



Manual: Analizador de partículas *Mastersizer 3000*

Isadora Martínez Arellano
María Soledad Córdova Aguilar
2022

Financiamiento (externo)

SECTEI/097/2017

Manual: Analizador de partículas *Mastersizer 3000*

Isadora Martínez Arellano, María Soledad Córdova Aguilar
Instrumentación Científica e Industrial, Ingeniería de Proceso

Resumen

En este trabajo se presenta el uso del *Mastersizer 3000* con sus accesorios Hydro y Aero S, los cuales permiten obtener el tamaño de partícula de soluciones y polvos, respectivamente. Se describe el montaje de los módulos Hydro y Aero S, la obtención de los datos y la limpieza del equipo. Finalmente, la obtención de los histogramas y tamaños de partículas modificando los parámetros de absorbancia, densidad e índice de refracción, ya sea que éstos cambiaron o no se contaban con el valor al momento de realizar la medición de tamaño de partícula de la muestra problema.

Índice

Resumen.....	1
Introducción	3
1. Componentes	7
1.1 Hydro EV	7
1.2 El Aero S	8
3. Funcionamiento del módulo Hydro.....	9
3.2 Obtención de datos.....	15
4. Funcionamiento del módulo Aero S	17
4.1 Obtención de datos.....	23
5 Protocolo para procesar los datos obtenidos con el <i>Mastersizer 3000</i> cambiando los parámetros.....	24
6 Ejemplo de datos obtenidos de una emulsión durante 30 días de almacenamiento.....	25
7 Bibliografía.....	26

Introducción

La técnica de difracción por láser usada por el *Mastersizer 3000* está normativizada por la ISO 13320:2009, tiene un amplio intervalo de medida de tamaños, desde menos de 100 nm a más de 2 mm (Malvern, 2021). La teoría de Mie es empleada para el cálculo de la distribución de tamaño de partícula, la difracción láser utiliza la dispersión de la luz, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen de la partícula. Es decir se considera que las partículas medidas son esféricas y los resultados se observan como un diámetro de la esfera equivalente al volumen de la partícula. El diámetro de una partícula es la representación que mejor describe la dimensión del grado de conminución (proceso por el que se produce la reducción de las partículas de un material, por trituración o molienda), es decir, la forma mínima en la que se puede subdividir una partícula después de varios procesos de reducción (Riyad y Clayton, 1963). La teoría asume que la partícula es una esfera óptica homogénea, se conoce el índice de refracción y absorción, los cuales son iluminados por una onda plana. Las distribuciones de intensidad que se obtienen son los llamados patrones de dispersión de Mie y con ellos se determina el tamaño de partícula. Cada tamaño de partícula tiene su propio patrón de dispersión, a menor tamaño de partícula, más esférico el patrón.

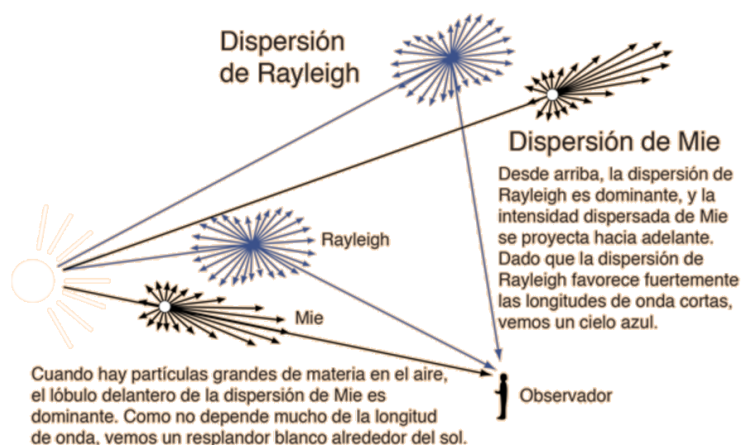


Figura 1. Dispersión de Rayleigh y de Mie
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/atmos/blusky.html>

Hay otra teoría que no requiere se conozcan las propiedades ópticas de las muestras es la aproximación de Fraunhofer, pero esta aproximación asume que las partículas son

discos completamente opacos y no proporciona resultados precisos para partículas de tamaño pequeño. La ISO 13320 establece que sólo se debe utilizar para tamaños de partículas mayores a las 50 μm . La teoría de Mie funciona para cualquier tamaño de partícula (Yu *et al.*, 2017).

El tamaño que las partículas que se tienen en polvos, suspensiones, emulsiones y aerosoles para determinados procesos, afectan algunas propiedades como son: adsorción, área superficial, consistencia, densidad, dispersión de la luz, reactividad química y solubilidad entre otras, de tal manera que el tamaño de partícula es un valioso indicador de calidad y desempeño. Por ejemplo, partículas largas y esféricas fluyen más fácilmente que las pequeñas y las no esféricas. Sin embargo, las partículas pequeñas se disuelven más rápido y conducen a viscosidades más altas. Asimismo, proveen mayor estabilidad a las emulsiones y suspensiones. Los polvos y gotas en el intervalo de 2 - 5 μm aerosolizan mejor y penetran en los pulmones profundamente más que las partículas mayores. Por otro lado, en la industria de la pintura el tamaño de partícula también es importante debido a que éste influye en la apariencia como el brillo y la intensidad del color, por ejemplo, en la pintura para los caminos, dependiendo del tamaño de partícula, será visible o no durante el día o la noche. En los alimentos el tamaño de partícula de la cocoa afecta el color y sabor de los productos (Syvitski, 1991).

Una partícula esférica puede ser descrita por medio del diámetro, y una no-esférica usando diferentes dimensiones (vertical, horizontal). Estas dimensiones ofrecen gran precisión, comúnmente se decide que las partículas sean esféricas y de esta forma se obtienen los datos para posteriormente analizarlos (<https://www.horiba.com/aut/scientific/products/particle-characterization/particle-size-essentials-guidebook/>).



Figura 2. Partículas no-esféricas y esféricas

El equipo reporta los datos obtenidos como una tabla de histograma que muestra los límites superior e inferior de canales de n tamaño junto con el porcentaje dentro de este canal.

$$D[4,3] = \frac{\sum_1^n D_{ivi}^4}{\sum_1^n D_{ivi}^3}$$

- D (4, 3) que es el diámetro medio del volumen equivalente. También denominado media de “De Broucker”.
- D (v, 0.5) que es la mediana en volumen. Algunas veces denominada D50 ó D0.5.
- D (3, 2) que es el diámetro medio de la superficie equivalente. Denominado también “Diámetro medio Sauter”.

Los valores proporcionados por el equipo son Dx(10), Dx (50) y Dx (90), el primero se refiere al diámetro en el que el 10% de la masa de la muestra se compone de partículas con un diámetro menor que este valor; el segundo representa el tamaño medio basado en la superficie específica por unidad de volumen y permite caracterizar las partículas pequeñas y de forma esférica, y, el último, representa el tamaño medio basado en la unidad de peso de las partículas, y representa las partículas de mayor tamaño y formas irregulares (Garbowski *et al*, 2019).

Los datos del tamaño de partícula se tabulan para mostrar la fracción en masa o el porcentaje de cantidad de partículas en cada incremento de tamaño como función del tamaño de partícula o intervalo de tamaño en el incremento, es llamado análisis diferencial y es el más común, como se mencionó anteriormente, los resultados generalmente se presentan como un histograma. Una segunda forma de presentar la información es a través de un análisis acumulativo. Se consigue agregando, consecutivamente, los incrementos individuales, comenzando por el que contiene partículas más pequeñas y tabulando o graficando las sumas acumuladas frente al diámetro máximo de partícula en el incremento (McCabe *et al*, 2007).

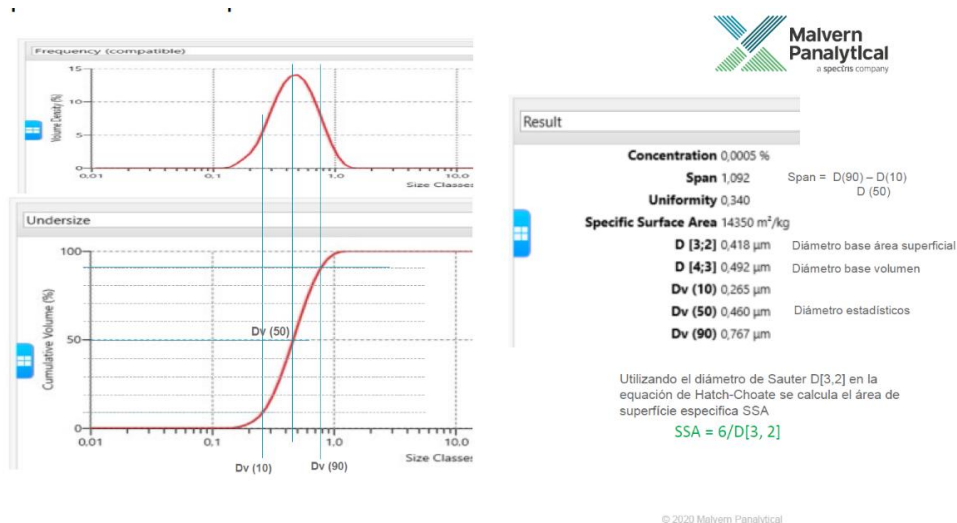


Figura 3. Imágenes de gráficos de volumen acumulativo y densidad de volumen

En este manual se establece el uso del analizador de partícula Mastersizer 3000 que tiene un intervalo de tamaños de 0.01 - 3500 µm en que funciona. Este manual es importante debido a qué con imágenes se ejemplifica el uso del equipo tanto con el accesorio Hydro y el Aero S. Asimismo, la obtención de los datos que proporciona el equipo.

1. Componentes



Figura 4. Masterziser 3000 y unidad de dispersión Hydro EV (muestra húmeda)

Para medir el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de los materiales la técnica de difracción láser es utilizada por el equipo. A través de una muestra de partículas dispersadas pasa el haz del láser y el equipo mide la intensidad de la luz. Tres elementos principales permiten que el sistema proporcione de manera invariable y confiable los datos: Banco óptico (10-3.5 mm), unidades de dispersión de la muestra (húmedas y secas) y software (interfaz intuitiva).

1.1 Hydro EV

Se usa con vasos de precipitados estándar, es adecuado para una amplia variedad de volúmenes de dispersante e intervalos de tamaño de partícula. El cabezal se limpia rápido al sacarse del vaso de precipitado desde arriba. El software controla la bomba, la agitación y la sonicación. Se debe producir una suspensión estable para la medición. Comúnmente se usa el agua como agente dispersante; sin embargo, otro solvente puede

ser utilizado dependiendo de las características de la muestra. El cabezal incluye una sonda de sonicación en línea que promueve el proceso de dispersión, y una bomba centrífuga/agitador.



Figura 5. Masterziser 3000 y unidad de dispersión Aero S (muestra seca)

1.2 El Aero S

Es un dispersor de polvo, el software controla las funciones de medición como la alimentación de muestra y la dispersión. Se usan dispersores de cerámica para materiales abrasivos. Es el mejor método para muchos polvos, por ejemplo, aquellos donde el tamaño de partícula se ve afectado por la hidratación. Con la ayuda de un venturi con aire comprimido dispersa muestras secas mediante la aceleración de partículas. El *Mastersizer 3000* cuenta con una celda de medición por la cual pasan las partículas de polvo utilizando una bomba de vacío. La eficiencia de dispersión se controla con tres

variables: Presión de aire, velocidad de alimentación de muestra y geometría del dispersor.

El funcionamiento del equipo se basa en dar suficiente energía para descomponer los aglomerados sin dañarlos evitando las superficies de impacto, ya que usa un cizallamiento significativo para la dispersión. Por lo que, para que la muestra se disperse, la presión se manipula en un intervalo de ± 0.1 bar, la velocidad de alimentación se controla con un alimentador vibratorio.

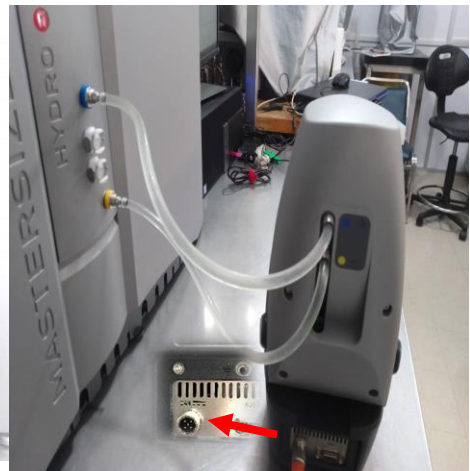
3. Funcionamiento del módulo Hydro



a)



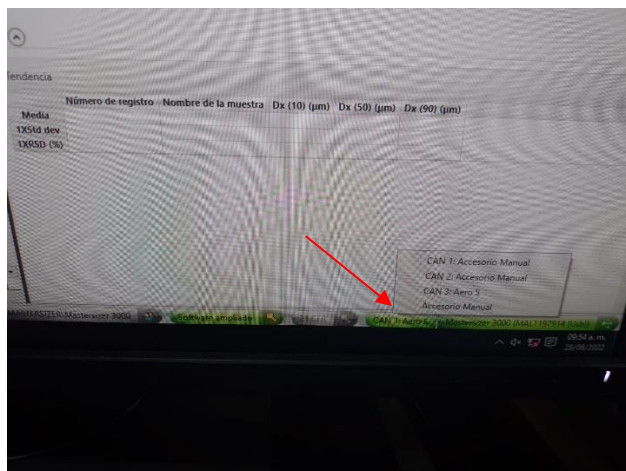
b)



c)

Figura 6. a) Conexión del equipo a la fuente de energía b) Conexión CAN y USB para computadora c) Conexión CAN a la celda y mangueras de la muestra de la celda al Hydro

Conectar el equipo a la corriente eléctrica (Figura 6a), el cable USB a la computadora (Figura 6b) y a la placa trasera (Figura 6b), conectar el cable CAN color naranja al Hydro y a la placa. Verificar que el perno del cable CAN coincida con su parte complementaria tanto en el Hydro (input) como en la placa del *Mastersizer* (output).



a)

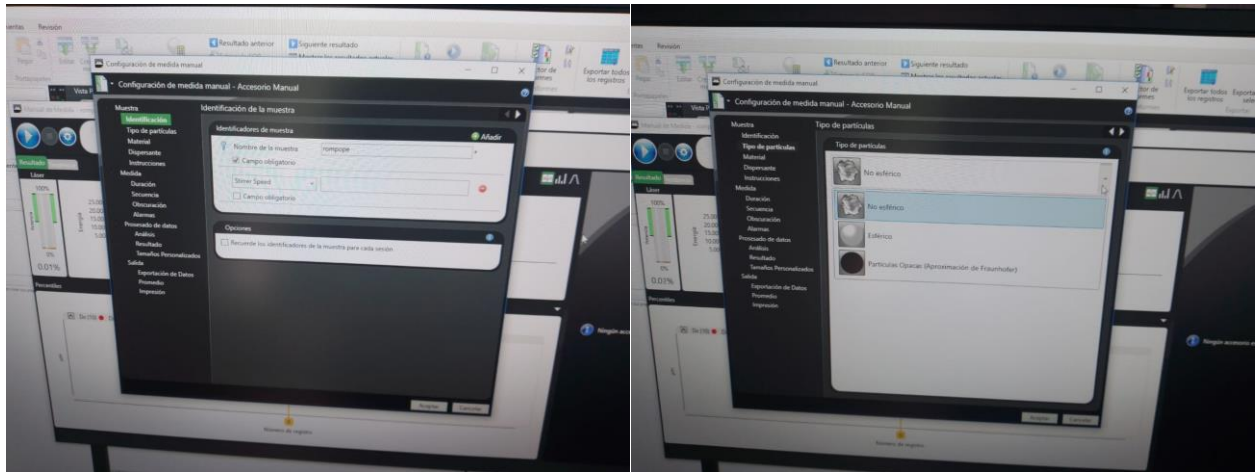


b)

Figura 7. Verificación de estado “conectado” del Accesorio Hydro.

Verificar que en Accesorio Manual este en estado “conectado” (Figura 7a), en la cinta de opciones inferior, la pestaña correspondiente a los canales (CAN) debe tener un color diferente a las demás pestañas, es decir debe estar con color verde. Asimismo, el led indicador de operación debe estar iluminado de color azul en el accesorio Hydro (Figura 7b).

Seleccionar en la cinta de opciones superior, la pestaña de configuración de medida manual (Figura 9a), en esta sección se identificará a la muestra, tipo de partícula, material, dispersante, características de la medida.

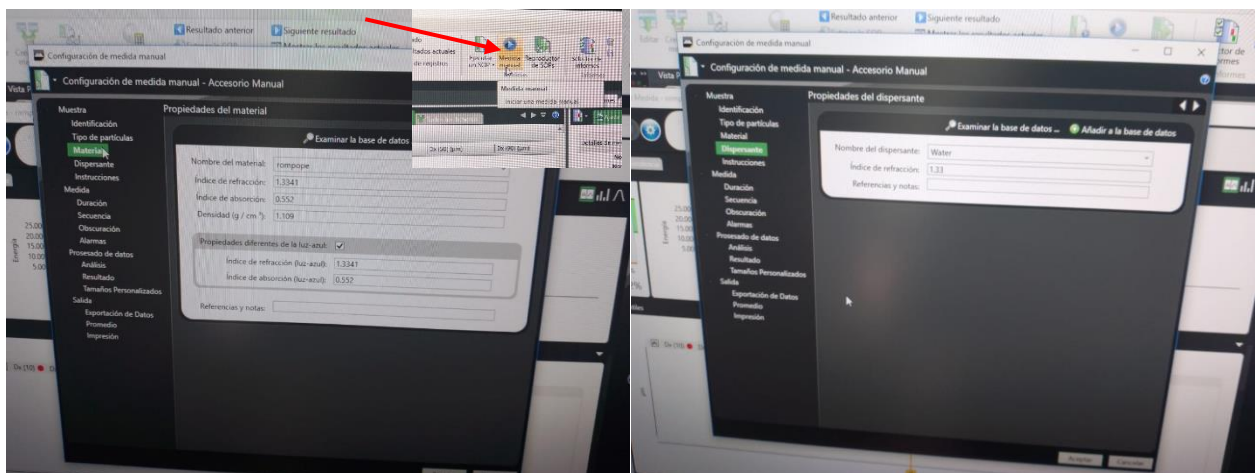


a)

b)

Figura 8. Configuración de Medida Manual: Identificación de la muestra y tipo de partícula.

En la figura 8a identificamos a la muestra (nombre de la muestra), en la figura 8b se elige el tipo de partícula: No esférico, esférico o partícula opaca. Comúnmente se selecciona No esférico; sin embargo, depende de cada muestra.



a)

b)

Figura 9. Configuración de Medida Manual: Material y dispersante.

En la figura 9a se observa la pantalla donde se indica el nombre del material, el índice de refracción, índice de absorción y densidad de éste.

En la figura 9b se observa la pantalla en la cual indicamos el nombre del dispersante comúnmente se utiliza agua, en este el índice de refracción es de 1.33 y el índice de absorción es de 0. Sin embargo, otro dispersante puede ser usado dependiendo de las características de la muestra, sólo se debe tener cuidado en modificar el índice de refracción de este dispersante diferente al agua

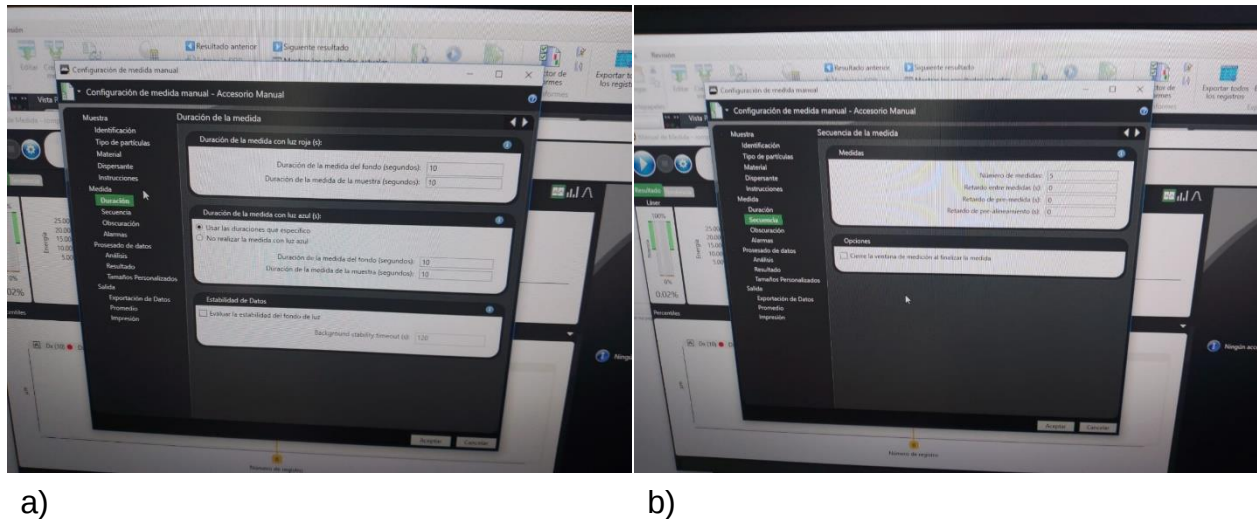


Figura 10. Configuración de Medida Manual: Duración de la medida y secuencia.

En la pantalla de la figura 10a se indica la duración de la medida del fondo y de la muestra, el fabricante recomienda 10 segundos. En la figura 10b se indica el número de medidas que el equipo realizará a la muestra, el fabricante recomienda 5.

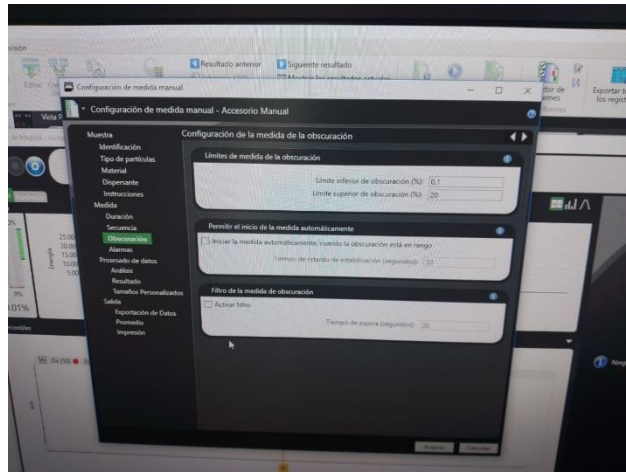


Figura 11. Configuración de Medida Manual: Obscuración.

En la figura 11 se indica el intervalo de obscuración es decir cuánta muestra debe de ser agregada para que el equipo pueda realizar la medición, por recomendación del fabricante se utiliza 0.1-20% de obscuración.

Añadir a un vaso de precipitados de 600 mL, 400 mL de agua desionizada (puede variar según la muestra). Enseguida presionar inicializar instrumento figura 12a, el cabezal se comenzará a mover (figura 12b).

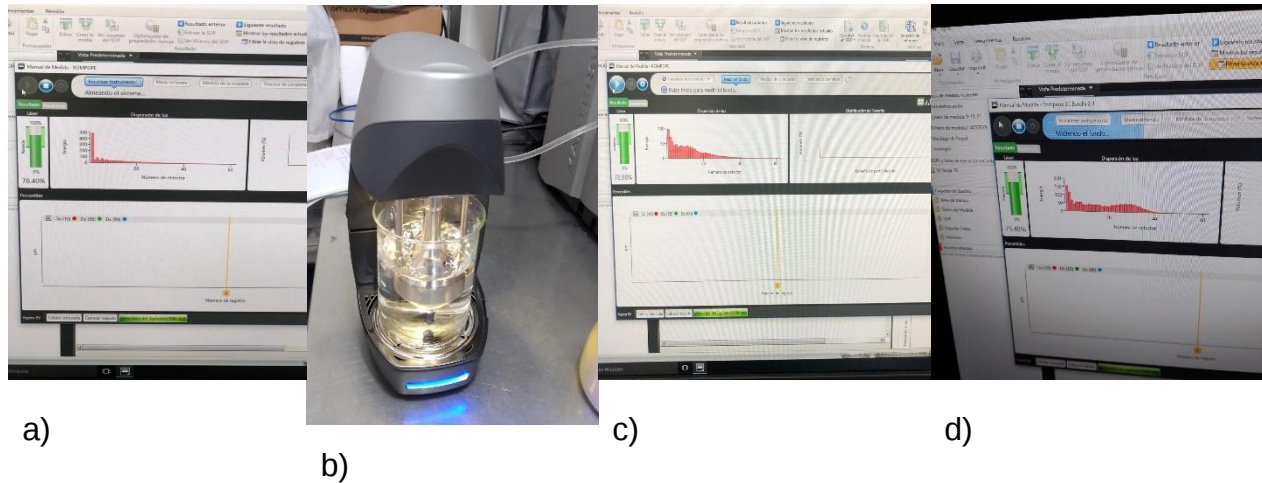
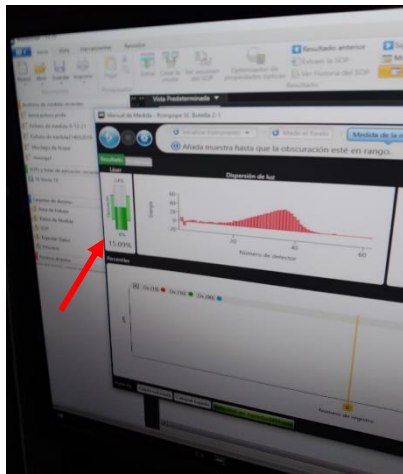


Figura 12. Medida de la muestra

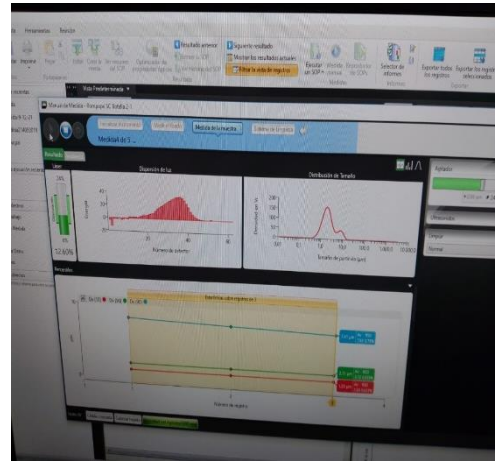
En la figura 12c nos indica presionar la pestaña de Medir fondo (se ilumina en color azul), se comenzará a medir el fondo, en este caso agua (figura 12d).



a)



b)



c)

Figura 13. Añadir muestra

En seguida el instrumento pedirá añadir la muestra hasta que la obscuración este en el intervalo señalado con anterioridad (figura13a). Se añade la muestra al vaso de precipitado colocado en el accesorio Hydro (figura13b), verificando que esté en el intervalo (flecha roja en figura 13a), es importante medir los mililitros añadidos de esta manera, a cada muestra que se le realiza la determinación de tamaño de partícula tendrá el mismo intervalo de obscuración. Figura 13c el instrumento realiza el número de medidas que le indicamos para determinar el tamaño de partícula de la muestra (figura 10b)

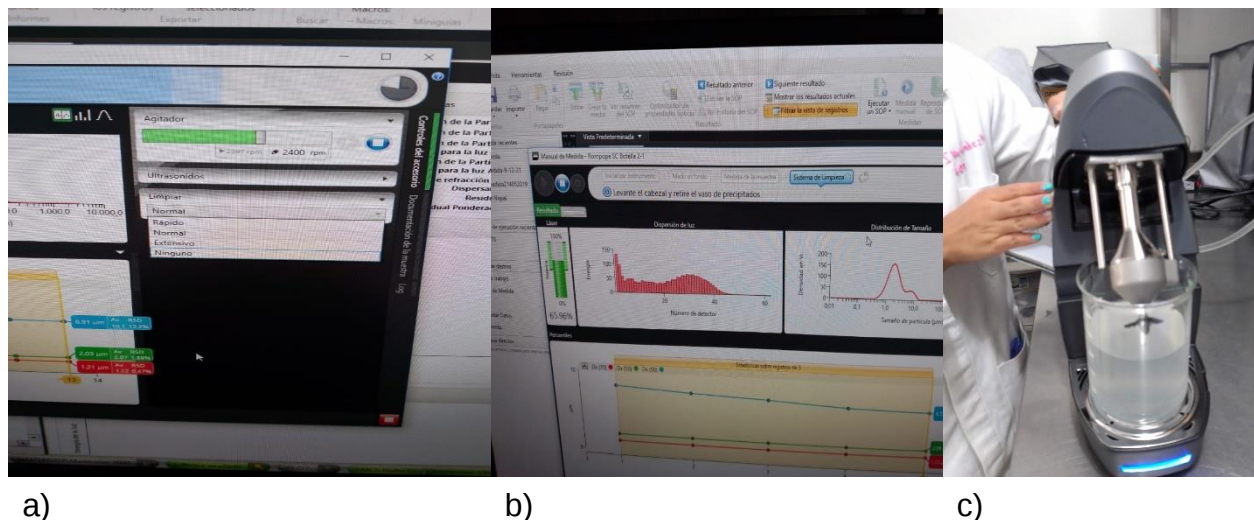
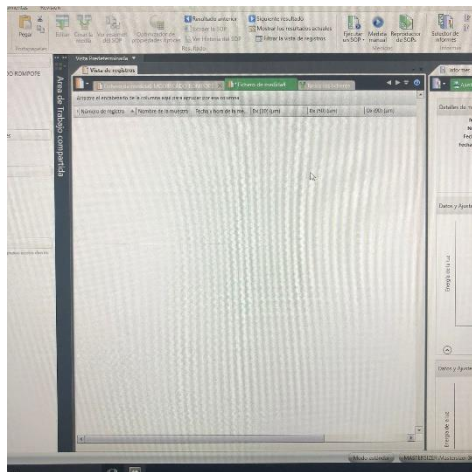


Figura 14. Limpieza

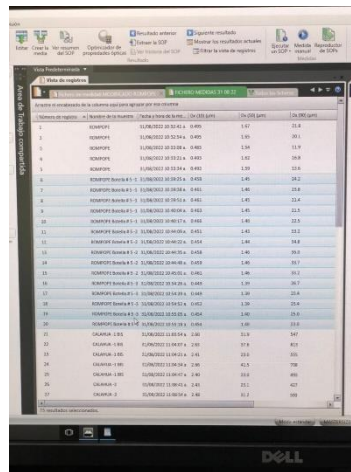
En la figura 14a se observa que se eligen diferentes tipos de limpieza, entre cada repetición se utiliza el método rápido. Al cambiar de muestra el método normal y al terminar de usar el equipo el método extensivo. El equipo indica los pasos a seguir para la limpieza del cabezal. Las mangueras y el soporte del vaso de precipitados se lavan con esponja y agua, se enjuagan con agua destilada y se dejan secar.

3.2 Obtención de datos

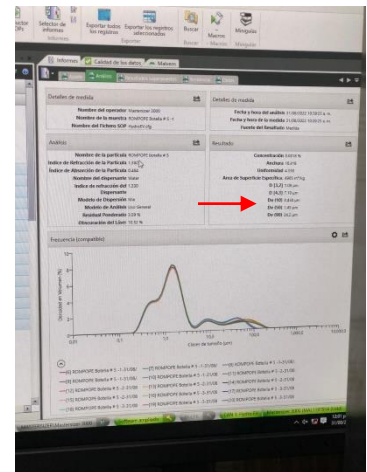
En la figura 15a se observa el fichero de medida sin datos, al realizar las medidas del tamaño de partícula se generará los nombres que indicamos (figura 9a) y tendremos el fichero de medida como se muestra en la figura 15b. Se eligen las muestras para analizar y se obtiene una gráfica como en la figura 15c así como los datos $D[3,2]$, $D[4,3]$, $D_v(10)$, $D_v(50)$ y $D_v(90)$.



a)



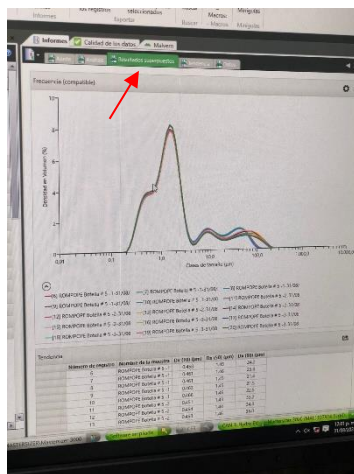
b)



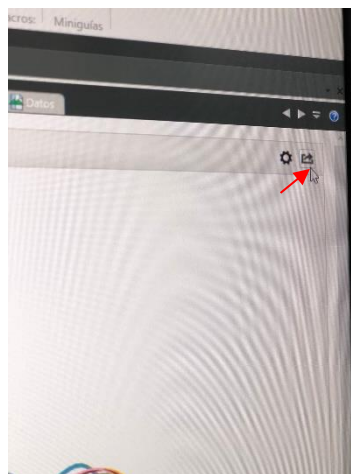
c)

Figura 15. Obtención de datos

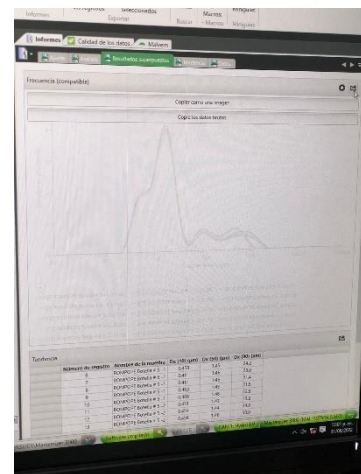
Para la obtención de los Dx(19), Dx(50) y Dx(90) se selecciona la pestaña de resultados superpuestos, se obtiene el promedio y la desviación estándar de cada distribución.



a)



b)



c)

Figura 16. Obtención de datos

Para exportar el gráfico de los resultados superpuestos a un wordpad se selecciona la flecha dentro de la caja (Figura 16b). Se tienen dos opciones copiar como imagen o copiar los datos brutos, cualquiera de las dos es correcto (Figura 16c).

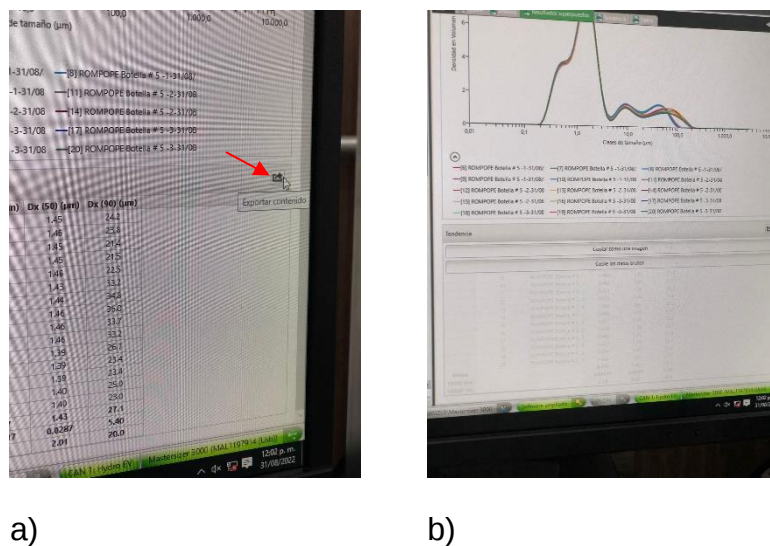


Figura 17. Obtención de datos

Para exportar los datos a un *wordpad* se selecciona la flecha dentro de la caja (Figura 17a). Se tienen dos opciones copiar como imagen o copiar los datos brutos, cualquiera de las dos es correcto (Figura 17b).

4. Funcionamiento del módulo Aero S

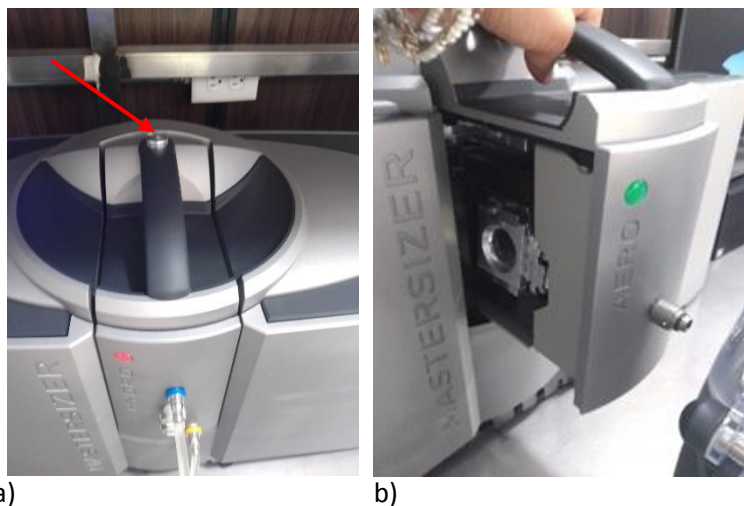


Figura 18. Cambio de accesorio

Para cambiar el módulo Hydro por Aero S, se presiona el botón superior en el accesorio (Figura 18a). Se introduce el accesorio Aero S en las canaletas (figura 18b). Para apagar el equipo es necesario que el accesorio Hydro este en el módulo mastersizer.

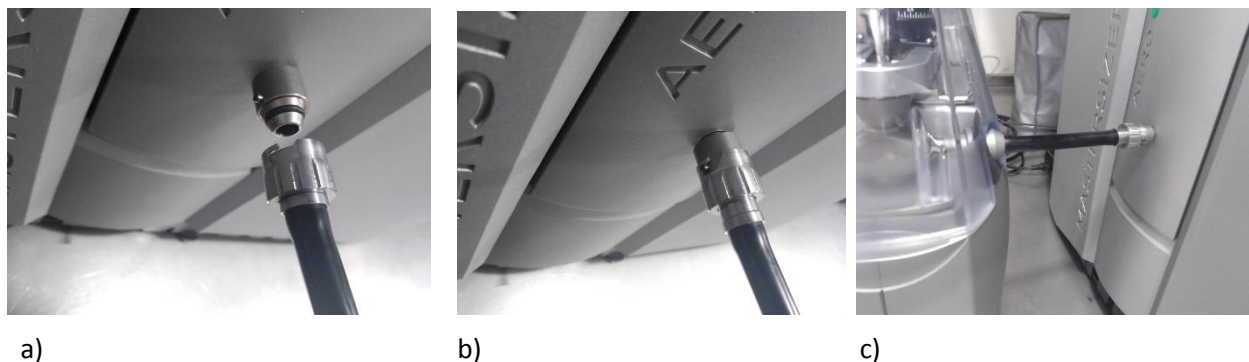


Figura 19. Conexión de tubo que alimenta la muestra

En la figura 19 (a,b,c) se observa la conexión del tubo que alimenta la muestra del accesorio a la celda. Se introduce correctamente la conexión o la presión de aire al funcionar el equipo, ésta se pierde.

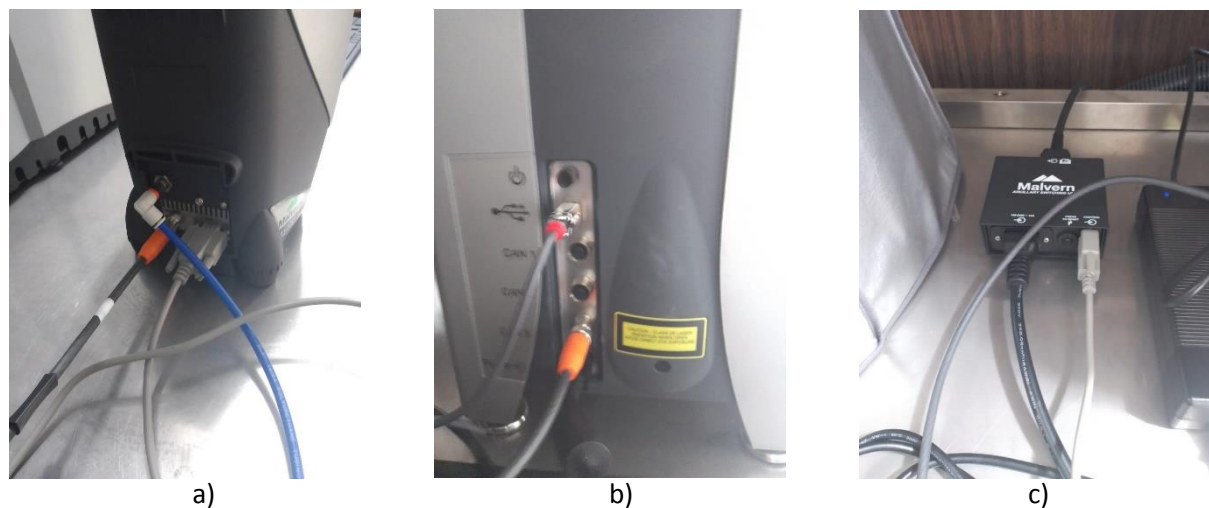


Figura 20. Conexión de cable CAN, control auxiliar (gris) y aire (azul).

En la figura 20a se observa la conexión del control auxiliar y el cable CAN, asimismo la conexión del aire, la cual entra a presión. La conexión del aire debe ir al filtro (figura 20a, flecha roja) y al compresor (figura 20b, flecha amarilla). Antes de encender el compresor se debe purgar, si ha estado varias semanas apagado.

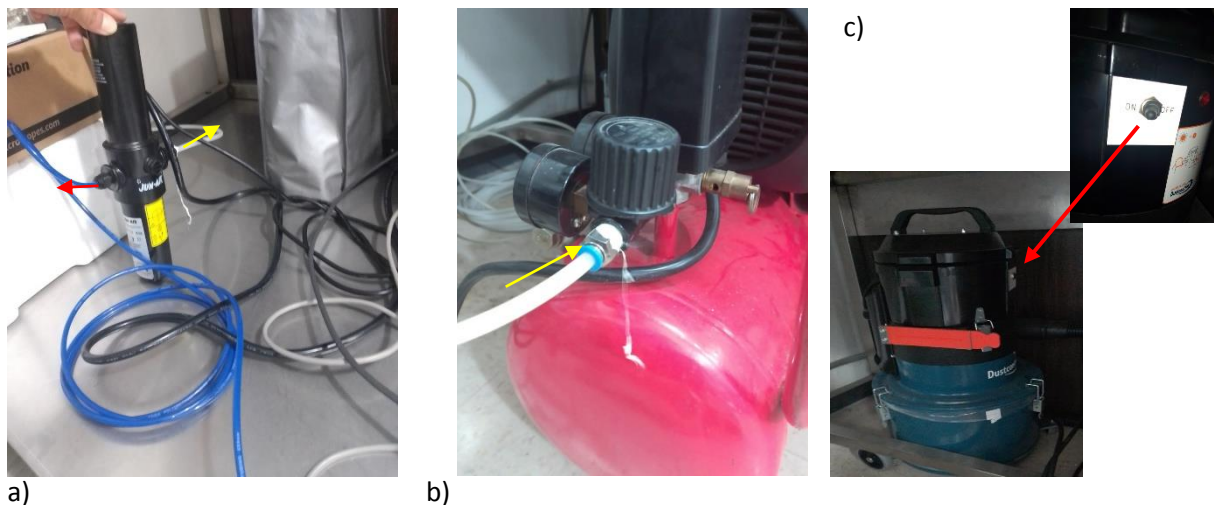


Figura 21. Conexión del cable de aire (azul) y aspiradora.

En la figura 21c se observa la aspiradora la cual está conectada al Mastersizer 3000, antes de comenzar a medir hay que poner On en el botón correspondiente (flecha roja).

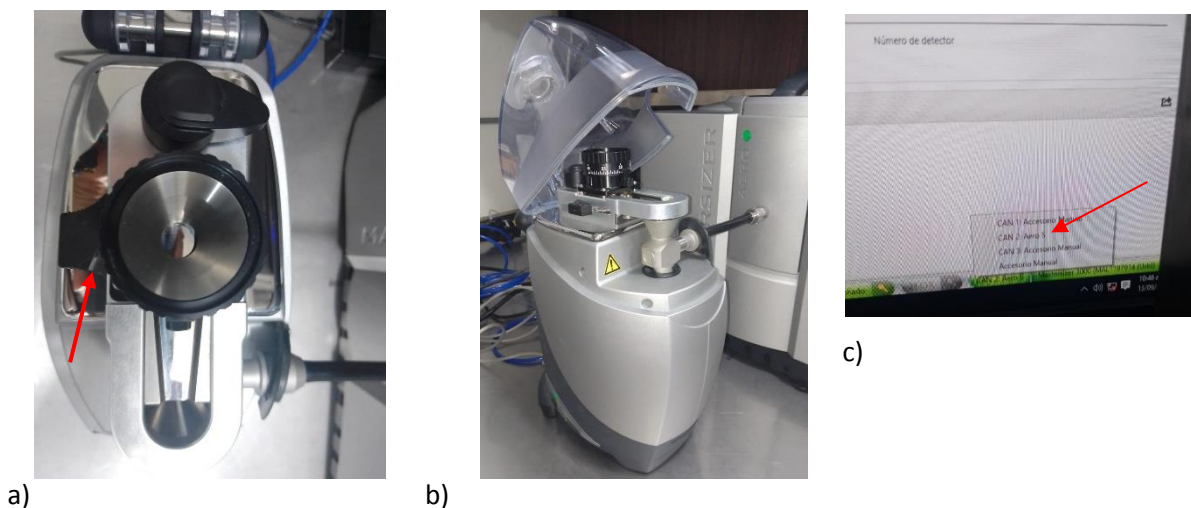
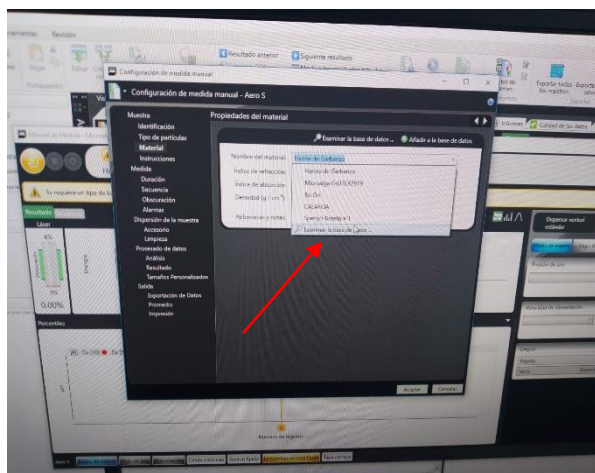
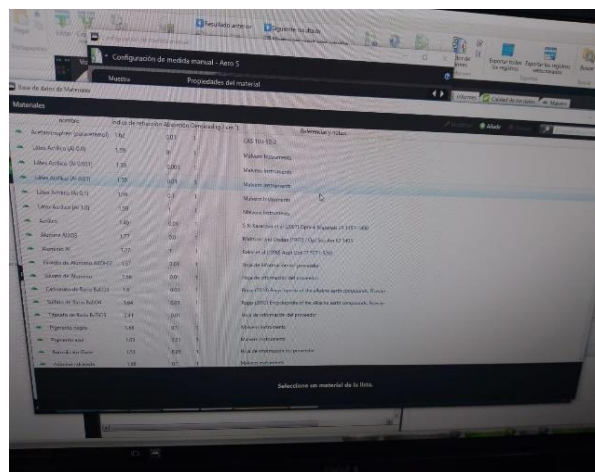


Figura 22. Fijación de la tolva/bandeja de muestra

Se coloca la tolva en el venturi por medio de las manijas (flecha roja) que tienen un dibujo de candado abierto y cerrado. El accesorio Aero S debe de quedar colocado como en la figura 22b para posteriormente, revisar el estado de la conexión en el software (figura 22c), en el CAN2 se encuentra el accesorio Aero S; sin embargo, puede ubicarse en cualquier puerto siempre y cuando se revise la conexión de éste.



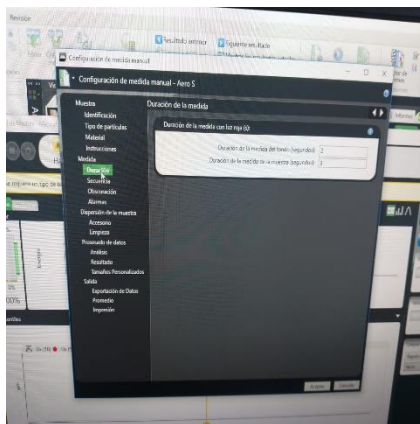
a)



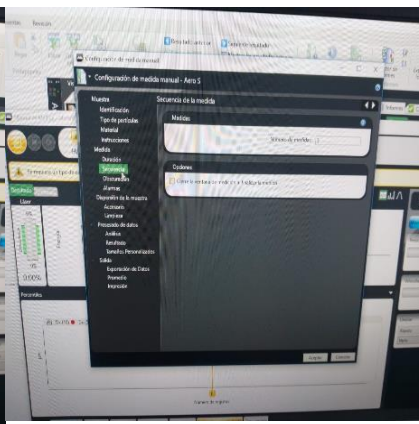
b)

Figura 23. Configuración de medida manual

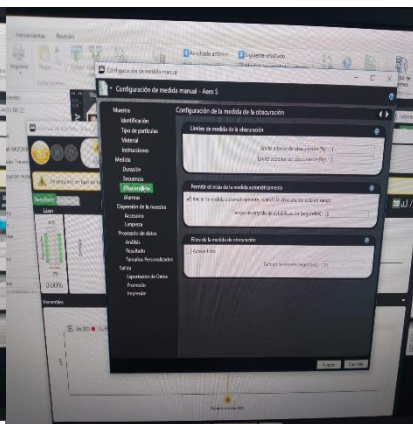
Al igual que el accesorio Hydro se señala medida manual, se indica las características de la muestra. El software cuenta con una base de datos, se tiene acceso a través de examinar  se desplegará una tabla (figura 23b) donde se observan la absorbancia, densidad e índice de refracción de la muestra.



a)



b)



c)

Figura 24. Configuración de medida manual

Se configura la duración de la medida de fondo y la medida de la muestra (figura 24a). El número de réplicas por medida (figura 24b) y el intervalo de oscurecimiento (figura 24c), el fabricante recomienda un valor mínimo de 1% y máximo de 5%.

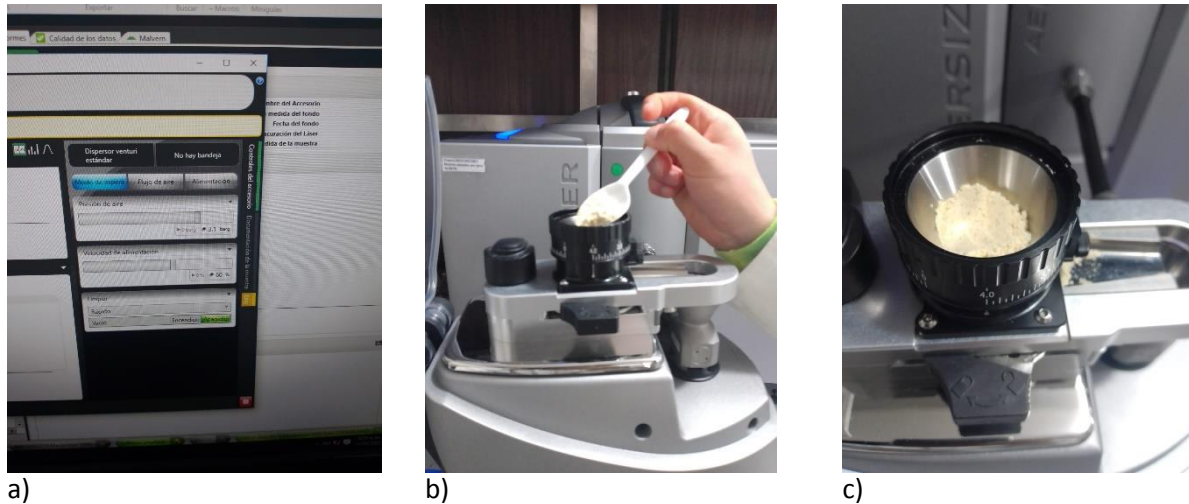


Figura 25. Modificación de flujo y añadir muestra a la tolva.

Algunos de los parámetros importantes para realizar el experimento son la presión de aire y la velocidad de alimentación, los cuales se modifican (figura 25a) desplazando la barra gris, el fabricante recomienda una presión de 2.6 bar y un porcentaje de alimentación del 30%; sin embargo, si la muestra no se mueve sobre la bandeja de la muestra, la presión debe subirse. Si a pesar de este cambio la muestra sigue sin moverse, ahora se aumenta la velocidad de alimentación. Añadir la muestra en la tolva hasta la mitad de ésta (figuras 25b y 25c).

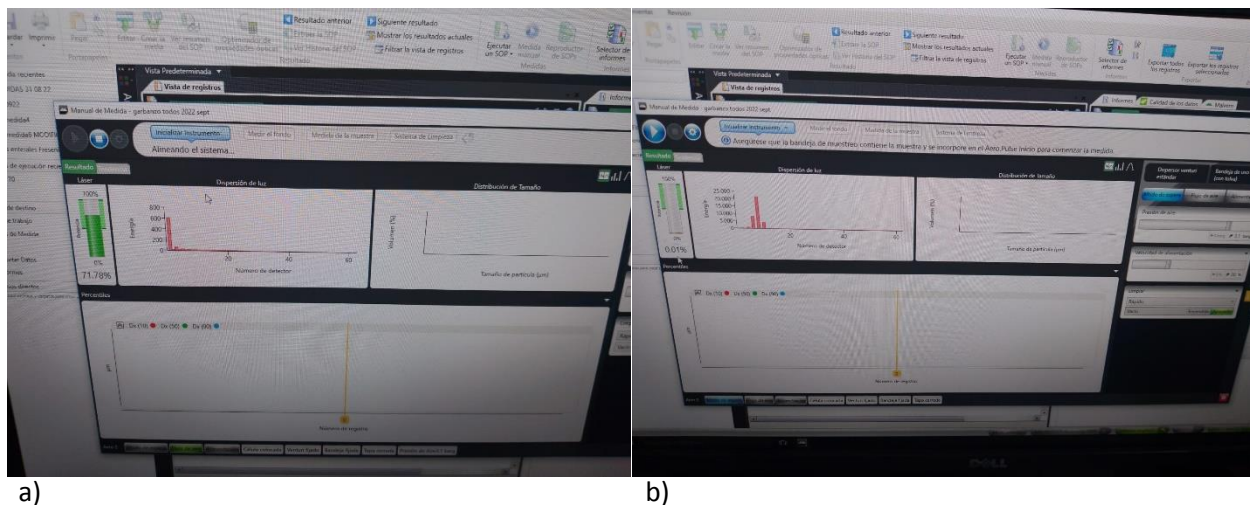


Figura 26. Modificación de flujo y añadir muestra a la tolva.

Inicializar el instrumento en la pestaña correspondiente (figura 26a). Se mide el fondo del instrumento (figura 26b).

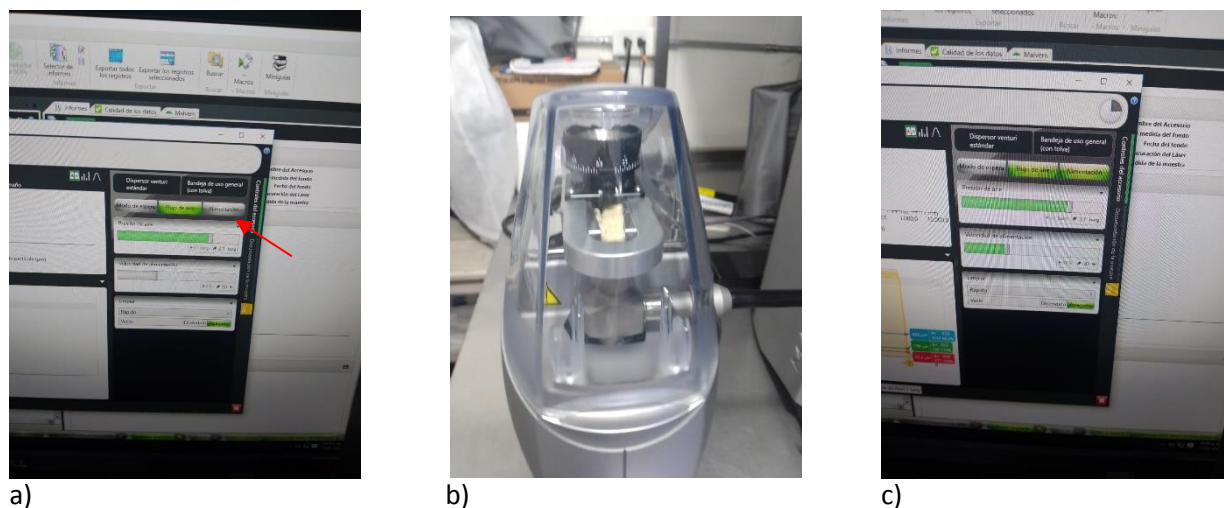


Figura 27. Lectura de muestra

Antes de seleccionar medida de la muestra en la pestaña correspondiente se selecciona la pestaña de Alimentación (figura 27a), se verifica que la muestra se mueva a través de la bandeja de la muestra (figura 27b), se comprueba que los parámetros de presión de aire y velocidad de alimentación sean los necesarios para mover la muestra (figura 27c).

4.1 Obtención de datos

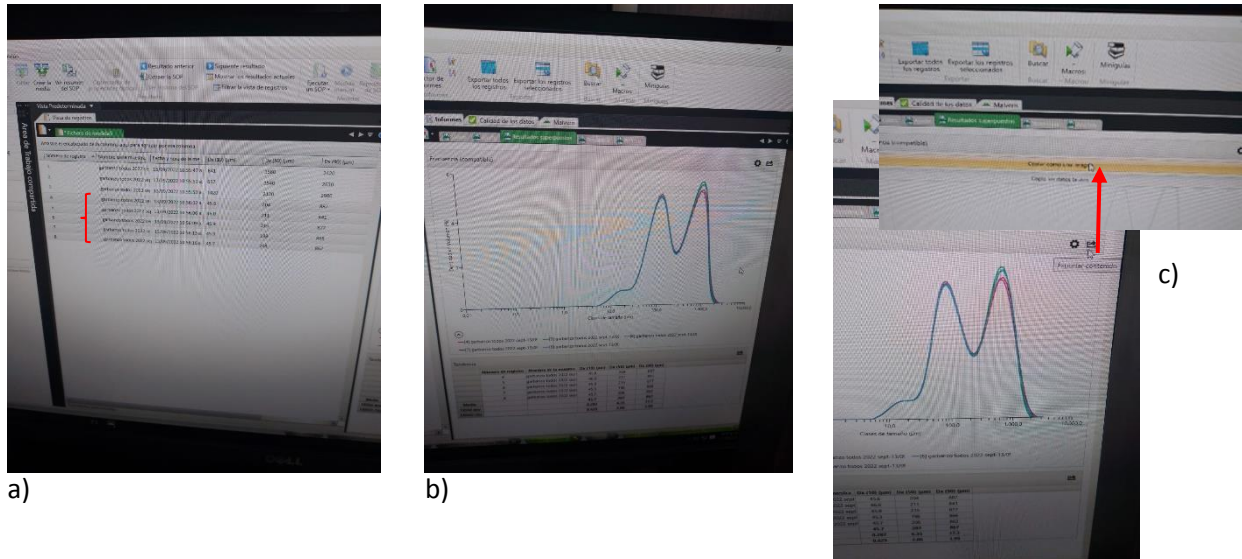


Figura 28. Obtención de datos

La obtención de los datos es a través del fichero de medida, se seleccionan aquellos datos que corresponden a la muestra que se midió (figura 28a). Se selecciona la pestaña de resultados superpuestos (figura 28b), en esta página se observan las gráficas de distribución, la media y desviación estándar de cada intervalo de tamaño de partícula. Los datos se copian a través del icono de flecha y se selecciona copiar como una imagen (figura 28c) para pegar en Wordpad.

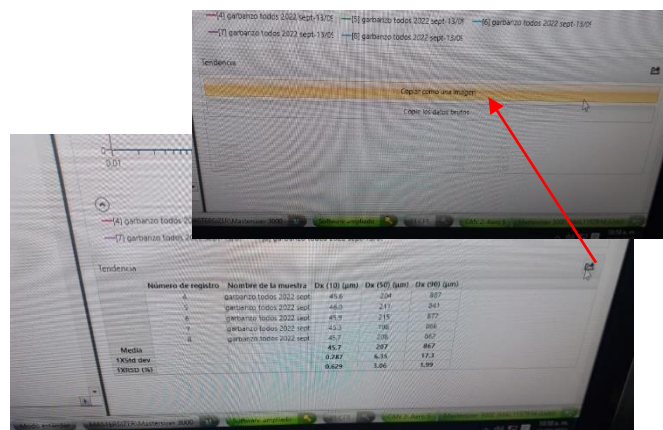


Figura 29. Obtención de datos

Al igual que las gráficas para copiar los datos de la media y desviación estándar se selecciona la flecha y enseguida copiar como una imagen, para pegar en Wordpad (figura 29).

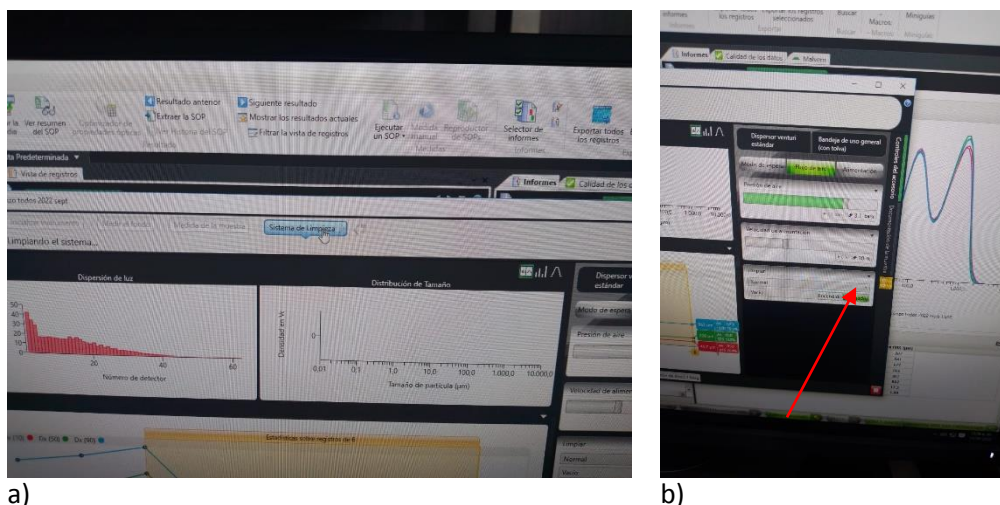


Figura 30. Limpieza

Al terminar se limpia la tolva y la bandeja, presionando la pestaña de Sistema de Limpieza (figura 30a), entre muestra y muestra se selecciona modo Normal y al finalizar de usar el accesorio se selecciona modo Exhaustivo (figura 31b). Finalmente, la tolva y bandeja se limpian con un trapo que no deje pelusa.

Se invita a visitar la página <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/user-manuals/man0475en> para complementar el uso de este manual.

5 Protocolo para procesar los datos obtenidos con el *Mastersizer 3000* cambiando los parámetros

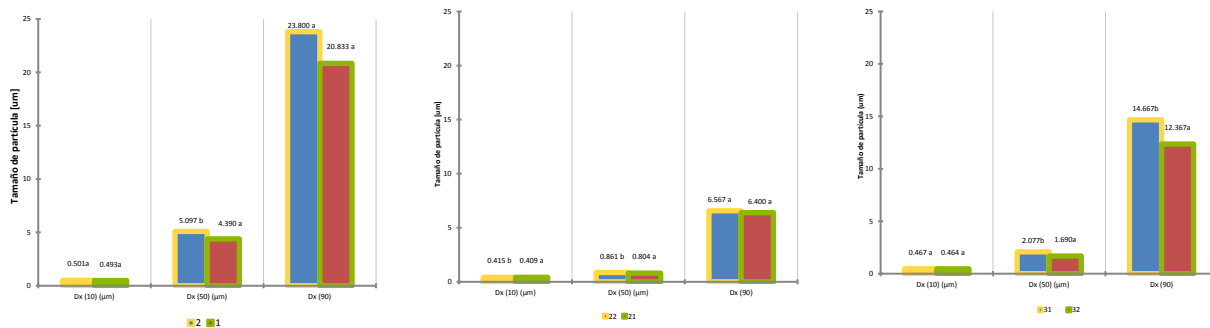
Este protocolo se usará cuando no se tengan los parámetros (absorbancia, densidad e índice de refracción) y sea necesario procesar la muestra o que los parámetros se cambien.

1. ¡Haga una copia del archivo que contenga los datos que quiera reprocesar y guárdelo con un nombre diferente!
2. Abra el nuevo archivo usando el software del *Mastersizer 3000*.
3. Seleccione todas las corridas/mediciones que desee reprocesar con nuevas propiedades físicas de la muestra (índice de refracción; índices de absorción, etc.).

4. Con el botón derecho del mouse, abra el menú y seleccione EDIT (editar resultados). Esto lo llevara al menú donde puede introducir nuevas propiedades físicas de la muestra y fuentes láser.
5. Introduzca los parámetros físicos de la muestra y luz (rayos láser) que desee usar/modificar.
6. Haga clic en aceptar. El software generara nuevos resultados. Seleccione hacer el promedio. Prepare el reporte correspondiente y guarde los resultados.

6 Ejemplo de datos obtenidos de una emulsión durante 30 días de almacenamiento

En la práctica la mayoría de las emulsiones tienen partículas en el intervalo de 0.2 – 100 μm en diámetro, la estabilidad de éstas es uno de los parámetros más importantes durante el almacenamiento. La microfluidización es un proceso mecánico para la formación de emulsiones con partículas pequeñas, se pasa la emulsión gruesa a través de una cámara con un dispositivo de bombeo con alta presión, al disminuir el tamaño de partícula la estabilidad de la emulsión aumenta.



a)

b)

c)

Grafica 1. Emulsiones procesadas con microfluidización en el día cero y 30 de almacenamiento a 25 ± 5 °C. a)Microfluidización 1 paso b)Microfluidización 2 pasos c)Microfluidización 3 pasos.

1, 21, 31 día cero de almacenamiento

2, 22,32 día 30 de almacenamiento

Letras iguales en los gráficos indica que no hay diferencia significativa $p>0.05$

Podemos observar que al tener más pasos el tamaño de partícula disminuye; sin embargo con 3 pasos el tamaño de partícula (gráfica 1c) ya no disminuye con respecto a 2 pasos (gráfica 1b). En cuanto al tiempo de almacenamiento se observan cambios después de 30 días en almacenamiento a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). Se observa en la gráfica 1b que el tamaño de partícula D_{x90} no cambia por lo que se considera que en 2 pasos la emulsión es más estable.

7 Bibliografía

<https://www.horiba.com/aut/scientific/products/particle-characterization/particle-size-essentials-guidebook/>

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/atmos/blusky.html>

Garbowski, T., Richter, D. y Pietryka, M. 2019. Analysis of Changes of Particle Size Distribution and Biological Composition of Flocs in Wastewater During the Growth of Algae. *Water Air Soil Pollut* 230, 139. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4188-8>

ISO 13320:2020 Particle size analysis — Laser diffraction methods

Malvern, 2021, <https://www.malvernpanalytical.com/es/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-3000>.

McCabe, Warren L., Smith, Julian C. y Harriott, Peter (2007). Operaciones unitarias en ingeniería química. Mc Graw Hill, séptima edición.

Riyad, I. y Clayton, C. 1963. *Particle Size: Measurement, Interpretation, and Application*. Wiley. AMAAJ.

Syvitski, Jaia. 1991. Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis. doi10.1017/CBO9780511626142.

Yu X, Shi Y, Wang T, y Sun X. 2017. Dust-concentration measurement based on Mie scattering of a laser beam. *PLoS ONE* 12(8): e0181575. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181575>