24) Técnicas de Dispersión de Radiación

En estas técnicas ***se mide simultáneamente sobre un gran número de partículas*** en la muestra; e incluye a las técnicas basadas en ***dispersión de luz***, *dispersión de rayos-X* y *dispersión de neutrones* (por ej., dispersión de rayos-X a ángulo pequeño: SAXS, y dispersión de neutrones a ángulo pequeño: SANS). A diferencia de las técnicas de EM y de fraccionamiento (que veremos luego), las técnicas de dispersión de radiación **no requieren de calibración previa**. Las principales técnicas de dispersión de radiación se basan en la dispersión de luz. Las más utilizadas son: i) dispersión de Fraunhofer (FD); ii) ***dispersión de luz estática (ELS, o SLS)***; iii) ***dispersión de luz dinámica (DLS)***; y iv) ***turbidimetría (T)***. Típicamente, SAXS y SANS se utilizan para medir partículas de tamaño pequeño (D < 100 nm), y FD se utiliza en la caracterización de partículas grandes (D > 1.5 μm). En el rango de tamaños intermedio (normalmente encontrado en las dispersiones coloidales y en particular en los látex), las técnicas de **ELS**, **DLS** y **T** resultan adecuadas, y se han utilizado ampliamente para determinar diámetros medios y PSDs de polímeros en medio disperso.

ELS, DLS y T son las técnicas de dispersión de luz más empleadas para la caracterización de látex, debido a que son *sencillas*, *rápidas*, *no destructivas*, poseen una *buena repetitividad*, y *no requieren de calibración* previa. Adicionalmente, las longitudes de onda comúnmente utilizadas en ELS, DLS, y T resultan ideales para el análisis de partículas de tamaños típicamente encontrados en látex de aplicación industrial. En lo que sigue, se presentarán las principales características, aplicaciones, ventajas y desventajas de las técnicas de T, DLS y ELS.

Turbidimetría

La turbidez es una medida de la atenuación de un haz de luz (blanca) al atravesar una dispersión de partículas. En un experimento de T, se mide a distintas longitudes de onda (en el vacío) λ_j (j = 1, …, S). La técnica es simple, rápida, repetitiva, económica, y puede ser aplicada a una gran variedad de tamaños de partícula (desde unos pocos nanómetros a varios micrones). Un equipo para medición de turbidez es básicamente un espectrofotómetro como el esquematizado en la siguiente figura.

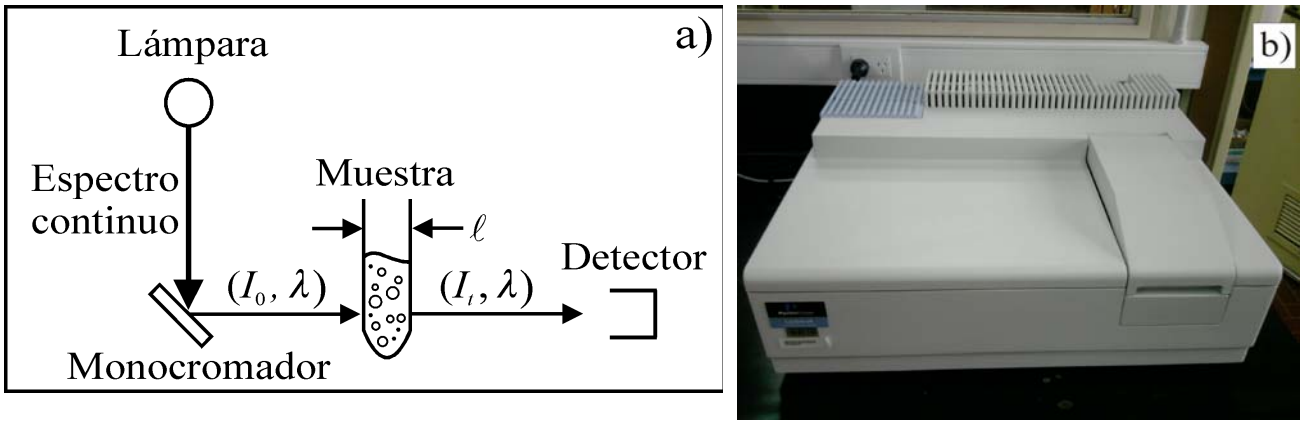


Figura: a) Esquema de un espectrofotómetro para medición de T. b) Fotografía de un equipo UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 25.

El equipo consta de dos lámparas, una halógena (visible) y una de deuterio (UV), las cuales emiten radiación en un espectro de longitudes de onda continuo. Mediante un monocromador, se selecciona una componente de longitud de onda determinada, la cual

incide sobre la muestra a analizar. Finalmente, un detector mide la intensidad de luz transmitida (en la misma dirección del haz incidente), I_t, y se calcula la turbidez mediante:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{1}{\ell} \ln\left[I_0(\lambda_i)/I_t(\lambda_i)\right] \tag{1.a}$$

donde $\tau(\lambda_j)$ es el espectro de turbidez (o de extinción de luz), ℓ es el camino óptico recorrido por el haz de luz (igual al espesor de la cubeta portamuestra), e I_0 es la intensidad de luz incidente. Así definida, la extinción incluye tanto a la dispersión como a la absorción. De la misma manera, el espectro de absorbancia se determina mediante:

$$A(\lambda_i) = \log_{10}\left[I_0(\lambda_i)/I_t(\lambda_i)\right] \tag{1.b}$$

donde A representa a la absorbancia. Además, el espectro de transmitancia se determina como $T(\lambda_i) = I_t(\lambda_i)/I_0(\lambda_i)$.

Para partículas esféricas, isotrópicas y homogéneas, suspendidas en un ***medio no absorbente*** y en ausencia de dispersión múltiple, puede obtenerse una expresión para el espectro de turbidez $\tau(\lambda_j)$ a partir de la teoría de dispersión de luz de Mie, en función de la eficiencia (o coeficiente) de extinción Q_{ext}, del diámetro D_i de las partículas, y de su concentración (o número). Para partículas **monodispersas** de diámetro D, $\tau(\lambda_j)$ se relaciona con el número total de partículas N_p (o su concentración en número por unidad de volumen) y con el diámetro de partícula, mediante:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4} N_p Q_{\text{ext}}(x_i, m_i) D^2 \tag{2}$$

$$x_i = \pi D\left[n_{m0}(\lambda_i)/\lambda_i\right] \tag{3.a}$$

$$m_i = n_p(\lambda_i)/n_{m0}(\lambda_i) \tag{3.b}$$

donde x_i es el parámetro de tamaño (o tamaño relativo), $n_{m0}(\lambda_i)$ representa la parte real del espectro de índices de refracción del medio, m_i el índice de refracción relativo (o relación de índices de refracción) a λ_i, que brinda información sobre el contraste óptico entre las partículas y el medio, $n_p(\lambda_i)$ es el espectro de índices de refracción de las partículas.

Para el cálculo de Q_{ext} en el caso más general se utiliza la teoría de Mie (1908). De acuerdo a ella, si se irradia con luz monocromática (de longitud de onda λ_j) una partícula de diámetro D_i e índice de refracción $n_p(\lambda_j)$, inmersa en un medio homogéneo de índice de refracción $n_m(\lambda_j)$, la eficiencia de extinción de la luz, Q_{ext}, está dada por:

$$Q_{\text{ext}}(m_j, x_{i,j}) = \left(\frac{2}{x_{i,j}^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\,\text{Re}\left\{a_n(x_{i,j}, m_j) + b_n(x_{i,j}, m_j)\right\}; \tag{4.a}$$

$$i = 1\ldots, \text{N}; j = 1, \ldots, \text{S}$$

donde $x_{i,j}(D_i,\lambda_j)=\pi D_i\, n_m(\lambda_j)/\lambda_j$ es el parámetro de tamaño; y las funciones a_n y b_n están dadas por:

$$a_n(m_j,x_{i,j})=\frac{m_j\,\psi_n(m_j\,x_{i,j})\,\psi'_n(x_{i,j})-\psi_n(x_{i,j})\,\psi'_n(m_j\,x_{i,j})}{m_j\,\psi_n(m_j\,x_{i,j})\,\xi'_n(x_{i,j})-\xi_n(x_{i,j})\,\psi'_n(m_j\,x_{i,j})} \tag{4.b}$$

$$b_n(m_j,x_{i,j})=\frac{\psi_n(m_j,x_{i,j})\,\psi'_n(x_{i,j})-m_j\,\psi_n(x_{i,j})\,\psi'_n(m_j,x_{i,j})}{\psi_n(m_j,x_{i,j})\,\xi'_n(x_{i,j})-m_j\,\xi_n(x_{i,j})\,\psi'_n(m_j,x_{i,j})} \tag{4.c}$$

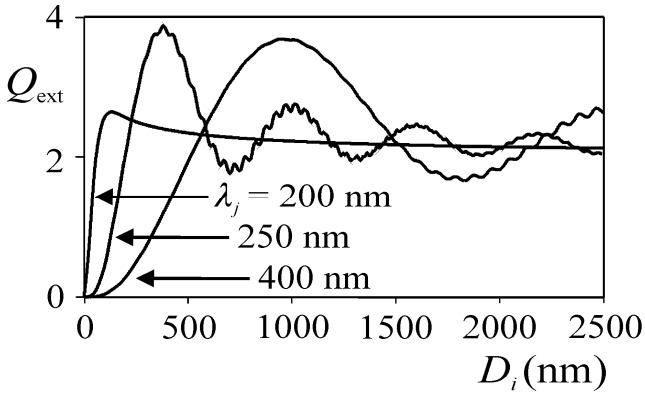
donde ψ_n y ξ_n son funciones de Ricatti- Bessel. El índice de refracción, $n_p(\lambda_j)$, es en general una magnitud compleja, compuesta básicamente por dos términos: una componente real asociada a la ***dispersión de la radiación***, y otra componente imaginaria asociada a la ***absorción de la radiación***. Para la mayoría de los látex, el término imaginario resulta despreciable para longitudes de onda por encima de los 350 nm, por lo que en esa región las partículas sólo dispersan radiación (no absorben).

Para partículas no absorbentes, si se cumple que $x_{i,j} << 1$ y $\left|m_j\,x_{i,j}\right| << 1$, entonces se dice que el sistema se encuentra en la **región de Rayleigh**. Nótese que la condición $x_{i,j} << 1$ se alcanza cuando $D_i << \lambda_j / n_m(\lambda_j)$, es decir, cuando el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda del láser en el medio de dispersión. En forma similar, la condición $\left|m_j\,x_{i,j}\right| << 1$ se logra cuando $D_i << \lambda_j / n_p(\lambda_j)$, es decir, cuando el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda del láser dentro de la partícula. En tales condiciones, los términos de orden $n > 4$ en la expansión en serie de la ecn. (4.a) pueden despreciarse, obteniéndose la siguiente expresión simplificada, que es la predicha a través de la teoría de Rayleigh (1871):

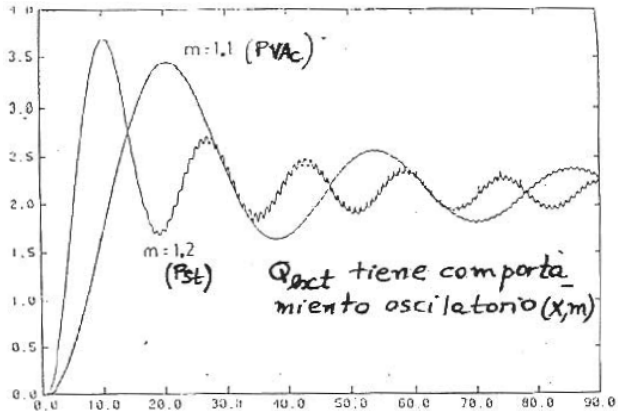
$$Q_{\text{ext}}(m_j,x_{i,j})=\frac{8}{3}x_{i,j}^4\left(\frac{m_j^2-1}{m_j^2+2}\right)^2;\quad i=1\ldots,\text{N};\, j=1,\ldots,\text{S} \tag{5}$$

Nótese que según la expresión anterior, bajo el régimen de Rayleigh existe una dependencia de Q_{ext} con D^4. En la figura de la izquierda se muestra el coeficiente Q_{ext} en función del diámetro D_i para partículas de poliestireno en agua, para tres longitudes de onda diferentes, a los cuales se tiene (Inagaki y col., 1977): $n_m = 1.4002$ y $n_p = 2.1345 + 0.8250\,i$, a $\lambda_j = 200$ nm; $n_m = 1.3727$ y $n_p = 1.7985 + 0.0080\,i$, a $\lambda_j = 250$ nm; y $n_m = 1.3430$ y $n_p = 1.6114$, a $\lambda_j = 400$ nm. Nótese que a $\lambda_j = 200$ nm y 250 nm, n_p tiene parte imaginaria mayor a cero, y por lo tanto a estas longitudes de onda las partículas de poliestireno absorben radiación. Se observa que el Q_{ext} exhibe una serie de máximos y mínimos, donde el primer máximo ocurre a un D_i menor cuanto menor es λ_j. Además, a medida que λ_j aumenta, el Q_{ext} exhibe oscilaciones de mayor amplitud, observándose también fluctuaciones secundarias superpuestas a las oscilaciones principales. Independientemente del λ_j de la radiación incidente, Q_{ext} se aproxima al valor 2 para D_i grandes comparados con λ_j (es decir, para partículas tales que $D_i >> \lambda_j$). Normalmente, las partículas de látex tienen $D_i < 1000$ nm, y por lo tanto la condición $Q_{\text{ext}} \approx 2$ es prácticamente inalcanzable para las longitudes de onda normalmente utilizadas

(λ_j > 200 nm).



Coeficientes de extinción Q_{ext} en función del diámetro para partículas de poliestireno en agua, a tres longitudes de onda diferentes.



Coeficientes de extinción Q_{ext} para partículas de poliestireno y de poliacetato de vinilo en agua, en función del tamaño adimensional.

En la figura de la derecha también se muestra al coeficiente Q_{ext}, pero en función del tamaño adimensional x (= π D / λ_m = π D n_m / λ) para dos polímeros con distinta relación de índices de refracción, m (poliestireno: PSt y poliacetato de vinilo: PVAc). Nótese que: i) el primer máximo se produce a un menor valor de x, cuanto mayor es el valor de m; ii) el valor de Q_{ext} en el primer máximo es mayor a mayores valores de m; iii) a grandes valores de x, m afecta poco a Q_{ext}; iv) la curva de Q_{ext} vs. x presenta oscilaciones secundarias que se hacen más irregulares a mayores valores de m.

La pregunta que se plantea es si es posible estimar los tamaños de partículas a partir de mediciones de turbidez. Consideremos primero el caso más simple.

Suspensiones Monodispersas

a) Método de la turbidez específica

$$\tau = \tau(N_p, D)$$ no depende sólo de D

Definimos ϕ : fracción volumétrica de partículas (volumen part. / volumen f. acuosa)

$$\phi = N_p \frac{\pi D^3}{6}$$

Entonces la turbidez específica τ/ϕ es independiente de N_p

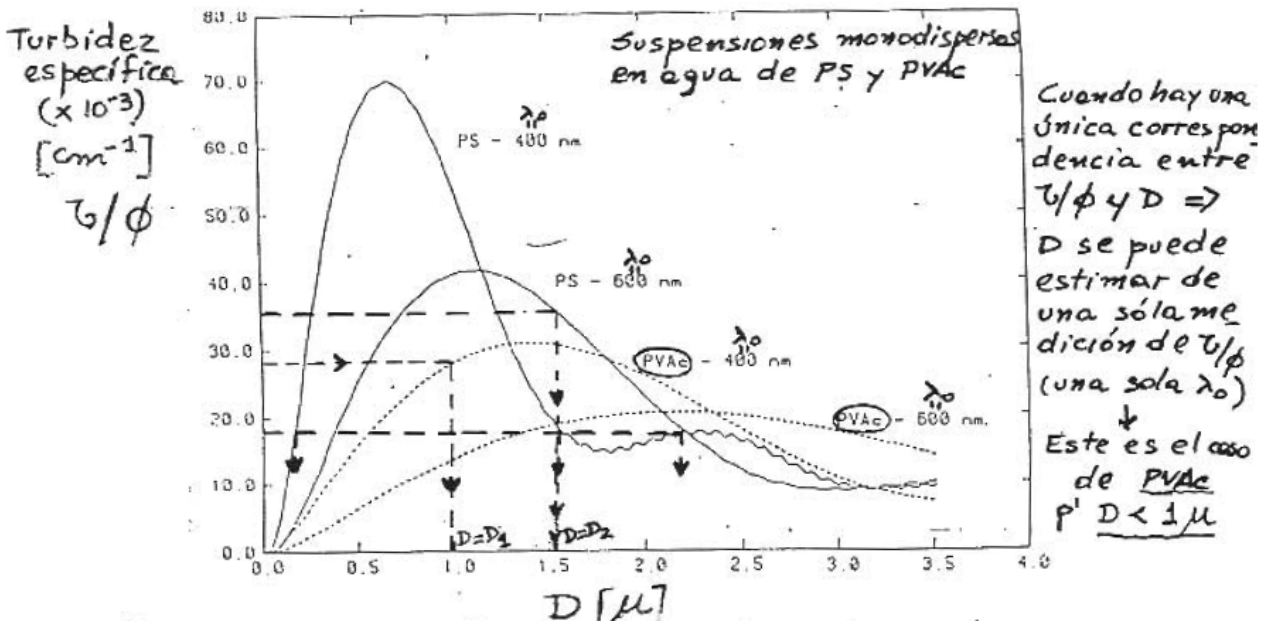
$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3}{2}\frac{Q_{ext}(m,x)}{D} \qquad (6.a)$$

Para los 2 casos extremos de partículas muy pequeñas y muy grandes, resulta:

- En el régimen de Rayleigh $\frac{\tau}{\phi} \propto D^3$

- Para partículas muy grandes $\frac{\tau}{\phi} \approx \frac{3}{D}$

Si se grafica τ/ϕ vs. *D*, resulta:



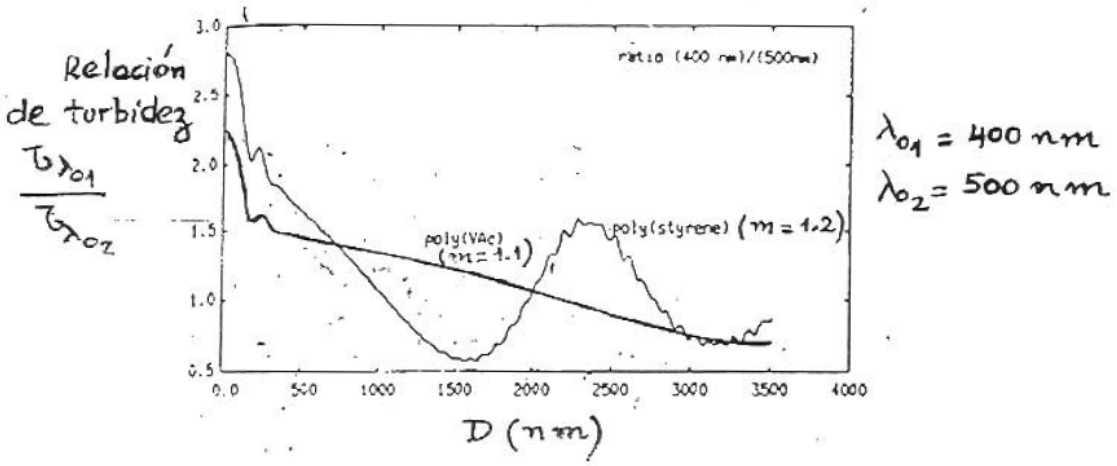
En el caso más general, se requieren mediciones a **2 longitudes de onda** (preferiblemente bien espaciadas) para obtener *D* (Ej. partículas de PSt).

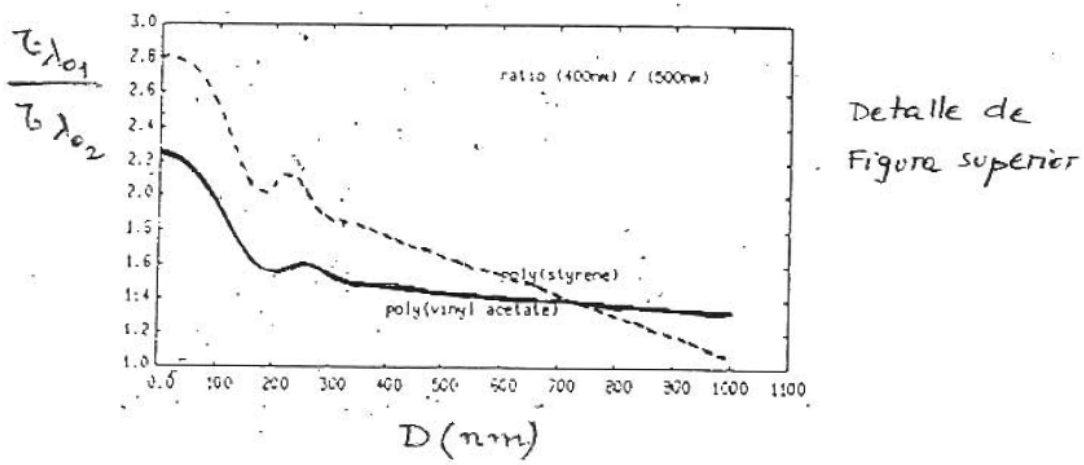
b) Método de la relación de turbidez

La relación de turbidez a longitudes de onda diferentes también es independiente de N_p.

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = \frac{Q_{\text{ext}}\left[\frac{n_p}{n_m}, \frac{n_m D}{\lambda_{01}}\right]_{\lambda_{01}}}{Q_{\text{ext}}\left[\frac{n_p}{n_m}, \frac{n_m D}{\lambda_{02}}\right]_{\lambda_{02}}} \quad ; \quad n_p\,,\, n_m \text{ determinadas a } \lambda_{01}\,,\, \lambda_{02} \qquad (6.b)$$

En las siguientes figuras se muestra la relación de turbidez en función de *D* (en dos ejes diferentes) para PSt y para PVAc.





De la observación de las figuras anteriores se nota que:

- el método **da mejores resultados para mayores valores de m**, donde *la variación de la relación de turbidez con D es más pronunciada*.
- Es aconsejable medir la turbidez a 3 (o más) longitudes de onda (2 o más relaciones de turbidez) para calcular *D*.

Nótese además que en los siguientes casos límite la relación de turbidez resulta independiente de *D*.

- En el régimen de Rayleigh

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = \frac{\left[\dfrac{m^2-1}{m^2+2}\right]^2_{\lambda_{01}} \lambda_{02}^4 \, n^4_{m_{\lambda 01}}}{\left[\dfrac{m^2-1}{m^2+2}\right]^2_{\lambda_{02}} \lambda_{01}^4 \, n^4_{m_{\lambda 02}}}$$

- Para partículas muy grandes

$$\frac{\tau_{\lambda_{01}}}{\tau_{\lambda_{02}}} = 1$$

Por lo tanto, hay que tener cuidado que las partículas <u>no estén en ninguno de los dos casos extremos</u> para utilizar relaciones de turbidez, porque en dichos casos no se puede obtener información sobre *D*.

Uso del espectro completo de turbidez para estimar *D*

Supongamos disponer de mediciones en un amplio rango de longitudes de onda

Si $c = \rho \frac{\pi D^3}{6} N_p \quad \left[\frac{\text{masa}}{\text{vol. f. acuosa}}\right]$

con $N_p \left[\frac{\#}{\text{vol. f. acuosa}}\right]$

Introduciendo la definición de c en $\tau = N_p \frac{\pi D^2}{4} Q_{ext}(x,m)$ resulta

$$\underline{\tau} = \left(\frac{6c}{\rho \pi D^3}\right) \frac{\pi D^2}{4} Q_{ext}(x,m) = \underline{\frac{3c}{2\rho D} Q_{ext}(x,m)}$$

Se busca entonces estimar D, tal que minimice el siguiente funcional

$$J_\tau = \sum_{i=1}^{S} \left(\tau_{exp}(\lambda_i) - \hat{\tau}(\lambda_i)\right)^2$$

valor experimental — valor estimado

$$x(\lambda_i) = \frac{\pi D n_m(\lambda_i)}{\lambda_i}$$

$$m(\lambda_i) = \frac{n_p(\lambda_i)}{n_m(\lambda_i)}$$

Cuando no se conoce $n_p(\lambda_i)$, se puede utilizar la ecuación de Cauchy

$$n_p(\lambda_i) = A + \frac{B}{\lambda_i^2} + \frac{C}{\lambda_i^4} + \cdots \qquad A, B, C \ldots \text{ctes}$$

Se podría entonces estimar, en base a J_τ, además de D, algún parámetro de $n_p(\lambda_i)$ [p.ej. B]

Suspensiones Polidispersas

Para partículas polidispersas de distribución de tamaños $f(D_j)$, la ecn. (2) se generaliza mediante (notar que se ha utilizado $\alpha_{i,j}$ en lugar de $x_{i,j}$):

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4}\sum_{j=1}^{N} f_j\, Q_{\text{ext}}(\alpha_{i,j}, m_i)\, D_j^2\,; \qquad (i=1,\ \ldots,\ S) \tag{7}$$

a) Turbidez específica

En el caso de una distribución diferencial continua, la turbidez y la fracción volumétrica de partículas en el látex se pueden escribir respectivamente, según:

$$\tau = N_p \int_0^\infty \frac{\pi D^2}{4}\, Q_{ext}(x,m)\, f(D)\, dD \quad ; \quad f(D)\text{: normaliz.}$$

$$\phi = N_p \int_0^\infty \frac{\pi D^3}{6}\, f(D)\, dD \qquad \text{frac. volumétrica de partículas}$$

Luego, la turbidez específica resulta:

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3}{2}\,\frac{\int_0^\infty D^2 Q_{ext}(x,m)\, f(D)\, dD}{\int_0^\infty D^3 f(D)\, dD} \tag{8}$$

En principio, los parámetros de una PSD con forma conocida se podrían estimar a partir de mediciones de turbidez a distintas longitudes de onda, requiriéndose un mínimo de 2 mediciones de turbidez específica a 2 longitudes de onda para estimar una PSD de 2 parámetros. Sin embargo, hay ciertos casos donde ***no se puede estimar la "PSD completa"***.

i) Partículas muy pequeñas en relación a λ (régimen de Rayleigh)

$$\frac{\tau_{\lambda_0}}{\phi} = L_{\lambda_0}\,\frac{\int_0^\infty D^6 f(D)\, dD}{\int_0^\infty D^3 f(D)\, dD} = L_{\lambda_0}\, \bar{D}_{6,3}^{\,3} \tag{9.a}$$

$$L_{\lambda_0} = \left\{ \frac{4\pi^4}{\lambda_m^4} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \right\}_{\lambda_0} \quad ; \quad \lambda_m = \frac{\lambda_0}{n_m} \tag{9.b}$$

El uso de longitudes de onda diferentes *no agrega información independiente* sobre la forma de la PSD. Para partículas cuya distribución está en el régimen de Rayleigh, **sólo se puede determinar el diámetro medio de turbidez** $\overline{D}_\tau = \overline{D}_{6,3}$.

ii) Partículas muy grandes (Q_{ext} = 2)

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3}{\cancel{2}} \frac{\int_0^\infty D^2 \cancel{2} f(D) dD}{\int_0^\infty D^3 f(D) dD} = \frac{3}{\overline{D}_{3,2}} \tag{10.a}$$

Es decir que para partículas muy grandes (respecto de la longitud de onda) **sólo se puede determinar el diámetro medio** $\overline{D}_\tau = \overline{D}_{3,2}$ (diámetro medio de superficie).

b) Relación de turbidez

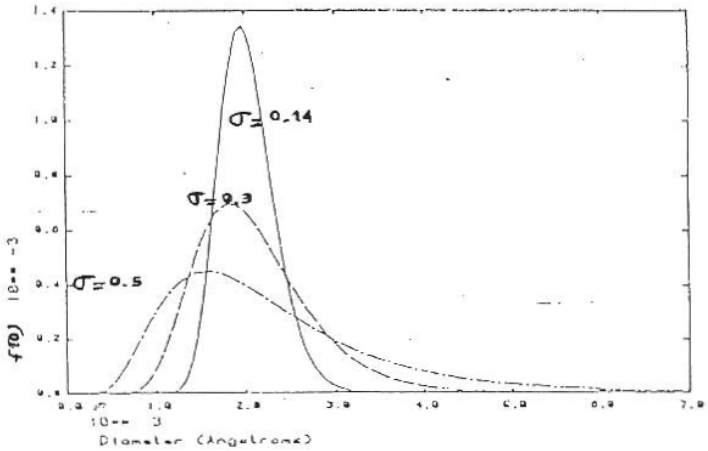
Sea λ_{0b} una longitud de onda base; entonces la relación de turbidez (o turbidez reducida) resulta:

$$\frac{\tau_{\lambda_0}}{\tau_{\lambda_{0b}}} = \frac{\int_0^\infty D^2 Q_{ext}(x,m)_{\lambda_0} f(D) dD}{\int_0^\infty D^2 Q_{ext}(x,m)_{\lambda_{0b}} f(D) dD} \tag{10.b}$$

Para una PSD de forma conocida y de dos parámetros se necesitan mediciones de τ a (al menos) 3 longitudes de onda (una como base) para poder estimar la PSD. El método no da información sobre los tamaños de partícula en los dos casos extremos.

Estimación de la PSD asumiendo distribución normal-logarítmica

Si se dispone de un conjunto de mediciones de turbidez en función de la longitud de onda (τ vs. λ), el problema a resolver para estimar la PSD consiste en "invertir" la ecn. (7), es decir que involucra la resolución de un problema inverso. Supongamos ahora que se dispone de mediciones a un número finito de longitudes de onda y que se aproxima la PSD por una distribución normal logarítmica del tipo:

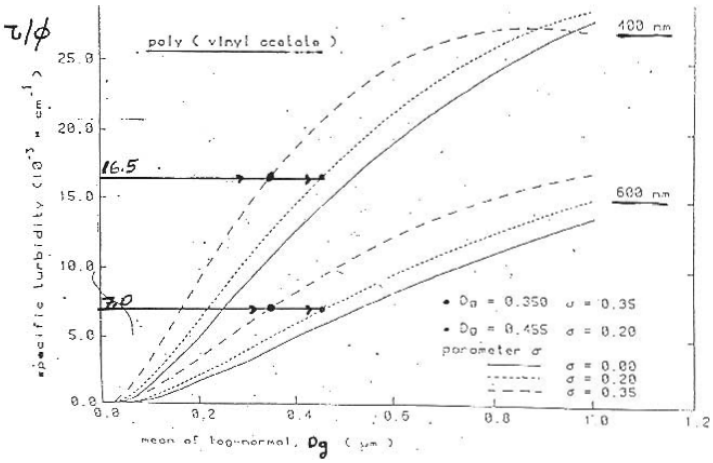


Log-normal distribution curves with $\overline{D}_g$ = 200 nm and σ = 0.14, 0.3 and 0.5.

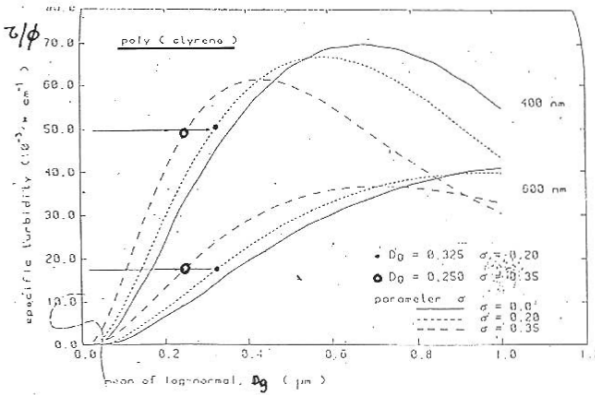
$$f(D) = f_{NL}(D)$$

$$f_{NL}(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi}\, D\, \sigma_{NL}} \exp\left\{ -\frac{\left[\ln(D) - \ln(\overline{D}_g)\right]^2}{2\sigma_{NL}^2} \right\}$$

En lo que sigue, eligiendo la forma normal-logarítmica para la PSD, se grafican los valores τ / ϕ dados por la ecn. (8) en función de D_g, para valores predeterminados de σ y λ_0 (parámetros) y para m=1.1 (PVAc) y m=1.2 (PSt). (Debe observarse que para la mayor parte de los coloides poliméricos 1.1 < m < 1.2.)



Valores de τ / ϕ para distribuciones normales logarítmicas en función del diámetro medio geométrico. (Poliacetato de vinilo, m = 1.1).

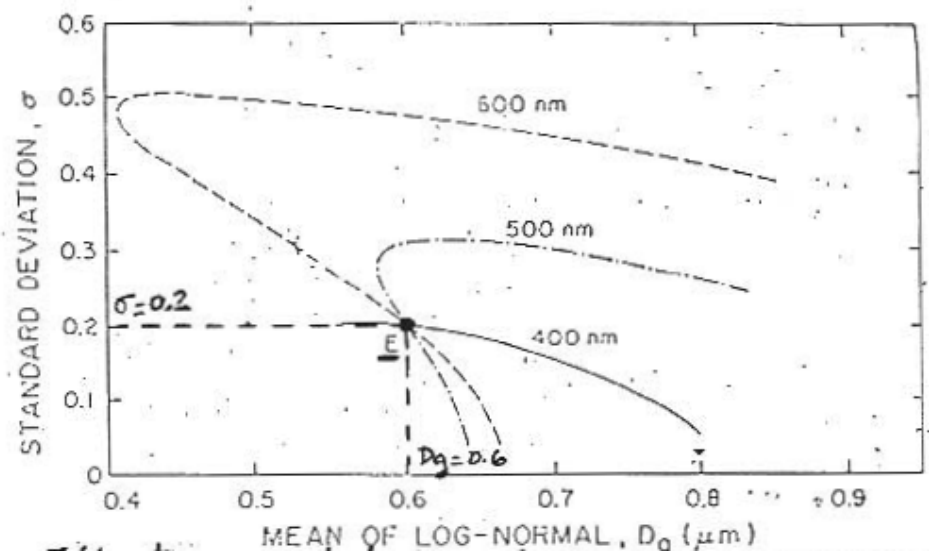


Valores de τ / ϕ para distribuciones normales logarítmicas en función del diámetro medio geométrico. (Poliestireno, m = 1.2).

Para una longitud de onda dada, hay un **número infinito de pares** (D_g,σ) que definen un valor de τ / ϕ. Teóricamente, si las partículas no son muy chicas (Rayleigh), ni muy grandes, las mediciones de τ / ϕ a **dos o más longitudes de onda pueden definir un único par (D_g,σ)**. Sin embargo, en la práctica y debido a la presencia de ruido, es posible encontrar más de una solución.

Así por ejemplo en el caso del PVAc mostrado en la figura de la izquierda, que involucra mediciones a 2 longitudes de onda (400 y 600 nm), si las mediciones de τ / ϕ son **16.5 a 400 nm** y **7.0 a 600 nm**, entonces tanto **(D_g,σ) = (0.35, 0.35)**, como **(D_g,σ) = (0.455, 0.2)** son buenas soluciones. La figura de la derecha muestra un ejemplo similar para partículas de PSt.

Para analizar en qué casos es posible hallar una solución única, se grafican curvas de igual τ / ϕ para diferentes valores de λ en un plano σ vs. D_g. (Una curva de τ / ϕ constante a una dada λ define las PSDs que, en ausencia de error experimental, dan una misma turbidez específica a esa λ). Si dos o más curvas de τ / ϕ constante se cortan en un solo punto, entonces queda definida la PSD normal-logarítmica.



Curvas de τ / ϕ constante a 3 longitudes de onda para látex de PSt (m=1.2)

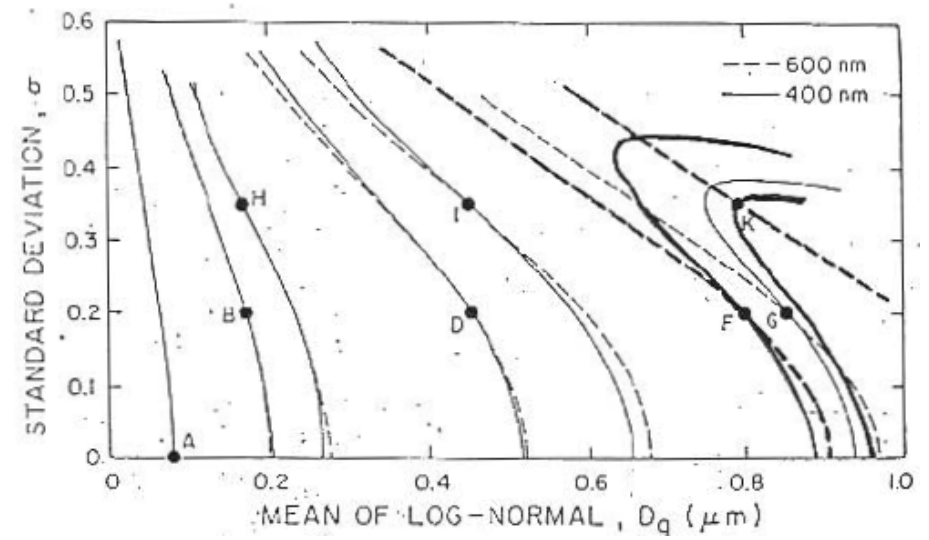


Figura. Curvas de τ / ϕ constante a 2 longitudes de onda para látex de PVAc (m=1.1)

Se observa lo siguiente:

- Las intersecciones están muy bien definidas para D_g grandes (F,G,K).
- Para D_g intermedios, las curvas τ / ϕ constante se encuentran muy cercanas alrededor de la intersección (H,D,I).
- A D_g muy pequeños, las curvas τ / ϕ constante a dos λ se ven coincidentes (A,B), lo que hace que sea difícil estimar la "PSD completa".

Aunque no se los muestra, los resultados para látex de PSt son cualitativamente coincidentes. Sin embargo, se observa que con **mayores valores de m** es posible **definir mejor las PSDs** de partículas de menor tamaño.

Discusión sobre estimación de la PSD en presencia de incertidumbres

Las principales incertidumbres en las mediciones turbidimétricas provienen de:

i) errores experimentales en τ / ϕ constante (en τ: 2% de error de reproducibilidad, en ϕ**:** de dilución y gravimétricos).

ii) errores en m, o en $m(\lambda_i)$ por incertidumbres en $n_p(\lambda_i)$ y en $n_m(\lambda_i)$.

iii) errores en la forma supuesta para la PSD.

A partir de resultados obtenidos en *ejemplos simulados* (ó *sintéticos*) se ha observado que:

1) En ausencia de errores, se estiman D_g, σ en forma correcta, salvo para D muy pequeños (región de Rayleigh).

2) El efecto del error en τ/ϕ sobre la estimación de D_g, σ depende de los valores de m, x. En ciertas regiones es imposible estimar la PSD, pero <u>siempre se puede hallar un diámetro promedio</u>.

3) El método de la relación de turbidez es demasiado sensible a errores experimentales en τ, y por tanto no es recomendable para estimar PSDs (D_g, σ).

4) El método de la turbidez específica es preferible al de la relación de turbidez, porque en el primero hay una medición adicional (la concentración), y siempre es posible estimar un diámetro promedio.

5) Los errores en m tienen una influencia muy grande. Existe una gran sensibilidad de la PSD a corrimientos en m (para m constantes). En general, los errores en m producen mayores incertidumbres en la PSD que los errores en τ/ϕ. Sus valores dependen de m, x.

6) La turbidimetría es tan sensible a m, que puede ser utilizada para su medición (usando dispersiones monodispersas de tamaño conocido). De esa manera se puede obtener $n_p(\lambda_i)$ para una dada dispersión coloidal.

7) La influencia del error en la forma de la PSD sobre la estimación de los diámetros medios (p. ej., $\overline{D}_n$ y $\overline{D}_w$) es menor que la debida a errores en m.

8) Las PSDs bimodales son difíciles de determinar porque las partículas pequeñas contribuyen muy poco a la medición τ/ϕ.

Elección de la longitud de onda

La determinación adecuada de la PSD o de un valor promedio por turbidimetría **depende de los valores de *m*, *x***.

- El valor de *m* de una dispersión coloidal se podría cambiar, por ej. agregando otras sustancias al medio.

- *x* puede variarse cambiando los valores de λ_0 a los que se efectúan las mediciones. Como regla general, se prefiere efectuar mediciones a λ_0 bien distanciadas para tener una mejor estimación de la PSD. De esa forma se reduce la probabilidad de que τ sea proporcional a un mismo momento de la PSD en ambas mediciones.

Obtención de la PSD sin suposición de su forma

A menudo las PSDs poseen formas complejas que involucran múltiples modos y distintos grados de asimetría y curtosis. En tales casos, asumir una forma predeterminada para la distribución puede no ser suficiente para obtener estimaciones aceptables de la PSD.

Para partículas polidispersas, la ecn. (7) previamente presentada se utiliza como base para estimar la PSD, $f(D_j) = f_j$:

$$\tau(\lambda_i) = \frac{\pi}{4}\sum_{j=1}^{\mathrm{N}} f_j\, Q_{\mathrm{ext}}(\alpha_{i,j}, m_i)\, D_j^2\,; \qquad (i=1,\ \ldots,\ \mathrm{S}) \tag{7}$$

$$\alpha_{i,j} = \pi D_j \left[n_{m0}(\lambda_i)/\lambda_i\right], \qquad (i = 1,\ \ldots,\ \mathrm{S})$$

La ecn. (7) representa un sistema de S ecuaciones algebraicas con N incógnitas [las ordenadas de la PSD] y por lo tanto admite una representación de tipo matricial. Incluyendo un error aditivo y usando notación vectorial, la ecn. (7) se puede reescribir según:

$$\boldsymbol{\tau} = k_\tau\, \mathbf{A}_\tau\, \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_\tau \tag{11.a}$$

$$a_{\tau(i,j)} = \frac{\pi}{4} Q_{\mathrm{ext}}(\alpha_{i,j}, m_i)\, D_j^2\,; \quad (i = 1, \cdots, \mathrm{S});\ (j = 1,\ \ldots,\ \mathrm{N}) \tag{11.b}$$

donde k_τ es una constante; $\boldsymbol{\tau}$ (S×1) es un vector cuyas componentes son las mediciones $\tau(\lambda_j)$; $\mathbf{A}_\tau$ (S×N) es una matriz cuyas componentes están dadas por la ecn. (11.b), y $\boldsymbol{\varepsilon}_\tau$ (S×1) es un vector que incluye el ruido experimental aleatorio presente en las mediciones y la incertidumbre en el modelado del proceso real de medición.

A partir de la medición de turbidez, τ, y del conocimiento de los índices de refracción de las partículas, $n_p(\lambda_i)$, y del medio, $n_{m0}(\lambda_i)$ (requeridos para el cálculo de Q_{ext}), es posible estimar la PSD, **f**, por inversión numérica de la ecn. (11.a). Desafortunadamente, se trata de un problema inverso mal condicionado, debido a que la matriz $\mathbf{A}_\tau$ es cuasi-singular. Por lo tanto, una estimación de la PSD no puede obtenerse mediante una inversión directa de la ecn. (11.a), como por ejemplo mediante la pseudo-inversa: $\left[\left(\mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}}\mathbf{A}_\tau\right)^{-1}\mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}}\right]\boldsymbol{\tau}$.

Otro inconveniente de la técnica de turbidimetría radica en que el índice de refracción de las partículas, $n_p(\lambda_i)$, ***debe ser conocido en todo el rango de longitudes de onda*** a las cuales se realiza la medición. Desafortunadamente, $n_p(\lambda_i)$ es una propiedad óptica desconocida para la gran mayoría de los látex de interés industrial.

En general, la función índice de refracción se puede expresar en términos de sus partes real e imaginaria, según

$$n(\lambda_i) = n_0(\lambda_i) + \sqrt{-1}\ k_0(\lambda_i) \tag{12}$$

donde las funciones $n_0(\lambda_i)$ y $k_0(\lambda_i)$ están asociadas a la dispersión y absorción de luz, respectivamente. Para muchos polímeros $k_0(\lambda_i)$ es despreciable en la región del visible y la extinción de luz se debe principalmente a dispersión. En otros casos, sin embargo, por debajo de 350 nm, la absorción puede contribuir en forma importante a la extinción. Para unos pocos polímeros, se conoce la función compleja $n_p(\lambda_i)$ en la región (completa) UV-vis. En general, sólo se conocen unos pocos valores discretos de $n_{p0}(\lambda_i)$ en la región del visible (p.ej., se reportan valores de n_{p0} a 589.3 nm).

Cauchy propuso una expresión empírica que permite aproximar la parte real de $n_p(\lambda_i)$. La ecuación de Cauchy es válida sólo en ausencia de absorción de luz por parte de las partículas, y viene dada por:

$$n_p(\lambda_i) = K_1 + K_2/\lambda_i^2 + K_3/\lambda_i^4 \tag{13}$$

donde K_1, K_2, y K_3 son parámetros ópticos, los cuales normalmente se determinan a partir de mediciones experimentales de n_p realizadas a ***algunas pocas longitudes de onda***.

El espectro $n_p(\lambda_i)$ se determina normalmente a partir de “films” obtenidos de muestras de polímero en masa. Sin embargo, las partículas de látex pueden exhibir morfología interna, solvatación y/o moléculas adsorbidas en la interfase. Estos efectos normalmente se desprecian, pero constituyen fuentes de error adicionales, porque como se dijo anteriormente la turbidimetría es muy sensible a errores en m_i.

Se han propuesto numerosos métodos para estimar $f(D_i)$ (o $\mathbf{f}$) a partir de la ecn. (11), sobre la base del conocimiento de $\boldsymbol{\tau}$; los cuales se basan normalmente en técnicas de regularización (RT) de Tikhonov, que no se tratarán en el presente Curso, pero que básicamente proponen estimar **f** tal que minimice las diferencias entre el espectro de turbidez medido y el calculado a partir de la PSD estimada, es decir que minimice el siguiente funcional:

$$J_\tau = \sum_{i=1}^{S} \left(\hat{\tau}(\lambda_i) - \tau(\lambda_i)\right)^2 \tag{14.a}$$

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\| k_\tau \, \mathbf{A}_\tau \, \hat{\mathbf{f}} - \boldsymbol{\tau} \right\| \tag{14.b}$$

donde $\hat{\tau}$ (λ_i) representa el espectro estimado y $\hat{\mathbf{f}}$ es la PSD estimada.

El problema planteado no tiene solución única y su resolución requiere del ajuste de un parámetro de regularización (α > 0). Ese parámetro debe seleccionarse adecuadamente: i) si α es demasiado pequeño, la solución resulta oscilatoria; ii) si α es muy grande se obtiene una distribución suave, pero se pierden algunas características de la PSD.

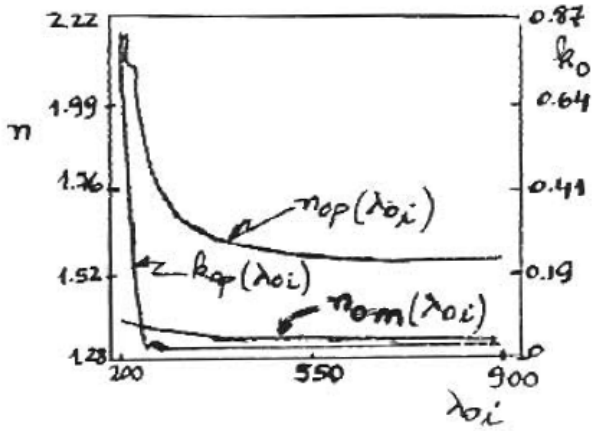
Numerosos autores estimaron la PSD de diferentes sistemas particulados sobre la base de mediciones de turbidimetría. Por ejemplo, Yamamoto y Tanaka (1969), y Walters (1980) estimaron la PSD de aerosoles para diferentes valores del índice de refracción de las partículas.

Eliçabe y García-Rubio (1989, 1990) utilizaron ***mediciones de turbidez simuladas*** a longitudes de onda comprendidas en el intervalo [200 nm – 900 nm] para estimar la PSD de látex de poliestireno (PS), utilizando la técnica de RT [ecn. (15)] y un método para el ajuste automático del parámetro de regularización α (validación cruzada).

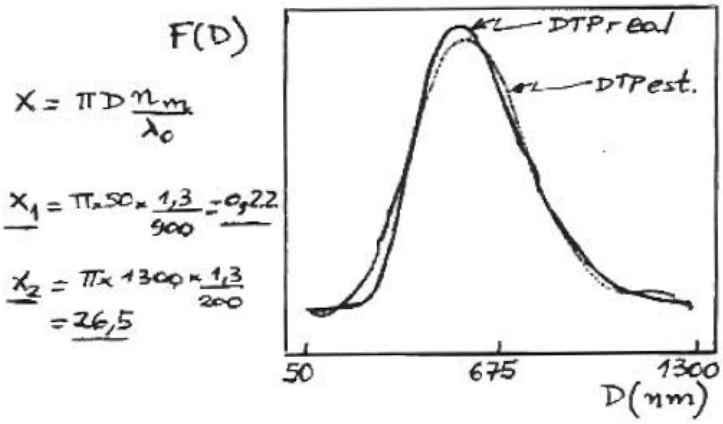
$$f = \left[\left(\mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}} \mathbf{A}_\tau + \alpha \mathbf{H}\right)^{-1} \mathbf{A}_\tau^{\mathrm{T}}\right] \boldsymbol{\tau} \tag{15}$$

donde **H** es la matriz de regularización, que en el caso más simple se puede asumir igual a la matriz identidad **I**.

En sus ***ejemplos sintéticos***, ellos consideraron distribuciones unimodales y bimodales en el rango 50 nm < *D* < 4000 nm, observando que es posible estimar adecuadamente la PSD. En la siguiente figura se muestran algunos de los resultados obtenidos.



P: Poliestireno
m: agua
A medida que se reduce λ_{0i} el ajuste de n_{op} con la Ecn. de Cauchy es más difícil



$X = \pi D \frac{n_m}{\lambda_0}$

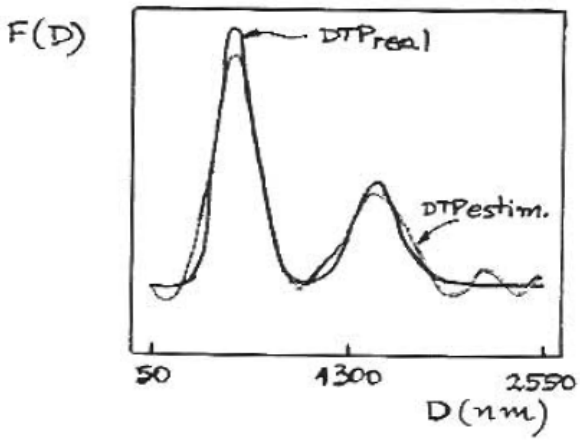
$X_1 = \pi \times 50 \times \frac{1,3}{900} = 0,22$

$X_2 = \pi \times 1300 \times \frac{1,3}{200} = 26,5$

Consideró 7 DTP's. Para la más angosta ($50 < D < 325$ nm) no presentó resultados

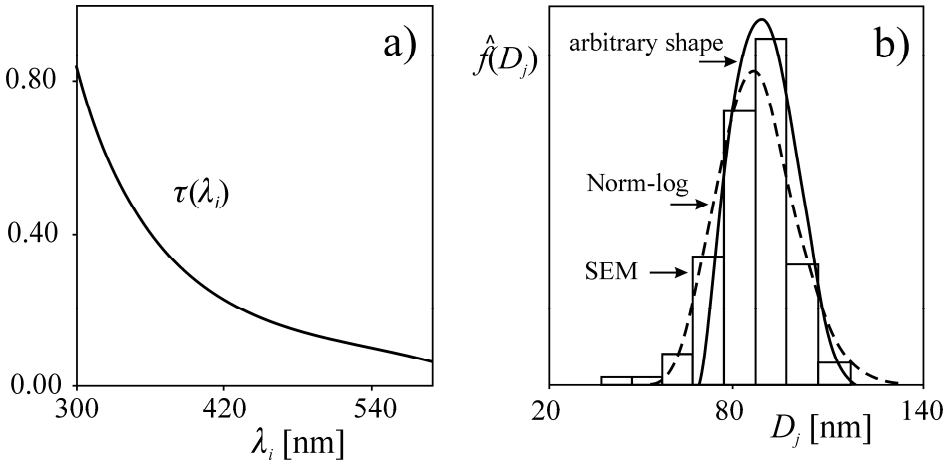
⇓

MAYORES PROBLEMAS (zona cercana a la región de Rayleigh)



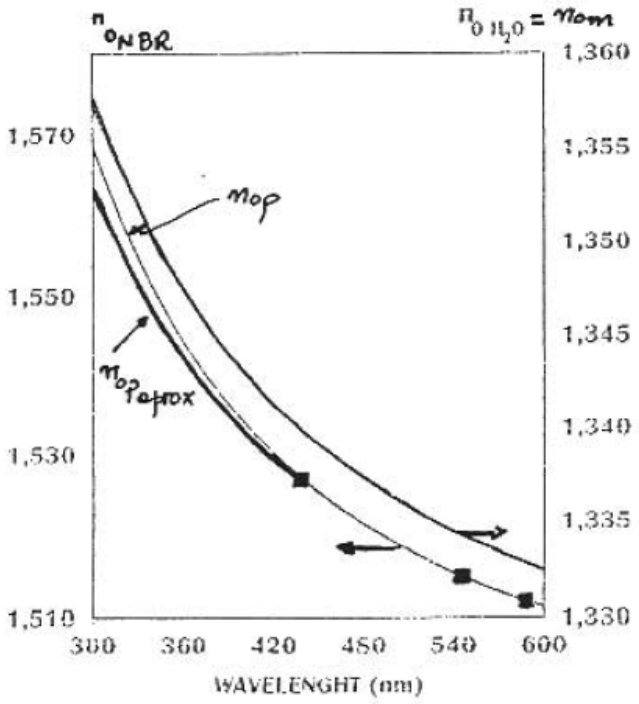
Se observa que la turbidimetría produce buenos resultados para distribuciones con diámetros de partícula relativamente grandes. ¿Será posible estimar PSDs que se encuentren en una región cercana a la de Rayleigh?

Para responder a ese interrogante, Llosent y col. (1996) abordaron el problema de estimación de PSDs de látex industriales de estireno-butadieno (SBR) y acrilonitrilo-butadieno (NBR) cuyos tamaños se encuentran dentro de la región de Rayleigh (o muy cercanos a ella). En lo que sigue, se considera la estimación de la PSD de un latex de NBR a partir de mediciones de turbidimetría. En la siguiente figura se muestra el espectro de turbidez medido (a la izquierda) y las PSDs resultantes (a la derecha).



Caracterización de un latex commercial de NBR. a) Espectro de turbidez medido; y b) PSDs estimadas por SEM y por turbidimetría (suponiendo PSD normal-logarítmica y sin suposiciones sobre la forma).

El espectro de índice de refracción de las partículas se determinó sobre la base de mediciones, realizadas sobre "films" del caucho, llevadas a cabo en un refractómetro Bellingham Abbe 60 con lámparas de sodio (589.3 nm) y de mercurio (435.8 y 546.1 nm). En la siguiente figura se muestran los espectros de índice de refracción del agua y del caucho NBR.



Espectros de índices de refracción del agua y del NBR (con 2 ajustes diferentes de los datos experimentales).

Parámetros de Cauchy

- ***Caucho*** [$K_{1,NBR}$=1.494, $K_{2,NBR}$=6284, y K_3 = 0 (adoptado para eliminar la correlación entre $K_{2,NBR}$ y $K_{3,NBR}$)]. El espectro resultante es el indicado en la figura como $n_{0p,aprox}$
- ***Agua*** [$K_{1,water}$=1.324, $K_{2,water}$=3046, y $K_{3,water}$=0]

Si bien n_{0p} es bien conocido en el visible, la incertidumbre es mayor en el UV (en el coeficiente K_3 y en menor medida en el K_2).

Nótese que, como la PSD está cercana a la región de Rayleigh, la estimación sin suposición sobre la forma produce una cola izquierda de caída abrupta. En la siguiente tabla se muestran los diámetros medios obtenidos a partir de las distribuciones estimadas. A efectos comparativos, en la figura también se muestra el histograma obtenido por SEM (después de 12 hr de irradiación UV).

Tabla: Diámetros medios [nm] de un látex de NBR calculados a partir de las PSD estimadas

Técnica de Medición	$\overline{D}_{1,0}$	$\overline{D}_{4,3}$	$\overline{D}_{6,3}$	$\overline{D}_{6,5}$
SEM	86	92	93	95
Turbidimetría (forma arbitraria)	90	93	94	95
Turbidimetría (normal-logarítmica)#	87	93	95	97
Turbidimetría (monodispersa)*	98	98	98	98

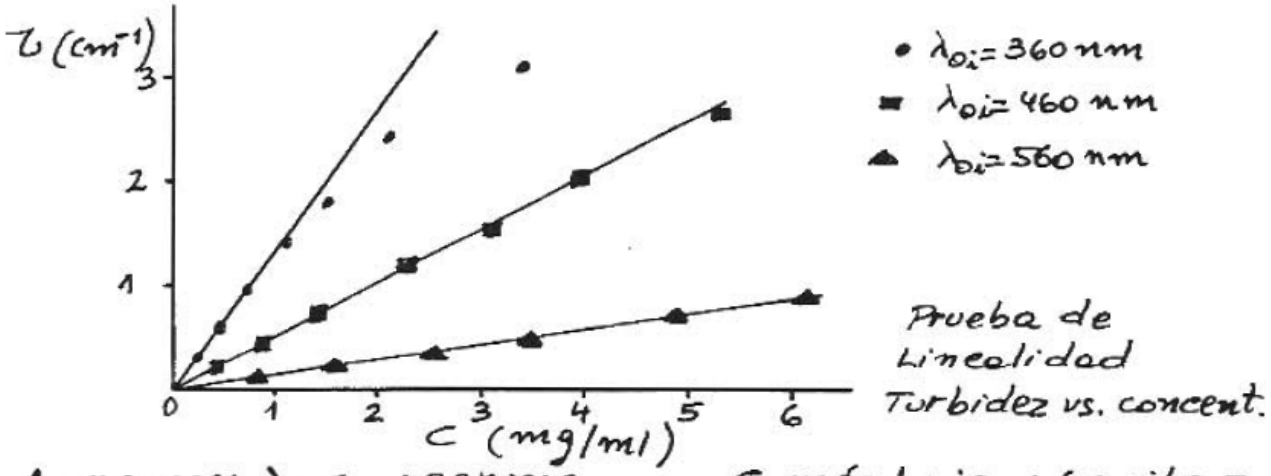
Se obtuvo $\overline{D}_g$ = 86.7 nm, σ = 0.14 (PSD representada en la figura)

* Al considerar a la PSD como monodispersa se obtuvo $\overline{D}_\tau$ = 98 nm.

Se observa una razonable concordancia entre las estimaciones obtenidas con las distintas técnicas y criterios.

Preparación de muestras en turbidimetría

Se debe evitar la dispersión múltiple → suspensiones suficientemente diluidas. En la práctica se trabaja en un rango de concentraciones donde la turbidez, medida a la menor λ_{0i} varíe linealmente con la conc. de partículas.



A menores λ_0 se requiere una C más baja p' evitar dispersión multiple.

El extremo demasiado diluido puede ocasionar lecturas erróneas de τ

Las partículas de látex están estabilizadas con emulsificantes o por grupos provenientes del iniciador o de monómeros funcionales. Se debe diluir la muestra sin provocar su desestabilización. Para ello se suele adicionar emulsificante al medio (normalmente el mismo que se usó para la síntesis) o se diluye con una solución de emulsificante por debajo de la CMC.

Para muestras de látex extraídas a conversiones < 100%, la dilución del látex produce la *extracción del monómero* desde las partículas "hinchadas". Las diluciones que se utilizan son tan grandes, que se puede asegurar "partículas libres de monómero" (no-hinchadas) en la mayor parte de los casos (aún con monómeros no demasiado solubles), a menos que se diluya con agua saturada en el monómero.

La presencia de monómero en las partículas daría lugar a errores en la estimación del tamaño de las partículas si los índices de refracción no fueran corregidos (la incertidumbre es mayor a bajas conversiones).

- Relación de dilución

  20:1 para partículas chicas, bajos contenidos de sólidos, baja conversión

  4000:1 para partículas grandes, altos contenidos de sólidos, conversión total

- Para monómeros que pueden solubilizarse en agua, las partículas en la muestra diluida serán de menor tamaño que las "partículas hinchadas" de la muestra original

- El problema es aún más complejo para copolimerizaciones o en la producción de partículas "core-shell" porque 2 (o más) monómeros y el copolímero contribuyen a la densidad y a los índices de refracción. Además, la extracción de los monómeros desde las partículas por dilución, depende de su solubilidad relativa.

Bibliografía

1) Kourti, T.; "Polymer Latexes: Production by Homogeneous Nucleation and Methods for Particle Size Determination", Tesis de PhD, Univ. de MacMaster, Hamilton, Ontario, Canadá (1989).

2) Barth, H.G.; "Modern Methods of Particle Size Analysis", Chemical Analysis, Vol. 73, J. Wiley (1984).

3) Allen, S.G., Bevington, J.C.; "Comprehensive Polymer Science", Vol. 1, Pegamon Press (1989).

4) Provder, T. "Particle Size Distribution. Assessment and Characterization", ACS Symposium Series No. 332 (1987).

5) Provder, T. "Particle Size Distribution II. Assessment and Characterization", ACS Symposium Series No. 472 (1991).

6) Craver, C.D., Provder, T.; "Polymer Characterization. Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods", Advances in Chemistry Series No. 227, ACS (1990).

7) Llosent, M.A.; "Mediciones de Tamaños de Partículas de Látex Industriales por Turbidimetria y por Microscopía Electrónica", Tesis de Magister, U.N.L. (1993).

8) Hiemenz, P.C.; "Principles of Colloid and Surface Chemistry", M. Dekker, N. York (1986).

9) Pecora, R.; "Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy", Plenum Press, N. York (1985).

10) Hunter, R.J.; "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press (1993).

11) Gilbert, R.G.; "Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach", Academic Press, Londres (1995).

12) Llosent, M.A.; "Medición de Tamaños en Látex Poliméricos y Modelado Matemático de la Nucleación en Polimerizaciones en Emulsión", Tesis Doctoral, U.N.L. (1998).

13) Fitch, R.M. (1997), "Polymer Colloids: A comprehensive Introduction", Academic Press, San Diego.

14) Provder, T. (1998) "Particle Size distribution III. Assessment and Characterization", ACS Symposium Series, No. 693.

15) Provder, T., Texter, J. (2004) "Particle Sizing and Characterization", ACS Symposium Series, No. 881.

16) Gugliotta, L.M., Vega, J.R., Eds. (2010), "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 254 pgs.

17) Clementi, L.A. (2011), “Caracterización de Partículas Nanométricas por Técnicas de Dispersión de Luz. Estimación de Distribuciones de Tamaños en Látex Poliméricos”. Tesis de Doctorado en Tecnología Química de la U.N.L.
18) Scarlet, B. (1981), en Particle Size Analysis (Eds.: N. Stanley-Wood y T. Allen), Wiley, Chichester, 219.
19) Karlsson, O.J., Schade, B.E.H. (2005), en Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization (Ed. A.M. Van Herk), Wiley-Blackwell, Oxford, 10: 186.
20) Hayat, M. (1988), Principles and Techniques of Electron Microscopy: Biological Applications, 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL.
21) Lyman, C., Newberry, D., Goldstein, J., Williams, D., Romig, A., Armstrong, J., Echlin, P., Fiori, C., Joy, D., Lifshin, E., Peters, K. (1990), Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Wordbook, Plenum Press, New York.
22) Li, Z., Yang, J., Wang, L. (2006), *Int. J. Polym. Anal. Charact*., 11: 337.
23) Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P., Gauthier, C. (2005), Ultramicroscopy, 104(34): 290.
24) Bogner, A., Jouneau, P., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007), Micron, 38(4): 390.
25) Do Amaral, M., Bogner, A., Gauthier, C., Thollet, G., Jouneau, P., Cavaille, J., Asua, J. (2005), Macromol. Rapid. Commun., 26(5): 365, 2005.
26) Inagaki, T., Arakawa, E.T., Hamm, R.N., Williams, M.W. (1977), Physical Review, 6 (15): 3243.