unitat de dispersió.** La unitat de dispersió de mostres és un element crític del sistema, dissenyat específicament per manipular i dispersar la mostra de manera precisa. La seva funció és assegurar que les partícules es lliurin a l'àrea de mesura del banc òptic amb la concentració adequada i en un estat de dispersió estable.⁴

En les unitats de dispersió de mostres s'utilitzen dispersants líquids, com aigua o dissolvents, per dispersar la mostra. Aquesta dispersió es manté homogènia re circulant contínuament la mostra per la zona de mesura.⁵

En aquest estudi, s'utilitza aigua osmotitzada a la unitat de dispersió, ja que és el dispersant més comú a l'empresa. A més, depenent de l'etapa del procés de producció del pigment A, aquest pot estar dissolt en aigua osmotitzada. Per a garantir mesures precises, l'aigua osmotitzada utilitzada ha de ser filtrada, ja que l'exactitud de la mesura del blanc es veurà afectada si no és així.

- (iii) **Software de l'instrument.** El software de l'instrument té un paper fonamental en el control del sistema durant el procés de mesura. Analitza les dades de dispersió per calcular la distribució de la mida de les partícules. En els sistemes més avançats, aquest software no només ofereix control durant el procés i anàlisi posterior, sinó també proporciona retroalimentació instantània durant el desenvolupament del mètode i assessorament expert sobre la qualitat dels resultats obtinguts.⁵

Per analitzar les dades de dispersió i calcular la distribució de la mida de partícules, el software segueix un procediment específic i repetitiu per arribar als valors més precisos possibles, que es el següent:⁴

1. Les partícules dispersen llum amb una intensitat dependent de l'angle i la mida.
2. Utilitzant la tècnica de difracció làser, es mesura la intensitat de la llum dispersada en angles específics, creant un perfil de difracció experimental.
3. Mitjançant la teoria de Mie, s'obtenen perfils de difracció teòrics que el software utilitza com a estàndards de comparació.
4. Es realitza un ajust entre els perfils experimental i teòric a través de successives iteracions per determinar la distribució de la mida de les partícules que millor coincideix amb la dispersió mesurada, tal com es mostra a la figura 9.

Finalment, en l'informe de distribució final de la mida de les partícules, el software proporciona dues dades: l'experimental i el teòric. La diferència entre aquestes dues dades és el **residual**, representat en la figura 10, i és un indicador de la bondat de l'ajust. Idealment, aquest residu hauria de ser el més baix possible, preferiblement inferior a 1.⁴

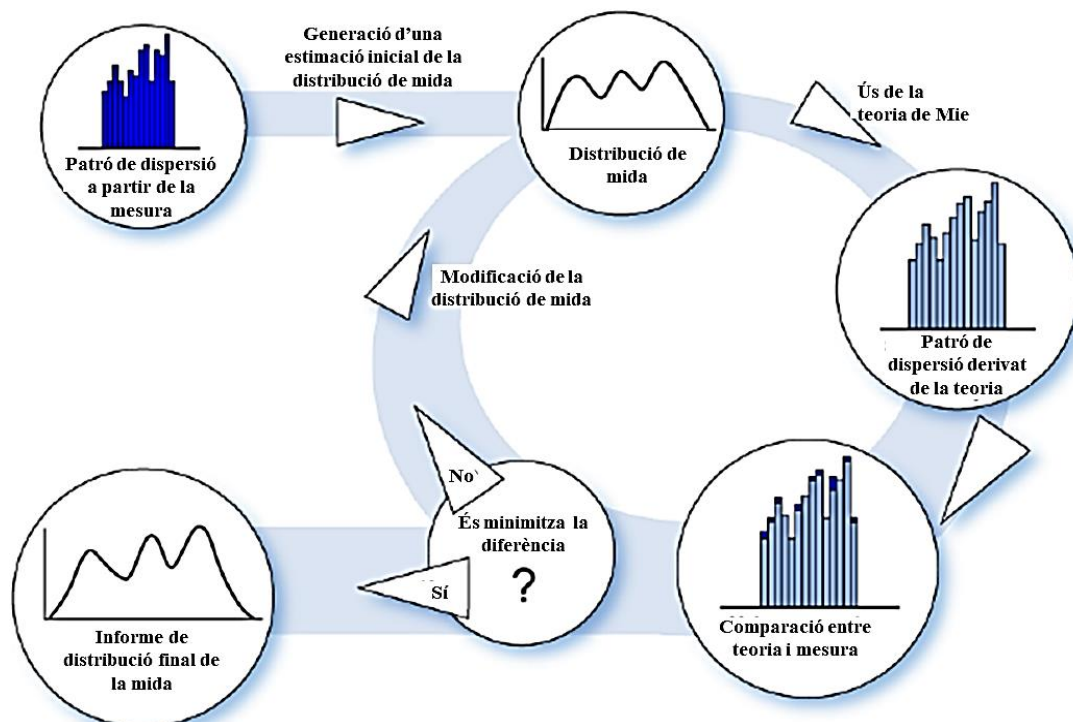


Figura 9. Esquema del procediment que segueix el software per obtenir la distribució final de la mida de les partícules.⁴

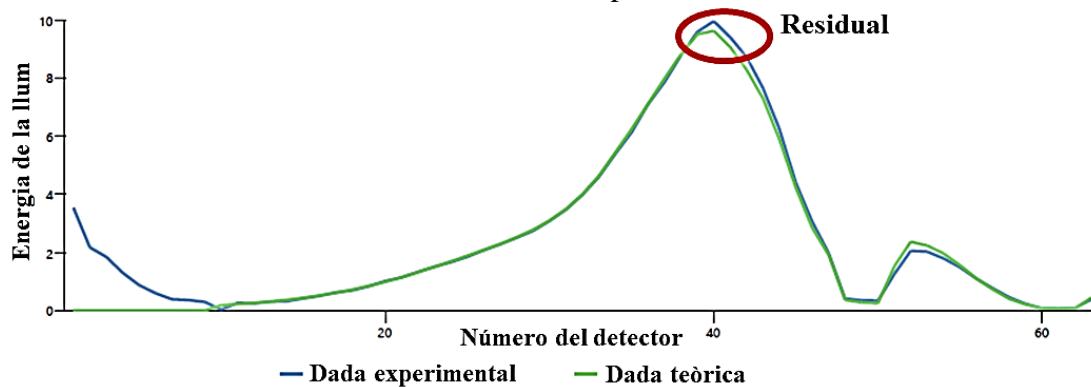


Figura 10. Representació gràfica del residual.⁴

4.3. Optimització del mètode de dispersió

Per optimitzar la mesura de la distribució de partícules del pigment A mitjançant la difracció làser, es desenvolupa un nou mètode utilitzant el Malvern Mastersizer 3000.

Per aconseguir els valors òptims desitjables, l'estudi comença analitzant la situació inicial dels resultats de la mesura del pigment A en diverses qualitats, però amb la mateixa estructura química. Basant-se en els resultats obtinguts, es decideix dur a terme l'optimització del mètode en la qualitat que mostra valors més erronis, que correspon a la mostra 4 de la taula 2 (veure els resultats en la secció de resultats i discussió, taula 5).

Per dur a terme l'optimització del mètode, segons la guia bàsica del Malvern, cal seguir un ordre de prioritats en variar els possibles paràmetres. Aquest ordre es determina en funció de la mida de les partícules presents a la mostra. En aquest estudi, atès que s'està treballant amb partícules inferiors a 1 μm , l'ordre de prioritats és el següent:⁵

1. Preparació de la mostra.
 - 1.1. Concentració del dispersant.
 - 1.2. Agitació ultrasònica de la mostra.
2. Procediment operatiu estàndard.
 - 2.1. Obscuració.
 - 2.2. Velocitat d'agitació.

4.3.1. Preparació de la mostra

El procediment de preparació de la mostra consisteix en barrejar 0,1 g de mostra amb 15 ml d'aigua osmotitzada amb el dispersant, i posteriorment, sotmetre-la a ultrasons durant un temps específic.

Per aconseguir una dispersió òptima i una mesura precisa de la distribució de partícules, hi ha dos paràmetres clau que cal optimitzar en la preparació de la mostra.

- (i) **Concentració del dispersant.** La funció del dispersant és millorar la dispersió del pigment i reduir l'atracció entre les partícules, evitant així la formació d'aglomerats. Les partícules petites tenen una major tendència a formar aglomerats o a flocular-se. No obstant això, amb dispersants que redueixen l'atracció entre partícules, les dispersions són significativament més estables.¹⁰

Per tant, és essencial que les cadenes polimèriques del dispersant estiguin ancorades amb èxit a la superfície del pigment i que la superfície de les partícules estigui coberta amb una densitat de cadenes suficient per garantir la mínima interacció entre elles.¹⁰

En general, la quantitat òptima de dispersant depèn de la superfície del pigment en qüestió. Si s'utilitza massa poc, no cobrirà tota la superfície de les partícules, provocant interaccions entre elles i possibles aglomeracions. D'altra banda, si s'utilitza massa, el gruix de la barrera protectora es podria reduir com a resultat de l'amuntegament a la superfície del pigment, tal com es mostra a la figura 11.¹⁰

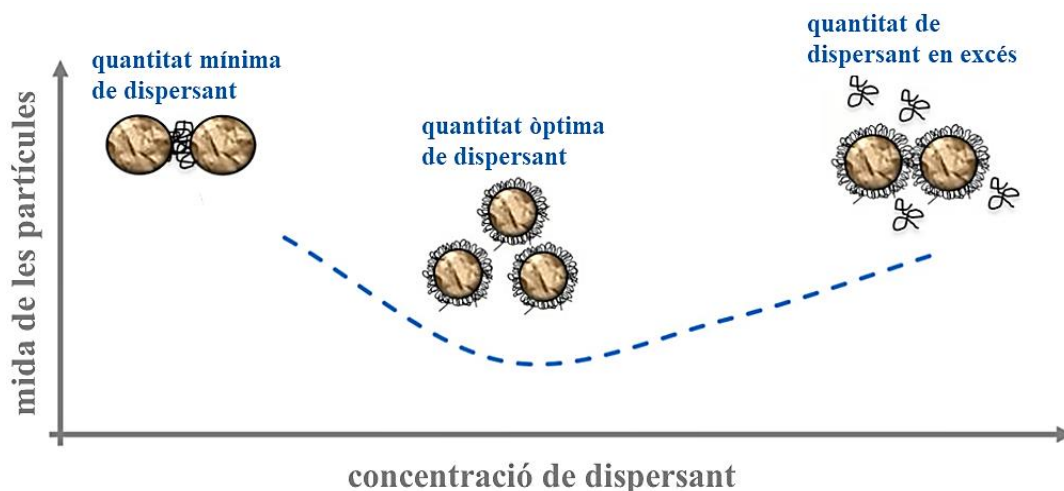


Figura 11. Representació de la funció del dispersant en funció de la seva concentració.¹⁰

Com a regla general (indicada per diversos fabricants d'additius), 2 mg de dispersant per metre quadrat de superfície de pigment s'aproximaran a la quantitat òptima requerida. Per determinar-la, s'utilitza la següent equació expressada com a percentatge d'agent sobre pes de pigment.¹⁰

$$\%_{dispersant} = \frac{\text{\textit{àrea de superfície del pigment (BET)}}}{5} = \frac{8,3}{5} = 1,66 \% \quad (2)$$

El valor de l'àrea de superfície de BET de la mostra 4 del pigment A és 8,3 m²/g, tal com s'indica a la taula 2. Per tant, per estar al voltant d'aquest nivell de 2 mg/m², és necessari un 1,66 % de quantitat de dispersant sobre el pes de pigment en solució.

Les proves de concentració dels diferents dispersant polimèrics van des del 0 % fins al 10 %, amb increments de 1 %.

- (ii) **Agitació ultrasònica de la mostra.** La funció de l'agitació ultrasònica és facilitar la ruptura de partícules aglomerades i promoure la humectació i penetració del dispersant a la superfície de les partícules mitjançant l'aplicació d'energia mecànica al sistema. En aquest estudi, aquest procés es realitza mitjançant una sonda ultrasònica, com es mostra a la figura 5.

L'agitació ultrasònica és un paràmetre crític que requereix optimització. Un excés d'agitació pot provocar la ruptura de les partícules primàries i un augment de la temperatura, deteriorant la dispersió i causant evaporació del solvent, fet que redueix la mida mesurada. D'altra banda, si no s'assoleix el temps de sonicació necessari, la mostra pot no dispersar-se completament i no trencar els aglomerats.¹¹

Per prevenir l'augment de temperatura indesitjable, es pot optar per treballar en el mode de sonicació polsada, és a dir, configurar la sonda per funcionar amb intervals de sonicació en lloc d'una sonicació contínua. Això pot ajudar a controlar millor la temperatura i evitar possibles efectes no desitjats sobre la mostra.¹¹

Per determinar el temps òptim de sonicació, es realitzaran proves de ruptura d'aglomeracions a diversos temps i modes. Aquestes proves s'ajustaran per garantir que estiguin per sobre dels nivells d'energia insuficients per trencar completament les aglomeracions, però per sota dels nivells d'energia que podrien causar danys a les partícules primàries.¹¹

Les proves de sonicació contínua es realitzen amb intervals de temps de 1 minut, 1 minut i 30 segons, 2 minuts, 2 minuts i 30 segons, i 3 minuts. Les proves de sonicació polsada, en canvi, s'executen amb intervals de temps de 3 minuts, 3 minuts i 30 segons, 4 minuts, 4 minuts i 30 segons, i 5 minuts.

4.3.2. Procediment operatiu estàndard

El software del Malvern Mastersizer 3000 utilitza un **procediment operatiu estàndard (SOP)** que, introduint els paràmetres òptics i ajustant altres paràmetres del sistema, calcula un model de difracció específic per a les condicions i els paràmetres introduïts.

Els paràmetres òptics necessaris inclouen l'índex de refracció del dispersant, l'índex de refracció dels materials de la mostra i la part imaginària de l'índex de refracció (absorció) del material de la mostra. L'índex de refracció del dispersant (aigua osmotitzada) ja estava definit amb un valor de 1,33, ja que també s'utilitza en altres pigments del laboratori. L'empresa filial de CCT va proporcionar els índexs de refracció i d'absorció del pigment A, com es mostren a la taula 1.

Els següents paràmetres del sistema es van tenir que optimitzar per aconseguir una dispersió òptima i una mesura precisa de la distribució de partícules.

- (i) **Ultrasons.** L'aplicació d'ultrasons en la unitat de dispersió durant la mesura de la distribució de mida de les partícules es basa en els mateixos principis que en la preparació de la mostra. Tanmateix, un excés d'ultrasons pot causar aglomerats, ja que seria la segona vegada que s'aplica l'agitació ultrasònica a la mostra.

Per tant, cal avaluar l'efecte dels ultrasons en la unitat de dispersió, comparant les mesures amb i sense la seva aplicació, per determinar si realment milloren els resultats.

- (ii) **Obscuració.** La concentració de la mostra en un sistema de difracció làser es mesura com el percentatge de pèrdua de llum làser a través de la mostra, causada per la dispersió i l'absorció. La concentració adequada de la mostra és un equilibri entre afegir suficient mostra per obtenir una relació senyal-soroll adequada i representativa del material a granel, i no afegir-ne massa per evitar que la mesura es vegi afectada per la **dispersió múltiple**.

La dispersió múltiple es produeix quan la llum es dispersa successivament en més d'una partícula, provocant un augment de l'angle de sortida i l'excitació dels detectors a angles més alts, tal com es mostra en la figura 12. Això genera un patró de dispersió que ja no és la suma dels patrons de totes les partícules individuals. Com que la dispersió múltiple apareix a angles més grans, la proporció de partícules petites calculades serà superior al valor real, i el Mastersizer interpretarà que les partícules són més petites del que realment són.³

Per avaluar l'efecte de l'obscuració, es van establir tres intervals de percentatges: 2-5%, 5-8% i 8-11%.

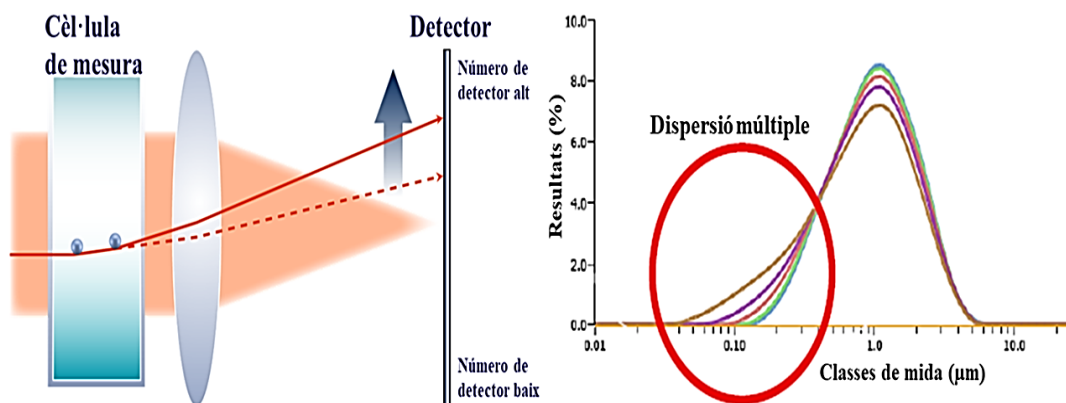


Figura 12. Efecte de la dispersió múltiple.³

- (iii) **Velocitat d'agitació.** Per obtenir resultats òptims, és essencial garantir una dispersió homogènia. Per aconseguir-ho, és crucial optimitzar la velocitat d'agitació de la unitat de dispersió, ja que el pigment A és un material dens que té tendència a sedimentar-se ràpidament.⁵

Per tant, la solució consisteix a realitzar una valoració d'agitació amb intervals de 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm i 3000 rpm.

4.3.3. Exactitud, precisió i qualificació instrumental

Per validar un mètode, és crucial assegurar-ne l'optimització, la qual implica la consideració de la seva exactitud i precisió, així com la qualificació instrumental.

- (i) **Exactitud.** L'exactitud d'un sistema de mesura es refereix al grau de proximitat entre els valors mesurats i els valors reals. En termes estadístics, l'exactitud està relacionada amb el **biaix** o **error** d'una estimació. Com menor sigui el biaix, més exacta és una estimació.¹²

Per avaluar l'exactitud del mètode final optimitzat, s'han comparat els resultats obtinguts amb la difracció làser i el microscopi electrònic de rastreig (MER). Amb el MER, s'observen les partícules reals, per tant, es pot mesurar la mida real sense cap aproximació i distingir entre partícules unitàries i aglomerats. Per aquest motiu, aquesta mesura és considerada com la mesura "real".

S'han realitzat diverses fotografies de les mostres 1, 2, 3, 4 i 5 del pigment A, i utilitzant l'aplicació "ImageJ", s'han extret les mides de 100 partícules de cada mostra, assegurant així una població suficient que correspongui a la realitat. A partir d'aquestes mesures, s'han calculat diversos percentils utilitzant la funció "percentil" de l'Excel.⁹

L'exactitud es mesura mitjançant l'error absolut (E) o de l'error relatiu (E_R), els quals indiquen la diferència entre el valor mesurat i el valor real. El signe de l'error absolut determina si el valor mesurat és inferior o superior al valor real: negatiu per sota i positiu per sobre.¹²

L'error absolut i relatiu s'expressa amb les següents equacions:

$$E = x - x_t; \quad E_R = \frac{x - x_t}{x_t} \quad (3,4)$$

On x = valor mesurat; x_t = valor real

- (ii) **Precisió i qualificació instrumental.** La precisió d'un sistema de mesura, també anomenat reproductibilitat o repetibilitat, és el grau en el qual mesuraments repetits sota condicions sense canvis mostren els mateixos resultats. Com menor és la dispersió major és la precisió.¹²

Les mesures comunes de la variabilitat són la desviació estàndard, la variància i el coeficient de variació dels mesuraments, en les quals mesures quant s'allunya un resultat individual (x_i) de la mitjana (\bar{x}), i la precisió es pot estimar com una funció d'aquestes.¹²

Per avaluar la precisió del mètode i la qualificació instrumental es mesuraran deu alíquotes independents i es calcularà la desviació estàndard relativa multiplicada per 100, anomenat coeficient de variació (CV).

El coeficient de variació s'expressa amb la següent equació:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (5)$$

On $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$; \bar{x} = mitjana

Segons la norma ISO 13320:2020, els valors màxims admissibles del coeficient de variació (CV) pel mètode final optimitzat són del **3%** per al Dv10, del **2,5%** per al Dv50 i del **4%** per al Dv90. A més, els valors màxims admissibles del CV per la qualificació instrumental són del **2%** per al Dv10, del **1,5%** per al Dv50 i del **3%** per al Dv90.

4.3.4. Aplicació del mètode en diverses mostres

L'aplicació del mètode final optimitzat en diverses mostres consisteix en avaluar-lo en una gamma de mostres amb característiques químiques variables. Aquest enfocament demostra la versatilitat i l'aplicabilitat general del mètode, mostrant la seva eficàcia en diferents contextos. Aquesta anàlisi valida la robustesa i fiabilitat del mètode, i permet identificar possibles limitacions o àmbits d'optimització addicionals.

Les primeres mesures es realitzaran en el pigment A en diferents qualitats, corresponents a les mostres 1, 2, 3 i 4 de la taula 2. També s'analitzarà el pigment A no finalitzat, en una etapa específica del procés d'obtenció, corresponent a la mostra 5 de la taula 2.

A continuació, es realitzaran mesures sobre el pigment A amb la mateixa estructura química però amb tres modificacions superficials diferents, corresponents a les mostres 6, 7 i 8 de la taula 2. Després, es mesurarà el pigment A amb la mateixa estructura química però amb dues àrees superficials molt superiors respecte a la mostra 4, corresponents a les mostres 9 i 10 de la taula 2. Finalment, es farà una mesura sobre el pigment A amb una estructura química diferent, mesclat amb altres pigments, corresponent a la mostra 11 de la taula 2.

5. Resultats i discussió

L'estudi comença analitzant la situació inicial de quatre estàndards de diferents qualitats del pigment A, a més d'una cinquena mostra en la qual el pigment A es troba en una etapa determinada del procés d'obtenció, tal com s'indica a la taula 2.

Els paràmetres per a la preparació de la mostra i per a la SOP ja estaven determinats mitjançant un procediment que es seguia a l'empresa anteriorment, que es detalla a continuació:

Taula 4. Paràmetres determinats pel procediment establert a l'empresa.

Preparació de la mostra	
Percentatge de Tripolifosfat de Sodi respecte el pes de pigment A en solució	1 %
Temps i mode de sonicació	2 min en sonicació contínua
Procediment Operatiu Estàndard (SOP)	
Percentatge d'obscuració	10 – 18 %
Velocitat d'agitació	2000 rpm
Percentatge d'ultrasons	80 %

Els resultats proporcionats pel Malvern Mastersizer 3000 es basen en una sèrie de tres mesures i, a partir d'aquestes, genera diversos informes de resultats. Aquest estudi se centrarà en els resultats obtinguts dels percentils Dv10, Dv50 i Dv90, juntament amb el valor del residual, i també en l'assessorament expert que proporciona el mateix software.

Taula 5. Resultats amb el procediment que hi havia establert a l'empresa.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Mostra 1	0,3590	0,832	1,86	3,27
Mostra 2	0,4330	0,871	1,78	3,29
Mostra 3	0,1110	0,733	1,82	3,58
Mostra 4	0,0926	0,640	4,74	3,40
Mostra 5	0,0821	0,245	0,85	1,10
SEGONA MESURA				
Mostra 1	0,4020	0,811	1,95	5,17
Mostra 2	0,4200	0,812	1,71	5,59
Mostra 3	0,4150	0,782	1,73	6,82
Mostra 4	0,3620	0,703	9,14	5,50
Mostra 5	0,0847	0,215	0,85	8,99
TERCERA MESURA				
Mostra 1	0,3950	0,793	2,02	5,70
Mostra 2	0,4190	0,821	1,82	6,37
Mostra 3	0,4120	0,763	1,71	7,37
Mostra 4	0,3730	0,853	562	6,96
Mostra 5	0,0970	0,222	0,90	10,58

Com es pot observar en els resultats obtinguts, no hi ha una reproductibilitat entre les tres mesures, ja que cada mesura difereix significativament de la anterior. A més, el valor del residual està molt per sobre del 1 % desitjable.

L'estudi del nou mètode de mesura de la distribució de la mida de les partícules es realitzarà sobre la **mostra 4**, ja que entre les cinc mostres, aquesta es la que presenta valors més erronis, tal com s'observa a la taula 2.

Tenint en compte els resultats inicials i sabent que el pigment A presenta partícules inferiors a una micra, amb un Dv_{50} d'aproximadament $0,5 \mu\text{m}$, es determina com a objectiu optimitzar un mètode que permeti obtenir resultats reproduïbles entre les tres mesures consecutives que realitza la difracció làser. A més, s'ha de garantir que els resultats tinguin un residual correcte i que les mides obtingudes siguin el més properes possible a les mides reals.

5.1. Tripolifosfat de Sodi

L'optimització del procés comença amb el dispersant Tripolifosfat de Sodi, ja que és el dispersant utilitzat per mesurar la distribució de la mida de les partícules en tots els pigments i matèries primeres actualment tractats a l'empresa. Per tant, continuar treballant amb aquest dispersant seria l'opció més òptima per a l'empresa.

Tal com s'ha explicat en l'apartat de la part experimental, el primer paràmetre que s'ha d'optimitzar és la concentració del dispersant de la preparació de la mostra. No obstant això, en aquest cas, com que el dispersant utilitzat per l'empresa es troba en una solució preparada i optimitzada, no fa falta optimitzar aquest paràmetre.

A continuació, es mostren els paràmetres optimitzats en l'ordre de prioritats determinats a la part experimental.

- (i) **Ultrasons en la unitat de dispersió.** Abans d'iniciar l'optimització pels paràmetres determinats a la part experimental, s'inicia el procediment amb l'aplicació d'ultrasons a la unitat de dispersió en la SOP. Aquesta elecció es deu a l'observació d'un augment molt significatiu en el percentil Dv_{90} en la mostra 4 durant la tercera mesura, possiblement per la formació d'aglomerats a causa de l'excés d'ultrasons.⁵

Per veure com afecta l'aplicació d'ultrasons a la unitat de dispersió del procediment operatiu estàndard, es realitza una mesura sense l'ús d'aquest, tal com s'observa a la taula 6.

Taula 6. Resultats obtinguts sense l'ús d'ultrasons a la unitat de dispersió.

SENSE ULTRASONES	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0953	0,706	2,25	0,69
Segona mesura	0,0942	0,699	2,26	0,69
Tercera mesura	0,0943	0,699	2,32	0,67

Els resultats s'han obtingut sense utilitzar ultrasons a la unitat de dispersió i es comparen amb els resultats inicials per a avaluar l'efecte d'aquesta modificació en el mètode de mesura. S'observa una millora en la reproductibilitat de les tres mesures consecutives realitzades amb difracció làser, a causa de la reducció de l'excés d'ús d'ultrasons, que provoca aglomeracions durant les mesures.

Així doncs, es decideix eliminar l'ús d'ultrasons en la unitat de dispersió permanentment.

- (ii) **Agitació ultrasònica de la mostra.** Per dur a terme l'optimització de l'aplicació d'ultrasons en la preparació de la mostra s'utilitza el sonotrode mostrat en la figura 6, seguint els modes i temps indicats a l'apartat de la part experimental, tal com s'observa a les taules 7 i 8.

Taula 7. Resultats obtinguts a diferents temps de sonicació continua.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
1 min	0,2540	0,722	2,94	0,72
1 min 30 s	0,1190	0,694	2,29	0,75
2 min	0,1080	0,646	2,05	0,65
2 min 30 s	0,0991	0,679	1,79	0,66
3 min	0,0993	0,683	1,77	0,69
SEGONA MESURA				
1 min	0,2800	0,729	4,06	0,75
1 min 30 s	0,1270	0,699	2,33	0,73
2 min	0,1060	0,645	2,12	0,64
2 min 30 s	0,0993	0,677	1,78	0,66
3 min	0,0997	0,689	1,79	0,68
TERCERA MESURA				
1 min	0,1470	0,720	3,20	0,72
1 min 30 s	0,1240	0,699	2,39	0,73
2 min	0,1090	0,647	2,21	0,65
2 min 30 s	0,0993	0,676	1,78	0,65
3 min	0,0994	0,689	1,79	0,69

Taula 8. Resultats obtinguts a diferents temps de sonicació discontinua.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
3 min	0,1170	0,722	2,82	0,61
3 min 30 s	0,1090	0,663	1,97	0,71
4 min	0,0835	0,578	1,88	0,52
4 min 30 s	0,1000	0,653	1,78	1,13
5 min	0,0978	0,648	1,71	0,58
SEGONA MESURA				
3 min	0,1190	0,719	2,79	0,62
3 min 30 s	0,1080	0,661	2,07	0,70
4 min	0,0836	0,579	1,90	0,56

4 min 30 s	0,0989	0,644	1,75	0,75
5 min	0,0988	0,647	1,74	0,63
TERCERA MESURA				
3 min	0,1210	0,723	2,92	0,62
3 min 30 s	0,1030	0,649	1,98	0,65
4 min	0,0836	0,582	1,93	0,54
4 min 30 s	0,0983	0,644	1,79	0,73
5 min	0,1000	0,651	1,79	0,61

Els resultats s'han obtingut amb la variació del mode i del temps de sonicació, i es comparen per determinar les condicions òptimes. S'observa que els resultats entre el mode de sonicació continu i discontinu són molt similars; per tant, es descarta la sonicació en mode discontinu, ja que requereix més temps innecessàriament. Entre els resultats obtinguts amb sonicació contínua, s'observa una disminució de la mida de les partícules en els diferents percentils fins als 2 minuts i 30 segons, moment en què aquests s'estabilitzen.

Així doncs, es determina que la sonicació òptima és de 2 minuts i 30 segons de forma contínua.

- (iii) **Obscuració.** El següent paràmetre a variar en el mètode és el percentatge d'obscuració en la SOP. Segons l'assessorament expert sobre la qualitat dels resultats obtinguts amb difracció làser, hi ha un excés d'obscuració que pot causar l'efecte de la dispersió múltiple. A més, el percentatge d'obscuració per partícules inferiors a 1 μm ha de ser inferior al 10 %.⁵

Per avaluar l'efecte de l'obscuració, es realitzen tres mesures amb intervals de percentatges: 2-5%, 5-8% i 8-11%, tal com s'observa a la taula 9.

Taula 9. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges d'obscuració.

PRIMERA MESURA	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Residual (%)
2-5 %	0,0949	0,609	1,67	0,64
5-8 %	0,0881	0,581	1,65	0,60
8-11 %	0,0958	0,645	1,86	0,62
SEGONA MESURA				
2-5 %	0,0941	0,605	1,65	0,68
5-8 %	0,0879	0,581	1,70	0,63
8-11 %	0,0971	0,649	1,90	0,63
TERCERA MESURA				
2-5 %	0,0946	0,604	1,65	0,68
5-8 %	0,0888	0,588	1,79	0,59
8-11 %	0,0952	0,644	1,91	0,62

Els resultats s'han obtingut variant el percentatge d'obscuració i comparant-los per determinar l'interval òptim. S'observa que una disminució del percentatge d'obscuració millora lleugerament els resultats obtinguts. Segons l'assessorament expert del Mastersizer, per baix d'un 8% d'obscuració s'està en el rang correcte, evitant així l'efecte de dispersió múltiple.

Així doncs, es determina que l'interval de percentatge d'obscuració òptim és el 5-8 %.

- (iv) **Velocitat d'agitació.** L'últim paràmetre a variar en el mètode és la velocitat d'agitació de la unitat de dispersió en la SOP. Per això, es realitzaran diverses mesures a diferents velocitats indicades a la part experimental, tal com es mostra a la taula 10.

Taula 10. Resultats obtinguts amb les diferents velocitats d'agitació.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
1000 rpm	0,1120	0,687	1,90	0,63
1500 rpm	0,0881	0,581	1,65	0,60
2000 rpm	0,0900	0,596	1,83	0,59
2500 rpm	0,0904	0,584	1,90	0,85
3000 rpm	0,3700	0,740	13,60	1,23
SEGONA MESURA				
1000 rpm	0,1180	0,694	1,98	0,64
1500 rpm	0,0879	0,581	1,70	0,63
2000 rpm	0,0908	0,598	1,88	0,61
2500 rpm	0,0922	0,590	2,14	0,81
3000 rpm	0,3700	0,740	13,60	1,23
TERCERA MESURA				
1000 rpm	0,1120	0,686	1,96	0,68
1500 rpm	0,0888	0,588	1,79	0,59
2000 rpm	0,0911	0,600	1,95	0,61
2500 rpm	0,0982	0,603	2,63	0,96
3000 rpm	0,3700	0,748	15,60	1,21

Els resultats s'han obtingut variant el temps d'agitació i comparant-los per determinar la velocitat òptima. S'observa que, a mesura que augmenta la velocitat, augmenta la mida de les partícules. Això es deu a la formació d'aglomeracions indesitjables provocades pels xocs continus entre partícules. Si el dispersant no és l'òptim, no pot evitar la formació d'aglomeracions quan xoquen les partícules.

Així doncs, es determina que la velocitat d'agitació òptima és de 1500 rpm.

Els paràmetres determinats com a òptims, utilitzant com a dispersant el Tripolifosfat de Sodi, són els mostrats a la taula 11.

Taula 11. Paràmetres determinats com a òptims pel dispersant Tripolifosfat de Sodi.

Preparació de la mostra	
Percentatge de Tripolifosfat de Sodi respecte el pes de pigment A en solució	1 % (p/v)
Temps i mode de sonicació	2 min i 30 s en sonicació contínua
Procediment Operatiu Estàndard (SOP)	
Percentatge d'obscuració	5 – 8 %
Velocitat d'agitació	1500 rpm
Percentatge d'ultrasons	SENSE

Els resultats obtinguts de les tres mesures consecutives realitzades amb difracció làser, utilitzant com a dispersant el Tripolifosfat de Sodi amb el mètode optimitzat, són els mostrats a la taula 10 (velocitat d'agitació de 1500 rpm).

Comparant els resultats obtinguts de la mostra 4 amb el procediment inicial establert per l'empresa i amb el mètode optimitzat pel dispersant Tripolifosfat de Sodi, s'observa una millora respecte la reproductibilitat entre les tres mesures realitzades per la difracció làser, excepte en el percentil Dv90, on es detecta una variació considerable. Pel que fa a l'exactitud, s'ha registrat una disminució considerable de la mida de les partícules, però tot i així, encara estem per sobre dels valors reals, ja que les partícules del pigment A són inferiors a 1 µm. Cal destacar que el residual ha millorat molt considerablement, situant-se ara per sota del 1 %, tal com s'hauria d'esperar.

Per a una millor optimització del mètode, és necessari utilitzar additius humectants i dispersants moderns amb estabilització electroestèrica. L'elecció d'un dispersant òptim per al pigment A, donat que les seves partícules són inferiors a 1 µm, és fonamental per garantir una dispersió efectiva i, per tant, una mesura precisa de la distribució de la mida de les partícules.

5.2. Dispersant T22

El primer dispersant modern utilitzat és el T22, seleccionat per la seva afinitat amb el pigment A segons estudis previs. Aquest dispersant modern té una estabilització electroestèrica, com els altres dispersants avaluats en aquest estudi. Per determinar el dispersant més òptim, es mantindran constants tots els paràmetres, excepte la concentració del dispersant, que variarà segons la substància. Si es detecta una millora amb algun dispersant, es procedirà a optimitzar els altres paràmetres segons l'ordre indicat anteriorment, amb l'objectiu d'obtenir la millor mesura possible. Això assegura que les comparacions entre els diversos dispersants es realitzin en igualtat de condicions i permeti una anàlisi precisa de la seva eficàcia.

A continuació, es mostren els paràmetres optimitzats en l'ordre de prioritats determinats a la part experimental.

- (i) **Concentració del dispersant.** La concentració del dispersant s'expressa com el percentatge de quantitat de dispersant sobre el pes de pigment que hi ha en solució. El percentatge mínim necessari és un 1,66 %, calculat a la part experimental. Per avaluar l'efecte del dispersant, es realitzen diverses mesures a diferents concentracions tal com es mostra a la taula 12.

Taula 12. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges de quantitat de dispersant.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
0 %	0,0803	0,515	1,78	3,79
1 %	0,0820	0,526	2,31	0,66
2 %	0,0844	0,542	4,59	0,71
3 %	0,0851	0,543	3,76	0,73
4 %	0,0837	0,537	3,25	0,85
5 %	0,0791	0,503	1,89	0,75
6 %	0,0779	0,489	1,97	0,64
7 %	0,0821	0,526	4,65	0,69
8 %	0,0829	0,526	4,68	0,76
9 %	0,0801	0,505	3,37	1,60
10 %	0,0778	0,499	3,18	0,65
SEGONA MESURA				
0 %	0,0789	0,512	2,15	0,63
1 %	0,0835	0,531	2,54	0,69
2 %	0,0842	0,541	4,36	0,74
3 %	0,0849	0,542	4,08	0,72
4 %	0,0836	0,535	3,54	0,77
5 %	0,0794	0,505	1,97	0,74
6 %	0,0780	0,492	2,57	0,70
7 %	0,0812	0,520	4,19	0,72
8 %	0,0829	0,526	4,79	0,78
9 %	0,0802	0,507	3,88	1,24
10 %	0,0860	0,532	4,53	0,63
TERCERA MESURA				
0 %	0,0794	0,518	2,82	0,65
1 %	0,0836	0,531	2,50	0,71
2 %	0,0841	0,540	4,29	0,73
3 %	0,0849	0,543	4,12	0,76
4 %	0,0834	0,534	3,93	0,81
5 %	0,0778	0,483	1,69	0,77
6 %	0,0782	0,494	2,95	0,74
7 %	0,0811	0,519	4,17	0,77
8 %	0,0852	0,538	6,18	0,76
9 %	0,0809	0,510	4,36	1,99
10 %	0,0837	0,525	4,47	0,64

Els resultats s'han obtingut variant el percentatge de concentració de dispersant i comparant-los per determinar la concentració òptima. En el Dv90 s'observa que, a mesura que augmenta el percentatge de concentració de dispersant, la mida de les partícules disminueix fins a assolir un valor mínim òptim. A partir d'aquest punt, la mida de les partícules torna a augmentar amb l'increment de la concentració de dispersant. Aquests comportaments són els esperats, tal com s'explica a la part experimental.

Així doncs, es determina que la concentració del dispersant òptima és el 5 %.

- (ii) **Agitació ultrasònica de la mostra.** Per optimitzar l'ús d'ultrasons en la preparació de la mostra, s'ha utilitzat el sonotrode (vegeu figura 6). Els modes i temps són els indicats en l'apartat de la part experimental. Aquesta metodologia és la mateixa que s'ha aplicat amb el dispersant Tripolifosfat de Sodi.

Els resultats obtinguts s'han comparat per identificar les condicions òptimes, disponibles a l'Annex 1. S'ha determinat que la sonicació òptima és de 2 minuts i 30 segons de forma contínua, condició que s'aplica de manera consistent per a la resta de dispersants, tal com s'observa a la taula 13.

Taula 13. Resultats obtinguts en el temps òptim de sonicació contínua.

SONICACIÓ				
CONTÍNUA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
2 min i 30 s				
Primera mesura	0,0742	0,466	1,48	0,61
Segona mesura	0,0744	0,468	1,62	0,60
Tercera mesura	0,0744	0,468	1,66	0,62

- (iii) **Obscuració.** Per optimitzar l'interval d'obscuració, s'ha seguit la mateixa metodologia utilitzada prèviament per al dispersant Tripolifosfat de Sodi, tal com s'explica detalladament a l'apartat de la part experimental.

Després de comparar els resultats per identificar les condicions òptimes, disponibles a l'Annex 1, es va concloure que l'interval del percentatge d'obscuració òptim és del 5 al 8%. Aquesta condició s'aplica de manera consistent per als altres dispersants, com es mostra a la taula 14.

Taula 14. Resultats obtinguts de l'interval del percentatge d'obscuració òptim.

OBSCURACIÓ				
5 – 8%	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0721	0,460	1,54	0,65
Segona mesura	0,0722	0,462	1,65	0,70
Tercera mesura	0,0723	0,464	1,80	0,66

- (iv) **Velocitat d'agitació.** La velocitat d'agitació de la unitat d'agitació segueix el mateix procediment, ja que és un paràmetre que ja s'ha optimitzat per al dispersant Tripolifosfat de Sodi. Per tant, s'aplica la mateixa metodologia que es descriu detalladament a l'apartat de la part experimental.

Després de comparar els resultats per identificar les condicions òptimes, disponibles a l'Annex 1, es va concloure que la velocitat d'agitació òptima és de 2500 rpm. Aquesta condició s'aplica de manera consistent per als altres dispersants, com es mostra a la taula 15.

Taula 15. Resultats obtinguts de la velocitat d'agitació òptima.

VELOCITAT D'AGITACIÓ 2500 rpm	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0706	0,440	1,28	0,66
Segona mesura	0,0708	0,443	1,40	0,65
Tercera mesura	0,0709	0,444	1,52	0,65

Els paràmetres identificats com a òptims utilitzant el dispersant T22 es mostren a la taula 16. Aquests paràmetres s'aplicaran de manera consistent per als altres dispersants, excepte la concentració de dispersant.

Taula 16. Paràmetres determinats com a òptims pel dispersant T22.

Preparació de la mostra	
Percentatge de T22 respecte el pes de pigment A en solució	5 % (p/v)
Temps i mode de sonicació	2 min i 30 s en sonicació contínua
Procediment Operatiu Estàndard (SOP)	
Percentatge d'obscuració	5 – 8 %
Velocitat d'agitació	2500 rpm
Percentatge d'ultrasons	SENSE

Els resultats de les tres mesures consecutives realitzades amb difracció làser, utilitzant el dispersant T22 amb el mètode optimitzat, es mostren a la taula 15.

Comparant els resultats obtinguts de la mostra 4 amb el procediment optimitzat per al dispersant Tripolifosfat de Sodi, s'observa que, pel que fa a la reproductibilitat entre les tres mesures realitzades per difracció làser, el problema amb els resultats obtinguts del Dv90 s'ha millorat lleugerament, tot i que encara es detecta una variació considerable. Quant a l'exactitud, s'ha registrat una disminució de la mida de les partícules, aproximant-se més al valor real, que hauria de ser inferior a 1 µm. Cal mencionar que el residual s'ha mantingut en valors inferiors al 1 %, tal com s'esperava.

En la configuració de la SOP, a més dels percentils, es pot incloure el percentatge de partícules que estan per sota d'1 µm. En aquest estudi, aquest valor és crucial ja que la mida de les partícules del pigment A es troben per sota d'una micra. Així, un augment en aquest percentatge indica una major exactitud en les mesures i reflecteix una millora en el procediment optimitzat.

Taula 17. Resultats obtinguts del paràmetre percentatge de partícules inferiors a 1 µm en els dos procediments optimitzats per als dispersants Tripolifosfat de Sodi i T22.

	Tripolifosfat de Sodi			Dispersant T22		
	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3	Mesura 1	Mesura 2	Mesura 3
< 1 µm (%)	76,21	75,75	74,98	86,74	86,09	85,72

Comparant els resultats d'aquest percentatge entre els dos dispersants optimitzats a la taula 17, s'observa una millora considerable. De fet, aquest valor és el més significatiu en la comparació d'aquests dos mètodes optimitzats pels dos dispersants, ja que, tal com s'ha determinat anteriorment, els altres paràmetres indiquen millores més lleugeres.

5.3. Altres dispersants

Per optimitzar millor el mètode, és crucial provar diferents dispersant per veure si algun té una major afinitat amb el pigment A. Això pot conduir a una millora en la humectació i dispersió del pigment, ja que cada dispersant té propietats úniques que poden afectar la seva interacció amb les partícules del pigment.

- (i) **Metolat 394.** Aquest dispersant modern té una estabilització electroestèrica, com el dispersant T22, per tant, els paràmetres optimitzats per al dispersant T22 s'aplicaran en aquest, mantenint les mateixes condicions. L'única variable que es modificarà serà la concentració específica del dispersant per determinar el seu percentatge òptim, assegurant comparacions equitatives i una anàlisi precisa de la seva eficàcia.

Els resultats obtinguts de les diferents concentracions de dispersant s'han comparat per identificar les condicions òptimes, disponibles a l'Annex 2. S'ha determinat que la concentració del dispersant òptima és el 5 %, tal com es mostra a la taula 18.

Taula 18. Resultats obtinguts del mètode optimitzat pel dispersant Metolat 394.

CONCENTRACIÓ DISPERSANT 5 %	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0734	0,465	1,31	0,73
Segona mesura	0,0736	0,467	1,38	0,68
Tercera mesura	0,0737	0,468	1,41	0,67

- (ii) **Edalpan 395.** Per al dispersant Edalpan 395, s'aplica el mateix procediment que per al Metolat 394. S'han comparat els resultats de les diverses concentracions de dispersant per identificar les condicions òptimes, disponibles a l'Annex 2. Es conclou que la concentració òptima del dispersant és del 5 %, com s'indica a la taula 19.

Taula 19. Resultats obtinguts del mètode optimitzat pel dispersant Edalpan 395.

CONCENTRACIÓ DISPERSANT 5 %	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0715	0,444	1,20	0,95
Segona mesura	0,0714	0,444	1,21	0,66
Tercera mesura	0,0715	0,445	1,22	0,64

- (iii) **Ameplex 300.** El mateix procediment s'aplica al Ameplex 300, determinant la concentració òptima del dispersant mitjançant la comparació dels resultats obtinguts, disponibles a l'Annex 2. S'ha determinat que la concentració òptima del dispersant és del 5%, tal com s'indica a la taula 20.

Taula 20. Resultats obtinguts del mètode optimitzat pel dispersant Ameplex 300.

CONCENTRACIÓ DISPERSANT 5 %	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,0713	0,443	1,33	0,63
Segona mesura	0,0716	0,447	1,50	0,67
Tercera mesura	0,0717	0,448	1,56	0,70

Comparant els resultats obtinguts de la mostra 4 amb el procediment optimitzat per al dispersant T22, s'observa que no hi han canvis significatius de millora per pensar que hi ha un dispersant dels provats que té més afinitat que el dispersant T22, els valors són molt similars entre ells, si que hi ha petites variacions amb el Dv90 sobretot, però continuen estant totes per sobre de 1 µm.

Entre els dispersants utilitzats en aquest estudi, es determina que la opció més òptima per a l'empresa és utilitzar el dispersant T22, ja que aquest dispersant ja s'utilitza per a altres finalitats a l'empresa i és comercialment més rendible que comprar-ne un altre només per a les mesures de Malvern del pigment A. Com que no s'ha observat una millora significativa en els resultats obtinguts amb altres dispersants, es decideix finalment utilitzar el T22 per a la mesura de la distribució de partícules mitjançant difracció làser. Els paràmetres definits com a òptims per al mètode final d'aquest estudi es mostren a la taula 17.

5.4. Aplicació del mètode optimitzat en diverses mostres

L'aplicació del mètode finalment optimitzat en una diversitat de mostres ofereix una valuosa perspectiva sobre la seva adaptabilitat i aplicabilitat en escenaris químics diversos, destacant la seva eficàcia en una àmplia gamma de contextos.

- (i) **Mostres 1, 2, 3, 4 i 5.** Les primeres mesures se centren en el pigment A i abasten una varietat de mostres amb diferents qualitats, representatives de les diverses aplicacions a l'empresa. Les quatre primeres mostres són estàndards amb variacions en la mida de les partícules. Les tres primeres tenen mides de partícules similars, mentre que la mostra 4 té partícules més petites i una major àrea superficial. També s'analitza la mostra 5, que correspon a una fase intermediària de la producció. Aquestes mostres es descriuen a la taula 2.

Taula 21. Resultats obtinguts de les mostres 1, 2, 3, 4 i 5 amb el mètode optimitzat.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Mostra 1	0,2930	0,649	1,63	0,64
Mostra 2	0,4050	0,746	1,60	0,89
Mostra 3	0,1040	0,572	1,50	0,88
Mostra 4	0,0700	0,432	1,12	0,64
Mostra 5	0,0702	0,152	0,48	1,31
SEGONA MESURA				
Mostra 1	0,2930	0,649	1,65	0,64
Mostra 2	0,4050	0,746	1,61	0,89
Mostra 3	0,1040	0,571	1,50	0,89
Mostra 4	0,0701	0,433	1,13	0,66
Mostra 5	0,0702	0,152	0,47	1,32
TERCERA MESURA				
Mostra 1	0,2930	0,648	1,66	0,64
Mostra 2	0,4050	0,746	1,61	0,88
Mostra 3	0,1040	0,571	1,50	0,88
Mostra 4	0,0701	0,434	1,15	0,67
Mostra 5	0,0703	0,152	0,47	1,32

Comparant els resultats obtinguts de les mostres amb diferents qualitats amb el procediment anterior seguit a l'empresa, com es mostra a la taula 5, s'observa un millora tan en la reproductibilitat de les tres mesures de difracció làser com en l'exactitud dels resultats. El fet més significatiu és que, a la taula 5, els valors del residual estaven molt per sobre del 1 % en totes les mesures, fet que ens impedia considerar-les vàlides. Ara, els valors del residual per sota de l'1 % màxim permès, excepte en la mostra 5, que està lleugerament per sobre, però encara dins d'un rang acceptable per considerar-la vàlida.

Per aquests motius, es determina que el mètode optimitzat per a la mostra 4 és vàlid i aplicable per als diferents estàndards de l'empresa.

- (ii) **Mostres 6, 7 i 8.** Les segones mostres que es mesuren corresponen al pigment A, amb lleugeres modificacions superficials però mantenint la mateixa estructura química. Aquestes modificacions poden afectar l'ancoratge correcte del dispersant. Aquestes mostres es descriuen a la taula 2.

Taula 22. Resultats obtinguts de les mostres 6, 7 i 8 amb el mètode optimitzat.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Mostra 6	0,1560	0,667	1,90	0,64
Mostra 7	0,6000	1,330	2,58	0,89
Mostra 8	0,4000	0,708	1,51	0,88
SEGONA MESURA				
Mostra 6	0,1560	0,669	1,92	0,64
Mostra 7	0,6000	1,330	2,58	0,89
Mostra 8	0,4000	0,709	1,52	0,89
TERCERA MESURA				
Mostra 6	0,1560	0,670	1,93	0,64
Mostra 7	0,6000	1,330	2,58	0,88
Mostra 8	0,4000	0,711	1,53	0,88

En els resultats obtinguts de les mostres amb modificacions superficials, s'observa que es manté la reproductibilitat entre les tres mesures de difracció làser. També es registren residuals inferiors a l'1 %, fet que determina que el mètode optimitzat per a la mostra 4 és vàlid i aplicable per a les possibles modificacions superficials del pigment A.

- (iii) **Mostres 9 i 10.** Aquestes mostres es caracteritzen per tenir àrees superficials significativament superiors respecte els estàndards corresponents a les mostres 1, 2, 3 i 4, tot i mantenir la mateixa estructura química. Cal destacar que la mostra 10 té una àrea superficial més gran que la mostra 9. Aquest augment en el valor de l'àrea superficial podria suposar problemes en la quantitat d'additiu necessària, però, per raons d'operabilitat diària, l'ideal és que es puguin mesurar amb el mateix percentatge de dispersant que els estàndards. Aquestes mostres es descriuen a la taula 2.

Taula 23. Resultats obtinguts de les mostres 9 i 10 amb el mètode optimitzat.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Mostra 9	0,1160	0,778	1,93	0,64
Mostra 10	0,3280	2,480	8,60	0,89
SEGONA MESURA				
Mostra 9	0,1160	0,778	1,93	0,64
Mostra 10	0,3270	2,470	8,55	0,89
TERCERA MESURA				
Mostra 9	0,1160	0,779	1,93	0,64
Mostra 10	0,3260	2,440	8,45	0,88

En els resultats obtinguts de la mostra 9, que té una àrea superficial superior als estàndards, s'observa que es manté la reproductibilitat entre les tres mesures de difracció làser. També es registren residuals inferiors a l'1 %, fet que determina que el mètode optimitzat per a la mostra 4 és vàlid i aplicable per a les mostres amb àrees superficials similars a la mostra 9 del pigment A.

En canvi, en els resultats de la mostra 10, que té una àrea superficial significativament superior als estàndards, s'observa una variació considerable en la reproductibilitat de les tres mesures de difracció làser amb el Dv90, a més que el residual gairebé arriba al 1%. Per tant, en aquests casos, caldria veure si augmentant la quantitat d'additiu se'n millora els resultats.

- (iv) **Mostra 11.** Finalment, s'avalua el comportament del mètode en una situació on el pigment A es combina amb altres pigments, demostrant la seva capacitat per adaptar-se a petits canvis en l'estructura química i composició.

Taula 24. Resultats obtinguts de la mostra 11 amb el mètode optimitzat.

	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
Primera mesura	0,4190	0,829	2,04	0,73
Segona mesura	0,4190	0,829	2,04	0,68
Tercera mesura	0,4190	0,827	2,04	0,67

En els resultats obtinguts de la mostra 11, que té una estructura química diferent al pigment A, s'observa que es manté la reproductibilitat entre les tres mesures de difracció làser. També es registren residuals inferiors a l'1 %, fet que determina que el mètode optimitzat per a la mostra 4 és vàlid i aplicable per a les mostres amb diferents estructures químiques similars a la mostra 11.

A través d'aquesta anàlisi, s'ha confirmat la robustesa i fiabilitat del mètode, alhora que s'han identificat possibles àrees d'optimització addicional.

Tot i així, per assegurar-se que el mètode és vàlid per a totes les mostres mesurades, s'hauria d'avaluar l'exactitud dels resultats obtinguts amb la difracció làser comparant-los amb els resultats obtinguts del microscopi electrònic de rastreig.

5.5. Exactitud i precisió del mètode optimitzat

Per concloure l'estudi, és crucial avaluar adequadament el mètode, assegurant-ne l'optimització. Això implica considerar la seva exactitud i precisió, així com la qualificació instrumental.

- (i) **Exactitud.** Per avaluar l'exactitud del mètode final optimitzat, es comparen els resultats obtinguts amb la difracció làser i el microscopi electrònic de rastreig (MER), tal com s'ha explicat a la part experimental. Aquest procediment s'ha aplicat a les quatre primeres mostres, corresponents a estàndards de l'empresa, així com a la mostra 5. A continuació, es presenta un exemple d'una imatge realitzada amb el MER Sigma 300 VP de ZEISS. Les imatges del microscopi electrònic de rastreig de les diferents mostres utilitzades per a les mesures pertinents es troben a l'Annex 3.

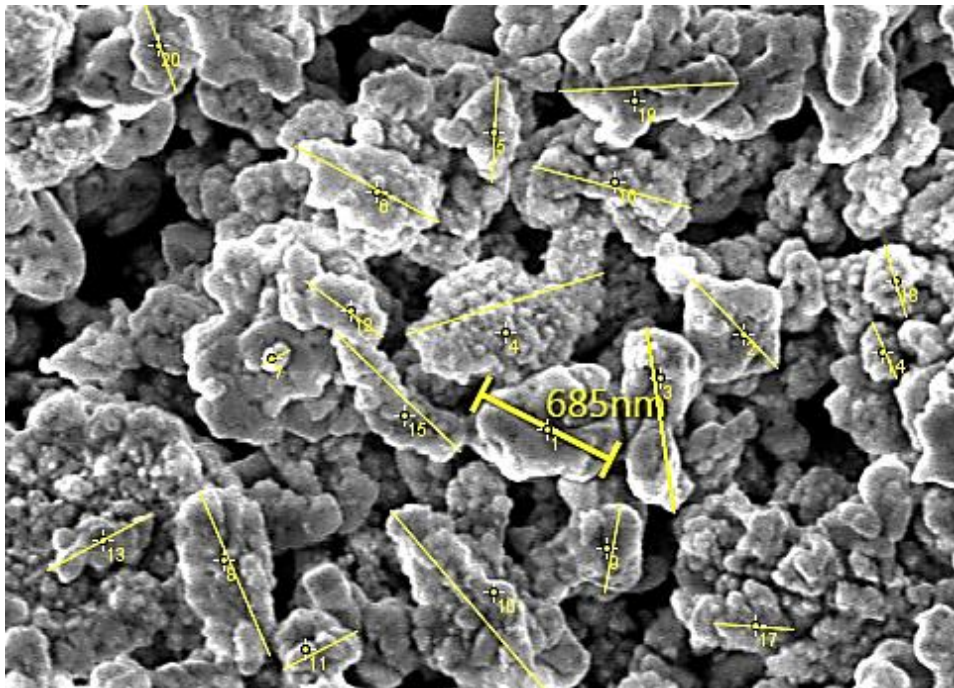


Figura 13. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 2, amb les corresponents mesures realitzades.

Els resultats obtinguts amb el microscopi electrònic de rastreig es mostren a la taula 25.

Taula 25. Resultats obtinguts de les mostres 1, 2, 3, 4 i 5 amb el MER.

	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)
Mostra 1	0,1832	0,253	0,58
Mostra 2	0,3541	0,475	0,86
Mostra 3	0,2848	0,475	0,74
Mostra 4	0,0980	0,177	0,29
Mostra 5	0,1829	0,310	0,44

Aquests resultats del mètode optimitzat es comparen amb la primera mesura que realitza la difracció làser per determinar la magnitud de l'error absolut i relatiu. Aquesta determinació es realitza mitjançant els càlculs corresponents, els quals es troben detallats a la part experimental, tal com es mostra a la taula 26.

Taula 26. Resultats obtinguts dels errors absoluts i relatius de les mostres 1, 2, 3, 4 i 5.

MOSTRA 1	Error absolut	Error relatiu
Dv10	0,1098	0,5993
Dv50	0,3960	1,5652
Dv90	1,0498	1,8094
MOSTRA 2		
Dv10	0,0509	0,1437
Dv50	0,2715	0,5722
Dv90	0,7364	0,8527
MOSTRA 3		
Dv10	-0,1808	0,6348
Dv50	0,0970	0,2042
Dv90	0,7568	1,0183
MOSTRA 4		
Dv10	-0,0266	0,2714
Dv50	0,2620	1,4802
Dv90	0,8268	2,8199
MOSTRA 5		
Dv10	-0,1127	0,6162
Dv50	-0,1575	0,5089
Dv90	0,0359	0,0816

En els resultats obtinguts de l'error absolut i relatiu, s'observa que l'error absolut és predominantment positiu, indicant que els valors mesurats per difracció làser són majors que els valors reals obtinguts per microscopi electrònic de rastreig. Aquest fet podria ser esperat, ja que el problema inicial es tractava de mesures molt superiors a les reals a causa de la formació d'aglomeracions i una dispersió no completa.

Quan hi ha aglomeracions i una dispersió incompleta, les mesures poden ser significativament influïdes, resultant en una major dispersió del feix de llum en el cas de la difracció làser, la qual cosa podria ser interpretada com valors més grans en les mesures.

A més, l'error relatiu es útil per comprendre millor aquest fenomen. Si l'error relatiu és significativament gran, indica que les mesures de difracció làser estan més allunyades dels valors reals. Tot i així, per a l'empresa és més important mantenir una mesura constant, és a dir, tenir una bona precisió, que assolir una exactitud absoluta. Això és degut al fet que es treballa per comparació amb els estàndards.

- (ii) **Precisió.** Per avaluar la precisió del mètode final optimitzat i de la qualificació instrumental, s'han realitzat una sèrie de 10 mesures amb les mateixes condicions de treball, tal com s'ha explicat a la part experimental.

Aquest procediment es realitzarà específicament per a la mostra 4, que correspon a un estàndard de l'empresa. S'ha seleccionat aquesta mostra perquè és la que presenta valors més erronis, tal com s'ha observat en l'exactitud.

Taula 27. Resultats obtinguts de la mostra 4 amb el mètode final optimitzat.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)
Mesura 1	0,0717	0,445	1,23
Mesura 2	0,0721	0,450	1,38
Mesura 3	0,0738	0,461	1,23
Mesura 4	0,0728	0,458	1,70
Mesura 5	0,0700	0,432	1,12
Mesura 6	0,0717	0,444	1,18
Mesura 7	0,0714	0,439	1,12
Mesura 8	0,0731	0,457	1,29
Mesura 9	0,0714	0,442	1,19
Mesura 10	0,0705	0,435	1,13
SEGONA MESURA			
Mesura 1	0,0718	0,445	1,26
Mesura 2	0,0722	0,450	1,38
Mesura 3	0,0740	0,464	1,27
Mesura 4	0,0728	0,458	1,75
Mesura 5	0,0701	0,433	1,13
Mesura 6	0,0717	0,443	1,15
Mesura 7	0,0715	0,441	1,15
Mesura 8	0,0731	0,456	1,27
Mesura 9	0,0715	0,443	1,23
Mesura 10	0,0707	0,437	1,16
TERCERA MESURA			
Mesura 1	0,0718	0,446	1,26
Mesura 2	0,0720	0,448	1,34
Mesura 3	0,0742	0,465	1,31
Mesura 4	0,0731	0,461	2,02
Mesura 5	0,0701	0,434	1,15
Mesura 6	0,0717	0,445	1,18
Mesura 7	0,0714	0,440	1,13
Mesura 8	0,0731	0,456	1,26
Mesura 9	0,0713	0,442	1,19
Mesura 10	0,0706	0,437	1,16

Abans de procedir amb el càlculs pertinents per obtenir el coeficient de variació dels resultats obtinguts, s'ha detectat un punt discrepant, el qual s'ha exclòs del càlcul per a la valoració de la precisió del mètode final optimitzat i qualificació instrumental. Aquesta mesura errònia correspon a la mesura 4, que està marcada en vermell a la taula 27.

El procediment i càlculs pertinents per obtenir el coeficient de variació de la precisió del mètode final optimitzat i qualificació instrumental s'ha definit a la part experimental.

Taula 28. Resultats obtinguts del coeficient de variació en la mostra 4.

PRIMERA MESURA	\bar{X}	S	CV (%)
Dv10	0,0717	0,0012	1,64
Dv50	0,4450	0,0096	2,16
Dv90	1,2078	0,0866	7,17
SEGONA MESURA			
Dv10	0,0718	0,0012	1,63
Dv50	0,4458	0,0096	2,15
Dv90	1,2222	0,0820	6,71
TERCERA MESURA			
Dv10	0,0718	0,0012	1,72
Dv50	0,4459	0,0096	2,16
Dv90	1,2200	0,0748	6,13

Per valorar la precisió del mètode final optimitzat, es comparen els valors obtinguts amb els valors màxims admissibles del coeficient de variació per la norma ISO 13320:2020, definits en la part experimental. S'observa que els percentils Dv10 i Dv50 són dins dels valors admesos, mentre que el percentil Dv90 supera el valor màxim admès. Aquest resultat era previsible, ja que durant tot l'estudi, el percentil Dv90 ha mostrat més variabilitat en les tres mesures de difracció làser. El Dv90 és el més difícil d'optimitzar perquè el pigment tendeix a formar aglomerats, agrupant les seves partícules en blocs en lloc de dispersar-se uniformement en la solució. Aquests factors influeixen especialment en el percentil Dv90, més susceptible als efectes de l'aglomeració i la dispersió incompleta.

Per valorar la precisió de la qualificació instrumental, es comparen els valors obtinguts amb els valors màxims admissibles del coeficient de variació, també definits en la part experimental. S'observa que el percentil Dv10 és dins dels valors admesos, mentre que els percentils Dv50 i Dv90 estan per sobre dels valors màxims admesos. Aquest fet s'explica perquè els valors admissibles són més baixos en l'avaluació de la qualificació instrumental, exigint més precisió per determinar la precisió de la màquina. Per verificar si el Mastersizer 3000 compleix amb la precisió exigida, seria necessari realitzar mesures amb un pigment sense problemes d'aglomeració.

6. Conclusions

- **En català:**

El present treball ha permès optimitzar i validar un mètode per determinar la distribució de mida de partícules del pigment A mitjançant difracció làser. S'ha dissenyat un procediment per optimitzar els paràmetres de mesura i establir el procediment de preparació de mostres per al pigment A.

Durant l'estudi, s'han identificat diversos factors que afecten la distribució de mida de les partícules, com l'ús de dispersants per evitar l'aglomeració. Els resultats han mostrat que els percentils Dv10 i Dv50 es troben dins dels valors admesos, mentre que el percentil Dv90 supera el valor màxim a causa de la tendència del pigment a formar aglomerats. Això posa de manifest la dificultat d'optimitzar el Dv90, ja que les partícules tendeixen a agrupar-se en lloc de dispersar-se uniformement. Cal destacar que, tot i que aquests valors no compleixen la norma ISO 13320:2020, són vàlids com a mesura de qualitat interna per a l'empresa, que no requereix certificació oficial.

La validació del mètode es va realitzar comparant els resultats obtinguts amb difracció làser amb els obtinguts mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (MER). Aquesta comparació ha confirmat la robustesa i fiabilitat del mètode desenvolupat, alhora que ha permès identificar possibles àrees d'optimització addicional.

En conclusió, el mètode desenvolupat és fiable i aplicable en la indústria per mesurar la distribució de mida de les partícules del pigment A en diverses qualitats. La investigació ha demostrat la importància d'utilitzar dispersants per millorar la precisió i exactitud de les mesures, contribuint així a una millor comprensió i control de les propietats dels pigments en aplicacions industrials. A més, s'ha aconseguit una millora significativa del mètode existent, augmentant notablement la fiabilitat dels resultats. Tot i que no és perfecte, aquest mètode representa la millor opció disponible actualment, destacant la seva importància per a l'empresa en termes de precisió i consistència en les mesures.

- **In English:**

The present work has optimized and validated a method to determine the particle size distribution of pigment A using laser diffraction. A procedure has been designed to optimize the measurement parameters and establish the sample preparation procedure for pigment A.

During the study, various factors affecting the particle size distribution were identified, such as the use of dispersants to prevent agglomeration. The results showed that the Dv10 and Dv50 percentiles are within the acceptable values, while the Dv90 percentile exceeds the maximum value due to the pigment's tendency to form agglomerates. This highlights the difficulty of optimizing the Dv90, as the particles tend to clump together rather than disperse uniformly. It is noteworthy that although these values do not meet the ISO 13320:2020 standard, they are valid as an internal quality measure for the company, which does not require official certification.

The method validation was carried out by comparing the results obtained with laser diffraction to those obtained with scanning electron microscopy (SEM). This comparison confirmed the robustness and reliability of the developed method, while also identifying possible areas for further optimization.

In conclusion, the developed method is reliable and applicable in the industry to measure the particle size distribution of pigment A in various qualities. The research has demonstrated the importance of using dispersants to improve the precision and accuracy of the measurements, thereby contributing to a better understanding and control of pigment properties in industrial applications. Additionally, a significant improvement over the existing method has been achieved, greatly enhancing the reliability of the results. Although it is not perfect, this method represents the best option currently available, underscoring its importance to the company in terms of measurement precision and consistency.

7. Bibliografía

- (1) CCT - Colores Cerámicos de Tortosa. s. f. <https://www.cctgroup.es/> (accedit el 08/06/2024).
- (2) Oyarzún, J. M. *Pigment processing: Physico-chemical principles (European coatings literature)*; Vincentz, 2000.
- (3) International Organization for Standardization. *Particle size analysis — Laser diffraction methods*; ISO 13320; Switzerland, 2020.
- (4) Longworth-Cook, S.; *The Power of Big and Small*; Malvern Panalytical, a Spectris Company: 2018.
- (5) Malvern Instruments Ltd. *A Basic Guide to Particle Characterization*. Malvern: Worcestershire, UK, 2015.
- (6) Malvern Instruments Ltd. *Mie Theory. The First 100 Years*; Malvern: Worcestershire, UK, 2010.
- (7) Heilen, W. *Additives for Waterborne Coatings*; Vincentz Network: Hannover, Germany, 2009.
- (8) *UP400St Powerful Ultrasonicator*. Hielscher Ultrasonics, s. f. <https://www.hielscher.com/up400st-powerful-ultrasonicator.htm> (accedit el 05/06/2024).
- (9) Zhou, W., Wang, Z. L., Eds. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*; Springer New York: New York, NY, 2007. DOI: 10.1007/978-0-387-39620-08
- (10) *Dispersant Technology eBook - Lubrizol*. Specialty Chemicals - The Lubrizol Corporation, s. f. <https://www.lubrizol.com/Coatings/Technologies/Dispersants/eBook> (accedit el 14/05/2024).
- (11) International Organization for Standardization. *Sample preparation — Dispensing procedures for powders in liquids*; ISO 14887; Switzerland, 2000.
- (12) R, T. J. *An introduction to error analysis: The study of uncertainties in physical measurements*, 2^a ed.; University Science Books: Sausalito, Calif, 1997.

8. Annexos

8.1. Annex 1

Resultats obtinguts de la variació dels paràmetres clau per a l'optimització del mètode amb el Dispersant T22.

Taula 29. Resultats obtinguts a diferents temps de sonicació continua.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
1 min	0,0795	0,508	4,88	0,62
1 min 30 s	0,0807	0,515	3,34	0,68
2 min	0,0778	0,490	1,85	0,65
2 min 30 s	0,0742	0,466	1,48	0,61
3 min	0,0715	0,443	1,39	0,59
SEGONA MESURA				
1 min	0,0794	0,508	5,03	0,64
1 min 30 s	0,0824	0,525	4,78	0,68
2 min	0,0782	0,493	2,30	0,67
2 min 30 s	0,0744	0,468	1,62	0,60
3 min	0,0718	0,450	1,85	0,60
TERCERA MESURA				
1 min	0,0797	0,511	5,62	0,65
1 min 30 s	0,0823	0,525	4,81	0,68
2 min	0,0786	0,497	2,87	0,68
2 min 30 s	0,0744	0,468	1,66	0,62
3 min	0,0719	0,450	1,97	0,61

Taula 30. Resultats obtinguts a diferents temps de sonicació discontinua.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
3 min	0,0682	0,395	1,06	0,64
3 min 30 s	0,0704	0,432	1,66	0,64
4 min	0,0715	0,447	1,20	0,65
4 min 30 s	0,0691	0,426	1,21	0,93
5 min	0,0671	0,403	1,23	0,57
SEGONA MESURA				
3 min	0,0683	0,400	1,16	0,64
3 min 30 s	0,0703	0,431	1,61	0,64
4 min	0,0716	0,454	1,55	0,96
4 min 30 s	0,0694	0,429	1,58	0,97
5 min	0,0672	0,405	1,62	0,57
TERCERA MESURA				
3 min	0,0686	0,404	1,34	0,63
3 min 30 s	0,0705	0,436	1,66	0,65
4 min	0,0723	0,457	1,65	0,73
4 min 30 s	0,0698	0,434	1,61	0,69

5 min	0,0674	0,408	1,69	0,57
--------------	--------	-------	------	------

Taula 31. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges d'obscuració.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
2-5 %	0,0770	0,487	1,91	0,65
5-8 %	0,0721	0,460	1,54	0,65
8-11 %	0,0701	0,442	1,23	0,64
SEGONA MESURA				
2-5 %	0,0770	0,488	2,28	0,67
5-8 %	0,0722	0,462	1,65	0,70
8-11 %	0,0700	0,442	1,22	0,64
TERCERA MESURA				
2-5 %	0,0773	0,490	2,99	0,66
5-8 %	0,0723	0,464	1,80	0,66
8-11 %	0,0700	0,443	1,24	0,65

Taula 32. Resultats obtinguts amb les diferents velocitats d'agitació.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
1000 rpm	0,0726	0,457	1,40	0,58
1500 rpm	0,0716	0,446	1,24	0,59
2000 rpm	0,0721	0,452	1,52	0,62
2500 rpm	0,0706	0,440	1,28	0,66
3000 rpm	0,0720	0,451	1,33	0,62
SEGONA MESURA				
1000 rpm	0,0728	0,459	1,43	0,61
1500 rpm	0,0718	0,448	1,27	0,61
2000 rpm	0,0722	0,453	1,58	0,62
2500 rpm	0,0708	0,443	1,40	0,65
3000 rpm	0,0723	0,455	1,47	0,61
TERCERA MESURA				
1000 rpm	0,0728	0,459	1,41	0,62
1500 rpm	0,0718	0,449	1,32	0,61
2000 rpm	0,0723	0,455	1,79	0,61
2500 rpm	0,0709	0,444	1,52	0,65
3000 rpm	0,0724	0,456	1,58	0,64

8.2. Annex 2

Resultats obtinguts de la variació de la concentració de dispersant per a l'optimització del mètode amb els diferents dispersants utilitzats.

Taula 33. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges de quantitat del dispersant Metolat 394.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
0 %	0,0803	0,515	1,78	3,79
1 %	0,0773	0,498	1,59	0,65
2 %	0,0745	0,477	1,54	0,70
3 %	0,0750	0,479	1,53	1,36
4 %	0,0765	0,492	1,60	0,65
5 %	0,0734	0,465	1,31	0,73
6 %	0,0749	0,475	1,52	0,72
7 %	0,0716	0,449	1,25	0,66
8 %	0,0718	0,450	1,30	1,21
9 %	0,0729	0,460	1,37	2,02
10 %	0,0734	0,469	2,22	0,92
SEGONA MESURA				
0 %	0,0789	0,512	2,15	0,63
1 %	0,0774	0,508	1,65	1,17
2 %	0,0748	0,481	1,67	0,71
3 %	0,0751	0,481	1,59	1,25
4 %	0,0766	0,493	1,65	0,67
5 %	0,0736	0,467	1,38	0,68
6 %	0,0750	0,477	1,61	0,66
7 %	0,0718	0,451	1,31	0,64
8 %	0,0720	0,453	1,38	0,74
9 %	0,0731	0,463	1,49	1,63
10 %	0,0740	0,476	4,30	0,72
TERCERA MESURA				
0 %	0,0794	0,518	2,82	0,65
1 %	0,0772	0,499	1,66	0,69
2 %	0,0750	0,483	1,78	0,68
3 %	0,0752	0,483	1,68	1,42
4 %	0,0767	0,498	1,77	1,50
5 %	0,0737	0,468	1,41	0,67
6 %	0,0752	0,479	1,69	0,70
7 %	0,0720	0,454	1,40	0,63
8 %	0,0720	0,453	1,42	0,66
9 %	0,0732	0,464	1,53	1,40
10 %	0,0740	0,477	4,31	0,72

Taula 34. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges de quantitat del dispersant Edalpan 395.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
0 %	0,0803	0,515	1,78	3,79
1 %	0,0773	0,490	2,66	0,70
2 %	0,0743	0,465	1,41	0,68
3 %	0,0726	0,452	1,23	1,51
4 %	0,0751	0,472	1,44	0,65
5 %	0,0715	0,444	1,20	0,95
6 %	0,0721	0,448	1,26	0,70
7 %	0,0709	0,439	1,17	0,62
8 %	0,0713	0,442	1,20	0,73
9 %	0,0713	0,441	1,17	0,61
10 %	0,0717	0,445	1,25	0,69
SEGONA MESURA				
0 %	0,0789	0,512	2,15	0,63
1 %	0,0774	0,492	3,18	0,66
2 %	0,0743	0,466	1,44	0,74
3 %	0,0727	0,454	1,25	1,42
4 %	0,0751	0,473	1,45	0,66
5 %	0,0714	0,444	1,21	0,66
6 %	0,0722	0,450	1,31	0,71
7 %	0,0708	0,439	1,15	0,64
8 %	0,0713	0,443	1,23	0,62
9 %	0,0713	0,441	1,17	0,62
10 %	0,0717	0,445	1,26	0,61
TERCERA MESURA				
0 %	0,0794	0,518	2,82	0,65
1 %	0,0773	0,491	3,07	0,66
2 %	0,0744	0,468	1,52	0,83
3 %	0,0728	0,455	1,28	0,74
4 %	0,0751	0,473	1,43	0,75
5 %	0,0715	0,445	1,22	0,64
6 %	0,0722	0,451	1,33	0,71
7 %	0,0709	0,439	1,17	0,65
8 %	0,0715	0,445	1,28	0,62
9 %	0,0713	0,442	1,17	0,72
10 %	0,0719	0,447	1,33	0,62

Taula 35. Resultats obtinguts amb els diferents percentatges de quantitat del dispersant Amepex 300.

PRIMERA MESURA	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Residual (%)
0 %	0,0803	0,515	1,78	3,79
1 %	0,0718	0,455	3,18	0,63
2 %	0,0718	0,449	1,59	0,63
3 %	0,0713	0,446	1,59	0,65
4 %	0,0713	0,444	1,32	1,26
5 %	0,0713	0,443	1,33	0,63
6 %	0,0704	0,441	1,39	0,69
7 %	0,0709	0,443	1,50	0,64
8 %	0,0719	0,451	1,44	0,64
9 %	0,0714	0,449	1,27	0,65
10 %	0,0713	0,448	1,57	0,69
SEGONA MESURA				
0 %	0,0789	0,512	2,15	0,63
1 %	0,0716	0,462	4,14	0,66
2 %	0,0719	0,450	1,67	0,65
3 %	0,0714	0,448	1,73	0,68
4 %	0,0717	0,448	1,52	0,67
5 %	0,0716	0,447	1,50	0,67
6 %	0,0706	0,442	1,50	0,69
7 %	0,0710	0,444	1,59	0,65
8 %	0,0721	0,453	1,56	0,68
9 %	0,0718	0,455	1,45	0,64
10 %	0,0713	0,448	1,59	0,64
TERCERA MESURA				
0 %	0,0794	0,518	2,82	0,65
1 %	0,0718	0,469	5,36	0,66
2 %	0,0722	0,454	2,04	0,67
3 %	0,0716	0,450	1,91	0,66
4 %	0,0718	0,450	1,62	0,75
5 %	0,0717	0,448	1,56	0,70
6 %	0,0709	0,446	1,74	0,69
7 %	0,0713	0,446	1,77	0,65
8 %	0,0726	0,460	1,97	0,68
9 %	0,0721	0,458	1,59	0,61
10 %	0,0716	0,450	1,73	0,64

8.3. Annex 3

Imatges obtingudes del microscopi electrònic de rastreig per a les cinc primeres mostres, en les quals s'ha obtingut la mida de les partícules reals.

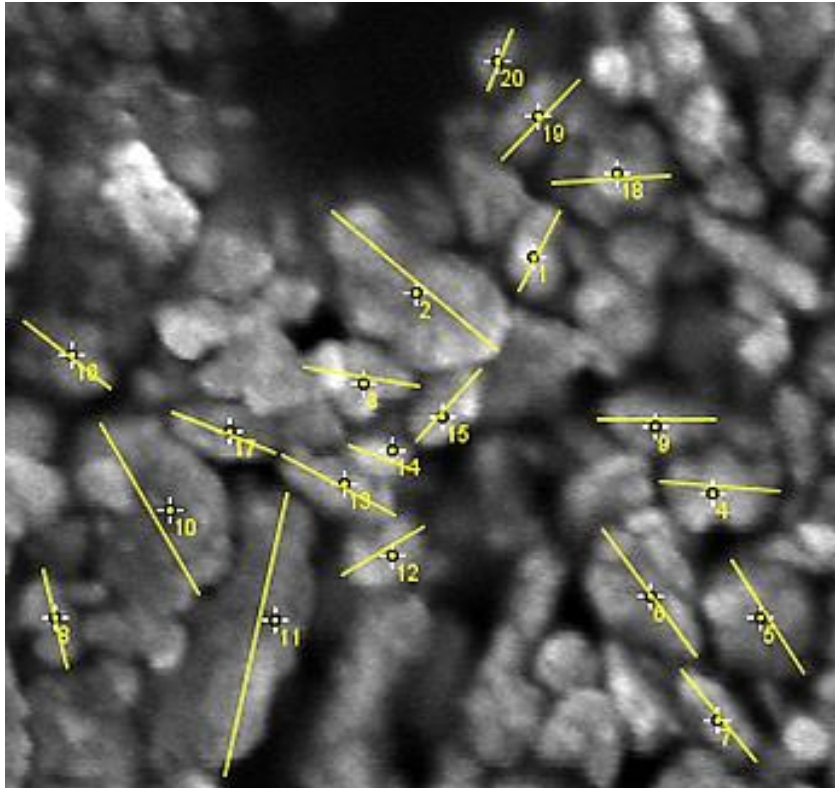


Figura 14. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 1, amb les corresponents mesures realitzades.

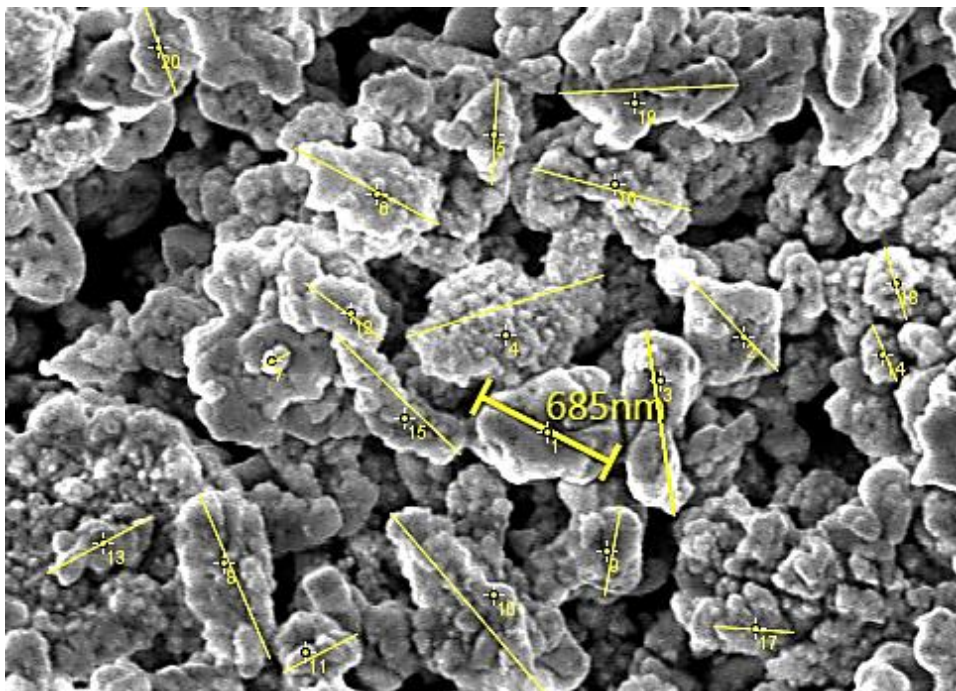


Figura 15. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 2, amb les corresponents mesures realitzades.

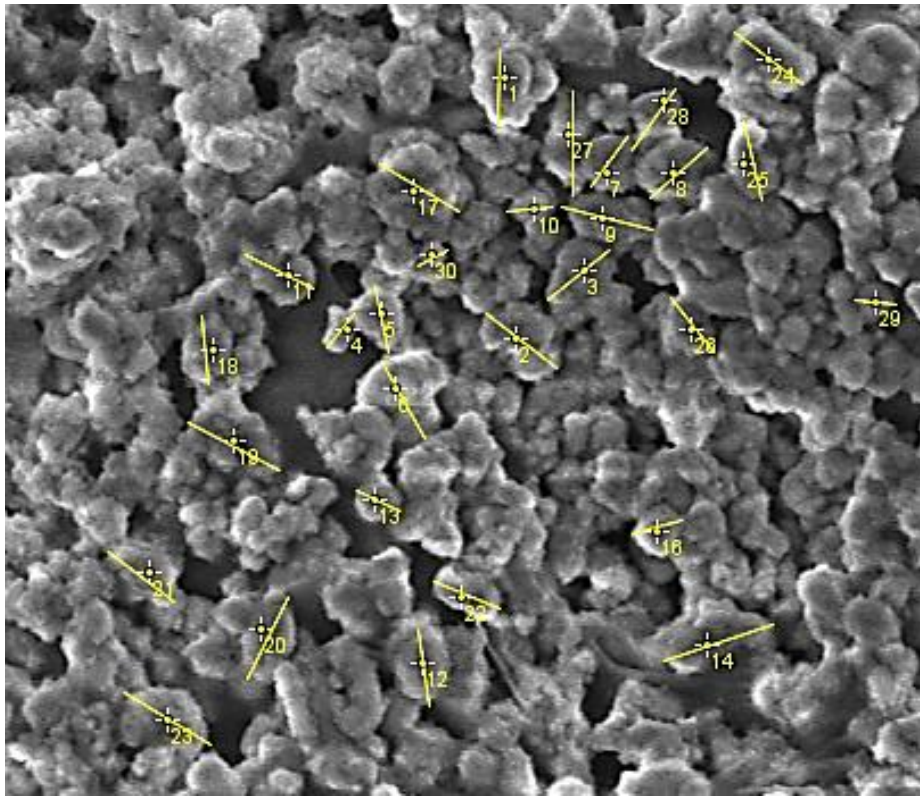


Figura 16. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 3, amb les corresponents mesures realitzades.

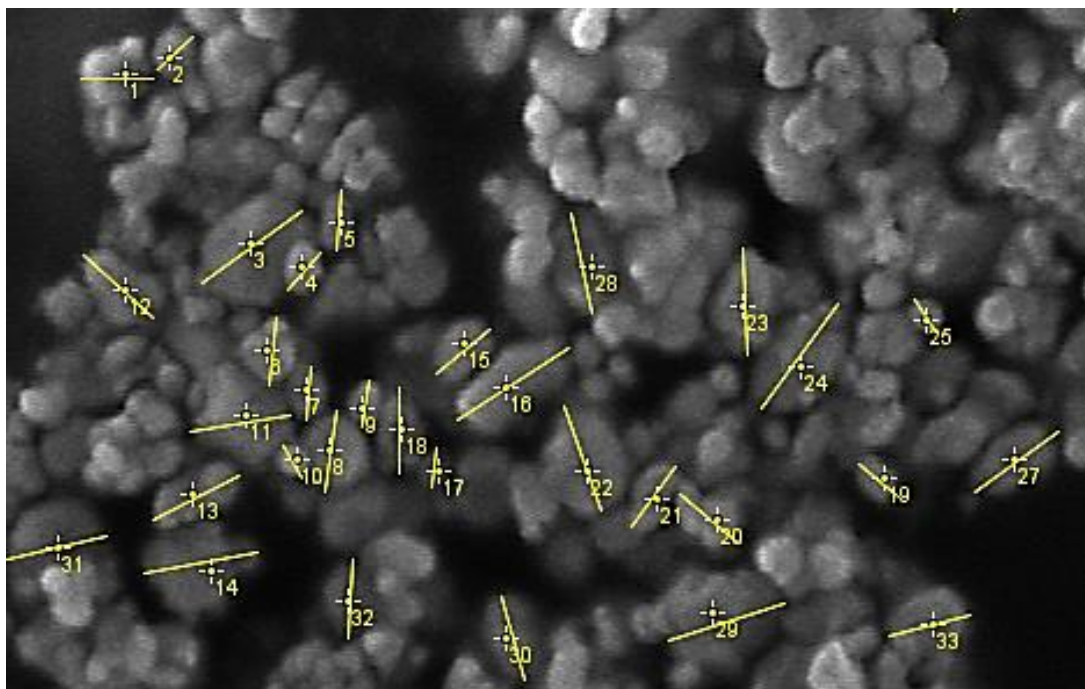


Figura 17. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 4, amb les corresponents mesures realitzades.

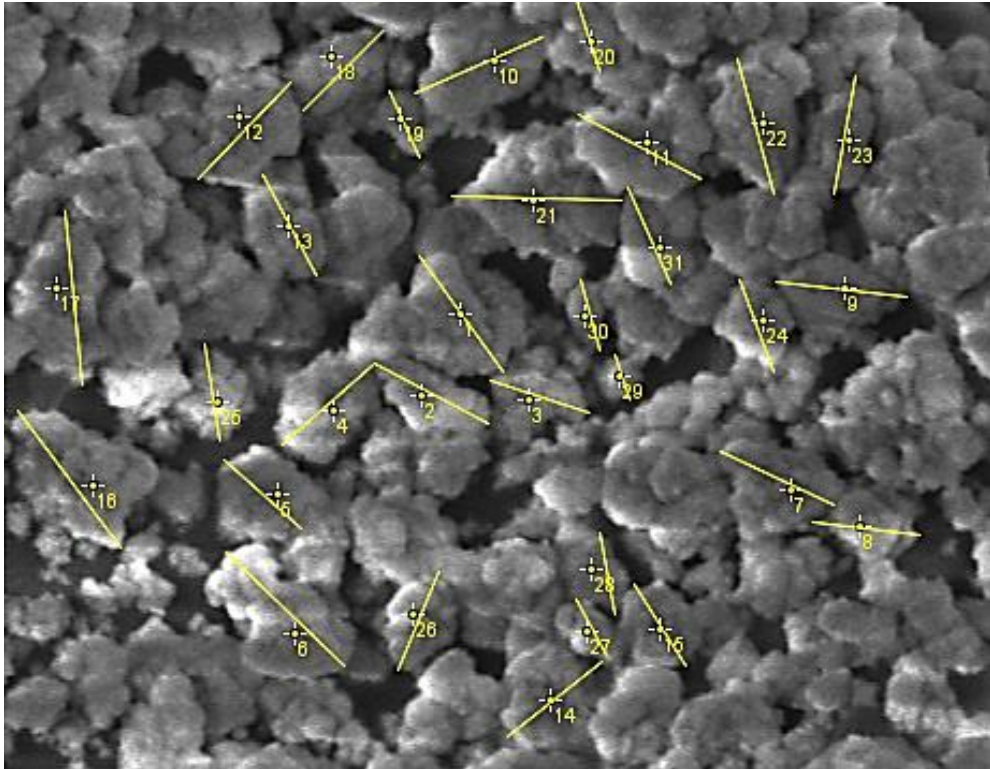


Figura 18. Imatge del microscopi electrònic de rastreig sobre la mostra 5, amb les corresponents mesures realitzades.