

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 720**

21 Número de solicitud: 202330342

51 Int. Cl.:

G01N 15/02 (2006.01)

G01N 21/47 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.04.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.11.2023

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(100.0%)**

**Cami de Vera s/n - Servicio de Promoción y
Apoyo a Investigación, Innovación y
Transferencia - i2t ; Ed 8G - Acceso A/B - Planta 3
46022 Valencia (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**BÁEZ CHORRO, Miguel Ángel y
VIDAL RODRIGUEZ, Borja**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

54 Título: **Procedimiento y sistema para la estimación de la distribución del tamaño de partículas en medios heterogéneos a partir del campo óptico complejo**

57 Resumen:

Procedimiento y sistema para la estimación de la distribución del tamaño de partículas en medios heterogéneos a partir del campo óptico complejo. Procedimiento y sistema para estimar la distribución del tamaño de las partículas combinando la información sobre módulo y fase del campo electromagnético esparcido. La detección de la señal esparcida hacia delante se realiza con medios capaces de obtener la información del módulo y la fase del campo eléctrico. A partir de estas medidas es posible derivar directamente el coeficiente de extinción y el índice de refracción. La distribución de tamaño se calcula entonces mediante un método iterativo de Twomey, donde el factor para cada iteración está modificado de manera que incluye información sobre el coeficiente de extinción y el índice de refracción.

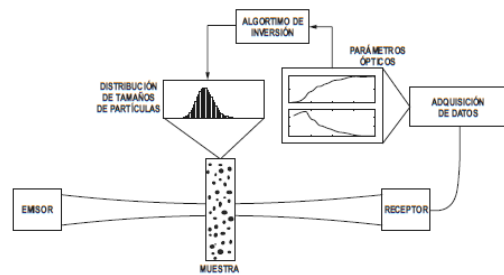


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema para la estimación de la distribución del tamaño de partículas en medios heterogéneos a partir del campo óptico complejo

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención pertenece al sector del estudio de sistemas de partículas y en especial en agregados, aerosoles, emulsiones, polvos y suspensiones.

10 Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la estimación de la distribución del tamaño de múltiples partículas a partir de la detección coherente de la luz esparcida hacia adelante.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

Existe la necesidad de comprender la naturaleza de los sistemas de partículas en numerosos campos, desde la farmacología a la ciencia de materiales. Con diferencia, la característica más importante de las muestras de partículas es la distribución del tamaño. Esta característica determina la calidad, la seguridad y el rendimiento del producto final.

20

El proceso de estimación de la distribución del tamaño de partículas (DTP) generalmente se organiza en los siguientes pasos:

(i) Preparación: procesamiento de muestras, configuración de instrumentos, calibración y alineamiento, instalación del sistema de entrega de muestras.

25

(ii) Medición: iluminar la muestra con una señal y medir la intensidad de la luz esparcida hacia adelante por la muestra para compararla con la intensidad sin muestra y de ahí derivar el coeficiente de extinción de la muestra.

30

(iii) Análisis directo: determinar el efecto del esparcimiento de la luz provocado por las partículas de la muestra bajo prueba sobre el coeficiente de extinción, asumiendo parámetros específicos para las partículas (forma, índice de refracción, concentración, etc.).

35

(iv) Análisis inverso: determinar las características desconocidas de la muestra utilizando los resultados del análisis directo y los datos de medición correspondientes. Un paso esencial de esta etapa es el análisis del contenido de información de las ecuaciones a invertir. Un análisis inverso generalmente se complementa con información a priori sobre la solución de interés.

(v) Estadísticas y análisis de datos: comprender los datos de cálculo, obtener la distribución del tamaño de las partículas utilizando una variedad de modelos (número/volumen/masa).

Para la modelización del coeficiente de extinción $\tau(\nu)$ de la muestra en el paso de análisis directo (ii) es común utilizar la siguiente expresión:

$$\tau(\nu) = \frac{\pi N_0}{4} \int_0^{\infty} D^2 Q_{ext}(\nu, D) f(D) dD \quad (1)$$

Donde N_0 es la cantidad total de partículas por unidad de volumen, D es el diámetro de las partículas, ν es la frecuencia del campo electromagnético empleado en la medida, $f(D)$ es la DTP normalizada del medio y $Q_{ext}(\nu, D)$ es el factor de eficiencia de extinción para una sola partícula esférica, dado por la teoría de Mie.

Para obtener la DTP es necesario invertir la ecuación anterior que, tras la adecuada discretización de la integral, puede expresarse en forma de sistema de ecuaciones lineales:

$$\tau = \mathbf{K}f \quad (2)$$

Sin embargo, la obtención de la solución f mediante la inversión de la matriz \mathbf{K} no es posible, ya que estos sistemas suelen presentar un mal condicionamiento, es decir, pequeños cambios en los valores de sus elementos generan soluciones radicalmente diferentes. Para la adecuada solución de este tipo de problema es necesario aplicar técnicas de inversión regularizada.

Un método conocido para la inversión de la distribución de tamaño de partículas a partir de medidas de extinción, (paso iv) es el método de Twomey. Éste corresponde a la categoría de métodos iterativos que obtienen una estimación de la solución tras la repetida multiplicación de la solución previa por un cierto factor partiendo desde una solución de prueba inicial. En

concreto, la solución iterativa de la distribución para un diámetro D_j según el método de Twomey tiene la siguiente forma:

$$f_{p+1}(D_j) = f_p(D_j) \left\{ \prod_{i=1}^N \left[1 + \left(\frac{\tau_{exp}(v_i)}{\tau_{calc}^{(p)}(v_i)} - 1 \right) W_{ij} \right] \right\} \quad (3)$$

$$W_{ij} = \frac{\tau_{calc}(v_i, D_j)}{\sum_i \tau_{calc}(v_i, D_j)}$$

El factor multiplicativo en cada iteración depende, por un lado, del cociente entre la extinción medida (τ_{meas}) y la calculada ($\tau_{calc}^{(p)}$) con el modelo de Mie (ecuación 1) empleando la solución de la iteración previa (f_p). Por otro lado, este cociente está pesado por una función (W_{ij}) calculada previamente a partir del modelo de Mie (ecuación 1) y cuya función es regular la contribución de cada tamaño de partícula proporcionalmente a su contribución en el valor de los parámetros ópticos. El factor iterativo finalmente se obtiene como el producto de las cantidades anteriores para cada frecuencia, v_i .

Una ventaja de este tipo de métodos iterativos es que aseguran que la solución tenga un valor positivo. Además, permiten trabajar con cantidades experimentales cuya descripción matemática no esté relacionada linealmente con la distribución de tamaños de partícula.

Puesto que conocer la distribución del tamaño de partículas es crítico en muchas aplicaciones, es deseable disponer de un método que consiga una mayor precisión en el cálculo de dicha distribución.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención parte de la superación del prejuicio técnico de que la estimación de la distribución de tamaños de partícula de un medio heterogéneo a partir de la información sobre intensidad de la señal dispersada ofrece los mismos resultados que la estimación a partir de la información de fase y que la agregación de estas dos es redundante. Por el contrario, se ha encontrado que una modificación del método de Twomey para la resolución del problema inverso a partir de la luz esparcida hacia delante permite incorporar tanto la información de fase como la del módulo del campo para obtener la distribución de tamaños de partícula de forma más precisa.

La invención proporciona un procedimiento y sistema para estimar la distribución del tamaño de las partículas combinando pues la información del módulo y fase del campo

electromagnético esparcido. Para ello, la detección de la señal esparcida hacia delante se debe realizar con medios capaces de obtener la información del módulo y fase del campo eléctrico. A partir de estas medidas es posible derivar directamente el coeficiente de extinción y el índice de refracción.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención y para complementar esta descripción, se acompañan como parte integrante de la misma las siguientes figuras, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo:

10

La Figura 1 muestra los elementos esenciales de la invención.

15

Las Figuras 2a-2d muestran resultados experimentales comparando la distribución obtenida mediante el procedimiento del estado de la técnica y aquella obtenida mediante el procedimiento de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20

El procedimiento para la estimación de la distribución del tamaño de múltiples partículas de la invención comprende los siguientes pasos:

25

30

- Iluminar la muestra con una fuente de radiación que incluya distintas frecuencias (Fig. 1);
- detectar una porción de radiación esparcida hacia adelante mediante un detector capaz de obtener el campo óptico complejo, es decir, capaz de extraer la información tanto del módulo como de la fase del campo electromagnético;
- medir tanto el efecto del medio heterogéneo en el campo complejo (campo muestra) como el campo en ausencia de dicho medio (campo referencia), es decir, medir el campo electromagnético de la luz esparcida hacia adelante por la muestra para compararla con el campo sin muestra
- calcular la transmisión, T , a través de la muestra como el valor absoluto del cociente de los módulos de los campos muestra y referencia. Calcular la diferencia de fase $\Delta\phi$ como la resta de las fases de los campos muestra y referencia;

- derivar los parámetros ópticos del medio heterogéneo bajo prueba (n_{exp} , índice de refracción y τ_{exp} , extinción) a partir de la información experimental de transmisión y de la diferencia de fase calculadas anteriormente mediante las siguientes fórmulas:

$$n_{exp} = 1 + \frac{c\Delta\phi}{2\pi\nu d}$$

$$\tau_{exp} = -\frac{2}{d} \ln \left(\frac{(n_{exp} + 1)^2}{4n_{exp}} |T| \right) \quad (4)$$

- 5
- donde d es el espesor de la muestra, ν la frecuencia y c la velocidad de la luz en el vacío;
 - modelizar los parámetros ópticos de la muestra heterogénea, para lo que puede emplearse la teoría de Waterman-Truell para medios con grandes cantidades de partículas, que tiene en cuenta el esparcimiento múltiple de la luz, cuyo efecto es notable a partir de pequeñas fracciones volumétrica de partículas (>1%). Esta teoría
- 10 permite calcular el índice de refracción y la extinción con la siguiente fórmula:

$$n_{calc} = Re \left(n_{med} \sqrt{\left(1 + \frac{2\pi N_0 \langle S(0) \rangle}{ik_{med}^3} \right)^2 - \left(\frac{2\pi N_0 \langle S(\pi) \rangle}{ik_{med}^3} \right)^2} \right)$$

$$\tau_{calc} = \frac{4\pi\nu}{c} Im \left(n_{med} \sqrt{\left(1 + \frac{2\pi N_0 \langle S(0) \rangle}{ik_{med}^3} \right)^2 - \left(\frac{2\pi N_0 \langle S(\pi) \rangle}{ik_{med}^3} \right)^2} \right) \quad (5)$$

donde $Re(\cdot)$ y $Im(\cdot)$ hacen referencia a tomar la parte real e imaginaria del número complejo en el paréntesis. $\langle S(0/\pi) \rangle$ son las amplitudes de Mie para ángulos 0 y π para una sola partícula. $k_{med} = \frac{2\pi\nu}{c} n_{med}$ es la constante de propagación del medio matriz (es decir, sin tener en cuenta el efecto de las partículas agregadas) y n_{med} el índice de refracción de dicho medio. El símbolo $\langle \cdot \rangle$ indica un promedio de las amplitudes S pesadas con la DTP del medio;

- 15
- obtener la distribución del tamaño de las partículas a partir de los parámetros ópticos mediante un nuevo algoritmo basado en la modificación del método de Twomey para
- 20 incorporar al factor la contribución de las medidas de índice de refracción además de las del coeficiente de extinción:

$$f_{p+1}(D_j) = f_p(D_j) \left\{ \prod_{i=1}^N \left[1 + \alpha \left(\frac{\tau_{exp}(\nu_i)}{\tau_{calc}^{(p)}(\nu_i)} - 1 \right) W_{ij}^T + (1 - \alpha) \left(\frac{n_{exp}(\nu_i)}{n_{calc}^{(p)}(\nu_i)} - 1 \right) W_{ij}^n \right] \right\} \quad (6)$$

- donde n_{exp} es el índice de refracción medido experimentalmente y $n_{calc}^{(p)}$ es el índice de refracción calculado usando la ecuación 5 con la DTP de la iteración p . W_{ij}^T son los

pesos calculados mediante la ecuación. 3 y W_{ij}^n es el análogo empleando el índice de refracción

$$W_{ij}^n = \frac{n_{calc}(v_i, D_j)}{\sum_i n_{calc}(v_i, D_j)} \quad (7)$$

- 5 - el parámetro α representa un equilibrio entre la importancia que tiene la extinción o el índice de refracción en la inversión. Este parámetro se elegirá como aquel que produzca una distribución de tamaños cuyos parámetros ópticos calculados se asemejan más a los experimentales. Para ello se elige α como aquel que produce un mínimo de la métrica ERM, donde ERM es

$$ERM = \frac{1}{M} \left(\sum_i \frac{|\tau_{exp}(v_i) - \tau_{calc}(v_i)|}{\tau_{exp}(v_i)} + \sum_i \frac{|n_{exp}(v_i) - n_{calc}(v_i)|}{n_{exp}(v_i)} \right) \quad (8)$$

- 10 - esta métrica se basa en determinar el error relativo medio (ERM) que es la suma de la media de los residuos relativos de la extinción y el índice de refracción. Se ha determinado que los valores mínimos de esta métrica corresponden con valores de α que se encuentran próximos a los valores óptimos de forma que puede considerarse un buen indicador para determinar α sin más información que las medidas
15 experimentales. En caso de que el valor de ERM no presente un mínimo muy pronunciado, es posible promediar las soluciones en un rango de valores de α alrededor del mínimo. Se ha observado que un rango 0.25 proporciona una estimación robusta de la verdadera DTP en la mayoría de los casos.

20 Resultados experimentales:

La técnica propuesta para la obtención del tamaño de partículas ha sido validada experimentalmente. En las figuras 2a y 2b se muestran parámetros ópticos de muestras granuladas hechas a partir de polvo de PTFE y microesferas de vidrio. La fracción de volumen
25 acumulada de las esferas es de 5%. La figura 2c muestra los resultados de inversión de la DTP utilizando el método de Twomey original (línea punteada) y utilizando el método propuesto (línea continua) junto a la DTP dada por el fabricante. En la figura 2d se muestra el valor de la métrica utilizada para determinar el valor del parámetro α .

En las Figuras 2a y 2b se pueden observar los parámetros ópticos medidos (negro) así como
30 los calculados a partir del modelo de esparcimiento de la luz (τ_{calc} , n_{calc}) usando como entrada la DTP invertida. Los resultados de la inversión empleando tanto el método de Twomey

tradicional que sólo tiene en cuenta la extinción (línea punteada) como el método propuesto aunando información de extinción e índice de refracción (línea continua) se muestran en la inferior junto a la DTP dada por el fabricante. En la Fig. 2d se muestran los valores de ERM obtenidos con varios parámetros α y la posición del mínimo empleado en las inversiones.

5 El método propuesto consigue disminuir la desviación respecto a la DTP tabulada consiguiendo un error menor que el método de Twomey. Concretamente, la mejora resulta de un 32.6%.

Esta validación experimental se ha efectuado en el infrarrojo lejano empleando un instrumento de Espectroscopía de Terahercios en Dominio Temporal que permite obtener el coeficiente
10 de extinción y el índice de refracción de muestras en la banda de 0.2 a 1.6 THz. Un experto entenderá que sistemas que empleen antenas y detectores de RF o microondas, interferómetros espectrales de baja coherencia e interferómetros con fuentes coherentes sintonizables también son capaces de proporcionar la información sobre módulo y fase del campo electromagnético esparcido en sus correspondientes rangos espectrales de operación
15 y por lo tanto son también aptos para su uso en el presente procedimiento.

A la vista de esta descripción y figuras, el experto en la materia podrá entender que la invención ha sido descrita según algunas realizaciones preferentes de la misma, pero que
20 múltiples variaciones pueden ser introducidas en dichas realizaciones preferentes, sin exceder el objeto de la invención tal y como ha sido reivindicada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el cálculo de la estimación de la distribución del tamaño de partículas en medios heterogéneos, donde el procedimiento comprende los pasos de:

- 5 - a) iluminar el medio con una fuente de radiación a distintas frecuencias;
- b) medir la luz esparcida hacia adelante por el medio mediante un detector capaz de obtener el campo óptico complejo para compararla con la señal sin medio;
- c) calcular la transmisión, T , a través del medio como el valor absoluto del cociente de los módulos de los campos con medio y sin medio y calcular la diferencia de fase $\Delta\phi$
- 10 como la resta de las fases de dichos campos muestra y referencia
- d) derivar el índice de refracción n_{exp} y el coeficiente de extinción τ_{exp} , del medio heterogéneo a partir de la información experimental de transmisión y de la diferencia de fase calculadas anteriormente mediante las siguientes fórmulas:

$$n_{exp} = 1 + \frac{c\Delta\phi}{2\pi\nu d}$$

$$15 \quad \tau_{exp} = -\frac{2}{d} \ln \left(\frac{(n_{exp} + 1)^2}{4n_{exp}} |T| \right)$$

donde d es el espesor de la muestra, ν la frecuencia y c la velocidad de la luz en el vacío;

- e) modelizar los parámetros ópticos del medio heterogéneo empleando la teoría de Waterman-Truell para medios con grandes cantidades de partículas para obtener los
- 20 valores del índice de refracción n_{calc} y el coeficiente de extinción τ_{calc} ;
- f) obtener la distribución del tamaño de las partículas mediante el método iterativo de Twomey, donde el factor para cada iteración está modificado según la siguiente expresión:

$$25 \quad f_{p+1}(D_j) = f_p(D_j) \left\{ \prod_{i=1}^N \left[1 + \alpha \left(\frac{\tau_{exp}(\nu_i)}{\tau_{calc}^{(p)}(\nu_i)} - 1 \right) W_{ij}^\tau + (1 - \alpha) \left(\frac{n_{exp}(\nu_i)}{n_{calc}^{(p)}(\nu_i)} - 1 \right) W_{ij}^n \right] \right\}$$

donde n_{exp} es el índice de refracción medido experimentalmente y $n_{calc}^{(p)}$ es el índice de refracción calculado con la DTP de la iteración p , W_{ij}^τ son los pesos calculados mediante la ecuación. 3 y W_{ij}^n es el análogo empleando el índice de refracción

$$30 \quad W_{ij}^n = \frac{n_{calc}(\nu_i, D_j)}{\sum_i n_{calc}(\nu_i, D_j)}$$

y donde el parámetro α se elige como aquel que produce un mínimo de la métrica ERM, donde ERM es

$$ERM = \frac{1}{M} \left(\sum_i \frac{|\tau_{exp}(v_i) - \tau_{calc}(v_i)|}{\tau_{exp}(v_i)} + \sum_i \frac{|n_{exp}(v_i) - n_{calc}(v_i)|}{n_{exp}(v_i)} \right)$$

5

2. Sistema para llevar a cabo el procedimiento de la reivindicación 1 que comprende: una fuente de radiación con distintas frecuencias, un detector capaz de obtener el campo óptico complejo y un procesador provisto de medios de programa para realizar los pasos c-f.

10

3. Sistema según la reivindicación 2 caracterizado por que el detector es un espectroscopio de terahercios en dominio temporal, un detector de RF o microondas, un interferómetro espectral de baja coherencia o un interferómetro con fuentes coherentes sintonizables.

15

4. Producto de programa de ordenador que comprende instrucciones para llevar a cabo los pasos c-f de la reivindicación 1.

5. Medio legible por ordenador que comprende almacenado el programa capaz de llevar a cabo los pasos c-f de la reivindicación 1.

20

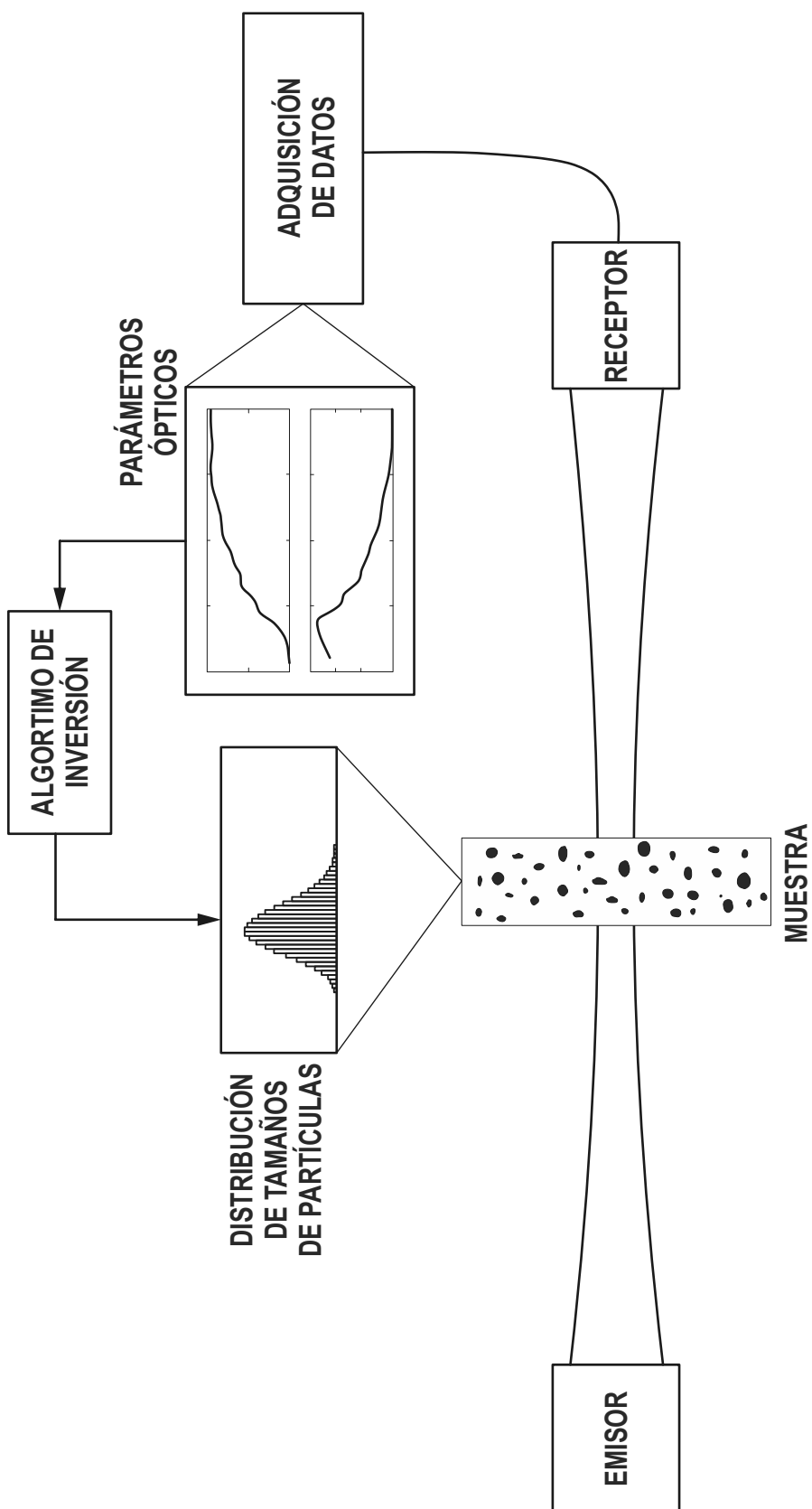


FIG. 1

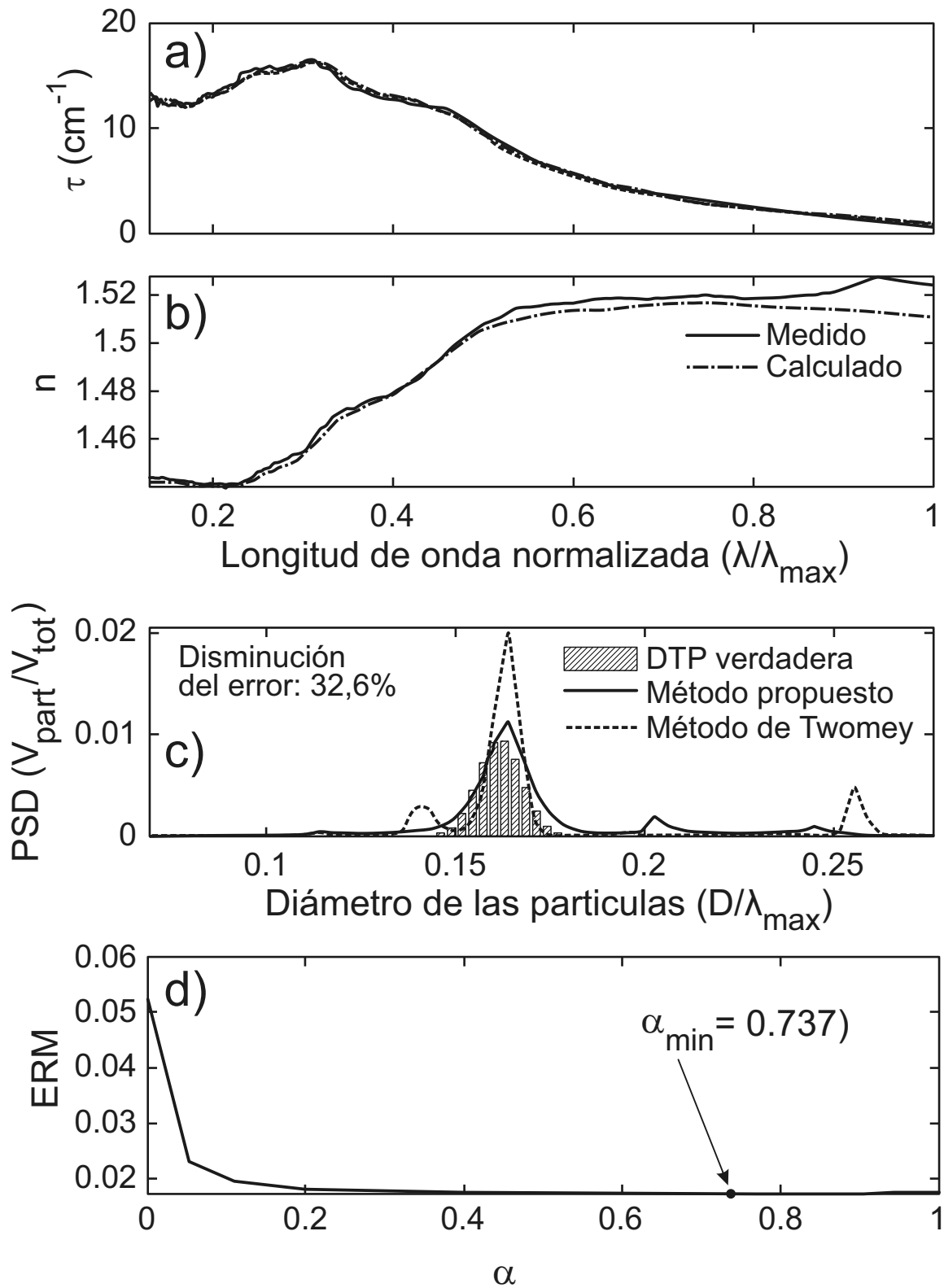


FIG. 2



21 N.º solicitud: 202330342

22 Fecha de presentación de la solicitud: 28.04.2023

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. cl.: **G01N15/02** (2006.01)
G01N21/47 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	EP 0464337 A2 (IBM) 08/01/1992, Resumen; reivindicación 1; figura 2, 7, 8.	1-5
Y	SWIRNIAK GRZEGORZ et al. Forward and inverse analysis for particle size distribution measurements of disperse samples: A review. MEASUREMENT, 20211019 INSTITUTE OF MEASUREMENT AND CONTROL. LONDON, GB. , 19/10/2021, Vol. 187, ISSN 0263-2241, <DOI: doi:10.1016/j.measurement.2021.110256>. Apartados 1, 2.3, 4.3.2	1-5
A	ZHOU J et al. Particle size and refractive index retrieval from the backscattering spectrum of white light using the Twomey iterative method: Simulation and experiment. Applied Optics 20060910 OSA - The Optical Society usa. , 10/09/2006, Vol. 45, Páginas 6876 - 6885, ISSN 1559-128X (print) ISSN 1539-4522 (electronic), <DOI: doi:10.1364/AO.45.006876>. Apartado 2	1
A	TAUBENBLATT M A et al. Measurement of the size and refractive index of a small particle using the complex forward-scattered electromagnetic field. Applied Optics 20 Nov. 1991 USA. , 20/11/1991, Vol. 30, Páginas 4972 - 4979, ISSN 0003-6935 (print)	1-5
A	SAWYER N B E et al. Amplitude and phase microscopy for sizing of spherical particles. Applied Optics 1 Aug. 2003 Opt. Soc. America USA. , 01/08/2003, Vol. 42, Páginas 4488 - 4498, ISSN 0003-6935 (print)	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
19.10.2023

Examinador
F. Armero Abad

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC