

El dióxido de titanio (TiO₂) es un pigmento utilizado en pinturas y muchas otras aplicaciones. La distribución del tamaño de las partículas de TiO₂ es crítica porque afecta muchas propiedades físicas importantes que influyen en el rendimiento del producto final. El análisis del tamaño de partículas normalmente se realiza mediante la técnica de difracción láser. Esta nota de aplicación describe metodologías sugeridas al analizar TiO₂ en el analizador de tamaño de partículas por difracción láser LA-960.

Introducción

El dióxido de titanio, también conocido como óxido de titanio (IV) o titania, es el óxido de titanio natural, de fórmula química TiO₂. Por lo general, se presenta en dos formas diferentes, rutilo y anatasa. Se utiliza como pigmento en una amplia gama de aplicaciones, como pinturas o colorantes alimentarios, o por sus propiedades de dispersión y absorción de la luz en protectores solares. La distribución del tamaño de las partículas de TiO₂ influye en una variedad de propiedades que incluyen apariencia, brillo, opacidad y absorbancia. Estas propiedades también están influenciadas por el estado de dispersión, por lo que la superficie de TiO₂ suele estar recubierta para mejorar la facilidad de dispersión.



Técnica de Difracción Láser

La difracción láser es la técnica de análisis del tamaño de partículas más popular porque es rápida, sencilla y flexible. El HORIBA LA-960 puede medir polvos y suspensiones de 0.01 a 3000 µm. El LA-960 ha sido adoptado como el sistema más popular para el análisis de TiO₂ debido a su alta sensibilidad para un análisis preciso en suspensión de hasta 30 nm (tamaño mediano) y análisis en seco de hasta 300 nm (tamaño mediano). El desarrollo de métodos en el LA-960 está automatizado y optimizado por los asistentes del software Method Expert (referencia), lo que convierte a cada cliente en un experto en el desarrollo de métodos. Estas características resultaron extremadamente útiles en el análisis de las muestras utilizadas en este estudio.

Experimental

Se enviaron varias muestras de polvo de TiO₂ disponibles comercialmente al laboratorio de aplicaciones de Irvine, CA, para su análisis. Las muestras se analizaron utilizando el LA-960 tanto como polvo seco como suspensión dispersa.

Índice de Refracción

La selección del índice de refracción es un parámetro importante cuando se utiliza difracción láser (1,2). Se sabe que el índice de refracción (RI) real de esta forma de TiO₂ es 2.75. El componente RI imaginario óptimo se seleccionó utilizando el asistente de optimización de cálculo dentro del software Method Expert (ref). El componente real se fijó en 2.75, mientras que el componente imaginario se varió entre 0, 0.01, 0.1, 1.0 y 10. Luego, el asistente calculó los resultados de la distribución de tamaño y el parámetro R, un valor que expresa el error en la conversión de luz dispersa pura. datos a la resultado final. Un valor mínimo del parámetro R (3) indica la elección óptima para el componente RI imaginario. Los resultados del asistente de optimización de cálculo se muestran en la Figura 1 (resultados de la distribución de tamaño) y la Figura 2 (parámetro R versus valor RI imaginario).

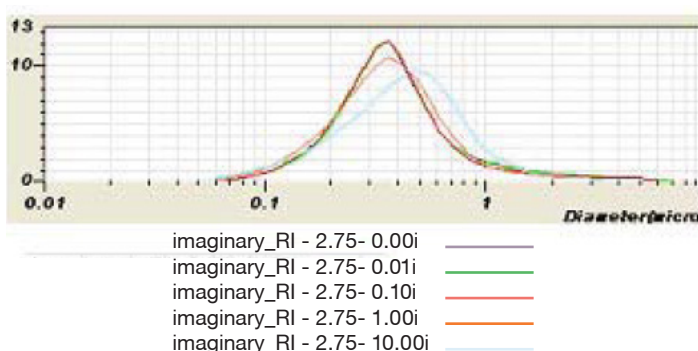


Figura 1: Distribuciones de tamaño calculadas para el componente RI imaginario variable

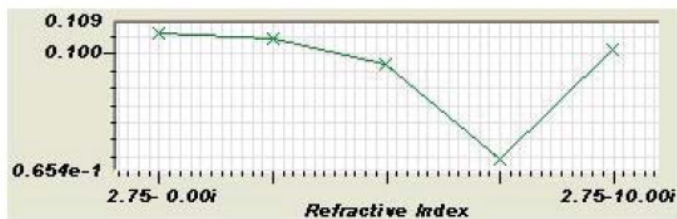


Figura 2: Parámetro R (eje Y) frente a RI

El parámetro R tiene un valor mínimo de 1.0, por lo tanto, el RI utilizado para todas las mediciones en este estudio es 2.75, 1.0.

Análisis húmedo

El polvo de TiO₂ se dispersó en agua siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

- Se disolvieron 2 g de hexametáfosfato de sodio (SHMP) en 1 litro de agua desionizada para usarlo como dispersante.
- Se añadió 1 ml de Photo-Flo a 1 litro de agua desionizada para usarlo como agente humectante. Se coloca 1 g (estimado) de TiO₂ en polvo en un vaso de precipitados de 250 ml. Se vierten 100 ml de agente humectante Photo-Flow en el vaso.
- La muestra se expone a 60 segundos de energía ultrasónica utilizando una sonda externa.
- El LA-960 está lleno del dispersante SHMP.
- Luego, la muestra se pipetea en el LA-960 a la concentración adecuada (T%) para su análisis.

Configuración del LA-960:

Índice de refracción: 2.75-1,00

Concentración: T% (láser rojo) entre 84-86%

Velocidad de bomba y agitador: 5

Duración de la medición: 5 segundos

Nota: La muestra utilizada para este análisis se dispersó con bastante facilidad y quizás se podría haber utilizado un procedimiento de dispersión menos complicado, pero el método más riguroso está documentado como referencia cuando se trabaja con muestras más difíciles. La sonda ultrasónica de alta potencia integrada en el LA-960 es suficiente para muchas muestras de TiO₂.

Análisis Seco

El polvo de TiO₂ también se midió como polvo en el aire usando el alimentador de polvo seco PowderJet. Se lograron resultados altamente repetibles con excelente dispersión con el uso del exclusivo circuito de retroalimentación automática que controla la velocidad de alimentación por vibración en función de la concentración de la muestra (transmisión láser o %T). La configuración del sistema LA-960 utilizada para los análisis secos se describe a continuación:

- Boquilla: Boquilla pequeña tanto en la parte superior como en la inferior
- T%: T% objetivo = 98% y T% de muestreo Rango 97 - 99%
- Detener el disparador al 99.8 % (detener después de esperar)
- Velocidad inicial del alimentador a 60
- Presión de aire 0,40 (4 bar)
- Tiempo de adquisición de datos = 50000 (~15 segundos)

Resultados

Los resultados calculados importantes del análisis húmedo se muestran en la Tabla 1 y los resultados secos se muestran en la Tabla 2. La desviación estándar geométrica de las distribuciones es el cálculo preferido para describir el ancho del TiO₂ ya que este valor ha demostrado ser valioso para predecir la estabilidad de la dispersión.

Tamaño medio:	0.42307(µm)
Tamaño del modo:	0.3635 (µm)
Geo. Estándar desarrollador:	1.7940 µm)
R Parameter:	6.8993E2
D(v,0.1):	0.16831 (µm)
D(v,0.5):	0.35496 (µm)
D(v,0.9):	0.71036 (µm)

Tabla 1: Resultados del análisis húmedo

Tamaño medio:	0.44614 (µm)
Tamaño del modo:	0.3615 (µm)
Geo. Estándar desarrollador:	1.8683 µm)
R Parameter:	1.3147E-1
D(v,0.1):	0.16820 (µm)
D(v,0.5):	0.34653 (µm)
D(v,0.9):	0.74838 (µm)

Tabla 2: Resultados del análisis seco

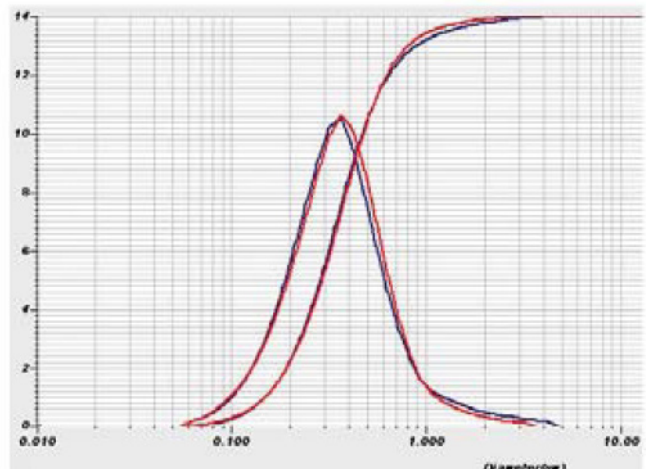


Figura 3: Resultados de TiO₂ húmedo versus seco

Resultados del análisis seco

Los resultados del LA-960 húmedo (rojo) y seco (azul) de las mediciones reportadas en las Tablas 1 y 2 están representados en la Figura 3. Tenga en cuenta la estrecha comparación entre los dos métodos de dispersión, lo que agrega confianza en la precisión de los resultados.. Después de que se crearon y validaron los métodos de prueba mediante la comparación de los resultados húmedos y secos, se probaron dos grados de TiO₂ para determinar si el LA-960 podía discernir la diferencia en el tamaño de las partículas. Ambas muestras se analizaron como polvos secos utilizando el método descrito previamente en este documento.

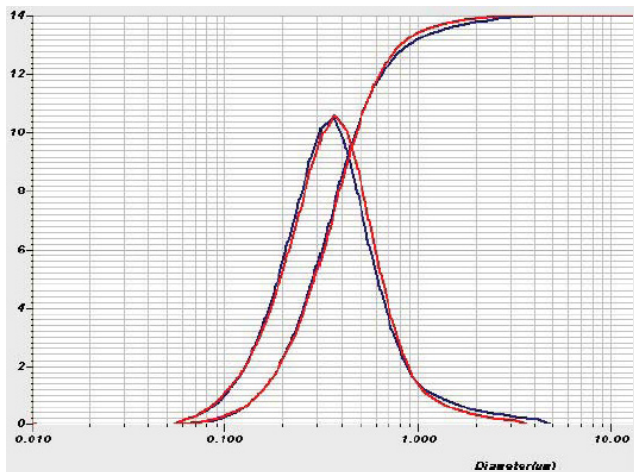


Figura 4: Resultados de TiO₂ en polvo seco

Tamaño medio:	0.44614 (µm)
Tamaño del modo:	0.3615 (µm)
Geo. Estándar desarrollador:	1.8683 µm
R Parameter:	1.3147E-1
D(v,0.1):	0.16820 (µm)
D(v,0.5):	0.34653 (µm)
D(v,0.9):	0.74838 (µm)

Tabla 3: Resultado seco para la muestra 1

Tamaño medio:	0.45286 (µm)
Tamaño del modo:	0.3183 (µm)
Geo. Estándar desarrollador:	1.9285 µm
R Parameter:	8.0177E-2
D(v,0.1):	0.16169 (µm)
D(v,0.5):	0.33394 (µm)
D(v,0.9):	0.77890 (µm)

Tabla 4: Resultado seco para la muestra 2

Se esperaba que la muestra dos fuera ligeramente más pequeña que la muestra uno. Los resultados de estos análisis se muestran gráficamente en la Figura 4 y en las Tablas 3 y 4. Observe la capacidad del LA-960 para diferenciar entre estos grados de muestra ligeramente diferentes; con solo una diferencia de 12 nm.

Conclusión

El analizador de difracción láser HORIBA LA-960 demostró ser un instrumento ideal para medir la distribución del tamaño de las partículas de TiO₂, tanto en suspensión como en estado de polvo natural. Los resultados húmedos versus secos mostraron una similitud notable y el LA-960 demostró ser capaz de detectar diferencias en las muestras en la escala de 12 nm. La metodología descrita en este documento debería ser útil como guía para los clientes que utilizan el LA-960 para TiO₂ u otras muestras de pigmentos submicrónicos.

Referencias

1. ISO 13320, Particle size analysis -- Laser diffraction methods, available at www.iso.ch or www.ansi.org.
2. Webinar on refractive index on horiba.com.
3. TN153 Understanding the Chi Square and R Parameter Calculations in the LA-960 Software, available on www.horiba.com/particle.