



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Esta Tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de Doctor en Tecnología Química

**CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS POR  
TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ. ESTIMACIÓN DE  
DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS EN LÁTEX POLIMÉRICOS**

por

Ing. Luis Alberto Clementi

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director: Dr. Jorge Ruben Vega  
Co-Director: Dr. Luis Marcelino Gugliotta  
Miembros del Jurado: Dra. Gloria Lia Frontini  
Dra. Adriana Brandolin  
Dr. Alejandro César Olivieri

A mi esposa Victoria, y a mis padres Alicia y Luis

---

## AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Jorge Vega y Luis Gugliotta por el tiempo dedicado a la dirección, revisión y corrección de esta tesis, y por toda su ayuda y buena predisposición a lo largo de los últimos cinco años.

Al CONICET y a la UNL por el apoyo económico brindado.

Al Doctor Gregorio Meira por permitirme formar parte del Grupo de Polímeros del INTEC.

A todos mis compañeros del Grupo de Polímeros del INTEC.

A mis dos grandes compañeros del doctorado y amigos, Nicolás Mariano y Leandro Acquaroli, por su enorme apoyo y su grata compañía durante las largas jornadas de estudio.

A mis amigos, Maximiliano Milocco, Martín Laporte y Gustavo Diaz, por ayudarme a despejar mi mente en los momentos de cansancio extenuante.

A mis padres, Alicia y Luis, a los cuales sin duda les debo todo lo que soy y todo lo que tengo. Por todo el sacrificio puesto en pos de mi educación, por enseñarme el valor del trabajo duro, por inculcarme los valores morales que rigen hoy mi vida, y por sobre todo, por brindarme una vida plena.

A mis hermanos, Francisco, Florencia y Victoria, por su afecto y cariño, y por su apoyo y compañía en los momentos difíciles de mi vida.

A mis hermanos políticos, Federico, Rodolfo y Florencia, por su afecto y apoyo.

A mi esposa Victoria, mi compañera y amiga, sin la cual no podría haber llevado a cabo esta enorme empresa. Por su paciencia en mis momentos de locura, por su ayuda en mis momentos de desesperación, por su compañía en mis momentos de tristeza y alegría, y por su apoyo incondicional.

A todos ellos, muchísimas gracias.

---

## RESUMEN

La distribución de tamaños de partícula (PSD) es una característica física de gran importancia en sistemas coloidales particulados. Por ejemplo, en látex poliméricos, la PSD afecta las propiedades de uso final del material cuando se lo utiliza como adhesivo, recubrimiento, pintura o tinta. Además, la PSD tiene influencia sobre los principales mecanismos de formación de partículas en las reacciones de polimerización en emulsión, miniemulsión, microemulsión y dispersión, como también sobre la estabilidad de los sistemas coloidales resultantes.

Existe una gran variedad de técnicas analíticas para estimar la PSD. Entre ellas, las técnicas de dispersión de luz, tales como: dispersión de luz estática (ELS), dispersión de luz dinámica (DLS) y turbidimetría (T) poseen la ventaja de ser rápidas y económicas, y además no dañan la muestra ni precisan de una calibración. La estimación de la PSD a partir de mediciones de ELS, DLS, o T, involucra la resolución de un problema inverso mal-condicionado (PIMC), en el cual pequeñas perturbaciones en las mediciones derivan en enormes desviaciones de la PSD estimada.

En este trabajo de tesis se proponen nuevas metodologías de estimación de la PSD sobre la base de mediciones de ELS, DLS, o T, en látex poliméricos con partículas esféricas tanto homogéneas como no-homogéneas de morfología núcleo-coraza. Los diámetros de partícula considerados se ubican en el rango de unos 10 nm hasta poco más de 1 micrón. Todos los métodos propuestos son evaluados tanto sobre la base de ejemplos simulados numéricamente como a través de casos experimentales, mayoritariamente correspondientes a látex poliméricos.

En particular, se presenta un nuevo método de estimación de PSDs en látex de partículas homogéneas basado en mediciones de DLS a múltiples ángulos (MDLS). Este

---

método permite obtener estimaciones mejoradas respecto de los métodos clásicos, sin la necesidad de calcular los factores de normalización a los distintos ángulos de medición. A los efectos de resolver los PIMC resultantes, se evalúa la utilización de métodos de optimización basados en algoritmos genéticos, enjambres de partículas, redes neuronales y métodos estadísticos Bayesianos.

Para el caso de partículas con morfología núcleo-coraza, se presenta una generalización del método de regularización de Tikhonov -típicamente utilizado para resolver PIMC-, lográndose obtener estimaciones aceptables de la distribución bivariable de tamaños (distribución de tamaños de núcleos y de tamaños de corazas), sobre la base de mediciones de ELS, MDLS, o T.

Por otra parte, se evalúan dos métodos alternativos de estimación de la PSD en látex de composición desconocida, a partir de mediciones de ELS o MDLS. Estos métodos apuntan a caracterizar tamaños de partículas que poseen índice de refracción desconocido. Los métodos propuestos logran obtener PSDs estimadas aceptables aun cuando la incertidumbre en los índices de refracción es importante. Incluso, el planteo del problema a partir de mediciones de ELS permite -en ciertos casos particulares- obtener estimaciones razonables del índice de refracción de las partículas.

Por último, se estudian algunos detalles específicos de la técnica de fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF) con detección de T. Se evalúa la influencia sobre la PSD obtenida de incertidumbres en: i) la curva de calibración: diámetro de partícula *vs.* tiempo de elución; y ii) el índice de refracción de las partículas. Adicionalmente, se presenta un método para cuantificar y corregir el ensanchamiento instrumental propio de la técnica CHDF, lográndose mejorar notablemente las PSDs estimadas.

---

**ÍNDICE GENERAL**

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMEN</b> .....	iv
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	xi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xiv
<b>PRÓLOGO</b> .....	xxiv
<b>CAPÍTULO 1: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA. PRINCIPALES DEFINICIONES Y TÉCNICAS DE MEDICIÓN</b> .....	1
<b>1. Introducción</b> .....	2
1.1 PSD diferencial y diámetros medios.....	4
1.2 Clasificación de técnicas de estimación de PSDs.....	7
<b>2. Técnicas de Dispersión de Luz</b> .....	11
2.1 Teorías de Dispersión de Luz.....	11
2.2 Turbidimetría.....	20
2.3 Dispersión de luz estática.....	26
2.4 Dispersión de luz dinámica.....	29
2.5 Combinación de mediciones de técnicas independientes.....	36

---

<b>3. Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar</b> .....	47
<b>4. Conclusiones</b> .....	52
<b>CAPÍTULO 2: TRATAMIENTO DE DATOS PARA ESTIMAR DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA A PARTIR DE HERRAMIENTAS DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS INVERSOS MAL CONDICIONADOS</b> .....	54
<b>1. Introducción</b> .....	55
<b>2. Problema Inverso Mal-Condicionado</b> .....	56
<b>3. Herramientas Computacionales para la Resolución de Problemas Inversos Mal-Condicionados</b> .....	61
3.1 Técnicas de regularización.....	62
3.2 Redes Neuronales (NN).....	76
3.3 Métodos estadísticos Bayesianos.....	78
<b>4. Conclusiones</b> .....	84
<b>CAPÍTULO 3: NUEVOS MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA BASADOS EN MDLS</b> .....	87
<b>1. Introducción</b> .....	88
<b>2. Estimación de la PSD sobre la base de los diámetros medios de DLS</b> .....	89
2.1 Análisis del problema inverso no-lineal en MDLS.....	92
2.2 Resolución del problema inverso no-lineal en MDLS.....	98
2.3 Tratamiento de datos en MDLS.....	101
<b>3. Resolución del Problema Inverso de MDLS No-lineal Mediante Regularización de Tikhonov</b> .....	102
3.1 Validación experimental.....	103

---

<b>4. Resolución del Problema Inverso No-lineal Mediante Métodos Bayesianos.....</b>	<b>112</b>
<b>5. Resolución del Problema Inverso No-lineal Mediante Redes Neuronales.....</b>	<b>122</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>127</b>
<b>CAPÍTULO 4: ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS EN SISTEMAS COLOIDALES CON PARTÍCULAS DE MORFOLOGÍA NÚCLEO-CORAZA.....</b>	<b>129</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>130</b>
<b>2. Distribución de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza.....</b>	<b>132</b>
<b>3. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante ELS.....</b>	<b>136</b>
3.1 ELS en sistemas con partículas núcleo-coraza.....	137
3.2 Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov.....	138
<b>4. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante MDLS.....</b>	<b>151</b>
4.1 DLS en sistemas con partículas núcleo-coraza: Modelo propuesto.....	151
4.2 Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov.....	154
<b>5. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante T.....</b>	<b>158</b>
5.1 T en sistemas con partículas núcleo-coraza.....	158



---

5.2 Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov.....	159
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>167</b>
<b>CAPÍTULO 5: ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS EN LÁTEX CON PARTÍCULAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN DESCONOCIDO.....</b>	<b>170</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>171</b>
<b>2. Estimación de la PSD y el índice de refracción mediante ELS.....</b>	<b>173</b>
2.1 Estimación mediante un algoritmo iterativo.....	174
2.2 Análisis de ejemplos simulados.....	175
2.3 Validación experimental.....	185
<b>3. Estimación de la PSD y el índice de refracción mediante MDLS.....</b>	<b>192</b>
3.1 Análisis de ejemplos simulados.....	195
3.2 Validación experimental.....	196
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>198</b>
<b>CAPÍTULO 6: ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA MEDIANTE FRACCIONAMIENTO HIDRODINAMICO CAPILAR....</b>	<b>200</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>201</b>
<b>2. Tratamiento de los fractogramas en CHDF.....</b>	<b>203</b>
2.1 Obtención de la curva de calibración.....	206
<b>3. Errores en las PSDs obtenidas por CHDF.....</b>	<b>210</b>
3.1 Influencia de la calibración sobre las PSDs estimadas por CHDF.....	211
3.2 Influencia de la incertidumbre en el índice de refracción sobre las PSDs estimadas por CHDF.....	215

---

3.3 Influencia de la longitud de onda de detección sobre las PSDs estimadas por CHDF.....	221
<b>4. Ensanchamiento instrumental en CHDF.....</b>	<b>223</b>
4.1 Estimación de la función de E.I.....	225
4.3 Corrección del E.I.....	230
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>234</b>
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....</b>	<b>236</b>
<b>1. Alcance de la tesis.....</b>	<b>237</b>
<b>2. Logros y resultados principales.....</b>	<b>239</b>
2.1. Estimación de PSDs a partir de los diámetros medios obtenidos por MDLS.....	239
2.2. Estimación de PSDs en sistemas con partículas núcleo-coraza.....	241
2.3. Estimación de PSDs en sistemas con partículas de índice de refracción desconocido.....	242
2.4. Análisis de CHDF para la estimación de PSDs en látex.....	243
<b>3. Sugerencias para trabajos futuros.....</b>	<b>245</b>
<b>ABREVIATURAS.....</b>	<b>248</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>250</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>256</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>1.1</b>	Estimación de la PSD de un látex industrial mediante T, ELS y DLS. Diámetros medios [en nm] calculados a partir de las PSDs estimadas.....	25
<b>1.2</b>	Estimación de la PSD de un látex industrial mediante combinación de mediciones independientes. Diámetros medios [en nm] calculados para las estimaciones obtenidas por ELS+T y MDLS.....	41
<b>3.1</b>	Números de condición para las matrices de los problemas lineal y linealizado de MDLS.....	96
<b>3.2</b>	Estimación de la PSD del Látex $L_1$ por regularización de Tikhonov. Comparación de las PSDs obtenidas por DCP y mediante regularización de Tikhonov lineal a partir de las $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y no-lineal a partir de los $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ (NLRT). Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas $w_1$ y $w_2$ ; e índices $J_f$ , $J_D$ y $J_g$ ( $D_{1,0}$ , $D_{4,3}$ , $w_1$ , $w_2$ y $J_f$ se evaluaron separadamente para cada modo).....	109
<b>3.3</b>	Estimación de la PSD del Látex $L_2$ por regularización de Tikhonov. Comparación de las PSDs obtenidas por TEM, CHDF, y mediante regularización de Tikhonov lineal a partir de las $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y no-lineal a partir de los $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ (NLRT). Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas $w_1$ y $w_2$ ; e índices $J_f$ , $J_D$ y $J_g$ .....	110
<b>3.4</b>	Estimación de las PSDs simuladas $f_1$ y $f_2$ mediante el método Bayesiano. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes $J_f$ , $J_D$ y $J_g$ ( $\bar{D}_{1,0}$ , $\bar{D}_{4,3}$ y $J_f$ se calculan por separado para cada modo de $f_2$ ).....	120
<b>3.5</b>	Estimación del la PSD del látex $L_1$ mediante el método Bayesiano. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas $w_1$ y $w_2$ ; y coeficientes $J_f$ , $J_D$ y $J_g$ ( $D_{1,0}$ , $D_{4,3}$ , $w_1$ , $w_2$ y $J_f$ se evaluaron separadamente para cada modo).....	121

<b>3.6</b>	Estimación de la PSD de los ejemplos simulados $f_1$ y $f_2$ mediante la GRNN. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes $J_f$ , $J_D$ , y $J_g$ ( $\bar{D}_{1,0}$ , $\bar{D}_{4,3}$ y $J_f$ se calculan por separado para cada modo de $f_2$ ).....	124
<b>3.7</b>	Estimación de la PSD del látex L <sub>1</sub> mediante la GRNN. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas $w_1$ y $w_2$ ; y coeficientes $J_f$ , $J_D$ y $J_g$ ( $D_{1,0}$ , $D_{4,3}$ , $w_1$ , $w_2$ y $J_f$ se evaluaron separadamente para cada modo).....	126
<b>4.1</b>	Estimación de la distribución de tamaños de los ejemplos simulados $F_1$ y $F_2$ . Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes $J_f$ calculados para las estimaciones $\hat{f}_X$ y $\hat{f}_Y$ obtenidas por ELS, MDLS y T.....	143
<b>4.2</b>	Estimación de la CSD y de la PSD de la muestra B <sub>9</sub> por ELS. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ calculados con las distribuciones estimadas.....	148
<b>5.1</b>	Estimación de las PSDs simuladas $f_3$ , $f_4$ y $f_5$ por ELS, utilizando láser de He-Ne y láser de Ar. Evaluación de los diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y de los coeficientes $J_f$ .....	178
<b>5.2</b>	Estimación de las PSDs y del índice de refracción para las PSDs simuladas $f_3$ , $f_4$ , y $f_5$ , utilizando láser de He-Ne y láser de Ar. Evaluación de los índices de refracción, $n_{p0}$ , de los diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ , y de los coeficientes $J_f$ , y $E_{np}$ .....	182
<b>5.3</b>	Estimación de las PSDs de las muestras S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> y S <sub>3</sub> por ELS, con $n_{p0}$ conocido. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y error $E_D$ .....	188
<b>5.4</b>	Estimación de la PSDs y el índice de refracción de las muestras S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , y S <sub>3</sub> . Índice de refracción, $n_{p0}$ , diámetro $\bar{D}_{1,0}$ , y coeficientes $E_{np}$ y $J_D$ para las estimaciones obtenidas.....	192
<b>5.5</b>	Estimación de la PSD y el índice de refracción de los ejemplos simulados $f_1$ y $f_2$ mediante MDLS. Índice de refracción, $n_{p0}$ , y coeficientes $E_{np}$ , $J_f$ , y $J_D$ para	

---

	las estimaciones obtenidas (para la PSD $f_2$ el coeficiente $J_f$ se calcula para cada modo por separado).....	196
<b>5.6</b>	Estimación de la PSD y el índice de refracción de la muestra L <sub>1</sub> mediante MDLS. Índice de refracción, $n_{p0}$ , diámetro medio $\bar{D}_{1,0}$ , y coeficientes $E_{np}$ , $J_f$ , y $J_D$ para las estimaciones obtenidas ( $\bar{D}_{1,0}$ y $J_f$ se calculan para cada modo de L <sub>1</sub> por separado).....	198
<b>6.1</b>	Calibración de diámetros en CHDF. Diámetro nominal de los estándares de PS, $D_{st}$ , diámetro correspondiente a la curva de calibración, $\hat{D}_{st}$ , y error $E_{st}$ cometido por la curva de calibración polinómica de orden 3, 4, 5 y 6.....	210
<b>6.2</b>	Efecto de $n_{p0}$ sobre las PSDs estimadas por CHDF a $\lambda_0 = 220$ nm. Diámetros medios $\bar{D}_{1,0}$ y $\bar{D}_{4,3}$ estimados asumiendo el $n_{p0}$ del PS en partículas de índice de refracción $n_{p0,-5}$ y $n_{p0,+5}$ .....	220

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>1.1</b>	Una PSD bimodal representada en base al número (a) y en base a la masa (b). En la PSD en número se indican tres diámetros medios diferentes.....	7
<b>1.2</b>	Coeficientes de extinción de luz $Q_{\text{ext}}$ para partículas de poliestireno en agua, a tres longitudes de onda diferentes.....	15
<b>1.3</b>	Diagrama polar del coeficiente de dispersión $C_I$ en función de $\theta_r$ para una partícula de poliestireno (en agua), de diámetro 25 nm (a) y 550 nm (b). c) Coeficientes $C_I$ en función de $D_i$ para $\theta_r$ de 30°, 60°, 90°, y 120°.....	17
<b>1.4</b>	Esquema de una partícula esférica con morfología núcleo-coraza .....	18
<b>1.5</b>	a) Esquema de un espectrofotómetro para medición de T. b) Fotografía de un equipo UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 25.....	21
<b>1.6</b>	Estimación de la PSD de un látex industrial mediante T, ELS y DLS. a) Índices de refracción obtenidos experimentalmente ( $\circ$ ), aproximación de Cauchy (- -) y espectro de turbidez (—); b) Medición obtenida por ELS; c) Función de autocorrelación de segundo orden obtenida mediante DLS a 90°; d) PSDs estimadas mediante T (—), ELS (- -) y DLS (...) calculadas mediante regularización de Tikhonov de orden cero (Tikhonov, 1977).....	25
<b>1.7</b>	a) Esquema de un equipo para medición de ELS y DLS. b) Fotografía del equipo Brookhaven Instruments Inc.....	26
<b>1.8</b>	Estimación de la PSD de un látex industrial mediante DLS. a) Coeficientes $C_I$ a tres ángulos de medición; b) Estimaciones obtenidas mediante DLS a los ángulos especificados, para el látex industrial descrito en 2.2 [ver Fig. 1.6]).....	35
<b>1.9</b>	Estimación de la PSD de un látex industrial mediante combinación de mediciones independientes. Comparación de las PSDs obtenidas mediante técnicas simples (a) y técnicas combinadas (b).....	41

<b>1.10</b>	a) Esquema de un equipo de CHDF. b) Fotografía del equipo CHDF 2000 (Matec Applied Sciences) (la fotografía de la derecha muestra el equipo con su tapa abierta).....	47
<b>1.11</b>	Fraccionamiento en CHDF. Esquema del perfil parabólico de velocidades y de la capa de exclusión para dos partículas de diferente tamaño.....	48
<b>1.12</b>	Estimación de la PSD de un látex de PS mediante CHDF. a) Fractograma de la muestra; b) PSDs estimadas mediante CHDF, TEM y MDLS.....	51
<b>2.1</b>	Condicionamiento del problema inverso en DLS y MDLS. Primeros 13 valores singulares, $s_l$ , de las matrices $\mathbf{A}_{\theta_r}$ (a) y $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ (b), normalizados con respecto a $s_1$ .....	58
<b>2.2</b>	Problema inverso mal-condicionado. a) PSD simulada; b) Medición de DLS a $90^\circ$ , $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Estimación por mínimos cuadrados; d-f) Estimaciones obtenidas mediante el método de regularización de Tikhonov de orden cero, para diferentes valores del parámetro de regularización $\alpha$ .....	60
<b>2.3</b>	Curva-L para el problema inverso descrito en la Fig. 2.2). Se señala con una flecha el parámetro de regularización $\alpha$ óptimo, correspondiente a la esquina de la curva.....	65
<b>2.4</b>	Esquema de funcionamiento de un GA.....	71
<b>2.5</b>	Esquema de funcionamiento de una PSO.....	75
<b>2.6</b>	Representación esquemática de una GRNN.....	76
<b>3.1</b>	Análisis del condicionamiento numérico del problema inverso en MDLS. Primeros 13 valores singulares $s_l$ (normalizados respecto a $s_1$ ) de las matrices $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ del problema lineal (a y c), y de las matrices de sensibilidad $\mathbf{A}_D$ del problema linealizado (b y d).....	94
<b>3.2</b>	Sensibilidad de las mediciones MDLS. a) PSDs simuladas $f_a$ y $f_b$ ; b) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros	

	$\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972).....	98
<b>3.3</b>	Mal condicionamiento numérico del problema inverso no-lineal. a) PSD simulada; b) Diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ obtenidos mediante el método de los cumulantes (Koppel, 1972); c) Estimación por mínimos cuadrados; d-f) Estimaciones obtenidas mediante el método de regularización de Tikhonov de orden cero, para diferentes valores del parámetro de regularización $\alpha$ .....	100
<b>3.4</b>	Síntesis esquemática de la estimación de PSDs por MDLS. Se representan los procedimientos utilizados para resolver el problema inverso (lineal y no-lineal), tanto para mediciones simuladas como experimentales.....	101
<b>3.5</b>	Estimación de la PSD del Látex $L_1$ por regularización de Tikhonov. a) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; b) Diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ experimentales (EXP.) obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadráticos, y calculados mediante la Ec. (3.9) para las estimaciones obtenidas; c-d) PSDs en masa estimadas mediante DCP, y regularización de Tikhonov lineal sobre $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y no-lineal sobre $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (NLRT).....	106
<b>3.6</b>	Estimación de la PSD del Látex $L_2$ por regularización de Tikhonov. a) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; b) Diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ experimentales (EXP.) obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadráticos, y calculados mediante la Ec. (3.9) para las estimaciones obtenidas; c) PSDs estimadas mediante TEM, CHDF y regularización de Tikhonov lineal sobre $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y no-lineal sobre $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (NLRT).....	107
<b>3.7</b>	Estimación de la PSD del Látex $L_2$ . Comparación de PSDs obtenidas por TEM, mediante el método de Vega y col. (2003b) basado en $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ a todos los	



	ángulos medidos (LRT) y a bajos ángulos (LRT <sub>20-60</sub> ), y mediante regularización de Tikhonov a partir de los $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (NLRT).....	111
<b>3.8</b>	Estimación de la PSD del ejemplo simulado $f_1$ mediante el método estadístico Bayesiano. a) PSD simulada; b) Funciones de autocorrelación normalizadas $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ simulados (SIM.) y calculados mediante la Ec. (3.9) para las PSDs estimadas; d-f) Comparación de la PSD simulada y de las estimaciones por regularización de Tikhonov basada en mediciones $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (NLRT), y el método Bayesiano basado en $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (BY).....	114
<b>3.9</b>	Estimación de la PSD del ejemplo simulado $f_2$ mediante el método estadístico Bayesiano. a) PSD simulada; b) Funciones de autocorrelación normalizadas $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ simulados (SIM.) y calculados mediante la Ec. (3.9) para las PSDs estimadas; d-f) Comparación de la PSD simulada y de las estimaciones por regularización de Tikhonov basada en mediciones $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ (LRT) y $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (NLRT), y el método Bayesiano basado en $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (BY).....	115
<b>3.10</b>	Estimación de la PSD del látex L <sub>1</sub> mediante el método Bayesiano. Estimaciones obtenidas por DCP, y sobre la base de $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ con resolución mediante: a) regularización de Tikhonov (NLRT), y b) el método Bayesiano (BY).....	121
<b>3.11</b>	Estimación de la PSD de los ejemplos simulados $f_1$ [a,b)] y $f_2$ [c,d)] mediante la GRNN. Comparación de las PSDs obtenidas a partir de regularización de Tikhonov basada en $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ (PSO), y de la GRNN (NN).....	124
<b>3.12</b>	Estimaciones de la PSD del látex L <sub>1</sub> obtenidas por DCP y sobre la base de $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ con resolución mediante: a) regularización de Tikhonov (NLRT), y b) la GRNN implementada (NN).....	126

<b>4.1</b>	Distribuciones de tamaños en látex con partículas núcleo-coraza. a) Distribución de tamaños de núcleo, $f_X(X_l)$ , b) distribución de espesores de coraza, $f_Z(Z_{l,n})$ , c) distribución bivariable, $F(X_l, Y_n)$ , y d) distribución de tamaños de partícula, $f_Y(Y_n)$ .....	135
<b>4.2</b>	Estimación de las distribuciones de tamaños, para el ejemplo simulado $F_1$ , mediante ELS. a) Distribución de tamaños de núcleos simulada, $f_{X,1}$ (—), y estimada, $\hat{f}_{X,1}$ (- -); b) distribución de espesores de coraza, $f_{Z,1}$ ; c) PSDs simulada, $f_{Y,1}$ (—), y estimada, $\hat{f}_{Y,1}$ (- -); y d) mediciones ELS simulada, $I_1$ (—), y estimada, $\hat{I}_1$ (- -).....	140
<b>4.3</b>	Estimación de las distribuciones de tamaños, para el ejemplo simulado $F_2$ , mediante ELS. a) Distribución de tamaños de núcleos simulada, $f_{X,2}$ (—), y estimada, $\hat{f}_{X,2}$ (- -); b) distribución de espesores de coraza, $f_{Z,2}$ ; c) PSDs simulada, $f_{Y,2}$ (—), y estimada, $\hat{f}_{Y,2}$ (- -); y d) mediciones ELS simulada, $I_2$ (—), y estimada, $\hat{I}_2$ (- -).....	141
<b>4.4</b>	Sensibilidad al ruido de medición en ELS en sistemas núcleo-coraza. a) Distribuciones de tamaños de núcleos simulada, $f_{X,2}$ , y estimadas con niveles de ruido de 0.25% ( $\hat{f}_{X,2}^{0.25\%}$ ) y 1% ( $\hat{f}_{X,2}^{1\%}$ ); b) PSDs simulada $f_{Y,2}$ , y estimadas con niveles de ruido de 0.25% ( $\hat{f}_{Y,2}^{0.25\%}$ ) y 1% ( $\hat{f}_{Y,2}^{1\%}$ ); d) Mediciones de ELS simulada, $I_2$ (—), y estimada, $\hat{I}_2$ (- -).....	144
<b>4.5</b>	Estimación de la CSD y de la PSD de la muestra B <sub>9</sub> por ELS. Comparación entre los resultados del método propuesto (TR) y los reportados por Quirantes y col. (1997). a) Intensidades medida, $I_{B9}$ , y recuperada, $\hat{I}_{B9}$ , a partir de la PSD estimada por TR y a partir de la estimación obtenida por Quirantes y col.; b) estimaciones de la CSD; c) estimaciones de la PSD. Se indican también los resultados obtenidos por TEM.....	147

<b>4.6</b>	Estimación de la PSD para el ejemplo $F_2$ . Comparación de la PSD simulada $f_{Y,2}$ con sus estimaciones, considerando partículas: a) no-homogéneas ( $\hat{f}_{Y,2}$ ) y b) homogéneas del material de la coraza ( $\hat{f}_{Y,2}^H$ ).....	150
<b>4.7</b>	Estimación de la PSD para la muestra B <sub>9</sub> . Comparación de la PSD obtenida por TEM con sus estimaciones, considerando partículas: a) no-homogéneas ( $\hat{f}_{Y,B9}$ ) y b) homogéneas del material de la coraza ( $\hat{f}_{Y,B9}^H$ ).....	150
<b>4.8</b>	Estimación de distribuciones de tamaños mediante MDLS (ejemplo simulado $F_1$ ). a) CSDs simulada, $f_{X,1}$ , y estimada, $\hat{f}_{X,1}$ ; b) PSDs simulada, $f_{Y,1}$ , y estimada, $\hat{f}_{Y,1}$ ; c) $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ simulados y obtenidos a partir de la estimación $\hat{F}_1 [\hat{D}_{DLS}(\theta_r)]$ .....	155
<b>4.9</b>	Estimación de distribuciones de tamaños mediante MDLS (ejemplo simulado $F_2$ ). a) CSDs simulada, $f_{X,2}$ , y estimada, $\hat{f}_{X,2}$ ; b) PSDs simulada, $f_{Y,2}$ , y estimada, $\hat{f}_{Y,2}$ ; c) $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ simulados y obtenidos a partir de la estimación $\hat{F}_2 [\hat{D}_{DLS}(\theta_r)]$ .....	156
<b>4.10</b>	Índices de refracción del medio ( $n_m$ ), del material del núcleo (PS, $n_{p,X}$ ), y del material de la coraza (PMMA, $n_{p,Y}$ ), utilizados para simular las mediciones de T en los ejemplos simulados $F_1$ y $F_2$ .....	160
<b>4.11</b>	Estimación de las distribuciones de tamaños del ejemplo $F_1$ mediante T. a) CSDs simulada, $f_{X,1}$ , y estimada, $\hat{f}_{X,1}$ ; b) PSDs simulada, $f_{Y,1}$ , y estimada, $\hat{f}_{Y,1}$ ; c) medición $\tau_1(\lambda_j)$ simulada y obtenida a partir de la estimación $\hat{F}_1 [\hat{\tau}_1(\lambda_j)]$ .....	162
<b>4.12</b>	Estimación de las distribuciones de tamaños del ejemplo $F_2$ mediante T. a) CSDs simulada, $f_{X,2}$ , y estimada, $\hat{f}_{X,2}$ ; b) PSDs simulada, $f_{Y,2}$ , y estimada,	

	$\hat{f}_{Y,2}$ ; c) Medición $\tau_2(\lambda_j)$ simulada y obtenida a partir de la estimación $\hat{F}_2$ [ $\hat{\tau}_2(\lambda_j)$ ].	163
<b>4.13</b>	Perturbación introducida en el índice de refracción. Índices de refracción del material del núcleo, correcto ( $n_{p,X}$ ) y erróneo ( $n_{p,X}^*$ ); y del material de la coraza correcto ( $n_{p,Y}$ ) y erróneo ( $n_{p,Y}^*$ ).	165
<b>4.14</b>	Sensibilidad de las estimaciones obtenidas por T a los errores en los índices de refracción en sistemas con partículas núcleo-coraza. Estimaciones obtenidas utilizando $n_{p,X}$ y $n_{p,Y}^*$ (a-c) y $n_{p,X}^*$ y $n_{p,Y}$ (d-f). a,d) CSDs simulada, $f_{X,2}$ , y estimada, $\hat{f}_{X,2}$ ; b,e) PSDs simulada, $f_{Y,2}$ , y estimada, $\hat{f}_{Y,2}$ ; c,f) Mediciones de T simulada, $\tau_2$ , y calculada para la estimación $\hat{F}_2$ , $\hat{\tau}_2$ .	166
<b>5.1</b>	Ejemplos simulados correspondientes a tres láser de PS. PSDs simuladas y mediciones ELS a $\lambda_0 = 632.8$ nm (láser He-Ne) y $\lambda_0 = 488.0$ nm (láser Ar), para las PSDs: $f_3$ (a,b), $f_4$ (c,d), y $f_5$ (e,f).	177
<b>5.2</b>	Estimación de las PSDs $f_3$ , $f_4$ y $f_5$ por ELS a $\lambda_0 = 632.8$ nm (con $n_{p0}$ conocido). a,c,e) PSDs simuladas y estimadas; y b,d,f) mediciones simuladas y calculadas a partir de las PSDs estimadas.	179
<b>5.3</b>	Estimación de las PSDs $f_3$ , $f_4$ y $f_5$ por ELS a $\lambda_0 = 488.0$ nm (con $n_{p0}$ conocido). a,c,e) PSDs simuladas y estimadas; y b,d,f) mediciones simuladas y calculadas a partir de las PSDs estimadas.	180
<b>5.4</b>	Estimación de las PSDs simuladas $f_3$ , $f_4$ y $f_5$ , con $n_{p0}$ desconocido, a partir de mediciones de ELS a $\lambda_0 = 632.8$ nm. a,c,e) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas cuando el $n_{p0}$ es conocido ( $\hat{f}$ ) y desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ); b,d,f) mediciones simuladas ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}^{np}$ ).	184
<b>5.5</b>	Estimación de las PSDs simuladas $f_3$ , $f_4$ y $f_5$ , con $n_{p0}$ desconocido, a partir de mediciones de ELS a $\lambda_0 = 488.0$ nm. a,c,e) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas	

	cuando el $n_{p0}$ es conocido ( $\hat{f}$ ) y desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ); b,d,f) mediciones simuladas ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}^{np}$ ).....	185
<b>5.6</b>	Esquema del equipo de ELS utilizado para los ejemplos experimentales $S_1$ , $S_2$ , y $S_3$ .....	186
<b>5.7</b>	Estimación de las PSDs de las muestras $S_1$ , $S_2$ y $S_3$ por ELS, con $n_{p0}$ conocido. a,c,e) PSDs estimadas ( $\hat{f}$ ) y diámetros nominales $D_S$ ; y b,d,f) mediciones experimentales ( $I$ ), estimadas ( $\hat{I}$ ), y calculadas a partir de los diámetros nominales ( $I^{\text{nom.}}$ ).....	189
<b>5.8</b>	Estimación de las PSDs de las muestras $S_1$ , $S_2$ y $S_3$ por ELS, con $n_{p0}$ desconocido. a,c,e) PSDs estimadas con $n_{p0}$ conocido ( $\hat{f}$ ), con $n_{p0}$ desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ), y diámetros nominales $D_S$ ; y b,d,f) mediciones experimentales ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}$ e $\hat{I}^{np}$ ).....	191
<b>5.9</b>	Curvas-L obtenidas para el problema de estimación de la PSD del látex $f_1$ mediante MDLS considerando $n_{p0,1}=1.5729$ (—) y $n_{p0,2}=1.5250$ (- -). Se indican los valores $\alpha = 0.05$ (●), 48 (■), 1638 (▲), y 105000 (+).....	194
<b>5.10</b>	Estimación de la PSD de los ejemplos simulados $f_1$ (a) y $f_2$ (b) mediante MDLS. PSDs simuladas, $f$ , y obtenidas a partir de los diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ mediante el método de regularización de Tikhonov no-lineal, $\hat{f}$ , y el método basado en la Ec. (5.6), $\hat{f}^{np}$ .....	195
<b>5.11</b>	Estimación de la PSD de la muestra $L_1$ mediante MDLS. PSD medida por DCP, $f_{L1}$ ; y PSDs estimadas a partir de: i) los diámetros $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ , mediante el método de la regularización de Tikhonov no-lineal (Capítulo 3), con $n_{p0}$ conocido, $\hat{f}_{L1}$ ; y ii) el método basado en la Ec. (5.6), con $n_{p0}$ desconocido, $\hat{f}_{L1}^{np}$ .....	197
<b>6.1</b>	Medición de estándares de calibración de PS por CHDF. a) Fractogramas obtenidos en función del tiempo de elución absoluto $t_{e,i}$ [ $\tau(t_{e,i})$ ]; b)	

	Fractogramas filtrados y corregidos por línea de base; y c) Fractogramas obtenidos en función del tiempo relativo $R_{e,i} [\tau(R_{e,i})]$ .....	208
<b>6.2</b>	Calibración de diámetros en CHDF. Curvas de calibración polinómicas de grado $P = 3$ (a), $P = 4$ (b), $P = 5$ (c) y $P = 6$ (d) obtenidas mediante inyección de 7 estándares. Se indican con cruces los pares $\{D_{st}, R_{st}\}$ correspondientes a cada estándar de calibración.....	209
<b>6.3</b>	Sensibilidad de las PSDs $f_6$ , $f_7$ y $f_8$ obtenidas por CHDF a la calibración de diámetros. a) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas ( $\hat{f}$ ) sobre la base de la Ec. 6.2b) utilizando la curva de calibración errónea de orden $P = 6$ ; b) Fractogramas $\tau$ calculados con la Ec. (6.2b) utilizando la curva de calibración verdadera de orden $P = 4$ [Fig. 6.2b)] a partir de las PSDs simuladas.....	212
<b>6.4</b>	Sensibilidad de las PSDs $f_9$ , $f_{10}$ y $f_{11}$ obtenidas por CHDF a la calibración de diámetros. a) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas ( $\hat{f}$ ) sobre la base de la Ec. 6.2b) utilizando la curva de calibración errónea de orden $P = 6$ ; b) Fractogramas $\tau$ calculados con la Ec. (6.2b) utilizando la curva de calibración verdadera de orden $P = 4$ [Fig. 6.2b)] a partir de las PSDs simuladas.....	214
<b>6.5</b>	Influencia del índice de refracción sobre los coeficientes $Q_{\text{ext}}$ para diferentes longitudes de onda $\lambda_0$ . a,c,e) Coeficientes de extinción $Q_{\text{ext}}$ calculados utilizando el índice de refracción del PS ( $Q_{\text{ext,PS}}$ ), y los índices de refracción $0.95 n_{p0,PS}$ ( $Q_{\text{ext,-5}}$ ) y $1.05 n_{p0,PS}$ ( $Q_{\text{ext,+5}}$ ); b,d,f) relación entre los coeficientes de extinción $Q_{\text{ext,+5}}$ y $Q_{\text{ext,-5}}$ con respecto a $Q_{\text{ext,PS}}$ .....	218
<b>6.6</b>	Influencia del índice de refracción sobre las PSDs estimadas por CHDF a $\lambda_0 = 220$ nm. a,c,e) PSDs simuladas, $f$ , y calculadas mediante la Ec. (6.7), $\hat{f}$ , a partir de los fractogramas $\tau(D_i)$ , considerando látex de índice de refracción igual al del PS; b,d,f) Fractogramas simulados sobre la base del índice de refracción $n_{p0,-5} = 0.95 n_{p0}$ ( $\tau_{-5}$ ) y $n_{p0,+5} = 1.05 n_{p0}$ ( $\tau_{+5}$ ).....	219

<b>6.7</b>	Menor influencia de los errores en el índice de refracción en CHDF por disminución de la longitud de onda de detección a $\lambda_0 = 200$ nm. a,c,e) PSDs simuladas, $f$ , y calculadas mediante la Ec. (6.7), $\hat{f}$ , a partir de los fractogramas $\tau(D_i)$ , considerando látex de índice de refracción igual al del PS; b,d,f) Fractogramas simulados sobre la base del índice de refracción $n_{p0,-5} = 0.95n_{p0}(\tau_{-5})$ y $n_{p0,+5} = 1.05n_{p0}(\tau_{+5})$ a $\lambda_0 = 200$ nm.....	222
<b>6.8</b>	Ensanchamiento instrumental evidenciado en los estándares de calibración. Fractogramas medidos, $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$ [-] y calculados a partir de las PSDs estimadas por DCP, $\tau(t_{e,i})$ [-], correspondientes a los 5 estándares de PS: 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm y 742 nm.....	227
<b>6.9</b>	Funciones de E.I. $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ en CHDF. a) Desvío estándar $\sigma_{i^*}$ obtenido mediante la Ec. (6.12) y los coeficientes $a$ , $b$ y $c$ , estimados a través de la Ec. (6.10); y b) Funciones de ensanchamiento, $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ , correspondientes a los tiempos de elución medios 8.5 min a 15.5 min, a incrementos de 1 min.....	229
<b>6.10</b>	Fractogramas ensanchados obtenidos experimentalmente, $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$ (—); y calculados a partir de los fractogramas teóricos $\tau(t_{e,j})$ (- -) y las funciones $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ estimadas.....	230
<b>6.11</b>	Comparación entre fractogramas teóricos $\tau$ (—) con: a) fractogramas obtenidos experimentalmente, $\tau_{E.I.}$ (- -), y b) corregidos por E.I. mediante el método propuesto, $\hat{\tau}$ (- -).....	231
<b>6.12</b>	Comparación entre las PSDs de los estándares de PS reportadas por el fabricante y obtenidas mediante DCP, $f$ (—), con: a) las obtenidas experimentalmente sin corrección del E.I., $f_{E.I.}$ (- -), b) obtenidas luego de la corrección del E.I. mediante el método propuesto, $\hat{f}$ (- -); y c) calculadas mediante el software incluido en el equipo CHDF 2000, $\hat{f}^*$ (- -).....	233

---

## PRÓLOGO

En esta tesis, se trata el problema de estimar las distribuciones de tamaños de partícula (PSD) en sistemas coloidales que incluyen partículas esféricas poliméricas (típicamente con diámetros en el rango de 10 nm hasta unos pocos micrones), a partir de mediciones de dispersión de luz. Este trabajo pretende también constituir una guía para abordar el problema de estimación de PSDs, presentándose tanto las principales definiciones y conceptos asociados a las PSDs, como así también una descripción y explicación resumida de las técnicas clásicas utilizadas para estimar tamaños de partículas basadas en mediciones de dispersión de luz, introduciendo asimismo nuevos métodos numéricos de estimación tendientes a mejorar la resolución de las PSDs obtenidas.

En el Capítulo 1 se definen diferentes tipos de PSDs utilizados en esta tesis y las alternativas para evaluar sus posibles diámetros medios; y se brinda una breve clasificación de las distintas técnicas analíticas utilizadas para estimar tamaños de partículas. Se presentan con mayor detalle las técnicas clásicas de estimación de tamaños por dispersión de luz: dispersión de luz elástica (ELS), dispersión de luz dinámica (DLS), y turbidez (T), así como también algunas estrategias de estimación basadas en combinar mediciones obtenidas por técnicas independientes: DLS a múltiples ángulos (MDLS) y ELS+T. Por último, se comentan aspectos vinculados a la técnica de fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF).

En el Capítulo 2 se presenta el concepto de problema inverso y de su mal-condicionamiento. Se describen también los métodos matemáticos utilizados durante esta tesis para resolver problemas inversos mal-condicionados (PIMC). Se describen los métodos de: i) regularización de Tikhonov implementados mediante descomposición en valores singulares, algoritmos genéticos, optimización por enjambres de partículas, y programación



---

cuadrática sucesiva; ii) redes neuronales de regresión generalizada; y iii) métodos estadísticos Bayesianos.

En el Capítulo 3 se presenta y evalúa un nuevo método de estimación de PSDs, basado en mediciones de MDLS, y que conduce a un problema de optimización no-lineal. Se efectúa el desarrollo matemático completo mediante el cual se justifica la utilización de este nuevo planteo y se describen tres alternativas para resolver el PIMC no lineal resultante, sobre la base de métodos de regularización de Tikhonov, redes neuronales, y métodos estadísticos Bayesianos.

El Capítulo 4 aborda el problema de estimar PSDs en látex con partículas de morfología no-homogénea de tipo núcleo-coraza. Se describe un nuevo planteo basado en una generalización del método de regularización de Tikhonov para la estimación de la distribución bivariable de tamaños de núcleo y de coraza, sobre la base de mediciones de ELS, MDLS, o T.

El Capítulo 5 trata el problema de estimar PSDs en látex de composición desconocida, y por lo tanto de propiedades ópticas inciertas; más específicamente, los casos donde se desconoce el índice de refracción de las partículas. Se presentan dos metodologías para estimar PSDs a partir de mediciones de ELS o MDLS.

En el Capítulo 6 se estudia la técnica de CHDF con detección de T, investigándose la influencia de diferentes fuentes de error (la calibración de tamaños, las propiedades ópticas de las partículas, y el ensanchamiento instrumental) sobre la calidad de las PSDs estimadas. Además, se presenta un método para estimar el ensanchamiento instrumental y se propone un procedimiento para su corrección.

Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las principales conclusiones de la tesis y se plantean algunas sugerencias para trabajos futuros.

# **CAPÍTULO 1**

**DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA.  
PRINCIPALES DEFINICIONES Y TÉCNICAS DE MEDICIÓN**

## 1. Introducción

La distribución de tamaños de partícula (PSD) es una característica física de gran importancia en sistemas coloidales particulados tales como aerosoles, emulsiones, suspensiones, dispersiones, polvos, etc. El comportamiento reológico y la estabilidad química de emulsiones y dispersiones, los procesos de coagulación, las velocidades de reacción y difusión, y ciertas propiedades magnéticas y ópticas son influenciadas por la PSD (Collins, 1997). Por ejemplo, la estabilidad de emulsiones, dispersiones y suspensiones, disminuye con el aumento del tamaño de las partículas y/o con el ancho de la PSD. En aplicaciones industriales, la PSD puede afectar el sabor y textura de ciertos alimentos, las propiedades de las pinturas, la calidad de tintas y toners, los procesos de fabricación de cerámicas, y la velocidad de consumo de combustibles y explosivos (Collins, 1997). En aplicaciones biológicas y farmacéuticas, la PSD tiene una influencia significativa en la manufactura de emulsiones parenterales y en la formulación de cosméticos, así como en su estabilidad (Bondoc y Fitzpatrick, 1998). Adicionalmente, las nanopartículas presentan propiedades que dependen directamente de sus tamaños. Por ejemplo, la temperatura de fusión y la velocidad de disolución de ciertos materiales son parcialmente gobernadas por el tamaño de las partículas (Hoo y col., 2008).

En los coloides poliméricos, la PSD es una de las propiedades de mayor importancia dado que afecta su formulación, su procesabilidad, y las propiedades de uso final del material (propiedades reológicas, mecánicas y físicas), cuando se lo utiliza en adhesivos, recubrimientos, pinturas o tintas. Por ejemplo, la PSD resulta clave para la producción de látex de alto contenido en sólidos; donde una PSD bimodal permite una reducción de la viscosidad del látex con respecto a una PSD unimodal de igual tamaño medio de partícula (Do Amaral y col., 2004). Para una dada concentración de sólidos, una PSD uniforme con

partículas de tamaño pequeño produce un látex de alta viscosidad y con comportamiento no newtoniano (Collins, 1997).

En procesos de polimerización en emulsión y en dispersión, la PSD también afecta la formación de partículas (etapa de nucleación), su crecimiento (influenciado por la absorción y desorción de radicales libres en las partículas de polímero, y la terminación de radicales), y la interacción entre partículas (Kourti, 1989; Gilbert, 1995; Barandiaran y col., 2007). Por estas razones, el conocimiento preciso de la PSD es necesario no sólo para caracterizar el producto final, sino también para entender e interpretar los mecanismos fisicoquímicos que tienen lugar en estos procesos heterogéneos, así como también para diseñar y desarrollar políticas de control en-línea en este tipo de polimerizaciones.

En el caso de los recubrimientos, la PSD de la fase dispersa es crítica, y si contiene partículas con diámetros cercanos al espesor del recubrimiento, pueden obtenerse films irregulares y no uniformes. También, el brillo del film resulta influenciado por la PSD, y en general se incrementa cuando las partículas son pequeñas y la PSD es angosta (Collins, 1997).

El presente trabajo de tesis se centra en el estudio de diversas técnicas de caracterización de tamaños de partícula, con aplicaciones principalmente a látex poliméricos. Sin embargo, en algunos casos experimentales puntuales, las técnicas propuestas también se aplican a otros sistemas coloidales no poliméricos, dado que su extensión para estos sistemas resulta inmediata.

En la primera parte de este Capítulo se presentarán algunos fundamentos sobre las PSDs, y sobre posibles formas de su representación y de cálculo de los diámetros medios. En la segunda parte, se comentarán los fundamentos de la dispersión de luz en sistemas particulados, y se discutirán luego las principales técnicas de caracterización de partículas a utilizar a lo largo de la tesis: la turbidimetría, la dispersión de luz estática, la dispersión de luz dinámica, y el fraccionamiento hidrodinámico capilar.

### **1.1. PSD diferencial y diámetros medios**

El tamaño de partícula y/o la morfología de las partículas pueden afectar las propiedades de los látex en muchas aplicaciones industriales. Para partículas de morfología irregular, es difícil hallar un conjunto finito de parámetros que pueda describir adecuadamente sus dimensiones físicas. Para caracterizar tamaños en este tipo de aplicaciones, puede utilizarse el diámetro de una esfera ficticia equivalente (Karlsson y Schade, 2005). En esta tesis sólo se abordarán aplicaciones que involucren partículas con morfología esférica.

Normalmente, un sistema disperso presenta partículas en un dado rango de diámetros, y la población puede ser descrita por una PSD. Volumen, área o diámetro (o radio) son posibles variables representativas del tamaño de las partículas. En el caso de partículas esféricas, esas variables están relacionadas entre sí en forma no-lineal, y por esta razón las correspondientes PSDs adoptan diferentes formas. En el modelado matemático de los procesos de polimerización suele utilizarse el volumen de partícula como variable representativa del tamaño (por ej., Gugliotta y col., 1995), aunque también podría utilizarse el diámetro (o el radio). Además, en los reactores de polimerización las partículas se encuentran “hinchadas” con distinta cantidad de monómero, por lo cual frecuentemente se definen también tamaños de partículas hinchadas. Sin embargo, las principales técnicas analíticas utilizadas para estimar tamaños medios y/o PSDs utilizan muestras de látex altamente diluidas en agua, por lo que en estos casos puede considerarse a las partículas como “no hinchadas” (o libres de monómero). Durante este trabajo de tesis, se adopta el diámetro de partícula “no hinchada” como variable de tamaño para definir la PSD de los látex.

La variable independiente de la PSD (diámetro) puede definirse en forma continua o discreta; y el eje de ordenadas de la distribución puede representar el número o la masa de partículas (como variable absoluta o por unidad de volumen del medio de dispersión).

Entonces, se definen las siguientes distribuciones: i)  $f(D)$  es la PSD diferencial continua en número y representa el número de partículas (o la fracción en número) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros en el intervalo  $[D, D+dD]$ ; ii)  $w(D)$  es la PSD diferencial continua en masa y representa la masa de partículas (o la fracción en masa) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros entre  $[D, D+dD]$ ; iii)  $f(D_i)$  es la PSD diferencial discreta en número, definida en el rango  $[D_{\min}, D_{\max}]$  a intervalos regulares  $\Delta D$ , y representa el número (o fracción en número) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el rango  $[D_i, D_i+\Delta D]$ , con  $i = 1, \dots, N$ ;  $D_i = D_{\min} + (i - 1) \Delta D$ ; y  $\Delta D = (D_{\max} - D_{\min})/(N - 1)$ ; y iv)  $w(D_i)$  es la PSD diferencial discreta en masa, y representa la masa (o fracción en masa) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el intervalo  $[D_i, D_i+\Delta D]$ . Dado que la mayoría de los métodos numéricos de estimación de PSD se basan en versiones discretas, se utilizarán de aquí en adelante expresiones discretas para representar a las PSDs. Debe notarse que, si  $f(D_i)$  [o  $w(D_i)$ ] representa fracción en número [o en masa] debe cumplirse que  $\sum_{i=1}^N f(D_i) = 1$  [o  $\sum_{i=1}^N w(D_i) = 1$ ]. Por simplicidad, a lo largo de esta tesis se utilizarán las representaciones de  $f(D_i)$  y  $w(D_i)$  como fracciones en número y en masa, respectivamente.

Para obtener  $w(D_i)$  a partir de  $f(D_i)$  se debe multiplicar esta última por la masa de las partículas de cada fracción. Para partículas esféricas de densidad homogénea, la relación entre  $w(D_i)$  y  $f(D_i)$  viene dada por:

$$w(D_i) = k \frac{1}{6} \pi D_i^3 \rho f(D_i) \propto D_i^3 f(D_i) \quad (1.1a)$$

donde  $\rho$  es la densidad de las partículas, y  $k$  es una constante tal que asegura  $\sum_{i=1}^N w(D_i) = 1$  y

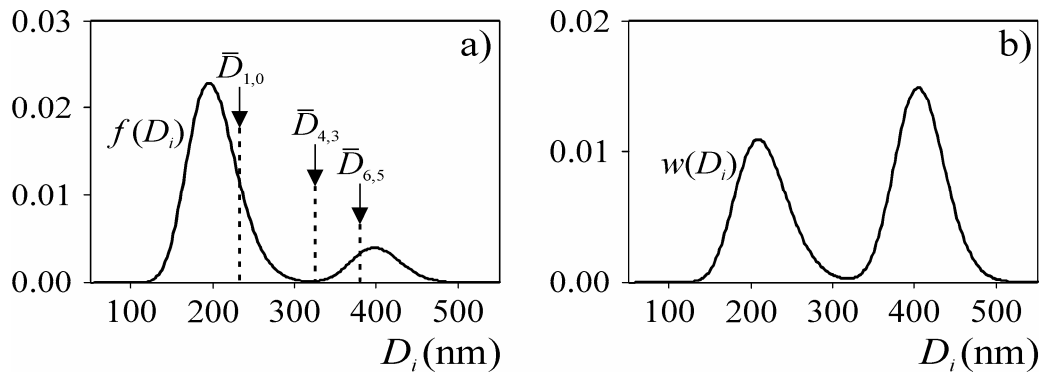
puede calcularse mediante:  $k = \left[ \frac{1}{6} \pi \rho \sum_{i=1}^N D_i^3 f(D_i) \right]^{-1}$ , resultando:

$$w(D_i) = \frac{D_i^3 f(D_i)}{\sum_{i=1}^N D_i^3 f(D_i)} \quad (1.1b)$$

Los sistemas dispersos son frecuentemente caracterizados mediante algún diámetro medio (en lugar de la PSD completa). Para una PSD, es posible definir infinitos diámetros medios,  $\bar{D}_{a,b}$ , mediante:

$$\bar{D}_{a,b} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^b} \right]^{\frac{1}{b-a}} ; a, b = 1, 2, 3, \dots ; a > b \quad (1.2)$$

Por ejemplo,  $\bar{D}_{1,0} = \bar{D}_n$  es el diámetro medio en número, y  $\bar{D}_{4,3} = \bar{D}_w$  es el diámetro medio en peso. En la Fig. 1.1) se muestra una distribución discreta en número,  $f(D_i)$ , y su correspondiente distribución en masa,  $w(D_i)$ , simuladas numéricamente utilizando  $D_{\min} = 50 \text{ nm}$ ,  $D_{\max} = 550 \text{ nm}$ , y  $\Delta D = 2 \text{ nm}$ . Los correspondientes diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$ ,  $\bar{D}_{4,3}$  y  $\bar{D}_{6,5}$ , se indican mediante flechas verticales.



**Figura 1.1:** Una PSD bimodal representada en base al número (a) y en base a la masa (b). En la PSD en número se indican tres diámetros medios diferentes.

Nótese que aunque las distribuciones  $f(D_i)$  y  $w(D_i)$  son estrictamente discretas, se ha escogido una representación en línea continua. Esta elección no debe producir confusión, recordando que durante el desarrollo de esta tesis sólo se trabajará con distribuciones discretas.

## 1.2. Clasificación de técnicas de estimación de PSDs

En la actualidad no existe un método directo para medir la PSD de un sistema coloidal. En su lugar, se utilizan técnicas de estimación que se basan en la observación directa de las partículas; o en la utilización de mediciones indirectas, las cuales se relacionan con la PSD a través de algún modelo determinado. En la literatura se han reportado alrededor de 400 técnicas diferentes para estimar PSDs (Scarlet, 1981; Karlson y Schade, 2005). Las técnicas más frecuentemente utilizadas en sistemas coloidales pueden clasificarse dentro de alguna de las siguientes categorías: i) técnicas de observación directa; ii) técnicas de dispersión de radiación; y iii) técnicas de fraccionamiento. A continuación, se comentan brevemente las principales técnicas utilizadas para la estimación de PSDs de látex.



### 1.2.1. Técnicas de observación directa

Básicamente abarcan a la microscopía óptica (OM), la microscopía electrónica (EM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM), y permiten la visualización directa de las partículas y su medición. En aplicaciones a látex poliméricos, la OM no resulta una alternativa viable debido a los pequeños tamaños de partícula involucrados ( $< 1000$  nm). Para este tipo de aplicaciones, las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y la de barrido (SEM) son quizás las técnicas más confiables para estimar PSDs; y se utilizan frecuentemente como método de referencia para evaluar otras técnicas de medición de tamaños de partícula.

La principal ventaja de TEM es la posibilidad de examinar (en escala nanométrica) no sólo el tamaño de partícula, sino también su forma y estructura interna. Esta aplicación resulta particularmente interesante para caracterizar látex con morfología no uniforme (por ejemplo, partículas de tipo núcleo-coraza). Por otro lado, SEM es capaz de capturar detalles de la estructura superficial de las partículas. Actualmente, el poder de magnificación de estas técnicas se encuentra cercano a 250.000 en TEM, y 60.000 en SEM.

Desafortunadamente las técnicas de EM poseen serias desventajas: i) son relativas y precisan calibración; ii) sólo permiten medir partículas rígidas; iii) para lograr una buena resolución de PSDs anchas deben contarse miles de partículas; iv) tienden a subestimar el ancho de la PSD; v) son experimentalmente costosas y consumen mucho tiempo; y vi) el haz de electrones puede producir daño a la muestra. Por dichos motivos, en gran cantidad de aplicaciones industriales, TEM y/o SEM no son una alternativa viable para estimar la PSD. Aspectos más detallados respecto de las técnicas de EM y su aplicación a la caracterización de tamaños de partículas pueden consultarse en la literatura (Hayat, 1988; Lyman y col., 1990; Karlsson y Schade, 2005; Li y col., 2006).

Por otro lado, AFM logra resolver algunas de las desventajas de la EM, dado que permite estudiar muestras en estado líquido o seco, a temperatura ambiente, sin necesidad de condiciones de vacío, y siendo la preparación de la muestra relativamente simple (Karlsson y Schade, 2005). También se han desarrollado otras técnicas para mejorar la caracterización de partículas por EM. La denominada SEM ambiental (ESEM) está diseñada para observar muestras en estado líquido, sin necesidad de recubrir las partículas ni de condiciones de vacío, permitiendo analizar fenómenos dinámicos sin preparación previa de la muestra (Karlsson y Schade, 2005). Sin embargo, al igual que SEM, ESEM sólo permite la observación superficial de las partículas. Por otro lado, la EM de transmisión y barrido (STEM) permite combinar las capacidades de TEM y SEM. La imagen se forma no sólo explorando la superficie de la muestra (como en el caso de SEM), sino colectando también los electrones transmitidos a través de ella (como en el caso de TEM), obteniéndose información de la estructura interna y superficial de las partículas (Bogner y col., 2005; Do Amaral y col., 2005; Bogner y col., 2007). Finalmente, la llamada wet-STEM permite analizar muestras en estado líquido (Bogner y col., 2005; Do Amaral y col., 2005; Bogner y col., 2007), obteniéndose información superficial e interna de las partículas inmersas en su propio medio de dispersión. Aunque, wet-STEM podría utilizarse en principio para la estimación de la PSD, hasta ahora no se han reportado resultados.

### *1.2.2. 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 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, las técnicas de dispersión de radiación no requieren de calibración previa. Las principales

técnicas de dispersión de radiación se basan en dispersión de luz. Las más utilizadas son: i) dispersión de Fraunhofer (FD); ii) dispersión de luz estática (ELS); 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 ( $D > 1.5$   $\mu$ m). En el rango de tamaños intermedio (normalmente encontrado en los látex), las técnicas de ELS, DLS y T resultan adecuadas, y se han utilizado ampliamente para determinar diámetros medios y/o PSDs de látex (Provencher, 1982; Glatter y col., 1985; Bott, 1988; Eliçabe y Garcia-Rubio, 1989; Brandolin y García-Rubio, 1991; Lloset y col., 1996; Hofer y col., 1992; Finsy y col., 1995; Bryant y Thomas, 1995; Eliçabe, y Frontini, 1996; Bryant y col., 1996; Gugliotta y col., 2000; Vega y col., 2003b; Vega y col., 2005). Las técnicas de ELS, DLS y T serán tratadas con más detalle en las secciones subsiguientes.

### 1.2.3. Técnicas de fraccionamiento

Las técnicas de fraccionamiento permiten la caracterización de partículas a partir de su fraccionamiento o separación por tamaños. Estos métodos utilizan sistemas de detección ópticos capaces de determinar la concentración en número (o masa) de las fracciones obtenidas. Entre las principales técnicas de fraccionamiento se encuentran: i) las técnicas de sedimentación (por ej., ultracentrifugación analítica: AU, y fotosedimentometría centrífuga de disco: DCP); ii) técnicas de cromatografía de columna rellena (por ej., cromatografía hidrodinámica: HDC, cromatografía de exclusión por tamaños: SEC); iii) separación en columna no rellena (por ej., fraccionamiento hidrodinámico capilar: CHDF); y iv) técnicas de fraccionamiento de campo y flujo (FFF), entre las que se destacan FFF en campo de sedimentación (SFFF), térmico (TFFF) y de flujo (FFFF).

En particular, CHDF es una técnica relativamente sencilla, rápida y económica (DosRamos y Silebi, 1989; 1990; Silebi y DosRamos, 1989a; 1989b). En CHDF las partículas se separan de acuerdo a su tamaño en un capilar; las partículas grandes eluyen más rápidamente que las pequeñas, debido al flujo parabólico que se produce en el capilar. Desafortunadamente, con esta técnica generalmente se obtienen PSDs de un ancho excesivo, debido a efectos de dispersión axial que ocurren dentro del capilar. La técnica de CHDF será tratada con más detalle al final de este Capítulo y en el Capítulo 6 de esta tesis.

## **2. Técnicas de Dispersión de Luz**

Las técnicas basadas en la dispersión de luz se utilizan ampliamente para estimar no sólo la PSD, sino también los diámetros medios en sistemas dispersos. 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 introducirá el marco teórico del fenómeno de dispersión de luz, y luego se presentarán las principales características, aplicaciones, ventajas y desventajas de las técnicas de ELS, DLS y T.

### **2.1. Teorías de Dispersión de Luz**

La existencia de una interfaz separando dos medios cuyas propiedades físicas sean diferentes, producirá la dispersión de un haz de luz incidente. La naturaleza de este fenómeno

está determinada totalmente por las características de la luz incidente, y por las propiedades ópticas (básicamente el índice de refracción) y la morfología de ambos medios.

Gustav Mie (1908) llevó a cabo un estudio riguroso del fenómeno de dispersión basado en las ecuaciones del electromagnetismo de Maxwell, obteniendo las expresiones de las eficiencias de extinción de la luz,  $Q_{\text{ext}}$ , y de los coeficientes de dispersión,  $C_T$ , para partículas homogéneas de morfología esférica, de cualquier composición y tamaño, rodeadas por algún medio homogéneo no absorbente (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983). A partir de la teoría de Mie, pueden modelarse en forma teórica los fenómenos de ELS, T (Kerker, 1969; Bohren y Huffman 1983), y DLS (Pecora, 1985), sobre la base de los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$  y  $C_T$ .

La teoría de Mie, es válida sólo bajo condiciones de dispersión simple (o ausencia de dispersión múltiple), es decir, bajo la hipótesis de que la luz dispersada por una partícula no interacciona con ninguna otra partícula del sistema. En un sistema coloidal, por ejemplo un látex, la hipótesis de dispersión simple es fácilmente alcanzable utilizando bajas concentraciones de la muestra a analizar. La condición de dispersión simple es verificable experimentalmente, dado que en tal situación tanto la intensidad de luz dispersada (medición de ELS) como el espectro de extinción de la luz (medición de T) resultan proporcionales a la concentración de la muestra. Por lo tanto, verificando tal proporcionalidad mediante diluciones sucesivas conocidas, puede determinarse la condición de dispersión simple, y la concentración límite para el comienzo de la dispersión múltiple en un dado sistema coloidal.

### 2.1.1. Eficiencia de extinción, $Q_{\text{ext}}$

De acuerdo a la teoría de Mie (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983), si se irradia con luz monocromática (de longitud de onda  $\lambda_j$  en el vacío) 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,  $Q_{\text{ext}}$ , está dada por (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983):

$$Q_{\text{ext}}(m_j, x_{i,j}) = \left( \frac{2}{x_{i,j}^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} \left\{ a_n(x_{i,j}, m_j) + b_n(x_{i,j}, m_j) \right\}; \quad (1.3a)$$

$$i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, S$$

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

$$a_n(m_j, x_{i,j}) = \frac{m_j \psi_n(m_j x_{i,j}) \psi'_n(x_{i,j}) - \psi_n(x_{i,j}) \psi'_n(m_j x_{i,j})}{m_j \psi_n(m_j x_{i,j}) \xi'_n(x_{i,j}) - \xi_n(x_{i,j}) \psi'_n(m_j x_{i,j})} \quad (1.3b)$$

$$b_n(m_j, x_{i,j}) = \frac{\psi_n(m_j, x_{i,j}) \psi'_n(x_{i,j}) - m_j \psi_n(x_{i,j}) \psi'_n(m_j, x_{i,j})}{\psi_n(m_j, x_{i,j}) \xi'_n(x_{i,j}) - m_j \xi_n(x_{i,j}) \psi'_n(m_j, x_{i,j})} \quad (1.3c)$$

donde  $\psi_n$  y  $\xi_n$  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  $x_{ij} \ll 1$  y  $|m_j x_{i,j}| \ll 1$ , entonces se dice que el sistema se encuentra en la región de Rayleigh. Nótese que la condición  $x_{ij} \ll 1$  se alcanza cuando  $D_i \ll \lambda_j / n_m(\lambda_j)$ , 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

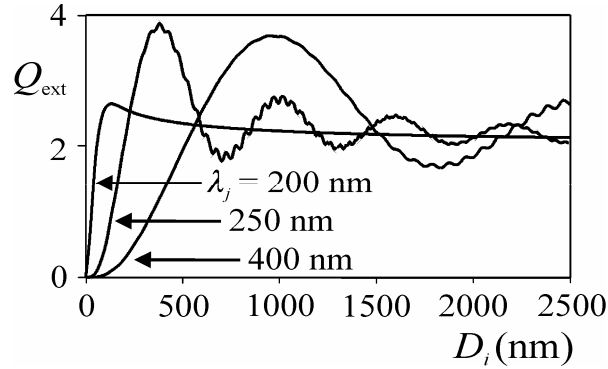
condición  $|m_j x_{i,j}| \ll 1$  se logra cuando  $D_i \ll \lambda_j / n_p(\lambda_j)$ , es decir, cuando el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda del láser dentro de la partícula. En tales condiciones, los términos de orden  $n > 4$  en la expansión en serie de la Ec. (1.3a) pueden despreciarse, obteniéndose la siguiente expresión simplificada (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983):

$$Q_{\text{ext}}(m_j, x_{i,j}) = \frac{8}{3} x_{i,j}^4 \left( \frac{m_j^2 - 1}{m_j^2 + 2} \right)^2 ; \quad i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, S \quad (1.4)$$

En lo que sigue, por simplicidad se utilizará la nomenclatura  $Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_i)$ , obviando la dependencia con los índices de refracción  $n_m(\lambda_j)$  y  $n_p(\lambda_j)$ , a través del índice de refracción relativo,  $m_j$ ; debiendo recordarse que  $Q_{\text{ext}}$  es fuertemente dependiente de  $m_j(\lambda_j) = n_p(\lambda_j) / n_m(\lambda_j)$ .

En la Fig. 1.2) se muestra el coeficiente  $Q_{\text{ext}}$  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  $Q_{\text{ext}}$  exhibe una serie de máximos y mínimos, donde el primer máximo ocurre a un  $D_i$  menor cuanto menor es  $\lambda_j$ . Además, a medida que  $\lambda_j$  aumenta, el  $Q_{\text{ext}}$  exhibe oscilaciones de mayor amplitud, observándose también fluctuaciones secundarias superpuestas a las oscilaciones principales. Independientemente del  $\lambda_j$  de la radiación incidente,  $Q_{\text{ext}}$  se aproxima al valor 2 para  $D_i$  grandes comparados con  $\lambda_j$  (es decir, para partículas tales que  $D_i \gg \lambda_j$ ). 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 ( $\lambda_j > 200$  nm).



**Figura 1.2:** Coeficientes de extinción de luz  $Q_{\text{ext}}$  para partículas de poliestireno en agua, a tres longitudes de onda diferentes.

### 2.1.2. Coeficientes de dispersión, $C_I$

De acuerdo a la teoría de Mie, y considerando luz de longitud de onda  $\lambda_0$  en el vacío, el coeficiente  $C_I$  representa la intensidad de luz dispersada a un ángulo  $\theta_r$  (por unidad de intensidad de luz incidente) por una partícula de diámetro  $D_i$  e índice de refracción  $n_{p0} = n_p(\lambda_0)$ , inmersa en un medio homogéneo de índice de refracción  $n_{m0} = n_m(\lambda_0)$ . Para luz polarizada perpendicularmente con respecto al plano de dispersión, el coeficiente  $C_I$  se calcula como (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983):

$$C_I(D_i, \theta_r) = \left( \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2} \right) \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\theta_r) + b_n \tau_n(\theta_r)] \right|^2 ; \quad (1.5a)$$

$i = 1 \dots, N; r = 1, \dots, R$

donde  $a_n$  y  $b_n$  están dadas por las Ecs. (1.3a) y (1.3b) respectivamente; y  $\pi_n(\theta_r)$  y  $\tau_n(\theta_r)$  están asociadas a las funciones de Legendre  $P_n^1(\theta_r)$ , mediante:



$$\pi_n(\theta_r) = \frac{P_n^1(\theta_r)}{\text{sen}(\theta_r)} \quad (1.5b)$$

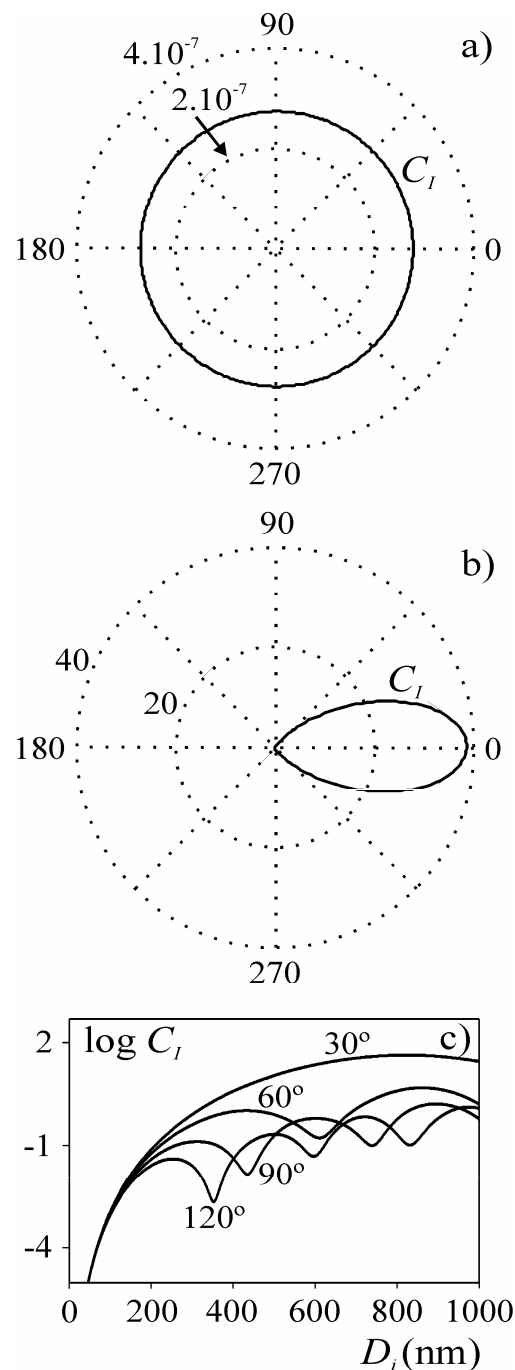
$$\tau_n(\theta_r) = \frac{dP_n^1(\theta_r)}{d\theta_r} \quad (1.5c)$$

Nótese que la nomenclatura  $C_I(D_i, \theta_r)$  [Ec. (1.5a)] obvia la dependencia de  $C_I$  con  $n_{m0}$  y  $n_{p0}$ , pero en realidad tal dependencia está incorporada a través de las funciones  $a_n$  y  $b_n$ . Por cuestiones de simplicidad, se utilizará esta nomenclatura durante todo el trabajo de tesis.

En la región de Rayleigh, la Ec. (1.5a) se reduce a (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983):

$$C_I(D_i, \theta_r) = \left( \frac{\pi n_{m0}}{\lambda_0} \right)^6 \left( \frac{m_0^2 - 1}{m_0^2 + 2} \right)^2 D_i^6 \quad (1.6)$$

donde  $m_0 = n_{p0} / n_{m0}$ . Según la Ec. (1.6), en el régimen de Rayleigh la intensidad de luz dispersada depende del tamaño de partícula, y de las propiedades ópticas de las partículas y del medio de dispersión, pero es independiente del ángulo  $\theta_r$ .



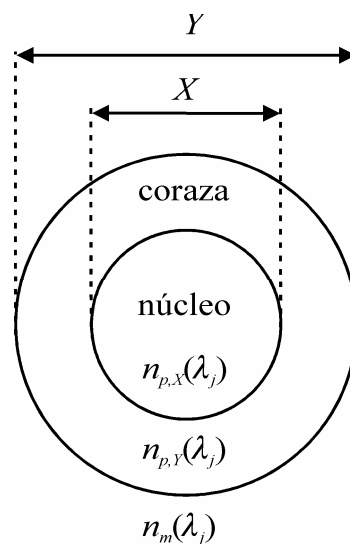
**Figura 1.3:** Diagrama polar del coeficiente de dispersión  $C_I$  en función de  $\theta_r$  para una partícula de poliestireno (en agua), de diámetro 25 nm (a) y 550 nm (b). c) Coeficientes  $C_I$  en función de  $D_i$  para  $\theta_r$  de 30°, 60°, 90°, y 120°.

En el diagrama polar de las Figs. 1.3a) y 1.3b) se muestra el coeficiente  $C_I$  en función del ángulo de dispersión  $\theta_r$ , para dos partículas de poliestireno (de diámetros 25 nm y 550 nm), en agua, a la longitud de onda  $\lambda_0 = 632.8$  nm, para la cual se tiene:  $n_{m0} = 1.3316$  y

$n_{p0} = 1.5729$  (Inagaki y col., 1977). Para  $D_i = 25$  nm [Fig. 1.3a)],  $C_I$  posee la misma amplitud a todo  $\theta_r$  (régimen de Rayleigh). Por el contrario, para  $D_i = 550$  nm [Fig. 1.3b)], existe una gran dependencia del  $C_I$  con  $\theta_r$ , con mayores amplitudes a los  $\theta_r$  comprendidos entre 0 y 45°. Nótese que existe una diferencia sustancial, que alcanza aproximadamente 8 órdenes de magnitud a ángulos comprendidos entre 0° y 30°, en la amplitud del  $C_I$  para las partículas de  $D_i = 25$  nm y 550 nm. Es decir, la intensidad de luz dispersada por una partícula de 550 nm resulta notablemente mayor a la de 25 nm. En la Fig. 1.3c) se muestra el coeficiente  $C_I$  (en escala logarítmica) en función de  $D_i$  para cuatro  $\theta_r$  diferentes. Para  $D_i$  pequeños (región de Rayleigh) todos los  $C_I$  correspondientes a los diferentes  $\theta_r$  se superponen.

### 2.1.3. $Q_{ext}$ y $C_I$ para partículas con morfología núcleo-coraza

Aden y Kerker (1951) extendieron los resultados de Mie al caso de partículas esféricas con morfología núcleo-coraza, como la esquematizada en la Fig. 1.4).



**Figura 1.4:** Esquema de una partícula esférica con morfología núcleo-coraza.

Para este tipo de partículas, las Ecs. (1.3a) y (1.5a) resultan todavía válidas, a excepción de los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  (Bohren y Huffman, 1983). En condiciones de dispersión simple, los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  son función del índice de refracción  $n_{p,X}(\lambda_j)$  y del diámetro  $X$  del núcleo, del índice de refracción  $n_{p,Y}(\lambda_j)$  y del diámetro  $Y$  de la coraza (o diámetro total de la partícula), y del índice de refracción  $n_m(\lambda_j)$  del medio, y están dados por (Bohren y Huffman, 1983):

$$a_n = \frac{\psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]} \quad (1.7a)$$

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]} \quad (1.7b)$$

con

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)} \quad (1.7c)$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)} \quad (1.7d)$$

donde  $m_1 = n_{p,X}(\lambda_j)/n_m(\lambda_j)$  y  $m_2 = n_{p,Y}(\lambda_j)/n_m(\lambda_j)$  son los índices de refracción relativos del núcleo y de la coraza, respectivamente;  $x = \pi X n_m(\lambda_j)/\lambda_j$  e  $y = \pi Y n_m(\lambda_j)/\lambda_j$  son los parámetros de tamaño; y  $\psi_n$ ,  $\chi_n$ , y  $\xi_n$  son funciones de Ricatti-Bessel. Nótese que si  $m_1 = m_2$  (es decir, el núcleo y la coraza poseen el mismo índice de refracción), se cumple que  $A_n = B_n = 0$ , y las Ecs. (1.7a) y (1.7b) se reducen a las Ecs. (1.3b) y (1.3c) para partículas homogéneas de diámetro  $D = Y$ . En forma similar puede demostrarse

también que para los casos límite donde  $X=0$  (no existe núcleo) o  $m_2=1$  (el índice de refracción de la coraza es igual al del medio), los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  se reducen al caso de partículas homogéneas de diámetro  $Y$  y  $X$ , respectivamente.

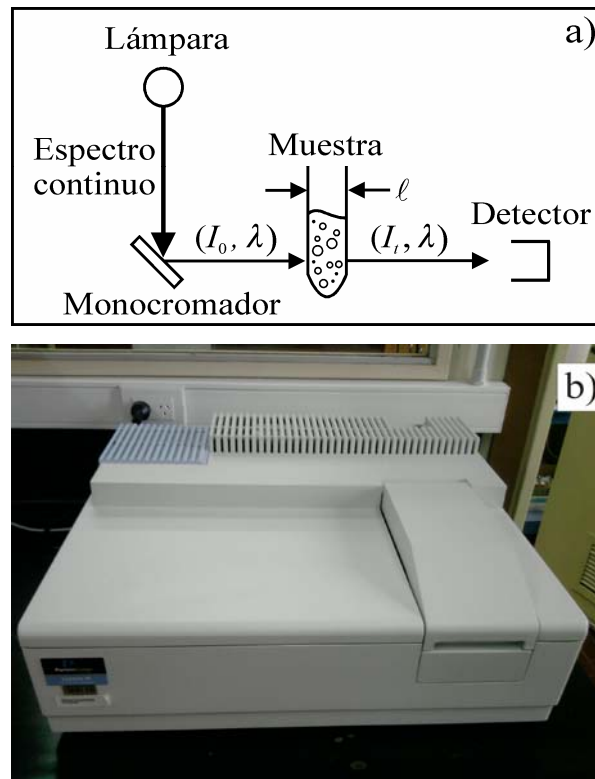
## 2.2. Turbidimetría

En un experimento de T, se mide a distintas  $\lambda_j$  ( $j = 1, \dots, S$ ) la atenuación de un haz de luz al atravesar la muestra a estudiar. La técnica es simple, rápida, repetitiva, económica, y puede ser aplicada a una gran variedad de tamaños de partícula. Un equipo para medición de turbidez es básicamente un espectrofotómetro como el esquematizado en la Fig. 1.5a). 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,  $I_t$ , y se calcula la turbidez mediante:  $\tau(\lambda_j) = (1/\ell) \ln[I_0(\lambda_j)/I_t(\lambda_j)]$ , donde  $\tau(\lambda_j)$  es el espectro de turbidez,  $\ell$  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. La fotografía de la Fig. 1.5b) muestra el espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 25) utilizado en esta tesis para realizar mediciones de T.

Para partículas esféricas y homogéneas, y en ausencia de dispersión múltiple, puede obtenerse una expresión para el espectro de turbidez  $\tau(\lambda_j)$  a partir de la teoría de Mie (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983), en función de la eficiencia de extinción  $Q_{ext}(\lambda_j, D_i)$ , del diámetro  $D_i$  de las partículas, y de su concentración (o número). Para partículas monodispersas de diámetro  $D_0$ ,  $\tau(\lambda_j)$  se relaciona con el número total de

partículas  $N_p$  (o la concentración en número) y con el diámetro de partícula, mediante (Kourti, 1989):

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_0) D_0^2 ; j = 1, \dots, S \quad (1.8)$$



**Figura 1.5:** a) Esquema de un espectrofotómetro para medición de T. b) Fotografía de un equipo UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 25.

Para partículas polidispersas, de distribución de tamaños  $f(D_i)$ , la Ec. (1.8) se generaliza mediante (Lloset y col., 1996):

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p \sum_{i=1}^N Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_i) D_i^2 f(D_i) ; j = 1, \dots, S \quad (1.9)$$

La Ec. (1.9) representa un sistema de  $S$  ecuaciones algebraicas lineales con  $N$  incógnitas [las ordenadas de la PSD,  $f(D_i)$ ] y por lo tanto admite una representación de tipo matricial.

Incluyendo un error aditivo, la Ec. (1.9) puede reescribirse mediante:

$$\boldsymbol{\tau} = k_{\tau} \mathbf{A}_{\tau} \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\tau} \quad (1.10)$$

donde  $k_{\tau}$  es una constante;  $\boldsymbol{\tau}$  ( $S \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son las mediciones  $\tau(\lambda_j)$ ;  $\mathbf{A}_{\tau}$  ( $S \times N$ ) es la matriz cuyas componentes están dadas por:  $A_{\tau}(j,i) = Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_i) D_i^2$ , y  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\tau}$  ( $S \times 1$ ) 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,  $\boldsymbol{\tau}$ , es posible estimar la PSD,  $\mathbf{f}$ , por inversión numérica de la Ec. (1.10). Desafortunadamente, se trata de un problema inverso mal condicionado (PIMC) (Eliçabe y Frontini, 1996), 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 Ec. (1.10), como por ejemplo mediante la pseudo-inversa:  $\left[ (\mathbf{A}_{\tau}^T \mathbf{A}_{\tau})^{-1} \mathbf{A}_{\tau}^T \right] \boldsymbol{\tau}$ .

Otro inconveniente de la técnica de T radica en que el índice de refracción de las partículas,  $n_p(\lambda_j)$ , debe ser conocido en todo el rango de longitudes de onda a las cuales se realiza la medición. Desafortunadamente,  $n_p(\lambda_j)$ , es una propiedad óptica desconocida para la gran mayoría de los látex de interés industrial. Cauchy, sin embargo, propuso una expresión empírica que permite aproximar  $n_p(\lambda_j)$  (Morgan, 1953). La ecuación de Cauchy es válida sólo en ausencia de absorción de luz por parte de las partículas, y viene dada por:

$$n_p(\lambda_j) = K_1 + K_2 / \lambda_j^2 + K_3 / \lambda_j^4 \quad (1.11)$$

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

Se han propuesto numerosos métodos para estimar  $f(D_i)$  (o  $\mathbf{f}$ ) a partir de la Ec. (1.10), sobre la base del conocimiento de  $\boldsymbol{\tau}$ , los cuales se basan normalmente en técnicas de regularización (RT) (Tikhonov y Arsenin, 1977; Kirsch, 1996). Los métodos de regularización se tratarán con mayor detalle en el Capítulo 2. Alternativamente, la estimación puede llevarse a cabo aproximando la PSD mediante alguna distribución conocida, como por ejemplo del tipo Gaussiana, normal-logarítmica, e inclusive asumiendo monodispersidad. La estimación se obtiene luego ajustando los parámetros de la función escogida de modo de cumplir con la siguiente condición:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \|k_{\tau} \mathbf{A}_{\tau} \hat{\mathbf{f}} - \boldsymbol{\tau}\| \quad (1.12)$$

donde  $\hat{\mathbf{f}}$  representa la PSD estimada, y el símbolo  $\| \cdot \|$  indica la norma-2. Es decir, se escogen los parámetros de la función elegida de modo de ajustar de la mejor forma posible la medición  $\boldsymbol{\tau}$ . Sin embargo, 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 PSD puede no ser suficiente para obtener estimaciones aceptables y por lo tanto la utilización de una RT resulta más adecuada.

En general, independientemente de la técnica de estimación utilizada, la PSD estimada,  $\hat{f}(D_i)$ , puede no verificar la condición de normalización:  $\sum_{i=1}^N \hat{f}(D_i) \neq 1$ . Debido a que la PSD  $f(D_i)$  representa la fracción en número de partículas, debe considerarse la PSD estimada como la obtenida luego de su normalización según  $\hat{f}(D_i) / \sum_{i=1}^N \hat{f}(D_i)$ .

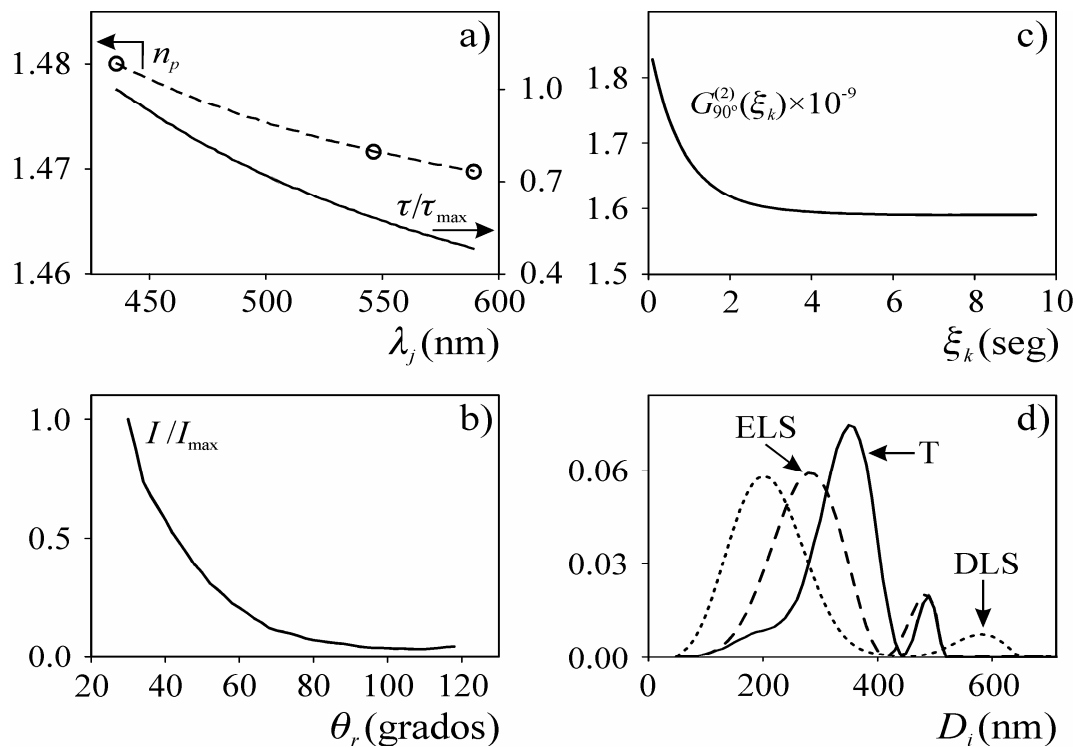


Numerosos autores estimaron la PSD de diferentes sistemas particulados sobre la base de mediciones de T. Por ejemplo, Yamamoto y Tanaka (1969), y Walters (1980) estimaron la PSD de aerosoles para diferentes valores del índice de refracción de las partículas. Eliçabe y García-Rubio (1989, 1990) utilizaron mediciones de T simuladas a las longitudes de onda comprendidas en [200 - 900] nm para estimar la PSD de látex de poliestireno (PS). También, Brandolin y García-Rubio (1991) investigaron la estimación en-línea de la PSD durante la polimerización de estireno en un reactor tanque agitado a partir de mediciones de T simuladas y analizadas mediante RT. Lloset 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).

A manera de ejemplo, se presenta el análisis de un látex industrial, de composición desconocida, utilizado como adhesivo sensible a la presión, el cual fue estudiado en detalle por Gugliotta y col. (2010). La medición de T [ $\tau(\lambda_j)$ ] incluyó 78 puntos obtenidos a longitudes de onda comprendidas en el rango [436 - 590] nm a intervalos de 2 nm. El látex fue adecuadamente diluido en agua destilada y deionizada para evitar dispersión múltiple durante el proceso de medición. Dado que la composición del látex es desconocida, el espectro de índices de refracción,  $n_p(\lambda_j)$ , debió estimarse previamente. Para tal fin, se realizaron mediciones del índice de refracción en un refractómetro Bellingham Abbe 60, a tres longitudes de onda: 435.8 nm, 546.1 nm (lámparas de mercurio), y 589.3 nm (lámpara de sodio); y se utilizó la expresión de Cauchy [Ec. (1.11)] para aproximar  $n_p(\lambda_j)$  en el rango completo [436 - 590] nm. En la Fig. 1.6a) se muestra el espectro  $\tau(\lambda_j)$ , los valores experimentales de  $n_p(\lambda_j)$ , y su aproximación con la expresión de Cauchy [Ec. (1.11)].

En la Fig. 1.6d) se muestran las estimaciones obtenidas a partir de las técnicas de ELS, DLS y T. La diversidad de soluciones obtenidas por las diferentes técnicas es consecuencia

del diferente contenido de información sobre la PSD en las mediciones de ELS, DLS y T. Estos aspectos se discutirán con mayor profundidad más adelante.



**Figura 1.6:** Estimación de la PSD de un látex industrial mediante T, ELS y DLS. a) Índices de refracción obtenidos experimentalmente ( $\circ$ ), aproximación de Cauchy (- -) y espectro de turbidez (—); b) Medición obtenida por ELS; c) Función de autocorrelación de segundo orden obtenida mediante DLS a  $90^\circ$ ; d) PSDs estimadas mediante T (—), ELS (- -) y DLS (...) calculadas mediante regularización de Tikhonov de orden cero (Tikhonov, 1977).

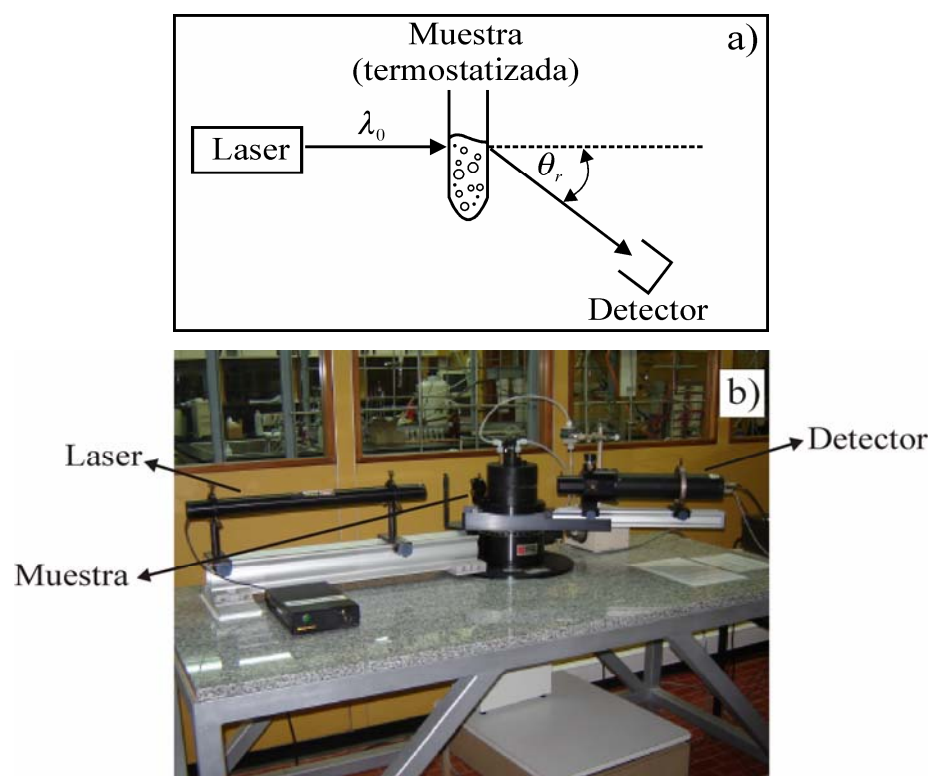
**Tabla 1.1:** Estimación de la PSD de un látex industrial mediante T, ELS y DLS. Diámetros medios [en nm] calculados a partir de las PSDs estimadas.

Técnica de Medición	$\bar{D}_{1,0}$	$\bar{D}_{4,3}$	$\bar{D}_{6,3}$	$\bar{D}_{6,5}$
T	339	379	391	402
ELS	295	368	390	413
DLS	241	431	482	530

La PSD estimada por T [Fig. 1.6d)], se obtuvo por inversión de la Ec. (1.10) utilizando RT de Tikhonov de orden cero (Tikhonov y Arsenin, 1977) con restricción de no-negatividad (lo cual se detalla en el Capítulo 2). Puede verse que la PSD obtenida resulta bimodal. En la Tabla 1.1, se muestran algunos de los diámetros medios de la PSD estimada, calculados a partir de la Ec. (1.2). Se observa una gran diferencia entre los distintos diámetros medios, lo cual resulta una consecuencia de la bimodalidad de la PSD estimada.

### 2.3. Dispersión de luz estática

La medición de ELS provee información acerca de la intensidad de luz,  $I(\theta_r)$ , dispersada por la muestra a un dado ángulo de medición  $\theta_r$  ( $r = 1, \dots, R$ ), al ser irradiada por un haz de luz monocromática (láser) de longitud de onda  $\lambda_0$ .



**Figura 1.7:** a) Esquema de un equipo para medición de ELS y DLS.  
b) Fotografía del equipo Brookhaven Instruments Inc.

En la Fig. 1.7) se presentan un esquema y una fotografía del equipo Brookhaven Instrument Inc., utilizado en esta tesis para realizar mediciones de ELS. Básicamente, el equipo consta de una fuente de luz láser de *He-Ne* ( $\lambda_0 = 632.8$  nm), el cual incide sobre la muestra a analizar, convenientemente termostatzada mediante un baño a temperatura controlada. Un detector constituido por un tubo fotomultiplicador montado sobre un brazo móvil permite obtener mediciones de la intensidad de luz dispersada a los  $\theta_r$  comprendidos entre  $20^\circ$  y  $160^\circ$ .

Para partículas esféricas e isotrópicas, y en ausencia de dispersión múltiple, puede obtenerse una expresión para  $I(\theta_r)$  a partir de la teoría de Mie (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983), en función de los coeficientes  $C_I(\theta_r, D_i)$ , el diámetro  $D_i$  de las partículas, y su concentración (o número). Por ejemplo, para partículas monodispersas de diámetro  $D_0$ ,  $I(\theta_r)$  se relaciona con el número total de partículas  $N_p$  (o su concentración en número) y con el tamaño de partícula mediante (Frontini, 2008):

$$I(\theta_r) = k'_I N_p C_I(\theta_r, D_0) ; \quad r = 1, \dots, R \quad (1.13)$$

donde  $k'_I$  es una constante. Una ventaja de ELS respecto de T, es que sólo se mide a una longitud de onda ( $\lambda_0$ ) simple y por lo tanto los índices de refracción del medio ( $n_{m0}$ ) y de las partículas ( $n_{p0}$ ) sólo deben conocerse a  $\lambda_0$ .

Para el caso de látex polidispersos, de distribución de tamaños dada por  $f(D_i)$ , la Ec. (1.13) puede generalizarse mediante:

$$I(\theta_r) = k'_I N_p \sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) ; \quad r = 1, \dots, R \quad (1.14a)$$

Para partículas que dispersan luz según el régimen de Rayleigh, la Ec. (1.14a) se puede reescribir según [ver Ec. (1.6)]:

$$I(\theta_r) = k'_I N_p \left( \frac{\pi n_{m0}}{\lambda_0} \right)^6 \left( \frac{m_0^2 - 1}{m_0^2 + 2} \right)^2 \sum_{i=1}^N D_i^6 f(D_i) ; r = 1, \dots, R \quad (1.14b)$$

La Ec. (1.14b) indica que si la PSD involucra partículas que dispersan en el régimen de Rayleigh, entonces la medición de ELS resulta independiente de  $\theta_r$ . Más aun, la medición  $I(\theta_r)$  que se obtendría con látex de diferentes índices de refracción o que involucren PSDs de diferente forma sólo exhibirán diferencias de magnitud, pero tendrán la misma forma:  $I(\theta_r) = \text{constante}$ . En conclusión, en la región de Rayleigh la medición de ELS no brinda información de la PSD ni tampoco del índice de refracción de las partículas.

La Ec. (1.14a) puede reescribirse en forma matricial mediante:

$$\mathbf{I} = k_I \mathbf{A}_I \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_I \quad (1.15)$$

donde  $k_I = k'_I N_p$ ,  $\mathbf{I}$  ( $R \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son las mediciones  $I(\theta_r)$ ,  $\mathbf{A}_I$  ( $R \times N$ ) es la matriz cuyas componentes están dadas por:  $A_I(r,i) = C_I(\theta_r, D_i)$ , y  $\boldsymbol{\varepsilon}_I$  ( $R \times 1$ ) representa el ruido experimental y la incertidumbre introducida en el modelado del proceso real de medición.

Las ordenadas de la PSD,  $\mathbf{f}$ , pueden estimarse invirtiendo la Ec. (1.15), pero al igual que en T, este problema de estimación representa un PIMC (Eliçabe y Frontini, 1996), debido a que la matriz  $\mathbf{A}_I$  es cuasi-singular, por lo que la utilización de una RT resulta imprescindible. La estimación de PSDs mediante la inversión de las mediciones de ELS ha sido ampliamente

reportada en la literatura (Glatter y col., 1985; Hofer y col., 1992; Finsy y col., 1995; Eliçabe, y Frontini, 1996; Frontini, 2008).

A continuación, se considera el caso del látex industrial analizado previamente. Las mediciones de ELS se obtuvieron en el equipo mostrado en la Fig. 1.7). Se barrió el ángulo de medición en el rango  $[30^\circ-118^\circ]$  a intervalos de  $2^\circ$ . La medición resultante,  $I(\theta_r)$ , se muestra en la Fig. 1.6b). La estimación de la PSD se obtuvo mediante inversión de la Ec. (1.15) utilizando RT de Tikhonov de orden cero (Tikhonov y Arsenin, 1977) con restricción de no-negatividad. El índice de refracción  $n_{p0}$  a la longitud de onda del láser ( $\lambda_0 = 632.8$  nm), se obtuvo mediante la expresión de Cauchy [Ec. (1.11)]. En la Fig. 1.6d) se representa la estimación obtenida, la cual resulta bimodal, y en la Tabla 1.1 se muestran algunos de los diámetros medios correspondientes. Nuevamente, debido a la bimodalidad de la estimación, se observa una gran diferencia entre los diferentes diámetros medios.

## 2.4. Dispersión de luz dinámica

DLS es quizás la técnica más utilizada para estimar PSDs y diámetros medios de coloides. En un experimento de DLS, una muestra diluida del látex es irradiada con un haz láser de longitud de onda  $\lambda_0$ . El movimiento Browniano de las partículas en suspensión origina fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada,  $I_{\theta_r}(t)$ , a un ángulo de medición,  $\theta_r$  (Pecora, 1985). A cada  $\theta_r$ , la medición de DLS es la función de autocorrelación de  $I_{\theta_r}(t)$ . En esta tesis, las mediciones de DLS se obtuvieron con el mismo equipo descrito en la sección anterior para las mediciones de ELS [Fig. 1.7)], utilizando un autocorrelador digital (modelo BI-2000 AT).

La función de autocorrelación de segundo orden de la intensidad de luz dispersada,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , se relaciona con la función de autocorrelación normalizada del campo eléctrico,  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , mediante la ecuación de Siegert (Pecora, 1985):

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k) = G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \left\{ 1 + \beta \left[ g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) \right]^2 \right\}; \quad k = 1, \dots, M \quad (1.16)$$

donde  $\xi_k$  es el tiempo de retardo discreto;  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$  es la línea de base de  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , la cual se obtiene directamente de la medición y se relaciona con la intensidad promedio de luz dispersada mediante:  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \propto \langle I_{\theta_r}(t) \rangle^2 = I(\theta_r)^2$ ;  $\beta (< 1)$  es una constante experimental que depende básicamente del detector óptico; y  $M$  es la cantidad de canales del autocorrelador (o número de puntos de la medición).

Para un látex monodisperso de tamaño  $D_0$  y asumiendo que no existe interacción entre las partículas,  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  decae exponencialmente de acuerdo a (Pecora, 1985):

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = e^{-\Gamma(\theta_r) \xi_k} = e^{-\frac{\gamma(\theta_r) \xi_k}{D_0}}; \quad k = 1, \dots, M \quad (1.17a)$$

con:

$$\Gamma(\theta_r) = d_t q(\theta_r)^2 \quad (1.17b)$$

$$d_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_0} \quad (1.17c)$$

$$q(\theta_r) = \frac{4\pi n_{m,0}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta_r}{2}\right) \quad (1.17d)$$

$$\gamma(\theta_r) = \frac{k_B T q(\theta_r)^2}{3\pi\eta} = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{n_{m,0}}{\lambda} \right)^2 \frac{kT}{\eta} \sin^2(\theta_r/2) \quad (1.17e)$$

donde  $\Gamma$  es la frecuencia de decaimiento (o ancho de banda);  $d_t$  es el coeficiente de difusión traslacional de una partícula de diámetro  $D_0$ ;  $k_B$  ( $= 0.0138 \text{ g nm}^2/\text{s}^2 \text{ K}$ ) es la constante de Boltzmann;  $T$  (K) es la temperatura absoluta; y  $\eta$  (g/nm s) es la viscosidad del medio. Nótese que para valores fijos de  $\lambda_0$ ,  $\theta_r$ ,  $T$ , y  $n_{m,0}$ , el valor de  $\gamma$  resulta constante. La Ec. (1.17c) se conoce como la ecuación de Stokes-Einstein, y establece que el coeficiente de difusión traslacional de una partícula esférica depende de su tamaño y de la temperatura y viscosidad del medio, pero resulta independiente de la densidad y composición de la partícula.

Para un látex polidisperso, la Ec. (1.17a) se generaliza mediante la suma ponderada de las exponenciales de decaimiento correspondientes a cada diámetro, es decir (Pecora, 1985):

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma(\theta_r)\xi_k}{D_i}} h_{\theta_r}(D_i) ; k = 1, \dots, M \quad (1.18)$$

donde  $k_{\theta_r}$  es una constante que asegura la condición de normalización  $g_{\theta_r}^{(1)}(0)=1$ ; y  $h_{\theta_r}(D_i)$  es la distribución de tamaños basada en la intensidad de la luz dispersada (PLID), la cual se relaciona con la PSD,  $f(D_i)$ , mediante:

$$h_{\theta_r}(D_i) = C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \quad (1.19)$$

Utilizando la Ec. (1.19) se puede reescribir la Ec. (1.18) mediante:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma(\theta_r)\xi_k}{D_i}} C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) ; k = 1, \dots, M \quad (1.20)$$



La Ec. (1.20) representa un sistema de M ecuaciones algebraicas con N incógnitas, las cuales pueden expresarse en formato matricial mediante:

$$\mathbf{g}_{\theta_r} = k_{\theta_r} \mathbf{A}_{\theta_r} \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon}_g \quad (1.21)$$

donde  $\mathbf{g}_{\theta_r}$  (M×1) es el vector cuyas componentes son las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  obtenidas a partir de la Ec. (1.16),  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  (M×N) es la matriz cuyas componentes están dadas por:  $A_{\theta_r}(k,i) = e^{-\gamma(\theta_r)\xi_k/D_i} C_I(\theta_r, D_i)$ , y  $\boldsymbol{\varepsilon}_g$  (M×1) representa el ruido experimental y la incertidumbre en el modelado del proceso real de medición.

Tal como en el caso de ELS y T, la PSD puede ser estimada invirtiendo la Ec. (1.21), pero desafortunadamente, debido a la cuasi-singularidad de la matriz  $\mathbf{A}_{\theta_r}$ , resulta un PIMC y por lo tanto no es posible realizar la inversión directa a través de:  $\left[ \left( \mathbf{A}_{\theta_r}^T \mathbf{A}_{\theta_r} \right)^{-1} \mathbf{A}_{\theta_r}^T \right] \mathbf{g}_{\theta_r}$ . Nuevamente se hace necesaria la utilización de una RT (Tikhonov y Arsenin, 1977; Kirsch, 1996).

Frecuentemente, las mediciones de DLS se utilizan sólo para determinar un diámetro promedio a cada ángulo  $\theta_r$ , al cual se lo denomina frecuentemente diámetro medio de DLS o  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ . Estos diámetros pueden calcularse a través del método de los cumulantes (Koppel, 1972), el cual consiste básicamente en aproximar el logaritmo de  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , con un polinomio en  $\xi_k$ . Partiendo de la función de autocorrelación de la luz dispersada,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , y utilizando la Ec. (1.16), es posible escribir la siguiente expresión:

$$\ln \left[ \frac{G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)}{G_{\infty, \theta_r}^{(2)}} - 1 \right] = \ln \left[ \beta^{0.5} g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) \right] = \ln[\beta^{0.5}] - \kappa_1(\theta_r) \xi_k + \frac{\kappa_2(\theta_r)}{2} \xi_k^2 - \frac{\kappa_3(\theta_r)}{6} \xi_k^3 + \dots \quad (1.22a)$$

y por lo tanto:

$$\ln \left[ g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) \right] = -\kappa_1(\theta_r) \xi_k + \frac{\kappa_2(\theta_r)}{2} \xi_k^2 - \frac{\kappa_3(\theta_r)}{6} \xi_k^3 + \dots \quad (1.22b)$$

donde los  $\kappa_n(\theta_r)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) son los cumulantes de n-ésimo orden. El cumulante de primer orden,  $\kappa_1(\theta_r)$ , es igual a la frecuencia de decaimiento promedio,  $\bar{\Gamma}(\theta_r)$ , y se relaciona con el  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  mediante (Koppel, 1972):

$$\kappa_1(\theta_r) = \bar{\Gamma}(\theta_r) = \frac{\gamma(\theta_r)}{\bar{D}_{DLS}(\theta_r)} \quad (1.23)$$

Por otro lado, el cumulante de segundo orden,  $\kappa_2(\theta_r)$ , puede utilizarse para obtener una medida de la polidispersidad de la PSD, y viene dado por:

$$\kappa_2(\theta_r) = Q(\theta_r) [\bar{\Gamma}(\theta_r)]^2 \quad (1.24)$$

donde  $Q(\theta_r)$  es el índice de dispersión de la PSD.

El método de los cumulantes cuadrático (donde se asume:  $\kappa_3, \kappa_4, \dots = 0$ ) se utiliza normalmente para distribuciones unimodales angostas y es el recomendado por la *Particle Characterization International Standard Organization* (PCISO) para determinar tamaños

medios de partícula por DLS (PCISO, 1996). La ventaja de este método radica en que permite calcular los cumulantes  $\kappa_n(\theta_r)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) sin requerir estimaciones de la PSD.

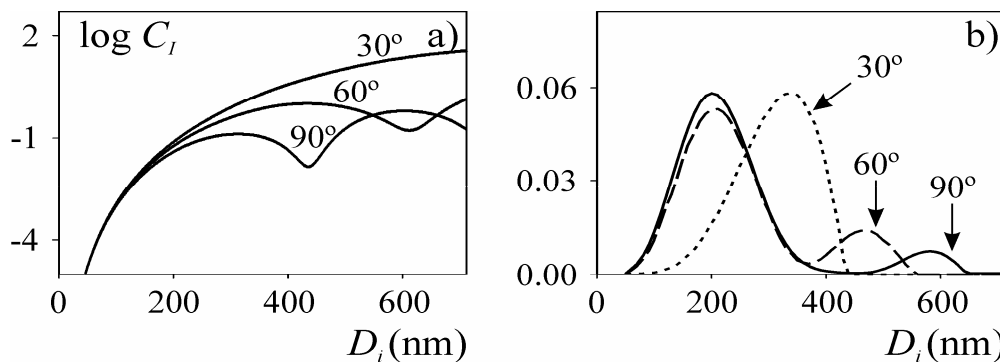
Se han reportado numerosos trabajos de estimación de PSDs a partir de mediciones de DLS (Provencher, 1982b; Bott, 1988; Bryant y Thomas, 1995; Bryant y col., 1996; Gugliotta y col., 2000). Por ejemplo, Gugliotta y col. (2000) estimaron la PSD de látex poliméricos mediante dos alternativas diferentes. En el denominado *método indirecto* se estima la PLID  $h_{\theta_r}(D_i)$  a partir de la Ec. (1.18) y luego se estima la PSD  $f(D_i)$  a partir de  $h_{\theta_r}(D_i)$ , según la Ec. (1.19). En cambio, en el *método directo*, se estima  $f(D_i)$  mediante inversión de la Ec. (1.20). El método directo permite obtener estimaciones más exactas de la PSD.

El método propuesto por Provencher (1982a) utiliza técnicas de regularización para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas lineales, y permite resolver el PIMC de la Ec. (1.20). El programa CONTIN desarrollado por Provencher (1982b) es el método normalmente implementado en los equipos comerciales de DLS para estimar las PSDs. Desafortunadamente, CONTIN no puede utilizarse para resolver problemas inversos no-lineales, lo cual limita en gran medida su aplicación (como se verá en secciones subsiguientes, existen métodos de estimación de PSDs que requieren resolver PIMC no-lineales).

A continuación, se considera la caracterización por DLS del látex industrial analizado en las secciones 2.2 y 2.3. La medición de DLS se llevó a cabo a una temperatura de 30 °C (303.15 K), a un ángulo de detección de 90°, y durante un tiempo de medición de 200 s, en el equipo mostrado en la Fig. 1.7). La función de autocorrelación de la luz dispersada obtenida,  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$ , puede observarse en la Fig. 1.6c). A partir de  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$ , se calculó  $g_{90^\circ}^{(1)}(\xi_k)$  mediante la Ec. (1.16). La PSD estimada se obtuvo mediante inversión de la Ec. (1.21) utilizando RT de Tikhonov de orden cero (Tikhonov y Arsenin, 1977) con restricción de no-negatividad y puede observarse en la Fig. 1.6d). La Tabla 1.1 presenta algunos diámetros

medios calculados mediante la Ec. (1.2) aplicada sobre la PSD estimada. Nuevamente, debido a la bimodalidad de la PSD estimada, se observa una gran diferencia en los diámetros medios.

Una desventaja de la técnica DLS para su aplicación a la estimación de PSDs radica en que las estimaciones obtenidas dependen fuertemente del ángulo de medición  $\theta_r$  utilizado. Este hecho puede interpretarse a partir del carácter oscilatorio de los coeficientes de Mie,  $C_l$ , en la Ec. (1.20). La Fig. 1.8a) muestra los coeficientes  $C_l$  en función del diámetro  $D_i$  para tres ángulos  $\theta_r$ , observándose que los máximos y mínimos de  $C_l$  ocurren a valores de  $D_i$  diferentes. De la Fig. 1.8a), puede concluirse que el contenido de información en la medición de DLS sobre una misma población de partículas depende de  $\theta_r$ ; y por lo tanto, en presencia de ruido experimental en las mediciones, la relación señal-a-ruido para un determinado tamaño de partícula puede variar según  $\theta_r$ . Como consecuencia, a distintos  $\theta_r$  se obtendrán diferentes estimaciones de la PSD. Volviendo al análisis del látex industrial, puede observarse en la Fig. 1.8b) que las estimaciones obtenidas a partir de mediciones DLS realizadas a 30°, 60° y 90° resultan muy diferentes.



**Figura 1.8:** Estimación de la PSD de un látex industrial mediante DLS. a) Coeficientes  $C_l$  a tres ángulos de medición; b) Estimaciones obtenidas mediante DLS a los ángulos especificados, para el látex industrial descrito en 2.2 [ver Fig. 1.6)].

## 2.5. Combinación de mediciones de técnicas independientes

En las tres técnicas descritas anteriormente (T, ELS, y DLS) el modelo de medición discreto [Ecs. (1.9), (1.14a), y (1.20)] tiene una representación matricial similar, del tipo:

$$\mathbf{y} = k \mathbf{A} \mathbf{f} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.25)$$

donde  $k$  es una constante;  $\mathbf{y}$  es el vector medición;  $\mathbf{f}$  contiene las ordenadas (desconocidas) de la PSD;  $\mathbf{A}$  es la matriz construida sobre la base del modelo que describe la extinción o la dispersión de luz debido a partículas esféricas, homogéneas, y en ausencia de dispersión múltiple; y  $\boldsymbol{\varepsilon}$  es el vector que incluye los errores experimentales y las incertidumbres introducidas en el modelado del proceso real de medición. Nótese que la constante  $k$  no es estrictamente necesaria para estimar la PSD, dado que puede considerarse como un factor de escala, es decir,  $\mathbf{f}^* = k \mathbf{f}$  es la PSD escalada y la Ec. (1.25) puede resolverse estimando  $\mathbf{f}^*$ , sin requerirse el valor de  $k$ .

La estimación de la PSD mediante T, ELS, y DLS se basa en la inversión de la Ec. (1.25), la cual puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas numéricas (ver Capítulo 2). Desafortunadamente, las mediciones de dispersión de luz poseen un bajo contenido de información sobre la PSD y en consecuencia la estimación resultante posee una resolución pobre (Eliçabe y Frontini, 1996; Vega y col., 2003a; Vega y col., 2003b).

El análisis de dos o más mediciones independientes en un mismo problema inverso puede contribuir a mejorar la calidad de la PSD estimada (Bott, 1988; Cummins y Staples, 1987; Bryant y Thomas; 1995; Bryant y col., 1996; Eliçabe y Frontini, 1996; Vega y col., 2003a; Vega y col., 2003b; Vega y col., 2005). Es posible obtener mediciones independientes a partir de técnicas diferentes, o bien a partir de una misma técnica bajo distintas condiciones de medición. La combinación de dos o más mediciones en un único problema inverso es sencilla cuando las mediciones son absolutas (es decir, cuando todas las constantes de

proporcionalidad son conocidas) y cuando los modelos matemáticos involucrados son lineales. Desafortunadamente, en la mayoría de las técnicas ópticas las mediciones son relativas y por lo tanto las constantes de proporcionalidad son desconocidas [como por ejemplo las constantes  $k_\tau$ ,  $k_L$ , y  $k_{\theta_r}$  en las Ecs. (1.10), (1.15), y (1.21), respectivamente].

Para poder estimar una PSD a partir de mediciones independientes combinadas, es necesario conocer las constantes de proporcionalidad de cada medición. Por lo tanto, en aquellas técnicas donde dichas constantes sean desconocidas, deben aplicarse mecanismos especialmente diseñados para estimarlas.

Se considera a continuación la combinación de dos mediciones independientes tomadas sobre la misma población de partículas con PSD,  $\mathbf{f}$  ( $N \times 1$ ). Se asume que ambas mediciones poseen distinta cantidad de puntos ( $M_1$  y  $M_2$ ); y se las designa  $\mathbf{y}_1$  ( $M_1 \times 1$ ) e  $\mathbf{y}_2$  ( $M_2 \times 1$ ). Se supone también que las mediciones pueden modelarse mediante la Ec. (1.25) con matrices conocidas:  $\mathbf{A}_1$  ( $M_1 \times N$ ) y  $\mathbf{A}_2$  ( $M_2 \times N$ ); y que las constantes de proporcionalidad son desconocidas. Entonces, obviando el término correspondiente al error de medición, se tiene (Vega y col., 2005):

$$\mathbf{y}_1 = k_1 \mathbf{A}_1 \mathbf{f} = \mathbf{A}_1 \mathbf{f}^* \quad (1.26a)$$

$$\mathbf{y}_2 = k_2 \mathbf{A}_2 \mathbf{f} = k_{2,1} \mathbf{A}_2 \mathbf{f}^* \quad (1.26b)$$

donde  $k_{2,1} = k_2/k_1$ , y  $\mathbf{f}^*$  ( $= k_1 \mathbf{f}$ ) es la PSD a estimar escalada por el factor  $k_1$ . En forma más compacta, las Ecs. (1.26a) y (1.26b) pueden reescribirse mediante:

$$\mathbf{y}_{1+2} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 \\ k_{2,1} \mathbf{A}_2 \end{bmatrix} \mathbf{f}^* = \mathbf{A}_{1+2} \mathbf{f}^* \quad (1.27)$$

donde  $\mathbf{y}_{1+2} ((M_1+M_2)\times 1)$  es el vector medición combinada;  $\mathbf{A}_{1+2} ((M_1+M_2)\times N)$  es la matriz combinada; y  $k_{2,1}$  es una constante a determinar. Aunque el modelo de la Ec. (1.27) se obtuvo por combinación de dos mediciones, puede generalizarse al caso de 3 o más. En general, la combinación de “P” mediciones, requerirá la determinación de P-1 constantes (es decir,  $k_{p,1} = k_p/k_1$ , para  $p = 2, \dots, P$ ) (Vega, 2003b). En lo que sigue, se designa a las constantes  $k_{p,1}$  como parámetros de normalización, dado que permiten “normalizar” la medición  $y_p$  para ser compatible con la medición de referencia  $y_1$ , en el contexto de la Ec. (1.27).

Nótese que el problema inverso asociado a la Ec. (1.27) será lineal sólo si  $\mathbf{A}_1$ ,  $\mathbf{A}_2$ , y  $k_{2,1}$  son conocidos. En la práctica, pueden ocurrir al menos dos casos en los cuales la Ec. (1.27) no pueda ser resuelta mediante un método de inversión lineal: i) cuando algunos de los parámetros  $k_p$  son desconocidos; y ii) cuando algunas de las matrices  $\mathbf{A}_p$  incluyen parámetros desconocidos (típicamente, el índice de refracción de las partículas). En tales situaciones se deben utilizar algoritmos especiales para resolver el problema inverso no lineal resultante.

En lo que sigue, se discutirán dos modelos de interés que combinan mediciones independientes: i) la combinación de mediciones provenientes de dos técnicas independientes: ELS y T, y ii) la combinación de mediciones independientes obtenidas con una misma técnica: DLS a múltiples ángulo (MDLS).

### 2.5.1. Modelo de técnicas combinadas: ELS+T

La combinación de mediciones ELS y T presenta la ventaja de incorporar información complementaria sobre la PSD. Mientras ELS resulta más exacta para la estimación de PSDs en tamaños pequeños, T es más precisa en tamaños grandes (Eliçabe y Frontini, 1996; Frontini y Eliçabe, 2000).

Reescribiendo la Ec. (1.27) para el presente caso [Ecs. (1.10) y (1.15)], se obtiene:

$$\mathbf{y}_{\text{ELS+T}} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \boldsymbol{\tau} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_I [n_p, 0] \\ k_{I,\tau} \mathbf{A}_\tau [n_p (\lambda_j)] \end{bmatrix} \mathbf{f}^* = \mathbf{A}_{\text{ELS+T}} \mathbf{f}^* \quad (1.28)$$

donde  $k_{I,\tau}$  es el parámetro de normalización;  $\mathbf{A}_\tau$  ( $S \times N$ ) y  $\mathbf{A}_I$  ( $R \times N$ ) son las matrices en las Ecs. (1.10) y (1.15), respectivamente; y  $\mathbf{A}_{\text{ELS+T}}$  es la matriz combinada.

Dado que las mediciones de ELS y T son relativas, debe estimarse el parámetro de normalización desconocido,  $k_{I,\tau}$ . En principio, el parámetro  $k_{I,\tau}$  y la PSD pueden estimarse simultáneamente a partir de la resolución de un problema de optimización no-lineal (Frontini y Eliçabe, 2000). Alternativamente, se propuso un procedimiento de dos etapas que involucra la resolución secuencial de dos PIMCs lineales (Vega y col., 2003a; Vega y col., 2005). En la primera etapa, se estima el parámetro de normalización,  $k_{I,\tau}$ ; y en la segunda etapa, se obtiene la PSD mediante la resolución del PIMC lineal resultante [Ec. (1.28) donde  $k_{I,\tau}$  es conocido].

A continuación se resume el método de estimación secuencial (Vega y col., 2003a; Vega y col., 2005). A partir de la Ec. (1.15), es posible obtener una estimación inicial de la PSD (basada en la medición de ELS), mediante la resolución del PIMC resultante por aplicación de algún método de regularización. Para una elección dada del parámetro de regularización,  $\alpha$  (ver Capítulo 2), se denota como  $\hat{\mathbf{f}}_\alpha^*$  a la estimación inicial de la PSD, donde el símbolo ‘^’ indica valor estimado; y el subíndice  $\alpha$  indica que la PSD estimada dependerá del parámetro de regularización. Reemplazando esta estimación en la Ec. (1.10), y obviando el término de error, se obtiene:

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}_\alpha = k_{I,\tau} \mathbf{A}_\tau \hat{\mathbf{f}}_\alpha^* \quad (1.29)$$



La Ec. (1.29) utiliza la información de la medición  $\mathbf{I}$  (a través de la estimación inicial  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha}^*$ ) para obtener una estimación de la medición  $\boldsymbol{\tau}$ , la cual dependerá también del  $\alpha$  escogido. A partir de la Ec. (1.29) se obtiene entonces un error de estimación del espectro de T,  $\Delta\boldsymbol{\tau}_{\alpha}$ , mediante:

$$\Delta\boldsymbol{\tau}_{\alpha} = \boldsymbol{\tau} - \hat{\boldsymbol{\tau}}_{\alpha} = \boldsymbol{\tau} - k_{l,\tau} \mathbf{A}_{\tau} \hat{\mathbf{f}}_{\alpha}^* \quad (1.30)$$

A partir de la Ec. (1.30), es posible obtener una estimación del parámetro de normalización,  $\hat{k}_{l,\tau}$ , mediante el planteo del siguiente problema de optimización:

$$\min_{\{k_{l,\tau}\}} (\Delta\boldsymbol{\tau}_{\alpha}^T \Delta\boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \quad (1.31)$$

donde  ${}^T$  indica vector transpuesto. Afortunadamente, la Ec. (1.31) tiene solución analítica (Vega y col., 2003a):

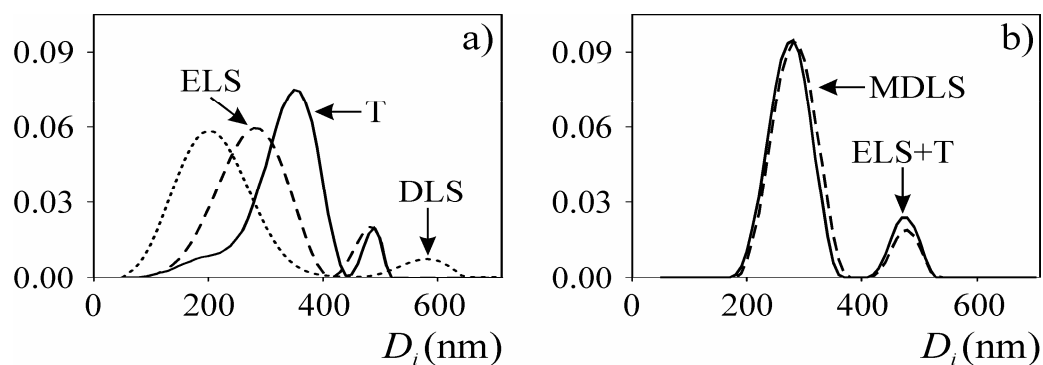
$$\hat{k}_{l,\tau} = \frac{\boldsymbol{\tau}^T (\mathbf{A}_{\tau} \hat{\mathbf{f}}_{\alpha}^*)}{(\mathbf{A}_{\tau} \hat{\mathbf{f}}_{\alpha}^*)^T (\mathbf{A}_{\tau} \hat{\mathbf{f}}_{\alpha}^*)} \quad (1.32)$$

Finalmente, una vez obtenido  $\hat{k}_{l,\tau}$ , el problema de estimación de la PSD puede ser resuelto por inversión de la Ec. (1.28), la cual resulta lineal.

El problema de estimación de la PSD mediante combinación de mediciones de ELS y T fue también abordado para el caso en que el PRI es desconocido (Vega y col., 2005), proponiéndose un algoritmo *ad-hoc* para estimar tanto el PRI como la PSD del coloide.

Retomando el análisis del látex industrial previamente estudiado, se combinaron las mediciones de T y ELS [Fig. 1.6], y se utilizó el método secuencial (Vega y col., 2003a;

Vega y col., 2005) descrito para estimar el parámetro de normalización,  $k_{I,r}$ . Posteriormente, el PIMC lineal fue resuelto mediante RT de Tikhonov de segundo orden (Tikhonov y Arsenin, 1977) con restricción de no-negatividad. En la Fig. 1.9b), se muestra la estimación obtenida; y en la Tabla 1.2 algunos de sus diámetros medios calculados mediante la Ec. (1.2). Las PSDs estimadas a partir de las mediciones de ELS y de T individuales [Fig. 1.9a)] difieren considerablemente de la obtenida mediante la técnica combinada [Fig. 1.9b)].



**Figura 1.9:** Estimación de la PSD de un látex industrial mediante combinación de mediciones independientes. Comparación de las PSDs obtenidas mediante técnicas simples (a) y técnicas combinadas (b).

**Tabla 1.2:** Estimación de la PSD de un látex industrial mediante combinación de mediciones independientes. Diámetros medios [en nm] calculados para las estimaciones obtenidas por ELS+T y MDLS [Fig. 1.9b)].

Técnica de Medición	$\bar{D}_{1,0}$	$\bar{D}_{4,3}$	$\bar{D}_{6,3}$	$\bar{D}_{6,5}$
ELS+T	302	371	396	420
MDLS	302	360	383	407

### 2.5.2. Modelo de mediciones de DLS combinadas a múltiples ángulos: MDLS

El problema MDLS consiste en combinar, en un único problema inverso, mediciones de DLS tomadas a diferentes ángulos. La mejora esperada en la PSD estimada se fundamenta

tanto en el aumento del contenido de información al combinar las mediciones como en la mejora del condicionamiento numérico del problema inverso resultante (De Vos y col., 1996).

Considerando las mediciones independientes tomadas a R ángulos diferentes, las R expresiones resultantes [Ec. (1.21)] pueden escribirse en el formato de la Ec. (1.27), según:

$$\mathbf{y}_{\text{MDLS}} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{\theta_1} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_R} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{\theta_1} \mathbf{A}_{\theta_1} \\ \vdots \\ k_{\theta_R} \mathbf{A}_{\theta_R} \end{bmatrix} \mathbf{f} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{\theta_1} \\ \vdots \\ k_{\theta_R}^* \mathbf{A}_{\theta_R} \end{bmatrix} \mathbf{f}^* = \mathbf{A}_{\text{MDLS}} \mathbf{f}^* \quad (1.33)$$

donde  $\mathbf{y}_{\text{MDLS}}$  es el vector de mediciones combinadas;  $\mathbf{g}_{\theta_r}$  ( $r=1, \dots, R$ ) son las ordenadas de las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ ;  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  es la matriz combinada, donde las  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  son las matrices de la Ec. (1.21);  $k_{\theta_r}$  son los parámetros de normalización;  $k_{\theta_r}^* = k_{\theta_r} / k_{\theta_1}$ ; y  $\mathbf{f}^* = k_{\theta_1} \mathbf{f}$  es la PSD escalada. Nótese que cuando los parámetros  $k_{\theta_r}$  son conocidos, la Ec. (1.33) representa una ecuación matricial lineal y el problema de estimación de la PSD resulta un PIMC lineal.

A partir de la Ec. (1.20), y considerando la condición de normalización  $g_{\theta_r}^{(1)}(0) = 1$ , para  $\xi_k = 0$  puede razonarse que (Vega y col., 2003b):

$$\frac{1}{k_{\theta_r}} = \sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \propto I(\theta_r) \propto \left[ G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \right]^{1/2} \quad (1.34)$$

La sumatoria en la Ec. (1.34) es proporcional a la intensidad de luz dispersada a  $\theta_r$ ,  $I(\theta_r)$ , obtenida en una medición estándar de ELS; y es también proporcional a la raíz cuadrada de la línea de base de la función de autocorrelación de la luz dispersada al ángulo  $\theta_r$ ,  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ , en la medición de DLS.

Normalmente, para coloides con partículas de tamaños fuera de la región de Rayleigh, durante la realización de mediciones de DLS a múltiples ángulos, es necesario modificar la concentración de la muestra con el fin de evitar la saturación del detector y mantener una relación señal-a-ruido aceptable. En el diagrama polar de la Fig. 1.3b) se observa que, para partículas fuera de la región de Rayleigh, la intensidad de luz dispersada aumenta al disminuir  $\theta_r$ . En consecuencia, se debe reducir gradualmente la concentración al disminuir el ángulo de medición  $\theta_r$  (Vega y col., 2003b). Para facilitar el tratamiento de las mediciones, es conveniente definir las constantes adimensionales,  $k_{\theta_r}^*$ , según (Vega y col., 2003b):

$$k_{\theta_r}^* = \frac{k_{\theta_r}}{k_{\theta_1}} = \left( \frac{N_{p,\theta_r}}{N_{p,\theta_1}} \right) \frac{I(\theta_1)}{I(\theta_r)} = \left( \frac{N_{p,\theta_r}}{N_{p,\theta_1}} \right) \left( \frac{G_{\infty,\theta_1}^{(2)}}{G_{\infty,\theta_r}^{(2)}} \right)^{1/2} \quad (1.35)$$

donde  $N_{p,\theta_r} / N_{p,\theta_1}$  es la concentración en número al ángulo  $\theta_r$  con respecto a la concentración al ángulo de referencia  $\theta_1$ . La relación  $N_{p,\theta_r} / N_{p,\theta_1}$  se conoce a partir de las diluciones utilizadas durante las mediciones realizadas a los distintos ángulos. La Ec. (1.35) indica que los parámetros de normalización  $k_{\theta_r}^*$  pueden ser obtenidos directamente a partir de las líneas de base de las mediciones de DLS. Debe tenerse sumo cuidado al aplicar la Ec. (1.35) debido a que usualmente la línea de base reportada por los equipos comerciales es también proporcional al tiempo total de medición,  $t_{\theta_r}$ , y a los intervalos  $\Delta\xi_{k,\theta_r}$  utilizados a cada  $\theta_r$ . Por lo tanto,  $G_{\infty,\theta_r}^{(2)}$  debe ser adecuadamente corregida según:  $G_{\infty,\theta_r}^{(2)} / (\Delta\xi_{k,\theta_r} \times t_{\theta_r})$ .

Es importante notar que la obtención de los  $k_{\theta_r}^*$  en base a la línea de base de las mediciones de DLS y a la relación  $N_{p,\theta_r} / N_{p,\theta_1}$  [Ec. (1.35)] involucra la dificultad experimental que implica diluir en forma exacta a cada ángulo de medición, lo cual deriva en

incertidumbres en la relación  $N_{p,\theta_r} / N_{p,\theta_1}$  y consecuentemente en los  $k_{\theta_r}^*$  obtenidos, sumado a los largos tiempos de medición de cada muestra.

Varios métodos se han propuesto para abordar el problema de MDLS. En Bott (1988) se propone utilizar una medición alternativa, obtenida a partir de la Ec. (1.16), mediante:

$$\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \left[ G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k) - G_{\infty,\theta_r}^{(2)} \right]^{1/2} = \left[ \beta_{\theta_r} G_{\infty,\theta_r}^{(2)} \right]^{1/2} g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) \quad (1.36)$$

Reemplazando la Ec. (1.20) en la Ec. (1.36) y considerando la Ec. (1.35), se obtiene:

$$\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_1} \left[ \beta_{\theta_r} G_{\infty,\theta_1}^{(2)} \right]^{1/2} \left( \frac{N_{p,\theta_r}}{N_{p,\theta_1}} \right) \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma(\theta_r)}{D_j} \xi_k} C_I(\theta_r, D_j) f(D_j) \quad (1.37)$$

La ventaja de esta expresión respecto a la Ec. (1.20) radica en que resulta independiente de  $k_{\theta_r}$ . Sin embargo, este método también requiere conocer la relación  $N_{p,\theta_r} / N_{p,\theta_1}$  y además precisa de la estimación de la constante  $\beta_{\theta_r}$ .

Bryant y col. (1996) plantearon una alternativa diferente. Para ello, escribieron la Ec. (1.20) como:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma(\theta_r)}{D_i} \xi_k} S(\theta_r, D_i) f(D_i) \quad (1.38)$$

donde  $S(\theta_r, D_i) = k_{\theta_r} C_I(\theta_r, D_i)$ . En su trabajo, Bryant y col. propusieron un procedimiento iterativo para estimar simultáneamente los  $k_{\theta_r}$  y la PSD, el cual se resume en los siguientes pasos:

1. Escoger  $k_{\theta_r} = 1$  ( $r = 1, \dots, R$ ) en la Ec. (1.38).
2. Obtener una estimación para la PSD,  $f^k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), mediante la Ec. (1.38) la cual resulta lineal (con  $k_{\theta_r}$  conocidos).
3. A partir de la Ec. (1.34) estimar nuevos parámetros  $k_{\theta_r}$  sobre la base de la estimación  $f^k$ .
4. Retornar al paso 2 hasta que los  $k_{\theta_r}$  y la estimación  $f^k$  converjan.

El método propuesto se evaluó sobre la base de ejemplos simulados y muestras experimentales y obtuvo estimaciones similares a las obtenidas sobre la base del método propuesto por Bott (1988).

Por último, Vega y col. (2003b) plantearon un método recursivo para estimar los coeficientes de normalización  $k_{\theta_r}^*$ . Para ello, definieron el vector de autocorrelación aumentado y la matriz aumentada mediante:

$$\mathbf{y}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_{r-1} \\ \mathbf{g}_{\theta_r} \end{bmatrix}; \quad (r = 2, \dots, R) \quad (1.39)$$

$$\mathbf{G}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{G}_{r-1} \\ k_{\theta_r}^* \mathbf{A}_r \end{bmatrix}; \quad (r = 2, \dots, R) \quad (1.40)$$

con  $\mathbf{y}_1 = \mathbf{g}_{\theta_1}$  (y por lo tanto  $\mathbf{y}_R = \mathbf{y}_{\text{MDLS}}$ ); y  $\mathbf{G}_1 = \mathbf{A}_1$  (y por lo tanto  $\mathbf{G}_R = \mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ ).

En cada iteración,  $r$ , puede obtenerse una estimación para la PSD,  $\hat{\mathbf{f}}_r^*$ , mediante algún método de inversión lineal (como por ejemplo RT), a partir de:

$$\mathbf{y}_r = \mathbf{G}_r \mathbf{f}^* \quad (1.41)$$

Utilizando la estimación,  $\mathbf{f}_{r-1}^*$ , puede obtenerse una medición estimada  $\hat{\mathbf{y}}_r$ , mediante:

$$\hat{\mathbf{y}}_r = \mathbf{G}_r \hat{\mathbf{f}}_{r-1}^* \quad (1.42)$$

A partir de la Ec. (1.42), puede definirse el error  $\mathbf{e}_r$  mediante:

$$\mathbf{e}_r = \mathbf{y}_r - \hat{\mathbf{y}}_r = \mathbf{y}_r - \mathbf{G}_r \mathbf{f}_{r-1}^* \quad (1.43)$$

Finalmente, el parámetro de normalización  $k_{\theta_r}^*$  se obtiene mediante el planteo del siguiente problema de optimización:

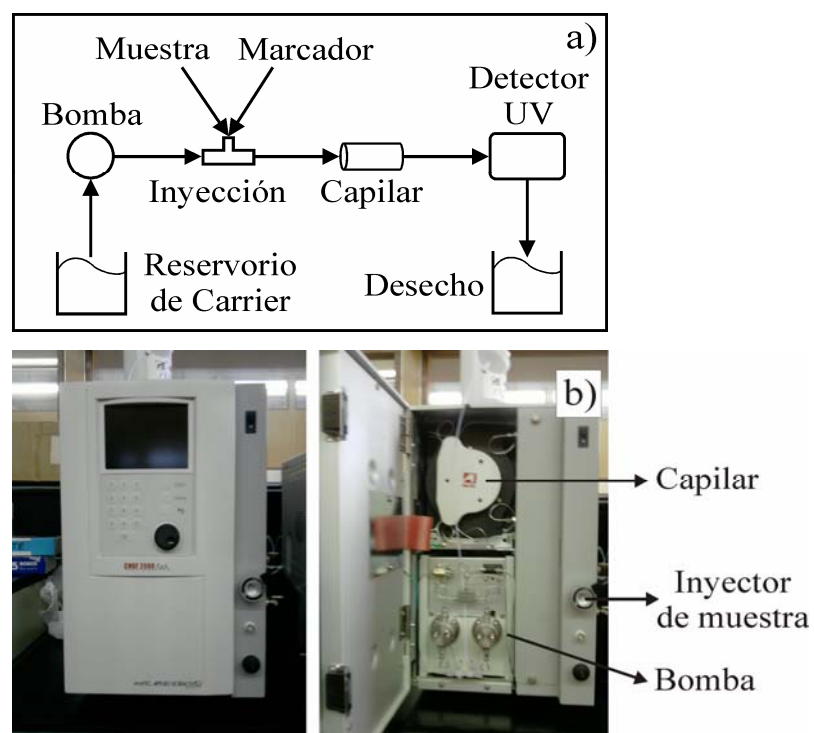
$$\min_{k_{\theta_r}^*} (\mathbf{e}_r^T \mathbf{e}_r) \quad (1.44)$$

El problema de estimación de los  $k_{\theta_r}^*$  debe plantearse recursivamente, comenzando con el parámetro  $k_{\theta_2}^*$  ( $k_{\theta_1}^* = 1$ ).

En la Fig. 1.9b), se muestra la estimación obtenida aplicando el método propuesto por Bott (1988) al estudio del látex industrial previamente presentado y analizado en las secciones anteriores. Las mediciones se realizaron a ángulos comprendidos entre 30° y 130°, en intervalos de 10°, y a una temperatura de 30°C. El PIMC [Ec. (1.33)] fue resuelto mediante RT de Tikhonov de segundo orden (Tikhonov y Arsenin, 1977) con restricción de no-negatividad. Nótese en la Fig. 1.9b) que las estimaciones obtenidas mediante combinación de mediciones (ELS+T y MDLS) así como también sus diámetros medios, concuerdan en gran medida; mientras que las PSDs obtenidas a partir de las técnicas simples (T, ELS, DLS) difieren notablemente entre sí. En tal sentido, las PSDs estimadas mediante las técnicas combinadas parecen ser más confiables.

### 3. Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar

A diferencia de las técnicas basadas en dispersión de luz, en las cuales se mide simultáneamente sobre una gran población de partículas de la muestra, en las técnicas de fraccionamiento se detecta la concentración en número (o en masa) de las distintas fracciones obtenidas luego de la separación de las partículas según sus tamaños.



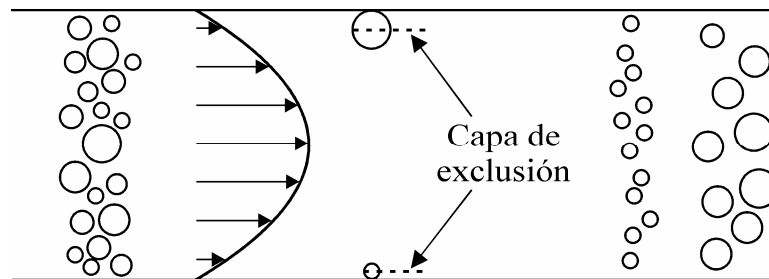
**Figura 1.10:** a) Esquema de un equipo de CHDF. b) Fotografía del equipo CHDF 2000 (Matec Applied Sciences) (la fotografía de la derecha muestra el equipo con su tapa abierta).

En CHDF, la PSD se determina mediante: i) el fraccionamiento por tamaños de las partículas en un capilar; ii) la medición del número de partículas (o de la concentración en número) de cada fracción mediante un sensor turbidimétrico (generalmente UV) más la aplicación de la Ec. (1.8); y iii) el uso de una calibración que permita calcular los tamaños de



partícula de cada fracción. En la Fig. 1.10) se presenta el esquema y la fotografía del equipo CHDF 2000 (Matec Applied Sciences), el cual se utilizó durante el desarrollo de esta tesis.

La separación de las partículas se produce a lo largo de un capilar por el que circula un fluido portador (o carrier). El régimen de flujo producido en el capilar es laminar, con un perfil de velocidades parabólico, de manera tal que la velocidad del fluido es máxima en el centro del capilar y decae a cero (en forma cuadrática) hacia las paredes del capilar. Al inyectarse una dispersión de partículas en el capilar, las de mayor tamaño tienden a ubicarse en las líneas de corriente centrales (más rápidas), mientras que las partículas de menor tamaño pueden alcanzar zonas más cercanas a la pared del capilar, y en promedio soportan una velocidad axial menor. En definitiva, las partículas más grandes se mueven con mayores velocidades promedio que las partículas de menor tamaño, produciéndose a lo largo del capilar un fraccionamiento por tamaños. A continuación se presenta una explicación más detallada del proceso de fraccionamiento en el capilar [Fig. 1.11)].



**Figura 1.11:** Fraccionamiento en CHDF. Esquema del perfil parabólico de velocidades y de la capa de exclusión para dos partículas de diferente tamaño.

En una partícula de diámetro  $D_i$ , su centro se encuentra excluido de situarse en una capa de espesor  $R_i = D_i / 2$  adyacente a la pared del capilar (llamada capa de exclusión). Como consecuencia, el centro de las partículas sólo puede experimentar movimientos de traslación de tipo Browniano sobre un área reducida de la sección transversal del capilar (Silebi y DosRamos, 1989a; Silebi y DosRamos, 1989b). Debido a esta exclusión, las partículas no

experimentarán las bajas velocidades existentes en las porciones adyacentes a la pared del capilar (es decir, dentro de la capa de exclusión). Considerando que una partícula dada posee igual probabilidad de ocupar cualquier posición fuera de la capa de exclusión resulta que, a mayor  $D_i$ , mayor será la zona de exclusión, y la partícula soportará una velocidad de mayor magnitud. Como consecuencia, la velocidad promedio resulta mayor para partículas más grandes; y por lo tanto, su tiempo de elución,  $t_e$ , en el capilar será menor.

El fluido carrier está constituido básicamente por un surfactante aniónico y un surfactante no-iónico en agua deionizada, mezclados en proporciones especificadas por el fabricante. Debido a la composición del carrier, la pared del capilar y las partículas son recubiertas por capas eléctricas, las cuales evitan que las partículas se aglomeren o se adhieran a la pared del capilar. La proporción de ambos constituyentes del carrier influye directamente sobre su fuerza iónica, y en consecuencia sobre el espesor de la capa eléctrica que recubre a las partículas y a la pared del capilar. A medida que disminuye la fuerza iónica del carrier, el espesor de la capa eléctrica aumenta, y entonces, para un mismo diámetro de partícula se tiene una capa de exclusión mayor cuanto menor es la fuerza iónica del carrier. Por lo tanto, la composición del carrier influye fuertemente sobre las características de fraccionamiento en el capilar, y en consecuencia debe prepararse exactamente de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

La medición obtenida a la salida del capilar consiste en una señal de turbidez,  $\tau(\lambda_0)$ , efectuada a la longitud de onda  $\lambda_0$ , en función del tiempo de elución ( $t_e$ ). Esta señal se denomina comúnmente fractograma,  $\tau(t_e)$ . El tratamiento de datos para la obtención de la PSD involucra: i) la transformación del eje de tiempos de elución absolutos,  $t_e$ , en un eje de tiempos relativos,  $R_e$ ; ii) la transformación del eje  $R_e$  en el eje de diámetros  $D_i$ , en base a una calibración  $D_i(R_e)$ ; y iii) la transformación no-lineal del eje de ordenadas ( $\tau$ ) en número de partículas (ordenadas de la PSD,  $f$ ), sobre la base de la Ec. (1.8).

La transformación del eje  $t_e$  en el eje  $R_e$  se realiza para compensar pequeñas variaciones en el caudal del carrier. Para ello, luego de la inyección de una muestra (entre 1 a 2 minutos), se inyecta un compuesto denominado comúnmente marcador (típicamente, benzoato sódico en agua deionizada). El marcador tiene un tamaño en solución muy reducido, su zona de exclusión asociada resulta prácticamente nula, y entonces posee un tiempo de elución mayor al de cualquier partícula coloidal. El tiempo de elución,  $t_m$ , asociado al pico de la señal de T producida por el marcador se emplea para calcular el eje de tiempos relativos:  $R_e = t_m / t_e$ .

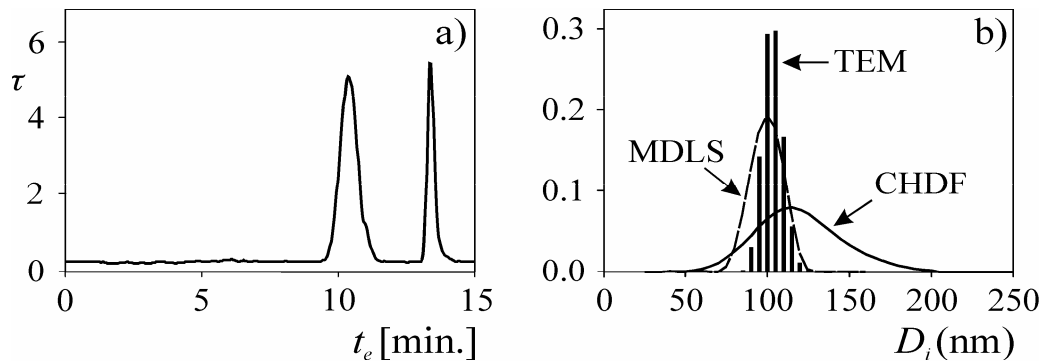
La calibración  $D_i(R_e)$  en CHDF se realiza inyectando una serie de estándares angostos (idealmente, monodispersos), y midiendo los tiempos de elución  $R_e$  asociados a los picos de cada estándar. De este modo, se obtiene la curva de calibración, la cual se aproxima usualmente mediante un polinomio:

$$D_i(R_e) = c_0 + c_1 R_e + c_2 R_e^2 + \dots + c_P R_e^P \quad (1.45)$$

donde los coeficientes  $c_i$  ( $i = 1, \dots, P$ ) se obtienen mediante el ajuste de los puntos obtenidos para cada uno de los estándares inyectados. Factores tales como la fuerza iónica y el pH del carrier, el caudal, y el diámetro del capilar, influyen notablemente en la forma de la curva de calibración. Por lo tanto, es importante mantener las condiciones de medición idénticas a las utilizadas para efectuar la calibración.

En la literatura se ha utilizado CHDF para caracterizar PSDs en látex de PS (DosRamos y Silebi, 1989; Silebi y DosRamos, 1989a; Silebi y DosRamos, 1989b; DosRamos y Silebi, 1990), para determinar tamaños de gotas en miniemulsiones (Miller y Col., 1994), y para monitorear PSDs de látex de PS durante reacciones de polimerización en miniemulsión (Miller y Col., 1995). También, CHDF se utilizó para caracterizar sistemas coloidales no-

poliméricos, como por ejemplo para estimar tamaños de partículas de zeolitas (Jung y Shul, 2003).



**Figura 1.12:** Estimación de la PSD de un látex de PS mediante CHDF. a) Fractograma de la muestra; b) PSDs estimadas mediante CHDF, TEM y MDLS.

A manera de ejemplo, se considera el análisis de un látex de PS de PSD angosta, estudiado anteriormente por Gugliotta y col. (2009), y Clementi y col. (2011a). La medición se obtuvo con el equipo CHDF 2000 de Matec Applied Science [Fig. 1.10]. En la Fig. 1.12a), se presenta el fractograma obtenido a una longitud de onda de 220 nm (el pico más angosto, ubicado a mayor tiempo de elución, corresponde al marcador). En la Fig. 1.12b) se observa la PSD obtenida por transformación de las ordenadas del fractograma en concentración de partículas mediante la aplicación de la Ec. (1.8), previa transformación del eje de tiempos de elución en el eje de diámetros a partir de la curva de calibración (los detalles del procesamiento de datos en CHDF serán tratados en el Capítulo 6). Para comparación, se presentan también en la Fig. 1.12b) los resultados obtenidos por TEM y mediante MDLS a los ángulos [20° 30° 40° 50° 60°], con resolución del PIMC mediante el método de Bott (1988) y RT de Tikhonov de segundo orden.

En la Fig. 1.12b) puede observarse uno de los principales inconvenientes de CHDF para determinar la PSD: la estimación resulta excesivamente ancha debido al fenómeno de

ensanchamiento instrumental (E.I.), el cual se produce básicamente por causa de la dispersión axial que ocurre dentro del capilar, lo cual provoca que partículas con un mismo diámetro presenten diferentes tiempos de elución. Este efecto se debe básicamente a (DosRamos y Silebi, 1989): i) el movimiento Browniano de las partículas dentro del capilar; ii) el perfil parabólico de velocidades no-uniforme dentro del capilar; y iii) el volumen finito de la celda de inyección y de detección. Estos fenómenos contribuyen a que partículas de igual diámetro viajen a diferentes velocidades promedio a lo largo del capilar. Los software comerciales buscan compensar el E.I. mediante métodos basados en la deconvolución de los fractogramas medidos (DosRamos y Silebi, 1989), pero desafortunadamente no son herramientas de aplicación general, se limitan normalmente a aplicaciones que involucran PSDs angostas, y no siempre dan buenos resultados. No se han reportado en la literatura métodos alternativos para corregir el E.I. en CHDF.

## 4. Conclusiones

Entre las diferentes técnicas de medición de la PSD presentadas en este Capítulo, la EM no siempre resulta una alternativa viable como herramienta de aplicación general para estimar PSDs en látex, debido a que consume mucho tiempo y esfuerzo, no puede utilizarse en látex de partículas blandas, en PSDs anchas deben contarse miles de partículas para obtener resoluciones aceptables, y la muestra sufre daño (debido al impacto de los electrones) a medida que se realiza la medición. Por el contrario, las técnicas de dispersión de luz (ELS, DLS, y T), y la de CHDF, son rápidas y económicas, no dañan la muestra y permiten medir simultáneamente sobre un gran número de partículas en su medio de dispersión, y por esta

razón resultan herramientas de estimación de aplicación más general. Sin embargo, estas técnicas también poseen desventajas que disminuyen la resolución de las PSDs obtenidas.

Las técnicas simples de dispersión de luz contienen poca información sobre la PSD, lo cual deriva en la necesidad de resolver PIMCs, y las PSDs obtenidas generalmente exhiben una baja resolución. La combinación de mediciones de técnicas independientes (o de mediciones independientes con una misma técnica), aumenta el contenido de información sobre la PSD en la medición y mejora el condicionamiento del problema inverso, pero requiere de algoritmos complicados para compatibilizar las mediciones. Esto resulta un inconveniente debido a que limita la aplicación de estas técnicas a individuos entrenados en la resolución de PIMC.

Por el contrario, la técnica CHDF requiere un mínimo tratamiento de datos, lo cual resulta en una ventaja respecto de las técnicas de dispersión de luz. Sin embargo, las PSDs obtenidas exhiben bajas resoluciones (debido básicamente al E.I. y a los errores introducidos por la calibración) y no tiene capacidad para discriminar partículas de igual tamaño pero de diferente índice de refracción. Estos aspectos se discutirán con mayor detalle en el Capítulo 6.

En general, tanto las técnicas de dispersión de luz como la de CHDF requieren del conocimiento del índice de refracción de las partículas. Dado que este parámetro puede ser desconocido en muchos casos, la aplicación de estas técnicas puede verse limitada. El efecto de la incertidumbre en el índice de refracción será tratado oportunamente en otros Capítulos.

## **CAPÍTULO 2**

**TRATAMIENTO DE DATOS PARA ESTIMAR  
DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA A PARTIR  
DE HERRAMIENTAS DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS  
INVERSOS MAL CONDICIONADOS**

## 1. Introducción

Las técnicas de estimación de la PSD basadas en mediciones de dispersión o extinción de luz involucran la resolución de problemas consistentes en invertir la medición óptica sobre la base del modelo de dispersión o extinción de luz descrito por las Ecs. (1.9), (1.14a), (1.20) o (1.27). Debido al bajo contenido de información existente en las mediciones de dispersión o extinción de luz, la estimación de la PSD da lugar a un problema inverso mal condicionado (PIMC). En general, las estimaciones obtenidas resultan inestables; es decir, en presencia de ruido aleatorio en las mediciones, las PSDs estimadas exhiben desvíos de enorme amplitud. La resolución de PIMCs requiere de la utilización de herramientas especiales de tratamiento de datos.

Una gran variedad de algoritmos se han utilizado para resolver PIMCs en aplicaciones de estimación de tamaños de partícula en sistemas coloidales. Por ejemplo, el problema de estimación de PSDs ha sido abordado utilizando RTs implementadas mediante algoritmos genéticos (Ye y col., 1999; Hodgson, 2000; 2001; Clementi y col., 2011a), optimización por enjambre de partículas (Clementi y col., 2011b), redes neuronales (Li y col., 2001; Berdnik y col., 2004; Gugliotta y col., 2009), y métodos estadísticos Bayesianos (Xue y Si, 2006; Lei y col., 2009; Clementi y col. 2011b; 2011c).

En este Capítulo se presenta la formulación general de un problema inverso y se describen aspectos matemáticos relacionados con la estabilidad y el condicionamiento numérico. Posteriormente, se describen en detalle los algoritmos de resolución de PIMC utilizados en esta tesis, y se detallan sus ventajas y desventajas.



## 2. Problema Inverso Mal-Condicionado

En el Capítulo 1 se vio que la PSD se relaciona con las mediciones obtenidas por técnicas ópticas - $I(\theta_r)$ ,  $\tau(\lambda_j)$ ,  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ -, ya sea en sus formas simples o combinadas, a través de modelos matemáticos que, en el caso más general, pueden escribirse como:

$$\mathbf{y} = K[\mathbf{f}] \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{y} = [y(m_1), \dots, y(m_M)]$  son las M mediciones;  $\mathbf{f} = [f(D_1), \dots, f(D_N)]$  es la PSD, y  $K$  es un operador definido en  $\mathfrak{R}^N$  para algún conjunto de valores de los parámetros característicos del experimento en cuestión (por ejemplo, para DLS,  $\lambda_0$ ,  $n_{p0}$ ,  $n_{m0}$ ,  $T$ , etc). En el caso particular de T, ELS, y DLS, el operador  $K$  es lineal, y la Ec. (2.1) se reduce a un simple producto matricial de la forma:  $\mathbf{y} = k \mathbf{A} \mathbf{f}$  [Ecs. (1.10), (1.15), y (1.21)].

El problema inverso consiste en encontrar  $\mathbf{f}$  a partir de la medición  $\mathbf{y}$  sobre la base del modelo matemático de la Ec. (2.1). Para las técnicas de dispersión de luz, se trata de un PIMC en el cual pequeñas perturbaciones sobre la medición  $\mathbf{y}$  pueden causar enormes desvíos en la estimación de  $\mathbf{f}$ . Por lo tanto, en aplicaciones reales donde las mediciones poseen ruido aleatorio, el problema inverso resulta inestable.

Considérese el caso particular del problema inverso lineal [Ecs. (1.10), (1.15), y (1.21)]. La solución al problema,  $\hat{\mathbf{f}}$ , puede obtenerse mediante una optimización por mínimos cuadrados (Aster y col., 2005; Frontini, 2010):

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\| \mathbf{A} \hat{\mathbf{f}} - \mathbf{y} \right\|_2^2 \quad (2.2)$$

Puede demostrarse que la solución al problema planteado en la Ec. (2.2) se obtiene en forma analítica mediante [Aster y col., 2005]:

$$\hat{\mathbf{f}} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{y} = \sum_{l=1}^J \frac{\mathbf{u}_l^T \mathbf{y}}{s_l} \mathbf{v}_l \quad (2.3)$$

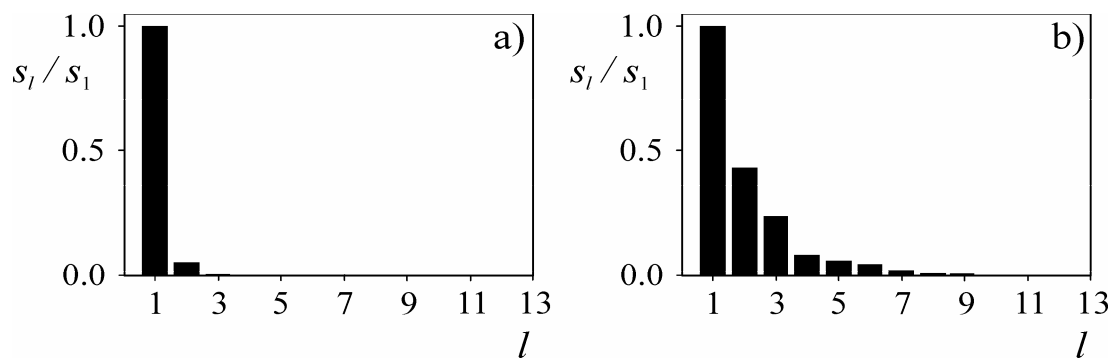
donde  $\mathbf{A}^\dagger$  es la pseudoinversa de  $\mathbf{A}$ ;  $\mathbf{u}_l$  y  $\mathbf{v}_l$  son las columnas de las matrices ortogonales  $\mathbf{U}$  y  $\mathbf{V}$  [ $l = 1, \dots, J$ ;  $J = \text{mínimo}(M, N)$ ], respectivamente, correspondiente a la descomposición en valores singulares (SVD) de  $\mathbf{A}$ ; y  $s_l$  son los valores singulares de  $\mathbf{A}$ , ordenados en forma decreciente:  $s_1 > s_2 > \dots > 0$ . A partir de la Ec. (2.3) puede demostrarse que (Frontini, 2010):

$$\|\hat{\mathbf{f}}\|_2^2 = \sum_{l=1}^J \left( \frac{\mathbf{u}_l^T \mathbf{y}}{s_l} \right)^2 \quad (2.4)$$

En los problemas mal-condicionados, los valores singulares  $s_l$  decaen gradualmente a cero para  $l$  creciente. Como consecuencia de la existencia de perturbaciones en  $\mathbf{y}$ , se cumple que  $(\mathbf{u}_l^T \mathbf{y}) \gg s_l$  para  $l$  grande, y por lo tanto la amplitud de la estimación por mínimos cuadrados diverge, como puede razonarse a partir de la Ec. (2.4). Más aun, la rapidez con que los  $s_l$  decaen a cero da una idea de la inestabilidad del problema inverso. Normalmente, en los problemas descritos por las Ecs. (1.10), (1.15), y (1.21) [T, ELS y DLS] los  $s_l$  decaen significativamente (en varios órdenes de magnitud) luego de unos pocos términos. La combinación de mediciones independientes [T+ELS, MDLS] logra mejorar este aspecto, obteniéndose un decaimiento más gradual de los valores  $s_l$ .

A manera de ejemplo numérico, se considera a continuación la caracterización mediante DLS de un látex con una PSD representada por una distribución Gaussiana de media

$\bar{D}=400$  nm y desvío  $\sigma=25$  nm, definida en el rango de diámetros [100 - 1000] nm a intervalos de 10 nm. Se calculan las matrices  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  para  $\theta_r=90^\circ$  y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  para los  $\theta_r$  comprendidos entre [30° - 150°], a intervalos de 10°, donde los parámetros de normalización se obtienen en forma idealizada a partir de la Ec. (1.34). Se calculan las matrices  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  considerando  $n_{m0}=1.3316$  (agua),  $n_{p0}=1.5729$  (PS) (Inagaki y col., 1977),  $T=303.15$  K, y  $M=150$  puntos. En la Fig. 2.1) se muestran los primeros 13 valores singulares  $s_l$ , normalizados respecto de  $s_1$ , para las matrices  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  [Fig. 2.1a)] y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  [Fig. 2.1b)]. Se observa que la rapidez de decaimiento de los  $s_l$  para  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  resulta marcadamente menor comparado con la matriz  $\mathbf{A}_{\theta_r}$ , evidenciando un mejor condicionamiento del problema inverso correspondiente a MDLS.



**Figura 2.1:** Condicionamiento del problema inverso en DLS y MDLS. Primeros 13 valores singulares,  $s_l$ , de las matrices  $\mathbf{A}_{\theta_r}$  (a) y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  (b), normalizados con respecto a  $s_1$ .

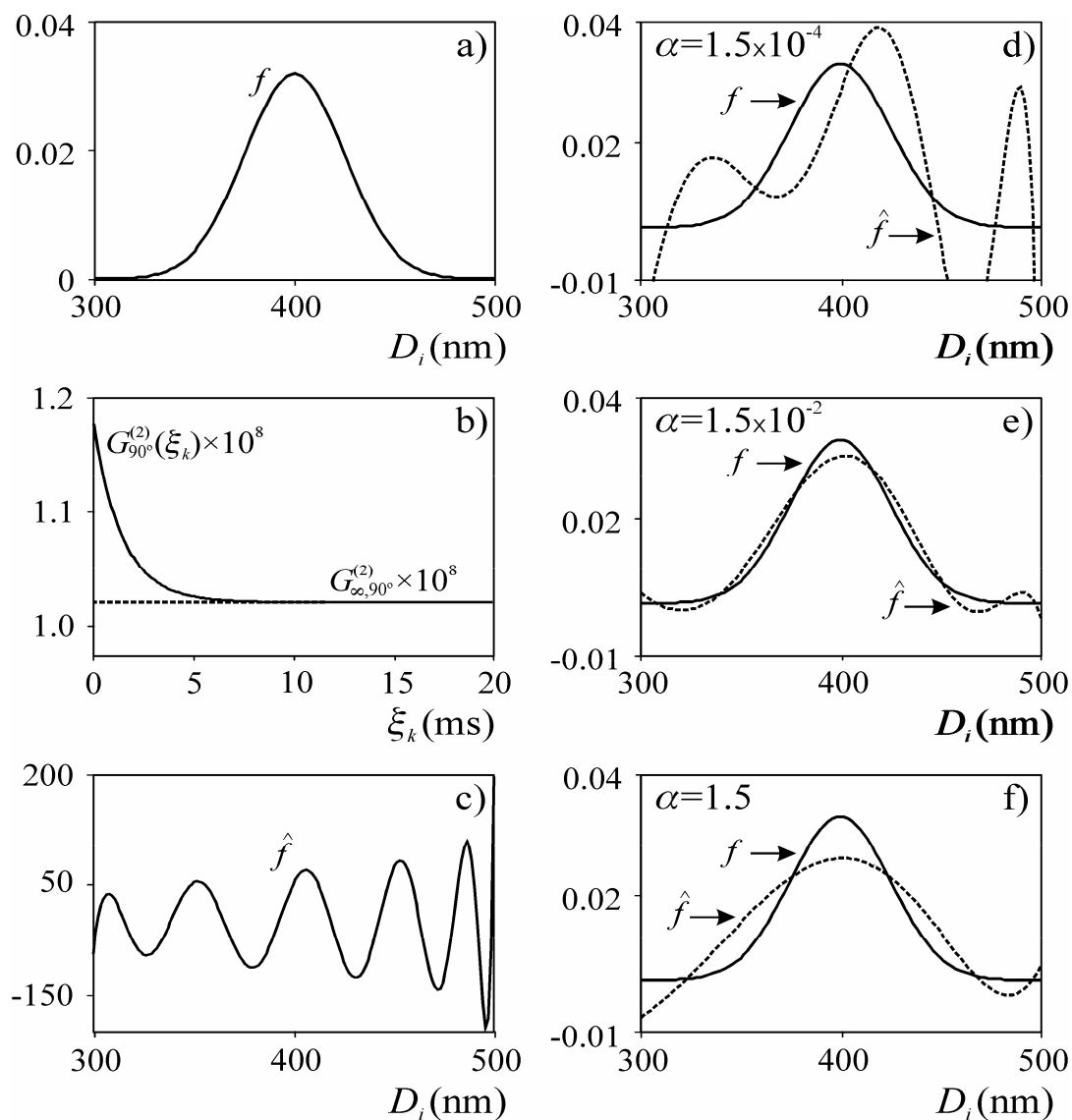
El número de condición de una matriz  $\mathbf{A}$  se calcula como el cociente entre el mayor y el menor de los valores singulares de  $\mathbf{A}$ , es decir:

$$\text{cond}(\mathbf{A}) = \frac{s_1}{s_J} \quad (2.5)$$

El valor  $cond(\mathbf{A})$  resulta útil para evaluar la sensibilidad de la solución  $\hat{\mathbf{f}}$  ante perturbaciones en  $\mathbf{y}$ , y se utiliza normalmente como una medida del nivel de “mal-condicionamiento” o de la inestabilidad del problema inverso.

Para el ejemplo descrito en la Fig. 2.1) los números de condición resultan:  $cond(\mathbf{A}_{\theta_r})=5.6 \times 10^{19}$ , y  $cond(\mathbf{A}_{MDLS})=5.0 \times 10^{18}$ . Como es de esperar, se observa una mejora moderada en el número de condición correspondiente al problema inverso derivado de la combinación de mediciones (MDLS). Nótese de la Ec. (2.5) que si  $s_l$  tiende a cero, entonces el número de condición tiende a infinito.

El mal condicionamiento del problema inverso puede verse claramente a través de un ejemplo simulado [Fig. 2.2)]. A partir de la PSD [Fig. 2.2a)], se obtiene la medición DLS  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$  a  $90^\circ$  [Fig. 2.2b)], utilizando el modelo matemático descrito por las Ecs. (1.20) y (1.16). Se simula la medición experimental añadiendo a  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$  un ruido aleatorio de distribución normal, media nula y desvío estándar  $\sigma = 0.1\%$  respecto de la línea de base  $G_{\infty, 90^\circ}^{(2)}$ . A partir de  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$  se obtiene  $g_{90^\circ}^{(1)}(\xi_k)$  mediante la Ec. (1.16) y se estima la PSD mediante mínimos cuadrados [Ec. (2.2)], con resolución mediante SVD [Ec. (2.3)]. Debido al mal-condicionamiento, la PSD estimada,  $\hat{f}$  [Fig. 2.2c)], resulta sumamente oscilatoria, evidenciando la inestabilidad del problema inverso. Un resultado similar se obtiene cuando la estimación se realiza en base a mediciones de T o ELS.



**Figura 2.2:** Problema inverso mal-condicionado. a) PSD simulada; b) Medición de DLS a  $90^\circ$ ,  $G_{90^\circ}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Estimación por mínimos cuadrados; d-f) Estimaciones obtenidas mediante el método de regularización de Tikhonov de orden cero, para diferentes valores del parámetro de regularización  $\alpha$ .

### 3. Herramientas Computacionales para la Resolución de Problemas Inversos Mal-Condicionados

El problema de mínimos cuadrados de la Ec. (2.2) puede originar muchas soluciones diferentes. En efecto, si se considera que la medición  $\mathbf{y}$  contiene ruido aleatorio y que no existe solución alguna que anule  $\|\mathbf{A}\hat{\mathbf{f}} - \mathbf{y}\|_2$ , entonces resulta evidente que existirán numerosas soluciones tales que  $\|\mathbf{A}\hat{\mathbf{f}} - \mathbf{y}\|_2$  sea suficientemente pequeño (Aster y col., 2005). Por tal motivo resulta necesario un nuevo planteo para el problema inverso, el cual restrinja la solución obtenida a aquellas que posean ciertas características deseables o esperables ‘*a-priori*’.

Numerosas técnicas se han propuesto para resolver PIMCs del tipo planteado en la Ec. (2.1) (Tikhonov y Arsenin, 1977; Provencher, 1982a; Jones y col., 1996; Kirsch, 1996; Hou y Jin, 1997; Ye y col., 1999; Li y col., 2001; Xue y Si, 2006; Gugliotta y col., 2009; Hibbert y Armstrong, 2009), las cuales pueden clasificarse de diversas formas. Se utiliza aquí una clasificación conveniente para el desarrollo de la presente tesis, aunque debe notarse que esta clasificación no es única, pudiendo encontrarse en la bibliografía otras alternativas. Las técnicas de inversión numérica se clasifican en tres grupos: 1) Técnicas de Regularización; 2) Técnicas basadas en Redes Neuronales; y 3) Técnicas Bayesianas. Se detallan en lo que resta del Capítulo los diferentes métodos utilizados para la resolución de PIMCs del tipo descrito por la Ec. (2.1), en el marco de la clasificación presentada.

### 3.1. Técnicas de regularización

El método de regularización de Tikhonov (Tikhonov y Arsenin, 1977; Aster y col., 2005), es quizás el más utilizado para la resolución de PIMCs. La idea general del método es aproximar el problema inestable de mínimos cuadrados mediante un problema estable. En su forma más general, el método de regularización de Tikhonov puede interpretarse como un problema de optimización de la forma:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} J_{\alpha, \mathbf{H}}(\hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| K[\hat{\mathbf{f}}] - \mathbf{y} \right\|^2 + \alpha \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|^2 \right\} \quad (2.6)$$

donde  $\mathbf{H}$  es un operador lineal discreto y  $\alpha$  es el denominado parámetro de regularización. Esta última formulación es conocida como el método de Tikhonov generalizado, o también Tikhonov de orden cero, uno, dos, etc., de acuerdo con la forma del operador  $\mathbf{H}$  utilizado. Para  $\mathbf{H}$  ( $N \times N$ ) igual a la matriz identidad, se tiene el método de regularización de orden cero. Si se utilizan operadores diferenciales de primer o segundo orden, entonces  $\mathbf{H}$  deberá tener respectivamente la forma:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{o} \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

obteniéndose los métodos de Tikhonov de primer y segundo orden, respectivamente.

La Ec. (2.6) es aplicable tanto a problemas lineales como no-lineales. Para los problemas inversos lineales descritos por las Ecs. (1.10), (1.15), y (1.21), el método de regularización de Tikhonov generalizado puede reescribirse mediante:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} J_{\alpha, \mathbf{H}}(\hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| \mathbf{A}\hat{\mathbf{f}} - \mathbf{y} \right\|_2^2 + \alpha \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2 \right\} \quad (2.8)$$

Analizando en detalle el problema inverso de la Ec. (2.6) [o en forma equivalente la Ec. (2.8)] puede verse que el segundo miembro está compuesto básicamente por dos términos: el término  $\left\| \mathbf{K}[\hat{\mathbf{f}}] - \mathbf{y} \right\|_2^2$ , que cuando toma valores pequeños, asegura un buen ajuste de las mediciones; y el término  $\alpha \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2$ , que tiende a minimizar las oscilaciones en  $\hat{\mathbf{f}}$  y priorizar entonces aquellas soluciones con características de suavidad. El parámetro de regularización,  $\alpha > 0$ , se utiliza para balancear ambos términos en la Ec. (2.6) [o en la Ec. (2.8)]. Valores muy pequeños de  $\alpha$  producirán soluciones con un buen ajuste de las mediciones pero extremadamente oscilatorias e inestables, mientras que valores excesivamente grandes producen soluciones suaves pero muy anchas. Es claro entonces que existirá una solución de compromiso en la selección del parámetro  $\alpha$ .

A modo de ejemplo, se considera nuevamente el caso simulado analizado en la Fig. 2.2). Pueden verse en las Figs. 2.2d-f) las estimaciones obtenidas mediante regularización de Tikhonov de orden cero con resolución mediante SVD, para tres valores diferentes de  $\alpha$ . Nótese que para  $\alpha$  pequeño [Fig. 2.2d)] la estimación obtenida,  $\hat{f}$ , resulta oscilatoria. Por el contrario, para  $\alpha$  grande [Fig. 2.2f)] la solución no exhibe oscilaciones pero resulta con un ancho excesivo. Por último, para  $\alpha$  intermedio [Fig. 2.2e)] la PSD estimada es muy cercana a la simulada.

En la práctica existen diversos métodos para determinar el parámetro  $\alpha$  óptimo. Entre los más frecuentemente utilizados se encuentra la validación cruzada generalizada (Golub y col., 1979; Farquharson y Oldenburg, 2004) y el método de la curva-L (Hansen y O'Leary, 1993; Farquharson y Oldenburg, 2004). Durante el desarrollo de esta tesis, se escogió el



método de la curva-L como método de determinación del parámetro de regularización, debido principalmente a su sencillez y a que puede ser fácilmente generalizado a problemas no-lineales (Farquharson y Oldenburg, 2004; Clementi y col., 2011a). De todas maneras, ambos métodos proveen, en general, soluciones similares del parámetro  $\alpha$ .

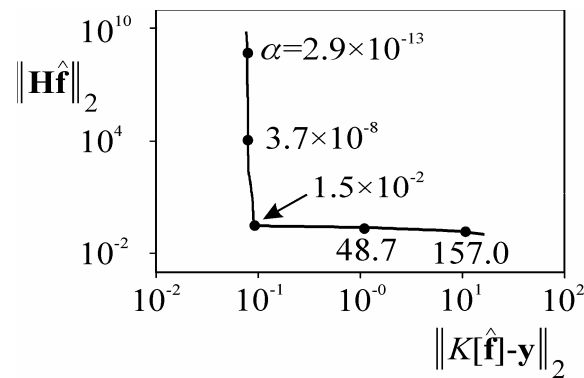
La resolución del problema inverso de la Ec. (2.6) puede abordarse con diferentes métodos de optimización; como por ejemplo, mediante la utilización de algoritmos genéticos (Jones y col., 1996; Ye y col., 1999; Clementi y col., 2011a) o la optimización por enjambre de partículas (Clementi y col., 2011b). En lo que sigue, se detallarán las herramientas utilizadas durante el desarrollo de esta tesis para resolver el PIMC descrito por la Ec. (2.6). Previamente se brinda una descripción del método de la curva-L para determinación del parámetro de regularización  $\alpha$ .

### 3.1.1. Método de la Curva-L

La elección del parámetro de regularización  $\alpha$  en la Ec. (2.6) juega un papel crucial durante la resolución de un problema inverso mediante regularización de Tikhonov. La curva-L muestra en un simple grafico, el “compromiso” entre la minimización de los dos términos principales en la Ec. (2.6); es decir, la norma del residuo,  $\|K[\hat{\mathbf{f}}] - \mathbf{y}\|_2$ , la norma de la solución,  $\|\mathbf{H}\hat{\mathbf{f}}\|_2$ , y la dependencia de ambos con el parámetro de regularización.

Resolviendo el problema inverso de la Ec. (2.6) numerosas veces para un amplio rango de valores del parámetro  $\alpha$ , y graficando los valores obtenidos de  $\|\mathbf{H}\hat{\mathbf{f}}\|_2^2$  vs.  $\|K[\hat{\mathbf{f}}] - \mathbf{y}\|_2^2$  en escala logarítmica, se obtiene una curva con forma de L, como la que se muestra en la Fig. 2.3), para el ejemplo simulado descrito en la sección 1 y en la Fig. 2.2).

Para una dada medición,  $\mathbf{y}$ , existe un valor óptimo del parámetro de regularización  $\alpha$ . El método de la curva-L establece que el parámetro  $\alpha$  óptimo se sitúa cerca de la esquina de la curva-L, con lo cual resulta muy sencilla su determinación. En efecto, el punto de la curva-L que se encuentra más cerca del origen de coordenadas implica la elección de una solución con un error moderado en las mediciones  $\mathbf{y}$ , simultáneamente, la obtención de una solución suave. Retomando el ejemplo de la Fig. 2.2), puede verse que la PSD obtenida mediante el  $\alpha$  correspondiente a la esquina de la curva-L [Fig. 2.2e)] resulta cercana a la PSD simulada.



**Figura 2.3:** Curva-L para el problema inverso descrito en la Fig. 2.2). Se señala con una flecha el parámetro de regularización  $\alpha$  óptimo, correspondiente a la esquina de la curva.

### 3.1.2. Resolución del problema inverso mediante descomposición en valores singulares (SVD)

El problema inverso lineal descrito por la Ec. (2.8) puede reescribirse como el siguiente problema de mínimos cuadrados (Aster y col., 2005):

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\| \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \alpha^{1/2} \mathbf{H} \end{bmatrix} \hat{\mathbf{f}} - \begin{bmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \right\|_2^2 \quad (2.9)$$

La solución de la Ec. (2.9),  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}}$ , puede obtenerse en forma analítica mediante (Aster y col., 2005):

$$\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}} = \sum_{l=1}^J \frac{\gamma_l^2}{(\gamma_l^2 + \alpha)} \frac{\mathbf{t}_l^T \mathbf{y}}{\nu_l} \mathbf{x}_l \quad (2.10a)$$

donde los vectores  $\mathbf{t}_l$  y  $\mathbf{x}_l$  (columnas de las matrices  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{X}$ ), y los escalares  $\gamma_l$  y  $\nu_l$ , se obtienen a partir de la descomposición en valores singulares generalizada (GSVD) del par de matrices  $(\mathbf{A}, \mathbf{H})$  (Aster y col., 2005). Los subíndices de la estimación  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}}$  se utilizan para indicar la dependencia de la solución con  $\alpha$  y  $\mathbf{H}$ .

Para el caso particular de la regularización de Tikhonov de orden cero,  $\mathbf{H}$  es la matriz identidad; y la Ec. (2.10a) toma la forma dada por (Aster y col., 2005):

$$\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}} = \sum_{l=1}^L \frac{s_l^2}{(s_l^2 + \alpha)} \frac{\mathbf{u}_l^T \mathbf{y}}{s_l} \mathbf{v}_l \quad (2.10b)$$

donde los vectores  $\mathbf{u}_l$  y  $\mathbf{v}_l$ , y los escalares  $s_l$ , se obtienen de la SVD de  $\mathbf{A}$  (Aster y col., 2005). Puede verse que la Ec. (2.10b) es equivalente a la Ec. (2.3) excepto por los factores  $F_l = s_l^2 / (s_l^2 + \alpha)$ , comúnmente denominados factores de filtro. Es sencillo ver el efecto estabilizador de estos factores. Para valores  $s_l \gg \alpha$ , resulta  $F_l \approx 1$ , de modo que la contribución de estos valores singulares a la solución  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}}$  no se ve afectada considerablemente; sin embargo, para los valores singulares críticos,  $s_l \ll \alpha$ , resulta  $F_l \approx 0$ , y entonces la contribución de estos valores singulares a la solución  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}}$  es mínima.

La utilización de SVD para resolver el problema inverso mediante regularización de Tikhonov [Ec. (2.6)] sólo es posible si el problema resulta lineal [Ec. (2.8)]. Además, no se encontró en la literatura la aplicación de SVD en problemas de estimación de la PSD que involucren restricciones. Debido a que la PSD no puede exhibir ordenadas negativas, normalmente la resolución de la Ec. (2.8) se restringe a soluciones tales que  $\hat{\mathbf{f}}_{\alpha, \mathbf{H}} \geq 0$ . En estas situaciones, las Ecs. (2.10a) y (2.10b) no pueden utilizarse para resolver el problema de regularización de Tikhonov. En consecuencia la solución del problema de optimización descrito por la Ec (2.6) debe abordarse sobre la base de herramientas de optimización.

### *3.1.3. Resolución del problema inverso mediante herramientas de optimización*

En el caso más general, e independientemente de que el problema inverso sea lineal o no-lineal, la solución mediante regularización de Tikhonov puede plantearse como un problema de optimización [Ec. (2.6)]. En los problemas no-lineales, debido al mal-condicionamiento del problema inverso, es de esperar que la optimización tenga asociados numerosos mínimos locales. Por esta razón, la resolución del PIMC debe ser abordada mediante herramientas de optimización capaces de obtener el óptimo global del problema, evitando encontrar las soluciones correspondientes a los mínimos locales.

Los algoritmos de optimización pueden clasificarse en dos grandes grupos: determinísticos y estocásticos. Los métodos determinísticos, como por ejemplo la programación cuadrática sucesiva (SQP), son métodos iterativos basados generalmente en el cálculo de gradientes, y por lo tanto poseen algunas desventajas: i) requieren el cálculo de derivadas; ii) son susceptibles de converger a mínimos locales; y iii) las soluciones obtenidas normalmente resultan dependientes del punto inicial escogido para comenzar el proceso iterativo de optimización (Goldberg, 1989). Por lo tanto, en problemas que involucran múltiples mínimos locales, las herramientas de optimización determinísticas podrían no ser la

mejor alternativa. Obviamente que si se restringe la optimización a un entorno lo suficientemente cercano al óptimo global como para evitar la presencia de otros mínimos locales, los algoritmos determinísticos funcionan satisfactoriamente.

Las herramientas de optimización global estocásticas no precisan del cálculo de derivadas, y son potencialmente capaces de encontrar el óptimo global independientemente de los puntos iniciales escogidos para comenzar la búsqueda (Golberg, 1989; Rocca y col., 2009). Los algoritmos genéticos (GA) y la optimización por enjambres de partículas (PSO) son algoritmos de optimización de tipo estocásticos, de muy sencilla implementación, ampliamente utilizados en la resolución de problemas multivariados complejos debido a sus excelentes prestaciones (Rocca y col., 2009). Por esta razón, resultan herramientas excelentes para la resolución de PIMCs. Sin embargo, en problemas que involucran muchas variables, los métodos estocásticos requieren de un gran número de iteraciones para alcanzar el óptimo global del problema.

Considerando las ventajas y desventajas de los métodos determinísticos y estocásticos mencionadas anteriormente, con cierta frecuencia se utilizan también algoritmos híbridos. Estos algoritmos combinan una optimización inicial por un método estocástico (obteniéndose una aproximación inicial del óptimo global), con una segunda etapa de optimización determinística que utiliza la solución aproximada en la primera etapa para alcanzar el óptimo global. De esta forma se aprovechan las ventajas de ambos métodos de optimización, logrando alcanzar el óptimo global en un número aceptable de iteraciones. Este último enfoque es el abordado en esta tesis. A continuación, se describen el algoritmo determinístico (SQP) y los dos algoritmos estocásticos (GA y PSO) utilizados en las aplicaciones estudiadas.

### Programación Cuadrática Sucesiva (SQP)

El algoritmo SQP es un método de optimización determinístico del tipo iterativo. Considerando el caso general de la Ec. (2.6), en cada iteración,  $k$ , se aproxima el problema original [Ec. (2.6)] mediante un problema de optimización cuadrático de la forma (Fletcher, 1987):

$$\min_{\mathbf{d}_k} \left\{ \mathbf{d}_k^T \nabla J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k) + \frac{1}{2} \mathbf{d}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{d}_k \right\}; \quad \mathbf{f}_k \geq 0 \quad (2.11)$$

donde  $\nabla J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k)$  es el gradiente de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k)$ ;  $\mathbf{d}_k$  es la dirección de búsqueda; y  $\mathbf{B}_k$  es una aproximación de la matriz Hessiana del Lagrangiano de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k)$ , la cual puede obtenerse mediante el método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (Broyden, 1970; Fletcher, 1970; Goldfarb, 1970; Shanno, 1970). A partir de la solución del problema de optimización de la Ec. (2.11), se obtiene una dirección  $\mathbf{d}_k$ , mediante la cual puede calcularse una estimación actualizada,  $\mathbf{f}_{k+1}$ , de la PSD, mediante:

$$\mathbf{f}_{k+1} = \mathbf{f}_k + \delta_k \mathbf{d}_k \quad (2.12)$$

donde  $\delta_k$  es la magnitud del salto efectuado en la dirección  $\mathbf{d}_k$  y puede ser obtenido a partir de la solución del siguiente problema de optimización (Fletcher, 1987):

$$\min_{\delta_k} \left\{ J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k + \delta_k \mathbf{d}_k) + \sum_1^N \left| \min(0, \mathbf{f}_k + \delta_k \mathbf{d}_k) \right| \right\} \quad (2.13)$$

En un SQP se parte de una estimación inicial para la PSD,  $\mathbf{f}_0$  ( $k=0$ ), y se repite numerosas veces el procedimiento descrito por las Ecs. (2.11), (2.12), y (2.13), hasta alcanzar un criterio

de terminación. Como criterio suelen utilizarse distintas condiciones; por ejemplo:  $\|\mathbf{f}_{k+1} - \mathbf{f}_k\| < \zeta$ , o  $|J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_{k+1}) - J_{\alpha, \mathbf{H}}(\mathbf{f}_k)| < \zeta$ , para algún  $\zeta$  arbitrariamente pequeño. Si el punto inicial ( $\mathbf{f}_0$ ) se encuentra suficientemente cerca de un óptimo (global o local) de la Ec. (2.6), entonces el algoritmo SQP convergirá al mismo.

### Algoritmos Genéticos (GA)

En su forma básica, un GA es un procedimiento iterativo que procesa conjuntos (o poblaciones) de P vectores,  $\Psi_k = \{\mathbf{f}_k^1, \dots, \mathbf{f}_k^P\}$ , según el esquema de la Fig. 2.4). El índice  $k$  representa el número de iteración. Cada vector de la población  $\Psi_k$  es un *individuo*, el cual representa una posible solución al problema de la Ec. (2.6). Cada individuo se codifica de la siguiente manera:  $\mathbf{f}^p = [f_1^p, f_2^p, \dots, f_N^p]$ , con  $p = 1, 2, \dots, P$ ; y las componentes  $f_i^p = f^p(D_i)$  representan las ordenadas de la PSD.

El proceso de optimización mediante GA, comienza con la inicialización de la población  $\Psi_0$  para la primera iteración ( $k=0$ ).  $\Psi_0$  puede generarse de diversas formas; por ejemplo, mediante una distribución de probabilidades uniforme, o también con PSDs de diferentes formas escogidas arbitrariamente. En las sucesivas iteraciones, se generan nuevas poblaciones  $\Psi_{k+1}$  ( $k \geq 0$ ) aplicándole a la población  $\Psi_k$  los operadores genéticos típicos: *selección, entrecruzamiento y mutación*. A cada iteración se la denomina una *generación*. Cada individuo en la población se encuentra caracterizado por su valor de *fitness*, el cual representa una medida de las bondades de ese individuo para resolver la Ec. (2.6). Considerando el problema de minimización de la Ec. (2.6), cuanto menor sea el valor de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$  para un individuo dado, mayor será su *fitness*.

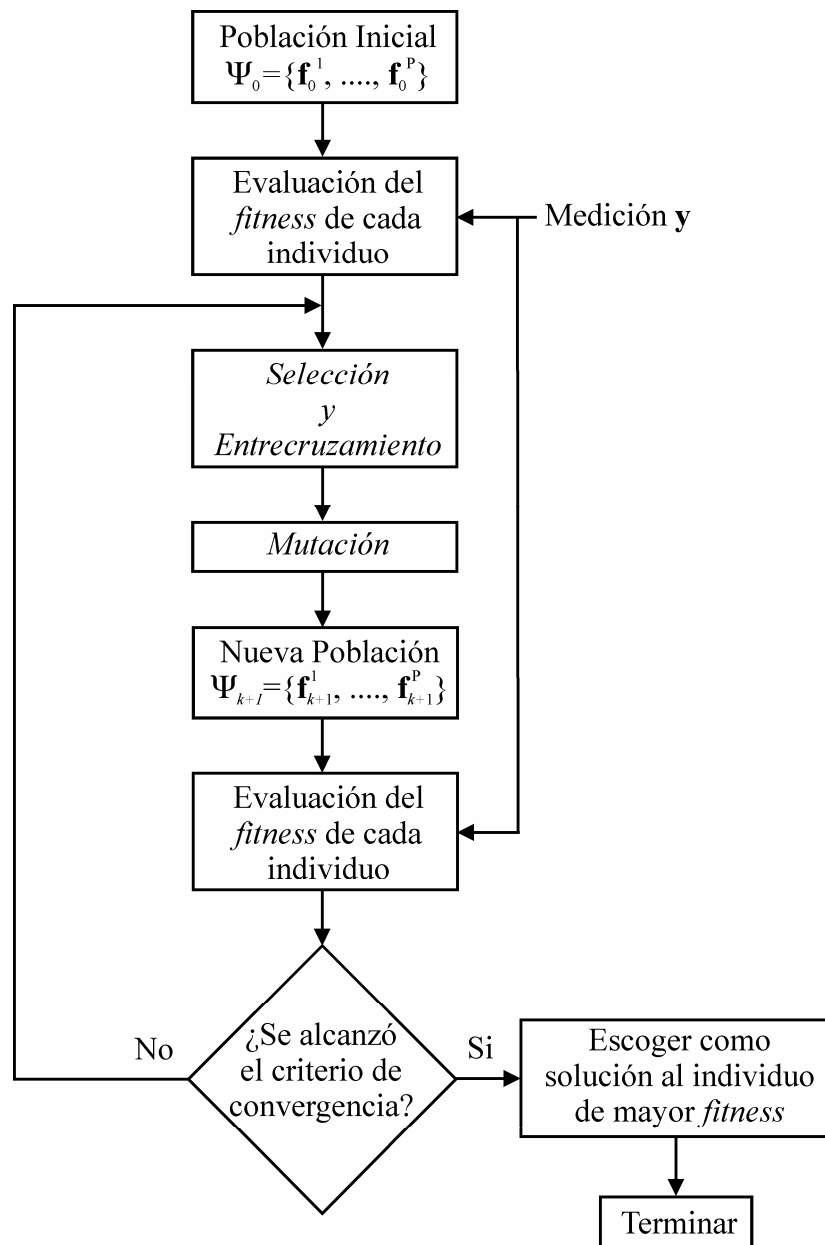


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de un GA.

En cada generación, la obtención de la nueva población  $\Psi_{k+1}$  a partir de  $\Psi_k$  se realiza también mediante un proceso repetitivo. El operador *selección* escoge aleatoriamente dos individuos,  $\mathbf{f}_k^a$  y  $\mathbf{f}_k^b$ , de la población  $\Psi_k$  los cuales se utilizarán como *progenitores* para obtener dos nuevos individuos. La probabilidad de que un individuo cualquiera sea escogido como progenitor por el operador *selección* resulta mayor cuanto mayor sea su *fitness*. Por otra parte, a partir del par  $(\mathbf{f}_k^a, \mathbf{f}_k^b)$  se obtiene un nuevo par de individuos  $(\mathbf{f}_{k+1}^a, \mathbf{f}_{k+1}^b)$  para la



nueva población  $\Psi_{k+1}$ , mediante el operador de *entrecruzamiento*. Este proceso iterativo (*selección* de un par y *entrecruzamiento*) se repite en cada generación hasta completar los  $P$  individuos de la nueva población  $\Psi_{k+1}$ . Por último, el operador de *mutación* introduce variaciones aleatorias en algunos individuos de  $\Psi_{k+1}$  escogidos al azar. El proceso continúa de generación en generación hasta que se alcanza algún criterio de convergencia previamente especificado. Mayores detalles y fundamentos teóricos relativos a los GAs pueden consultarse en Goldberg (1989), y en Rocca y col. (2009).

Existe una gran variedad de GAs, los cuales se diferencian básicamente en la forma de implementación de los operadores de *selección*, *entrecruzamiento* y *mutación*, en los criterios de convergencia del algoritmo, y en la forma en que se calcula el *fitness* de cada individuo. Una implementación simple y frecuentemente utilizada para un GA, considera los operadores y criterios de convergencia que se detallan a continuación.

*Selección por rueda de ruleta* (Goldberg, 1989): este método de selección es una analogía con una rueda de ruleta, en donde cada individuo tiene asignada un área de sector circular de la rueda proporcional a su valor de *fitness*. De acuerdo con este mecanismo, la probabilidad de que un individuo ' $p$ ' sea escogido como progenitor es directamente proporcional a su *fitness*,  $F^p$ . El *fitness* puede ser calculado de diversas formas. Para el GA utilizado en esta tesis  $F^p$  se calculó mediante:

$$F^p = J_{\alpha, \mathbf{H}}^{p, \max} - J_{\alpha, \mathbf{H}}^p \quad (2.14)$$

donde  $J_{\alpha, \mathbf{H}}^p$  es el valor de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$  obtenido para el individuo  $p$  a partir de la Ec. (2.6), y

$J_{\alpha, \mathbf{H}}^{p, \max}$  es el máximo valor de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$  obtenido para la totalidad de la población (es decir,

la peor solución). Con la definición de la Ec. (2.14), cuanto menor es el valor de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}^p$

del individuo  $p$  (es decir, cuanto más cerca del mínimo global se encuentre), mayor resultará su fitness,  $F^p$ .

*Entrecruzamiento en punto simple* (Goldberg, 1989): consiste en intercambiar el contenido de los individuos progenitores a partir de una posición del vector escogida al azar. Considerando dos individuos seleccionados por el operador de *selección*,  $\mathbf{f}^a$  y  $\mathbf{f}^b$ , se escoge aleatoriamente una posición  $i$  de su código, y se intercambian las componentes de ambos individuos comprendidas entre la posición  $i$ -ésima y la  $N$ -ésima. Por ejemplo, si se tiene dos individuos descritos por:  $\mathbf{f}^a = [f_1^a, \dots, f_4^a, f_5^a, \dots, f_N^a]$  y  $\mathbf{f}^b = [f_1^b, \dots, f_4^b, f_5^b, \dots, f_N^b]$ , entonces, luego de un entrecruzamiento en  $i=5$ , se obtendrán los siguientes nuevos dos individuos:  $\mathbf{f}^{ab} = [f_1^a, \dots, f_4^a, f_5^b, \dots, f_N^b]$  y  $\mathbf{f}^{ba} = [f_1^b, \dots, f_4^b, f_5^a, \dots, f_N^a]$ .

*Mutación homogénea* (Goldberg, 1989): consiste en escoger, en forma aleatoria y con una baja probabilidad de ocurrencia (por ejemplo, 1%), algunos individuos de la nueva población. Para cada uno de esos individuos se escoge, también en forma aleatoria y según una distribución uniforme, una componente, y se la reemplaza por un valor aleatorio obtenido a partir de una distribución de probabilidades uniforme convenientemente escalada.

*Convergencia por máximo número de generaciones*: se escoge un número máximo de generaciones lo suficientemente grande como para asegurar la convergencia del GA. Adicionalmente, si el valor de la función  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$ , para el mejor individuo de la población (aquel con mayor *fitness*) permanece inalterable durante un número grande de

generaciones, puede suponerse que el algoritmo se ha estancado en el óptimo del problema.

### Optimización por Enjambre de Partículas (PSO)

En forma similar a un GA, un algoritmo PSO realiza una búsqueda iterativa del óptimo mediante un conjunto (*enjambre*) de P “partículas” (para evitar confusiones el término “partícula” correspondiente a la PSO se indica entre comillas). El esquema de funcionamiento de un PSO básico puede observarse en la Fig. 2.5) (Rocca y col., 2009).

La  $p$ -ésima “partícula” en el enjambre se interpreta como un punto en un espacio N-dimensional, cuya posición está representada como  $\mathbf{f}^p = [f_1^p, \dots, f_N^p]$ . La mejor posición obtenida históricamente por la  $p$ -ésima “partícula” [es decir, la posición que produjo el menor valor de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$  en la Ec. (2.6)] es representada por  $\mathbf{b}^p = [b_1^p, \dots, b_N^p]$ ; y la mejor posición obtenida históricamente por cualquier “partícula” del enjambre es representada por  $\mathbf{g} = [g_1, \dots, g_N]$ . Además, la  $p$ -ésima partícula se mueve sobre el espacio N-dimensional con una velocidad dada por  $\mathbf{v}^p = [v_1^p, \dots, v_N^p]$ .

En cada iteración,  $k$ , la posición y la velocidad de cada “partícula” son manipuladas de acuerdo a las siguientes reglas (Shi y Eberhart, 1998; Rocca y col., 2009):

$$\mathbf{v}_{k+1}^p = w_k \mathbf{v}_k^p + c_1 R_1 \left( \mathbf{b}^p - \mathbf{f}_k^p \right) + c_2 R_2 \left( \mathbf{g} - \mathbf{f}_k^p \right) \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{f}_{k+1}^p = \mathbf{f}_k^p + \mathbf{v}_{k+1}^p \quad (2.15b)$$

donde  $w_k$  se conoce como la función de inercia;  $c_1$  y  $c_2$  son las aceleraciones cognitiva y social, respectivamente; y  $R_1$  y  $R_2$  son dos valores aleatorios escogidos en cada iteración a

partir de una distribución uniformemente distribuida en el intervalo (0,1). Si bien existen infinitas combinaciones posibles para los parámetros operativos  $w_k$ ,  $c_1$ , y  $c_2$  en una PSO, la elección  $w_k = 0.6$ ,  $c_1 = c_2 = 1.7$ , ha mostrado muy buenos resultados (Trelea, 2003), y será la utilizada a lo largo de este trabajo de tesis.

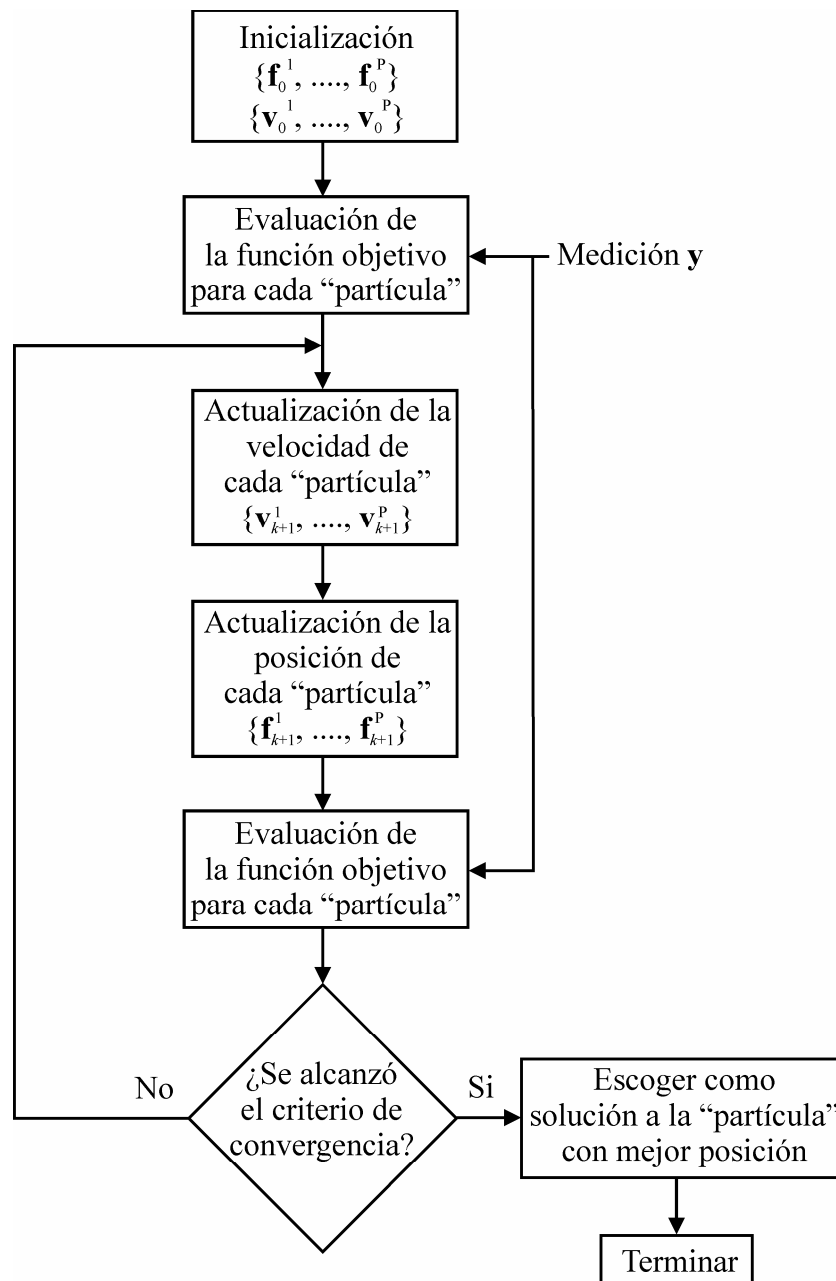


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de una PSO.

Luego de la inicialización del enjambre, en cada iteración se utilizan las Ecs. (2.15a) y (2.15b) para actualizar la velocidad y posición de cada partícula. El proceso se repite numerosas veces hasta que se alcanza un criterio de convergencia previamente especificado. Normalmente, se escoge un número máximo de iteraciones lo suficientemente grande como para asegurar la convergencia de la PSO. Además, si la mejor posición obtenida,  $\mathbf{g}$ , permanece inalterable durante un número grande de generaciones, puede suponerse que se ha alcanzado el óptimo. Mayores detalles concernientes a aspectos teóricos, e implementación de PSOs pueden consultarse en Rocca y col. (2009).

### 3.2. Redes Neuronales (NN)

Aunque existe gran variedad de redes neuronales, sólo se considerarán las denominadas redes neuronales de regresión general (GRNN). Este tipo de red resulta útil en aplicaciones de aproximación de funciones, siendo además de sencilla implementación (Specht, 1993). En la Fig. 2.6) se muestra un esquema de la arquitectura de una GRNN.

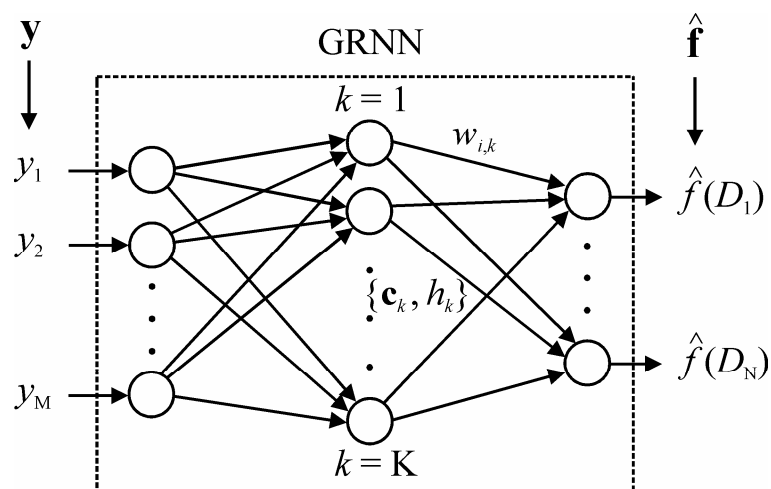


Figura 2.6: Representación esquemática de una GRNN.

La GRNN posee  $M$  entradas, las componentes de la medición  $\mathbf{y} = [y_1, \dots, y_M]$ ;  $N$  salidas, las componentes de la PSD estimada  $\hat{\mathbf{f}} = [\hat{f}(D_1), \dots, \hat{f}(D_N)]$ ;  $M$  neuronas en la capa de entrada;  $N$  neuronas en la capa de salida; y una capa de  $K$  neuronas ocultas (o unidades de base radial) (Haykin, 1999). Cada neurona en la capa oculta recibe información del vector de mediciones completo,  $\mathbf{y}$ ; y se encuentra asociada con una función de activación, la cual gobierna la amplitud de su salida,  $h_k$ . Una de las formas más utilizadas como funciones de activación de estas neuronas son las Gaussianas [Ec. (2.16)], las cuales son simétricas respecto de su centro  $\mathbf{c}_k$  ( $M \times 1$ ), con ( $k = 1, \dots, K$ ). La salida,  $h_k$ , de la  $k$ -ésima neurona en la capa oculta se obtiene a partir de su función de activación mediante:

$$h_k = e^{-\frac{\|\mathbf{y} - \mathbf{c}_k\|^2}{2\sigma_{s,k}^2}}; \quad k=1, \dots, K. \quad (2.16)$$

donde la magnitud escalar  $\|\mathbf{y} - \mathbf{c}_k\|$  representa la distancia entre el vector de mediciones  $\mathbf{y}$  ( $M \times 1$ ) y el vector centro de la neurona  $\mathbf{c}_k$  ( $M \times 1$ ), y  $\sigma_{s,k}$  es el denominado parámetro de suavidad asociado a la  $k$ -ésima neurona oculta. La salida de la GRNN,  $\hat{\mathbf{f}}$ , resulta simplemente una combinación lineal ponderada de las salidas,  $h_k$ , de las neuronas en la capa oculta, según:

$$\hat{f}(D_i) = \frac{\sum_{k=1}^K w_{i,k} h_k}{\sum_{k=1}^K h_k}; \quad i=1, \dots, N. \quad (2.17)$$

donde  $w_{i,k}$  es el factor de peso de la conexión entre la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta y la  $i$ -ésima neurona de la capa de salida.

El centro de cada neurona en la capa oculta,  $\mathbf{c}_k$ , así como también su vector de pesos asociado,  $\mathbf{w}_k = (w_{1,k}, \dots, w_{N,k})$ , de las interconexiones con la capa de salida deben obtenerse a partir de una etapa de “entrenamiento” de la red. Durante esta etapa, se le presenta a la red un conjunto de  $P$  pares  $\{\mathbf{y}_p, \mathbf{f}_p\}$  conocidos, denominados patrones de entrenamiento. El entrenamiento de una GRNN es extremadamente sencillo y directo (Specht, 1993). El número de neuronas en la capa oculta se escoge igual a la cantidad de pares de patrones de entrenamiento:  $K = P$ . Adicionalmente, el centro de la  $k$ -ésima neurona en la capa oculta se escoge como  $\mathbf{c}_k = \mathbf{y}_k$ ; y los pesos de sus interconexiones como  $\mathbf{w}_k = \mathbf{f}_k$ .

Bajo el esquema descrito, y ante una entrada  $\mathbf{y}$ , la salida  $\hat{\mathbf{f}}$  de la GRNN se obtiene como un promedio ponderado de aquellos patrones  $\mathbf{f}_p$  para los cuales  $\mathbf{y}_p$  se encuentran “suficientemente” cerca de  $\mathbf{y}$ . Los coeficientes  $\sigma_{s,k}$  regulan la selectividad de cada neurona y aunque pueden ser determinados empíricamente, se utiliza por lo general un valor  $\sigma_{s,k}$  común para todas las neuronas en la capa oculta. Un  $\sigma_{s,k}$  pequeño produce neuronas altamente selectivas, y por lo tanto sólo aquellas neuronas para las cuales la distancia  $\|\mathbf{y} - \mathbf{c}_k\| = \|\mathbf{y} - \mathbf{y}_k\|$  es pequeña contribuirán a la salida de la red. Por otro lado, valores  $\sigma_{s,k}$  grandes determinan que neuronas con distancias  $\|\mathbf{y} - \mathbf{c}_k\|$  mayores (y por lo tanto un número mayor de neuronas) contribuyan a la salida  $\hat{\mathbf{f}}$  de la GRNN (Wasserman, 1993). Durante este trabajo de tesis se utilizó  $\sigma_{s,k} = 1$  por cuestiones de simplicidad.

### 3.3. Métodos estadísticos Bayesianos

En general, toda medición se encuentra perturbada por ruido aleatorio y por lo tanto puede ser considerada como una variable aleatoria. En tal sentido, los métodos estadísticos pueden resultar útiles para realizar inferencia sobre alguna variable de interés a partir de las mediciones observadas. Los métodos Bayesianos consideran que tanto las mediciones como

las incógnitas son variables aleatorias, y buscan estimar sus funciones de densidad de probabilidad con la finalidad de realizar inferencia estadística sobre las variables de interés. Algunos métodos estadísticos Bayesianos se han utilizado para resolver PIMCs (Armstrong y Hibbert, 2009; Hibbert y Armstrong, 2009; Motta y col., 2010; Clementi y col., 2011c).

En el caso particular de estimación de PSDs, se consideran como variables aleatorias tanto a la PSD buscada  $\mathbf{f}$  como a la medición  $\mathbf{y}$ . Entonces, el teorema de Bayes se expresa como (Aster y col., 2005; Armstrong y Hibbert, 2009; Motta y col., 2010):

$$\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y}) = \frac{\pi(\mathbf{f})\pi(\mathbf{y} | \mathbf{f})}{\pi(\mathbf{y})} \quad (2.18)$$

donde  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$  es la función densidad de probabilidad condicional para la PSD  $\mathbf{f}$  dado que se han observado las mediciones  $\mathbf{y}$ ;  $\pi(\mathbf{y} | \mathbf{f})$  es la función de verosimilitud o “likelihood”, la cual representa la densidad de probabilidad condicional de  $\mathbf{y}$  dada una  $\mathbf{f}$  predeterminada;  $\pi(\mathbf{f})$  es la función densidad de probabilidad a priori, es decir, un modelo estadístico de toda la información previa conocida sobre la PSD; y  $\pi(\mathbf{y})$  es la distribución de probabilidades marginal para las mediciones, la cual puede interpretarse como una constante que asegura la condición de normalización para  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ , es decir:  $\int_{-\infty}^{\infty} \pi(\mathbf{f} | \mathbf{y}) d\mathbf{f} = 1$ , y por lo tanto:

$$\pi(\mathbf{y}) = \int_{-\infty}^{\infty} \pi(\mathbf{f})\pi(\mathbf{y} | \mathbf{f}) d\mathbf{f} \quad (2.19)$$

Nótese que la Ec. (2.19) describe una integral definida en un espacio N-dimensional, que debería incluir a todas las posibles PSDs, y por lo tanto resultaría un cálculo numéricamente costoso.



Asumiendo que el ruido de medición es una variable aleatoria de distribución Gaussiana (de valor medio y desviación estándar conocidos), aditivo, e independiente de las incógnitas, podemos obtener una expresión para la función de likelihood según (Aster y col. 2005):

$$\pi(\mathbf{y} | \mathbf{f}) = \frac{1}{(2\pi)^{M/2} |\mathbf{C}_D|^{1/2}} e^{\left\{ -\frac{1}{2} (\mathbf{y} - K[\mathbf{f}])^T \mathbf{C}_D^{-1} (\mathbf{y} - K[\mathbf{f}]) \right\}} \quad (2.20)$$

donde  $\mathbf{C}_D$  es la matriz de covarianza para el ruido en las mediciones; y  $M$  es el número de mediciones o tamaño del vector  $\mathbf{y}$ . La Ec. (2.20) asigna una probabilidad máxima a todas aquellas  $\mathbf{f}$  que mejor reproduzcan la medición  $\mathbf{y}$ , en términos del modelo genérico:  $\mathbf{y} = K[\mathbf{f}]$ .

Al igual que en los métodos de regularización, también se pueden imponer condiciones de suavidad sobre la PSD buscada, teniendo en cuenta además que ordenadas negativas de la PSD no son físicamente posibles. Estos dos conocimientos a priori sobre la PSD (suavidad y ordenadas positivas) pueden ser codificados en una función densidad de probabilidad (la distribución de probabilidades a priori) mediante la aplicación del principio de máxima entropía (Xue y Si, 2006):

$$\pi(\mathbf{f}) = \begin{cases} \frac{1}{(2\pi)^{N/2} (\alpha)^{-N/2}} e^{\left\{ -\frac{1}{2} \alpha \mathbf{f}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \mathbf{f} \right\}}; & \text{para } \mathbf{f} \geq 0 \\ 0; & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (2.21)$$

Nótese que la Ec. (2.21) asigna probabilidad cero a aquellas PSDs con al menos una componente menor que cero, y además asigna mayor probabilidad a aquellas PSDs que resultan más suaves (valores bajos del producto  $\mathbf{f}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \mathbf{f}$ ).

Reemplazando las Ecs. (2.20) y (2.21) en la Ec. (2.18) se obtiene una expresión para la distribución de densidad de probabilidad condicional de la PSD:

$$\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y}) = \begin{cases} \frac{K^*}{\pi(\mathbf{y})} e^{-\frac{1}{2} \{ (\mathbf{y} - K[\mathbf{f}])^T \mathbf{C}_D^{-1} (\mathbf{y} - K[\mathbf{f}]) + \alpha \mathbf{f}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \mathbf{f} \}} & ; \text{ para } \mathbf{f} \geq 0 \\ 0 & ; \text{ de otra forma} \end{cases} \quad (2.22)$$

donde  $K^* = \left[ (2\pi)^{M/2} |\mathbf{C}_D|^{1/2} (2\pi)^{N/2} (\alpha)^{-N/2} \right]^{-1}$  es una constante. A partir de la Ec.

(2.22) pueden obtenerse diferentes PSDs estimadas,  $\hat{\mathbf{f}}$ , seleccionando por ejemplo la media, la moda, o cualquier otro momento de la distribución  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ . Con frecuencia, se escoge la estimación  $\hat{\mathbf{f}}$  de modo de maximizar la distribución de probabilidades dada por la Ec. (2.22). Dado que el exponente en esta ecuación resulta negativo, el problema de maximización de  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$  puede obtenerse a partir del siguiente problema de minimización:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ (\mathbf{y} - K[\hat{\mathbf{f}}])^T \mathbf{C}_D^{-1} (\mathbf{y} - K[\hat{\mathbf{f}}]) + \alpha \hat{\mathbf{f}}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \hat{\mathbf{f}} \right\}; \text{ sujeto a } \hat{\mathbf{f}} \geq 0 \quad (2.23)$$

Nótese que si  $\mathbf{C}_D$  es diagonal con todos sus componentes iguales (es decir, si todas las mediciones exhiben ruido aleatorio de media nula e igual desviación estándar), la Ec. (2.23) resulta equivalente a la Ec. (2.6) correspondiente a la regularización de Tikhonov, y por lo tanto las soluciones obtenidas mediante ambos métodos resultan iguales. En tal sentido, la Ec. (2.23) posee una mayor generalidad que el planteo del método de Tikhonov.

La obtención de estimaciones basadas en momentos de  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$  requiere del cálculo de la constante  $\pi(\mathbf{y})$ , para lo cual es necesario resolver la integral de la Ec. (2.19), siendo el procedimiento numérico requerido extremadamente costoso desde el punto de vista

computacional. Para superar este inconveniente, se utilizan normalmente los métodos de Monte Carlo basados en cadenas de Markov (MCMC) para generar muestras aleatorias de la distribución de probabilidades  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ ; y por lo tanto la información estadística de  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$  puede obtenerse directamente a partir de las muestras generadas. Uno de los métodos más sencillos de implementar el MCMC es mediante el algoritmo Metropolis-Hasting (Armstrong y Hibbert, 2009; Motta y col., 2010; Clementi y col., 2011b; Clementi y col., 2011c), el cual se detalla a continuación.

### 3.3.1. Algoritmo Metropolis-Hasting

El algoritmo Metropolis-Hasting se utiliza para generar una secuencia de muestras aleatorias a partir de una distribución de probabilidades  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ . El algoritmo puede resumirse en los siguientes pasos (Armstrong y Hibbert, 2009; Motta y col. 2010; Clementi y col. 2011b; Clementi y col. 2011c):

1. Se comienza con alguna PSD escogida aleatoriamente,  $\mathbf{f}^1$ , la cual satisfaga  $0 \leq \pi(\mathbf{f}^1 | \mathbf{y}) \leq 1$ . Se inicializa  $k = 1$ .
2. Para la iteración  $k$ , utilizando la distribución  $\mathbf{f}^k$  se obtiene una distribución “candidata”  $\mathbf{f}^*$  a partir de alguna distribución de salto  $q(\mathbf{f}^k, \mathbf{f}^*)$ , la cual representa la probabilidad de obtener  $\mathbf{f}^*$  a partir de  $\mathbf{f}^k$ .
3. Dados  $\mathbf{f}^k$  y  $\mathbf{f}^*$ , se calcula el factor de aceptación,  $\xi$ , mediante:

$$\xi = \min \left[ 1, \frac{\pi(\mathbf{f}^* | \mathbf{y}) q(\mathbf{f}^k, \mathbf{f}^*)}{\pi(\mathbf{f}^k | \mathbf{y}) q(\mathbf{f}^*, \mathbf{f}^k)} \right] = \min \left[ 1, \frac{\pi(\mathbf{f}^*) \pi(\mathbf{y} | \mathbf{f}^*) q(\mathbf{f}^k, \mathbf{f}^*)}{\pi(\mathbf{f}^k) \pi(\mathbf{y} | \mathbf{f}^k) q(\mathbf{f}^*, \mathbf{f}^k)} \right] \quad (2.24)$$

4. Se escoge un valor aleatorio  $U$ , a partir de una función de distribución de probabilidad uniformemente distribuida en  $(0,1)$ . Si  $U \leq \zeta$ , se escoge  $\mathbf{f}^{k+1} = \mathbf{f}^*$ ; de otra forma  $\mathbf{f}^{k+1} = \mathbf{f}^k$ .
5. Se incrementa  $k$  ( $k = k+1$ ) y se retorna al paso N° 2 de modo de generar la secuencia  $\{\mathbf{f}^1, \dots, \mathbf{f}^k\}$ .

Luego de  $K$  iteraciones, este procedimiento iterativo generará una cadena de Markov  $\{\mathbf{f}^1, \dots, \mathbf{f}^K\}$ , siempre y cuando la probabilidad de transición de  $\mathbf{f}^k$  a  $\mathbf{f}^{k+1}$  dependa sólo de  $\mathbf{f}^k$  y no de  $\{\mathbf{f}^1, \dots, \mathbf{f}^{k-1}\}$ . Luego de un número de iteraciones suficientemente largo ( $B$ ), el conjunto alcanza un estado estacionario, y  $\{\mathbf{f}^{B+1}, \dots, \mathbf{f}^K\}$  constituye un conjunto de muestras cuya distribución de probabilidades es  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ .

A partir de  $\{\mathbf{f}^{B+1}, \dots, \mathbf{f}^K\}$  pueden obtenerse estimaciones de la PSD,  $\hat{\mathbf{f}}$ , mediante el cálculo de diferentes momentos de la distribución de probabilidades  $\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ . Por ejemplo, mediante la media de la distribución de probabilidades, es decir:

$$\hat{\mathbf{f}} = \frac{\sum_{i=B+1}^K \mathbf{f}^i}{(K - B)} \quad (2.25)$$

Considerando el caso específico de la estimación de una PSD, el método Bayesiano descrito no asignará probabilidad cero a ninguna ordenada  $f(D_i)$ . Entonces, en aquellos  $D_i$  donde las ordenadas de la PSD verdadera son efectivamente nulas, la estimación,  $\hat{f}(D_i)$ , exhibirá pequeños valores espurios positivos (con amplitud de más de dos órdenes de magnitud inferiores a la de los modos principales de la PSD). En las aplicaciones que se presentarán en esta tesis, y para evitar la presencia de tales valores erróneos en las

estimaciones, aquellas ordenadas  $\hat{f}(D_i)$  con valores por debajo de 0.5% del máximo de la PSD, serán directamente consideradas como cero.

## 4. Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los métodos de resolución de problemas inversos utilizados a lo largo de esta tesis. En el caso de PIMC lineales, los métodos de regularización de Tikhonov basados en SVD y GSVD resultan adecuados ya que obtienen la solución del PIMC mediante una simple combinación lineal de las columnas de las matrices obtenidas en la descomposición en valores singulares. Sin embargo, SVD y GSVD no resultan una alternativa viable para PIMC no-lineales o en aplicaciones que involucran restricciones sobre las estimaciones.

La resolución de PIMCs lineales y no-lineales mediante regularización de Tikhonov (independientemente de si involucran restricciones sobre la solución), puede abordarse a partir del planteo de un problema de optimización. Los métodos de regularización basados en SQP son capaces de alcanzar el óptimo global del problema si se escoge adecuadamente el punto inicial de búsqueda, pero si el mismo se encuentra muy alejado del óptimo global, normalmente este tipo de algoritmos se estancará en algún óptimo local. Por otro lado, los métodos de optimización estocásticos, en particular los GAs o las PSOs, logran obtener buenas aproximaciones al óptimo global independientemente de los puntos iniciales escogidos para la búsqueda, pero normalmente requieren una gran cantidad de iteraciones antes de alcanzar el óptimo global. Un algoritmo híbrido, aprovecha las ventajas de los métodos de optimización determinísticos y estocásticos. Involucra una primera etapa de optimización mediante un algoritmo estocástico y una segunda etapa mediante un algoritmo de

programación cuadrática sucesiva el cual utiliza como punto inicial la solución obtenida en la primera etapa. Un algoritmo híbrido es capaz de obtener el óptimo global del PIMC independientemente de los puntos iniciales escogidos y en un número relativamente bajo de iteraciones.

Una GRNN es una herramienta estática que posee la ventaja de obtener estimaciones de la distribución en forma casi instantánea. Sin embargo, sólo podrá utilizarse en aplicaciones que involucren sistemas y condiciones de medición idénticas a las utilizadas para generar los patrones de entrenamiento. Cualquier cambio en las condiciones de medición (por ejemplo, en los ángulos de medición en ELS) o en las características del látex (por ejemplo, el índice de refracción de las partículas) respecto de las utilizadas en el entrenamiento de la red, requerirá de una nueva etapa de entrenamiento. Además, las soluciones obtenidas resultan altamente dependientes del tipo de patrón de entrenamiento utilizado. Por ejemplo, si se entrena la red con patrones unimodales, las soluciones de ninguna manera podrán aproximar una distribución bimodal. Esto puede mejorarse considerando patrones de formas complejas, como por ejemplo PSDs multimodales. Sin embargo, para este tipo de patrones complejos, los conjuntos de entrenamiento suelen ser extremadamente grandes, derivando en enormes tiempos de entrenamiento y en problemas asociados con la memoria de cómputo.

Por último, en los métodos Bayesianos la solución del problema inverso es una distribución de densidad de probabilidades (la distribución a posteriori) y no una simple estimación de la PSD. A partir de la distribución de probabilidades a posteriori puede obtenerse la estimación de la PSD (por ejemplo, maximizando la probabilidad o hallando su media) y realizarse inferencia estadística, por ejemplo, para la obtención de intervalos de confianza de la estimación obtenida. Como ventaja, este tipo de métodos permite incorporar en el problema inverso, de forma sencilla, información relativa a las incertidumbres en las

mediciones (mediante la matriz de covarianza del ruido en las mediciones,  $C_D$ ), o información a priori referente a la PSD (mediante la distribución de probabilidades a priori).

Del punto de vista de la dificultad para su utilización, los métodos de inversión basados en regularización de Tikhonov (independientemente de si se implementan mediante SVD, SQP, GA o PSO) y los métodos Bayesianos, resultan herramientas relativamente complejas que requieren de un conocimiento mínimo por parte del usuario en el campo de la resolución de PIMCs. En contrapartida, luego de ser entrenadas, las GRNN pueden ser utilizadas sin requerir de mayores conocimientos específicos a PIMCs, lo cual constituye una gran ventaja.

## **CAPÍTULO 3**

### **NUEVOS MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA BASADOS EN MDLS**



## 1. Introducción

En el Capítulo 1, se vio que la combinación de mediciones independientes permite mejorar notablemente la PSD estimada. A su vez, en los métodos numéricos utilizados para resolver el PIMC resultante, es crítica la determinación de los parámetros de normalización, dado que poseen un gran efecto sobre las estimaciones obtenidas (Vega y col., 2003a, 2003b). Cuando se combinan técnicas de ELS y T, se requiere estimar un único parámetro de normalización; pero cuando la PSD se estima a partir de  $R$  mediciones de MDLS, deben determinarse  $(R-1)$  parámetros.

Como se detalló en el Capítulo 1, se han reportado en la literatura numerosos métodos para estimar los  $k_{\theta_r}$  en MDLS. Desafortunadamente, los métodos propuestos derivan en procedimientos recursivos complejos que consumen mucho tiempo y esfuerzo (Bryant y col., 1996; Vega y col., 2003b), o que precisan de mediciones adicionales, como por ejemplo las concentraciones relativas de la muestra en las diferentes mediciones o la intensidad de luz dispersada a cada  $\theta_r$  (Bott, 1988; Bryant y Thomas, 1995), lo cual aporta nuevas fuentes de incertidumbre al problema de estimación.

En este Capítulo se presenta un método novedoso para estimar la PSD a partir de mediciones de MDLS efectuadas a varios  $\theta_r$ . El método se basa en el cálculo inicial de los diámetros promedios de  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , obtenidos por el método de los cumulantes (Koppel, 1972). A continuación se brindan los fundamentos matemáticos del método; y en secciones subsiguientes se presentan ejemplos de aplicación, correspondientes tanto a casos simulados numéricamente como a mediciones experimentales sobre muestras de látex.

## 2. Estimación de la PSD sobre la base de los diámetros medios de DLS

Retomando la Ec. (1.18) que describe el modelo de medición de DLS y considerando la condición de normalización de la función de autocorrelación [ $g_{\theta_r}^{(1)}(0) = 1$ ], se puede obtener una expresión para los parámetros  $k_{\theta_r}$  como:

$$k_{\theta_r} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} \quad (3.1)$$

con lo cual la Ec. (1.18) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma(\theta_r)\xi_k}{D_i}} h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} \quad (3.2)$$

Expandiendo la exponencial en el numerador de la Ec. (3.2) puede obtenerse una expresión alternativa para el modelo de medición de DLS, es decir:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \frac{\sum_{i=1}^N \left\{ \left[ 1 - \frac{\gamma \xi_k}{D_i} + \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma \xi_k}{D_i} \right)^2 - \frac{1}{6} \left( \frac{\gamma \xi_k}{D_i} \right)^3 + \dots \right] h_{\theta_r}(D_i) \right\}}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} \quad (3.3a)$$

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \frac{\sum_{i=1}^N \left\{ h_{\theta_r}(D_i) - \gamma \xi_k \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i} + \frac{1}{2} (\gamma \xi_k)^2 \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i^2} - \dots \right\}}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} \quad (3.3b)$$

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \frac{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} - \frac{\sum_{i=1}^N \gamma \xi_k \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i}}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} + \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^N (\gamma \xi_k)^2 \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i^2}}{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)} - \dots \quad (3.3c)$$

y finalmente se obtiene:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = 1 - \frac{\gamma}{\frac{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i}}} \xi_k + \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\frac{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i^2}}} \xi_k^2 - \frac{1}{6} \frac{\gamma^3}{\frac{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i^3}}} \xi_k^3 + \dots \quad (3.4)$$

La Ec. (3.4) es tan exacta como la Ec. (3.2), siempre y cuando se tomen todos los términos en la sumatoria, ya que se ha obtenido sin recurrir a ninguna hipótesis simplificatoria. A partir de la Ec. (3.4) puede obtenerse una expresión analítica para los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  en función de la PSD.

Para esto, se reescribe la Ec. (1.22b) como:

$$\ln \left[ g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) \right] = -\kappa_1 \xi_k + \frac{\kappa_2}{2} \xi_k^2 - \frac{\kappa_3}{6} \xi_k^3 + \dots = -\kappa_1 \xi_k + p(\xi_k) \quad (3.5)$$

donde se han agrupado en el polinomio  $p(\xi_k)$  todos los términos con potencias de  $\xi_k$  mayores o iguales a dos. De la Ec. (3.5) podemos razonar que:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = e^{-\kappa_1 \xi_k + p(\xi_k)} = e^{-\kappa_1 \xi_k} e^{p(\xi_k)} \quad (3.6a)$$

Si se expanden ambas exponenciales en la Ec. (3.6a) se obtiene:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = \left[ 1 - \kappa_1 \xi_k + \frac{1}{2} (\kappa_1 \xi_k)^2 - \dots \right] \left[ 1 + p(\xi_k) + \frac{1}{2} p(\xi_k)^2 + \dots \right] \quad (3.6b)$$

y distribuyendo se llega a:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = 1 - \kappa_1 \xi_k + P(\xi_k) \quad (3.7)$$

donde  $P(\xi_k) \neq p(\xi_k)$  es también un polinomio de potencias en  $\xi_k$  mayores a dos. A partir de la Ec. (1.23), la Ec. (3.7) se puede expresar como:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = 1 - \frac{\gamma}{\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)} \xi_k + P(\xi_k) \quad (3.8)$$

Si se comparan las Ecs. (3.4) y (3.8) puede concluirse que:

$$\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) = \frac{\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{h_{\theta_r}(D_i)}{D_i}} = \frac{\sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{C_I(\theta_r, D_i) f(D_i)}{D_i}} \quad (3.9)$$

La Ec. (3.9) indica que los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos por el método de los cumulantes se relacionan con la PSD en forma no-lineal. Esta expresión puede utilizarse como un modelo de medición para estimar la PSD,  $f(D_i)$ , a partir de las “mediciones derivadas”  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidas con el método de los cumulantes. Este problema de estimación es no-lineal, pero

elimina la necesidad de utilizar parámetros de normalización o mediciones alternativas (como las diluciones realizadas a los diferentes ángulos). De acuerdo con la Ec. (3.9),  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  no se corresponde con ningún  $\bar{D}_{a,b}$  de la PSD, excepto en la región de Rayleigh, donde  $C_I(\theta_r, D_i) \propto D_i^6$  y por lo tanto  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) = \bar{D}_{6,5}$ . Entonces, las PSDs que se encuentran estrictamente en la región de Rayleigh no pueden ser estimadas con la Ec. (3.9), debido a que los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  resultan invariantes ante diferentes  $\theta_r$ , no lográndose adicionar información al medir a diferentes ángulos.

### 2.1. Análisis del problema inverso no-lineal en MDLS

A partir del análisis presentado en la sección anterior, puede razonarse que el problema inverso de estimación de la PSD sobre la base de mediciones MDLS puede abordarse mediante dos métodos diferentes: i) el método clásico, basado en las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  y descrito por la Ec. (1.33), el cual una vez obtenidos los  $k_{\theta_r}$  constituye un problema inverso lineal; y ii) el método basado en  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  y descrito por la Ec. (3.9), el cual resulta un problema inverso no-lineal.

Como se detalló en la sección 1 del Capítulo 2, el análisis de los valores singulares relacionados al problema inverso resulta útil para determinar su nivel de estabilidad (o su condicionamiento numérico). Desafortunadamente, el problema inverso descrito por la Ec. (3.9) resulta no-lineal, y por lo tanto un análisis de valores singulares no puede llevarse a cabo en forma directa. Se propone entonces, a manera de aproximación, analizar el problema inverso linealizado en torno a diferentes PSDs, con el fin de obtener una idea de su nivel de condicionamiento. Se escogen dos distribuciones Gaussianas,  $f_a$  y  $f_b$ , de diámetros medios  $\bar{D}_{G,a} = 375$  nm y  $\bar{D}_{G,b} = 400$  nm, y desviación estándar  $\sigma_{G,a} = 15$  nm y  $\sigma_{G,b} = 25$  nm,

definidas en el rango de diámetros [100 - 1000] nm, a intervalos de 10 nm ( $N = 91$ ). Para cada PSD se calcula la matriz  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ , utilizando  $n_{m0} = 1.3316$  (agua),  $n_{p0} = 1.5729$  (PS) (Inagaki y col., 1977),  $T = 303.15$  K,  $M = 150$ , y  $\theta_r$  comprendidos entre  $[30^\circ - 150^\circ]$  en incrementos de  $10^\circ$  ( $R = 13$ ). Además, se calculan en forma idealizada los  $k_{\theta_r}$  mediante la Ec. (1.34) a partir de las PSDs  $f_a$  y  $f_b$ . Se obtienen entonces las dos matrices asociadas a cada ejemplo de MDLS lineal con medición de las autocorrelaciones:  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_a}$  ( $M \times N$ ) y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_b}$  ( $M \times N$ ).

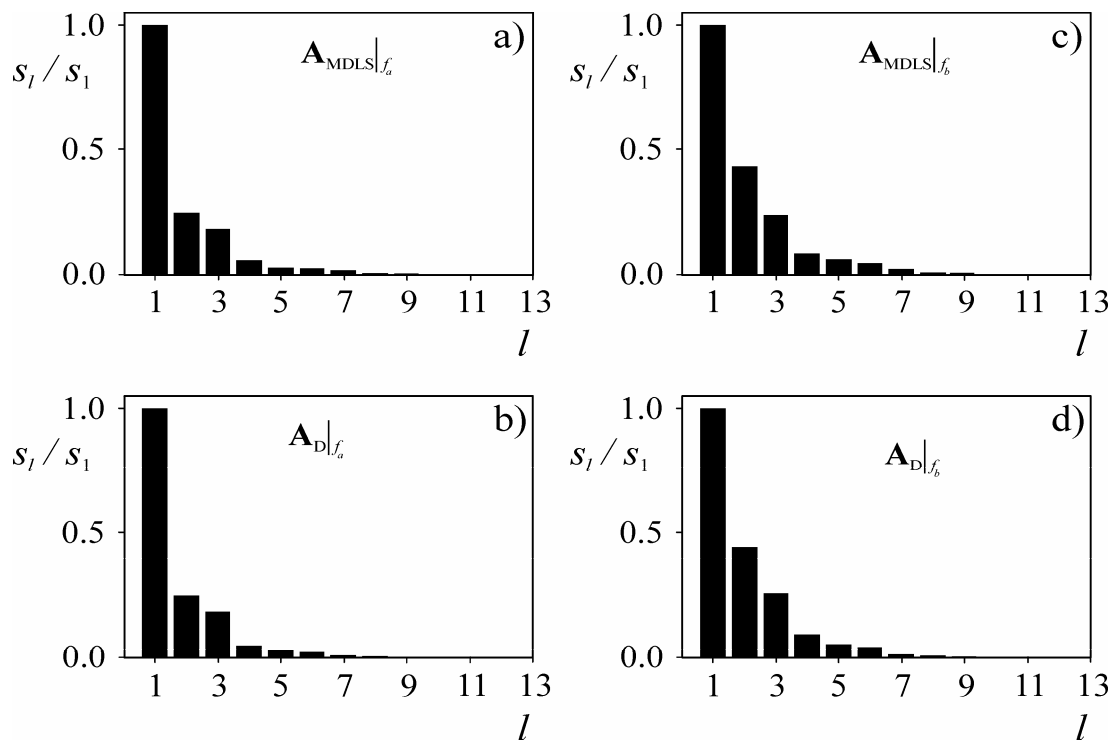
Por otra parte, la forma linealizada de la Ec. (3.9) se obtiene a partir de su aproximación mediante una serie de Taylor (Aster y col., 2005), despreciando los términos mayores al 1º orden. La Ec. (3.9) linealizada en torno a  $f_a$  y  $f_b$  puede escribirse en forma matricial, como:

$$\bar{\mathbf{D}} \approx \bar{\mathbf{D}}|_{f_a} + \mathbf{A}_D|_{f_a} [\mathbf{f} - \mathbf{f}_a] \quad (3.10a)$$

$$\bar{\mathbf{D}} \approx \bar{\mathbf{D}}|_{f_b} + \mathbf{A}_D|_{f_b} [\mathbf{f} - \mathbf{f}_b] \quad (3.10b)$$

donde  $\bar{\mathbf{D}}$  ( $R \times 1$ ) contiene las ordenadas de los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ ;  $\bar{\mathbf{D}}|_{f_a}$  ( $R \times 1$ ) y  $\bar{\mathbf{D}}|_{f_b}$  ( $R \times 1$ ) contienen las ordenadas  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)|_{f_a}$  y  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)|_{f_b}$ , los cuales se obtienen a partir de la Ec. (3.9) mediante evaluación con  $f=f_a$  y  $f=f_b$ , respectivamente;  $\mathbf{A}_D$  ( $R \times N$ ) es la matriz de sensibilidad, cuyas componentes son:  $A_D(r, i) = \partial \bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) / \partial f(D_i)$ ; y los vectores  $\mathbf{f}_a$  y  $\mathbf{f}_b$  contienen las ordenadas de las respectivas PSDs. Se calculan entonces las matrices  $\mathbf{A}_D|_{f_a}$  y  $\mathbf{A}_D|_{f_b}$ , mediante diferencias finitas y evaluando en  $f_a$  y  $f_b$ , respectivamente.

Analizando los valores singulares de las matrices  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_a}$ ,  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_b}$ ,  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_a}$  y  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_b}$  puede obtenerse una idea del condicionamiento del problema inverso lineal de la Ec. (1.33) y el no-lineal descrito por la Ec. (3.9). Se procede entonces a aplicar SVD a las matrices resultantes. Debido a que normalmente  $R < N$  y  $R M > N$ , el número de valores singulares  $s_l$  asociados a las matrices  $\mathbf{A}_{\text{D}}$  ( $R \times N$ ) y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  ( $R M \times N$ ) resulta en  $R$  y  $N$ , respectivamente. En la Fig. 3.1a) y 3.1c) se muestran los primeros 13 valores  $s_l$  (normalizados respecto a  $s_1$ ) para las matrices  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_a}$  y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_b}$ , respectivamente, y en las Figs. 3.1b) y 3.1d) los 13 valores  $s_l$  correspondientes a las matrices  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_a}$  y  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_b}$ , respectivamente.



**Figura 3.1:** Análisis del condicionamiento numérico del problema inverso en MDLS. Primeros 13 valores singulares  $s_l$  (normalizados respecto a  $s_1$ ) de las matrices  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  del problema lineal (a y c), y de las matrices de sensibilidad  $\mathbf{A}_{\text{D}}$  del problema linealizado (b y d).

Para ambas PSDs, las matrices no evidencian diferencias significativas en las tendencias con las que los valores singulares tienden a cero. En general, en un sistema de ecuaciones algebraicas como el descrito por las Ecs. (1.33) y (3.10), el número de valores singulares  $s_l$  diferentes a cero, es igual a la cantidad de variables independientes (o al número de ecuaciones linealmente independientes) del sistema. Para los ejemplos analizados, la Fig. 3.1) indica que los valores  $s_l$  decaen varios órdenes de magnitud con respecto al máximo, a partir de  $l > 9$ , lo cual indica que sólo unas pocas ecuaciones (8 o 9) del sistema resultan linealmente independientes, mientras que el resto son altamente correlacionadas con las primeras. En definitiva, aunque el sistema linealizado [Ecs. (3.10a) y (3.10b)] posee una dimensión menor a la del sistema lineal [Ec. (1.33)], el contenido de información sobre la PSD resulta similar evidenciado por una cantidad similar de ecuaciones linealmente independientes (o de variables independientes) en ambos sistemas: lineal y linealizado.

La Tabla 3.1 presenta los números de condición de las matrices  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_a}$ ,  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}|_{f_b}$ ,  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_a}$  y  $\mathbf{A}_{\text{D}}|_{f_b}$  detectándose un mejor condicionamiento numérico (un menor número de condición) en el problema linealizado. Esta mejora en el condicionamiento numérico es consecuencia directa de la menor dimensión de la matriz  $\mathbf{A}_{\text{D}}$ . En efecto, las matrices  $\mathbf{A}_{\text{D}}$  ( $\mathbb{R} \times \mathbb{N}$ ) y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  ( $\mathbb{R} \times \mathbb{M} \times \mathbb{N}$ ) tienen asociados  $R$  y  $N$  valores singulares  $s_l$ , respectivamente, siendo normalmente  $R < N$ . La manera en que estos valores  $s_l$  decaen a cero es similar para  $\mathbf{A}_{\text{D}}$  y  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  [ver Fig. 3.1)], sin embargo, la matriz  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$  tiene asociados  $(N - R)$  valores  $s_l$  adicionales, los cuales son muy pequeños y producen un incremento del número de condición de la matriz  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ .



**Tabla 3.1:** Números de condición para las matrices de los problemas lineal y linealizado de MDLS.

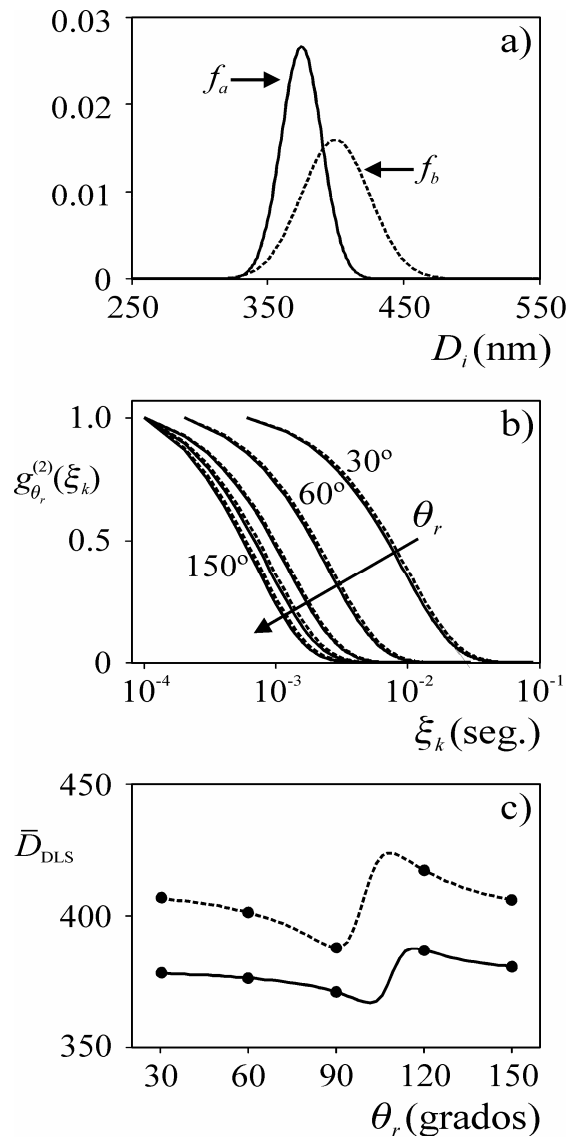
	$\mathbf{A}_{\text{MDLS}} _{f_a}$	$\mathbf{A}_{\text{D}} _{f_a}$	$\mathbf{A}_{\text{MDLS}} _{f_b}$	$\mathbf{A}_{\text{D}} _{f_b}$
Nº de cond.	$6.3 \times 10^{18}$	$4.5 \times 10^5$	$5.0 \times 10^{18}$	$2.5 \times 10^5$

A partir del análisis realizado, y generalizando los resultados obtenidos para el sistema linealizado [Ecs. (3.10a) y (3.10b)] al sistema no-lineal [Ec. (3.9)], puede concluirse que el método de estimación de PSD basado en  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  sobre la base de la Ec. (3.9) no sólo posee la ventaja de no requerir el cálculo de los  $k_{\theta_r}$ , sino que además resulta un problema inverso mejor condicionado que el correspondiente al problema MDLS lineal, y por lo tanto debe resultar un problema inverso más estable.

En la Fig. 3.2a) se muestran las PSDs simuladas  $f_a$  y  $f_b$ . Las correspondientes mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  se obtienen a partir del modelo de medición de DLS [Ec. (1.20)]. En la Fig. 3.2b) se muestran las funciones de autocorrelación (normalizadas) de la intensidad de luz dispersada,  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k) = [G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k) - G_{\infty, \theta_r}^{(2)}] / [G_{\theta_r}^{(2)}(0) - G_{\infty, \theta_r}^{(2)}]$ , para los ángulos  $[30^\circ \ 60^\circ \ 90^\circ \ 120^\circ \ 150^\circ]$ . Mediante el método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972) aplicado a las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  se obtienen los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ , los cuales se muestran como puntos en la Fig. 3.2c). Además, la Fig. 3.2c) muestra los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos a partir de la Ec. (3.9) para las PSDs  $f_a$  y  $f_b$  para todos los  $\theta_r$  en el rango considerado (curvas continua y de trazos). Obsérvese que mientras la mediciones  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  para las distintas PSDs de la Fig. 3.2a) se encuentran casi superpuestas a un mismo ángulo, los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  se diferencian completamente. El mejor condicionamiento del problema inverso no-lineal es una consecuencia directa de esta mayor sensibilidad observada en las “mediciones” derivadas,

$\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ , ante cambios en la PSD. La separación de las mediciones correspondientes a las PSDs  $f_a$  y  $f_b$  da una idea de la sensibilidad de ambos problemas inversos (lineal y no-lineal) ante perturbaciones en las mediciones. El siguiente análisis cualitativo apunta a aclarar más este hecho. En efecto, en presencia de ruido experimental aleatorio, las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$  correspondientes a  $f_a$  y  $f_b$  tienden a solaparse dificultando la diferenciación de las PSDs [Fig. 3.2b)]. Por el contrario, los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  se encuentran bien diferenciados [Fig. 3.2c)], y difícilmente se solapan aun en presencia de perturbaciones de gran amplitud. Además, debido a que el método de los cumulantes (Koppel, 1972) aproxima el logaritmo de la función  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$  mediante un polinomio, simultáneamente introduce un filtrado del ruido de medición. En consecuencia, los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos exhiben normalmente una baja sensibilidad al ruido de medición presente en  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$ , y por lo tanto no es esperable que las “mediciones” derivadas  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  exhiban perturbaciones de gran amplitud originadas por dicho ruido.

La escasa separación de las funciones  $g_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  en la Fig. 3.2b), la cual se traduce a las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$ , es una consecuencia de la normalización de las funciones  $g_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  [o las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$ ]. Es decir, aunque las autocorrelaciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  correspondientes a las PSDs  $f_a$  y  $f_b$  resulten muy diferentes, el solapamiento observado en la Fig. 3.2b) se debe principalmente a que las funciones  $g_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  [o las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$ ] se encuentran normalizadas.



**Figura 3.2:** Sensibilidad de las mediciones MDLS. a) PSDs simuladas  $f_a$  y  $f_b$ ; b) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972).

## 2.2. Resolución del problema inverso no-lineal en MDLS

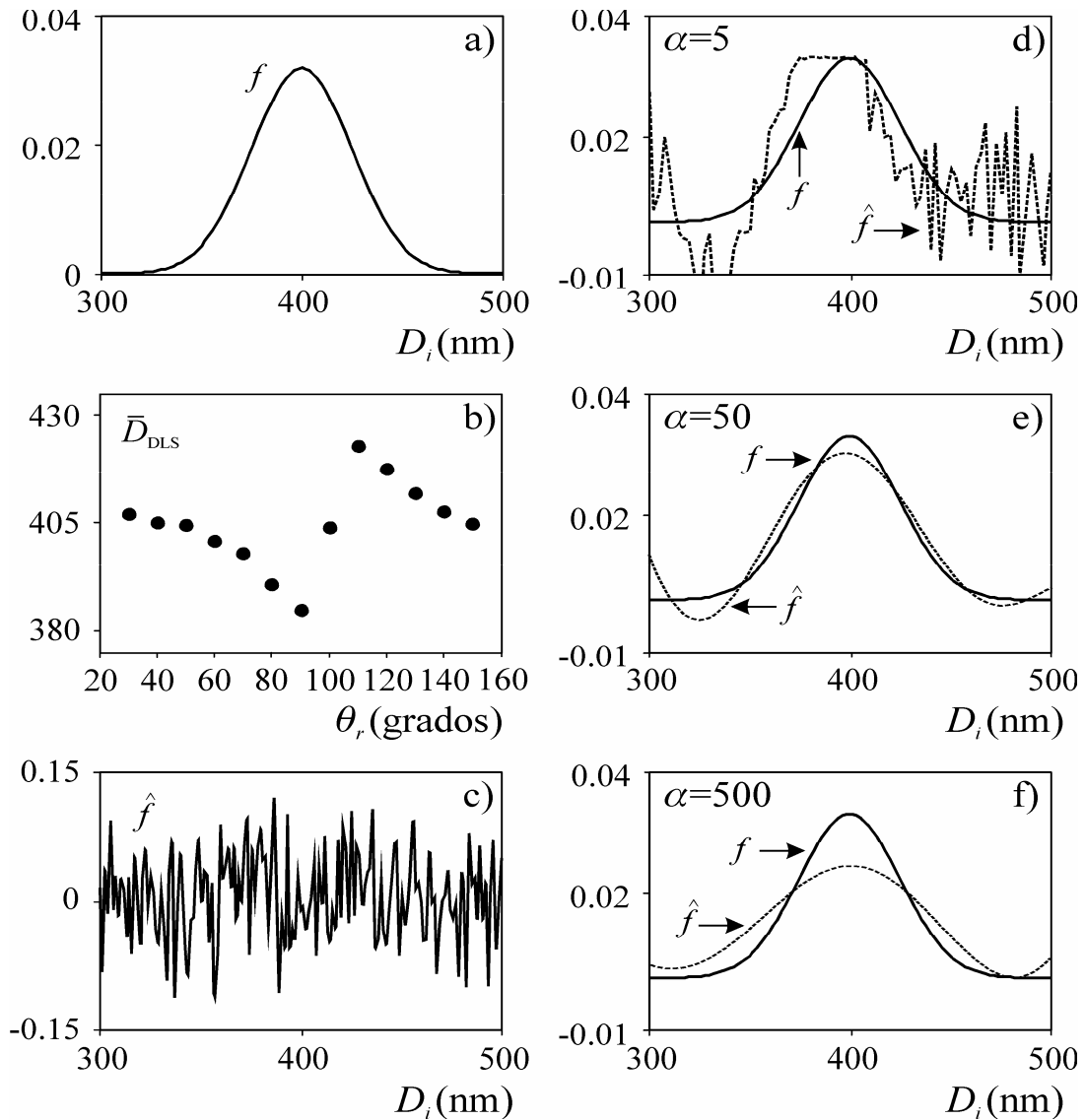
La resolución del problema inverso de estimación de la PSD sobre la base de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , puede obtenerse en primera instancia mediante el planteo de mínimos cuadrados:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\| \overline{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right\| \quad (3.11)$$

donde  $\overline{\mathbf{D}}$  ( $R \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son los diámetros  $\overline{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos por el método de los cumulantes (Koppel, 1972), y  $\hat{\mathbf{D}}$  ( $R \times 1$ ) contiene los  $\hat{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos para la PSD estimada  $\hat{\mathbf{f}}$  a partir de la Ec. (3.9). Desafortunadamente, el problema inverso no-lineal también resulta mal condicionado y por lo tanto la solución que se obtendría por mínimos cuadrados resultaría oscilatoria e inestable en presencia de ruidos aleatorios en las mediciones.

El mal condicionamiento del problema inverso no-lineal puede observarse claramente en el ejemplo de la Fig. 3.3), correspondiente a la estimación mediante la Ec. (3.11) de la PSD  $f_b$ . Para la PSD simulada [Fig. 3.3a)] se obtienen las mediciones de autocorrelación de la luz dispersada,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , a los ángulos de  $30^\circ$  a  $150^\circ$ , en incrementos de  $10^\circ$ , a partir de las Ecs. (1.16) y (1.20). La línea de base,  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ , a cada  $\theta_r$  se obtuvo mediante la Ec. (1.34). Se perturbaron las mediciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  añadiendo ruido aleatorio de distribución normal, media nula y desviación estándar  $\sigma = 0.1\%$  respecto de la línea de base,  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ . A cada ángulo, se obtuvieron las “mediciones” derivadas  $\overline{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  mediante la Ec. (1.16) y la aplicación del método de los cumulantes sobre las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ . Se muestran los  $\overline{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  resultantes en la Fig. 3.3b). A partir de las “mediciones” derivadas  $\overline{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  se obtiene la estimación,  $\hat{\mathbf{f}}$ , por mínimos cuadrados [Ec. (3.11)] mediante una PSO de 25 partículas, fijándose un límite máximo de 10.000 generaciones. En la Fig. 3.3c) se muestra la estimación  $\hat{\mathbf{f}}$ , la cual resulta muy oscilatoria debido al mal condicionamiento del problema inverso. Como consecuencia, el problema inverso no-lineal será resuelto con las herramientas

descritas en el Capítulo 2. Se presentan a continuación algunas alternativas para estimar las PSDs a partir de “mediciones”  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , junto con un análisis de sus ventajas y desventajas. Los resultados mostrados en las Figs. 3.3d-f) corresponden a la estimación por regularización de Tikhonov y serán comentadas en la sección siguiente.

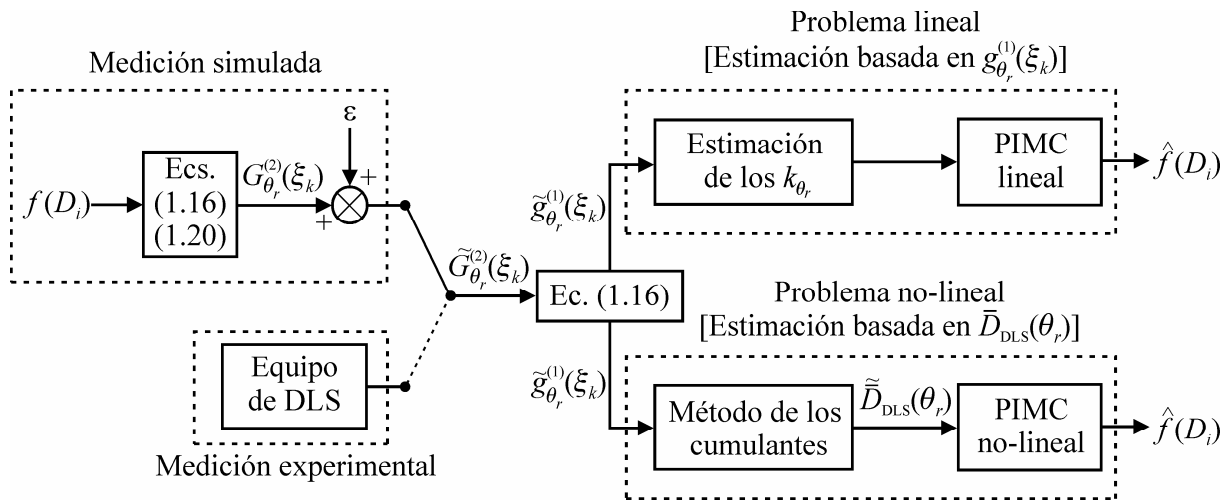


**Figura 3.3:** Mal condicionamiento numérico del problema inverso no-lineal.

a) PSD simulada; b) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos mediante el método de los cumulantes (Koppel, 1972); c) Estimación por mínimos cuadrados; d-f) Estimaciones obtenidas mediante el método de regularización de Tikhonov de orden cero, para diferentes valores del parámetro de regularización  $\alpha$ .

### 2.3. Tratamiento de datos en MDLS

En la Fig. 3.4) se muestran esquemáticamente los diferentes tratamientos de datos efectuados sobre las mediciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  para la estimación de PSDs mediante MDLS en ejemplos “sintéticos” o simulados y a partir de muestras experimentales.



**Figura 3.4:** Síntesis esquemática de la estimación de PSDs por MDLS. Se representan los procedimientos utilizados para resolver el problema inverso (lineal y no-lineal), tanto para mediciones simuladas como experimentales.

A continuación, se explica la Fig. 3.4). En los ejemplos simulados, se asume a la PSD,  $f(D_i)$ , como conocida; se utilizan las Ecs. (1.16) y (1.20) para calcular las mediciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  libres de ruido; se añade ruido aleatorio  $\varepsilon$  con el objetivo de simular las perturbaciones observadas en los experimentos, obteniéndose así las mediciones ruidosas  $\tilde{G}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ . En los ejemplos experimentales, estas mediciones ruidosas son las directamente adquiridas con el equipo de DLS. Utilizando la Ec. (1.16), se procesan las mediciones crudas,  $\tilde{G}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , para obtener las mediciones normalizadas,  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ . En base a estas mediciones, se pueden utilizar dos métodos para estimar la PSD: 1) el método de estimación clásico, que

requiere de los parámetros de normalización,  $k_{\theta_r}$ , y de la implementación de un algoritmo de inversión para resolver el PIMC lineal; y 2) el método basado en las “mediciones” derivadas  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , obtenidas mediante cumulantes (Koppel, 1972), que estima la PSD a través de un algoritmo de inversión para resolver el PIMC no-lineal.

En lo que sigue, se aplica el esquema de tratamiento de datos de la Fig. 3.4) sobre ejemplos simulados y experimentales. Para resolver el PIMC no-lineal se utilizan los métodos de inversión ya discutidos (técnicas de regularización, redes neuronales y métodos estadísticos Bayesianos), y se detallan las ventajas y desventajas de cada uno.

### 3. Resolución del Problema Inverso de MDLS No-lineal Mediante Regularización de Tikhonov

Para resolver el PIMC no-lineal puede utilizarse el método de regularización de Tikhonov (Tikhonov y Arsenin, 1977) descrito por la Ec. (2.6) del Capítulo 2. La extensión del planteo al caso MDLS no-lineal es:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} J_{\alpha, \mathbf{H}}(\hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right\|_2^2 + \alpha \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2 \right\} \quad \text{sueto a : } \hat{\mathbf{f}} \geq 0 \quad (3.12)$$

Al igual que para problemas inversos lineales, valores pequeños del término  $\left\| \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right\|_2^2$  aseguran un buen ajuste de las mediciones; mientras que el término  $\alpha \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2$  tiende a minimizar las oscilaciones en  $\hat{\mathbf{f}}$ . El compromiso entre la minimización de ambos términos es

balanceado mediante el parámetro de regularización,  $\alpha > 0$ . Retomando el ejemplo de la Fig. 3.3), se presentan las estimaciones obtenidas mediante el método de Tikhonov de orden cero (Tikhonov y Arsenin, 1977) para tres valores diferentes del parámetro  $\alpha$  [Figs 3.3d-f)] con resolución mediante la PSO utilizada en la sección anterior. Nótese que para  $\alpha$  pequeño [Fig. 3.3d)] la estimación obtenida,  $\hat{f}$ , resulta oscilatoria. Por el contrario, para  $\alpha$  grande [Fig. 3.3f)] la solución no exhibe oscilaciones pero resulta con un ancho excesivo. Finalmente, para  $\alpha$  intermedio [Fig. 3.3e)] la estimación obtenida resulta muy cercana a la PSD simulada. En PIMCs de tipo no-lineal el parámetro  $\alpha$  puede obtenerse a partir de la generalización para problemas no-lineales del método de validación cruzada generalizada (Farquharson y Oldenburg, 2004) o del método de la curva-L (Farquharson y Oldenburg, 2004; Clementi y col., 2011a). Debido a su simplicidad, se utiliza este último para determinar el valor de  $\alpha$ .

### ***3.1. Validación experimental***

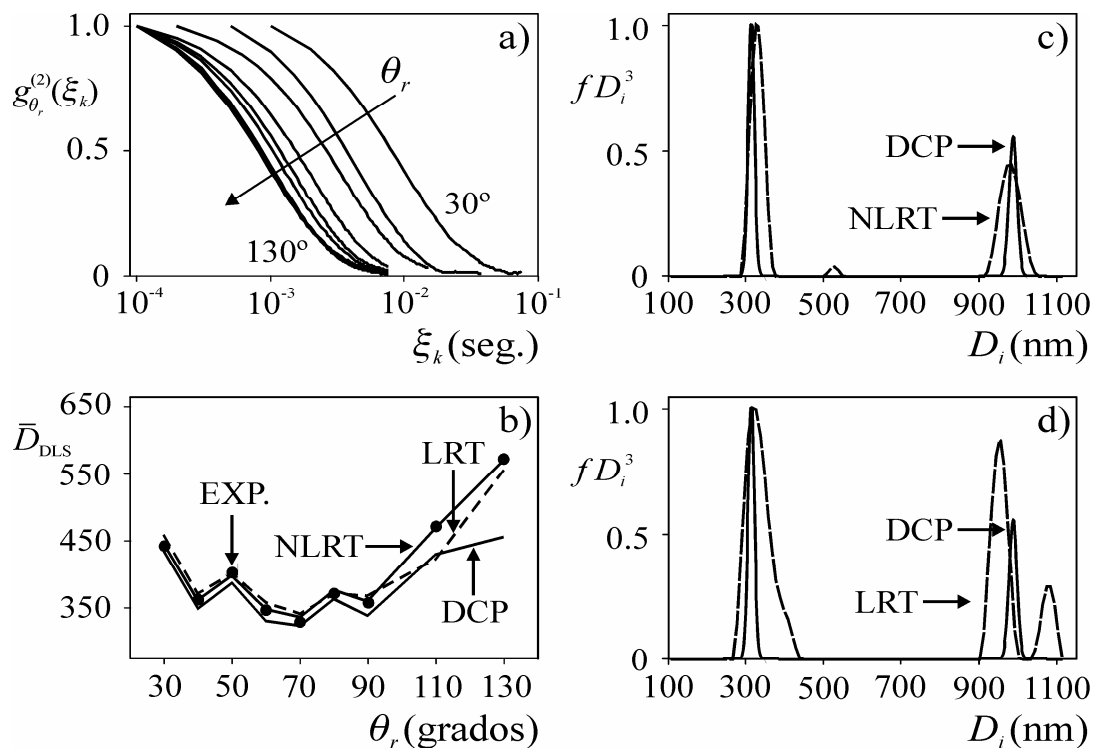
En esta sección, se considera el análisis de dos látex de PS, a los que se denominan  $L_1$  y  $L_2$ . El látex  $L_1$  fue obtenido mediante una mezcla de estándares (Polysciences) de diámetros nominales 306 nm y 974 nm. Para cada estándar, se dispone de datos correspondientes a mediciones por DCP (provistos por el proveedor). La fracción másica del modo de mayor tamaño fue determinada mediante gravimetría, resultando  $w_2=41\%$  (y por lo tanto  $w_1=59\%$  para el modo de menor tamaño). En general, la estimación de distribuciones que involucran modos angostos de tamaños medios diferentes resulta dificultosa. En tal sentido, este caso experimental tiene por objetivo evaluar la capacidad del método propuesto para determinar el número de modos, así como el diámetro y la fracción másica de cada uno de ellos. El látex  $L_2$  corresponde a un estándar de diámetro nominal de 111 nm (Duke Scientific), el cual fue previamente analizado en la sección 3 del Capítulo 1 y caracterizado también mediante TEM y CHDF.



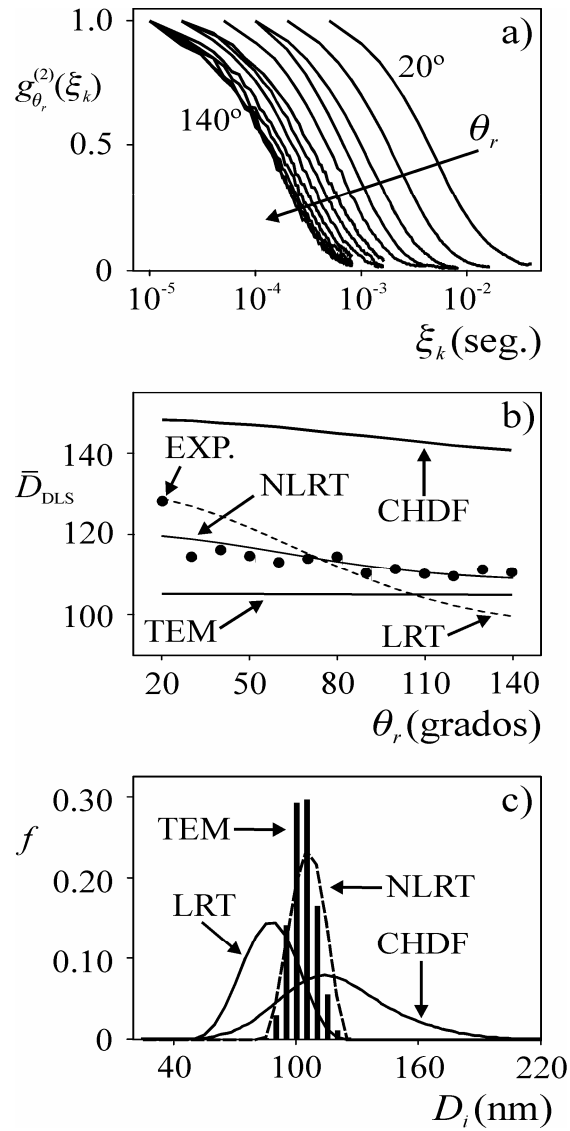
Las mediciones DLS se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 30° (303.15 K). El tiempo total de medición para cada  $\theta_r$  varió entre 200 y 500 seg. El látex L<sub>1</sub> se midió a R=9 ángulos: [30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 110° y 130°]. A cada  $\theta_r$  la concentración se ajustó de modo de evitar la dispersión múltiple y para obtener una relación señal-a-ruido aceptable. El látex L<sub>2</sub> se midió a R=13 ángulos (desde 20° a 140°) a intervalos de 10°. La concentración se mantuvo fija a todos los ángulos y en un valor lo suficientemente bajo como para evitar dispersión múltiple. El látex L<sub>2</sub> se midió a una sola concentración con la finalidad de evaluar la incidencia del ruido de medición sobre la estimación obtenida. Como puede observarse en el diagrama polar de la Fig. 1.3b), para partículas fuera de la región de Rayleigh, la intensidad de luz dispersada disminuye a medida que el ángulo de dispersión  $\theta_r$  aumenta. Entonces, si se asume que el ruido de medición es independiente de  $\theta_r$ , puede concluirse que si la concentración se mantiene fija a los distintos ángulos de medición la relación señal-a-ruido disminuirá con el aumento de  $\theta_r$ . Para compensar esa disminución, la concentración suele aumentarse a medida que se incrementa  $\theta_r$  con el objetivo de aumentar la intensidad de luz dispersada y mejorar así la relación señal-a-ruido. Las Figs. 3.5a) y 3.6a) muestran las funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas,  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , obtenidas para los látex L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>, respectivamente. En la Fig. 3.5a) se observa que el nivel de ruido en las mediciones  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  [y por lo tanto también  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ ] es aproximadamente constante debido a que la concentración se ajustó adecuadamente a cada  $\theta_r$  durante la medición del látex L<sub>1</sub>. Por el contrario, la Fig. 3.6a) indica que  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  resulta ruidosa a  $\theta_r$  elevados, como consecuencia de la baja concentración utilizada durante la medición del látex L<sub>2</sub>. Los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  se obtuvieron por aplicación del método de los cumulantes cuadráticos (Koppel,

1972) sobre las funciones de autocorrelación  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  medidas, y se esquematizan mediante círculos en las Fig. 3.5b) y 3.6b).

Para estimar la PSD de los látex  $L_1$  y  $L_2$ , se utilizaron los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  y se resolvió el PIMC no-lineal descrito por la Ec. (3.12). Se escogió el rango de diámetros de [50-1100] nm a intervalos de 10 nm, y por lo tanto las PSDs estimadas,  $\hat{f}$ , se describen mediante  $N = 106$  puntos. La resolución del problema inverso no lineal se llevó a cabo mediante un algoritmo de optimización híbrido de dos etapas: i) en la primera etapa se obtuvo una aproximación inicial del óptimo global de la Ec. (3.12), mediante un algoritmo de tipo estocástico; y ii) en la segunda etapa, partiendo de la solución aproximada obtenida en i), se utilizó el algoritmo SQP descrito en la sección 3.1 del Capítulo 2, para alcanzar finalmente el óptimo global de la Ec. (3.12). Para el látex  $L_1$ , el algoritmo estocástico utilizado fue una PSO de 25 partículas, fijándose un límite máximo de 10.000 generaciones. Para el látex  $L_2$ , se utilizó un GA de 100 individuos y un límite máximo de 10.000 generaciones. Las PSD obtenidas mediante los algoritmos descritos se muestran en las Figs. 3.5c,d) y 3.6c). Las PSDs correspondientes al látex  $L_1$  [Fig. 3.5c,d)] se representan como  $f D_i^3$  [es decir, ordenadas proporcionales a la masa] para acentuar la visualización del modo a mayores diámetros, y normalizadas respecto del máximo valor para facilitar la comparación entre las PSDs obtenidas con las diferentes técnicas. La Ec. (3.9) puede utilizarse para simular los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  correspondientes a las PSDs obtenidas, los cuales se muestran en las Figs. 3.5b) y 3.6b).



**Figura 3.5:** Estimación de la PSD del Látex  $L_1$  por regularización de Tikhonov. a) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; b) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  experimentales (EXP.) obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadráticos, y calculados mediante la Ec. (3.9) para las estimaciones obtenidas; c-d) PSDs en masa estimadas mediante DCP, y regularización de Tikhonov lineal sobre  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y no-lineal sobre  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT).



**Figura 3.6:** Estimación de la PSD del Látex  $L_2$  por regularización de Tikhonov. a) Funciones de autocorrelación de la luz dispersada normalizadas  $g_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; b) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  experimentales (EXP.) obtenidos mediante el método de los cumulantes cuadráticos, y calculados mediante la Ec. (3.9) para las estimaciones obtenidas; c) PSDs estimadas mediante TEM, CHDF y regularización de Tikhonov lineal sobre  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y no-lineal sobre  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT).

Para evaluar la “performance” de los métodos de estimación, se utilizaron los siguientes índices:

$$J_f = \left( \frac{\sum_{i=1}^N [f(D_i) - \hat{f}(D_i)]^2}{\sum_{i=1}^N [f(D_i)]^2} \right)^{0.5} \quad (3.13a)$$

$$J_D = \frac{1}{R} \left( \sum_{r=1}^R \left[ 1 - \frac{\hat{D}_{DLS}(\theta_r)}{\bar{D}_{DLS}(\theta_r)} \right]^2 \right)^{0.5} \quad (3.13b)$$

$$J_g = \frac{1}{RM} \left( \sum_{r=1}^R \sum_{j=1}^M [g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) - \hat{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)]^2 \right)^{0.5} \quad (3.13c)$$

donde el símbolo  $\hat{\phantom{x}}$  denota valor estimado. Nótese que el índice  $J_f$  sólo puede calcularse cuando la PSD “real” es conocida. Sin embargo, aquí se utilizará como alternativa la estimación obtenida por algún método de referencia, como por ejemplo TEM o DCP.

En la Fig. 3.5c) se comparan la PSD estimada a partir de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  con la obtenida mediante DCP. Se observa una gran concordancia entre ambas estimaciones, excepto por un pequeño modo de fracción másica aproximada 1% alrededor de los 510 nm. A efectos comparativos, el látex L<sub>1</sub> también se caracterizó mediante el método propuesto por Vega y col. (2003b) basado en las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , con resolución del problema inverso lineal mediante regularización de Tikhonov de segundo orden (Tikhonov y Arsenin, 1977), implementada mediante una PSO de 25 partículas y un límite máximo de 10.000 generaciones. A tal fin, sólo se consideraron a los primeros M=30 puntos de  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , para evitar las zonas de la señal con mayor contenido de ruido. La PSD obtenida [Fig. 3.5d)] no logra estimar aceptablemente el modo de mayor diámetro y presenta un modo erróneo de tamaño cercano a los 1080 nm y de elevada fracción en peso (cercano al 9 %). La Tabla 3.2

presenta los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , las fracciones máxicas,  $w_1$  y  $w_2$ , y los índices  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  de las PSDs estimadas. Considerando la estimación obtenida por DCP como referencia, la PSD obtenida sobre la base de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  resulta claramente más adecuada (menor  $J_f$ ). Además, esta estimación logra recuperar aceptablemente los diámetros  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , así como también las fracciones máxicas de cada modo. Como es de esperar, la estimación basada en  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  obtiene el menor  $J_g$ , debido básicamente a que ese método de estimación busca minimizar la diferencia  $[g_{\theta_r}^{(1)} - \hat{g}_{\theta_r}^{(1)}]$ . Por el contrario, el método basado en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  obtiene un menor  $J_D$ .

**Tabla 3.2:** Estimación de la PSD del Látex L<sub>1</sub> por regularización de Tikhonov. Comparación de las PSDs obtenidas por DCP y mediante regularización de Tikhonov lineal a partir de las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y no-lineal a partir de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT). Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones máxicas  $w_1$  y  $w_2$ ; e índices  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  ( $D_{1,0}$ ,  $D_{4,3}$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  y  $J_f$  se evaluaron separadamente para cada modo).

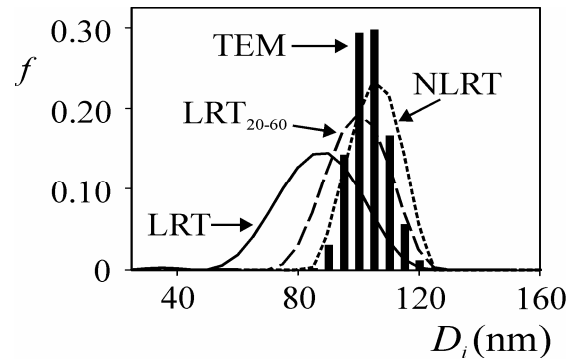
	Referencia	Estimaciones	
	(DCP)	LRT	NLRT
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	306 / 974	319/956	319/966
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	307 / 974	328/967	322/968
$w_1 / w_2$ (%)	59 / 41	57.5 / 33.2	58.5 / 40.2
$10^1 \times J_f$ (-)	-	11.4 / 15.0	9.3 / 10.4
$10^3 \times J_D$ (-)	-	15.8	3.7
$10^3 \times J_g$ (-)	-	1.4	1.5

**Tabla 3.3:** Estimación de la PSD del látex L<sub>2</sub> por regularización de Tikhonov. Comparación de las PSDs obtenidas por TEM, CHDF, y mediante regularización de Tikhonov lineal a partir de las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y no-lineal a partir de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT). Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones máxicas  $w_1$  y  $w_2$ ; e índices  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$ .

	Referencia (TEM)	Estimaciones			
		LRT	LRT <sub>20-60</sub>	NLRT	CHDF
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	103	87	99	106	120
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	104	98	102	109	137
$10^1 \times J_f$ (-)	-	8.8	4.9	3.5	8.0
$10^2 \times J_D$ (-)	-	1.8	2.8	0.7	6.0
$10^3 \times J_g$ (-)	-	1.1	2.1	1.0	2.8

Respecto al látex L<sub>2</sub>, en la Fig. 3.6c) se observa que la estimación obtenida sobre la base de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  resulta muy cercana a la obtenida por TEM (considerada como referencia). También, a modo de comparación, se estimó la PSD utilizando el método propuesto por Vega y col. (2003b) sobre la base de  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  con resolución por regularización de Tikhonov de segundo orden, limitándose el número de puntos de cada autocorrelación a M=30. La Tabla 3.3 presenta los diámetros  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y los índices  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  de las PSDs estimadas. La estimación basada en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  resulta la más cercana a la obtenida por TEM (menor  $J_f$ ). A diferencia de los resultados observados para el látex L<sub>1</sub>, en este caso la estimación basada en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  logra obtener no sólo un menor  $J_D$ , sino también un menor  $J_g$ . Una explicación posible puede ser la siguiente. En la Fig. 3.6a) puede verse que, debido a la baja concentración utilizada durante la medición del látex L<sub>2</sub>, las autocorrelaciones obtenidas a

ángulos mayores a  $60^\circ$  presentan un alto contenido de ruido que degrada en gran medida la estimación obtenida. En consecuencia, la estimación basada en  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  requiere de una fuerte regularización, lo cual produce estimaciones más suaves, pero apartadas notablemente de las mediciones, dando lugar a valores elevados de  $J_g$ .



**Figura 3.7:** Estimación de la PSD del Látex  $L_2$ . Comparación de PSDs obtenidas por TEM, mediante el método de Vega y col. (2003b) basado en  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  a todos los ángulos medidos (LRT) y a bajos ángulos (LRT<sub>20-60</sub>), y mediante regularización de Tikhonov a partir de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT).

La Fig. 3.7) presenta una comparación de las PSDs obtenidas a partir de TEM, y mediante el método propuesto por Vega y col. (2003b), considerando sólo las autocorrelaciones a ángulos pequeños ( $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $60^\circ$ ), y las autocorrelaciones a todos los ángulos. Se observa que si sólo se consideran aquellas  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  tomadas a ángulos pequeños (las cuales resultan menos ruidosas) se obtienen mejoras sustanciales en las PSDs obtenidas por el método propuesto por Vega y col. (2003b), aun con una menor cantidad de ángulos involucrados en la estimación. Este hecho muestra la gran sensibilidad al ruido de las estimaciones basadas en las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ . En cambio, debido a que las “mediciones” derivadas  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  prácticamente no se ven afectadas por el ruido de



medición como consecuencia del filtrado introducido por el método de los cumulantes (Koppel, 1972), el método de inversión basado en los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  logra obtener estimaciones aceptables, aun en presencia de perturbaciones de considerable amplitud en las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ .

## 4. Resolución del Problema Inverso No-lineal Mediante Métodos Bayesianos

En la sección 3 de este Capítulo se comprobó que la estimación de la PSD sobre la base de los diámetros  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ , mediante aplicación del método de regularización de Tikhonov no-lineal, produce mejores resultados que los obtenidos mediante los métodos basados en las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ . Sin embargo, en ciertos casos particulares, el método de estimación basado en  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  con resolución mediante regularización de Tikhonov no-lineal no logra obtener resultados del todo satisfactorios. Considérese por ejemplo, las PSDs simuladas correspondientes a látex de PS, que se presentan en las Figs. 3.8a) y 3.9a). En la Fig. 3.8a) se muestra la distribución  $f_1$  [representada como  $f_1 D_i^3$  para acentuar las porciones de mayor diámetro], con una gran asimetría, generada en el rango de diámetros [200-600] nm, a intervalos de 1 nm, mediante una distribución Gaussiana exponencialmente modificada, según:

$$f_1(D_i) = \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_G)^2}{2\sigma_G^2}\right] * \frac{\exp(-D_i/\tau_G)}{\tau_G/\Delta D} \quad (3.14)$$

con  $\bar{D}_G=340$  nm;  $\sigma_G=10$  nm; y  $\tau_G=20$  nm; y donde el símbolo ‘\*’ indica producto de convolución.

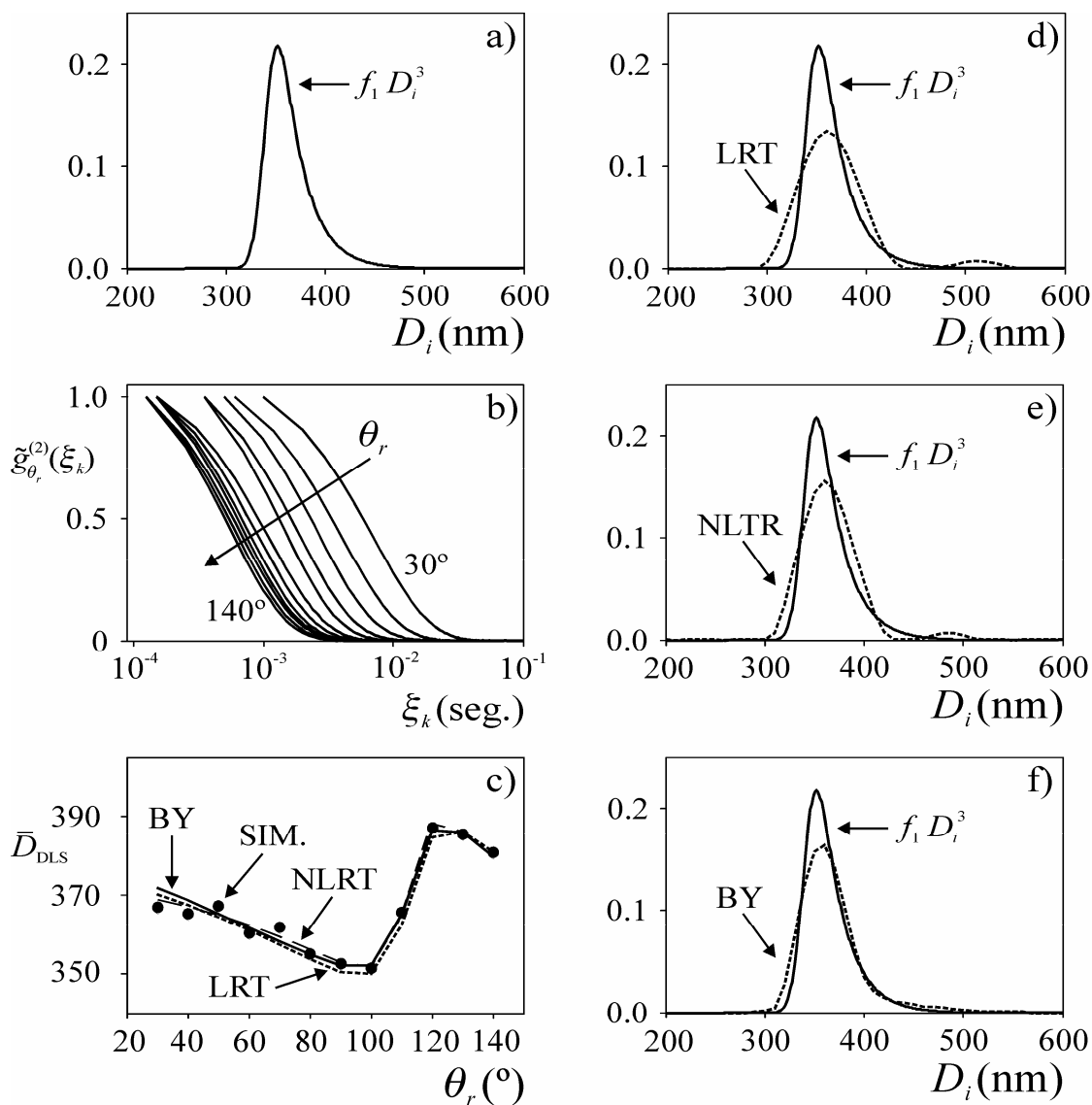
La Fig. 3.9a) presenta una distribución bimodal,  $f_2$ , simulada en el mismo rango de diámetros que  $f_1$ , a partir de:

$$f_2(D_i) = 0.2 f_{2,1}(D_i) + 0.8 f_{2,2}(D_i) \quad (3.15a)$$

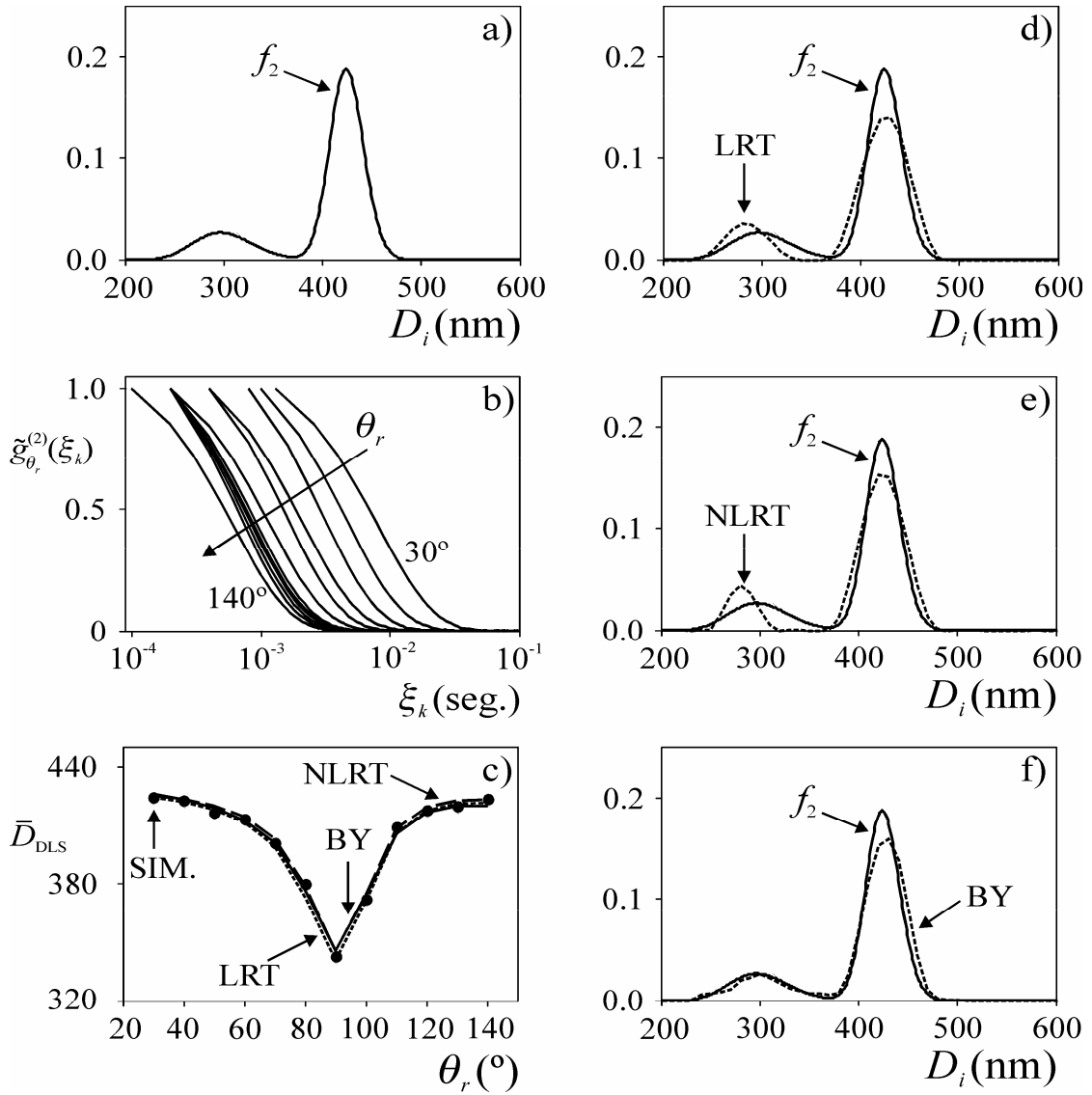
donde cada modo  $f_{2,l}$  ( $l=1, 2$ ) responde a una distribución normal-logarítmica de la forma:

$$f_{2,l}(D_i) = \frac{\Delta D}{D_i \sigma_{L,l} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{\left[ \ln(D_i / \bar{D}_{g,l}) \right]^2}{2\sigma_{L,l}^2} \right]; \quad (l=1, 2) \quad (3.15b)$$

con  $\bar{D}_{g,1} = 300$  nm,  $\sigma_{L,1} = 0.10$ , para  $f_{2,1}$ ; y  $\bar{D}_{g,2} = 425$  nm,  $\sigma_{L,2} = 0.04$ , para  $f_{2,2}$ . La estimación de PSDs bimodales, con el modo de menor diámetro presente en una concentración relativa mucho menor al modo de mayor diámetro, resulta muy dificultosa debido a que la intensidad de luz dispersada por la población de mayor diámetro es mucho mayor, y entonces la información sobre la PSD contenida en la medición de MDLS representa en su mayoría a la población de mayor diámetro. En consecuencia, el modo de menor tamaño en la PSD estimada exhibe normalmente desvíos considerables.



**Figura 3.8:** Estimación de la PSD del ejemplo simulado  $f_1$  mediante el método estadístico Bayesiano. a) PSD simulada; b) Funciones de autocorrelación normalizadas  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  simulados (SIM.) y calculados mediante la Ec. (3.9) para las PSDs estimadas; d-f) Comparación de la PSD simulada y de las estimaciones por regularización de Tikhonov basada en mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT), y el método Bayesiano basado en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (BY).



**Figura 3.9:** Estimación de la PSD del ejemplo simulado  $f_2$  mediante el método estadístico Bayesiano. a) PSD simulada; b) Funciones de autocorrelación normalizadas  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ ; c) Diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  simulados (SIM.) y calculados mediante la Ec. (3.9) para las PSDs estimadas; d-f) Comparación de la PSD simulada y de las estimaciones por regularización de Tikhonov basada en mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (LRT) y  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (NLRT), y el método Bayesiano basado en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (BY).

Para las PSDs  $f_1$  y  $f_2$ , se simularon mediciones de DLS asumiendo un láser de He-Ne verticalmente polarizado ( $\lambda_0 = 632.8$  nm). A esta longitud de onda, los índices de refracción resultan:  $n_{p0} = 1.5729$  (Inagaki y col., 1977), para las partículas de PS; y  $n_{m0} = 1.3319$  para el

medio (agua pura). Los ángulos de medición,  $\theta_r$ , se seleccionaron en el rango  $[30^\circ-140^\circ]$ , a intervalos de  $10^\circ$ . Estos parámetros se utilizaron para simular las funciones de autocorrelación  $G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  a partir de las Ecs. (1.16) y (1.20), contaminándolas con ruido aditivo similar al observado en los casos experimentales, según:

$$\tilde{G}_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k) = G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k) + 0.001 G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \varepsilon; \quad (r = 1, \dots, R), \quad (k = 1, \dots, M) \quad (3.16)$$

donde  $\tilde{G}_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  es la medición ruidosa;  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$  se obtiene a partir de la medición de ELS según:  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)} = I(\theta_r)^2$ ; y  $\varepsilon$  es una secuencia aleatoria de distribución Gaussiana de media cero y desvío estándar unitario. En las Figs. 3.8b) y 3.9b) se muestran las autocorrelaciones normalizadas,  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$ . Las mediciones  $\tilde{G}_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  se utilizaron para simular las autocorrelaciones  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$  mediante la Ec. (1.16). Los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  se obtuvieron a partir del método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972) aplicado sobre las  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$  y se muestran en las Figs. 3.8c) y 3.9c) para  $f_1$  y  $f_2$ , respectivamente.

Para implementar el procedimiento de estimación, se seleccionó un rango de diámetros de  $[100-1100]$  nm, a intervalos de 10 nm. En primer lugar, las estimaciones de  $f_1$  y  $f_2$  [Figs. 3.8d) y 3.9d)] se obtuvieron mediante el método propuesto por Bott (1988) (ver Capítulo 1), sobre la base de las mediciones  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\zeta_k)$ , con resolución por regularización de Tikhonov de segundo orden implementada mediante la PSO descrita en la sección anterior. Para el látex  $f_1$ , la PSD estimada no logra reproducir la cola asimétrica, y predice un modo erróneo cercano a los 500 nm. Tampoco se recupera satisfactoriamente el modo de menor tamaño en  $f_2$ , obteniéndose una estimación más angosta y de menor diámetro medio.

En segundo lugar, se utilizó el método descrito en la sección 2 de este Capítulo, basado en los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , con resolución mediante regularización de Tikhonov de segundo orden a través de una PSO de 25 partículas y 10.000 generaciones. En las Figs. 3.8e) y 3.9e) se muestran las PSDs obtenidas. Si bien las estimaciones fueron levemente mejoradas con respecto a las obtenidas a partir de  $\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , los resultados muestran características similares, y no se logró recuperar aceptablemente la cola asimétrica en  $f_1$  o el modo de menor tamaño en  $f_2$ . En general, el método de regularización de Tikhonov no consigue reproducir aceptablemente PSDs con asimetrías marcadas, o PSDs bimodales donde el modo de menor tamaño se encuentre en una concentración mucho menor que el de mayor tamaño.

Se analiza ahora la estimación de las PSDs  $f_1$  y  $f_2$  mediante el método Bayesiano detallado en la sección 3.3 del Capítulo 2. Considerando a  $\bar{\mathbf{D}}$  y a  $\mathbf{f}$  como variables aleatorias, la distribución de probabilidades de  $\mathbf{f}$  condicional a  $\bar{\mathbf{D}}$ , resulta de la forma:

$$\pi(\mathbf{f} | \bar{\mathbf{D}}) = \begin{cases} \frac{1}{K^*} e^{-\frac{1}{2} \left( \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right)^T \mathbf{C}_D^{-1} \left( \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right) + \alpha \mathbf{f}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \mathbf{f}} & ; \text{ para } \mathbf{f} \geq 0 \\ 0 & ; \text{ de otra forma} \end{cases} \quad (3.17)$$

donde  $K^*$  es una constante. Para obtener una expresión de la matriz de covarianza del ruido en las “mediciones” derivadas,  $\mathbf{C}_D$ , el proceso de simulación de las autocorrelaciones se implementó cientos de veces utilizando diferentes PSDs, y se calculó la desviación estándar observada en los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos, mediante:

$$\sigma_r = \left\{ \frac{1}{P-1} \sum_{j=1}^P \left[ \bar{D}_{DLS}(\theta_r)_j - \overline{\bar{D}_{DLS}(\theta_r)} \right]^2 \right\}^{1/2} ; r=1, \dots, R \quad (3.18a)$$

donde  $P$  es el número de veces que se simula el proceso de medición, y  $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$  es la media de los  $P$  valores de  $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$ ; es decir:

$$\overline{D}_{DLS}(\theta_r) = \frac{\sum_{j=1}^P \overline{D}_{DLS}(\theta_r)_j}{P}; \quad r = 1, \dots, R \quad (3.18b)$$

El valor de  $P$  se escogió mediante prueba y error. Mientras que un valor pequeño de  $P$  ( $< 500$ ) produce desviaciones  $\sigma_r$  de escasa repetitividad, con un  $P = 1000$  se lograron obtener desviaciones  $\sigma_r$  repetitivas. Se escogió, en consecuencia,  $P = 1000$ .

En el proceso anterior, e independientemente de la forma y el tamaño de la PSD, se observó que la Ec. (3.18a) puede aproximarse aceptablemente mediante una expresión más sencilla, dada por:

$$\sigma_r = \sigma \overline{D}_{DLS}(\theta_r) = \sigma \frac{\sum_{j=1}^P \overline{D}_{DLS}(\theta_r)_j}{P}; \quad r = 1, \dots, R \quad (3.18c)$$

donde  $\sigma$  es una constante que se encuentra íntimamente relacionada con el nivel de ruido de medición en las funciones de autocorrelación  $G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  y puede ser ajustada empíricamente.

A mayor desviación estándar del ruido en  $G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$ , mayor es el valor de  $\sigma$ . Para el ruido de medición en  $G_{\theta_r}^{(2)}(\zeta_k)$  utilizado en las simulaciones, de amplitud similar al exhibido normalmente en las mediciones experimentales, se ajustó  $\sigma = 0.0025$ . En la práctica, la Ec. (3.18c) resulta más útil que la (3.18a) debido a que permite obtener aproximaciones aceptables de los  $\sigma_r$  ( $r = 1, \dots, R$ ) a partir de unas pocas repeticiones del proceso de

medición mediante el cálculo de la media de las mediciones utilizando la Ec. (3.18b). Más aun, en aplicaciones donde sólo se cuente con una única medición  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  para cada  $\theta_r$ , la Ec. (3.18c) podría utilizarse para aproximar las desviaciones  $\sigma_r$  (con  $P = 1$ ).

Asumiendo que los diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  resultan no-correlacionados entre sí (a los diferentes  $\theta_r$ ), la matriz de covarianza  $\mathbf{C}_D$  resulta diagonal y de la forma:

$$\mathbf{C}_D = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \sigma_2 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \sigma_R \end{bmatrix} \quad (3.18d)$$

Con estos datos, se utilizaron 500.000 cadenas de Markov para muestrear la distribución  $\pi(\mathbf{f} | \bar{\mathbf{D}})$  mediante el algoritmo Metropolis-Hasting (ver Capítulo 2), y se calcularon las estimaciones,  $\hat{f}_1$  y  $\hat{f}_2$ , a partir de la media de  $\pi(\mathbf{f} | \bar{\mathbf{D}})$  [según la Ec. (2.25)]. Las PSDs obtenidas se muestran en las Figs. 3.8f) y 3.9f). La Fig. 3.8) muestra los resultados en ordenadas  $f_1 D_i^3$  para resaltar las zonas de diámetros de mayor tamaño de las PSDs. En la Tabla 3.4 se muestran los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y los coeficientes  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  [Ecs. (3.13a-c)] para las PSDs estimadas. Claramente las estimaciones obtenidas mediante el método Bayesiano resultan las más adecuadas (menores  $J_f$ ). Tanto la asimetría derecha en  $f_1$ , como el modo de menor tamaño en  $f_2$ , son ahora muy bien recuperados. Además, se obtiene una leve mejora en la estimación del modo de mayor tamaño en  $f_2$ .

En ambos casos analizados, aunque el método Bayesiano produce mejores estimaciones (menores  $J_f$ ), es importante remarcar que el método de Tikhonov basado en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  logra reproducir mejor los diámetros medios (menores  $J_D$ ). Este hecho explica las diferencias entre las estimaciones obtenidas por ambos métodos. De hecho, en presencia de ruido, un ajuste



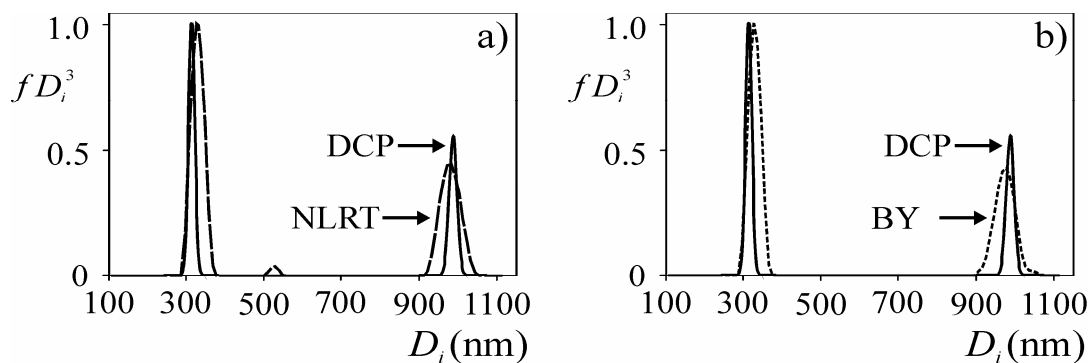
excesivo de las mediciones  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  en el método de regularización puede producir PSDs deterioradas. En cambio, en el método Bayesiano la estimación se basa en la media de la distribución  $\pi(\mathbf{f} | \bar{\mathbf{D}})$  y no en su máximo. Es decir, no se persigue la minimización del error

$\|\bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}}\|$ , con lo cual es razonable observar mayores  $J_D$ .

**Tabla 3.4:** Estimación de las PSDs simuladas  $f_1$  y  $f_2$  mediante el método Bayesiano. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  ( $\bar{D}_{1,0}$ ,  $\bar{D}_{4,3}$  y  $J_f$  se calculan por separado para cada modo de  $f_2$ )

	$f_1$				$f_2$			
	SIM.	LRT	NLRT	BY	SIM.	LRT	NLRT	BY
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	360	358	360	360	301 / 425	285 / 426	282 / 425	303 / 427
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	365	367	366	367	309 / 427	289 / 429	284 / 428	313 / 430
$10^1 \times J_f$ (-)	-	3.7	2.7	2.0	-	5.7 / 2.4	9.6 / 2.0	1.5 / 1.7
$10^3 \times J_D$ (-)	-	1.9	1.2	1.7	-	2.0	1.0	1.6
$10^3 \times J_g$ (-)	-	4.8	4.8	4.8	-	3.5	3.5	4.0

Finalmente, como validación experimental del método Bayesiano propuesto, se estimó la PSD del látex  $L_1$  de la sección 2 de este Capítulo. Los resultados se muestran en la Fig. 3.10) y en la Tabla 3.5. En la Fig. 3.10) se comparan las PSDs [en ordenadas  $f D_i^3$  y normalizadas respecto del valor máximo] obtenidas mediante DCP, el método de regularización de Tikhonov no-lineal (NLRT) detallado en la sección anterior [Fig. 3.10a)], y el método Bayesiano (BY) [Fig. 3.10b)]. Considerando a la PSD obtenida por DCP como referencia, ambos métodos de estimación obtienen resultados similares, pero BY logra suprimir el modo erróneo predicho por NLRT en tamaños cercanos a los 510 nm.



**Figura 3.10:** Estimación de la PSD del látex  $L_1$  mediante el método Bayesiano. Estimaciones obtenidas por DCP, y sobre la base de  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  con resolución mediante: a) regularización de Tikhonov (NLRT), y b) el método Bayesiano (BY).

**Tabla 3.5:** Estimación de la PSD del látex  $L_1$  mediante el método Bayesiano. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas  $w_1$  y  $w_2$ ; y coeficientes  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  ( $D_{1,0}$ ,  $D_{4,3}$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  y  $J_f$  se evaluaron separadamente para cada modo).

	Referencia (DCP)	Estimaciones	
		NLRT	BY
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	306 / 974	319 / 966	320 / 966
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	307 / 974	322 / 968	323 / 968
$w_1 / w_2$ (%)	59 / 41	58.5 / 40.2	60.5 / 39.5
$10^1 \times J_f$ (-)	-	9.3 / 10.4	9.7 / 9.6
$10^3 \times J_D$ (-)	-	3.7	4.6
$10^3 \times J_g$ (-)	-	1.5	1.5

La Tabla 3.5 presenta los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , las fracciones másicas  $w_1$  y  $w_2$ ; y los índices  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$ , para las estimaciones obtenidas. Obsérvese que nuevamente el método de regularización de Tikhonov obtiene un menor  $J_D$ . En el caso del coeficiente  $J_f$ ,

NLRT obtiene un menor  $J_f$  para el modo de menor diámetro mientras que el método de BY logra un menor  $J_f$  para el modo de mayor diámetro. Sin embargo, las diferencias observadas en los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , las fracciones máxicas  $w_1$  y  $w_2$ ; y el coeficiente  $J_f$ , obtenidos por ambos métodos (NLRT y BY) no resultan significativas, obteniéndose estimaciones muy similares (excepto por el pequeño modo alrededor de 510 nm suprimido en la PSD obtenida por BY).

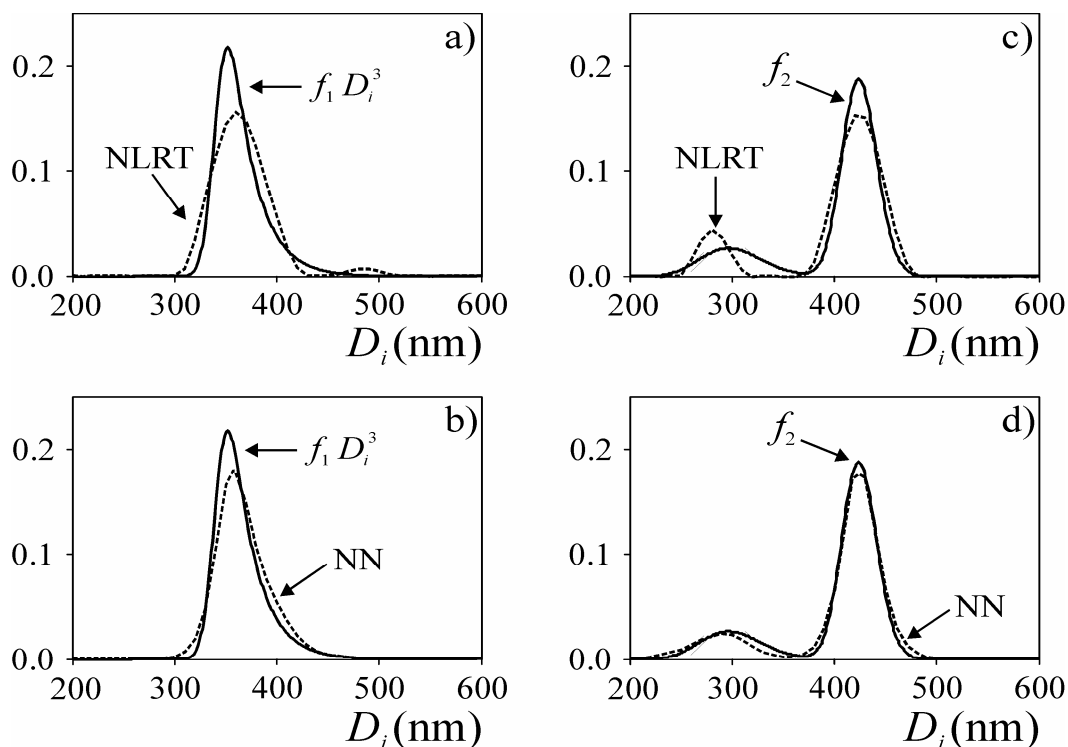
Desafortunadamente, el método Bayesiano no logró obtener una estimación aceptable para la PSD del látex L<sub>2</sub> descrito en la sección anterior. La estimación resultó muy irregular, exhibiendo múltiples picos y modos espurios. Esto se debe a que la PSD del látex L<sub>2</sub> se encuentra cercana a la región de Rayleigh y, entonces, la forma de la PSD tiene una influencia muy pequeña sobre los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ .

## 5. Resolución del Problema Inverso No-lineal Mediante Redes Neuronales

Las NN de regresión general detalladas en la sección 3.2 del Capítulo 2 pueden aplicarse al caso de estimación de PSDs a partir de mediciones  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ . Considérese los casos simulados correspondientes a las PSDs  $f_1$  y  $f_2$  analizados en la sección anterior. Para implementar las estimaciones, se entrenó una red de tipo GRNN con aproximadamente K=500.000 patrones. Cada patrón de entrenamiento corresponde a una PSD bimodal definida en el rango de diámetros [100 nm – 650 nm], con cada modo respondiendo a una distribución Gaussiana, según:

$$f^p(D_i) = \frac{c \Delta D}{\sqrt{2\pi}\sigma_{G,1}} \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_{G,1})^2}{2\sigma_{G,1}^2}\right] + \frac{(1-c) \Delta D}{\sqrt{2\pi}\sigma_{G,2}} \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_{G,2})^2}{2\sigma_{G,2}^2}\right] \quad (3.19)$$

donde el coeficiente  $c$  permite regular el tamaño relativo de cada modo. Para generar los  $K$  patrones se variaron los parámetros  $\bar{D}_{G,1}$  y  $\bar{D}_{G,2}$  en el rango [150 nm – 600 nm] a intervalos de 10 nm;  $\sigma_{G,1}$  y  $\sigma_{G,2}$  en el rango [5 nm – 25 nm] a intervalos de 2.5 nm; y  $c$  en el rango [0 – 1] a intervalos de 0.025. Para cada  $f^p(D_i)$  se simularon los diámetros medios,  $\bar{D}_{DLS}^p(\theta_r)$ , mediante la Ec. (3.9) a los  $\theta_r$  comprendidos en el rango [30° – 140°], a intervalos de 10°. Los  $K$  pares  $\{f^p(D_i), \bar{D}_{DLS}^p(\theta_r)\}$  generados se utilizaron para entrenar la GRNN. Las PSDs estimadas,  $\hat{f}_1$  y  $\hat{f}_2$ , se obtuvieron analizando los  $\bar{D}_{DLS}^p(\theta_r)$  (generados como se describió en la sección 4) mediante la GRNN entrenada. Los resultados se resumen en la Fig. 3.11) y en la Tabla 3.6. Se comparan las PSDs obtenidas con la GRNN [Figs. 3.11b) y 3.11d)] con las estimadas mediante el método de regularización de Tikhonov basado en los  $\bar{D}_{DLS}^p(\theta_r)$ , con resolución del PIMC mediante PSO [Figs. 3.11a) y 3.11c)]. La PSD obtenida para el caso de  $f_1$  resulta más adecuada (menor  $J_f$ ) que la hallada mediante regularización de Tikhonov, obteniéndose una buena estimación de la cola derecha asimétrica. La estimación para el ejemplo  $f_2$  obtenida mediante la GRNN logra mejorar en gran medida la producida por el método de regularización, dando lugar a menores  $J_f$  para ambos modos.



**Figura 3.11:** Estimación de la PSD de los ejemplos simulados  $f_1$  [a,b)] y  $f_2$  [c,d)] mediante la GRNN. Comparación de las PSDs obtenidas a partir de regularización de Tikhonov basada en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (PSO), y de la GRNN (NN).

**Tabla 3.6:** Estimación de la PSD de los ejemplos simulados  $f_1$  y  $f_2$  mediante la GRNN. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes  $J_f$ ,  $J_D$ , y  $J_g$  ( $\bar{D}_{1,0}$ ,  $\bar{D}_{4,3}$  y  $J_f$  se calculan por separado para cada modo de  $f_2$ )

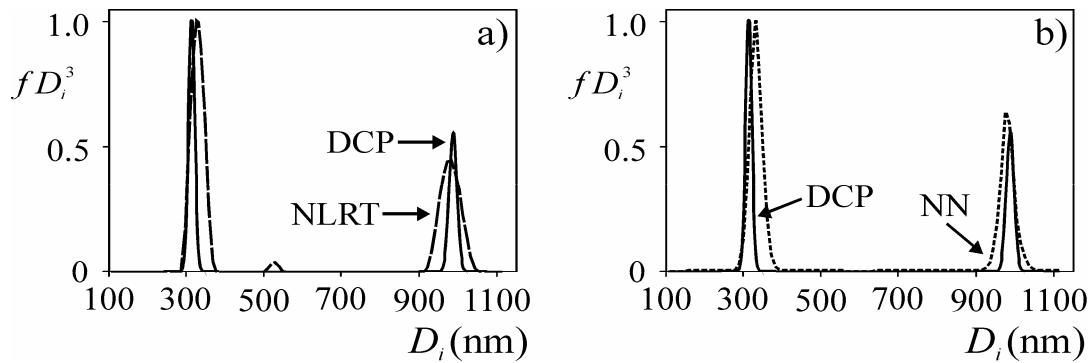
	$f_1$			$f_2$		
	SIM.	NLRT	NN	SIM.	NLRT	NN
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	360	360	362	301 / 425	282 / 425	286 / 425
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	365	366	367	309 / 427	284 / 428	294 / 428
$10^1 \times J_f$ (-)	-	2.7	1.7	-	9.6 / 2.0	2.7 / 0.5
$10^3 \times J_D$ (-)	-	1.2	1.8	-	1.0	1.1
$10^4 \times J_g$ (-)	-	4.8	4.8	-	3.5	3.6

Nótese que, aunque las estimaciones obtenidas por la GRNN resultan más adecuadas (menores  $J_f$ ), el ajuste tanto de los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  como de las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  resulta mejor para el método de regularización, produciendo por lo tanto menores  $J_D$  y  $J_g$  (excepto por el  $J_g$  correspondiente a  $f_1$  que resulta igual al obtenido por la GRNN). Este resultado es esperable debido básicamente a que la GRNN restringe la solución a tomar sólo formas determinadas por los patrones de entrenamiento utilizados [ver Ec. (2.17)].

La estimación de la PSD para el látex experimental  $L_1$ , puede llevarse a cabo también mediante una GRNN, pero, debido a que: i) los ángulos a los que se midió el látex  $L_1$  no coinciden con los utilizados para entrenar la red descrita anteriormente; y ii) el rango de diámetros seleccionado para los patrones de entrenamiento en la red anterior no abarca al látex  $L_1$ ; debe implementarse una nueva red, con una arquitectura adecuada al caso del látex  $L_1$ . A tal fin, se entrena una nueva red, con patrones  $f^p(D_i)$  generados en el rango [100 nm – 1100 nm] a partir de la Ec. (3.19). Se variaron los parámetros  $\bar{D}_{G,1}$  y  $\bar{D}_{G,2}$  en el rango [150 nm – 1000 nm], a intervalos de 10 nm;  $\sigma_{G,1}$  y  $\sigma_{G,2}$  en el rango [5 nm – 25 nm], a intervalos de 5 nm; y  $c$  en el rango [0 – 1], a intervalos de 0.01. Para cada  $f^p(D_i)$  se simularon los diámetros medios,  $\bar{D}_{\text{DLS}}^p(\theta_r)$  mediante la Ec. (3.9) a los  $\theta_r$  [30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 110° 130°]. Los pares  $\{f^p(D_i), \bar{D}_{\text{DLS}}^p(\theta_r)\}$  se utilizaron para entrenar la GRNN. La estimación de la PSD para el látex  $L_1$  se obtuvo analizando los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  [obtenidos experimentalmente] mediante la GRNN entrenada.

Los resultados se presentan en la Fig. 3.12) y en la Tabla 3.7, y se comparan con la PSD obtenida mediante regularización de Tikhonov basada en los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ . Puede verse que la PSD estimada por la GRNN resulta muy cercana a la obtenida por DCP, logrando reproducir casi exactamente las fracciones másicas  $w_1$  y  $w_2$ . Nótese que se repiten los resultados de los

casos simulados en el sentido que, aunque el método de Tikhonov obtiene mejores ajustes de las mediciones  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  (menores  $J_D$ ) y  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  (menores  $J_g$ ), la GRNN logra mejores estimaciones de la PSD (menores  $J_f$ ).



**Figura 3.12:** Estimaciones de la PSD del látex  $L_1$  obtenidas por DCP y sobre la base de  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  con resolución mediante: a) regularización de Tikhonov (NLRT), y b) la GRNN implementada (NN).

**Tabla 3.7:** Estimación de la PSD del látex  $L_1$  mediante la GRNN. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , fracciones másicas  $w_1$  y  $w_2$ ; y coeficientes  $J_f$ ,  $J_D$  y  $J_g$  ( $D_{1,0}$ ,  $D_{4,3}$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  y  $J_f$  se evaluaron separadamente para cada modo).

	Referencia (DCP)	Estimaciones	
		PSO	NN
$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	306 / 974	319/966	320 / 965
$\bar{D}_{4,3}$ (nm)	307 / 974	322/968	322 / 966
$w_1 / w_2$ (%)	59 / 41	58.5 / 40.2	59.5 / 40.5
$10^1 \times J_f$ (-)	-	9.3 / 10.4	9.1 / 6.6
$10^3 \times J_D$ (-)	-	3.7	4.0
$10^3 \times J_g$ (-)	-	1.5	1.6

Los resultados anteriores muestran que las GRNN puede utilizarse exitosamente para la estimación de PSDs sobre la base de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para PSDs más complejas que involucren más de dos modos, este método de estimación se vuelve difícil de aplicar, debido principalmente a la complejidad para la generación de un conjunto de patrones de entrenamiento. En tales situaciones, los métodos de regularización y/o los métodos Bayesianos resultan ser una alternativa más adecuada.

## 6. Conclusiones

En este Capítulo se presentó una nueva metodología para estimar PSDs a partir de mediciones MDLS, sobre la base de los diámetros medios  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos con el método de los cumulantes (Koppel, 1972). El nuevo planteo posee la ventaja de prescindir del cálculo de los parámetros de normalización, resultando además en un problema inverso mejor condicionado que el problema MDLS clásico basado en las autocorrelaciones.

La aplicación del método propuesto a ejemplos simulados numéricamente y experimentales mostró una mejor performance en comparación con los métodos clásicos basados en las funciones de autocorrelación. Desafortunadamente, el PIMC involucrado resulta no-lineal, lo cual deriva en un mayor costo computacional para su resolución, en particular en la obtención del parámetro de regularización  $\alpha$ . Adicionalmente, el método no puede aplicarse a PSDs en la región de Rayleigh, debido a que bajo esta condición los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  resultan independientes del ángulo de medición,  $\theta_r$ .

Las mejoras observadas en las estimaciones obtenidas mediante el planteo de estimación basado en  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  se deben básicamente a: i) una mejora del condicionamiento



del problema inverso; ii) a una menor influencia del ruido de medición debido al filtrado realizado por el método de los cumulantes; y iii) a que no se requiere el cálculo de los parámetros de normalización, cuyas inexactitudes introducen perturbaciones considerables en las PSDs obtenidas.

Si bien el método de regularización de Tikhonov permitió obtener soluciones aceptables en la mayoría de los casos analizados, las PSDs estimadas con los métodos Bayesianos o las GRNN resultan más adecuadas cuando las distribuciones presentan asimetrías marcadas o son bimodales, con modos de fracción en número muy diferentes. Si bien no se mostró en detalle durante el desarrollo de este Capítulo, los métodos Bayesianos no son capaces de obtener soluciones aceptables para PSDs de tamaños cercanos a la región de Rayleigh (como el caso experimental del látex L<sub>2</sub>). Esto se debe básicamente a que, a bajos tamaños, la forma de la PSD tienen una influencia muy pequeña sobre los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , por lo que las soluciones obtenidas mediante el método Bayesiano resultan sumamente irregulares mostrando múltiples picos y modos espurios. Con el objetivo de eliminar estas irregularidades, se debe recurrir a la selección de un parámetro  $\alpha$  más elevado, obteniéndose entonces PSDs más suaves pero excesivamente anchas. Por otro lado, si bien las redes neuronales produjeron soluciones adecuadas, resultan poco robustas debido a que constituyen herramientas de estimación estáticas. Es decir, para diferentes condiciones de medición (por ejemplo diferentes ángulos o temperatura), o para diferentes composiciones de la muestra (diferentes látex), deben realizarse nuevos entrenamientos de la red, como se vio en el caso experimental del látex L<sub>1</sub>.

## **CAPÍTULO 4**

**ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS EN SISTEMAS  
COLOIDALES CON PARTÍCULAS DE MORFOLOGÍA NÚCLEO-CORAZA**

## 1. Introducción

En los Capítulos 1 y 3, se abordó el problema de la estimación de PSDs en látex con partículas de morfología homogénea. Sin embargo, existen numerosas aplicaciones donde los látex están compuestos por partículas de morfología no-homogénea, como por ejemplo, aquellos que contienen partículas esféricas con estructura núcleo-coraza [Fig. 1.4)]. Este tipo de partículas suelen utilizarse en diversas aplicaciones biomédicas, como por ejemplo para soporte de biomoléculas (en particular, proteínas), en el desarrollo de kits para inmunoensayos destinados a la detección de algunas enfermedades, en liberación controlada de drogas, en separación de células sanguíneas, etc. (Garcia, 2011).

Existen diversas formas de obtener látex con partículas núcleo-coraza. Por ejemplo, suele utilizarse el proceso de polimerización “multipaso” o “sembrado”, en el cual se sintetizan los núcleos en una primera etapa de polimerización, y posteriormente se genera la coraza mediante una segunda polimerización, en presencia de las partículas ya sintetizadas. También pueden producirse partículas núcleo-coraza mediante reacciones de polimerización en presencia de un surfactante de alto peso molecular. En este tipo de polimerización, el núcleo es formado por el monómero polimerizado, y la coraza por el surfactante que estabiliza la partícula.

En el caso más general, el problema de estimación de tamaños en látex con partículas esféricas de morfología núcleo-coraza implica la estimación del tamaño de núcleo y del diámetro total de las partículas. Para ello, sólo pueden aplicarse un número reducido de técnicas en comparación con las aplicables cuando se tienen partículas homogéneas. Por ejemplo, las técnicas de fraccionamiento no pueden utilizarse para obtener información acerca del diámetro del núcleo debido a que fraccionan según el tamaño total de partícula. Tampoco SEM puede utilizarse para obtener información del núcleo, debido a que sólo capta detalles

superficiales de las partículas. Por el contrario, en algunos casos TEM puede utilizarse para estimar el tamaño del núcleo, al permitir la observación de la estructura interna de las partículas. Por ejemplo, la técnica de TEM se ha utilizado para observar látex de partículas con núcleos de PS y corazas de PMMA (Lee y Rudin, 1992; Sherman y Ford, 2005), y látex de partículas con núcleos de copolímero de acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y ácido metacrílico y corazas de PS (Park y col., 2010).

Como se describió en la sección 2.1.3 del Capítulo 1, las mediciones ópticas de dispersión y extinción de luz efectuadas sobre los sistemas coloidales con partículas de morfología núcleo-coraza [Fig. 1.4)] exhiben una dependencia con el índice de refracción y el tamaño del núcleo, y el índice de refracción y el espesor de la coraza. En consecuencia, a partir de las mediciones ópticas efectuadas sobre estos sistemas podría, en principio, obtenerse información simultáneamente de la distribución de tamaños de núcleo (CSD) y de la PSD, siempre y cuando los materiales del núcleo y de la coraza exhiban índices de refracción diferentes.

En lo que al autor concierne, el problema de estimación de distribuciones de tamaño en látex poliméricos de partículas núcleo-coraza sobre la base de mediciones de dispersión de luz no se ha reportado en la bibliografía. Sin embargo, DLS se ha utilizado para determinar el espesor de polímero adsorbido en partículas de látex, comparando los diámetros medios de DLS obtenidos con y sin el polímero adsorbido (Min y col., 2002). Sin embargo este método no puede aplicarse para obtener la distribución de tamaños de los núcleos o de las partículas, y se encuentra sujeto a numerosos inconvenientes y limitaciones. Por ejemplo, los diámetros medidos por DLS dependen del ángulo de medición,  $\theta_r$ , y por lo tanto el espesor obtenido a partir de esta técnica puede resultar dependiente de  $\theta_r$ .

Dejando de lado los látex, existen unos pocos artículos que reportan la estimación de la distribución de tamaños de partículas con morfología núcleo-coraza. Por ejemplo, la técnica

de ELS se ha utilizado para estimar la PSD en sistemas de partículas de vidrio huecas (Lagasse y Richards, 2003), y en partículas con núcleos de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y corazas de carbonato de Itrio [ $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ ] (Quirantes y col., 1997). En estos artículos, se utilizaron algunas hipótesis simplificatorias, como por ejemplo la monodispersidad de los núcleos o las corazas, reduciéndose así la aplicabilidad de los métodos propuestos a unos pocos casos particulares. Se ha reportado también un modelo de medición por T de sistemas de partículas núcleo-coraza, analizándose además la sensibilidad de las mediciones para diferentes polidispersidades de la muestra (Quirantes y Delgado, 1997); pero en ese trabajo no se propuso ningún método para estimar la CSD o la PSD del coloide. Por último, no se han reportado en la bibliografía modelos de medición y/o métodos de estimación de tamaños en sistemas de partículas núcleo-coraza que se basen en mediciones de DLS.

En este Capítulo se presentan las principales definiciones relacionadas a sistemas coloidales de partículas con morfología núcleo-coraza. Posteriormente se detallan los modelos de medición de ELS y T, y se propone un modelo de medición por DLS derivado a partir de una generalización de la Ec. (1.18). Finalmente, se proponen métodos de estimación de la CSD y la PSD a partir de mediciones de ELS, T, y MDLS, los cuales son evaluados en base a ejemplos simulados y a una muestra experimental.

## **2. Distribución de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza**

En el caso más general, la distribución de tamaños discreta y en base al número de un sistema coloidal con partículas esféricas de morfología núcleo-coraza [como la esquematizada en la Fig. 1.4] resulta una función bivariable del tipo  $F(X_l, Y_n)$  [ $l = 1, \dots, L; n = 1, \dots, N$ ],

la cual representa la fracción en número de partículas con diámetro de núcleo comprendido en el intervalo  $[X_l, X_l + \Delta X]$  y diámetro total de partícula (coincidente con el diámetro externo de la coraza) comprendido en  $[Y_n, Y_n + \Delta Y_n]$ , de manera que:

$$\sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N F(X_l, Y_n) = 1 \quad (4.1)$$

Nótese que para todas las partículas de dimensiones  $\{X_l, Y_n\}$  debe cumplirse que  $Y_n \geq X_l$ , y por lo tanto resulta  $F(X_l, Y_n) = 0$  para  $Y_n < X_l$ . Es decir, no pueden existir partículas en el sistema con tamaño de núcleo mayor al tamaño total de partícula.

A partir de  $F(X_l, Y_n)$  pueden calcularse: a) la distribución univariable de tamaños de núcleo,  $f_X(X_l)$ , o CSD; y b) la distribución de tamaños de partícula (correspondiente al diámetro total),  $f_Y(Y_n)$ , o PSD. Las relaciones entre  $F(X_l, Y_n)$ , la PSD y la CSD, son:

$$f_X(X_l) = \sum_{n=1}^N F(X_l, Y_n) \quad (4.2a)$$

$$f_Y(Y_n) = \sum_{l=1}^L F(X_l, Y_n) \quad (4.2b)$$

También puede definirse la distribución de espesores de coraza (STD),  $f_Z^l(Z_{l,n}) = f_Z[(Y_n - X_l)/2]$ , como la fracción en número (o el número) de partículas con espesores de coraza comprendido en el intervalo  $[Z_{l,n}, Z_{l,n} + \Delta Z]$ . El supraíndice  $l$  en  $f_Z^l$  se utiliza para indicar que partículas con diferentes diámetros de núcleo  $X_l$  pueden exhibir diferentes distribuciones de espesores  $f_Z^l(Z_{l,n})$ . En el caso particular en que la distribución de espesores sea independiente de  $X_l$  e  $Y_n$ , y sólo dependa del espesor  $(Y_n - X_l)/2$ , resulta:

$f_Z^l = f_Z$ . Es decir, todas las partículas con núcleos de diferentes tamaños exhiben una única distribución de espesores,  $f_Z$ .

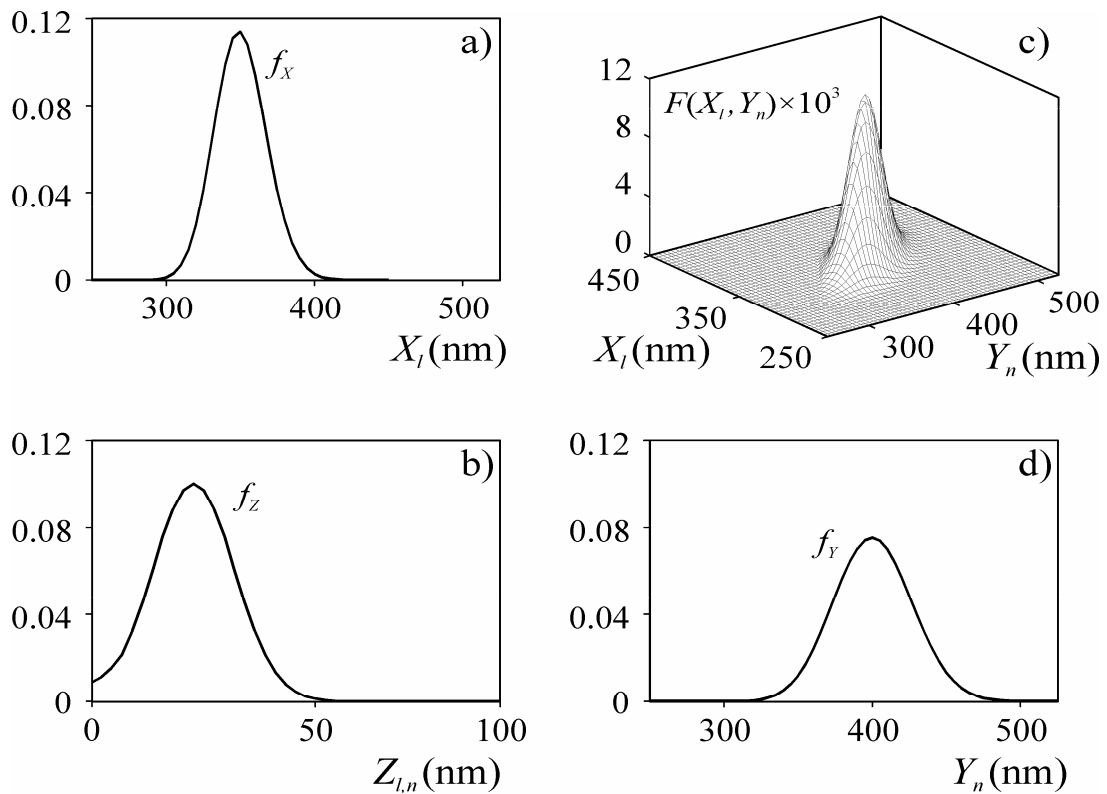
A partir de  $f_X$  y  $f_Z^l$  (o  $f_Z$ ) puede obtenerse una expresión para la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$ , mediante:

$$F(X_l, Y_n) = f_X(X_l) f_Z^l(Z_{l,n}) = f_X(X_l) f_Z^l[(Y_n - X_l)/2] \quad (4.3)$$

A manera de ejemplo, la Fig. 4.1) presenta un caso simulado numéricamente. La Fig. 4.1a) muestra la distribución  $f_X(X_l)$  generada mediante una distribución normal-logarítmica [Ec. (3.15b)] en el rango de diámetros [250 - 450] nm a intervalos  $\Delta X = 5$  nm. En la Fig. 4.1b) se presenta la distribución  $f_Z(Z_{l,n})$  obtenida mediante una distribución normal-logarítmica en el rango [0 - 100] nm a intervalos de  $\Delta Z = 2.5$  nm. A partir de  $f_X$  y  $f_Z$ , y asumiendo  $f_Z^l = f_Z$ , se obtuvo la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  mediante la Ec. (4.3), la cual se muestra en la Fig. 4.1c). Finalmente, a partir de  $F(X_l, Y_n)$  y la Ec. (4.2b) se obtiene la distribución de tamaños de partícula  $f_Y(Y_n)$ , la cual se muestra en la Fig. (4.1d).

Nótese que la distribución de espesores  $f_Z(Z_{l,n})$  toma un valor distinto de cero en  $Z_{l,n} = 0$  [Fig. 4.1b)], lo cual indica que existen en el sistema partículas de composición homogénea compuestas sólo por el material del núcleo.

La distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  contiene toda la información necesaria para reconstruir las distribuciones univariadas de tamaños de núcleo  $f_X$  y de partículas  $f_Y$  a través de las Ecs. (4.2a) y (4.2b). En aplicaciones donde no se dispone de la población de núcleos aislada, el conocimiento de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  representa una alternativa para obtener información sobre el tamaño o la distribución de núcleos.



**Figura 4.1:** Distribuciones de tamaños en látex con partículas núcleo-coraza. a) Distribución de tamaños de núcleo,  $f_x(X_l)$ , b) distribución de espesores de coraza,  $f_z(Z_{l,n})$ , c) distribución bivariable,  $F(X_l, Y_n)$ , y d) distribución de tamaños de partícula,  $f_y(Y_n)$ .

En lo que sigue se estudia el problema de estimación de la distribución bivariable,  $F(X_l, Y_n)$ , a partir de mediciones de ELS, T o MDLS. Se presentan los modelos de medición correspondientes a las tres técnicas antedichas, y se proponen y evalúan métodos de estimación de  $F(X_l, Y_n)$  para el cálculo posterior de las distribuciones univariadas de tamaños de núcleo y de partícula.



### 3. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante ELS.

En la literatura se han reportado estudios de sensibilidad de las mediciones de ELS para sistemas con partículas núcleo-coraza (Quirantes y col., 1997; Lagasse y Richards, 2003), los cuales reflejan la dependencia de esas mediciones con la inhomogeneidad de las partículas. A partir de estos estudios puede inferirse, en principio, que la estimación de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  es posible en base a mediciones de ELS. El problema específico de estimar la PSD en este tipo de sistemas ha sido escasamente abordado. Quirantes y col. (1997) estimaron la PSD en sistemas de partículas, dispersas en agua, con núcleos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y corazas de  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ , aproximando la distribución  $f_Y(Y_n)$  mediante una expresión normal-logarítmica (de diámetro medio  $\bar{Y}$  y desvío  $\sigma_Y$ ). Luego ajustaron los parámetros de la PSD para reproducir por simulación numérica las mediciones de ELS. En su trabajo, utilizaron alternativamente dos hipótesis simplificatorias: i) consideraron a  $f_X(X_l)$  como monodispersa, reduciendo el número de incógnitas en el problema inverso a sólo tres: el diámetro de los núcleos  $\bar{X}$ , y los parámetros de la PSD  $\bar{Y}$  y  $\sigma_Y$ ; y ii) consideraron constante la relación  $R_{X,Y} = X_l / Y_n$ , reduciendo también a tres las incógnitas del problema inverso:  $R_{X,Y}$ ,  $\bar{Y}$  y  $\sigma_Y$ . El método obtuvo buenas aproximaciones de los diámetros medios de las distribuciones de núcleo y de partícula (en comparación con estimaciones independientes obtenidas mediante TEM), pero dio lugar a distribuciones con anchos extremadamente mayores a los esperados. Por otro lado, Lagasse y Richards (2003), trabajando con sistemas de partículas de vidrio huecas, y suponiendo una relación  $R_{X,Y} = X_l / Y_n$  constante, aproximaron la distribución  $f_Y(Y_n)$  mediante una combinación lineal de funciones B-Splines, y propusieron resolver el problema inverso involucrado mediante un método de

regularización. Sin embargo, la evaluación del método propuesto fue llevada a cabo con partículas de tamaños superiores a los 6  $\mu\text{m}$  (mucho mayores a las de interés en esta tesis para dispersiones coloidales poliméricas).

En esta sección, se presenta el modelo de medición de ELS para sistemas de partículas con morfología núcleo-coraza; y luego, se propone un método general para estimar la distribución bivariable.

### 3.1. ELS en sistemas con partículas núcleo-coraza

Para un sistema de partículas esféricas, monodispersas, de diámetro de núcleo  $X_0$  y diámetro de partícula  $Y_0$ , irradiado con luz polarizada verticalmente de longitud de onda  $\lambda_0$ , la intensidad de la luz dispersada a cada ángulo  $\theta_r$ ,  $I(\theta_r)$ , se relaciona con el número total de partículas  $N_p$  (o su concentración en número) y con los diámetros  $X_0$  e  $Y_0$ , mediante:

$$I(\theta_r) = k_I N_p C_I(\theta_r, X_0, Y_0) ; \quad r = 1, \dots, R \quad (4.4)$$

donde  $k_I$  es una constante, y  $C_I(\theta_r, X_0, Y_0)$  se calcula a partir de la teoría de Aden-Kerker (detallada en la sección 2.1.3 del Capítulo 1), conociendo los índices de refracción del medio  $[n_{m0}]$ , del material del núcleo  $[n_{p0,X} = n_{p,X}(\lambda_0)]$ , y del material de la coraza  $[n_{p0,Y} = n_{p,Y}(\lambda_0)]$ , a la longitud de onda  $\lambda_0$ .

En el caso más general, donde las partículas exhiben una distribución de tamaños bivariable  $F(X_l, Y_n)$ , el modelo descrito por la Ec. (4.4) se generaliza a:

$$I(\theta_r) = k_I N_p \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N C_I(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n) ; \quad r = 1, \dots, R \quad (4.5)$$

El problema inverso más general, consiste en estimar  $F(X_l, Y_n)$  a partir de la medición  $I(\theta_r)$ , sobre la base del conjunto de R ecuaciones definidas por la Ec. (4.5). Desafortunadamente, al igual que en el caso de partículas homogéneas, el problema inverso resulta mal-condicionado y por lo tanto la inversión directa de la Ec. (4.5) mediante mínimos cuadrados resulta en estimaciones oscilatorias e inestables.

### 3.2. Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov

Se propone resolver el problema inverso de estimación de la distribución  $F(X_l, Y_n)$  a partir de mediciones  $I(\theta_r)$ , mediante la generalización del método de regularización de Tikhonov de segundo orden [Ec. (2.6)], según:

$$\min_{\hat{F}} \left\{ \left\| \mathbf{I} - \hat{\mathbf{I}} \right\|^2 + \alpha \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N \left\{ \nabla^2 [\hat{F}(X_l, Y_n)] \right\}^2 \right\} \text{ sujeto a: } \hat{F} \geq 0 \quad (4.6)$$

donde  $\mathbf{I}$  ( $R \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son las mediciones  $I(\theta_r)$ ;  $\hat{\mathbf{I}}$  ( $R \times 1$ ) contiene las ordenadas de las mediciones  $\hat{I}(\theta_r)$  obtenidas mediante la Ec. (4.5) para la estimación

$\hat{F}(X_l, Y_n)$ ;  $\nabla^2 = \left[ \frac{\partial^2 (\cdot)}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 (\cdot)}{\partial Y^2} \right]$  es el operador Laplaciano bidimensional implementado

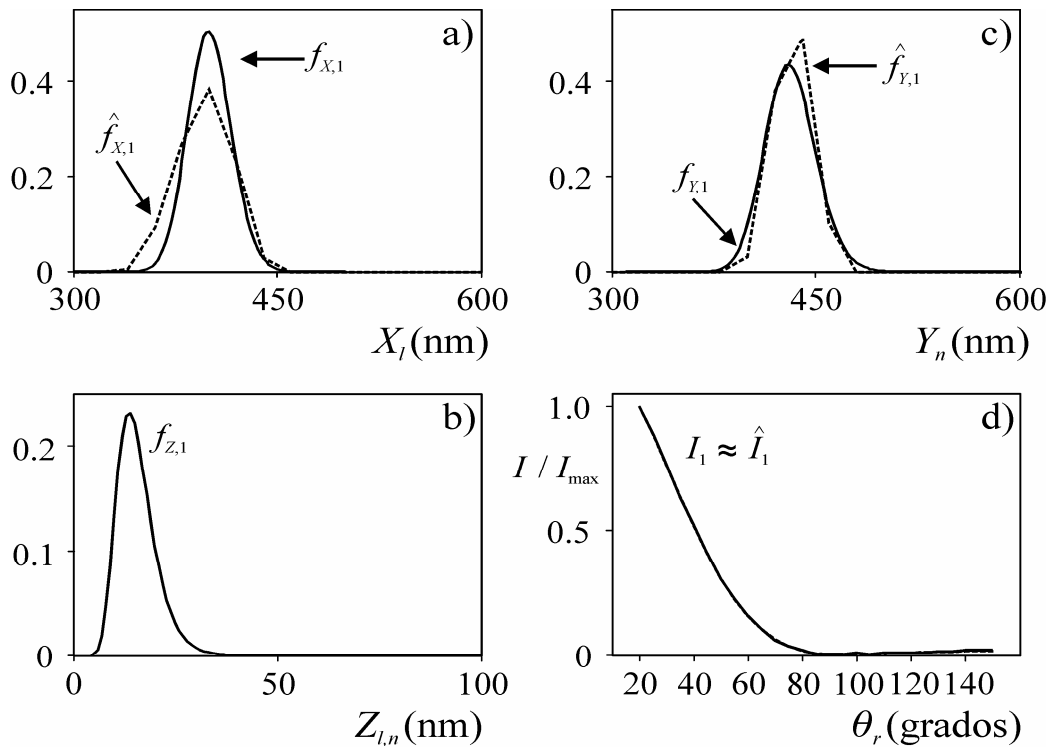
numéricamente; y  $\alpha$  es el parámetro de regularización, el cual puede obtenerse mediante el método de la curva-L descrito en la sección 3.1.1 del Capítulo 2.

A partir de la estimación  $\hat{F}(X_l, Y_n)$  pueden obtenerse las distribuciones univariadas  $\hat{f}_X(X_l)$  y  $\hat{f}_Y(Y_n)$  estimadas mediante las Ecs. (4.2a) y (4.2b). Nótese que la distribución de espesores de coraza,  $f_Z$ , no interviene en absoluto en el proceso de estimación. Es decir, la obtención de la distribución bivariable  $\hat{F}(X_l, Y_n)$ , o de las estimaciones univariadas

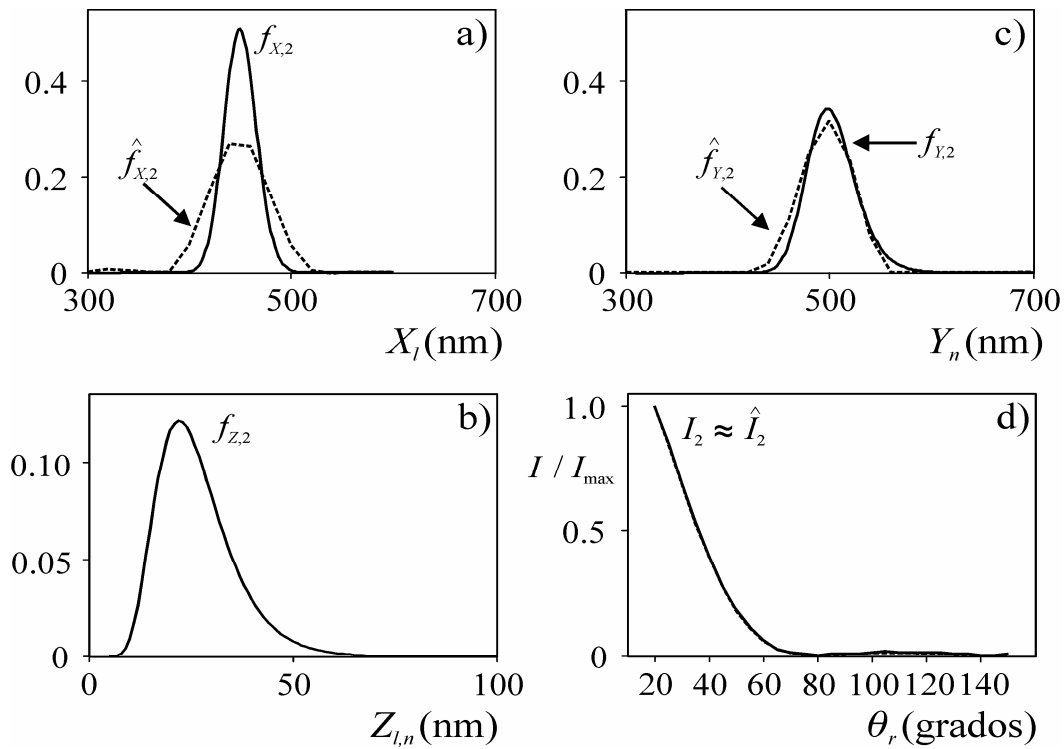
$\hat{f}_X(X_l)$  y  $\hat{f}_Y(Y_n)$ , no requieren de la estimación de la distribución de espesores,  $f_Z$ . En consecuencia, la Ec. (4.3) sólo resulta de importancia desde el punto de vista de las simulaciones, como herramienta para simular las distribuciones bivariantes  $F(X_l, Y_n)$ .

### 3.2.1. Análisis de ejemplos simulados

Para evaluar la validez del método propuesto, se analizan dos ejemplos simulados numéricamente de distribuciones bivariantes,  $F_1$  y  $F_2$ , correspondientes a látex de partículas con núcleos de PS y corazas de polimetacrilato de metilo (PMMA). Para implementar las simulaciones, se discretizaron los ejes  $X$  e  $Y$  en el intervalo [300 - 800] nm, con incrementos de 5 nm. La distribución bivariable  $F_1$  se generó a partir de la Ec. (4.3) asumiendo distribuciones normal-logarítmicas [Ec. (3.15b)], para: i) la distribución de tamaños de núcleo,  $f_{X,1}$ , de media  $\bar{D}_{g,X1} = 400$  nm, y desviación estándar  $\sigma_{L,X1} = 0.04$ ; y ii) la distribución de espesores de coraza,  $f_{Z,1}$ , de media  $\bar{D}_{g,Z1} = 15$  nm y desviación estándar  $\sigma_{L,Z1} = 0.30$ . De forma similar, la distribución  $F_2$  se obtuvo asumiendo también distribuciones normal-logarítmicas para: i) la distribución de tamaños de núcleo,  $f_{X,2}$ , de media  $\bar{D}_{g,X2} = 450$  nm, y desviación estándar  $\sigma_{L,X2} = 0.035$ ; y ii) la distribución de espesores de corazas,  $f_{Z,2}$ , de media  $\bar{D}_{g,Z2} = 25$  nm y desviación estándar  $\sigma_{L,Z2} = 0.35$ . Tanto  $F_1$  como  $F_2$  se escogieron con tamaños fuera de la región de Rayleigh y exhiben diferentes distribuciones de núcleo y espesores de coraza. En efecto,  $F_1$  presenta una distribución de espesores muy angosta y de bajo espesor medio, mientras que la distribución  $F_2$  resulta más ancha y de mayor espesor medio. En las Figs. 4.2) y 4.3) se muestran las distribuciones de tamaños de núcleos,  $f_{X,1}$  y  $f_{X,2}$  [Figs. 4.2a) y 4.3a)], las distribuciones de espesores de coraza,  $f_{Z,1}$  y  $f_{Z,2}$  [Figs. 4.2b) y 4.3b)], y las distribuciones de tamaños de partícula,  $f_{Y,1}$  y  $f_{Y,2}$  [Figs. 4.2c) y 4.3c)], obtenidas mediante la Ec. (4.2b) a partir de  $F_1$  y  $F_2$ , respectivamente.



**Figura 4.2:** Estimación de las distribuciones de tamaños, para el ejemplo simulado  $F_1$ , mediante ELS. a) Distribución de tamaños de núcleos simulada,  $f_{X,1}$  (—), y estimada,  $\hat{f}_{X,1}$  (- -); b) distribución de espesores de coraza,  $f_{Z,1}$ ; c) PSDs simulada,  $f_{Y,1}$  (—), y estimada,  $\hat{f}_{Y,1}$  (- -); y d) mediciones ELS simulada,  $I_1$  (—), y estimada,  $\hat{I}_1$  (- -).



**Figura 4.3:** Estimación de las distribuciones de tamaños, para el ejemplo simulado  $F_2$ , mediante ELS. a) Distribución de tamaños de núcleos simulada,  $f_{X,2}$  (—), y estimada,  $\hat{f}_{X,2}$  (- -); b) distribución de espesores de coraza,  $f_{Z,2}$ ; c) PSDs simulada,  $f_{Y,2}$  (—), y estimada,  $\hat{f}_{Y,2}$  (- -); y d) mediciones ELS simulada,  $I_2$  (—), y estimada,  $\hat{I}_2$  (- -).

Las mediciones de ELS de los látex  $F_1$  y  $F_2$ ,  $I_1(\theta_r)$  e  $I_2(\theta_r)$ , respectivamente, se simularon asumiendo un láser de He-Ne ( $\lambda_0 = 632.8$ ) polarizado verticalmente. A esa longitud de onda, los índices de refracción resultan:  $n_{m0} = 1.3316$  (agua, Kerker, 1969),  $n_{p0,X} = 1.5729$  (PS, Inagaki y col., 1977), y  $n_{p0,Y} = 1.489$  (PMMA, Kasarova y col., 2007). El ángulo de medición se varió en el intervalo  $[20^\circ - 150^\circ]$ , a incrementos de  $5^\circ$ . Estos parámetros se utilizaron para calcular los coeficientes  $C_l(\theta_r, X_l, Y_n)$  mediante la teoría de Aden-Kerker (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983). Las mediciones  $I_1(\theta_r)$  e  $I_2(\theta_r)$  se obtuvieron finalmente mediante la Ec. (4.5) y se muestran en las Figs. 4.2d) y 4.3d). En ambos ejemplos, para simular casos acordes a la realidad, se añadió ruido aleatorio de amplitud similar a la

observada en casos experimentales, de distribución Gaussiana, media nula y desviación estándar igual a 0.25% del valor máximo de la medición.

Para resolver el PIMC descrito por la Ec. (4.6), se seleccionó el rango de diámetros [300 - 800] nm para los ejes  $X$  e  $Y$ , a incrementos de 20 nm. Este intervalo de discretización es relativamente grande, y se lo escogió debido a que el problema inverso involucra un gran número de incógnitas [las  $L \times N$  ordenadas de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$ ], y entonces un intervalo de discretización pequeño derivaría en enormes tiempos de cómputo requeridos para resolver el problema inverso. Por otro lado, un intervalo de discretización muy grande resultaría en soluciones que exhiben formas irregulares que no logran aproximar aceptablemente las distribuciones simuladas. Luego de un procedimiento de prueba y error, se escogió el valor de 20 nm para el intervalo de discretización, el cual permitió obtener soluciones aceptables en tiempos de cómputo razonables.

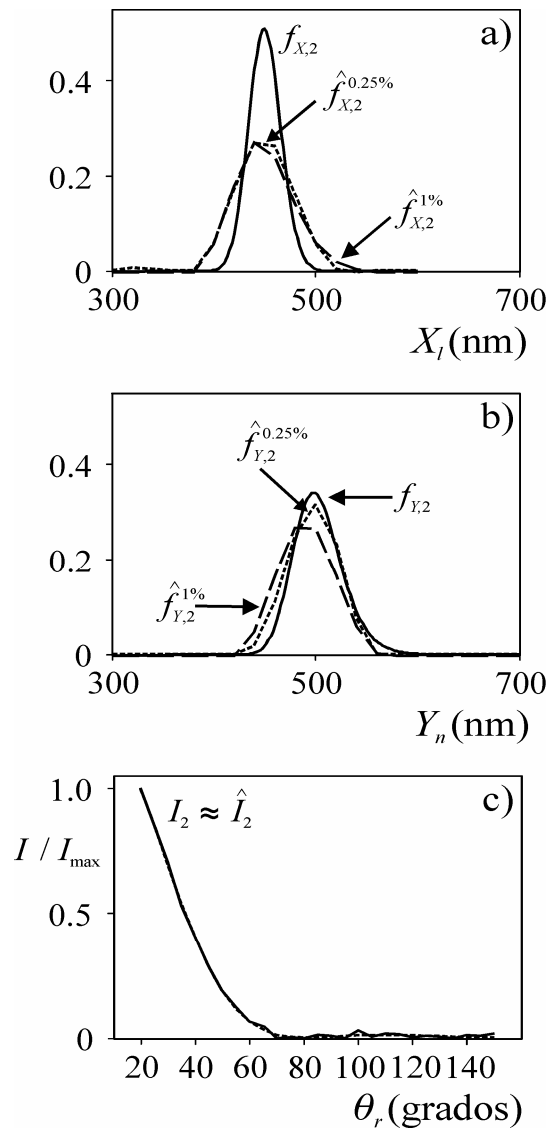
El problema inverso se resolvió mediante un algoritmo de optimización híbrido, en dos etapas. La primera etapa se efectuó con una PSO de 50 partículas y 25.000 generaciones, obteniéndose una aproximación a la solución óptima de la Ec. (4.6). La segunda etapa se implementó con un algoritmo SQP para alcanzar el óptimo global, utilizando como punto de partida la solución de la primera etapa. A partir de las distribuciones bivariadas resultantes,  $\hat{F}_1$  y  $\hat{F}_2$ , se utilizaron las Ecs. (4.2a) y (4.2b) para obtener las estimaciones de  $f_{X,1}$  y  $f_{Y,1}$  [Figs. 4.2a) y 4.2c)], y de  $f_{X,2}$  y  $f_{Y,2}$  [Figs. 4.3a) y 4.3c)]. En la Tabla 4.1 se muestran los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y los coeficientes  $J_f$  [3.13a], calculados para las estimaciones  $\hat{f}_X$  y  $\hat{f}_Y$ , obtenidas por ELS, MDLS y T. Las estimaciones obtenidas mediante MDLS y T se detallarán en las secciones subsiguientes.

**Tabla 4.1:** Estimación de la distribución de tamaños de los ejemplos simulados  $F_1$  y  $F_2$ . Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$ , y coeficientes  $J_f$  calculados para las estimaciones  $\hat{f}_X$  y  $\hat{f}_Y$  obtenidas por ELS, MDLS y T.

		SIM.	ELS	MDLS	T
$F_1$	$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	400	396	402	398
	$f_X$ $\bar{D}_{4,3}$ [nm]	402	399	404	404
	$10^1 \times J_f$	-	2.4	1.7	3.2
	$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	433	433	435	428
	$f_Y$ $\bar{D}_{4,3}$ [nm]	435	435	439	433
	$10^1 \times J_f$	-	1.9	1.6	1.7
$F_2$	$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	450	449	452	445
	$f_X$ $\bar{D}_{4,3}$ [nm]	452	454	456	454
	$10^1 \times J_f$	-	4.3	2.9	4.5
	$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	503	497	502	501
	$f_Y$ $\bar{D}_{4,3}$ [nm]	507	501	509	507
	$10^1 \times J_f$	-	1.3	2.9	1.2

En las Figs. 4.2a) y 4.3a) se observa, que las estimaciones de las distribuciones de tamaños de núcleo  $\hat{f}_X$ , resultan más anchas que las simuladas, pero sin embargo logran reproducir aceptablemente sus diámetros medios (Tabla 4.1). Por el contrario, las Figs. 4.2c) y 4.3c) muestran que las PSD estimadas,  $\hat{f}_Y$ , resultan muy cercanas a las simuladas. Si se considera la complejidad del problema inverso de la Ec. (4.6) sumado a que la estimación se ha realizado a partir de una medición simple (sin combinar mediciones independientes), tanto  $\hat{f}_X$  como  $\hat{f}_Y$  resultan aceptables.





**Figura 4.4:** Sensibilidad al ruido de medición en ELS en sistemas núcleo-coraza. a) Distribuciones de tamaños de núcleos simulada,  $f_{X,2}$ , y estimadas con niveles de ruido de 0.25% ( $\hat{f}_{X,2}^{0.25\%}$ ) y 1% ( $\hat{f}_{X,2}^{1\%}$ ); b) PSDs simulada  $f_{Y,2}$ , y estimadas con niveles de ruido de 0.25% ( $\hat{f}_{Y,2}^{0.25\%}$ ) y 1% ( $\hat{f}_{Y,2}^{1\%}$ ); d) Mediciones de ELS simulada,  $I_2$  (—), y estimada,  $\hat{I}_2$  (- -).

La magnitud del ruido en las mediciones no repercute de forma significativa sobre las PSDs estimadas. Considérese el ejemplo correspondiente a la distribución  $F_2$ , donde se repitieron las simulaciones de las mediciones, pero añadiéndose ruido aleatorio de

distribución Gaussiana, media nula y desviación estándar 1% respecto del valor máximo de la medición [Fig. 4.4c)]. Es decir, se cuadruplicó la amplitud del ruido respecto del utilizado anteriormente. En la Fig. 4.4) se comparan los resultados obtenidos con los de la Fig. 4.3). Nótese que no se observan diferencias significativas en la estimación de la CSD  $f_X$  [Fig. 4.4a)] con el nivel de ruido de 1% ( $\hat{f}_X^{1\%}$ ), en comparación con la estimación obtenida para un nivel de ruido de 0.25% ( $\hat{f}_X^{0.25\%}$ ) [el cual se utilizó en el análisis de la Fig. 4.3)]. De igual forma, las PSDs  $f_Y$  estimadas con los diferentes niveles de ruido tampoco mostraron diferencias significativas [Fig. 4.4b)].

### 3.2.2. Validación experimental

Se realizó la validación experimental del método propuesto, sobre la muestra B<sub>9</sub> estudiada por Quirantes y col. (1997), constituida por partículas dispersas en agua, con núcleos de hematita y corazas de carbonato de Itrio. La medición,  $I_{B_9}(\theta_r)$  [Fig. 4.5a)], fue obtenida en un espectrómetro Malvern 4700, con un láser de Argón ( $\lambda_0 = 488$  nm) polarizado verticalmente, a los ángulos comprendidos entre 20° y 150°, a intervalos de 5°, y fue proporcionada por el Prof. Arturo Quirantes de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, España. A la longitud de onda  $\lambda_0$ , los índices de refracción resultan:  $n_{m0} = 1.3370$ ,  $n_{p0,X} = 3.0860 + 0.4910i$ , y  $n_{p0,Y} = 1.6500$  (Quirantes, 1997). Nótese que como la hematita absorbe radiación a 488 nm, entonces la componente imaginaria de  $n_{p0,X}$  resulta mayor a cero.

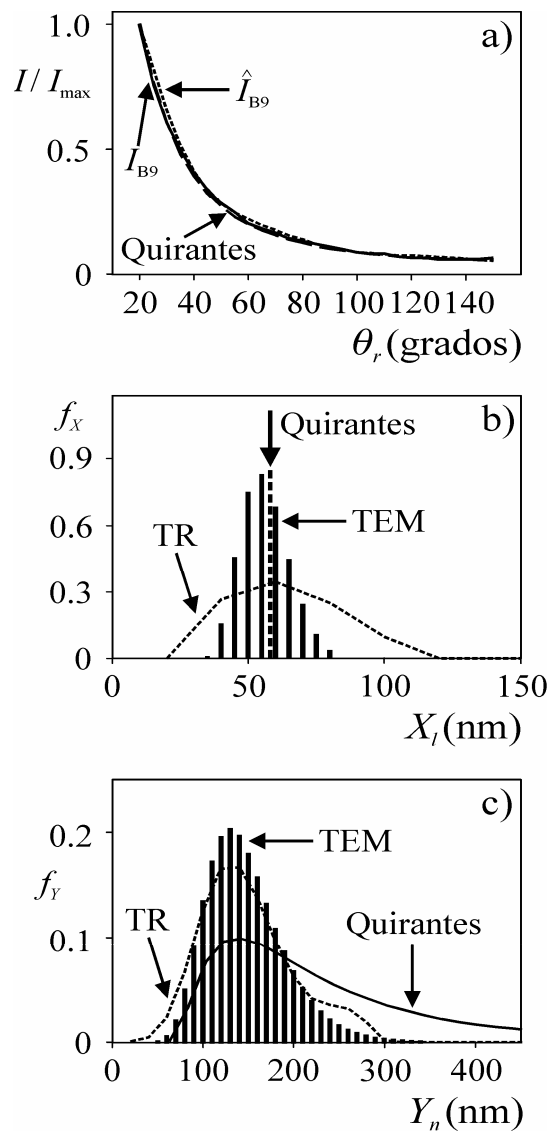
La muestra B<sub>9</sub> se caracterizó también por TEM; y la CSD  $f_X$  se aproximó mediante una distribución normal-logarítmica de orden cero (ZOLD), de media  $\bar{X} = 54$  nm y desviación estándar  $\sigma_X = 0.17$ , según (Quirantes, 1997):

$$f(X_l) = \frac{\Delta D}{\bar{X} \sigma_X e^{\sigma_X^2/2} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{[\ln(X_l / \bar{X})]^2}{2\sigma_X^2} \right] \quad (4.7)$$

Asimismo, la PSD  $f_Y$  se aproximó mediante una ZOLD de media  $\bar{Y} = 130$  nm y desvío  $\sigma_Y = 0.29$ . En las Figs. 4.5b) y 4.5c) se muestran las distribuciones  $f_X$  y  $f_Y$  respectivamente obtenidas por TEM, las cuales se utilizaron como referencia para comparar las estimaciones resultantes del método de estimación propuesto.

En la Figs. 4.5b) y 4.5c), y en la Tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos por Quirantes y col. (1997) considerando a  $f_X(X_l)$  como monodispersa, aproximando la distribución  $f_Y(Y_n)$  mediante una ZOLD, y ajustando los parámetros de la distribución mediante mínimos cuadrados. En la Fig. 4.5b) se indica mediante la línea de trazos vertical el diámetro de núcleo estimado y en la Fig. 4.5c) la PSD obtenida (Quirantes y col., 1997). Nótese que los resultados obtenidos por Quirantes logran reproducir aceptablemente los diámetros medios de las distribuciones de núcleos y de partícula [Tabla 4.2]. Sin embargo la PSD resultante exhibe un ancho excesivo [Fig. 4.5c)].

Considérese ahora la estimación de la muestra B<sub>9</sub> mediante ELS, utilizando el método de regularización de Tikhonov [Ec. (4.6)]. El problema inverso se resolvió mediante un algoritmo de optimización híbrido de iguales características al utilizado para el caso de los ejemplos simulados,  $F_1$  y  $F_2$ . Se discretizó el eje  $X$  en el rango [20 - 300] nm, y el eje  $Y$  en el rango [20 - 500] nm, ambos a intervalos de 20 nm. La distribución bivariable estimada,  $\hat{F}_{B_9}$ , se utilizó para calcular  $\hat{f}_X$  y  $\hat{f}_Y$  a partir de las Ecs. (4.2a) y (4.2b) [ver Figs. 4.5b) y 4.5c)]. En la Tabla 4.2 se muestran los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  de las distribuciones obtenidas.



**Figura 4.5:** Estimación de la CSD y de la PSD de la muestra B<sub>9</sub> por ELS. Comparación entre los resultados del método propuesto (TR) y los reportados por Quirantes y col. (1997). a) Intensidades medida,  $I_{B9}$ , y recuperada,  $\hat{I}_{B9}$ , a partir de la PSD estimada por TR y a partir de la estimación obtenida por Quirantes y col.; b) estimaciones de la CSD; c) estimaciones de la PSD. Se indican también los resultados obtenidos por TEM.

**Tabla 4.2:** Estimación de la CSD y de la PSD de la muestra B<sub>9</sub> por ELS.

Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  calculados con las distribuciones estimadas.

		TEM.	Quirantes	TR
$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	$f_X$	56	58	64
	$f_Y$	147	233	149

La Fig. 4.5) indica que el método propuesto logra estimar aceptablemente la PSD y la CSD, con relación a las mediciones de TEM. Los resultados concuerdan cualitativamente con los obtenidos en los ejemplos simulados correspondientes a las distribuciones  $F_1$  y  $F_2$ . En el caso particular de la CSD  $\hat{f}_X$ , se observa una distribución de un ancho mayor al medido por TEM [Fig. 4.5b)], aunque el diámetro medio resulta bien recuperado [Tabla 4.2]. Por otro lado, la estimación de la PSD,  $\hat{f}_Y$ , resulta cercana a la obtenida por TEM [Fig. 4.5c)]. El método de regularización propuesto obtuvo estimaciones mejoradas respecto de las obtenidas por Quirantes y col. (1997). En particular, nótese la mejora en la estimación de la PSD,  $f_Y$ . Nuevamente, considerando la complejidad del problema inverso de la Ec. (4.5), los resultados representan estimaciones satisfactorias.

### 3.2.3. Estimaciones de la PSD considerando a las partículas como homogéneas

El método de estimación propuesto requiere conocer los índices de refracción del material del núcleo ( $n_{p0,X}$ ) y del material de la coraza ( $n_{p0,Y}$ ), a la longitud de onda  $\lambda_0$ . Sin embargo, en el rango de tamaños normalmente encontrados en látex (< 1000 nm), la baja influencia del índice de refracción sobre las mediciones de ELS (Gugliotta y col., 2010) permite estimar la PSD,  $f_Y$ , considerando a las partículas como si fuesen homogéneas y compuestas por el material de la coraza. Bajo esta hipótesis, el problema de estimación de la

PSD requiere sólo el conocimiento del  $n_{p0,Y}$  y puede plantearse mediante el método de regularización de Tikhonov, según:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}_Y} \left\{ \left\| \mathbf{I} - \hat{\mathbf{I}} \right\|^2 + \alpha \left\| \mathbf{H} \hat{\mathbf{f}}_Y \right\|^2 \right\} \text{ sujeto a : } \hat{\mathbf{f}}_Y \geq 0 \quad (4.8)$$

donde  $\hat{\mathbf{f}}_Y$  ( $N \times 1$ ) contiene las ordenadas de la PSD estimada  $\hat{f}_Y$ . Nótese que la resolución del problema inverso de la Ec. (4.8) puede utilizarse para obtener una estimación de la PSD  $f_Y$  pero no permite obtener ninguna información respecto del tamaño de los núcleos.

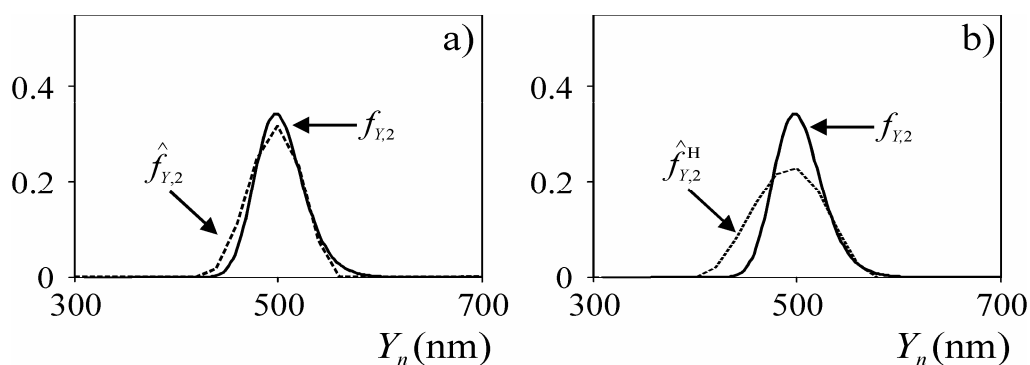
Considérese las estimaciones de las PSDs correspondientes al ejemplo simulado  $F_2$ , y a la muestra experimental  $B_9$ , mediante regularización de Tikhonov de segundo orden implementado con el algoritmo híbrido antes utilizado (PSO de 25 partículas y 10.000 generaciones, más SQP). Se utilizaron los mismos ejes discretos de diámetro de partícula  $Y_n$  de la sección anterior. En las Figs. 4.6) y 4.7) se presentan los resultados obtenidos, correspondientes al ejemplo simulado  $F_2$  y a la muestra  $B_9$ , respectivamente.

Para el caso del ejemplo simulado, se comparan la PSD original [ $f_{Y,2}$ ], con la estimada a partir del problema inverso de la Ec. (4.6), considerando partículas no-homogéneas [ $\hat{f}_{Y,2}$ , Fig. 4.6a)]; y con la estimada mediante la Ec. (4.8), considerando partículas homogéneas [ $\hat{f}_{Y,2}^H$ , Fig. 4.6b)] (el supraíndice H indica que la estimación se obtuvo suponiendo partículas homogéneas). Se observa que aunque la estimación  $\hat{f}_{Y,2}$  resulta más cercana a la PSD simulada, la solución  $\hat{f}_{Y,2}^H$  es también aceptable.

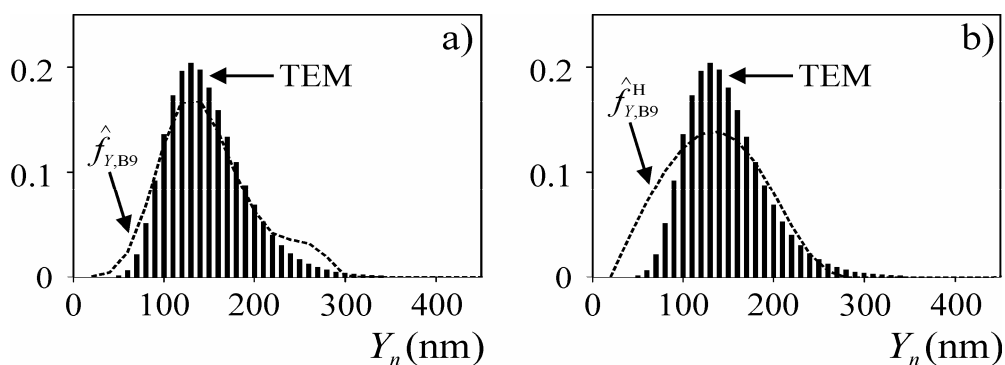
Para el caso de la muestra  $B_9$ , se comparan la PSD obtenida por TEM, con la estimada a partir del problema inverso de la Ec. (4.6), considerando partículas no-homogéneas [ $\hat{f}_{Y,B9}$ , Fig. 4.7a)]; y con la estimada mediante la Ec. (4.8), considerando partículas homogéneas

[ $\hat{f}_{Y,B9}^H$ , Fig. 4.7b)]. La estimación  $\hat{f}_{Y,B9}$  resulta más cercana a la de TEM, pero la estimación  $\hat{f}_{Y,B9}^H$  resulta una solución aceptable.

En los dos casos analizados, las estimaciones obtenidas bajo la hipótesis de partículas homogéneas exhiben un ancho excesivo. Esto se debe a que esa hipótesis condujo a soluciones con múltiples modos espurios erróneos; y para eliminarlos, se debió aplicar una fuerte regularización [elevado valor de  $\alpha$  en la Ec. (4.8)].



**Figura 4.6:** Estimación de la PSD para el ejemplo  $F_2$ . Comparación de la PSD simulada  $f_{Y,2}$  con sus estimaciones, considerando partículas: a) no-homogéneas ( $\hat{f}_{Y,2}$ ) y b) homogéneas del material de la coraza ( $\hat{f}_{Y,2}^H$ ).



**Figura 4.7:** Estimación de la PSD para la muestra  $B_9$ . Comparación de la PSD obtenida por TEM con sus estimaciones, considerando partículas: a) no-homogéneas ( $\hat{f}_{Y,B9}$ ) y b) homogéneas del material de la coraza ( $\hat{f}_{Y,B9}^H$ ).

Se intentó también, estimar las PSDs del ejemplo  $F_2$  y de la muestra  $B_9$  considerando partículas homogéneas y compuestas por el material del núcleo. Sin embargo, utilizando esta hipótesis las PSDs obtenidas exhibieron desviaciones considerables respecto de las distribuciones esperadas,  $f_{Y,2}$  y  $f_{Y,B9}$ .

#### 4. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante MDLS.

Si bien DLS es la técnica más utilizada para caracterizar tamaños de partícula en sistemas coloidales, se desconoce la existencia de un modelo teórico explícito que describa la medición de DLS en sistemas de partículas con morfología núcleo-coraza; y menos aun de un método para estimar sus distribuciones de tamaños a partir de mediciones de DLS. En esta sección, se presenta una generalización de la Ec. (1.18) al caso de partículas núcleo-coraza, y se propone también un método para estimar la PSD a partir de mediciones de MDLS basadas en los diámetros medios  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ .

##### 4.1. DLS en sistemas con partículas núcleo-coraza: Modelo propuesto

Se considera el caso de un sistema coloidal con partículas de morfología núcleo-coraza, irradiado con un láser de longitud de onda  $\lambda_0$ . La Ec. (1.18) se generaliza al caso de partículas núcleo-coraza, de la siguiente manera:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\gamma \xi_k}{Y_n}} h_{\theta_r}(Y_n) ; k=1, \dots, M \quad (4.9)$$



donde  $k_{\theta_r}$  es una constante, y  $h_{\theta_r}(Y_n)$  es la PLID. Nótese que la exponencial en la Ec. (4.9) es sólo función del diámetro total de partícula  $Y_n$  (y no de  $X_l$ ), debido a que para partículas esféricas el coeficiente de difusión traslacional  $d_t$  [Ec. (1.17c)], es dependiente del diámetro total de la partícula e independiente de su densidad o composición [ver Ec. (1.17c)]. A partir de los desarrollos de la sección 2 de este Capítulo, y para el caso de partículas núcleo-coraza, puede razonarse que la PLID se relaciona con  $F(X_l, Y_n)$  mediante:

$$h_{\theta_r}(Y_n) = \sum_{l=1}^L C_I(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n) \quad (4.10)$$

donde  $C_I(\theta_r, X_l, Y_n)$  se calcula a partir de la teoría de Aden-Kerker, conociendo los índices de refracción del medio ( $n_{m0}$ ), del material del núcleo ( $n_{p0,X}$ ) y del material de la coraza ( $n_{p0,Y}$ ), a la longitud de onda  $\lambda_0$ . Reemplazando la Ec. (4.10) en la (4.9) se obtiene una expresión para la función de autocorrelación  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , aplicable al caso de partículas núcleo-coraza:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{n=1}^N e^{-\frac{\gamma}{Y_n} \xi_k} \sum_{l=1}^L C_I(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n) ; r = 1, \dots, R \quad (4.11a)$$

la cual puede reescribirse como:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k) = k_{\theta_r} \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N e^{-\frac{\gamma}{Y_n} \xi_k} C_I(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n) ; r = 1, \dots, R \quad (4.11b)$$

En la sección 2.4 del Capítulo 1, se explicó que las PSDs estimadas sobre la base de mediciones DLS realizadas a un ángulo único poseen escasa resolución. Por lo tanto, la estimación de la distribución  $F(X_l, Y_n)$  sobre la base de  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  a un ángulo simple es de

esperar que sea poco efectiva. La combinación en un único problema inverso de las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  obtenidas a distintos  $\theta_r$  (MDLS) podría mejorar esta limitación, pero desafortunadamente, debido a la complejidad de las Ecs. (4.11a) o (4.11b), el problema inverso MDLS basado en las autocorrelaciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  resulta extremadamente complejo y costoso desde el punto de vista computacional. Además, el planteo del problema en base a las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  requiere de la estimación de los parámetros de normalización  $k_{\theta_r}$ , lo cual aumenta aun más la complejidad del problema y el tiempo de cómputo.

Por otro lado, el método de estimación basado en los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  [sección 2 del Capítulo 3], puede reformularse para el caso de partículas de tipo núcleo-coraza. Repitiendo ese análisis, y expandiendo la exponencial  $e^{-\gamma \xi_k / Y_n}$  de la Ec. (4.9), se prueba que los diámetros medios  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  se relacionan con la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$ , según:

$$\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) = \frac{\sum_{n=1}^N h_{\theta_r}(Y_n)}{\sum_{n=1}^N \frac{h_{\theta_r}(Y_n)}{Y_n}} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L C_l(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n)}{\sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L \frac{C_l(\theta_r, X_l, Y_n) F(X_l, Y_n)}{Y_n}}; \quad r = 1, \dots, R \quad (4.12)$$

El problema inverso consistirá entonces en estimar  $F(X_l, Y_n)$  en base a los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos por cumulantes, utilizando la ecuación no-lineal (4.12). El mal-condicionamiento de este problema inverso, obliga a la utilización de alguno de los métodos de regularización descritos en el Capítulo 2.

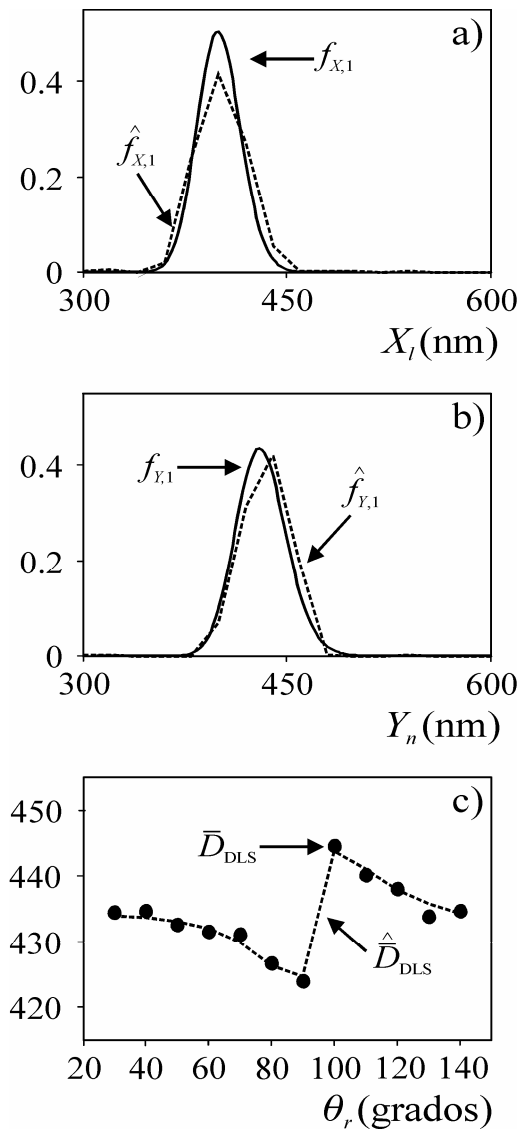
## 4.2. Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov

En forma análoga al método utilizado para estimar  $F(X_l, Y_n)$  a partir de mediciones de ELS, se propone ahora generalizar la regularización de Tikhonov de segundo orden, de la siguiente manera:

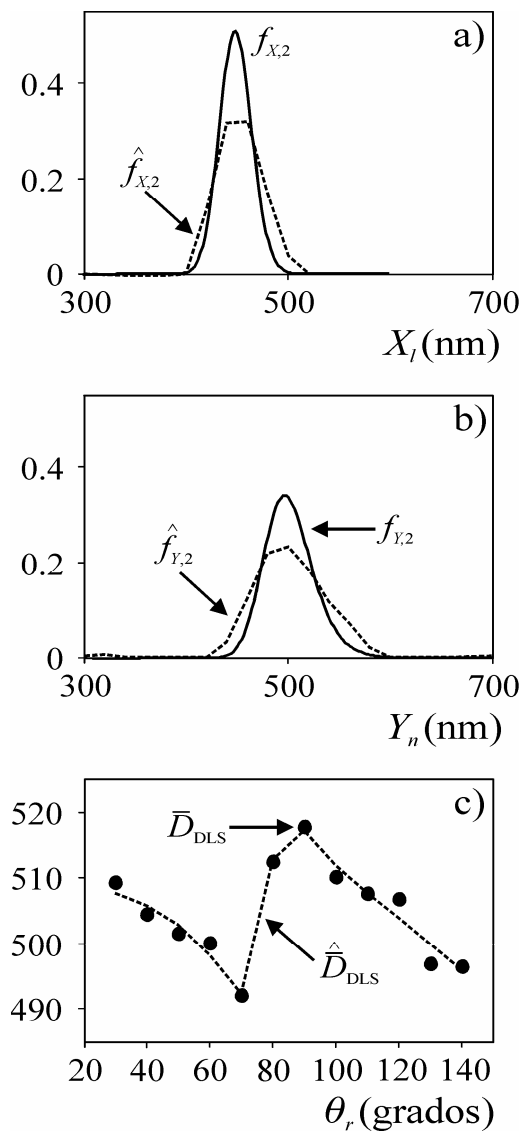
$$\min_{\hat{F}} \left\{ \left\| \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right\|^2 + \alpha \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N \left\{ \nabla^2 [\hat{F}(X_l, Y_n)] \right\}^2 \right\} \text{ sujeto a: } \hat{F} \geq 0 \quad (4.13)$$

donde  $\hat{\mathbf{D}}$  contiene los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  calculados reemplazando la estimación  $\hat{F}(X_l, Y_n)$  en la Ec. (4.12).

Este método se evalúa sobre la base de los ejemplos  $F_1$  y  $F_2$  presentados en la sección anterior. Se simularon las mediciones DLS,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ , a partir de las Ecs. (4.11b) y (1.16), a los ángulos comprendidos en el intervalo  $[30^\circ - 140^\circ]$ , a incrementos de  $10^\circ$ . Para simular casos cercanos a la realidad, las mediciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  se corrompieron con ruido aleatorio de distribución Gaussiana, media nula y desviación estándar 0.1% respecto a la línea de base,  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ . Se utilizó el método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972) para obtener los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  a partir de las funciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ . Los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos [Figs. 4.8c) y 4.9c)] se utilizaron para estimar  $F_1$  y  $F_2$  sobre la base del problema inverso descrito por la Ec. (4.13), y se utilizaron las Ecs. (4.2a) y (4.2b) para obtener las estimaciones de las CSDs,  $\hat{f}_{X,1}$  y  $\hat{f}_{X,2}$  [Figs. 4.8a) y 4.9a)], y de las PSDs,  $\hat{f}_{Y,1}$  y  $\hat{f}_{Y,2}$  [Figs. 4.8b) y 4.9b)].



**Figura 4.8:** Estimación de distribuciones de tamaños mediante MDLS (ejemplo simulado  $F_1$ ). a) CSDs simulada,  $f_{X,1}$ , y estimada,  $\hat{f}_{X,1}$ ; b) PSDs simulada,  $f_{Y,1}$ , y estimada,  $\hat{f}_{Y,1}$ ; c)  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  simulados y obtenidos a partir de la estimación  $\hat{F}_1[\hat{\bar{D}}_{DLS}(\theta_r)]$ .



**Figura 4.9:** Estimación de distribuciones de tamaños mediante MDLS (ejemplo simulado  $F_2$ ). a) CSDs simulada,  $f_{X,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{X,2}$ ; b) PSDs simulada,  $f_{Y,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{Y,2}$ ; c)  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  simulados y obtenidos a partir de la estimación  $\hat{F}_2 [\hat{\bar{D}}_{DLS}(\theta_r)]$ .

La resolución del problema inverso de la Ec. (4.13) se realizó con el mismo algoritmo híbrido descrito en la sección 3.2 y utilizando los mismos rangos para los ejes  $X$  e  $Y$ . La Tabla 4.1 y las Figs. 4.8) y 4.9) resumen los resultados alcanzados. En las Figs. 4.8a,b) y 4.9a,b) se observa que las estimaciones obtenidas tanto para  $f_X$  como para  $f_Y$  resultan cercanas a las

distribuciones simuladas. Además, utilizando la Ec. (4.12), pueden calcularse los  $\hat{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  correspondientes a las estimaciones  $\hat{F}_1$  y  $\hat{F}_2$  [Figs. 4.8c) y 4.9c)]. Se observa que el método de estimación logra recuperar casi exactamente los  $\hat{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ . La Tabla 4.1 indica que las PSDs estimadas logran recuperar aceptablemente los diámetros medios de las PSDs simuladas. A excepción de la estimación de la PSD  $f_Y$  correspondiente al ejemplo  $F_2$ , las otras estimaciones obtenidas por MDLS resultan más cercanas (menor  $J_f$ ) a las distribuciones simuladas en comparación con las logradas por ELS y T (esta última se analizará en la sección siguiente).

Mayores amplitudes del ruido de medición en las funciones  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$  no repercuten significativamente en las PSDs estimadas, debido a que los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  resultan poco influenciados por el ruido de medición como consecuencia del efecto de filtrado introducido por el método de los cumulantes (Koppel, 1972).

El problema de estimación de la PSD  $f_Y$  puede abordarse también asumiendo que todas las partículas son homogéneas y están compuestas por el material de la coraza (como se describió en la sección 3.2.3 de este Capítulo). Debido a que en el rango de tamaños normalmente encontrado en látex, las mediciones DLS no se ven afectadas en gran medida por las variaciones en el índice de refracción, las estimaciones obtenidas bajo esta hipótesis resultan aceptables. No obstante, este planteo simplificado no permite obtener ninguna información respecto de los tamaños de los núcleos.

## 5. Estimación de distribuciones de tamaños en sistemas con partículas de morfología núcleo-coraza mediante T.

En la literatura pueden encontrarse estudios de sensibilidad de las mediciones de T ante variaciones en la distribución de tamaños y el índice de refracción en sistemas coloidales con partículas núcleo-coraza (Quirantes y Delgado, 1997), los cuales reflejan la dependencia de las mediciones respecto de la inhomogeneidad de las partículas. Quirantes y Delgado (1997) mostraron la dependencia del coeficiente  $Q_{\text{ext}}$  calculado mediante la teoría de Aden y Kerker (Kerker, 1969) ante variaciones de la polidispersidad de las distribuciones  $f_X$  y  $f_Y$ . Además, mostraron la gran influencia que tienen los índices de refracción de los materiales del núcleo y la coraza sobre los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$ . Si bien este estudio justifica la utilización de la técnica de T como posible herramienta de estimación de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$ , aún no se han reportado resultados en la literatura.

En esta sección, se propone estimar la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  a partir de mediciones de T. Previamente, se detalla el modelo teórico de medición T.

### 5.1. T en sistemas con partículas núcleo-coraza

Para un sistema de partículas esféricas, monodispersas, de diámetro de núcleo  $X_0$  y diámetro de partícula  $Y_0$ , la medición de T,  $\tau(\lambda_j)$ , se relaciona con el número total de partículas  $N_p$  (o su concentración en número) y con los diámetros  $X_0$  e  $Y_0$ . A partir del modelo descrito en Quirantes y Delgado (1997) se deduce:

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\lambda_j, X_0, Y_0) Y_0^2 ; \quad j=1, \dots, S \quad (4.14)$$

donde  $Q_{\text{ext}}(\lambda_j, X_0, Y_0)$  se obtiene a partir de la teoría de Aden-Kerker (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983), conociendo los índices de refracción del medio  $[n_m(\lambda_j)]$ , del material del núcleo  $[n_{p,X}(\lambda_j)]$  y del material de la coraza  $[n_{p,Y}(\lambda_j)]$ , a todas las longitudes de onda  $\lambda_j$  utilizadas.

En el caso más general, donde las partículas exhiben una distribución de tamaños bivariable,  $F(X_l, Y_n)$ , el modelo descrito por la Ec. (4.14) se generaliza a (Quirantes y Delgado, 1997):

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N Q_{\text{ext}}(\lambda_j, X_l, Y_n) Y_n^2 F(X_l, Y_n); \quad j = 1, \dots, S \quad (4.15)$$

Mediante la Ec. (4.15) puede estimarse la distribución bivariable  $F(X_l, Y_n)$  a partir de la medición  $\tau(\lambda_j)$ . Para tal fin, los índices de refracción  $n_m(\lambda_j)$ ,  $n_{p,X}(\lambda_j)$  y  $n_{p,Y}(\lambda_j)$ , deben ser conocidos para todas las longitudes de onda utilizadas  $\lambda_j$ . Esta es la principal limitación de esta técnica, ya que en la mayoría de los látex poliméricos de interés industrial, el índice de refracción resulta desconocido.

## 5.2. Resolución del problema inverso mediante regularización de Tikhonov

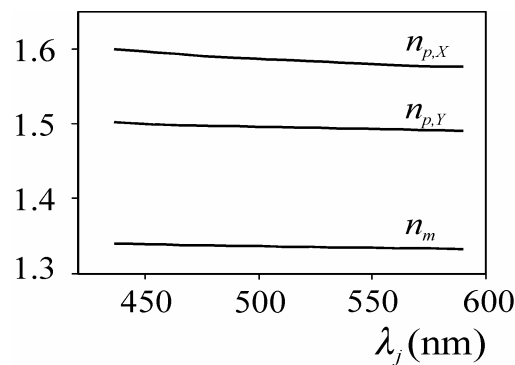
Para estimar la distribución  $F(X_l, Y_n)$  mediante T, se propone la misma metodología que en los casos de ELS y MDLS presentados en las secciones 3 y 4 de este Capítulo. La generalización del método de regularización de Tikhonov de segundo orden, aplicable al caso de T puede escribirse como:

$$\min_{\hat{F}} \left\{ \left\| \boldsymbol{\tau} - \hat{\boldsymbol{\tau}} \right\|^2 + \alpha \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^N \left\{ \nabla^2 [\hat{F}(X_l, Y_n)] \right\}^2 \right\} \quad \text{sueto a: } \hat{F} \geq 0 \quad (4.16)$$



donde  $\tau$  ( $R \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son las mediciones  $\tau(\lambda_j)$ ; y  $\hat{\tau}$  ( $R \times 1$ ) contiene las ordenadas de las mediciones  $\hat{\tau}(\lambda_j)$ , obtenidas mediante la Ec. (4.15) para la estimación  $\hat{F}(X_l, Y_n)$ .

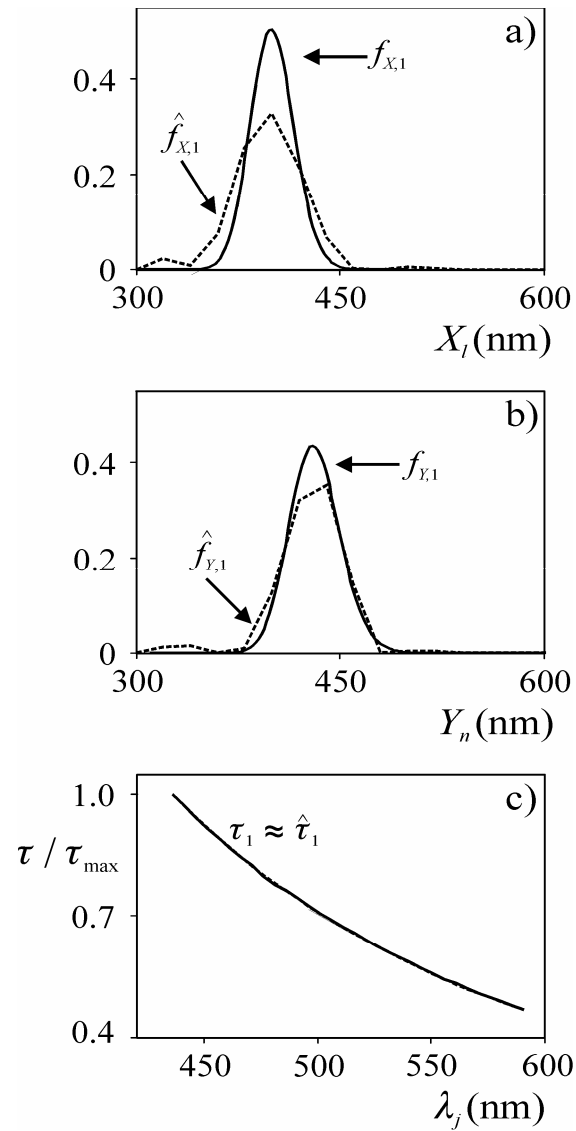
El método se evaluó utilizando los ejemplos simulados  $F_1$  y  $F_2$  previamente analizados. Las mediciones  $\tau_1(\lambda_j)$  y  $\tau_2(\lambda_j)$ , para los casos  $F_1$  y  $F_2$  respectivamente, se simularon a las longitudes de onda comprendidas en el intervalo [436 - 591] nm, a incrementos de 5 nm y se obtuvieron a partir de la Ec. (4.15). En la Fig. 4.10) se muestran los índices de refracción  $n_m(\lambda_j)$  (agua),  $n_{p,X}(\lambda_j)$  (PS) y  $n_{p,Y}(\lambda_j)$  (PMMA), en el rango de longitudes de onda utilizado. Se simularon casos similares a los experimentales, perturbando las mediciones  $\tau_1(\lambda_j)$  y  $\tau_2(\lambda_j)$  con ruido Gaussiano de media nula y desviación estándar igual al 0.1% del máximo de la medición. En las Figs. 4.11c) y 4.12c) se muestran las mediciones  $\tau_1(\lambda_j)$  y  $\tau_2(\lambda_j)$ , respectivamente.



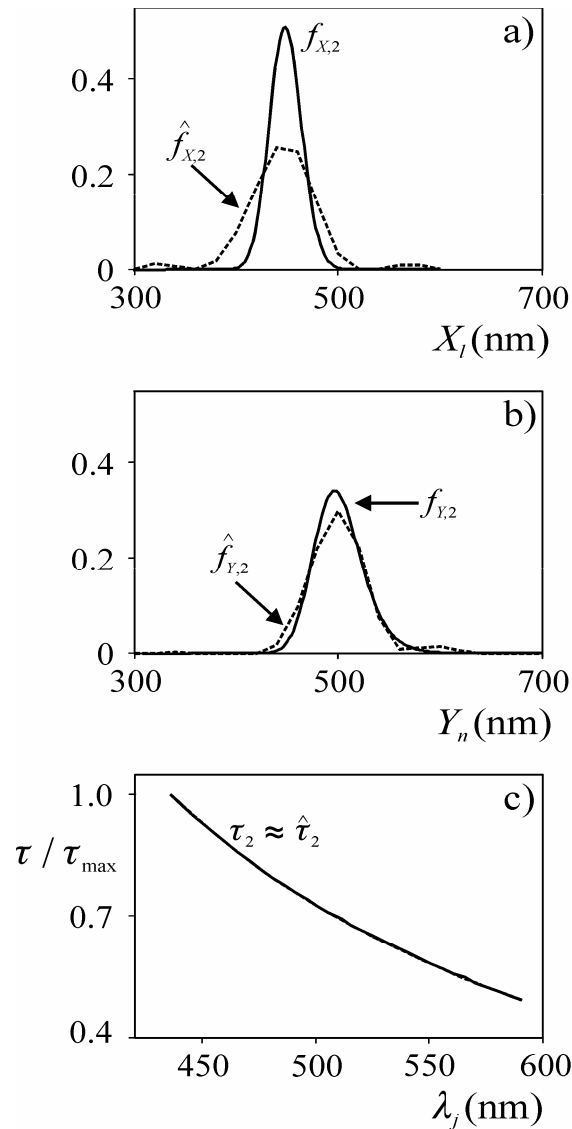
**Figura 4.10:** Índices de refracción del medio ( $n_m$ ), del material del núcleo (PS,  $n_{p,X}$ ), y del material de la coraza (PMMA,  $n_{p,Y}$ ), utilizados para simular las mediciones de T en los ejemplos simulados  $F_1$  y  $F_2$ .

La resolución del problema inverso de la Ec. (4.16) se realizó con el mismo algoritmo híbrido descrito en la sección 3.2, utilizando los mismos rangos para los ejes  $X$  e  $Y$ . La Tabla 4.1 y las Figs. 4.11) y 4.12) presentan los resultados obtenidos. En las Figs. 4.11a) y 4.12a) se observan las estimaciones de las CSDs,  $\hat{f}_{X,1}$  y  $\hat{f}_{X,2}$ , obtenidas mediante la Ec. (4.2a) a partir de  $\hat{F}_1$  y  $\hat{F}_2$ , respectivamente. Si bien las distribuciones estimadas exhiben ciertos modos espurios erróneos, fue posible recuperar aceptablemente las distribuciones originales,  $f_{X,1}$  y  $f_{X,2}$ . En las Figs. 4.11b) y 4.12b) se observan las PSD,  $\hat{f}_{Y,1}$  y  $\hat{f}_{Y,2}$ , obtenidas a partir de  $\hat{F}_1$  y  $\hat{F}_2$  mediante la Ec. (4.2b). Se obtienen buenas recuperaciones de las PSDs simuladas, pero las soluciones también exhiben algunos modos espurios. La Tabla 4.1 muestra que las estimaciones obtenidas logran recuperar aceptablemente los diámetros medios de las distribuciones simuladas.

A diferencia de lo ocurrido en ELS y MDLS, ruidos de medición mayores a los utilizados en las simulaciones de  $\tau_1(\lambda_j)$  y  $\tau_2(\lambda_j)$  repercuten negativamente en las estimaciones obtenidas. Si se aumenta cuatro veces la desviación estándar del ruido en las mediciones, respecto del valor de 0.1% utilizado en los ejemplos analizados anteriormente, las estimaciones exhibirán modos espurios erróneos. Estos modos pueden eliminarse aplicando una mayor regularización, pero las estimaciones resultarán excesivamente anchas. No obstante, las mediciones obtenidas en los espectrofotómetros comerciales no exhiben normalmente ruidos de medición mucho mayores a los utilizados en estas simulaciones.



**Figura 4.11:** Estimación de las distribuciones de tamaños del ejemplo  $F_1$  mediante T. a) CSDs simulada,  $f_{X,1}$ , y estimada,  $\hat{f}_{X,1}$ ; b) PSDs simulada,  $f_{Y,1}$ , y estimada,  $\hat{f}_{Y,1}$ ; c) medición  $\tau_1(\lambda_j)$  simulada y obtenida a partir de la estimación  $\hat{F}_1[\hat{\tau}_1(\lambda_j)]$ .



**Figura 4.12:** Estimación de las distribuciones de tamaños del ejemplo  $F_2$  mediante T. a) CSDs simulada,  $f_{X,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{X,2}$ ; b) PSDs simulada,  $f_{Y,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{Y,2}$ ; c) Medición  $\tau_2(\lambda_j)$  simulada y obtenida a partir de la estimación  $\hat{F}_2$  [ $\hat{\tau}_2(\lambda_j)$ ].

### 5.2.1. Influencia de los índices de refracción

La mayor desventaja de la técnica de T es que requiere del conocimiento de los espectros de índices de refracción de las partículas y del medio de dispersión, para todas las longitudes de onda utilizadas. En el caso particular de sistemas con partículas núcleo-coraza

se requiere conocer los índices de refracción  $n_{p,X}(\lambda_j)$  y  $n_{p,Y}(\lambda_j)$  correspondientes a los materiales del núcleo y la coraza, respectivamente. Desafortunadamente, las mediciones de T resultan fuertemente dependientes del índice de refracción de las partículas (Quirantes y Delgado, 1997; Gugliotta y col., 2010) y en consecuencia no puede utilizarse esta técnica si no se conoce perfectamente a  $n_{p,X}(\lambda_j)$  o  $n_{p,Y}(\lambda_j)$ . Más aun, pequeñas perturbaciones en  $n_{p,X}(\lambda_j)$  o  $n_{p,Y}(\lambda_j)$  repercuten fuertemente en las estimaciones obtenidas.

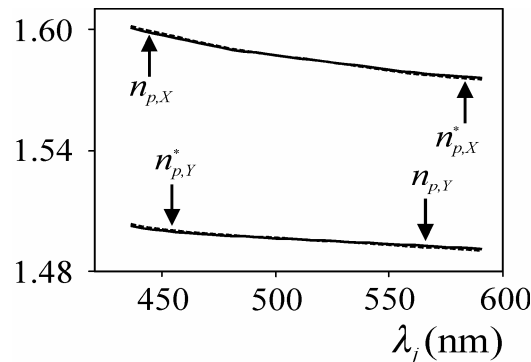
Considérese por ejemplo la estimación de la distribución bivariable  $F_2$ . Para estimar  $F_2$  se utilizó la medición  $\tau_2(\lambda_j)$  simulada en la sección anterior [Fig. 4.12c)], pero se perturbaron los índices de refracción  $n_{p,X}(\lambda_j)$  o  $n_{p,Y}(\lambda_j)$  con el objetivo de estudiar la incidencia de los errores en estos índices sobre las distribuciones estimadas. Se analizaron dos ejemplos diferentes utilizando los índices de refracción: i)  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}^*$ , es decir  $n_{p,X}$  correcto y  $n_{p,Y}$  erróneo, y ii)  $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}$ , es decir,  $n_{p,X}$  erróneo y  $n_{p,Y}$  correcto. Los índices de refracción erróneos  $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}^*$  se obtuvieron perturbando a  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}$ , respectivamente, mediante:

$$n_{p,X}^*(\lambda_j) = n_{p,X}(\lambda_j) \left[ 1.0005 - 0.0001 \frac{(\lambda_j - \lambda_{\min})}{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} \right] \quad (4.17a)$$

$$n_{p,Y}^*(\lambda_j) = n_{p,Y}(\lambda_j) \left[ 1.0005 - 0.0001 \frac{(\lambda_j - \lambda_{\min})}{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} \right] \quad (4.17b)$$

donde  $\lambda_{\min} = 436$  nm y  $\lambda_{\max} = 591$  nm son los extremos del intervalo de longitudes de onda utilizados para simular la medición de T. Las Ecs. (4.17a) y (4.17b) producen una rotación de los índices  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}$  en el sentido horario, de modo que los índices  $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}^*$  exhiben

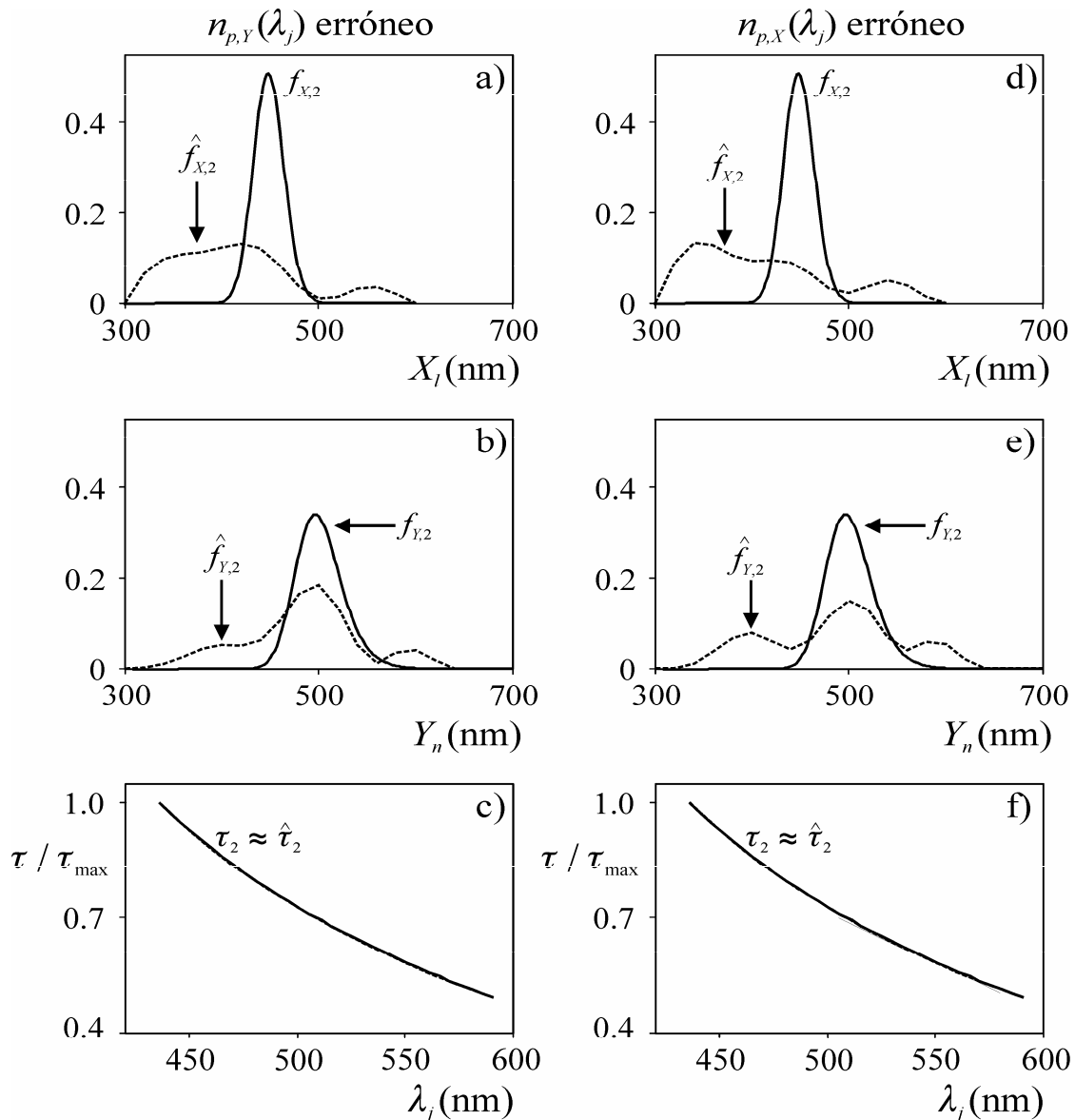
un error máximo de 0.5% a  $\lambda_{\min} = 436$  nm, de -0.5% a  $\lambda_{\max} = 591$  nm y nulo a  $\lambda_j = 513$  nm. En la Fig. 4.13) se comparan los índices de refracción correctos ( $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}$ ) con los perturbados ( $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}^*$ ). Nótese que las perturbaciones introducidas mediante las Ecs. (4.17a,b) resultan muy pequeñas.



**Figura 4.13:** Perturbación introducida en el índice de refracción. Índices de refracción del material del núcleo, correcto ( $n_{p,X}$ ) y erróneo ( $n_{p,X}^*$ ); y del material de la coraza correcto ( $n_{p,Y}$ ) y erróneo ( $n_{p,Y}^*$ ).

En las Figs. 4.14a-c) se presentan los resultados obtenidos sobre la base de los índices de refracción  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}^*$ , y en las Figs. 4.14d-f) los obtenidos a partir de  $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}$ . Nótese que en ambos ejemplos la medición  $\hat{\tau}_2$  calculada a partir de la estimación  $\hat{F}_2$  logra aproximar muy bien a la medición  $\tau_2$  [Figs. 4.14c) y 4.14f)]. Sin embargo no se obtuvieron estimaciones aceptables de la CSD  $f_X$  [Figs. 4.14a) y 4.14d)] o de la PSD  $f_Y$  [Figs. 4.14b) y 4.14e)]. Este hecho evidencia la gran sensibilidad de la técnica de T a las pequeñas perturbaciones en los índices de refracción. Como consecuencia de los errores en los índices de refracción, el problema inverso resulta muy inestable y las distribuciones obtenidas exhiben múltiples modos erróneos. Se puede utilizar una mayor regularización para

compensar la existencia de estos múltiples modos, pero resultarían distribuciones de anchos excesivos.



**Figura 4.14:** Sensibilidad de las estimaciones obtenidas por T a los errores en los índices de refracción en sistemas con partículas núcleo-coraza. Estimaciones obtenidas utilizando  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}^*$  (a-c) y  $n_{p,X}^*$  y  $n_{p,Y}$  (d-f). a,d) CSDs simulada,  $f_{X,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{X,2}$ ; b,e) PSDs simulada,  $f_{Y,2}$ , y estimada,  $\hat{f}_{Y,2}$ ; c,f) Mediciones de T simulada,  $\tau_2$ , y calculada para la estimación  $\hat{F}_2$ ,  $\hat{\tau}_2$ .

## 6. Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los modelos de dispersión de luz (ELS, DLS, y T) para sistemas coloidales con partículas de morfología núcleo-coraza. En el caso particular de DLS, el modelo ha sido propuesto como una generalización del modelo correspondiente a partículas homogéneas, no encontrándose en la bibliografía un modelo alternativo.

Se propuso también, una generalización del método de regularización de Tikhonov con aplicación al caso de distribuciones bivariantes en sistemas coloidales con partículas de morfología núcleo-coraza. Se probó en este Capítulo que el método propuesto permite estimar aceptablemente la distribución bivariable de tamaños  $F(X_l, Y_n)$  sobre la base de mediciones de ELS, MDLS, o T, sin la necesidad de realizar suposiciones respecto de la forma de la distribución.

Aunque el método propuesto para estimar la distribución bivariable se basó en la regularización de Tikhonov, puede plantearse la inversión mediante algoritmos basados en redes neuronales o métodos Bayesianos. Sin embargo, debido a la complejidad del problema inverso, la utilización de estas herramientas de inversión no resulta la mejor opción. Por ejemplo, la inversión a partir de una red neuronal requeriría la implementación de un conjunto de patrones de entrenamiento extremadamente grande, que involucre numerosas CSDs y PSDs de diferentes tamaños y formas. La utilización de un algoritmo Bayesiano y la implementación del algoritmo de Metropolis-Hasting requeriría de un enorme tiempo de cálculo, debido a la gran cantidad de incógnitas incluidas en la distribución bivariable.

En cuanto a los resultados obtenidos, para niveles de ruido similares a los observados experimentalmente, las técnicas de ELS, MDLS y T obtuvieron resultados similares, logrando recuperar aceptablemente las distribuciones de núcleos y de partícula. Sin embargo, a



diferencia de ELS y MDLS, la técnica de T exhibió algunos modos espurios erróneos en las distribuciones estimadas.

En el caso particular de las técnicas de ELS y MDLS, la baja sensibilidad de las mediciones ante variaciones del índice de refracción permitió obtener estimaciones de la PSD aun desconociendo el índice de refracción del material del núcleo, asumiendo partículas homogéneas constituidas por el material de la coraza. Por el contrario, la técnica de T es muy sensible ante pequeñas variaciones en los índices de refracción tanto del material del núcleo como del material de la coraza. En consecuencia, la hipótesis de partículas homogéneas no pudo utilizarse para estimar la PSD cuando se asumió desconocido el índice de refracción de los núcleos. Más aun, la técnica de T no logró obtener resultados satisfactorios en los casos donde los índices de refracción de los materiales del núcleo y la coraza no fueron perfectamente conocidos.

Aunque no se mostró durante el desarrollo del Capítulo, el método no permite obtener estimaciones aceptables de la  $F(X_l, Y_n)$  para tamaños de partícula pequeños. Esto puede deberse a que a medida que la PSD se acerca a la región de Rayleigh, la información contenida en la medición de dispersión de luz disminuye, como ya se detalló en la sección 2.1 del Capítulo 1. Bajo este régimen, si bien aún pueden obtenerse estimaciones aceptables de la PSD  $f_Y$  (siempre y cuando la PSD no se ubique estrictamente en la región de Rayleigh), el contenido de información en la medición de la CSD,  $f_X$ , parecería ser muy bajo, obteniéndose estimaciones de  $F(X_l, Y_n)$  alejadas de las esperadas. Sin embargo, en aplicaciones donde los índices de refracción del núcleo y la coraza,  $n_{p,X}(\lambda_j)$  y  $n_{p,Y}(\lambda_j)$ , exhiben una gran diferencia (es decir, en partículas con gran heterogeneidad desde el punto de vista óptico) pueden obtenerse mejores resultados en el caso de PSD de tamaños pequeños. Este fue el caso observado en el ejemplo experimental analizado en la sección 3.2, donde además de observarse una gran heterogeneidad óptica, se utilizó una longitud de onda baja ( $\lambda_0 = 488$  nm),

favoreciendo aun más la estimación. Sin embargo, en aplicaciones que involucran látex poliméricos, el rango reportado para el índice de refracción a  $\lambda_0 = 632.8$  nm se encuentra comprendido aproximadamente en  $[1.45 - 1.60]$  (Devon y Rudin, 1987; Lloset 1998). Para este pequeño rango de valores, el método propuesto no lograría obtener estimaciones aceptables de  $F(X_l, Y_n)$ , en PSDs de tamaños pequeños.

## **CAPÍTULO 5**

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS EN LÁTEX CON  
PARTÍCULAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN DESCONOCIDO

## 1. Introducción

Hasta este Capítulo, se ha considerado conocido al índice de refracción de las partículas del látex,  $n_p(\lambda_j)$ , lo que ha permitido calcular los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$  y  $C_I$  necesarios para el planteo del problema inverso a partir de las técnicas de ELS, DLS y T, o de las técnicas combinadas ELS+T, y MDLS (ya sea en base a autocorrelaciones o a diámetros medios de DLS). En aplicaciones destinadas a estimar la PSD de un látex, pueden utilizarse valores del  $n_p(\lambda_j)$  reportados en la literatura para un gran número de materiales poliméricos (Inagaki y col., 1977; Baumer, 2005; Kasarova y col., 2007). Por ejemplo, Inagaki y col. (1977) reportaron mediciones del  $n_p$  del PS para un gran rango de longitudes de onda, que abarca el espectro infrarrojo cercano, el visible y el UV. Kasarova y col. (2007) reportaron mediciones del  $n_p(\lambda_j)$  de numerosos polímeros (entre los que se incluyen PS, PMMA, policarbonatos, copolímeros de estireno-metilmetacrilato y copolímeros de estireno-acrilonitrilo), a las longitudes de onda 435.8 nm, 486.1 nm, 587.6 nm, 703.0 833.0 nm y 1052 nm. A partir de estas mediciones puntuales a  $\lambda_j$  fijos, pueden obtenerse aproximaciones de  $n_p(\lambda_j)$  en un amplio espectro de  $\lambda_j$ , utilizando la ecuación de Cauchy [Ec. (1.11)].

Desafortunadamente, el  $n_p(\lambda_j)$  no se conoce para la todos los látex y la posibilidad de disponerlo, al menos para unas pocas  $\lambda_j$ , se encuentra supeditada a la viabilidad de producir un film a partir del látex, para su posterior medición en un refractómetro. Además, aun cuando fuera posible obtener el film, la presencia de numerosas especies químicas (agua, monómero, iniciador, emulsificante, etc.) en las partículas del látex, puede producir variaciones considerables del  $n_p$  de las partículas con respecto a los valores medidos en el film. En consecuencia, existen numerosas situaciones en las cuales  $n_p(\lambda_j)$  de las partículas en el látex resulta desconocido o al menos incierto.

La estimación de la PSD en látex con partículas de  $n_p$  desconocido puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos. Con frecuencia se utilizan las técnicas de fraccionamiento, por ejemplo, DCP o CHDF, y se realiza la estimación de la PSD asumiendo el  $n_p$  correspondiente a las partículas de PS. En particular, CHDF obtiene buenos resultados; pero en algunos casos particulares introduce desviaciones considerables en las PSDs obtenidas, lo cual será discutido en el Capítulo siguiente. También, la técnica de DLS puede utilizarse para estimar el diámetro medio de la PSD mediante aplicación del método de los cumulantes (Koppel, 1972), dado que no se requiere conocer el  $n_p$ . Por último, las técnicas de TEM y SEM pueden utilizarse para estimar la PSD cuando el  $n_p$  es desconocido.

En la literatura se ha abordado el problema de estimación de la PSD en látex con partículas de  $n_p$  desconocido en base a mediciones de ELS y T. Por ejemplo, Schnablegger y Glatter (1993) estimaron simultáneamente el  $n_{p0}$  (a la longitud de onda utilizada en la medición de ELS) y la PSD de látex de PS, aproximando la PSD con funciones B-Splines y resolviendo el problema inverso no-lineal resultante mediante un método de regularización. Por otro lado, Jones y col. (1994) abordaron el mismo problema, aproximaron la PSD mediante una combinación de funciones Schmidt-Hilbert, y propusieron un método *ad-hoc* para resolver el problema inverso no-lineal. Con una mayor generalidad por no restringir la forma de la PSD, Frontini y Berdaguer (2003) propusieron estimar simultáneamente el  $n_{p0}$  y la PSD en base a mediciones de ELS. Para ello, utilizaron un esquema de regularización de Tikhonov implementado como un problema de optimización no-lineal, similar al descrito por la Ec. (2.8), el cual fue resuelto mediante un método recursivo *ad-hoc*. El método fue evaluado mediante ejemplos simulados de látex con partículas homogéneas de PS y de PMMA. Posteriormente, Frontini (2008) logró estimar satisfactoriamente el  $n_{p0}$  de muestras de PS, a partir de mediciones experimentales de ELS. También, Vega y col. (2005) estimaron la PSD y el  $n_p(\lambda_j)$  a partir de mediciones de ELS y T combinadas. Utilizaron el método

propuesto por Frontini y Berdaguer (2003) para obtener una estimación inicial de la PSD  $f_0$  y del  $n_{p0}$ , y posteriormente estimaron  $n_p(\lambda_j)$  y una mejor PSD utilizando la medición de T y las estimaciones iniciales  $f_0$  y  $n_{p0}$ . No se reportaron en la literatura métodos de estimación simultánea del  $n_{p0}$  y la PSD a partir de mediciones de DLS.

En este Capítulo se abordará el problema de estimar la PSD en látex con partículas de morfología homogénea e índice de refracción desconocido. En primera instancia, se analizará la estimación simultánea de la PSD y del  $n_{p0}$  en base a mediciones de ELS. En particular, se estudiará el efecto de la longitud de onda del láser y del tamaño de las partículas sobre la calidad de las estimaciones obtenidas. Posteriormente, se propondrá una estrategia novedosa para estimar la PSD en látex de  $n_{p0}$  desconocido, mediante una generalización del método de estimación basado en los diámetros medios de DLS, presentado en el Capítulo 3.

## 2. Estimación de la PSD y del índice de refracción mediante ELS

La estimación simultánea del índice de refracción,  $n_{p0}$ , y la PSD,  $f(D_i)$ , en base a mediciones de ELS puede llevarse a cabo utilizando el método de regularización de Tikhonov implementado como un problema de optimización no-lineal [Ec. (2.6)], de la forma (Frontini y Berdaguer, 2003):

$$\min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} J(\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| k_I \mathbf{A}_I(\hat{n}_{p0}) \hat{\mathbf{f}} - \mathbf{I} \right\|_2^2 + \alpha(\hat{n}_{p0}) \left\| \mathbf{H} \hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2 \right\} \text{ sujeto a : } \hat{\mathbf{f}} \geq 0 \quad (5.1)$$

donde el parámetro de regularización  $\alpha(n_{p0})$  depende de  $n_{p0}$ . La no-linealidad de la Ec. (5.1) se debe a la dependencia de la matriz  $\mathbf{A}_I$  con  $n_{p0}$ . La resolución del problema de estimación

de la Ec. (5.1) puede llevarse a cabo mediante las herramientas de optimización presentadas en el Capítulo 2. Sin embargo, Frontini y Berdaguer (2003) propusieron un método iterativo capaz de obtener la solución a la Ec. (5.1) en unas pocas iteraciones. Se resume a continuación el método iterativo propuesto por Frontini y Berdaguer (2003) para resolver la Ec. (5.1). Posteriormente, se investigan ejemplos simulados que involucran mediciones de ELS a diferentes  $\lambda_j$  y PSDs de diversos tamaños. Por último, se analizan algunos casos experimentales.

### 2.1. Estimación mediante un algoritmo iterativo

En lugar de resolver en forma directa el problema de optimización no-lineal de la Ec. (5.1), Frontini y Berdaguer (2003) plantearon un método iterativo el cual se resume en los siguientes pasos:

1. Proponer una estimación inicial para el parámetro de regularización  $\alpha^0$ .
2. A partir de  $\alpha^k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), obtener una estimación para  $n_{p0}$ ,  $n_{p0}^k$ , resolviendo el problema no-lineal dado por:

$$\min_{n_{p0}} \left\{ \left\| k_I \mathbf{A}_I(n_{p0}) \mathbf{f}^k(n_{p0}) - \mathbf{I} \right\|^2 \right\} \quad (5.2a)$$

donde  $\mathbf{f}^k(n_{p0})$  se obtiene mediante el método de regularización de Tikhonov, es decir:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| k_I \mathbf{A}_I(n_{p0}) \hat{\mathbf{f}} - \mathbf{I} \right\|^2 + \alpha^k \left\| \mathbf{H} \hat{\mathbf{f}} \right\|^2 \right\} \quad (5.2b)$$

3. Para  $n_{p0} = n_{p0}^k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), calcular  $\mathbf{A}_I(n_{p0})$  y obtener mediante el método de la curva-L (o mediante validación cruzada generalizada) un valor para el parámetro de regularización  $\alpha^k$ .
4. Repetir los pasos 2 y 3 hasta que  $\left|n_{p0}^{k+1} - n_{p0}^k\right| < \xi$ , donde  $\xi$  es suficientemente pequeño. El índice de refracción estimado,  $\hat{n}_{p0}$ , se obtiene mediante:  $\hat{n}_{p0} = n_{p0}^k$ , con  $k$  correspondiente a la última iteración.
5. Utilizando  $\hat{n}_{p0}$  obtener una estimación para la PSD,  $\hat{\mathbf{f}}$ , resolviendo el problema lineal de la Ec. (5.1), resultante cuando  $n_{p0}$  es conocido.

Normalmente el índice de refracción se reporta en la literatura con precisión de cuatro decimales y por lo tanto resulta adecuado escoger  $\xi = 1 \times 10^{-5}$ . Frontini y Berdaguer (2003) aplicaron el método descrito a numerosos ejemplos simulados y obtuvieron estimaciones aceptables de la PSD y el  $n_{p0}$ . Además, mostraron que el algoritmo descrito converge independientemente del parámetro inicial  $\alpha^0$  escogido.

Se evalúa a continuación la aplicación del método propuesto por Frontini y Berdaguer (2003) sobre diversos ejemplos simulados y algunas muestras experimentales, para estudiar las limitaciones del método descrito.

## 2.2. Análisis de ejemplos simulados

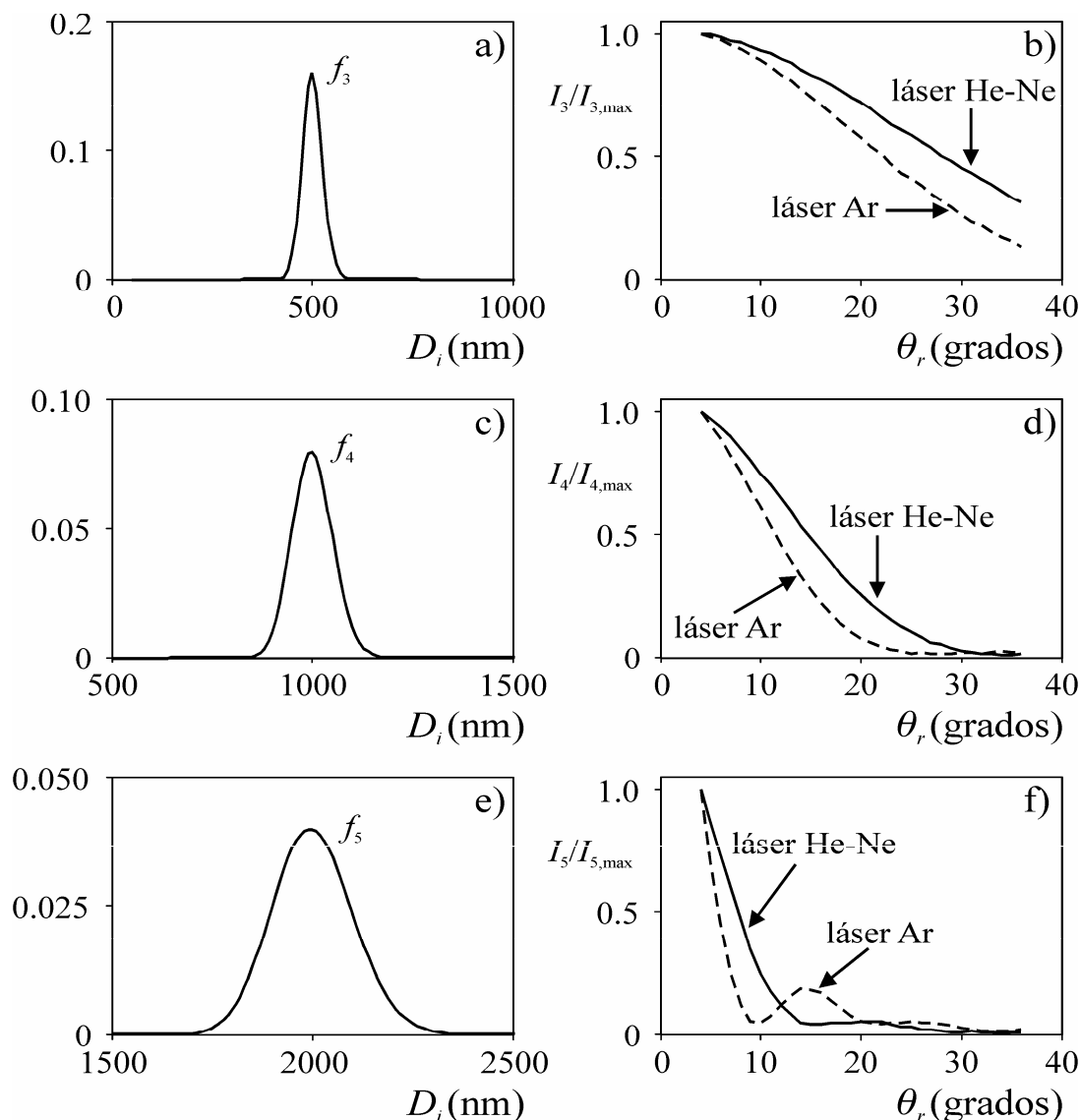
Se estudiarán a continuación tres casos simulados numéricamente correspondientes a látex de PS. Las PSDs para los tres ejemplos,  $f_3, f_4$ , y  $f_5$ , se asumen con distribución normal-logarítmica [Ec. (3.15b)], de medias  $\bar{D}_{g,3} = 500$  nm,  $\bar{D}_{g,4} = 1000$  nm, y  $\bar{D}_{g,5} = 2000$  nm respectivamente, y desvíos estándar  $\sigma_{L,3} = \sigma_{L,4} = \sigma_{L,5} = 0.05$  nm, definidas en el rango de diámetros [50 nm – 3000 nm], a intervalos de 10 nm. Nótese que se escogieron a  $f_4$  y  $f_5$  con



tamaños por encima de los observados frecuentemente en látex poliméricos. Sin embargo, esta elección se justifica debido a que se pretende evaluar la calidad de las estimaciones del  $n_{p0}$  y la PSD en función del tamaño de las partículas en el látex.

Las mediciones por ELS,  $I_3(\theta_r)$ ,  $I_4(\theta_r)$ , e  $I_5(\theta_r)$ , se simularon a los  $\theta_r$  comprendidos en el intervalo  $[4^\circ - 36^\circ]$ , a incrementos de  $1^\circ$ , y con un láser no-polarizado. El rango de ángulos y la polarización del láser se corresponden con las características del equipo de ELS utilizado para realizar la validación experimental (la cual se detalla en la sección siguiente); y se los escogió para facilitar el análisis de resultados. Debido a sus características constructivas [ver sección 2.3], ese equipo no permite realizar mediciones por encima de  $36^\circ$  o  $37^\circ$ . Además, se adoptaron dos longitudes de onda diferentes, comúnmente utilizadas en equipos comerciales de ELS: i)  $\lambda_0 = 632.8$  nm (láser He-Ne), para la cual  $n_{m0} = 1.3316$  y  $n_{p0} = 1.5729$  (Inagaki y col., 1977); y ii)  $\lambda_0 = 488.0$  nm (láser Ar), para la cual  $n_{m0} = 1.3370$  y  $n_{p0} = 1.5889$  (Inagaki y col., 1977). Las mediciones se simularon mediante la Ec. (1.14a) y se corrompieron con ruido aleatorio de distribución Gaussiana, media nula y desvío estándar igual al 0.25% del máximo de cada medición. La Fig. 5.1) presenta las PSD simuladas  $f_3, f_4$ , y  $f_5$ , así como también las mediciones ELS a las longitudes de onda de 632.8 nm y 488.0 nm. Nótese la gran diferencia entre ambas mediciones.

Se procede a continuación a analizar las mediciones simuladas. Se abordará en primer lugar el caso donde el índice de refracción de las partículas es conocido. Posteriormente, se aplicará el método iterativo para estimar simultáneamente las PSDs y el  $n_{p0}$ .



**Figura 5.1:** Ejemplos simulados correspondientes a tres látex de PS. PSDs simuladas y mediciones ELS a  $\lambda_0 = 632.8$  nm (láser He-Ne) y  $\lambda_0 = 488.0$  nm (láser Ar), para las PSDs:  $f_3$  (a,b),  $f_4$  (c,d), y  $f_5$  (e,f).

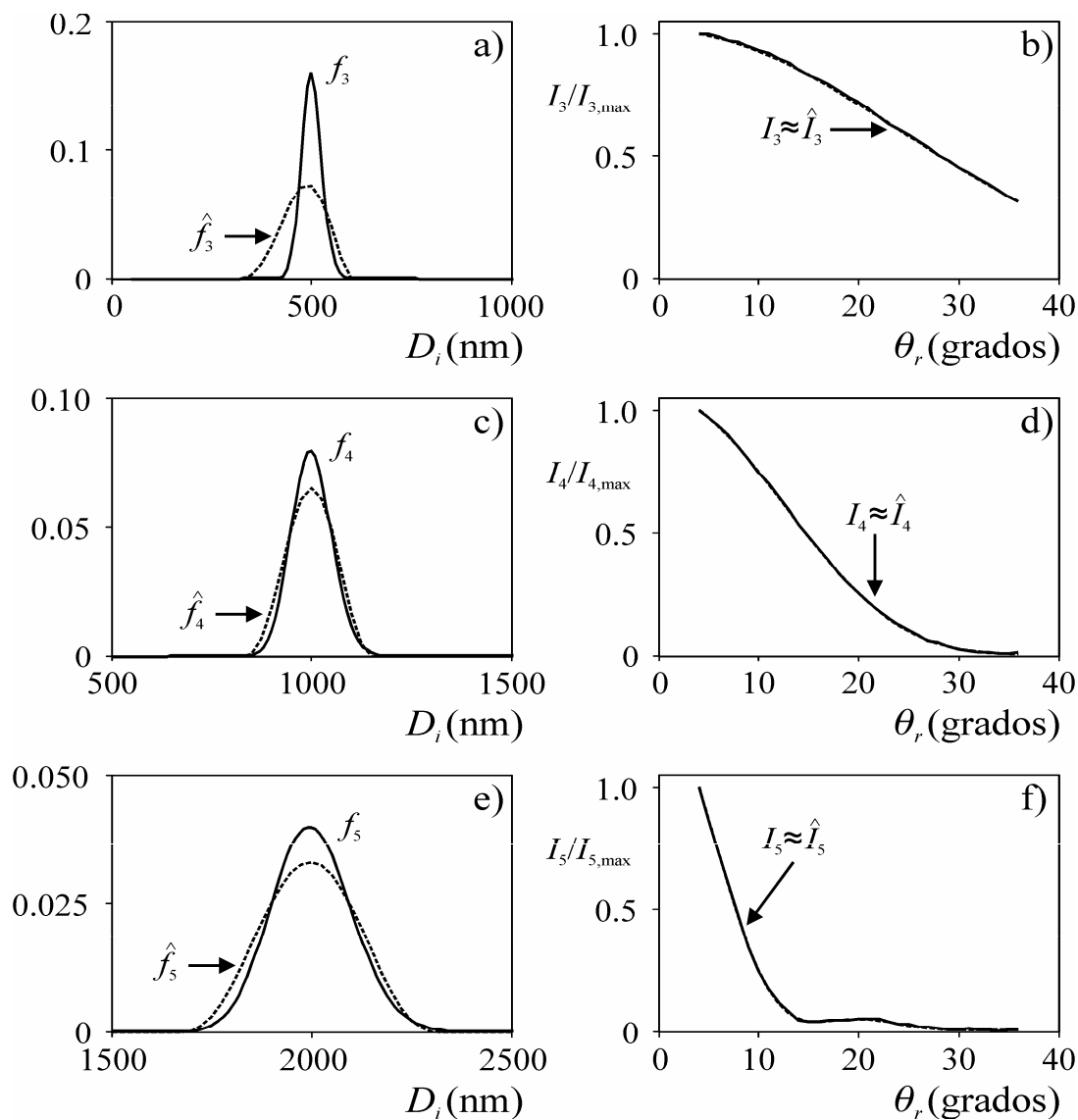
### 2.2.1. Estimación de las PSDs asumiendo conocido el índice de refracción

En primera instancia, se procedió a estimar las PSDs resolviendo el problema inverso descrito por la Ec. (1.14a) del Capítulo 1, asumiendo conocido el índice de refracción a ambas longitudes de onda. Al implementar las estimaciones, se adoptó un eje de diámetros comprendidos en el intervalo [50 nm – 3000 nm], a incrementos de 25 nm (N = 119 puntos).

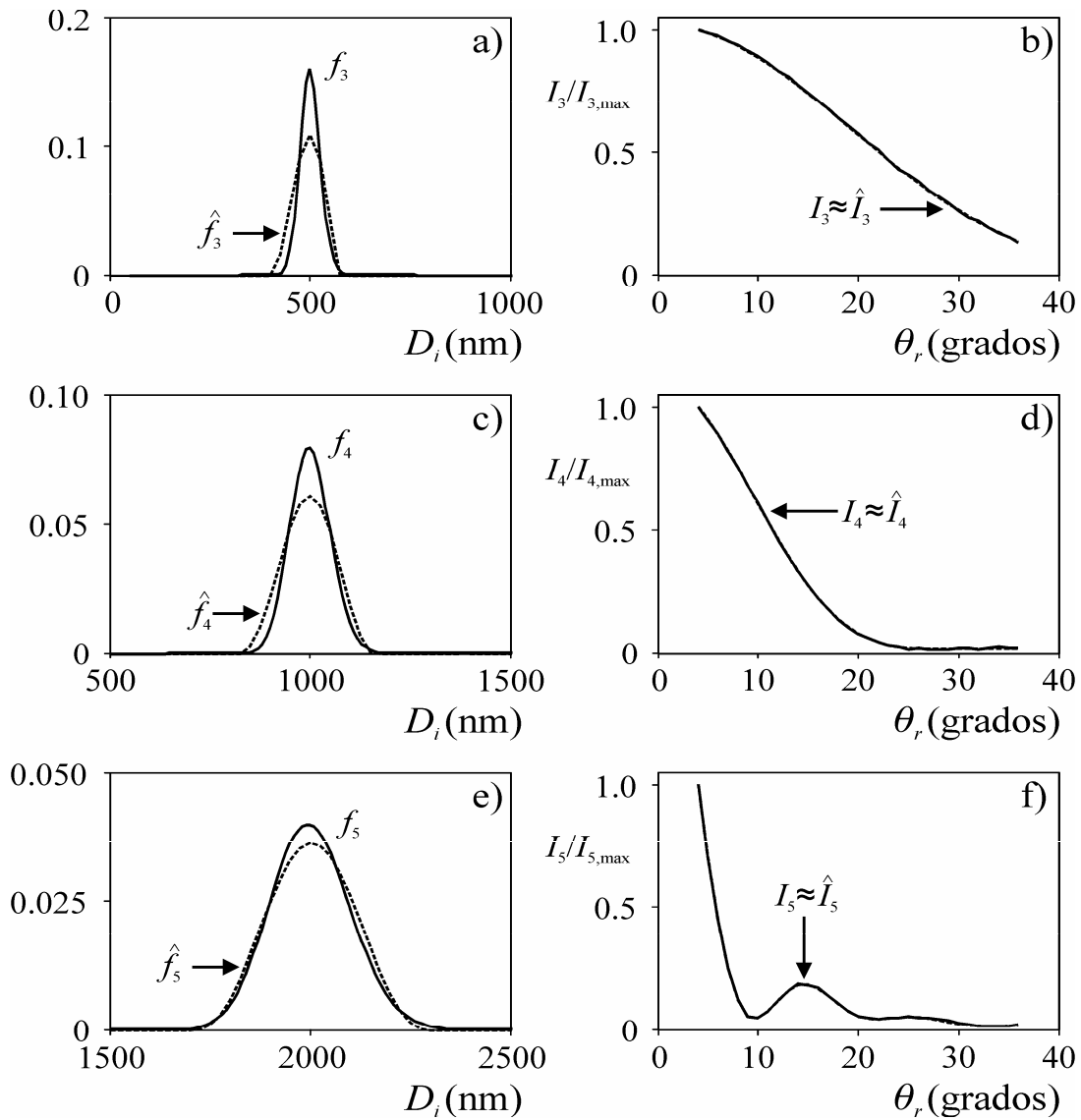
El problema inverso se resolvió mediante el método de regularización de Tikhonov de segundo orden, con selección del parámetro de regularización mediante la curva L. En la Tabla 5.1, y en las Figs. 5.2) y 5.3), se presentan los resultados obtenidos. En la Tabla 5.1 se muestran los diámetros  $\bar{D}_{1,0}$  y los coeficientes  $J_f$  [Ec. (3.13a)], correspondientes a las PSDs estimadas  $\hat{f}_3$ ,  $\hat{f}_4$ , y  $\hat{f}_5$  [Figs. 5.2) y 5.3)]. Reemplazando estas PSDs en la Ec. (1.14a) se obtienen las mediciones estimadas  $\hat{I}_3(\theta_r)$ ,  $\hat{I}_4(\theta_r)$  y  $\hat{I}_5(\theta_r)$ , que en todos los casos prácticamente se superponen con las simuladas [Figs. 5.2b,d,f) y 5.3b,d,f)].

**Tabla 5.1:** Estimación de las PSDs simuladas  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$  por ELS, utilizando láser de He-Ne y láser de Ar. Evaluación de los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y de los coeficientes  $J_f$ .

		$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	$10^1 \times J_f$ (-)
Simulación		501	-
$f_3$	He-Ne	481	5.6
	Ar	496	3.1
Simulación		1013	-
$f_4$	He-Ne	999	1.7
	Ar	997	2.2
Simulación		2002	-
$f_5$	He-Ne	1997	1.6
	Ar	2005	0.9



**Figura 5.2:** Estimación de las PSDs  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$  por ELS a  $\lambda_0 = 632.8$  nm (con  $n_{p0}$  conocido). a,c,e) PSDs simuladas y estimadas; y b,d,f) mediciones simuladas y calculadas a partir de las PSDs estimadas.



**Figura 5.3:** Estimación de las PSDs  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$  por ELS a  $\lambda_0 = 488.0$  nm (con  $n_{p0}$  conocido). a,c,e) PSDs simuladas y estimadas; y b,d,f) mediciones simuladas y calculadas a partir de las PSDs estimadas.

En general se obtuvieron estimaciones aceptables, excepto para la PSD  $f_3$  medida con el láser de He-Ne, donde la PSD estimada muestra un ancho excesivo [Fig. 5.2a)] y un diámetro medio menor [Tabla 5.1]. Además, se observa que el coeficiente  $J_f$  disminuye cuando el diámetro de las partículas aumenta. Es decir, se estiman mejor las PSDs a medida que el tamaño de las partículas se incrementa. Se observa también que la PSD  $f_3$  estimada a  $\lambda_0 = 488.0$  nm [Fig. 5.3a)] resulta significativamente más cercana a la PSD simulada, en

comparación con la obtenida a  $\lambda_0 = 632.8$  nm [Fig. 5.3b)]. Este resultado se debe a que el contenido de información sobre la PSD en la medición de ELS aumenta cuando la relación  $\lambda_0/D_i$  disminuye [recuérdese que para  $D_i \ll \lambda_0$  (régimen de Rayleigh) el contenido de información de la PSD en la medición es reducido, y diferentes PSD exhibirán mediciones de ELS muy similares]. La estimación de la PSD  $f_3$  sobre la base de la medición a  $\lambda_0 = 632.8$  nm podría mejorarse aumentando el rango de valores  $\theta_r$  utilizado. Excepto para la PSD  $f_3$ , no se observan diferencias significativas en las PSDs estimadas a  $\lambda_0 = 632.8$  nm y a  $\lambda_0 = 488.0$  nm.

### 2.2.2. Estimación de las PSDs cuando el índice de refracción es desconocido

Se procedió a estimar simultáneamente las PSDs y el índice de refracción de las partículas  $n_{p0}$  mediante el método iterativo propuesto por Frontini y Berdaguer (2003) (ver sección 2.1). Para la resolución de la Ec. (5.1) se restringió el índice de refracción al intervalo [1.40 – 1.70], el cual abarca el  $n_{p0}$  de la mayoría de los látex poliméricos a las longitudes de onda  $\lambda_0 = 632.8$  nm y  $\lambda_0 = 488.0$  nm (Devon y Rudin, 1987; Lloset 1998).

Los resultados obtenidos al aplicar el método de Frontini y Berdaguer (2003) sobre las mediciones simuladas  $I_3(\theta_r)$ ,  $I_4(\theta_r)$ , e  $I_5(\theta_r)$  se resumen en la Fig. 5.4) para las mediciones efectuadas a  $\lambda_0 = 632.8$  nm; y en la Fig. 5.5) para las mediciones efectuadas a  $\lambda_0 = 488.0$  nm. Además, para los dos ejemplos analizados, la Tabla 5.2 presenta el índice de refracción estimado,  $\hat{n}_{p0}$ , el coeficiente  $J_f$  [Ec. (3.13a)], y el error porcentual en la estimación del índice de refracción,  $E_{np}$ , dado por:

$$E_{np} = 100 \left| \frac{n_{p0} - \hat{n}_{p0}}{n_{p0}} \right| \quad (5.3)$$

**Tabla 5.2:** Estimación de las PSDs y del índice de refracción para las PSDs simuladas  $f_3$ ,  $f_4$ , y  $f_5$ , utilizando láser de He-Ne y láser de Ar. Evaluación de los índices de refracción,  $n_{p0}$ , de los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$ , y de los coeficientes  $J_f$  y  $E_{np}$ .

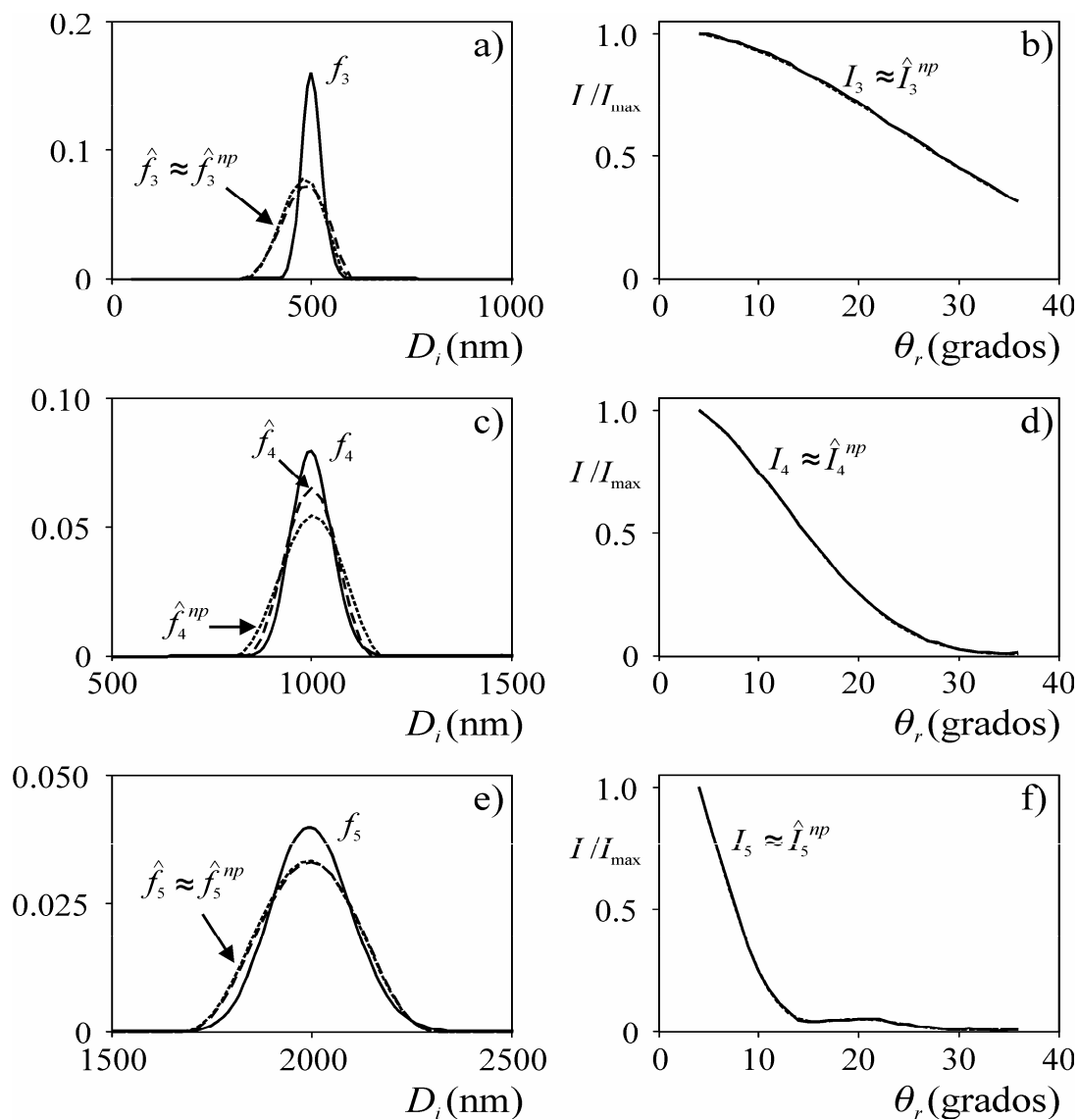
		Láser He-Ne				Láser Ar			
		$n_{p0}$	$E_{np}$ [%]	$\bar{D}_{10}$ [nm]	$J_f$ [-]	$n_{p0}$	$E_{np}$ [%]	$\bar{D}_{10}$ [nm]	$J_f$ [-]
$f_3$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	481	5.6	1.5889	-	496	3.1
	$n_{p0}$ estimado	1.7000	8.1	476	5.7	1.7000	7.0	487	3.6
$f_4$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	999	1.7	1.5889	-	997	2.2
	$n_{p0}$ estimado	1.5442	1.83	1000	3.0	1.5774	0.73	1000	2.9
$f_5$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	1997	1.6	1.5889	-	2005	0.9
	$n_{p0}$ estimado	1.5746	0.11	1993	1.6	1.5894	0.03	1999	0.9

En las Figs 5.4) y 5.5) se comparan las estimaciones obtenidas mediante el planteo iterativo de la sección 2.1 con las obtenidas asumiendo conocido el  $n_{p0}$ . Se observa que, independientemente de la longitud de onda utilizada para simular las mediciones, las PSDs estimadas,  $\hat{f}_3^{np}$ ,  $\hat{f}_4^{np}$ , y  $\hat{f}_5^{np}$  (el supraíndice ‘np’ indica índice de refracción estimado), resultan muy cercanas a las obtenidas cuando  $n_{p0}$  es conocido,  $\hat{f}_3$ ,  $\hat{f}_4$ , y  $\hat{f}_5$ . En tal sentido, se concluye que el desconocimiento del índice de refracción de las partículas tiene un efecto leve sobre las PSDs estimadas. Las estimaciones obtenidas resultan aceptables, excepto para la PSD  $f_3$  con  $\lambda_0 = 632.8$  nm, que origina una PSD estimada más ancha (al igual que en el caso cuando  $n_{p0}$  es conocido). Reemplazando las estimaciones de la PSDs y del  $n_{p0}$  en la Ec. (1.14a) se obtienen las mediciones estimadas,  $\hat{I}_3^{np}(\theta_r)$ ,  $\hat{I}_4^{np}(\theta_r)$ , e  $\hat{I}_5^{np}(\theta_r)$ , las cuales

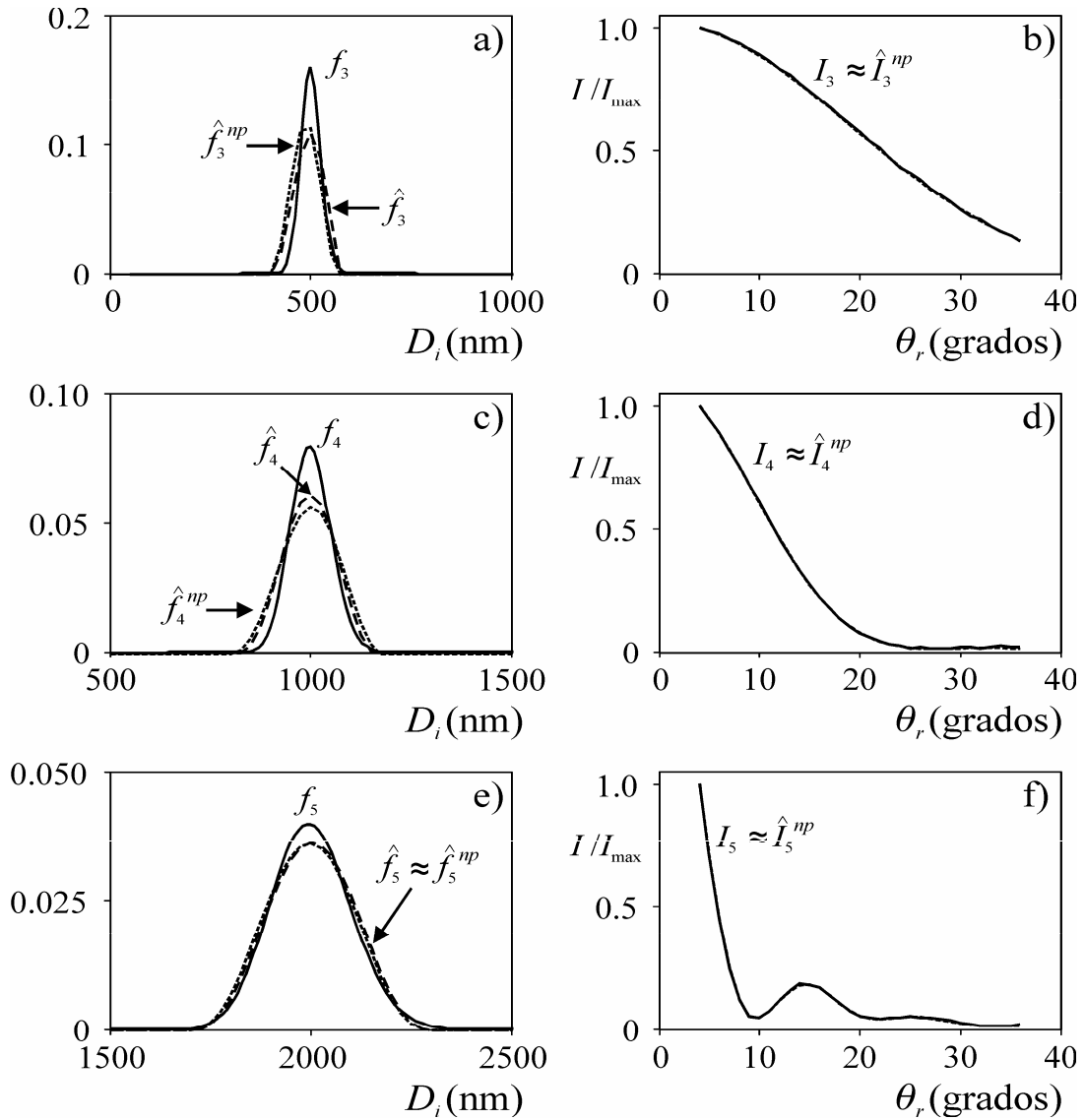
también se muestran en las Figs. 5.4) y 5.5). Nótese que en todos los casos las mediciones estimadas casi coinciden con las simuladas.

La Tabla 5.2 indica que en todos los casos analizados las PSDs estimadas con  $n_{p0}$  conocido resultan similares o mejores (iguales o menores coeficientes  $J_f$ ) con respecto a las obtenidas cuando  $n_{p0}$  es desconocido. Se observa también que las estimaciones mejoran (menor  $J_f$ ) cuando el diámetro de las partículas aumenta, independientemente de que  $n_{p0}$  sea conocido o se lo estime. Por otra parte, los índices de refracción estimados (a 488.0 nm y 632.8 nm) correspondientes a las partículas de mayor tamaño ( $f_5$ ), resultan muy cercanos (menores  $E_{np}$ ) a los  $n_{p0}$  verdaderos. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, la estimación del  $n_{p0}$  empeora y el coeficiente  $E_{np}$  se incrementa. Nótese que en el caso particular de las partículas de menor tamaño ( $f_3$ ), los  $\hat{n}_{p0}$  (tanto a 488.0 nm como a 632.8 nm) coinciden con el valor máximo del intervalo [1.45 – 1.70] utilizado para restringir la optimización durante la aplicación del algoritmo iterativo, y se encuentra muy alejado de los  $n_{p0}$  verdaderos. La utilización de una longitud de onda menor permitió, en general, una estimación más exacta del  $n_{p0}$ ; pero no fue exitosa cuando las partículas fueron pequeñas ( $f_3$ ). Con ambas longitudes de onda, los errores  $E_{np}$  para la PSD  $f_5$  fueron reducidos. Estos resultados pueden explicarse considerando que cuando la PSD involucra partículas de tamaños menores, el  $n_{p0}$  tiene una influencia reducida sobre la medición de ELS, y el contenido de información en las mediciones colectadas a los diferentes  $\theta_r$  disminuye, según se detalló en la sección 2.3 del Capítulo 1. Por razones similares, la estimación del  $n_{p0}$  mejora cuando se utilizan menores  $\lambda_0$ .





**Figura 5.4:** Estimación de las PSDs simuladas  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$ , con  $n_{p0}$  desconocido, a partir de mediciones de ELS a  $\lambda_0 = 632.8$  nm. a,c,e) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas cuando el  $n_{p0}$  es conocido ( $\hat{f}$ ) y desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ); b,d,f) mediciones simuladas ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}^{np}$ ).

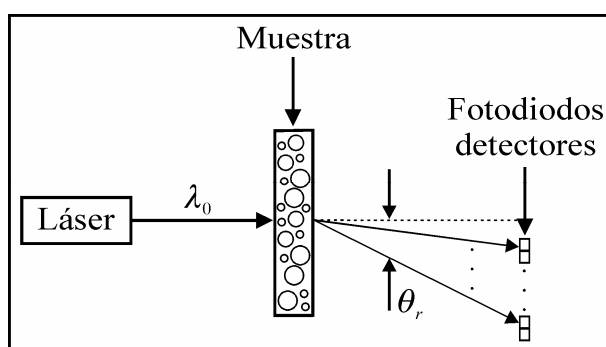


**Figura 5.5:** Estimación de las PSDs simuladas  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$ , con  $n_{p0}$  desconocido, a partir de mediciones de ELS a  $\lambda_0 = 488.0$  nm. a,c,e) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas cuando el  $n_{p0}$  es conocido ( $\hat{f}$ ) y desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ); b,d,f) mediciones simuladas ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}^{np}$ ).

### 2.3. Validación experimental

Se analizan tres casos experimentales, para validar los resultados obtenidos mediante las simulaciones anteriores. Considérese el análisis de tres látex,  $S_1$ ,  $S_2$ , y  $S_3$ , correspondientes a estándares de PS de tamaños nominales  $D_{S1} = 528$  nm,  $D_{S2} = 1053$  nm, y  $D_{S3} = 2130$  nm, respectivamente. Las mediciones,  $I_{S1}(\theta_r)$ ,  $I_{S2}(\theta_r)$  y  $I_{S3}(\theta_r)$ , fueron proporcionadas por

el Prof. Guillermo Eliçabe y obtenidas en su equipo de ELS, diseñado y puesto en marcha en la división de Polímeros del INTEMA (Universidad Nacional de Mar del Plata). En la Fig. 5.6) se presenta un esquema del equipo (Eliçabe y col., 2007), el cual posee un láser de He-Ne ( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ ) no polarizado. La muestra se coloca entre dos placas transparentes. La luz emitida por el láser es dispersada por la muestra y censada por un arreglo lineal de 224 fotodiodos detectores. La ventaja de este equipo radica en que la medición a los distintos ángulos se obtiene simultáneamente. Como desventaja, el rango de ángulos para la medición resulta disminuido respecto al equipo de ELS descrito en el Capítulo 1; sin embargo, no resulta un inconveniente cuando las partículas son grandes comparadas con  $\lambda_0$ , porque principalmente dispersan luz a ángulos pequeños. En cambio, para partículas de tamaños del orden o menores a  $\lambda_0$ , las cuales dispersan luz a ángulos elevados, resulta útil medir a  $\theta_r$  mayores. Este efecto puede verse en la Fig. 5.1), donde se observa que con las PSDs de mayores diámetros ( $f_4$  y  $f_5$ ), las mediciones de ELS prácticamente decaen a cero para  $\theta_r$  grandes. Por el contrario, las mediciones simuladas a partir de la PSD de menores diámetros requieren de mayores ángulos para acercarse a cero.



**Figura 5.6:** Esquema del equipo de ELS utilizado para los ejemplos experimentales  $S_1$ ,  $S_2$ , y  $S_3$ .

El arreglo lineal de fotodiodos detectores en el equipo utilizado se encuentran en una posición fija y por lo tanto la intensidad de luz dispersada sólo puede adquirirse a los ángulos determinados por la posición de cada fotodiodo. En consecuencia, debido a la geometría del sistema [Fig. 5.6)], los ángulos de medición exhibirán un espaciamiento  $\Delta\theta_r$  no uniforme. Por tal motivo, y debido a que las rutinas de estimación desarrolladas en este trabajo requieren que las mediciones de ELS se efectúen a  $\theta_r$  equiespaciados, se obtuvieron las mediciones  $I_{S1}(\theta_r)$ ,  $I_{S2}(\theta_r)$ , e  $I_{S3}(\theta_r)$  mediante interpolación de las mediciones obtenidas con el equipo. Las mediciones interpoladas se ubican en el rango de ángulos  $\theta_r$  comprendidos en el intervalo  $[4^\circ - 36^\circ]$ , a incrementos equiespaciados de  $1^\circ$ . En particular, para la muestra  $S_1$ , se descartaron las mediciones a los ángulos  $4^\circ$  a  $7^\circ$ , porque exhibían un ruido excesivo.

### 2.3.1. Estimación de las PSDs asumiendo conocido el índice de refracción

Repitiendo el análisis realizado para los ejemplos simulados, se procedió en primera instancia a estimar las PSDs,  $f_{S1}$ ,  $f_{S2}$ , y  $f_{S3}$ , asumiendo conocido el índice de refracción de las partículas,  $n_{p0} = 1.5729$  (Inagaki y col., 1977). Se utilizó el método de regularización de Tikhonov de segundo orden con selección del parámetro de regularización mediante el método de la curva L. Los resultados se resumen en la Tabla 5.3 y en la Fig. 5.7). Las PSDs estimadas,  $\hat{f}_{S1}$ ,  $\hat{f}_{S2}$ , y  $\hat{f}_{S3}$ , se muestran en la Fig. 5.7), donde también se indican mediante barras verticales los diámetros nominales de los látex  $S_1$ ,  $S_2$ , y  $S_3$ . Las PSDs estimadas se reemplazaron en la Ec. (1.14a) y se obtuvieron las mediciones estimadas,  $\hat{I}_{S1}(\theta_r)$ ,  $\hat{I}_{S2}(\theta_r)$ , e  $\hat{I}_{S3}(\theta_r)$ , las cuales se muestran en la Fig. 5.7) junto con las mediciones experimentales y con las obtenidas al reemplazar en la Ec. (1.14a) las PSDs monodispersas de

diámetros nominales  $D_{S1}$ ,  $D_{S2}$  y  $D_{S3}$ ,  $I_{S1}^{\text{nom.}}(\theta_r)$ ,  $I_{S2}^{\text{nom.}}(\theta_r)$ , e  $I_{S3}^{\text{nom.}}(\theta_r)$ . En la Tabla 5.3 se muestra el diámetro medio  $\bar{D}_{1,0}$  de las PSDs obtenidas, y el error  $E_D$  dado por:

$$E_D = 100 \left| \frac{D_{Sj} - \bar{D}_{1,0}}{D_{Sj}} \right|, \quad j = 1, 2, 3 \quad (5.4)$$

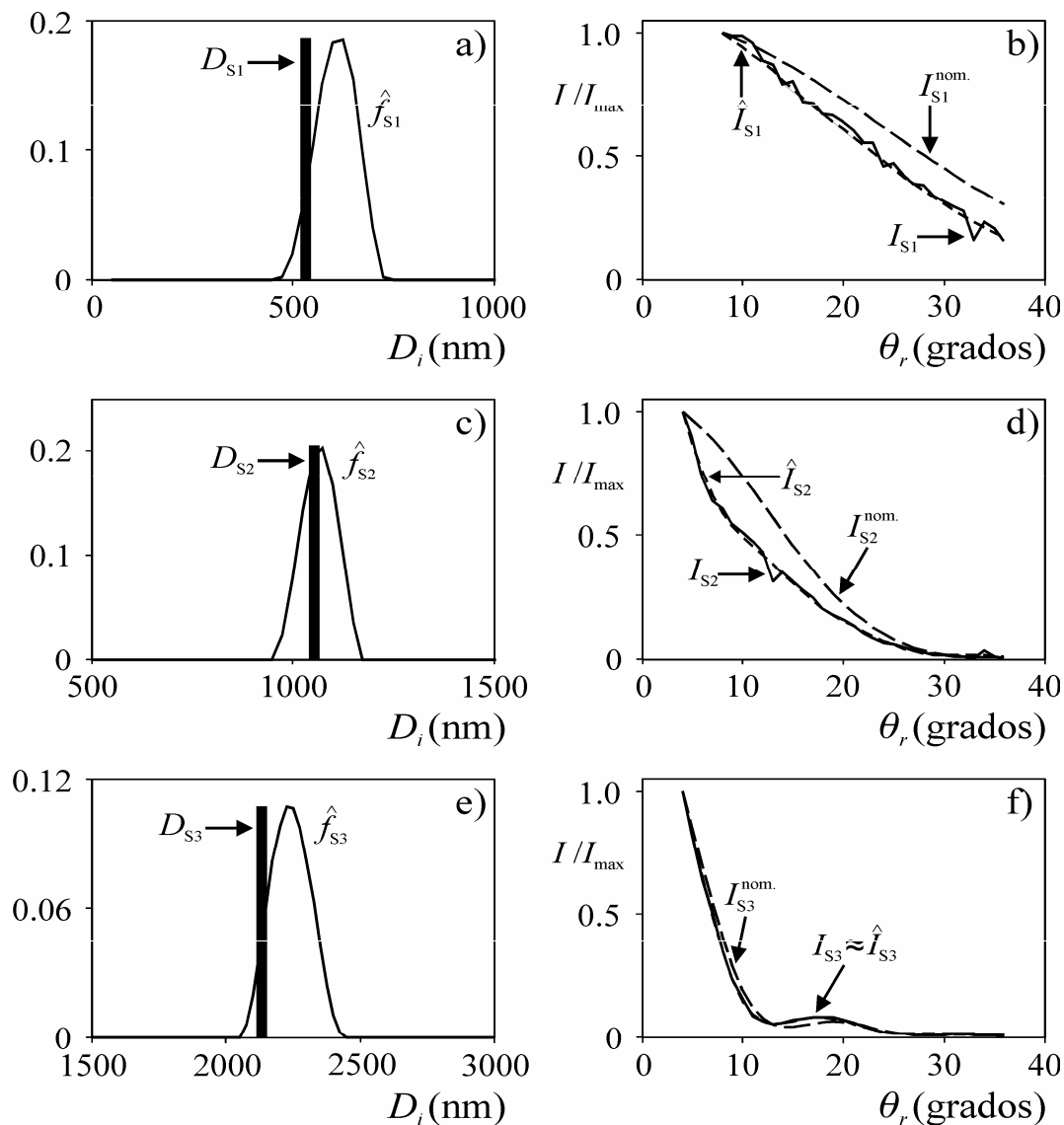
El error  $E_D$  mide la desviación del  $\bar{D}_{1,0}$  de la PSD estimada con respecto al diámetro nominal esperado.

**Tabla 5.3:** Estimación de las PSDs de las muestras  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  por ELS, con  $n_{p0}$  conocido. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y error  $E_D$ .

		$\bar{D}_{1,0}$ (nm)	$E_D$ [%]
$S_1$	nominal	528	-
	estimación	608	15.15
$S_2$	nominal	1053	-
	estimación	1066	1.23
$S_3$	nominal	2130	-
	estimación	2240	5.16

Puede observarse que las mediciones estimadas  $\hat{I}_{S1}(\theta_r)$ ,  $\hat{I}_{S2}(\theta_r)$ , e  $\hat{I}_{S3}(\theta_r)$  logran reproducir aceptablemente las mediciones experimentales [Figs. 5.7b,d,f]. Por el contrario, las mediciones obtenidas a partir de los diámetros nominales resultan alejadas de las experimentales, excepto para el látex  $S_3$  [Fig. 5.7f)]. Esto puede deberse a diferentes motivos, por ejemplo: i) el diámetro nominal reportado por el fabricante resulta diferente del diámetro

real de las partículas en el látex; y ii) las muestras no resultan monodispersas y exhiben en realidad cierto grado de polidispersidad.



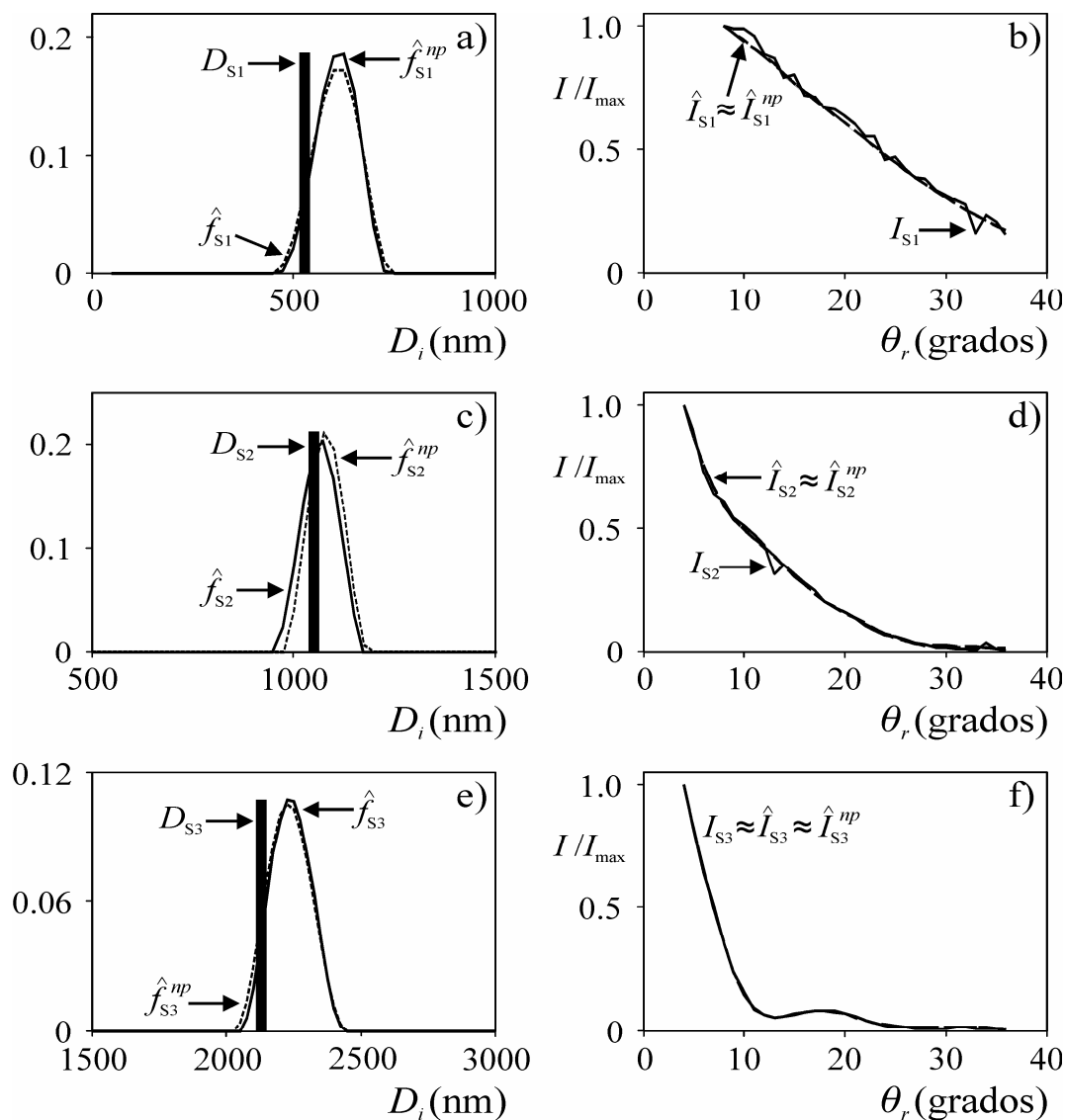
**Figura 5.7:** Estimación de las PSDs de las muestras  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  por ELS, con  $n_{p0}$  conocido. a,c,e) PSDs estimadas ( $\hat{f}$ ) y diámetros nominales  $D_S$ ; y b,d,f) mediciones experimentales ( $I$ ), estimadas ( $\hat{I}$ ), y calculadas a partir de los diámetros nominales ( $I^{nom.}$ ).

Las PSDs estimadas resultaron relativamente cercanas a los diámetros nominales [Tabla 5.3], excepto para el látex  $S_1$ . Nótese que el nivel de ruido presente en la medición del látex  $S_1$

resulta elevado, lo cual probablemente explique la desviación observada. No obstante, considerando la complejidad que implica estimar la PSD a partir de un rango de diámetros muy amplio [de 50 nm hasta 3000 nm para los ejemplos considerados], los resultados representan soluciones aceptables. Los resultados hallados y las desviaciones respecto de los diámetros nominales concuerdan con los obtenidos por Eliçabe y col. (2007), quien estimó las PSDs de los látex  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  mediante una técnica de regularización sobre la base de las mismas mediciones  $I_{S_1}(\theta_r)$ ,  $I_{S_2}(\theta_r)$  e  $I_{S_3}(\theta_r)$ .

### 2.3.2. Estimación de las PSDs cuando el índice de refracción es desconocido

Asumiendo desconocido el índice de refracción de las partículas, se procedió a resolver el problema inverso de estimación simultánea del  $n_{p0}$  y las PSDs,  $f_{S_1}^{np}$ ,  $f_{S_2}^{np}$ , y  $f_{S_3}^{np}$ , a partir del método iterativo propuesto por Frontini y Berdaguer (2003). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.4 y en la Fig. 5.8). La Tabla 5.4 presenta el índice de refracción estimado  $\hat{n}_{p0}$ , el coeficiente  $E_{np}$  [Ec. (5.3)], los diámetros  $\bar{D}_{1,0}$  de las PSDs obtenidas, y el coeficiente  $E_D$  [Ec. (5.4)]. Las Figs. 5.8a,c,e) muestran las PSDs obtenidas cuando el  $n_{p0}$  es desconocido (líneas llenas), los diámetros nominales esperados (barras verticales) y las estimaciones obtenidas asumiendo desconocido el  $n_{p0}$  (línea de trazos). En los tres ejemplos considerados la influencia del desconocimiento del índice de refracción sobre las PSDs estimadas es leve. Además, las mediciones estimadas,  $\hat{I}_{S_1}^{np}(\theta_r)$ ,  $\hat{I}_{S_2}^{np}(\theta_r)$ , e  $\hat{I}_{S_3}^{np}(\theta_r)$ , resultan muy cercanas a las mediciones experimentales y a las obtenidas con  $n_{p0}$  conocido [Figs. 5.8b,d,f)].



**Figura 5.8:** Estimación de las PSDs de las muestras  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  por ELS, con  $n_{p0}$  desconocido. a,c,e) PSDs estimadas con  $n_{p0}$  conocido ( $\hat{f}$ ), con  $n_{p0}$  desconocido ( $\hat{f}^{np}$ ), y diámetros nominales  $D_{S_i}$ ; y b,d,f) mediciones experimentales ( $I$ ) y estimadas ( $\hat{I}$  e  $\hat{I}^{np}$ ).

En la Tabla 5.4 se observa una concordancia razonable entre los resultados de los ejemplos experimentales con los obtenidos en los casos simulados. Con el látex de mayor tamaño se obtiene una muy buena estimación del  $n_{p0}$ . A medida que el tamaño de las partículas disminuye, la estimación del  $n_{p0}$  empeora, lo cual se evidencia por el incremento en el error  $E_{np}$ .



**Tabla 5.4:** Estimación de la PSDs y el índice de refracción de las muestras  $S_1$ ,  $S_2$ , y  $S_3$ . Índice de refracción,  $n_{p0}$ , diámetro  $\bar{D}_{1,0}$ , y coeficientes  $E_{np}$  y  $J_D$  para las estimaciones obtenidas.

		$n_p$	$E_{np}$ [%]	$\bar{D}_{1,0}$	$E_D$ [%]
$S_1$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	608	15.15
	$n_{p0}$ estimado	1.6158	2.73	607	15.00
$S_2$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	1066	1.23
	$n_{p0}$ estimado	1.5929	1.27	1079	2.47
$S_3$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	2240	5.16
	$n_{p0}$ estimado	1.5745	0.10	2233	4.90

### 3. Estimación de la PSD y del índice de refracción mediante MDLS

El problema de estimar la PSD en látex con partículas de índice de refracción desconocido puede también desarrollarse sobre la base de mediciones de MDLS. Utilizando la Ec. (1.33) el problema inverso puede plantearse con relación a las mediciones  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$ , como un problema de optimización, según:

$$\min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} J(\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| \mathbf{A}_{\text{MDLS}} \hat{\mathbf{f}} - \mathbf{y}_{\text{MDLS}} \right\|_2^2 + \alpha(\hat{n}_{p0}) \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2 \right\} \text{ sujeto a : } \hat{\mathbf{f}} \geq 0 \quad (5.5)$$

Sin embargo, la resolución de la Ec. (5.5) requiere la estimación de los parámetros de normalización  $k_{\theta_r}$  incluidos en la matriz  $\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ , lo cual puede derivar en desvíos considerables de las PSD estimadas cuando los  $k_{\theta_r}$  estimados exhiben errores.

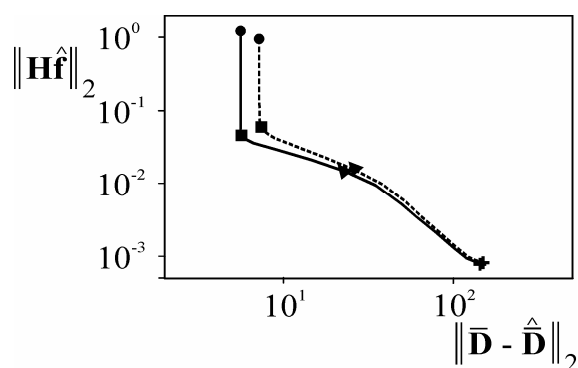
Por otro lado, en el Capítulo 3, se describió una metodología para estimar PSDs a partir de los diámetros medios obtenidos en base a mediciones MDLS, el cual no requiere de la estimación de los parámetros  $k_{\theta_r}$ . En látex de índice de refracción desconocido, puede replantearse el problema inverso para estimar simultáneamente el  $n_{p0}$  y la PSD del látex. Para ello, se reescribe la Ec. (3.12) de la siguiente manera:

$$\min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} J(\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}) = \min_{\hat{n}_{p0}, \hat{\mathbf{f}}} \left\{ \left\| \bar{\mathbf{D}} - \hat{\mathbf{D}} \right\|_2^2 + \alpha(\hat{n}_{p0}) \left\| \mathbf{H}\hat{\mathbf{f}} \right\|_2^2 \right\} \quad \text{sujeto a : } \hat{\mathbf{f}} \geq 0 \quad (5.6)$$

donde  $\bar{\mathbf{D}}$  ( $\mathbb{R} \times 1$ ) es el vector cuyas componentes son los diámetros  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos por cumulantes (Koppel, 1972);  $\hat{\mathbf{D}}$  ( $\mathbb{R} \times 1$ ) contiene los  $\hat{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos con la PSD estimada  $\hat{\mathbf{f}}$  y la Ec. (3.9); y  $\alpha(n_{p0})$  es el parámetro de regularización, el cual depende de  $n_{p0}$ . El problema de la Ec. (5.6) puede abordarse por cualquier método de optimización global. Se emplea aquí el mismo algoritmo utilizado para resolver el problema inverso de la Ec. (3.12), es decir, un algoritmo híbrido compuesto por una primera etapa de optimización llevada a cabo por una PSO de 25 partículas y 10.000 generaciones, y una segunda etapa consistente en un algoritmo SQP. En principio, el parámetro  $\alpha(n_{p0})$  debe ser obtenido para cada  $n_{p0}$  mediante el método de la curva-L. Desafortunadamente, obtener  $\alpha(n_{p0})$  para cada  $n_{p0}$  considerado en el esquema de búsqueda iterativa del algoritmo de optimización implica aplicar el método de la curva-L numerosas veces; resultando sumamente costoso del punto de

vista computacional debido a la no-linealidad del problema, derivada a su vez de la no-linealidad de la Ec. (3.9).

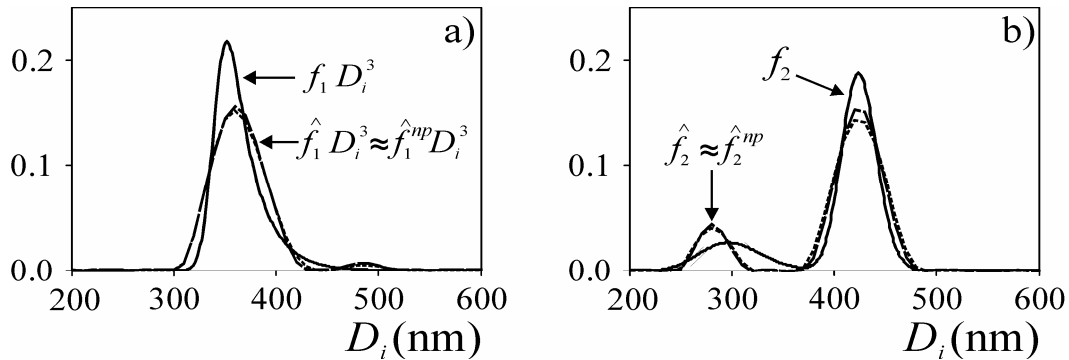
Un procedimiento para escoger  $\alpha$  que dio buenos resultados en este trabajo, evitando aplicar repetitivamente el método de la curva-L, consistió en adoptar como valor de  $n_{p0}$  el punto medio del intervalo  $[1.45 - 1.60]$ , el cual abarca los  $n_{p0}$  típicamente observados en látex poliméricos a  $\lambda_0 = 632.8$  nm (Devon y Rudin, 1987; Lloset 1998). A partir del  $n_{p0}$  escogido, se traza la curva-L y se obtiene un valor de  $\alpha$ , el cual se utiliza a lo largo del proceso de optimización. Nótese que el procedimiento propuesto considera  $\alpha(n_p) = \alpha = constante$  en la Ec. (5.6). Se comprobó mediante varios ejemplos simulados que, en el problema descrito por la Ec. (5.6), la influencia del  $n_{p0}$  en la determinación del parámetro  $\alpha$  es muy pequeña. A manera de ejemplo, se retoma el problema del látex  $f_1$  del Capítulo 3. Se consideraron dos  $n_{p0}$  sensiblemente diferentes:  $n_{p0,1} = 1.5729$  (correspondiente a PS), y  $n_{p0,2} = 1.5250$  (punto medio del intervalo  $[1.45 - 1.60]$ ). En la Fig. 5.9) se muestran ambas curvas-L, observándose que sus esquinas se obtienen con  $\alpha = 48$  aproximadamente, aun cuando estas curvas resultan diferentes.



**Figura 5.9:** Curvas-L obtenidas para el problema de estimación de la PSD del látex  $f_1$  mediante MDLS considerando  $n_{p0,1}=1.5729$  (—) y  $n_{p0,2}=1.5250$  (- -). Se indican los valores  $\alpha = 0.05$  (●), 48 (■), 1638 (▲), y 105000 (+).

### 3.1. Análisis de ejemplos simulados

Considérese el análisis de los casos simulados correspondientes a los látex  $f_1$  y  $f_2$  presentados en el Capítulo 3. En lo que sigue, se procede a estimar simultáneamente la PSD,  $f^{np}$ , y el  $n_{p0}$  de los látex, a partir del planteo descrito por la Ec. (5.6), y restringiendo al  $n_{p0}$  al intervalo  $[1.45 - 1.60]$  (Devon y Rudin, 1987; Lloset 1998). La Fig. 5.10) compara las PSDs estimadas,  $f_1^{np}$  y  $f_2^{np}$ , con las obtenidas en el Capítulo 3 mediante regularización de Tikhonov, asumiendo conocido el índice de refracción. Se observa que las PSDs estimadas resultan casi coincidentes. Nótese que la Fig. 5.10a) muestra las PSDs para el látex  $f_1$  en la forma  $f D^3$  (ordenadas proporcionales a la masa), para facilitar la observación de las fracciones de mayores tamaños.



**Figura 5.10:** Estimación de la PSD de los ejemplos simulados  $f_1$  (a) y  $f_2$  (b) mediante MDLS. PSDs simuladas,  $f_j$  y obtenidas a partir de los diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  mediante el método de regularización de Tikhonov no-lineal,  $\hat{f}_j$ , y el método basado en la Ec. (5.6),  $\hat{f}_j^{np}$ .

La Tabla 5.5 presenta los  $n_{p0}$  estimados, y los coeficientes  $E_{np}$ ,  $J_f$  y  $J_D$  obtenidos mediante las Ecs. (5.3), (3.13a), y (3.13b), respectivamente. Los  $n_{p0}$  estimados resultaron bastante diferentes del valor utilizado para realizar las simulaciones. Sin embargo, las PSDs obtenidas mediante la Ec. (5.6) resultaron cercanas a las obtenidas en el Capítulo 3 mediante

regularización de Tikhonov no-lineal asumiendo un  $n_{p0}$  conocido [Fig. 5.10) y valores similares de los coeficientes  $J_f$  en la Tabla 5.5]. Se concluye entonces que hay una baja incidencia de la incertidumbre en el  $n_{p0}$  sobre las estimaciones obtenidas. La Tabla 5.5 indica también que, en los dos ejemplos analizados, los diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  recuperados resultan cercanos, como se infiere de la igualdad en los coeficientes  $J_D$ .

**Tabla 5.5:** Estimación de la PSD y el índice de refracción de los ejemplos simulados  $f_1$  y  $f_2$  mediante MDLS. Índice de refracción,  $n_{p0}$ , y coeficientes  $E_{np}$ ,  $J_f$ , y  $J_D$  para las estimaciones obtenidas (para la PSD  $f_2$  el coeficiente  $J_f$  se calcula para cada modo por separado).

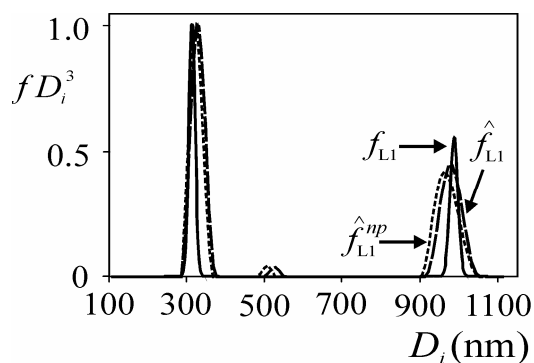
		$n_p$	$E_{np}$ [%]	$10^1 \times J_f (-)$	$10^2 \times J_D (-)$
$f_1$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	2.7	1.2
	$n_{p0}$ estimado	1.5877	0.94	2.7	1.2
$f_2$	$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	9.6 / 2.0	1.0
	$n_{p0}$ estimado	1.5608	0.77	8.4 / 2.6	1.0

La aplicación del método propuesto sobre ejemplos simulados que involucran partículas de mayor tamaño no obtuvo mejoras en la estimación del  $n_{p0}$ .

### 3.2. Validación experimental

Se considera nuevamente el caso experimental del látex  $L_1$  analizado en el Capítulo 3, correspondiente a una mezcla de estándares de PS de diámetros nominales 306 nm y 974 nm. Se utilizó la Ec. (5.6) para estimar simultáneamente la PSD y el índice de refracción restringido al intervalo [1.45 – 1.60] (Devon y Rudin, 1987; Lloset 1998). En la Fig. 5.11) se presentan las PSDs obtenidas por el método de Tikhonov,  $\hat{f}_{L1}$ , y a través de la resolución de la Ec. (5.6),  $\hat{f}_{L1}^{np}$ . Ambas estimaciones resultan aceptables en comparación con la PSD

medida por DCP ( $f_{L1}$ ) y considerada como referencia. Nótese que la influencia de la incertidumbre en  $n_{p0}$  fue baja y, por lo tanto, las PSDs estimadas resultaron cercanas. Ambas estimaciones presentan un modo espurio erróneo alrededor de los 500 nm, de fracción en peso similar (aproximadamente 1%). La Tabla 5.6 presenta el índice de refracción estimado, el coeficiente  $E_{np}$  obtenido mediante la Ec. (5.3), el diámetro medio  $\bar{D}_{1,0}$  y las fracciones másicas  $w_1$  y  $w_2$  de los dos modos principales del látex  $L_1$ , y los coeficientes  $J_f$  y  $J_D$  obtenidos mediante las Ecs. (3.13a) y (3.13b), respectivamente. No se observan diferencias significativas en los diámetros  $\bar{D}_{1,0}$  ni en los coeficientes de error, siendo las PSDs obtenidas mediante ambos métodos bastante similares. El método basado en la Ec. (5.6) no produjo una buena estimación de  $n_{p0}$ ; y en particular el valor obtenido coincidió con el valor límite superior del intervalo considerado [1.45 – 1.60]. Sin embargo este hecho no tuvo una incidencia significativa en la PSD estimada.



**Figura 5.11:** Estimación de la PSD de la muestra  $L_1$  mediante MDLS. PSD medida por DCP,  $f_{L1}$ ; y PSDs estimadas a partir de: i) los diámetros  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , mediante el método de la regularización de Tikhonov no-lineal (Capítulo 3), con  $n_{p0}$  conocido,  $\hat{f}_{L1}$ ; y ii) el método basado en la Ec. (5.6), con  $n_{p0}$  desconocido,  $\hat{f}_{L1}^{np}$ .

**Tabla 5.6:** Estimación de la PSD y el índice de refracción de la muestra L<sub>1</sub> mediante MDLS. Índice de refracción,  $n_{p0}$ , diámetro medio  $\bar{D}_{1,0}$ , y coeficientes  $E_{np}$ ,  $J_f$ , y  $J_D$  para las estimaciones obtenidas ( $\bar{D}_{1,0}$  y  $J_f$  se calculan para cada modo de L<sub>1</sub> por separado).

	$n_{p0}$	$E_{np}$ [%]	$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	$w_1 / w_2$ [%]	$10^1 \times J_f (-)$	$10^3 \times J_D (-)$
DCP	1.5729	-	306 / 974	59 / 41	-	-
$n_{p0}$ conocido	1.5729	-	319 / 966	58.5 / 40.2	9.3 / 10.4	3.7
$n_{p0}$ estimado	1.6000	1.7	315 / 954	56.5 / 42.1	7.5 / 13.1	2.5

## 4. Conclusiones

En este Capítulo se presentaron dos alternativas de estimación de PSDs, basadas en mediciones de ELS y en mediciones de MDLS, aplicables a casos que involucran látex con partículas de índices de refracción desconocido. Ambos planteos permiten la estimación simultánea del índice de refracción  $n_{p0}$  y de la PSD. Los métodos se evaluaron sobre la base de ejemplos simulados y de muestras experimentales.

El planteo basado en mediciones de ELS permitió obtener estimaciones aceptables de las PSDs en todos los casos analizados. No obstante, se observa que las estimaciones mejoran a medida que las PSDs involucran mayores tamaños de partícula. Cuando el índice de refracción fue desconocido, las PSDs obtenidas resultaron muy similares a las que se estiman con el  $n_{p0}$  conocido. En consecuencia, no se detecta una influencia significativa del desconocimiento del  $n_{p0}$  sobre las PSDs estimadas por ELS. Adicionalmente, el índice de refracción estimado,  $\hat{n}_{p0}$ , resultó muy cercano al valor verdadero en los ejemplos que involucraron PSDs con partículas de tamaño grande ( $D_i \approx 2000$  nm). A medida que el tamaño

de las partículas disminuye, la estimación del  $n_{p0}$  empeora. La utilización de una menor longitud de onda permitió mejorar el  $n_{p0}$  estimado. Estos resultados se deben a que, en látex de tamaños grandes respecto de la longitud de onda del láser ( $D_i \approx 2000$  nm), las mediciones de ELS exhiben una fuerte dependencia con el índice de refracción y la PSD, lo cual permitió estimar ambos en forma aceptable. Cuando las partículas tienen tamaños del orden de la longitud de onda del láser (o son más chicas), pero sin alcanzar a ubicarse en el régimen de Rayleigh, las mediciones de ELS exhiben una baja dependencia con el  $n_{p0}$ , y por lo tanto las PSD estimadas resultaron aceptables aun cuando el  $n_{p0}$  estimado exhibió desvíos considerables respecto de su valor verdadero.

El método basado en los diámetros  $\overline{D}_{DLS}(\theta_r)$  medidos en MDLS, logró obtener PSDs aceptables en todos los casos analizados. En general, se observó que las PSDs obtenidas cuando el índice de refracción fue desconocido resultaron muy similares a las estimadas asumiendo un  $n_{p0}$  conocido. Sin embargo, en ninguno de los ejemplos analizados se obtuvieron estimaciones aceptables del índice de refracción de las partículas. El planteo de estimación basado en las mediciones de MDLS  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$  involucra la estimación de los parámetros de normalización  $k_{\theta_r}$  con los consiguientes inconvenientes descritos en el Capítulo 3 y por lo tanto no es una alternativa aconsejable.

A modo de comparación de los métodos presentados en este Capítulo, es importante comentar que, en aplicaciones donde el índice de refracción es desconocido y sólo se requiere estimar la PSD del látex, ambos métodos obtienen resultados similares y exhiben un costo computacional similar. Sin embargo, en aplicaciones que involucran tamaños de partícula grandes y se desee estimar también el  $n_{p0}$ , el método basado en las mediciones de ELS resulta la alternativa mas adecuada.



## **CAPÍTULO 6**

**ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE  
PARTÍCULA MEDIANTE FRACCIONAMIENTO  
HIDRODINÁMICO CAPILAR**

## 1. Introducción

En la sección 3 del Capítulo 1 se describió la técnica de CHDF y se comentaron sus características principales. A diferencia de las técnicas basadas en la dispersión de luz, en las cuales se mide simultáneamente sobre toda la población de partículas de la muestra (o una gran parte), en CHDF se detecta mediante mediciones de extinción de luz la concentración en número (o en masa) de las distintas fracciones obtenidas luego del fraccionamiento por tamaños de la muestra. La separación de las partículas se da a lo largo de un capilar por el que se hace pasar un fluido portador (o carrier), el cual presenta un perfil de velocidad parabólico. Actualmente existe sólo un equipo comercial de CHDF en el mundo, el cual es producido por Matec Applied Sciences (EEUU).

La técnica de CHDF puede utilizarse para estimar la PSD de látex con tamaños de partícula que normalmente se ubican entre 15 nm y 1100 nm. Sin embargo, debido a que el carrier está compuesto por una disolución de emulsificantes aniónicos y estéricos, esta técnica no es apta para analizar muestras estabilizadas catiónicamente, ya que se produciría su desestabilización.

Entre las ventajas de CHDF pueden citarse: i) el tiempo de análisis es reducido (menor a 20 min.); ii) el tratamiento de datos es sencillo; y iii) es una técnica muy efectiva para detectar multiplicidad de modos en la PSD. Sin embargo, también exhibe serias desventajas: i) requiere de calibración; ii) las PSDs obtenidas exhiben un ancho excesivo debido al fenómeno de ensanchamiento instrumental (E.I.); y iii) las PSDs obtenidas pueden exhibir poblaciones “fantasmas” debido a la presencia en la muestra de compuestos moleculares que absorben luz, como por ejemplo, emulsificante, iniciador o monómero. Además, esta técnica requiere conocer el índice de refracción de las partículas.

En la literatura se ha reportado la utilización de CHDF para caracterizar sistemas coloidales en diversas aplicaciones (Silebi y DosRamos, 1989a; DosRamos y Silebi, 1990; Miller y Col., 1994; Miller y Col., 1995; Jung y Shul, 2003). Por ejemplo, Silebi y DosRamos (1989a) analizaron mezclas de estándares de PS y estudiaron la resolución de la técnica de CHDF para diferentes combinaciones de longitud del capilar y velocidad del carrier, logrando discriminar entre estándares con partículas de tamaños nominales de 88 nm, 357 nm y 1100 nm. Posteriormente, DosRamos y Silebi (1990) lograron obtener estimaciones aceptables de PSDs multimodales en látex de poliestireno en comparación con estimaciones obtenidas mediante TEM. Miller y col. (1994) utilizaron CHDF para monitorear la estabilidad de diversas miniemulsiones (obtenidas mediante diferentes recetas) midiendo el tamaño medio de las gotas en función del tiempo. Posteriormente, Miller y col. (1995) utilizaron CHDF para monitorear la PSD de látex de poliestireno obtenidos mediante reacciones de polimerización en miniemulsión y obtuvieron resultados aceptables en comparación a las estimaciones de TEM. La técnica de CHDF también se utilizó para monitorear la PSD en reacciones de cristalización de zeolitas (Jung y Shul, 2003); y los resultados se compararon satisfactoriamente con SEM y TEM.

Aunque CHDF se ha utilizado para estimar PSDs en sistemas coloidales, no se han reportado en la literatura estudios rigurosos que describan las principales limitaciones de esta técnica, como por ejemplo los errores cometidos como consecuencia de la calibración o los introducidos en el análisis de látex con partículas de índice de refracción desconocido. Adicionalmente, uno de los principales inconvenientes de CHDF, el ensanchamiento instrumental E.I., no ha sido estudiado en detalle en la literatura.

En este Capítulo se presenta la técnica de CHDF en forma introductoria. No se aborda el estudio fenomenológico de la técnica de CHDF, sino que se estudian los aspectos relativos al tratamiento de datos aplicados sobre los fractogramas y su influencia sobre las PSDs

obtenidas. Se detalla en primera instancia el tratamiento de datos requerido para calcular la PSD a partir de un fractograma. Posteriormente se analiza la sensibilidad de las PSDs obtenidas a los errores en la curva de calibración y a las incertidumbres en el índice de refracción de las partículas. Se investiga también el efecto de la longitud de onda utilizada para efectuar las mediciones de extinción de luz. Por último, se presenta un método para estimar y corregir el E.I. en CHDF. Todos los ejemplos experimentales estudiados en este Capítulo fueron desarrollados en el equipo CHDF 2000 [Fig. 1.10].

## 2. Tratamiento de los fractogramas en CHDF

En CHDF, la medición consiste en una señal de turbidez ( $\tau$ ), efectuada a una única longitud de onda  $\lambda_0$ , en función del tiempo de elución discreto ( $t_{e,i}$ ), denominada fractograma  $\tau(t_{e,i})$ . El mismo se obtiene inyectando la muestra en el capilar y midiendo la absorbancia  $\tau$  a la salida del mismo en función del tiempo de elución  $t_{e,i}$ . Frecuentemente, los fractogramas medidos exhiben derivas en su línea de base y desplazamientos respecto del valor cero, los cuales deben ser corregidos. Normalmente, la línea de base puede aproximarse aceptablemente mediante una expresión lineal,  $L(t_{e,i})$ , a partir de la cual puede obtenerse el fractograma corregido por línea de base,  $\tau^*(t_{e,i})$ , mediante una simple diferencia:  $\tau^*(t_{e,i}) = \tau(t_{e,i}) - L(t_{e,i})$ . Adicionalmente, la línea de base de  $\tau(t_{e,i})$  exhibe ruido aleatorio de medición. El filtrado del mismo es llevado a cabo por truncamiento, es decir, se igualan a cero todas las ordenada de  $\tau(t_{e,i})$  por debajo de un cierto umbral predeterminado. En esta tesis, también se intentó eliminar el ruido de los fractogramas mediante otros métodos de filtrado, por ejemplo, por convolución con funciones Gaussianas o mediante la eliminación

de las componentes de alta frecuencia del fractograma utilizando la transformada rápida de Fourier, pero estos métodos de filtrado introdujeron distorsiones considerables en los picos del fractograma y en consecuencia fueron finalmente descartados. De aquí en adelante se denotará con  $\tau(t_{e,i})$  a los fractogramas filtrados (por truncamiento) y corregidos por línea de base.

Entre 1 a 2 minutos posteriores a la inyección de la muestra se inyecta también un compuesto molecular denominado marcador. Como se detalló en la sección 3 del Capítulo 1, por ser el marcador un compuesto molecular posee un tamaño en solución muy pequeño y en consecuencia su tiempo de elución es mayor al de cualquier partícula. El tiempo de elución  $t_m$  asociado al pico de la señal  $\tau(t_{e,i})$  producida por el marcador se utiliza para calcular el tiempo de elución relativo  $R_{e,i}$  según:

$$R_{e,i} = \frac{t_m}{t_{e,i}} \quad (6.1a)$$

A partir de la Ec. (6.1a) puede obtenerse el fractograma  $\tau^*(R_{e,i})$  en función del tiempo de elución relativo, según:

$$\tau^*(R_{e,i}) = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})] \frac{1}{\left| \frac{dR_{e,i}}{dt_{e,i}} \right|} = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})] \frac{1}{\frac{t_m}{t_{e,i}^2}} \quad (6.1b)$$

donde el factor  $\left| \frac{dR_{e,i}}{dt_{e,i}} \right| = (t_m / t_{e,i}^2)$  se utiliza para corregir las ordenadas del fractograma  $\tau^*(R_{e,i})$  debido a la transformación no-lineal de la Ec. (6.1a). Al utilizar un eje de tiempos relativo ( $R_{e,i}$ ), se compensa por pequeñas variaciones en el caudal de carrier que pudieran

existir entre mediciones realizadas en diferentes momentos, debido a variaciones de temperatura o demás factores que afecten el normal funcionamiento de la bomba de circulación del carrier. En adelante se denotará simplemente como  $\tau(R_{e,i})$  a los fractogramas en función del tiempo de elución relativo.

El tratamiento de datos para la obtención de la PSD sobre la base de  $\tau(R_{e,i})$  involucra:

i) la transformación del eje de abscisas ( $R_{e,i}$ ) en el eje de diámetros  $D_i$ , en base a una calibración  $D_i(R_{e,i})$ ; y ii) la transformación del eje de ordenadas ( $\tau$ ) en las ordenadas de la PSD,  $f$ , a partir de la aplicación de la Ec. (1.8). Es decir:

$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}} [\lambda_0, D_i(R_{e,i})] D_i(R_{e,i})^2} \quad (6.2a)$$

La Ec. (6.2a) es válida sólo cuando la relación entre  $D_i$  y  $R_{e,i}$  es lineal, es decir, cuando la curva de calibración  $D_i(R_{e,i})$  es una recta. Sin embargo, generalmente la curva de calibración es no-lineal y la utilización de la Ec. (6.2a) introduce distorsiones en las PSDs obtenidas. En el caso más general de una curva de calibración no-lineal, debe corregirse la Ec. (6.2a) considerando la pendiente  $dD_i(R_{e,i})/dR_{e,i}$  de la curva de calibración, según:

$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}} [\lambda_0, D_i(R_{e,i})] D_i(R_{e,i})^2} \frac{1}{\frac{dD_i(R_{e,i})}{dR_{e,i}}} \quad (6.2b)$$

El cálculo de la PSD  $f(D_i)$  a partir de la Ec. (6.2b) [o la Ec. (6.2a)] requiere del conocimiento del índice de refracción  $n_{p0}$  de las partículas necesario para evaluar los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$ . Normalmente el  $n_{p0}$  de un látex es desconocido, y entonces una práctica

común es utilizar el  $n_{p0}$  del PS para calcular los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$  en la Ec. (6.2b). Esta práctica en algunos casos puede producir desviaciones importantes en las PSDs obtenidas.

## 2.1. Obtención de la curva de calibración

La curva de calibración en CHDF se obtiene inyectando en el capilar varios estándares angostos de tamaños conocidos,  $D_{st}$ , midiendo sus tiempos de elución relativos  $R_{st}$  (usualmente, los tiempos de elución asociados a los picos de los fractogramas), y ajustando una función  $D_i(R_{e,i})$ , la cual puede ser una función polinómica, sigmoideal, etc. Durante este Capítulo se utilizó una aproximación polinómica para la curva  $D_i(R_{e,i})$ , según:

$$D_i(R_{e,i}) = c_0 + c_1 R_{e,i} + c_2 R_{e,i}^2 + \dots + c_P R_{e,i}^P \quad (6.3)$$

donde los coeficientes  $c_i$  ( $i = 1, \dots, P$ ) se obtienen ajustando los puntos  $\{D_{st}, R_{st}\}$  correspondientes a los estándares inyectados. Se escogió una curva de calibración polinómica debido a que permite modificar el nivel de ajuste de los pares  $\{D_{st}, R_{st}\}$  variando el grado  $P$  del polinomio en la Ec. (6.3). Por el contrario, una curva de tipo sigmoideal posee una forma fija y no permite modificar la calidad del ajuste. A partir de la curva de calibración  $D_i(R_{e,i})$  puede asignarse el tamaño  $D_i$  para cualquier tiempo de elución relativo  $R_{e,i}$ .

### 2.1.1. Obtención de la curva de calibración en el equipo CHDF 2000

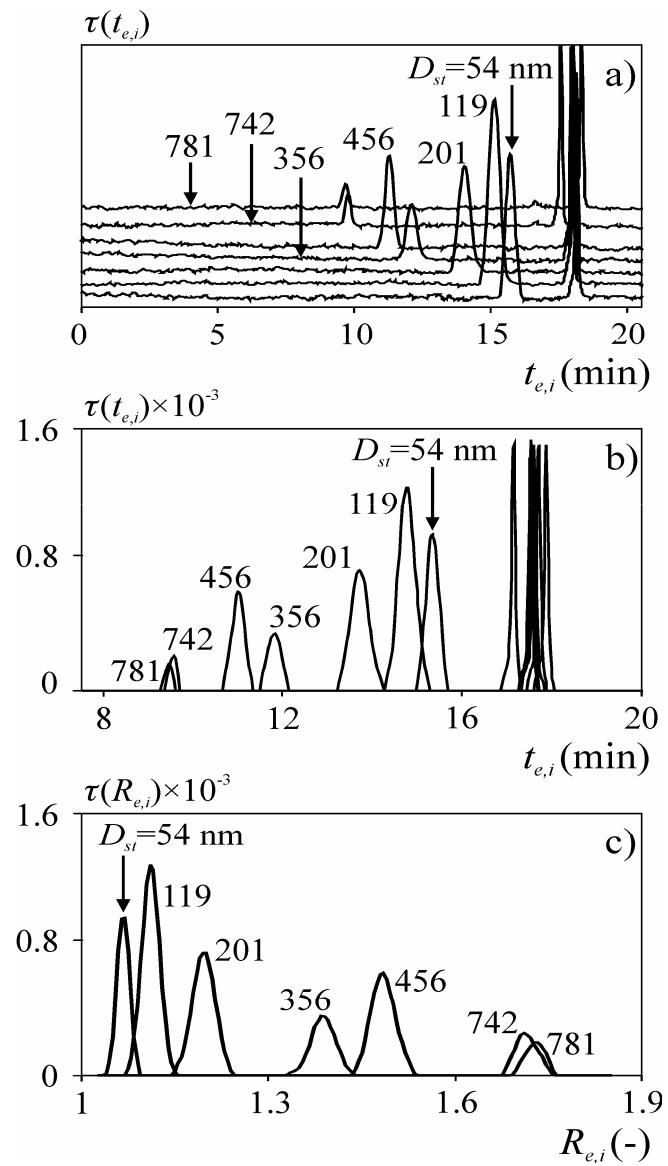
Para calibrar el equipo CHDF 2000 utilizado [Fig. 1.10)] se inyectaron 7 estándares angostos de PS (de Polysciences) de diámetros nominales  $D_{st} = 54$  nm, 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm, 742 nm, y 781 nm. Todas las muestras se midieron aproximadamente a la

misma concentración en masa de 0.25%. Concentraciones mas elevadas pueden producir taponamientos del sistema de inyección o del capilar. En la Fig. 6.1a) se muestran simultáneamente los 7 fractogramas  $\tau(t_{e,i})$  obtenidos mediante detección con  $\lambda_0 = 220$  nm. Se han desplazado artificialmente las ordenadas de los fractogramas para facilitar su visualización. Los picos agudos observados aproximadamente a los 17 minutos corresponden a la detección del marcador. En la Fig. 6.1b) se muestran los fractogramas filtrados y corregidos por línea de base. Utilizando el tiempo de elución asociado al pico del marcador ( $t_m$ ) se calcula el eje de tiempos relativos  $R_{e,i}$  y se obtienen los fractogramas  $\tau(R_{e,i})$  a partir de la Ec. (6.1b). En la Fig. 6.1c) se muestran los 7 fractogramas  $\tau(R_{e,i})$  resultantes.

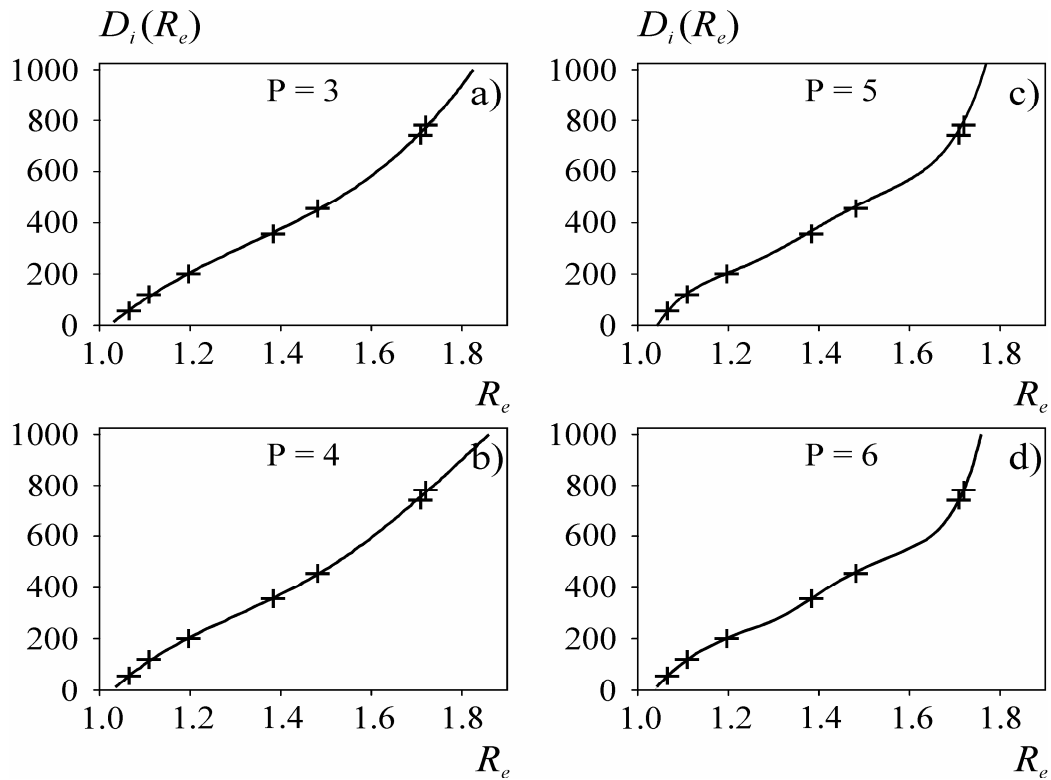
No se incluyeron en la Fig 6.1c) los picos correspondientes a la detección del marcador, debido a que no tienen ninguna utilidad una vez calculado el eje de tiempos relativos  $R_{e,i}$ . Nótese que para los estándares de tamaño  $D_{st} = 742$  nm y  $D_{st} = 781$  nm, correspondientes a  $t_{e,i} \approx 10$  minutos ( $R_{e,i} \approx 1.7$ ), la amplitud de los fractogramas es pequeña comparada con los fractogramas obtenidos para los estándares de menor tamaño. Esto es debido básicamente a que a igual concentración másica, los coloides de mayor tamaño exhiben fractogramas de menor amplitud. No obstante, la amplitud obtenida es aceptable para calibrar el equipo.

A partir de los fractogramas  $\tau(R_{e,i})$  de la Fig. 6.1c) se obtienen los tiempos de elución relativos  $R_{st}$  asociados a los picos de los fractogramas. Finalmente la curva de calibración se obtiene ajustando los pares  $\{D_{st}, R_{st}\}$  mediante el polinomio de la Ec. (6.3). En la Fig. 6.2) se presentan las curvas de calibración obtenidas mediante el ajuste con polinomios de orden  $P = 3$ ,  $P = 4$ ,  $P = 5$  y  $P = 6$ . Nótese que para  $P = 5$  [Fig. 6.2c)] y  $P = 6$  [Fig. 6.2d)] las curvas de calibración exhiben oscilaciones en el rango de fraccionamiento intermedio del capilar: [200 - 600] nm.





**Figura 6.1:** Medición de estándares de calibración de PS por CHDF. a) Fractogramas obtenidos en función del tiempo de elución absoluto  $t_{e,i}$  [ $\tau(t_{e,i})$ ]; b) Fractogramas filtrados y corregidos por línea de base; y c) Fractogramas obtenidos en función del tiempo relativo  $R_{e,i}$  [ $\tau(R_{e,i})$ ].



**Figura 6.2:** Calibración de diámetros en CHDF. Curvas de calibración polinómicas de grado  $P = 3$  (a),  $P = 4$  (b),  $P = 5$  (c) y  $P = 6$  (d) obtenidas mediante inyección de 7 estándares. Se indican con cruces los pares  $\{D_{st}, R_{st}\}$  correspondientes a cada estándar de calibración.

La Tabla 6.1 presenta las diferencias,  $E_{st}$ , entre los puntos experimentales y el ajuste realizado, calculado como:  $E_{st} = D_{st} - \hat{D}_{st}$ , donde  $D_{st}$  es el diámetro nominal del estándar y  $\hat{D}_{st}$  es el diámetro calculado mediante la curva de calibración  $D_i(R_{e,i})$  con  $R_{e,i} = R_{st}$ .

De la Fig. 6.2) y la Tabla 6.1 se concluye que para definir la curva de calibración no es recomendable utilizar un orden  $P$  excesivo dado que, si bien logra ajustar los puntos  $\{D_{st}, R_{st}\}$  casi perfectamente, se obtienen oscilaciones indeseadas. En este Capítulo se utilizará la curva de calibración obtenida con el polinomio de grado  $P = 4$  [Fig. (6.2b)] debido a que logró ajustar aceptablemente los 7 puntos  $\{D_{st}, R_{st}\}$  y no exhibe oscilaciones indeseadas.

**Tabla 6.1:** Calibración de diámetros en CHDF. Diámetro nominal de los estándares de PS,  $D_{st}$ , diámetro correspondiente a la curva de calibración,  $\hat{D}_{st}$ , y error  $E_{st}$  cometido por la curva de calibración polinómica de orden 3, 4, 5 y 6.

	$D_{st}$ [nm]	54	119	201	356	456	742	781
P = 3	$\hat{D}_{st}$ [nm]	58.16	112.60	201.76	362.24	449.78	742.95	771.53
	$E_{st}$ [-]	4.16	6.40	0.76	6.24	6.22	10.95	9.47
P = 4	$\hat{D}_{st}$ [nm]	56.42	114.51	202.56	358.84	452.22	754.14	770.09
	$E_{st}$ [-]	2.42	4.49	1.65	2.84	3.78	12.14	10.90
P = 5	$\hat{D}_{st}$ [nm]	52.20	122.95	197.52	359.22	453.59	745.76	777.70
	$E_{st}$ [-]	1.80	3.94	3.48	3.22	2.41	3.76	3.30
P = 6	$\hat{D}_{st}$ [nm]	53.88	118.90	200.95	356.03	455.93	742.28	781.14
	$E_{st}$ [-]	0.12	0.09	0.05	0.03	0.07	0.28	0.14

### 3. Errores en las PSDs obtenidas por CHDF

Los errores en la calibración de diámetros,  $D_i (R_{e,i})$ , y en el índice de refracción de las partículas [requerido para calcular la PSD con la Ec. 6.2a) o 6.2b)] son fuentes de incertidumbre que pueden originar desvíos considerables en las PSDs estimadas por CHDF. La magnitud de los errores introducidos mediante el tratamiento de los fractogramas depende fuertemente de la forma de la PSD y del tamaño de las partículas. En esta sección se estudian los errores de estimación de una PSD originados por las diferentes fuentes de incertidumbre, en base a algunos ejemplos simulados numéricamente. Luego, se brindan algunas ideas generales para minimizar los errores de estimación de las PSDs. Para simplificar el análisis de

resultados, el estudio realizado en esta sección asume que no existe ensanchamiento instrumental en los fractogramas simulados.

### 3.1. Influencia de la calibración sobre las PSDs estimadas por CHDF

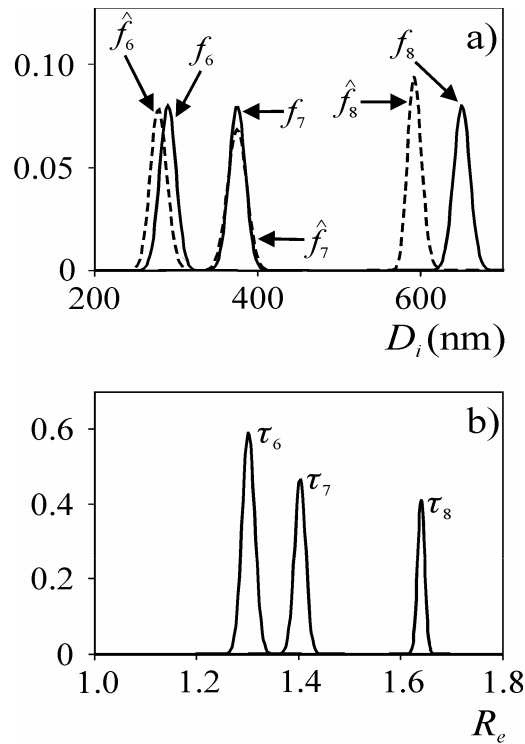
Una de las mayores fuentes de incertidumbre en el análisis de datos de CHDF es la calibración, requerida para determinar el diámetro de partícula,  $D_i$ , a partir de los correspondientes tiempos de elución relativos  $R_{e,i}$ . La elección de la curva de calibración resulta un compromiso entre la aproximación de los pares  $\{D_{st}, R_{st}\}$  medidos y la presencia de oscilaciones en  $D_i(R_{e,i})$ . En el caso particular de una curva  $D_i(R_{e,i})$  polinómica [Fig. 6.2)] la elección de un orden P alto se traduce en buenos ajustes de los pares  $\{D_{st}, R_{st}\}$  medidos pero las curvas exhiben oscilaciones no deseadas.

Considérese a modo de ejemplo tres PSDs unimodales y angostas simuladas numéricamente,  $f_6, f_7$  y  $f_8$ , generadas mediante una distribución Gaussiana de diámetro medio  $\bar{D}_G$  y desviación estándar  $\sigma_G$ , según:

$$f_j(D_i) = \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_{G,j})^2}{2\sigma_G^2}\right]; (j = 6, 7, 8) \quad (6.4)$$

donde  $\bar{D}_{G,6} = 290$  nm para  $f_6$ ,  $\bar{D}_{G,7} = 375$  nm para  $f_7$ ,  $\bar{D}_{G,8} = 650$  nm para  $f_8$  y  $\sigma_G = 10$  nm.

En la Fig. 6.3a) se muestran las PSDs simuladas. A partir de la Ec. (6.2b) y la curva de calibración  $D_i(R_{e,i})$  polinómica de orden  $P = 4$  [Fig. 6.2b)], la cual se asume como la curva de calibración verdadera o real, se calcularon los fractogramas  $\tau_6, \tau_7$  y  $\tau_8$  que se muestran en la Fig. 6.3b) considerando  $\lambda_0 = 220$  nm y partículas de PS para las cuales  $n_{p0} = 2.1051 + 0.21008 i$ . En los tres ejemplos, se simuló la misma concentración másica.



**Figura 6.3:** Sensibilidad de las PSDs  $f_6$ ,  $f_7$  y  $f_8$  obtenidas por CHDF a la calibración de diámetros. a) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas ( $\hat{f}$ ) sobre la base de la Ec. 6.2b) utilizando la curva de calibración errónea de orden  $P = 6$ ; b) Fractogramas  $\tau$  calculados con la Ec. (6.2b) utilizando la curva de calibración verdadera de orden  $P = 4$  [Fig. 6.2b)] a partir de las PSDs simuladas.

Se estudia la influencia de la calibración sobre las PSDs estimadas cuando se utiliza una curva de calibración errónea. Se propone utilizar la curva de calibración polinómica de orden  $P = 6$  [Fig. 6.2d)]. En la Fig. 6.3a) se muestran las estimaciones obtenidas. Nótese que mientras la estimación  $\hat{f}_7$  resulta similar a la PSD simulada, se observa una diferencia moderada entre  $f_6$  y  $\hat{f}_6$ , y una diferencia marcada entre  $f_8$  y  $\hat{f}_8$ . Este resultado ilustra el inconveniente de requerir una calibración, principalmente cuando se tienen incertidumbres en su definición. En tal sentido, sería muy promisorio poder incluir un detector sensible al tamaño de partícula, pero este tema no será tratado en esta tesis.

En PSDs unimodales angostas los errores en la calibración producen principalmente un desplazamiento de distribuciones sobre el eje de abscisas, sin observarse variaciones significativas en las formas. Sin embargo en PSDs más complejas, que exhiban múltiples modos o asimetrías marcadas, las ordenadas de las PSDs pueden ser afectadas por las variaciones en los coeficientes  $Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]$  en la Ec. (6.2b). Por ejemplo, se consideran tres nuevas PSDs,  $f_9, f_{10}$  y  $f_{11}$ . La PSD unimodal  $f_9$  [Fig. 6.4a)], corresponde a una distribución Gaussiana exponencialmente modificada obtenida mediante la Ec. (3.14), con  $\bar{D}_G = 100$ ,  $\sigma_G = 25$  nm y  $\tau_G = 50$  nm. Las PSDs bimodales  $f_{10}$  y  $f_{11}$ , se obtuvieron combinando dos distribuciones Gaussianas, mediante:

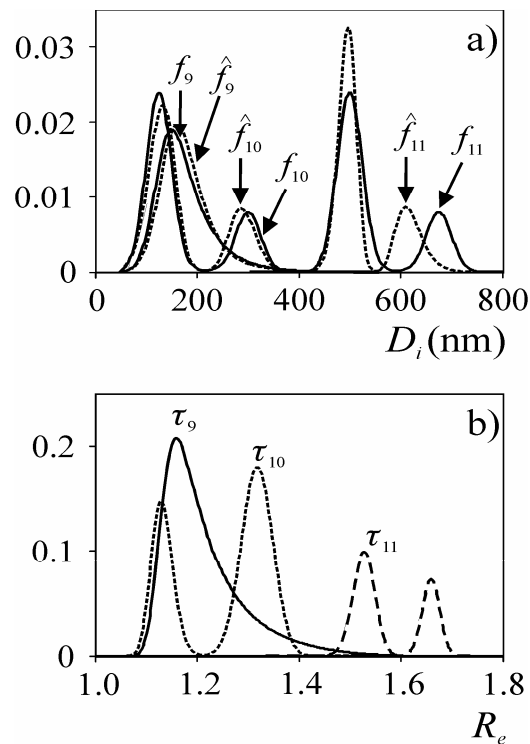
$$f_k(D_i) = \frac{\Delta D}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \left\{ 0.75 \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_{k,1})^2}{2(\sigma_G)^2}\right] + 0.25 \exp\left[-\frac{(D_i - \bar{D}_{k,2})^2}{2(\sigma_G)^2}\right] \right\} \quad (6.5)$$

$(k = 10, 11)$

con  $\bar{D}_{10,1} = 125$  nm y  $\bar{D}_{10,2} = 300$  nm;  $\bar{D}_{11,1} = 500$  nm y  $\bar{D}_{11,2} = 675$  nm; y  $\sigma_G = 25$  nm.

Nótese que tanto para  $f_{10}$  como para  $f_{11}$  el primer modo (de menor diámetro medio) representa una fracción en número del 75% respecto del segundo modo. A partir de las PSDs simuladas [Fig. 6.4a)] y de la calibración con  $P = 4$  se obtuvieron los fractogramas  $\tau_9, \tau_{10}$  y  $\tau_{11}$  que se muestran en la Fig. 6.4b).

Las PSDs estimadas  $\hat{f}$  se obtuvieron con la Ec. (6.2b) utilizando la curva de calibración errónea (con  $P = 6$ ) y se muestran en la Fig. 6.4a). Las estimaciones  $\hat{f}_9$  y  $\hat{f}_{10}$  no exhiben variaciones significativas en cuanto a su forma respecto de las PSDs simuladas. Por el contrario, en la estimación  $\hat{f}_{11}$  se observa un desvío marcado respecto de la PSD verdadera.



**Figura 6.4:** Sensibilidad de las PSDs  $f_9$ ,  $f_{10}$  y  $f_{11}$  obtenidas por CHDF a la calibración de diámetros. a) PSDs simuladas ( $f$ ) y estimadas ( $\hat{f}$ ) sobre la base de la Ec. 6.2b) utilizando la curva de calibración errónea de orden  $P = 6$ ; b) Fractogramas  $\tau$  calculados con la Ec. (6.2b) utilizando la curva de calibración verdadera de orden  $P = 4$  [Fig. 6.2b)] a partir de las PSDs simuladas.

Existen otras situaciones en las cuales pueden originarse curvas de calibración erróneas. Por ejemplo, cuando los diámetros nominales de los estándares de calibración exhiben desvíos considerables respecto de los diámetros reales de las partículas; o cuando las condiciones con las que se mide una muestra (en particular el pH y la fuerza iónica del fluido carrier) resultan muy diferentes a las utilizadas durante la calibración del equipo.

### 3.2. Influencia de la incertidumbre en el índice de refracción sobre las PSDs estimadas por CHDF

Para obtener las ordenadas de la PSD a partir de las mediciones  $\tau(R_{e,i})$  debe conocerse el índice de refracción de las partículas,  $n_{p0}$ , necesario para calcular los coeficientes  $Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]$  [Ec. (6.2b)] mediante la teoría de Mie (1908). En aplicaciones donde el  $n_{p0}$  no es conocido, suele utilizarse el valor correspondiente al PS. Sin embargo, en estas situaciones pueden cometerse errores apreciables en las PSDs obtenidas, los cuales dependerán básicamente de la diferencia entre el índice de refracción de las partículas respecto del índice de refracción del PS, de la forma de la PSD y del rango de diámetros de las partículas.

Considérese una PSD,  $f(D_i)$ , correspondiente a un látex con partículas de índice de refracción,  $n_{p,x}(\lambda_j)$ . Puede obtenerse la señal  $\tau(D_i)$  a la longitud de onda  $\lambda_0$  aplicando la Ec. (6.2a), según:

$$\tau(D_i) = \frac{\pi}{4} Q_{\text{ext},x}[\lambda_0, D_i] D_i^2 f(D_i) \quad (6.6)$$

donde  $Q_{\text{ext},x}$  representa el coeficiente de extinción asociado a partículas con índice de refracción  $n_{p0,x}$  a  $\lambda_0$ . La señal  $\tau(D_i)$  es equivalente a un fractograma  $\tau(R_{e,i})$  en el cual se ha transformado el eje de tiempos relativos  $R_{e,i}$  en el eje de diámetros  $D_i$  mediante una curva de calibración lineal  $D_i(R_{e,i})$ . La aplicación en forma inversa de la Ec. (6.2a) sobre la señal  $\tau(D_i)$  permite obtener la PSD estimada  $\hat{f}(D_i)$ .



Se considera ahora la estimación de la PSD cuando se utiliza el índice de refracción del poliestireno,  $n_{p0,PS}$ . Bajo esta hipótesis, la PSD estimada  $\hat{f}(D_i)$  se obtiene combinando las Ecs. (6.2a) y (6.6):

$$\hat{f}(D_i) = \frac{\tau(D_i)}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext},PS}(\lambda_0, D_i) D_i^2} = \frac{Q_{\text{ext},x}(\lambda_0, D_i)}{Q_{\text{ext},PS}(\lambda_0, D_i)} f(D_i) \quad (6.7)$$

donde  $Q_{\text{ext},PS}$  representa el coeficiente de extinción calculado utilizando el índice de refracción  $n_{p0,PS}$ .

En la Ec. (6.7), la relación  $Q_{\text{ext},x}/Q_{\text{ext},PS}$  influye en forma directa sobre las ordenadas de la PSD estimada  $\hat{f}(D_i)$ . Para aquellos polímeros con índices de refracción cercanos al del PS, se tendrá  $Q_{\text{ext},x}/Q_{\text{ext},PS} \approx 1$  y por lo tanto  $\hat{f}(D_i) \approx f(D_i)$ . Sin embargo, los coeficientes de extinción  $Q_{\text{ext}}$  resultan muy sensibles a pequeñas variaciones en el índice de refracción, lo cual repercute negativamente en las PSDs estimadas cuando se caracterizan látex de índices de refracción sensiblemente diferentes al del PS.

Considérese tres experimentos de CHDF realizados a las longitudes de onda  $\lambda_0 = 200$  nm, 220 nm y 300 nm. El índice de refracción del PS a estas longitudes de onda es (Inagaki y col., 1977):  $n_{p0,PS} = 2.1345 + 0.825 i$ , a  $\lambda_0 = 200$  nm;  $n_{p0,PS} = 2.1051 + 0.21008 i$ , a  $\lambda_0 = 220$  nm; y  $n_{p0,PS} = 1.6860$ , a  $\lambda_0 = 300$  nm. La parte imaginaria mayor a cero en  $n_{p0,PS}$  a  $\lambda_0 = 200$  nm y  $\lambda_0 = 220$  nm indica absorción de radiación por parte de las partículas. Las Figs. 6.5a,c,e) presentan los coeficientes  $Q_{\text{ext},PS}(\lambda_0, D_i)$  calculados en el rango de diámetros [10 - 1000] nm y los coeficientes  $Q_{\text{ext},-5}(\lambda_0, D_i)$  y  $Q_{\text{ext},+5}(\lambda_0, D_i)$  calculados con los índices de refracción  $n_{p0,-5} = 0.95 n_{p0,PS}$ , y  $n_{p0,+5} = 1.05 n_{p0,PS}$  (es decir, con una variación de 5% en el índice de refracción respecto del PS) para las tres longitudes de onda  $\lambda_0$ . Una variación del 5%

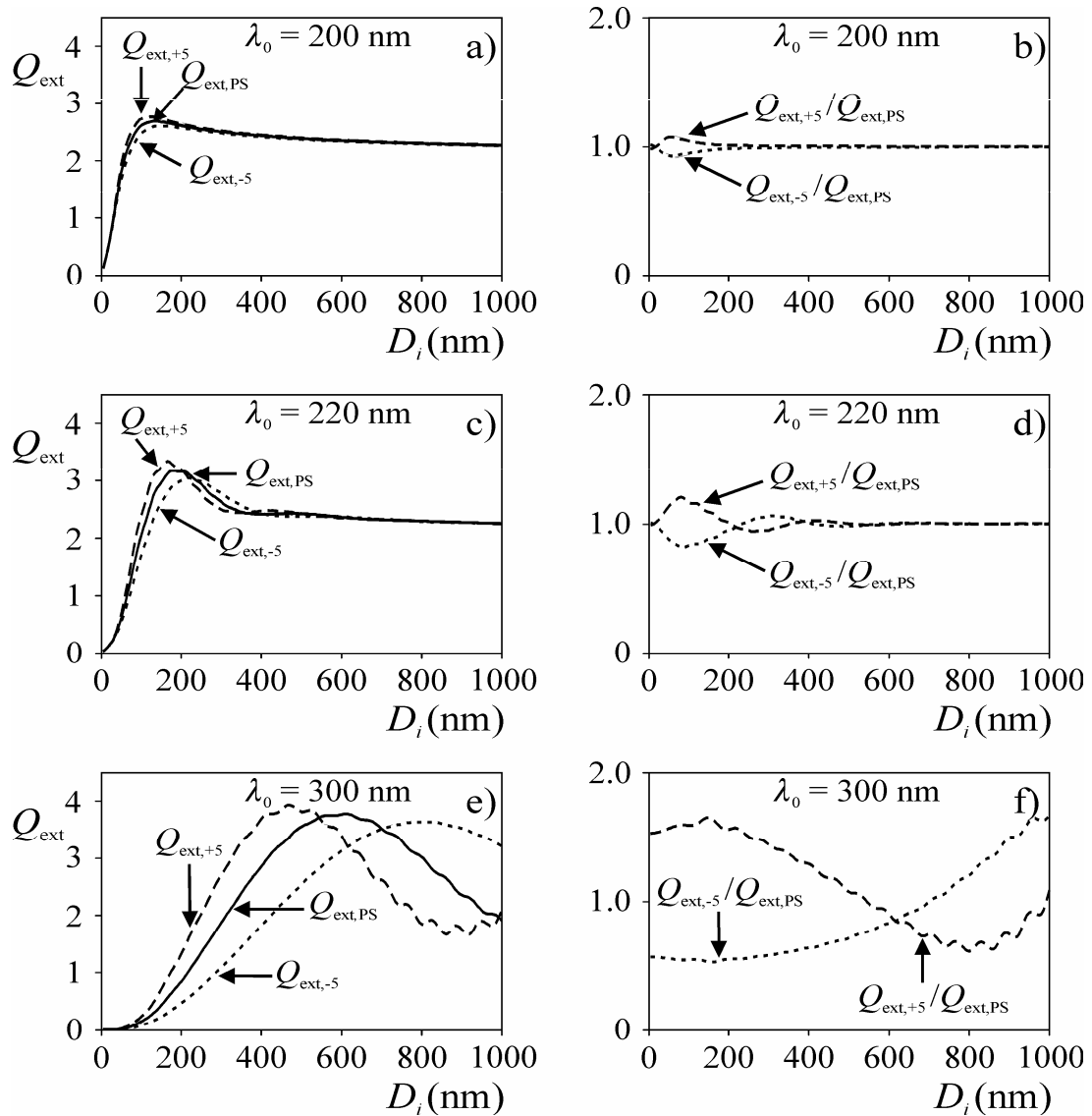
o mayor entre el  $n_{p0}$  de un látex con respecto al PS es esperable en algunos casos experimentales. Por ejemplo, para el PMMA se tiene  $n_{p0} = 1.5024$  a  $\lambda_0 = 436$  nm (Kasarova y col., 2007), lo cual resulta aproximadamente un 6% menor al del PS a ese  $\lambda_0$  (para la cual  $n_{p0} = 1.6003$ ; Inagaki y col., 1977).

La variación introducida en el índice de refracción repercute en la forma de los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$  [Figs. 6.5a,c,e)]. Para la misma perturbación porcentual del  $n_{p0}$  ( $\pm 5\%$ ), las variaciones observadas en los  $Q_{\text{ext}}$  disminuyen a medida que  $\lambda_0$  es menor. Las Figs. 6.5b,d,f) muestran los cocientes  $Q_{\text{ext},-5} / Q_{\text{ext,PS}}$  y  $Q_{\text{ext},+5} / Q_{\text{ext,PS}}$ , observándose mayores desviaciones (con respecto a la unidad) a medida que  $\lambda_0$  aumenta. Además, para un  $\lambda_0$  determinado, se observa que los cocientes  $Q_{\text{ext},-5} / Q_{\text{ext,PS}}$  y  $Q_{\text{ext},+5} / Q_{\text{ext,PS}}$  exhiben mayores desviaciones a medida que el diámetro disminuye.

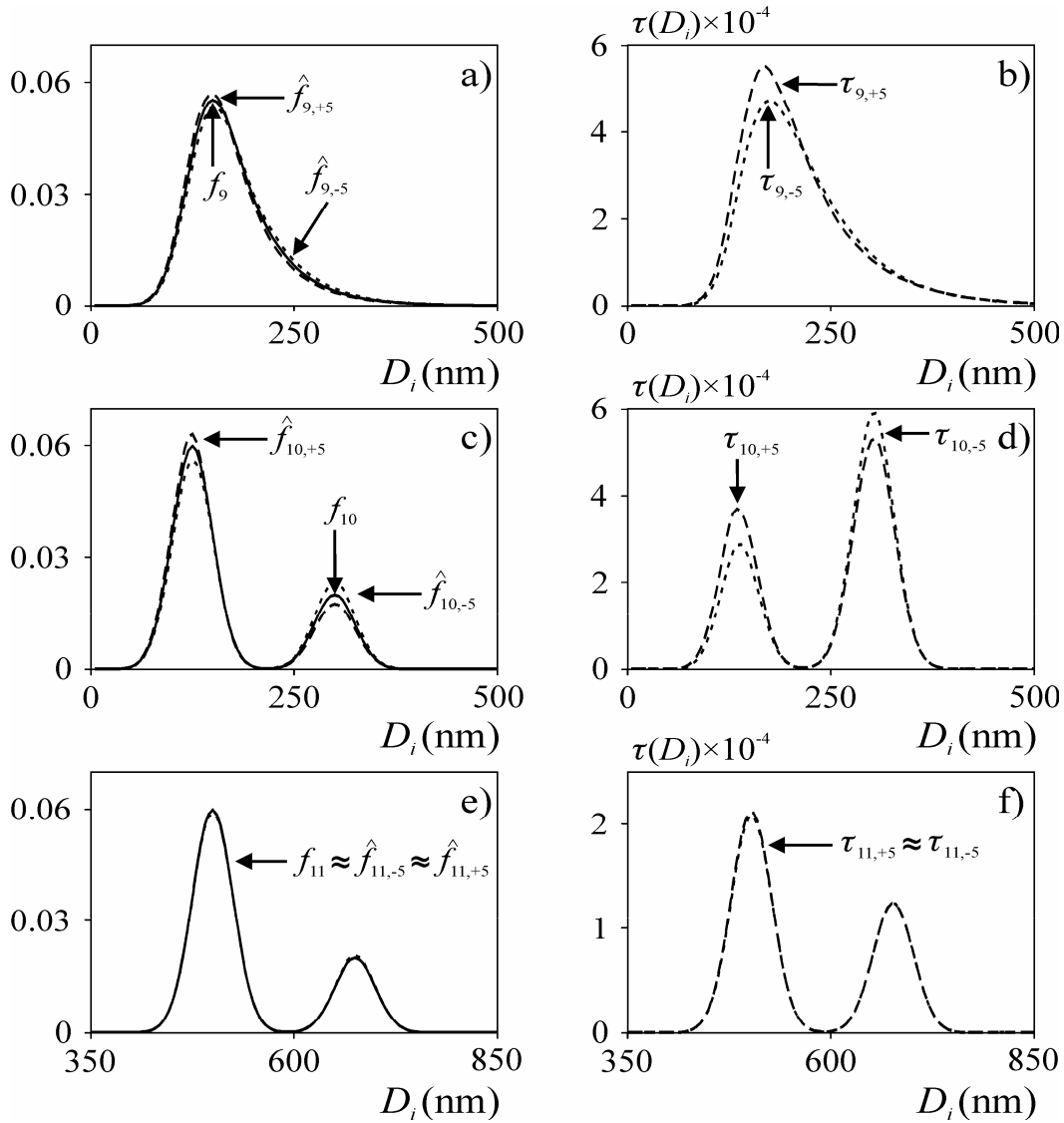
Las desviaciones con respecto a la unidad observadas en los cocientes  $Q_{\text{ext},-5} / Q_{\text{ext,PS}}$  y  $Q_{\text{ext},+5} / Q_{\text{ext,PS}}$  permiten estudiar la influencia sobre las PSDs de la utilización del índice de refracción del PS en muestras de  $n_{p0}$  desconocido. Se asume  $\lambda_0 = 220$  nm, la cual se utilizó en el equipo CHDF 2000 para realizar la calibración detallada en la sección 2.1.1 y es el valor normalmente usado en la literatura (Silebi y DosRamos, 1989; DosRamos y Silebi; 1990; Jung y Shul; 2003). Considérese las PSDs  $f_9$ ,  $f_{10}$  y  $f_{11}$  [Fig. 6.4a)] presentadas en la sección anterior. Para cada PSD se calcularon las señales  $\tau_{+5}(D_i)$  y  $\tau_{-5}(D_i)$  [Fig. 6.6b,d,f)] con la Ec. (6.6) utilizando los índices de refracción  $n_{p0,+5}$  y  $n_{p0,-5}$ , respectivamente. Las PSDs estimadas  $\hat{f}$  pueden obtenerse a partir de  $\tau_{+5}(D_i)$  y  $\tau_{-5}(D_i)$  utilizando la Ec. (6.7) y asumiendo que las partículas exhiben el  $n_{p0}$  del PS. En la Fig. 6.6a,c,e) se comparan las

PSDs simuladas  $f_9, f_{10}$  y  $f_{11}$  con las estimadas a partir de la Ec. 6.7) sobre la base de las señales

$\tau_{+5}(D_i)$  y  $\tau_{-5}(D_i)$ .



**Figura 6.5:** Influencia del índice de refracción sobre los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$  para diferentes longitudes de onda  $\lambda_0$ . a,c,e) Coeficientes de extinción  $Q_{\text{ext}}$  calculados utilizando el índice de refracción del PS ( $Q_{\text{ext,PS}}$ ), y los índices de refracción  $0.95 n_{p0,PS}$  ( $Q_{\text{ext,-5}}$ ) y  $1.05 n_{p0,PS}$  ( $Q_{\text{ext,+5}}$ ); b,d,f) relación entre los coeficientes de extinción  $Q_{\text{ext,+5}}$  y  $Q_{\text{ext,-5}}$  con respecto a  $Q_{\text{ext,PS}}$ .



**Figura 6.6:** Influencia del índice de refracción sobre las PSDs estimadas por CHDF a  $\lambda_0 = 220$  nm. a,c,e) PSDs simuladas,  $f$ , y calculadas mediante la Ec. (6.7),  $\hat{f}$ , a partir de los fractogramas  $\tau(D_i)$ , considerando látex de índice de refracción igual al del PS; b,d,f) Fractogramas simulados sobre la base del índice de refracción  $n_{p0,-5} = 0.95n_{p0}$  ( $\tau_{-5}$ ) y  $n_{p0,+5} = 1.05n_{p0}$  ( $\tau_{+5}$ ).

Independientemente del índice de refracción de las partículas, las estimaciones de la PSD  $f_{11}$  prácticamente coinciden con la PSD original. Por el contrario, se observan desviaciones leves en la estimación de la PSD  $f_9$  y desvíos más importantes en la estimación de la PSD  $f_{10}$ . En esta última, cuando se asumió partículas de índice de refracción  $n_{p0,-5}$ , el

modo de menor diámetro medio se estimó con una fracción en número de 71% respecto del modo de mayor diámetro medio. Por otro lado, cuando se utilizó el índice de refracción  $n_{p0,+5}$  se obtuvo una fracción en número de 78% para el modo de menor tamaño. En la Tabla 6.2 se muestran los diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$  para los ejemplos analizados. Prácticamente no se observan diferencias en los diámetros medios obtenidos para las estimaciones de la PSD  $f_{11}$ ; y son moderados en los casos de las PSDs  $f_9$  y  $f_{10}$ .

**Tabla 6.2:** Efecto de  $n_{p0}$  sobre las PSDs estimadas por CHDF a  $\lambda_0 = 220$  nm. Diámetros medios  $\bar{D}_{1,0}$  y  $\bar{D}_{4,3}$  estimados asumiendo el  $n_{p0}$  del PS en partículas de índice de refracción  $n_{p0,-5}$  y  $n_{p0,+5}$ .

	$f_9$	$\hat{f}_{9,-5}$	$\hat{f}_{9,+5}$	$f_{10}$	$\hat{f}_{10,-5}$	$\hat{f}_{10,+5}$	$f_{11}$	$\hat{f}_{11,-5}$	$\hat{f}_{11,+5}$
$\bar{D}_{1,0}$ [nm]	175	179	172	169	176	163	544	545	544
$\bar{D}_{4,3}$ [nm]	242	246	239	274	279	270	582	583	582

A partir del análisis presentado puede concluirse que la incertidumbre en el índice de refracción tiene un efecto leve cuando se estiman PSDs de tamaños grandes. En el caso particular de la detección con  $\lambda_0 = 220$  nm los cocientes  $Q_{\text{ext},-5} / Q_{\text{ext,PS}}$  y  $Q_{\text{ext},+5} / Q_{\text{ext,PS}}$  se aproximan a la unidad para  $D_i > 400$  nm [Fig. 6.5d)]. En consecuencia, en PSD con  $D_i > 400$  nm, independientemente de la forma de la PSD, no se cometen errores apreciables utilizando el  $n_{p0}$  del PS. En el caso de PSDs unimodales de diámetros pequeños ( $< 400$  nm) las PSDs estimadas asumiendo el  $n_{p0}$  del PS no mostraron desviaciones significativas, aun en una PSD con un ancho y asimetría considerables. Cuando las PSDs consideradas exhibieron anchos o asimetrías moderados, los errores cometidos resultaron aun menores.

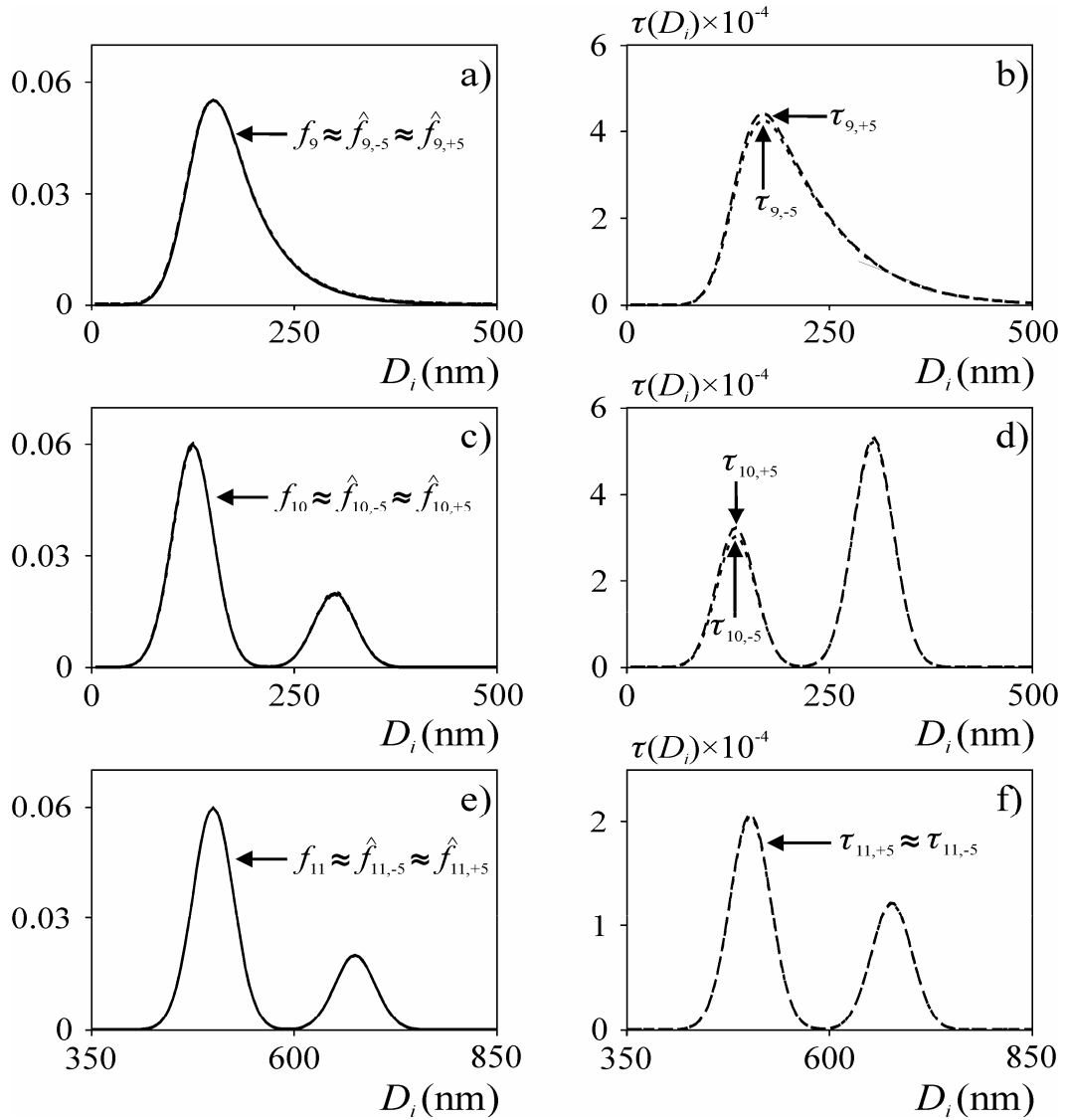
Finalmente, en PSDs de diámetros pequeños y bimodales las incertidumbres en el índice de refracción pueden derivar en desviaciones considerables de las fracciones de cada modo.

### ***3.3. Influencia de la longitud de onda de detección sobre las PSDs estimadas por CHDF***

A partir de las Figs. 6.5a,c,e) puede verse que el efecto de la incertidumbre en el  $n_{p0}$  puede disminuirse mediante la detección a longitudes de onda  $\lambda_0$  bajas. Nótese que para  $\lambda_0 = 200$  nm una variación de  $\pm 5\%$  en  $n_{p0}$  prácticamente no repercute sobre la forma de los coeficientes  $Q_{\text{ext}}$ . En consecuencia, en muestras de índice de refracción desconocido pueden obtenerse estimaciones aceptables de la PSD utilizando el  $n_{p0}$  del PS independientemente de la forma o de los diámetros de partícula involucrados en la PSD.

En la sección anterior se estudió el efecto de los errores en el  $n_{p0}$  sobre las PSDs obtenidas para los ejemplos simulados  $f_9$ ,  $f_{10}$  y  $f_{11}$ , utilizando  $\lambda_0 = 220$  nm, la cual es la longitud de onda comúnmente en la literatura (Silebi y DosRamos, 1989; DosRamos y Silebi; 1990; Jung y Shul; 2003). En esta sección se disminuye la longitud de onda de detección a  $\lambda_0 = 200$  nm y se estudia la influencia de los errores en el  $n_{p0}$  sobre las PSDs estimadas.

Para las PSDs simuladas  $f_9$ ,  $f_{10}$  y  $f_{11}$  [Fig. 6.7a,c,e)] se obtuvieron las señales  $\tau_{+5}(D_i)$  y  $\tau_{-5}(D_i)$  con la Ec. (6.6) utilizando  $\lambda_0 = 200$  nm y los índices de refracción  $n_{p0,+5}$  y  $n_{p0,-5}$ , respectivamente. A partir de las  $\tau_{+5}(D_i)$  y  $\tau_{-5}(D_i)$  se obtienen las estimaciones  $\hat{f}$  utilizando la Ec. (6.7) y asumiendo el  $n_{p0}$  del PS. En la Fig. 6.7) se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 6.7:** Menor influencia de los errores en el índice de refracción en CHDF por disminución de la longitud de onda de detección a  $\lambda_0 = 200$  nm. a,c,e) PSDs simuladas,  $f$ , y calculadas mediante la Ec. (6.7),  $\hat{f}$ , a partir de los fractogramas  $\tau(D_i)$ , considerando látex de índice de refracción igual al del PS; b,d,f) Fractogramas simulados sobre la base del índice de refracción  $n_{p0,-5} = 0.95n_{p0}$  ( $\tau_{-5}$ ) y  $n_{p0,+5} = 1.05n_{p0}$  ( $\tau_{+5}$ ) a  $\lambda_0 = 200$  nm.

En todos los casos, aunque se utilizó un índice de refracción erróneo para realizar las estimaciones, las PSDs estimadas prácticamente no exhibieron diferencias con las PSDs originales. Si se comparan las Figs. 6.6) [correspondiente a la detección con  $\lambda_0 = 220$  nm] y 6.7) [detección con  $\lambda_0 = 200$  nm] puede verse que independientemente de la forma de la PSD

y del rango de diámetros de las partículas, la disminución de la longitud de onda de detección ( $\lambda_0$ ) permite minimizar la influencia de los errores en el  $n_{p0}$ . Se concluye que en aplicaciones donde el  $n_{p0}$  es desconocido es aconsejable la detección a  $\lambda_0 = 200$  nm.

#### 4. Ensanchamiento instrumental en CHDF

En la sección 3 del Capítulo 1 se comentó brevemente el fenómeno del E.I. en CHDF. Como consecuencia del E.I. las PSDs estimadas exhiben anchos excesivos. El software incluido en el equipo comercial Matec intenta compensar el E.I. sobre la base del método propuesto por Ishige y col. (1971). Sin embargo, ese software no incluye la estimación de la función de E.I. y por esta razón, no es posible apuntar a una corrección más específica (DosRamos y Silebi, 1990).

En esta sección se propone un método sencillo para corregir el E.I., el cual consiste básicamente en dos pasos: i) la determinación de la función de E.I. a partir de la medición de un set de estándares angostos previamente caracterizados por alguna técnica alternativa de estimación de PSD; y ii) la resolución de un problema inverso mal-condicionado. Para el paso i), se pueden utilizar las mismas mediciones realizadas durante la etapa de calibración.

Considérese una muestra constituida por partículas de látex idealmente monodispersas. En tal caso, el fractograma correspondiente resultará un pico agudo [una función impulso,  $\delta(t_{e,i})$ ] a un tiempo  $t_{e,i}$  dependiente del tamaño de las partículas. Sin embargo, al analizar esta muestra por CHDF, el fractograma obtenido,  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$ , exhibirá un cierto ancho, como consecuencia del E.I. Este fractograma es interpretado como la respuesta al impulso del



CHDF y por lo tanto representa la función de E.I., a la cual se denomina  $g(t_{e,i})$ . Es decir, para una inyección de muestras estrictamente monodispersas en tamaño, resulta:

$$\tau_{\text{E.I.}}(t_{e,i}) = g(t_{e,i}) \quad (6.8)$$

donde el subíndice E.I. en  $\tau_{\text{E.I.}}$  denota que el fractograma está ensanchado. La Ec. (6.8) puede generalizarse para el caso de una muestra constituida por partículas de diferentes tamaños, mediante:

$$\tau_{\text{E.I.}}(t_{e,i}) = \sum_{i^*=1}^N g(t_{e,i}, t_{e,i^*}^*) \tau(t_{e,i^*}^*) \quad (6.9a)$$

donde  $\tau$  representa el fractograma ideal obtenido en ausencia de E.I. En la Ec. (6.9a), para un tiempo de elución fijo  $t_{e,i^*}^* = t_{e,0}^*$ , se obtiene la función de ensanchamiento [respuesta al impulso del CHDF] al tiempo  $t_{e,0}^*$ ,  $g(t_{e,i}, t_{e,0}^*)$ . Según la Ec. (6.9a),  $\tau_{\text{E.I.}}$  es una combinación lineal de las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i^*}^*)$  ( $i^* = 1, \dots, N$ ) ponderadas por las ordenadas  $\tau(t_{e,i^*}^*)$  y por lo tanto admite la siguiente representación matricial:

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{E.I.}} = \mathbf{G} \boldsymbol{\tau} \quad (6.9b)$$

donde  $\boldsymbol{\tau}_{\text{E.I.}}$  ( $N \times 1$ ) y  $\boldsymbol{\tau}$  ( $N \times 1$ ) contienen las ordenadas de  $\tau_{\text{E.I.}}(t_{e,i})$  y  $\tau(t_{e,i})$ , respectivamente, y  $\mathbf{G}$  ( $N \times N$ ) contiene las ordenadas de las funciones de ensanchamiento  $g(t_{e,i}, t_{e,i^*}^*)$ . De acuerdo a la representación matricial de la Ec. (6.9b) la  $i^*$ -ésima columna de  $\mathbf{G}$  contiene las ordenadas de la  $i^*$ -ésima función de ensanchamiento  $g(t_{e,i}, t_{e,i^*}^*)$ . Nótese

que la Ec. (6.9b) representa un problema inverso a partir del cual debe determinarse  $\tau(t_{e,i}^*)$  sobre la base del conocimiento de las  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  y la medición  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$ . Idealmente, las funciones de E.I.  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  podrían determinarse inyectando estándares perfectamente monodispersos de diferentes tamaños y determinando sus fractogramas. Sin embargo, en situaciones reales los estándares no resultan perfectamente monodispersos y normalmente exhiben una polidispersidad en cuanto a los tamaños de las partículas. Por lo tanto, no es posible asociar el fractograma de un estándar con la función de E.I. mediante este mecanismo. Las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  no pueden obtenerse de forma sencilla a partir de fundamentos teóricos, y por tal motivo se plantea su estimación en forma experimental.

#### **4.1. Estimación de la función de E.I.**

En esta sección se propone un método para estimar las funciones de E.I.  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  o equivalentemente la matriz **G** en el equipo CHDF 2000 mostrado en la Fig. 1.10) del Capítulo 1. Se aplica el método al análisis de los datos experimentales [Fig. 6.1b)] utilizados para determinar las curvas de calibración de la sección 2.1.1 de este Capítulo, es decir, los fractogramas correspondientes a los estándares de 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm y 742 nm. Se descartan los fractogramas correspondientes a los estándares de 54 nm y de 781 nm porque involucran partículas con diámetros por fuera del rango de interpolación [54 - 781] nm de la curva de calibración obtenida en la sección 2.1.1. Es decir, debido a que la curva de calibración se obtuvo a partir de diámetros nominales entre 54 nm y 781 nm, no es aconsejable estimar PSDs que involucren tamaños fuera de este rango debido a posibles distorsiones en las formas de la PSD estimada. Particularmente, los estándares son

polidispersos y, en consecuencia, la PSD del estándar de 54 nm contiene partículas con  $D_i < 54$  nm y la PSD del estándar de 781 nm contiene partículas con  $D_i > 781$  nm.

Para implementar el método de estimación del E.I., se discretizó el eje  $t_{e,i}$  en el rango [8 – 16.5] min, a intervalos de  $\Delta t_e = 0.025$  min ( $N = 341$ ), el cual abarca a la totalidad de los fractogramas considerados.

Para estimar la función  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ , o equivalentemente la matriz  $\mathbf{G}$ , deben calcularse los fractogramas “libres” de E.I.,  $\tau(t_{e,i})$ , correspondientes a cada uno de los estándares utilizados. Esto puede llevarse a cabo estimando la PSD de los estándares mediante alguna técnica alternativa (EM, ELS, DLS, DCP, etc), y calculando posteriormente los correspondientes fractogramas libres de E.I.,  $\tau(t_{e,i})$ , a partir de la Ec. (6.2b) y la curva de calibración. Finalmente, a partir de los fractogramas  $\tau(t_{e,i})$  y  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  puede obtenerse la matriz  $\mathbf{G}$  mediante un problema de optimización de la forma:

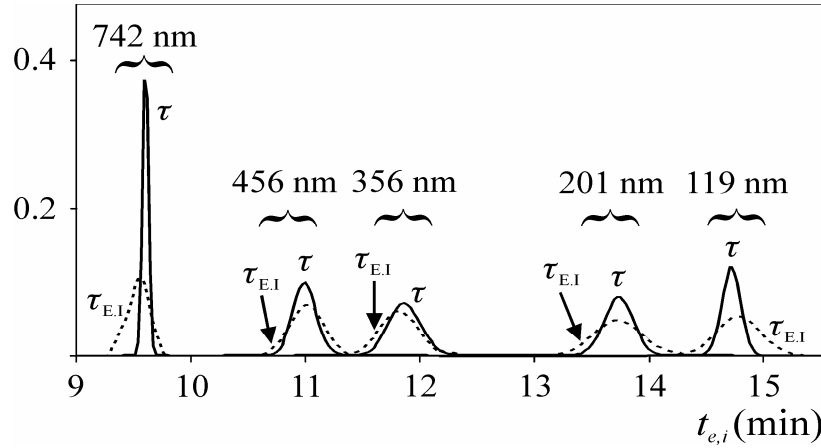
$$\min_{\mathbf{G}} \left\{ \sum_{k=1}^K \left\| \tau_{E.I,k} - \mathbf{G} \tau_k \right\| \right\} \quad (6.10)$$

donde  $\tau_{E.I,k}$  y  $\tau_k$  son los fractogramas correspondientes al  $k$ -ésimo estándar.

La Fig. 6.8) presenta los fractogramas  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  obtenidos mediante el equipo CHDF 2000 para los estándares de PS de 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm, y 742 nm. Los fractogramas  $\tau(t_{e,i})$  se obtuvieron simulando las PSDs reportadas por el fabricante de los estándares (Polysciences), y obtenidas mediante la técnica de DCP. A partir de la Ec. (6.2b) resultaron las curvas  $\tau(t_{e,i})$  de la Fig. 6.8).

Como es de esperarse, las mediciones experimentales  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  resultan más anchas que las estimaciones  $\tau(t_{e,i})$ , observándose un gran efecto del E.I. para tiempos bajos y altos,

y una disminución de ese efecto a tiempos intermedios. En definitiva, el E.I. resulta no uniforme, o variante con  $t_{e,i}$ .



**Figura 6.8:** Ensanchamiento instrumental evidenciado en los estándares de calibración. Fractogramas medidos,  $\tau_{E.I}(t_{e,i})$  [- -] y calculados a partir de las PSDs estimadas por DCP,  $\tau(t_{e,i})$  [-], correspondientes a los 5 estándares de PS: 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm y 742 nm.

A partir de los fractogramas  $\tau(t_{e,i})$  y  $\tau_{E.I}(t_{e,i})$  de la Fig. 6.8) puede utilizarse la Ec. (6.10) para estimar las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  (o en forma equivalente, la matriz **G**). Para reducir el número de incógnitas a estimar, se parametrizaron las funciones de ensanchamiento  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  como Gaussianas de la forma:

$$g(t_{e,i}, t_{e,i}^*) = \frac{\Delta t_e}{\sigma_{i^*} \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t_{e,i} - t_{e,i}^*)^2}{2(\sigma_{i^*})^2}\right]; (i = 1, \dots, N); (i^* = 1, \dots, N) \quad (6.11)$$

donde  $t_{e,i}^*$  y  $\sigma_{i^*}$  son la media y la desviación estándar de la  $i^*$ -ésima función  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ .

Entonces, el problema de estimación del E.I. se reduce sólo a estimar los desvíos estándares

$\sigma_{i^*}$  correspondientes a las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ , mediante el problema de optimización de la Ec. (6.10).

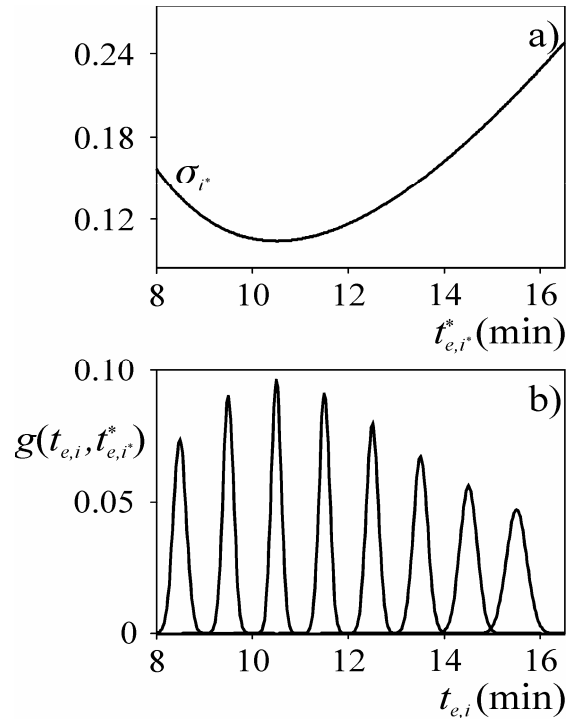
Como una segunda simplificación del problema, se asumió que los desvíos  $\sigma_{i^*}$  responden a una función definida en el intervalo de tiempos de elución [8 – 16.5] min, de la forma:

$$\sigma_{i^*} = a \{ [\ln(t_{e,i}^*) - b]^2 + c^2 \} \quad (6.12)$$

donde  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son los parámetros a determinar mediante el problema de optimización descrito por la Ec. (6.10). Para parametrizar los desvíos  $\sigma_{i^*}$  se escogió la forma cuadrática de la Ec. (6.12) debido a que: i) está en concordancia con el efecto del E.I. observado en la Fig. 6.8), es decir, mayor efecto a tiempos de elución altos y bajos, y menor efecto a tiempos intermedios; ii) mediante la expresión de la Ec. (6.12) se aseguran raíces complejas en  $\sigma_{i^*}(t_{e,i}^*)$ , es decir que la función no cambia de signo. Según el esquema descrito y utilizando las parametrizaciones detalladas, el problema de estimación del E.I. se reduce a estimar los parámetros  $a$ ,  $b$ , y  $c$  que caracterizan los desvíos estándares de las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ .

Para resolver el problema de optimización descrito por la Ec. (6.10) se utilizó una PSO como la detallada en la sección 3.1.3 del Capítulo 2, la cual se escogió con 10 partículas y 200 generaciones. Los parámetros obtenidos resultaron:  $a = 0.7079$ ,  $b = 2.3521$ , y  $c = 0.3833$ . La Fig. 6.9) presenta los resultados obtenidos. En la Fig. 6.9a) se observa la distribución parabólica de los desvíos estándares  $\sigma_{i^*}$ . En la Fig. 6.9b) se presentan las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  estimadas, correspondientes a los tiempos 8.5 min a 15.5 min a incrementos de

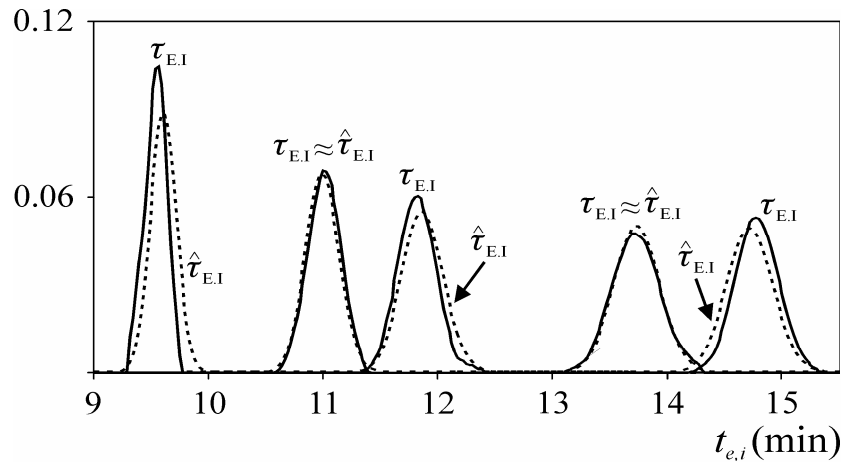
1 min. En concordancia con el efecto del E.I. evidenciado en la Fig. 6.8), las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  resultan anchas a tiempos de elución bajos y altos, y más angostas a tiempos de elución intermedios.



**Figura 6.9:** Funciones de E.I.  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  en CHDF. a) Desvío estándar  $\sigma_{i^*}$  obtenido mediante la Ec. (6.12) y los coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , estimados a través de la Ec. (6.10); y b) Funciones de ensanchamiento,  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ , correspondientes a los tiempos de elución medios 8.5 min a 15.5 min, a incrementos de 1 min.

A efectos de evaluar la bondad de las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  estimadas para reproducir el efecto del E.I. observado en la Fig. 6.8), la Fig. 6.10) compara los fractogramas medidos  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  con los calculados a partir de los fractogramas teóricos  $[\tau(t_{e,i})]$  y de las funciones

$g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  obtenidas, según,  $\hat{\tau}_{E.I} = \mathbf{G} \tau$ . Los fractogramas obtenidos logran aproximar aceptablemente los observados experimentalmente.



**Figura 6.10:** Fractogramas ensanchados obtenidos experimentalmente,  $\tau_{E.I}(t_{e,i})$  (—); y calculados a partir de los fractogramas teóricos  $\tau(t_{e,j})$  (- -) y las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  estimadas.

#### 4.2. Corrección del E.I.

Una vez caracterizadas las funciones de ensanchamiento  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  (o equivalentemente la matriz  $\mathbf{G}$ ) puede obtenerse el fractograma corregido por E.I.,  $\hat{\tau}(t_j)$ , mediante la resolución de un problema inverso de la forma:

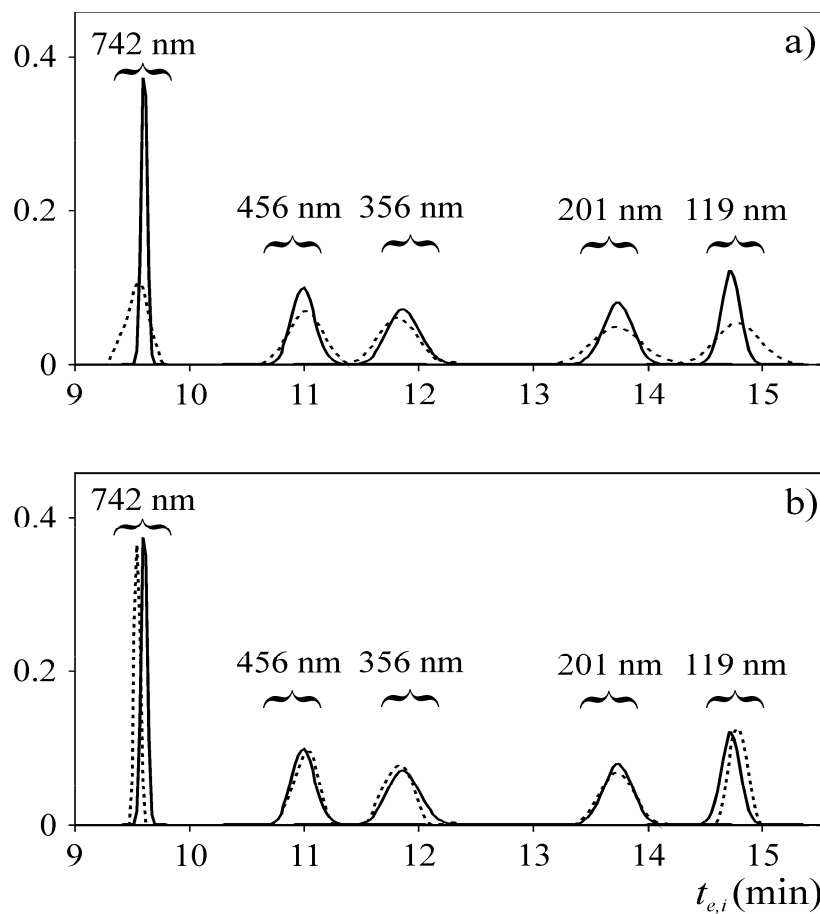
$$\min_{\hat{\tau}} \left\{ \left\| \tau_{E.I} - \mathbf{G} \hat{\tau} \right\| \right\} \quad (6.13)$$

El número de condición para la matriz  $\mathbf{G}$  estimada en la sección anterior resultó:  $\text{cond}(\mathbf{G})=6.12 \times 10^{19}$ ; por lo que el problema inverso descrito por la Ec. (6.13) resulta mal-

condicionado. Por lo tanto, se propone corregir el E.I. mediante una estrategia de regularización de Tikhonov dada por:

$$\min_{\hat{\tau}} \left\{ \|\tau_{E.I} - \mathbf{G} \hat{\tau}\|^2 + \alpha \|\mathbf{H} \hat{\tau}\|^2 \right\}; \quad \text{sujeito a } \hat{\tau} \geq 0 \quad (6.14)$$

donde el parámetro  $\alpha$  se obtiene en forma automática mediante el método de la curva-L.



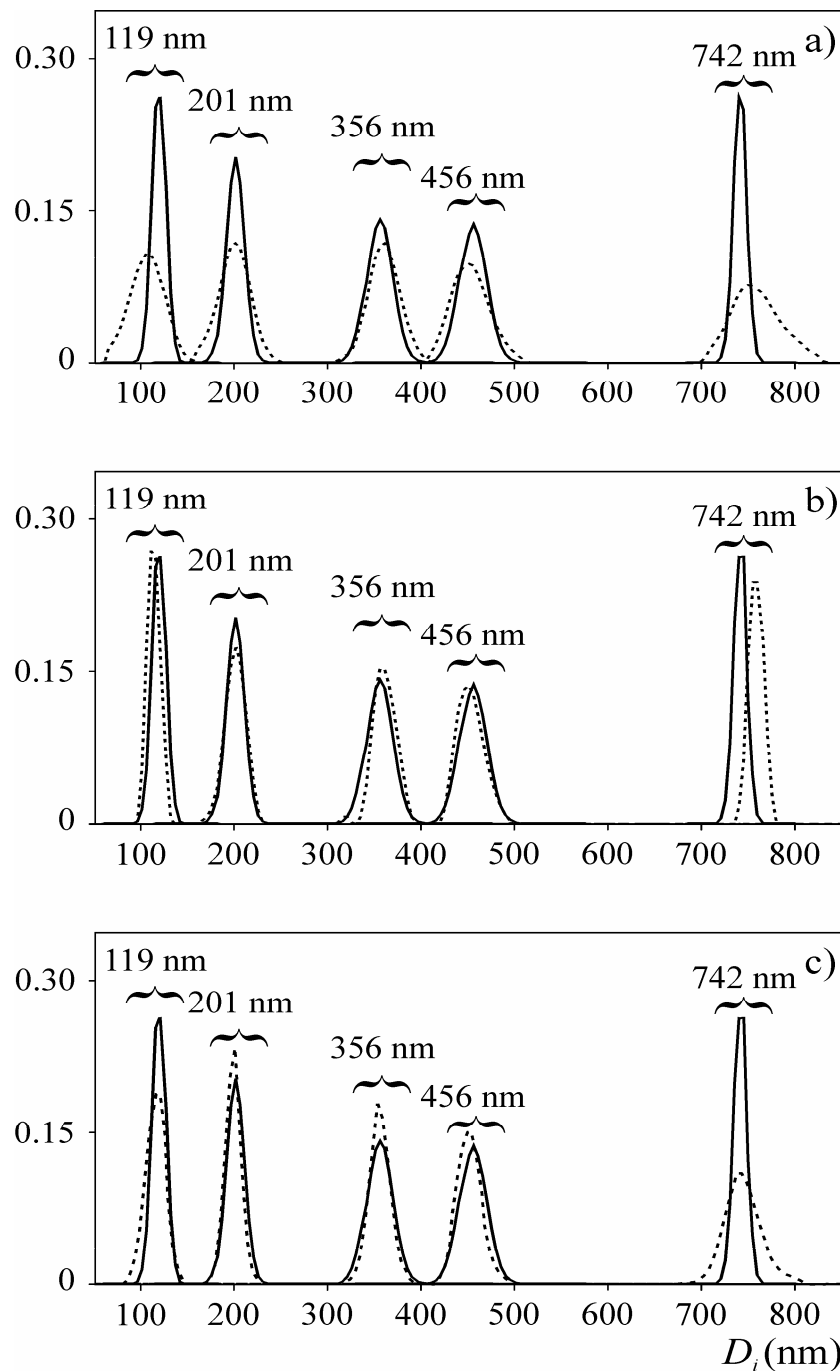
**Figura 6.11:** Comparación entre fractogramas teóricos  $\tau$  (—) con: a) fractogramas obtenidos experimentalmente,  $\tau_{E.I}$  (- -), y b) corregidos por E.I. mediante el método propuesto,  $\hat{\tau}$  (- -).

Para evaluar el método propuesto, considérese la corrección del E.I. de los fractogramas obtenidos experimentalmente para los estándares de 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm y



742 nm, los cuales se muestran en las Figs. 6.8) y 6.10). En la Fig. 6.11) se presentan los fractogramas experimentales  $[\tau_{E.I.}(t_{e,i})]$ , los fractogramas teóricos obtenidos a partir de las PSDs estimadas mediante DCP  $[\tau(t_{e,i})]$ , y los obtenidos luego de la corrección del E.I. mediante el esquema de la Ec. (6.14)  $[\hat{\tau}(t_{e,i})]$ . Puede verse que los fractogramas corregidos por E.I.,  $\hat{\tau}(t_j)$ , logran aproximar aceptablemente los valores teóricos  $\tau(t_j)$ .

Los fractogramas de la Fig. 6.11) se utilizaron para estimar las PSDs de los estándares de PS utilizando la calibración obtenida en la Sección 2.1.1 y la Ec. (6.2b). En la Fig. 6.12) se muestran los resultados obtenidos. Se comparan las PSDs reportadas por el fabricante y obtenidas mediante DCP con las obtenidas a partir de los fractogramas ensanchados  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  [Fig. 6.12a)]; las obtenidas a partir de los fractogramas corregidos por E.I.  $\hat{\tau}(t_{e,i})$  [Fig. 6.12b)]; y las calculadas por el software comercial incluido en el equipo CHDF 2000 a partir de los fractogramas corregidos por E.I. según el método descrito en DosRamos y Silebi (1990) [Fig. 6.12c)]. En la Fig. 6.12b) se observa que en todos los casos analizados el método propuesto logra corregir aceptablemente el E.I., obteniéndose PSDs con anchos similares a los reportados por el fabricante. Por el contrario, las soluciones obtenidas a partir del software comercial [Fig. 6.12c)] no siempre obtienen buenos resultados. En particular, obsérvese el ancho excesivo en la estimación de la PSD correspondiente al estándar de 742 nm.



**Figura 6.12:** Comparación entre las PSDs de los estándares de PS reportadas por el fabricante y obtenidas mediante DCP,  $f$  (—), con: a) las obtenidas experimentalmente sin corrección del E.I.,  $f_{E.I}$  (- -), b) obtenidas luego de la corrección del E.I. mediante el método propuesto,  $\hat{f}$  (- · -); y c) calculadas mediante el software incluido en el equipo CHDF 2000,  $\hat{f}^*$  (- · ·).

En las Figs. 6.12a) y 6.12b), puede observarse que algunas de las PSDs estimadas a partir de los fractogramas ensanchados  $\tau_{E.I.}(t_{e,i})$  y los corregidos por E.I.  $\hat{\tau}(t_{e,i})$ , exhiben cierto corrimiento sobre el eje  $D_i$  con respecto a las PSDs reportadas por el fabricante. Estos corrimientos se deben principalmente a los errores  $E_{st}$  cometidos por la curva de calibración de orden  $P = 4$ , que se presentan en la Tabla 6.1. Por el contrario, las PSDs obtenidas a partir del software comercial del equipo CHDF 2000 no exhiben dichos corrimientos [Fig. 6.12c)]. Esto se debe a que estas PSDs se estimaron a partir de una curva de calibración sigmoideal, la cual exhibe errores  $E_{st}$  muy pequeños para los estándares analizados. No fue posible utilizar una curva de calibración polinómica debido a que el software del CHDF 2000 no permite escoger el orden  $P$  del polinomio de ajuste. En su lugar, utiliza un polinomio de orden elevado (no especificado) y la curva de calibración obtenida exhibe oscilaciones indeseadas.

## 5. Conclusiones

A partir del análisis presentado en este Capítulo pudo observarse que la estimación de PSDs mediante CHDF presenta numerosas complejidades, las cuales deben ser tenidas en cuenta en función de la aplicación particular.

La necesidad de calibración introduce por sí sola errores en las PSDs obtenidas, los cuales resultarán apreciables o no, en función de la calidad del ajuste de los puntos experimentales por parte de la curva de calibración, de la existencia de oscilaciones en la curva de calibración, y del rango de tamaños y la forma de las PSDs. Si la curva de calibración sobreajusta los puntos medidos exhibirá oscilaciones indeseables y se estimaran PSDs con errores considerables. Si las PSDs resultan unimodales, angostas y con tamaños cercanos a alguno de los estándares de calibración utilizados, aun con curvas oscilatorias

pueden obtenerse estimaciones aceptables. Sin embargo, en PSDs anchas o multimodales se cometerán errores significativos en las PSDs estimadas.

La caracterización de látex con partículas de índice de refracción desconocido, puede abordarse considerando el índice de refracción del PS (u otro alternativo) en el caso de PSDs unimodales de cualquier tamaño o bimodales de tamaños altos. Sin embargo, el análisis de PSDs multimodales de pequeños diámetros puede introducir errores considerables en las PSDs obtenidas, en particular para látex de índice de refracción muy diferentes del PS. La utilización de una longitud de onda menor disminuye el error cometido como consecuencia de la utilización del índice de refracción del PS en muestras de índice de refracción desconocido. Estos resultados son aplicables a cualquier técnica de fraccionamiento con detección mediante turbidez.

Por último, pudo observarse que el E.I. en CHDF produce PSDs con anchos excesivos. En particular, se observó que el E.I. resulta no uniforme, de mayor amplitud en PSDs de diámetros pequeños y grandes, y de menor amplitud en diámetros intermedios. Mediante el método propuesto en este Capítulo, el E.I. pudo ser adecuadamente corregido a partir de las mismas mediciones realizadas para obtener la curva de calibración. Sin embargo, el método propuesto requiere de la estimación, mediante alguna técnica alternativa a CHDF, de las PSDs de los estándares involucrados, resultando las funciones de ensanchamiento obtenidas  $[g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)]$  altamente dependientes de esas PSDs. Además, si bien en el análisis detallado se supusieron funciones Gaussianas (simétricas)  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$ , debe considerarse que, en general, el E.I. puede introducir asimetrías en los fractogramas. Un análisis más general, podría plantearse parametrizando las funciones  $g(t_{e,i}, t_{e,i}^*)$  mediante expresiones asimétricas como por ejemplos Gaussianas exponencialmente modificadas o normales logarítmicas.

## **CAPÍTULO 7**

**CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS**

**FUTUROS**

## 1. Alcance de la tesis

La PSD es una característica de gran importancia en los látex poliméricos debido a que afecta las propiedades de utilización final del material cuando se lo utiliza como adhesivo, tinta, recubrimiento o pintura. Además, la PSD influye sobre la formación de las partículas y su crecimiento en las reacciones de polimerización en emulsión, miniemulsión, microemulsión y dispersión, como también sobre la estabilidad de los sistemas coloidales resultantes.

A lo largo de esta tesis se propusieron nuevas metodologías para estimar la PSD de látex, con partículas de tamaños submicrométricos y de morfología homogénea o no homogénea de tipo núcleo-coraza, sobre la base de mediciones de dispersión de luz y mediante la técnica de CHDF.

En látex con partículas de morfología homogénea los métodos clásicos de estimación basados en dispersión de luz (ELS, DLS y T) resultan en PSDs de escasa resolución debido al bajo contenido de información sobre la PSD en las mediciones ópticas y al mal-condicionamiento del problema inverso involucrado. La combinación de mediciones independientes (típicamente, ELS+T o MDLS) logra mejorar la resolución de las PSDs obtenidas pero involucran la estimación de parámetros de normalización, lo cual requiere de la realización de mediciones alternativas (como las diluciones relativas a cada ángulo de medición en MDLS) o de métodos iterativos complejos. Además, pequeñas inexactitudes en los parámetros de normalización estimados introducen perturbaciones considerables en las PSDs obtenidas. En esta tesis se propuso un método novedoso para estimar la PSD en látex, sobre la base de los diámetros medios obtenidos por MDLS, el cual no requiere de la estimación de los parámetros de normalización.

En sistemas coloidales con partículas de tipo núcleo-coraza, se ha reportado la estimación de la PSD sobre la base de mediciones de ELS, pero los métodos propuestos utilizan hipótesis simplificadoras, por ejemplo, monodispersidad de los núcleos, y no han logrado obtener estimaciones aceptables de la PSD. Además, no se reportaron estudios de estimación de la PSD sobre la base de mediciones de DLS y T. Más aun, no existe en la literatura un modelo de medición de DLS aplicable a sistemas coloidales con partículas de tipo núcleo-coraza. En esta tesis se propuso un modelo de medición de DLS obtenido mediante una generalización del modelo correspondiente a partículas homogéneas. Además, se describió una generalización del método de regularización de Tikhonov de segundo orden para estimar la distribución bivariable de tamaños de núcleo y de partícula sobre la base de mediciones de ELS, MDLS o T, a partir de la cual pueden estimarse las distribuciones univariadas de tamaños de núcleo y la PSD del coloide.

Los métodos de estimación de PSDs basados en mediciones de dispersión de luz requieren del conocimiento del índice de refracción de las partículas. La estimación de la PSD en sistemas con partículas de índice de refracción desconocido se ha abordado en la literatura sobre la base de mediciones de ELS permitiendo estimar simultáneamente el índice de refracción de las partículas y la PSD del látex. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante este método dependen fuertemente del tamaño de las partículas y de la longitud de onda utilizada. En esta tesis se aplicó el método propuesto en la literatura al estudio de látex con partículas de diferentes tamaños mediante mediciones de ELS efectuadas a distintas longitudes de onda con el objetivo de evaluar la calidad de las soluciones obtenidas. Además, se propuso una metodología novedosa para estimar la PSD de látex con partículas de índice de refracción desconocido sobre la base de mediciones de MDLS.

La técnica de CHDF con detección mediante T se ha investigado en la literatura y se utilizó para caracterizar la PSD de diferentes sistemas coloidales. Sin embargo, no se ha

reportado un estudio riguroso que describa las principales limitaciones de esta técnica, como por ejemplo los errores cometidos como consecuencia de la calibración, los introducidos en el análisis de látex con partículas de índice de refracción desconocido o las desviaciones introducidas en las PSDs como consecuencia del efecto del E.I. Además, si bien se han reportado en la literatura métodos para corregir el efecto del E.I., los mismos no utilizan la función de ensanchamiento y por lo tanto no siempre obtienen buenos resultados. En esta tesis se realizó un estudio con el objetivo de caracterizar la influencia en las PSDs estimadas mediante CHDF de los errores en la calibración y de la incertidumbre en el índice de refracción de las partículas. Se estudió también la influencia en las PSDs de la longitud de onda de la detección. Además, se propuso un método para estimar la función de ensanchamiento y corregir el efecto del E.I.

En lo que sigue, se presentan los principales resultados obtenidos y se sugieren algunas tareas de investigación con el objetivo de contribuir a la temática abordada durante esta tesis.

## 2. Logros y resultados principales

### 2.1. Estimación de PSDs a partir de los diámetros medios obtenidos por MDLS

La estimación de PSDs sobre la base de los diámetros medios  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  obtenidos a partir de las mediciones de MDLS representa un problema inverso mejor condicionado que el basado en las mediciones de autocorrelación  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ . Independientemente del método de inversión utilizado (por ejemplo, métodos Bayesianos, redes neuronales, o regularización de Tikhonov), los resultados mostraron que las PSDs obtenidas a partir de los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  resultan más exactas que las estimadas mediante los métodos clásicos basados en  $G_{\theta_r}^{(2)}(\xi_k)$ .



Estos resultados se justifican debido no sólo al mejor condicionamiento del problema inverso, sino también a que se evita mediante este nuevo planteo la necesidad de estimación de los parámetros de normalización, los cuales cuando exhiben pequeñas perturbaciones introducen enormes desvíos en las PSDs obtenidas.

Entre los métodos de inversión estudiados, la regularización de Tikhonov obtuvo resultados aceptables en la estimación de PSDs unimodales siempre y cuando los modos no exhiban asimetrías marcadas, o en PSDs bimodales con modos de concentración relativa similar. En la caracterización de PSDs unimodales muy asimétricas o bimodales con modos de importante diferencia en sus concentraciones, los métodos estadísticos Bayesianos y las redes neuronales produjeron resultados mejorados con respecto a la regularización de Tikhonov. Adicionalmente, la estimación basada en algoritmos Bayesianos o en regularización de Tikhonov resultan métodos más generales que las redes neuronales, debido a que estas últimas restringen las PSDs obtenidas a las formas predeterminadas por el conjunto de entrenamiento utilizado. Desafortunadamente, la estimación de PSDs basada en  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  no puede utilizarse para caracterizar látex con partículas de tamaño pequeño, debido a que la información sobre la PSDs contenida en los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$  disminuye notablemente al disminuir el tamaño de partícula, a tal punto que para tamaños dentro del régimen de Rayleigh (típicamente, para  $D_i \ll \lambda_0$ ) se cumple:  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r) = D_{6,5} = \text{constante}$ .

Desde el punto de vista de su complejidad de aplicación, los métodos de regularización y los métodos estadísticos Bayesianos requieren un cierto entrenamiento del usuario en el campo de la resolución de problemas inversos, lo cual limita la utilización de estas técnicas. Por el contrario, las GRNN son herramientas que una vez entrenadas no requieren ningún conocimiento del usuario sobre la resolución de problemas inversos para su utilización. En contrapartida, las GRNN deben ser re-entrenadas cada vez que las condiciones de medición o las características de la muestra varían. Si bien las GRNN resignan versatilidad y robustez,

cuando las PSDs no involucran formas muy complejas (por ejemplo, con más de tres modos) constituyen una alternativa viable para la utilización como software en un equipo comercial, sin la necesidad de una capacitación del usuario en problemas inversos.

En general, una limitación importante de la técnica MDLS radica en la necesidad de disponer de un equipo capaz de realizar mediciones a múltiples ángulos. Si bien es común encontrar en los laboratorios de caracterización equipos de DLS, la gran mayoría se restringe a mediciones a unos pocos ángulos. Por ejemplo, el equipo comercial *Delsa nano C* (de Beckman Coulter) permite realizar mediciones a  $15^\circ$  y  $165^\circ$ , lo cual resulta insuficiente para plantear una estimación de la PSDs sobre la base de los  $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ . En general, estos equipos son aptos para mediciones rutinarias de tamaños medios, pero poco versátiles para el cálculo de PSDs con buena resolución.

## ***2.2. Estimación de PSDs en sistemas con partículas núcleo-coraza***

Se introdujo un avance significativo durante esta tesis en lo referente a caracterización de sistemas coloidales con partículas no-homogéneas de morfología núcleo-coraza, con respecto al escaso material reportado en la literatura. En particular, se generalizó el modelo de medición de DLS para partículas esféricas homogéneas, al caso de partículas con morfología núcleo-coraza. Se desconoce la existencia de un modelo equivalente en la literatura.

El método de regularización de Tikhonov permitió estimar de forma aceptable la distribución bivariable de tamaños de núcleo y de partícula, sobre la base de mediciones de ELS, T, y MDLS [ $\bar{D}_{\text{DLS}}(\theta_r)$ ], sin la necesidad de introducir restricciones de forma en la distribución. No obstante, la técnica de T no parece ser una alternativa viable en la práctica, debido a que requiere un conocimiento bastante exacto de los espectros de índice de refracción de los materiales del núcleo y la coraza, los cuales resultan desconocidos para la gran mayoría de los látex de interés industrial. Además, la estimación basada en mediciones

de T exhibió una alta sensibilidad al ruido de medición lo cual limita aun más la aplicación de T. Por el contrario, ELS y DLS son bastante insensibles ante variaciones en los índices de refracción, y por lo tanto pueden obtenerse PSDs aceptables aun considerando a las partículas como homogéneas y compuestas por el material de la coraza.

En general las técnicas de estimación presentadas en esta tesis lograron obtener resultados aceptables en látex con partículas núcleo-coraza de tamaños del orden o mayores a la longitud de onda utilizada. Por el contrario, en partículas de tamaños pequeños, aun fuera de la región de Rayleigh, no es posible obtener buenas estimaciones de la distribución bivariable. En estos casos, si bien se estima aceptablemente la PSD, las distribuciones de tamaños de núcleo no pueden ser recuperadas. En aplicaciones que involucren tamaños pequeños se sugiere disminuir la longitud de onda de medición, para tener posibilidad de mejorar la resolución de las distribuciones bivariantes obtenidas.

La técnica de regularización de Tikhonov posee la desventaja de su complejidad ya comentada en la sección anterior; pero es efectiva para resolver el problema de estimación de la distribución bivariable. Desafortunadamente, las GRNN resultan una alternativa de muy difícil aplicación debido a la complejidad que implica generar un conjunto de entrenamiento capaz de aproximar distribuciones bivariantes de diferentes tamaños y formas.

### ***2.3. Estimación de PSDs en sistemas con partículas de índice de refracción desconocido***

Se comprobó que pueden obtenerse estimaciones aceptables de la PSD en látex de partículas homogéneas mediante las técnicas de ELS o MDLS, aun bajo el total desconocimiento del índice de refracción de las mismas. Estos resultados permiten utilizar estas técnicas en aplicaciones industriales que involucran látex de índice de refracción desconocido, con PSDs de cualquier forma y tamaño.

En látex con partículas de diámetros considerablemente mayores a la longitud de onda se lograron estimar satisfactoriamente el índice de refracción de las partículas y la PSD del látex, simultáneamente mediante mediciones de ELS. Por otro lado, para partículas de diámetros menores o del orden de la longitud de onda de la radiación utilizada, aunque la reducida dependencia de las mediciones de ELS ante cambios de  $n_{p0}$  produjo estimaciones erróneas de  $n_{p0}$ , igual fue posible obtener estimaciones satisfactorias de las PSDs. La disminución de la longitud de onda de medición permitió mejorar las estimaciones del  $n_{p0}$  en los látex con partículas de tamaños pequeños.

En la caracterización de látex mediante MDLS, el desconocimiento del  $n_{p0}$  no influyó significativamente en las PSDs estimadas, obteniéndose resultados satisfactorios. Sin embargo, no se pudieron obtener estimaciones aceptables del  $n_{p0}$  de las partículas para ninguno de los tamaños de partícula utilizados.

#### ***2.4. Análisis de CHDF para la estimación de PSDs en látex***

La estimación de PSDs mediante CHDF exhibe numerosas fuentes de incertidumbre, las cuales pueden introducir errores en las PSDs estimadas. Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante esta técnica deben ser procesados e interpretados con cautela.

En primer lugar, debido a la detección mediante extinción de luz, el índice de refracción debe ser conocido si se intentan caracterizar látex de PSDs con partículas de pequeño diámetro, en especial si la PSD exhibe múltiples modos. En aplicaciones que involucran diámetros grandes, las PSDs obtenidas no muestran una dependencia apreciable con el índice de refracción, por lo que la utilización del índice de refracción de otro polímero (por ejemplo, PS) puede ser una alternativa viable. Además, la utilización de una longitud de onda menor a la utilizada comúnmente en la literatura ( $\lambda_0 = 220$  nm), permite minimizar la influencia de las

incertidumbres en el índice de refracción. Se sugiere por lo tanto, utilizar longitudes de onda pequeñas en aplicaciones donde el  $n_{p0}$  sea incierto.

Por otro lado, la necesidad de calibración en CHDF es quizás el mayor inconveniente de esta técnica, introduciendo incertidumbres marcadas en aquellos tamaños donde la curva de calibración no ajusta aceptablemente los puntos experimentales. Esta fuente de incertidumbre es no uniforme para diferentes diámetros y por lo tanto los errores introducidos mediante este mecanismo no pueden corregirse o compensarse. Además, la “calidad” de la calibración depende directamente de la exactitud con la cual se han caracterizado los estándares utilizados para llevar a cabo la misma. Adicionalmente, el sobre ajuste de los puntos experimentales puede producir oscilaciones en la curva de calibración, que introducen enormes errores en las PSDs obtenidas. Por último, no se recomienda la estimación mediante CHDF de PSDs que involucren tamaños por fuera del rango abarcado por los estándares de calibración, debido a que pueden introducirse errores considerables en las PSDs obtenidas como consecuencia de la extrapolación de la curva de calibración por fuera del rango considerado.

Por último, si bien el E.I. en CHDF produce PSDs con anchos excesivos, puede ser fácilmente corregido estimando inicialmente la función de ensanchamiento y resolviendo luego un problema inverso lineal. La estimación de la función de E.I. puede realizarse a partir de los fractogramas obtenidos durante la calibración, y por lo tanto no requiere de mediciones adicionales. La corrección del efecto del E.I. es recomendable en especial en PSDs angostas de diámetros muy pequeños o muy grandes, usualmente en los extremos del rango de fraccionamiento selectivo del capilar, donde el E.I. tiene una incidencia más marcada.

No obstante sus desventajas, CHDF constituye una herramienta útil para estimar PSDs en látex, ya que posee una alta repetitividad y las estimaciones se obtienen en tiempos relativamente pequeños. Además, la utilización del equipo no requiere conocimientos sobre la

resolución de problemas inversos, pudiendo ser operado fácilmente por cualquier usuario. La técnica es particularmente efectiva para caracterizar PSDs multimodales.

### 3. Sugerencias para trabajos futuros

Respecto a la caracterización de PSDs en látex con partículas de morfología homogéneas, se sugiere avanzar en el desarrollo y explotación de herramientas para la resolución de problemas inversos mal-condicionados. En particular, la resolución del problema inverso no-lineal de estimación de PSDs mediante regularización o métodos estadísticos Bayesianos sobre la base de los  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$  exhibe gran robustez pero requiere la selección de parámetros auxiliares; por ejemplo, el parámetro  $\alpha$  en el método de regularización de Tikhonov y el parámetro  $\gamma$  en los métodos Bayesianos. Si bien existen procedimientos bastante automatizados para seleccionar estos parámetros se requiere de un cierto grado de conocimiento y experiencia del usuario para conseguir las mejores soluciones. Por esta razón, se sugiere incursionar en el uso de herramientas de inversión alternativas a las estudiadas en esta tesis. Por ejemplo, el método iterativo Chahine (Wang y col., 2007) puede resultar una alternativa interesante para abordar el problema de estimación de PSDs mediante  $\bar{D}_{DLS}(\theta_r)$ , debido a que no restringe la forma de la PSD y además, prescinde de la utilización de parámetros auxiliares, por lo tanto sólo requiere una participación mínima del usuario durante el procedimiento de inversión.

En lo que respecta a estimación de látex con partículas no-homogéneas de tipo núcleo-coraza, varias aplicaciones de interés involucran tamaños de partícula pequeños. Por esta razón, se sugiere investigar metodologías alternativas para caracterizar la distribución bivariable, por ejemplo, mediante métodos basados en dispersión o extinción de radiación de

alta frecuencia (bajas longitudes de onda). Una alternativa a explorar es la utilización de luz sincrotron.

En aplicaciones con partículas de índice de refracción desconocido, trabajos futuros podrían plantear la utilización de técnicas combinadas para caracterizar el índice de refracción en látex de composición desconocida. Por ejemplo, podrían utilizarse PSDs obtenidas mediante EM, para estimar el espectro de índices de refracción del látex mediante mediciones de T y la resolución de un problema inverso no-lineal. Métodos similares pueden plantearse para estimar los índices de refracción  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}$  en sistemas de partículas núcleo-coraza, utilizando la gran sensibilidad de las mediciones de T a pequeñas variaciones en  $n_{p,X}$  y  $n_{p,Y}$ . Esta aplicación resulta de gran interés al Grupo de Polímeros, con relación al desarrollo de látex para inmunoensayos, donde se utilizan generalmente partículas de PS recubiertas por proteínas específicas a la enfermedad a detectar, pero de índice de refracción desconocido.

A partir de la gran sensibilidad al  $n_{p0}$  en látex de partículas grandes, puede plantearse su estimación para la posterior utilización en la caracterización de PSDs en látex con partículas de tamaños más pequeños. Este planteo permitiría obtener el índice de refracción de las partículas en su propio medio de dispersión (es decir, en presencia de iniciador, monómero, emulsificante, etc., dentro de las partículas) y es particularmente útil en aquellas aplicaciones donde no puede obtenerse un film del polímero para su medición, por ejemplo, mediante un refractómetro.

Finalmente, con respecto a la estimación de PSDs sobre la base de CHDF, se sugiere en trabajos futuros investigar el desarrollo de nuevos métodos de detección con el objetivo de eliminar la necesidad de calibración en CHDF, tornando a la técnica más absoluta. Una posibilidad de fácil implementación es la detección mediante T a múltiples longitudes de onda, a partir de la cual podría estimarse simultáneamente el diámetro y la concentración de partículas a cada tiempo de elución, mediante la resolución de un problema de optimización

---

no-lineal. Otra alternativa de mayor dificultad de implementación, es la detección múltiple mediante T y DLS, la cual permitiría medir simultáneamente la concentración (mediante T) y el tamaño (mediante DLS y el método de los cumulantes) a cada tiempo de elución.



---

**ABREVIATURAS**

AFM: Microscopia de fuerza atómica

AU: Ultracentrifugación analítica

BFGS: Método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BY: método Bayesiano

CHDF: Fraccionamiento hidrodinámico capilar

CSD: Distribución de tamaños de núcleo

DCP: Fotodensitometría centrífuga de disco

DLS: Dispersión de luz dinámica

E.I.: Ensanchamiento instrumental

ELS: Dispersión de luz estática

EM: Microscopia electrónica

ESEM: Microscopia electrónica de barrido ambiental

EXP: Experimentales

FD: Dispersión de Fraunhofer

FFF: Fraccionamiento por campo y flujo

FFFF: Fraccionamiento en campo de flujo

GA: Algoritmo genético

GRNN: Red neuronal de regresión general

GSVD: Descomposición en valores singulares generalizada

HDC: Cromatografía hidrodinámica capilar

MCMC: método de Monte Carlo basado en Cadenas de Markov

MDLS: Dispersión de luz dinámica a múltiples ángulos

NBR: Caucho nitrilo – butadieno

---

NN: Red neuronal

OM: Microscopía óptica

PCISO: Particle Characterization International Standard Organization

PIMC: Problema inverso mal condicionado

PLID: distribución de tamaños basada en la intensidad de luz dispersada

PMMA: Polimetacrilato de metilo

PS: Poliestireno

PSD: distribución de tamaño de partículas

PSO: optimización por enjambre de partículas

RT: Técnica de regularización

SANS: Dispersión de neutrones a ángulo pequeño

SAXS: Dispersión de rayos-X a ángulo pequeño

SBR: Caucho estireno - butadieno.

SEC: Cromatografía de exclusión por tamaños

SEM: Microscopia electrónica de barrido

SFFF: Fraccionamiento en campo de sedimentación

SIM: Simulado

STD: Distribución de espesores de coraza

STEM: Microscopia electrónica de transmisión y barrido

SQP: Programación cuadrática sucesiva

SVD: Descomposición en valores singulares

T: Turbidimetría

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

TFFF: Fraccionamiento en campo de temperatura

UV: Radiación ultravioleta

## NOMENCLATURA

**A**: Matriz correspondiente al modelo lineal genérico de dispersión de luz [Ec. (1.25)]

$\mathbf{A}^\dagger$ : Pseudoinversa de **A**

$\mathbf{A}_{\text{ELS+T}}$ : Matriz combinada para el problema inverso ELS+T

$\mathbf{A}_I$ : Matriz ( $R \times N$ ) de componentes  $A_{I(r,i)} = C_I(\theta_r, D_i)$

$\mathbf{A}_{\text{MDLS}}$ : Matriz combinada para el problema inverso MDLS

$\mathbf{A}_{\theta_r}$ : Matriz ( $M \times N$ ) de componentes  $A_{\theta_r(k,i)} = e^{-\gamma \xi_k / D_i} C_I(\theta_r, D_i)$

$\mathbf{A}_\tau$ : Matriz ( $S \times N$ ) de componentes  $A_{\tau(j,i)} = Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_i) D_i^2$

$\mathbf{B}_k$ : Aproximación de la matriz Hessiana del Lagrangiano de  $J_{\alpha, \mathbf{H}}$  en el algoritmo SQP

$\mathbf{b}^p$ : Mejor posición alcanzada por la  $p$ -ésima partícula en un algoritmo PSO

$\mathbf{C}_D$ : Matriz de covarianza del ruido en las mediciones

$C_I$ : Fracción de luz dispersada a un ángulo  $\theta_r$  por una partícula de diámetro  $D_i$  e índice de refracción  $n_p$

$c_1, c_2$ : Aceleraciones cognitiva y social en un algoritmo PSO

$\mathbf{c}_k$ : Centro de la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta en una GRNN

$D_0$ : Diámetro de partícula en un látex monodisperso

$\bar{D}_{a,b}$ : Diámetro medio de la PSD [Ec. 1.2]

$\bar{D}_{\text{DLS}}$ : Diámetro medio obtenido a partir de la medición DLS

$\bar{D}_G$ : Diámetro medio de una distribución Gaussiana

$\bar{D}_g$ : Diámetro medio de una distribución Normal-Logarítmica

$D_i$ : Diámetro discreto de partícula en una PSD

$D_{\min}, D_{\max}$ : Diámetro mínimo y máximo del eje de diámetro discreto

$\bar{D}_n$ : Diámetro medio en número (=  $\bar{D}_{1,0}$ )

$\bar{D}_w$ : Diámetro medio en peso (=  $\bar{D}_{4,3}$ )

$E_D$ : Error en la estimación del diámetro medio  $\bar{D}_{1,0}$  [Ec. (5.4)]

$E_{np}$ : Error en la estimación del  $n_p$  [Ec. (5.3)]

$d_t$ : Coeficiente de difusión traslacional [Ec. (1.17c)]

$\mathbf{d}_k$ : Dirección de búsqueda en un algoritmo SQP

$F$ : distribución bivariable de tamaños de núcleo y de coraza en un látex de morfología núcleo-coraza

$F_1, F_2$ : Distribuciones bivariables de látex simulados numéricamente

$F_i$ : Factores de filtro [Ec. (2.10b)]

$F^p$ : Valor de fitness del  $p$ -ésimo individuo o partícula en un GA o una PSO, respectivamente

$f$ : Fracción en número de partículas

$f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6, f_7, f_8, f_{10}, f_{11}, f_{12}$ : PSDs de látex simulados numéricamente

$f_{L1}, f_{L2}, f_{S1}, f_{S2}, f_{S3}$ : PSDs de látex experimentales  $L_1, L_2, S_1, S_2,$  y  $S_3$ , respectivamente

$f_X, f_Y$ : Distribuciones de tamaños de núcleo y coraza respectivamente en un látex de morfología núcleo-coraza

$f_Z$ : distribución de espesores de coraza en un látex de morfología núcleo-coraza

$\mathbf{f}$ : ( $N \times 1$ ) Vector de componentes  $f(D_i)$

$G_{\theta_r}^{(2)}$ : Función de autocorrelación de la luz dispersada

$G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ : Línea de base de  $G_{\theta_r}^{(2)}$

$\mathbf{G}_r$ : Matriz aumentada en el problema de MDLS [Ec. (1.40)]

$\mathbf{G}$ : Matriz de ensanchamiento instrumental en CHDF

$\mathbf{g}$ : Mejor posición alcanzada en un algoritmo PSO

$g$ : función de ensanchamiento instrumental en CHDF

$g_{\theta_r}^{(1)}$ : Función de autocorrelación normalizada del campo eléctrico

$\mathbf{g}_{\theta_r}$ : (M×1) vector de componentes  $g_{\theta_r}^{(1)}(\xi_k)$

**H**: Matriz de regularización

$h_k$ : Salida de la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta en una GRNN

$h_{\theta_r}$ : Distribución de tamaños de partícula basada en la intensidad de luz dispersada

$I_0$ : Intensidad de Luz incidente

$I_t$ : Intensidad de luz transmitida

$I$ : Intensidad de luz dispersada en un experimento de ELS

**I**: Vector (R×1) de componentes  $I(\theta_r)$

$J_f, J_D$ , y  $J_g$ : Coeficientes de performance para las estimaciones [Ecs. (3.13a-c)]

$J_{\alpha, \mathbf{H}}$ : Funcional de Tikhonov [Ec. (2.6)]

$K$ : Operador definido en  $\mathfrak{R}^N$  [Ec. (2.1)]

$K$ : número de iteraciones en el algoritmo Metropolis-Hasting; número de neuronas en la capa oculta en una GRNN.

$K^*$ : Constante de proporcionalidad en la distribución de densidad de probabilidades a posteriori [Ec. (2.22)].

$k$ : Número de iteración en los algoritmos SQP, GA, PSO y BY; índice de la  $k$ -ésima neurona en la capa oculta de una GRNN

$k_B$  Constante de Boltzmann

$k_I$ : Constante de proporcionalidad en el experimento de ELS

$k_{I,\tau}$ : Parámetro de normalización en el problema combinado ELS+T

$k_{\theta_r}$ : Constante de proporcionalidad en el experimento de DLS

$k_{\theta_r}^*$ : Parámetro de normalización en el problema combinado MDLS

$k_t$ : Constante de proporcionalidad en el experimento de T.

$\ell$  : Camino óptico recorrido por un haz de luz (espesor de la celda de medición en T)

$N_p$ : Número de partículas

$n_{m0}$ : índice de refracción del medio a la longitud de onda  $\lambda_0$

$n_m$ : espectro de índices de refracción del medio

$n_{p0}$  índice de refracción de partículas homogéneas a la longitud de onda  $\lambda_0$

$n_p$ : espectro de índices de refracción de las partículas

$n_{p0,X}, n_{p0,Y}$ : Índices de refracción del núcleo y de la coraza en una partícula de morfología núcleo-coraza a la longitud de onda  $\lambda_0$

$n_{p,X}, n_{p,Y}$ : Espectros de índices de refracción del núcleo y de la coraza en una partícula de morfología núcleo-coraza

$Q_{\text{ext}}$ : Fracción de luz extinguida a la longitud de onda  $\lambda_j$  por una partícula de diámetro  $D_i$  e índice de refracción  $n_p(\lambda_j)$

$R_{e,i}$ : Tiempo de elución relativo discreto en CHDF

$s_i$ : Valores singulares de la SVD de  $\mathbf{A}$

$T$ : Temperatura de medición en DLS

$t_{e,i}$ : Tiempo de elución discreto en CHDF

$t_m$ : Tiempo de elución del marcador en CHDF

$t_{\theta_r}$ : Tiempo de medición en un experimento de DLS

$\mathbf{T}, \mathbf{X}$ : Matrices ortogonales obtenidas mediante GSVD del par matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{H}$

$\mathbf{t}_l, \mathbf{x}_l$ : Columnas de las matrices  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{X}$

$\mathbf{U}, \mathbf{V}$ : Matrices ortogonales obtenidas mediante SVD de la matriz  $\mathbf{A}$

$\mathbf{u}_l, \mathbf{v}_l$ : Columnas de las matrices  $\mathbf{U}$  y  $\mathbf{V}$

$\mathbf{v}^p$ : Velocidad de la  $p$ -ésima partícula en un algoritmo PSO

$w$ : Fracción en peso de partículas

$w_1, w_2$ : Fracciones másicas de los modos del látex experimental  $L_1$

$w_{i,k}$ : Factor de peso de la conexión entre la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta y la  $i$ -ésima neurona de la capa de salida en una GRNN

$w_k$ : Función de inercia en un algoritmo PSO

$w_k$ : Pesos de las conexiones de salida de la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta en una GRNN

$X_i$ : Diámetro de núcleo discreto en una partícula de morfología núcleo-coraza

$Y_n$ : Diámetro de coraza (igual al diámetro de partícula) discreto en una partícula de morfología núcleo-coraza

$y$ : Vector medición correspondiente al modelo genérico de dispersión de luz [Ec. (2.1)]

$y_{\text{ELS+T}}$ : Vector de medición combinada en el problema ELS+T

$y_{\text{MDLS}}$ : Vector de medición combinada en el problema MDLS

$y_r$ : Vector de medición aumentado en el problema de MDLS [Ec. (1.39)]

$Z_{l,n}$ : Espesor de coraza en una partícula de morfología núcleo-coraza

$\alpha$ : Parámetro de regularización

$\beta$ : Constante experimental en DLS

$\gamma_l$ : Valores singulares generalizados obtenidos mediante GSVD del par matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{H}$

$\epsilon_\tau, \epsilon_l, \epsilon_g$ : Ruido aleatorio discreto en los experimentos de T, ELS, y DLS respectivamente

$\epsilon$ : Secuencia aleatoria de media nula y desvío estándar unitario

$\Gamma$ : Frecuencia de decaimiento en la medición DLS

$\bar{\Gamma}$ : Frecuencia de decaimiento promedio

$\eta$ : Viscosidad del medio

$\theta_r$ : Angulo de medición en ELS y DLS

$\kappa_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ): Cumulante de  $n$ -ésimo orden

$\lambda_j$ : Longitud de onda

$\nu_l$ : Escalares obtenidos mediante GSVD del par matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{H}$

$\xi_k$ : Tiempo de retardo discreto en la medición DLS

$\pi(\mathbf{f})$ : Función densidad de probabilidad a priori de  $\mathbf{f}$

$\pi(\mathbf{f} | \mathbf{y})$ : Función densidad de probabilidad condicional de  $\mathbf{f}$  dado  $\mathbf{y}$

$\pi(\mathbf{y})$ : Función densidad de probabilidad marginal de  $\mathbf{y}$

$\pi(\mathbf{y} | \mathbf{f})$ : Función de “likelyhood”

$\rho$ : Densidad de partícula

$\sigma_G$ : Desvío estándar de una distribución Gaussiana

$\sigma_{j^*}$ : Desvío estándar de la  $j^*$ -ésima función de ensanchamiento

$\sigma_L$ : Desvío estándar de una distribución Normal-Logarítmica

$\sigma_{s,k}$ : Parámetro de suavidad de la  $k$ -ésima neurona de la capa oculta en una GRNN

$\tau$ : Espectro de turbidez

$\tau_G$ : Constante de decaimiento en una función exponencial decreciente

$\boldsymbol{\tau}$ : ( $S \times 1$ ) Vector de componentes  $\tau(\lambda_j)$

$\Psi$ : Población o enjambre en un GA o una PSO, respectivamente

$\hat{\cdot}$ : Indica valor estimado

$\mathbf{T}$ : Indica transpuesta de una matriz o vector

$^{-1}$ : Indica inversa de una matriz

$\sim$ : Indica medición contaminada con ruido

$*$ : Indica producto de convolución

$\nabla$ : Operador gradiente

$\nabla^2$ : Operador Laplaciano



---

**REFERENCIAS**

- Armstrong, N. y Hibbert, D.B., *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 97: 194, 2009.
- Aster, R., Borchers B. y Thurber, C., *Parameter Estimation and Inverse Problems*, Elsevier Academic Press, USA., 2005.
- Barandiaran, M., de la Cal, J.C. y Asua, J.M., in *Polymer Reaction Engineering* (Ed. J.M. Asua), Blackwell Pub, Oxford, 233, 2007.
- Baumer, S., *Handbook of Plastic optics*, Wiley-VCH, Paises Bajos, 2005.
- Berdnik, V.V., Mukhamedyarov, R.D. y Loiko, V.A., *J Quan. Spect. & Rad. Trans.*, 89: 279, 2004.
- Bertsekas, D.P., *Non-linear Programing*, Athena Scientific, Belmont, Massachusetts, 1999.
- Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P. y Gauthier, C., *Ultramicroscopy*, 104(34): 290, 2005.
- Bogner, A., Jouneau, P., Thollet, G., Basset, D. y Gauthier, C., *Micron*, 38(4): 390, 2007.
- Bohren, C. y Huffman, D., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
- Bondoc, L. y Fitzpatrick, S., *J. Ind. Microb. & Biotech.*, 20: 317, 1998.
- Bott, S., in *Particle Size Analysis* (Ed. P.J. Lloyd), J. Wiley & Sons, Washington D.C., 77, 1988.
- Brandolin, A., García-Rubio, L., Provder, T., Koehler, M. y Kuo, C., in *Particle Size Distribution II. Assessment and Characterization* (Ed. T. Provder), ACS Symposium Series No. 472, American Chemical Society, Washington D.C., 20, 1991.
- Broyden, C.G., *Journal Inst. Math. Applic.*, 6: 76, 1970.
- Bryant, G. y Thomas, J., *Langmuir*, 11: 2480, 1995.
- Bryant, G., Abeynayake, C. y Thomas, J., *Langmuir*, 12: 6224, 1996.
- Clementi, L.A., Vega, J.R. y Gugliotta, L.M., *Part. Part. Sys. Charact.*, 2011a (ENVIADO).

Clementi, L.A., Vega, J.R., Orlande, H.R.B. y Gugliotta, L.M., *Inv. Probl. Sci. Eng.*, 2011b (EN PRENSA).

Clementi, L.A., Vega, J.R., Gugliotta, L.M. y Orlande, H.R.B., *Chem. Int. Lab. Sys.*, 107 (1): 165, 2011c.

Collins, E. A., in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (Eds. P.A. Lovell y M.S. El-Aasser), J. Wiley and Sons, Chichester, 385, 1997.

Cummins, P. y Staples, E., *Langmuir*, 3: 1109, 1987.

Devon, M. J. y Rudin, A., *J. of Appl. Polym Sci.*, 34: 469, 1987.

De Vos, C., Deriemaeker, L. y Finsy, R., *Langmuir*, 12: 2630, 1996.

Do Amaral, M.; Van Es, S. y Asua, J.M., *J. Polym Sci., Part A. Polym. Chem.*, 42: 3936, 2004.

Do Amaral, M., Bogner, A., Gauthier, C., Thollet, G., Jouneau, P., Cavaille, J. y Asua, J., *Macromol. Rapid. Commun.*, 26(5): 365, 2005.

DosRamos, J.G. y Silebi, C.A., *J. Coll. and Interf. Sci.*, 133(2): 302, 1989.

DosRamos, J.G. y Silebi, C.A., *J. Coll. and Interf. Sci.*, 135(1): 165, 1990.

Eliçabe, G. y García-Rubio, L., *J. Coll. and Interf. Sci.*, 129(1): 192, 1989.

Eliçabe, G. y García-Rubio, L., in *Polymer Characterization. Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods* (Eds. C. Craver y T. Provder), Advances in Chemistry Series, 227, 83, 1990.

Eliçabe, G. y Frontini, G.L., *J. Coll. and Interf. Sci.*, 181: 669, 1996.

Eliçabe, G., Schroeder W.F., Frontini, G.L. y Pettarin, V., *Part. Part. Syst. Charact.* 24: 163, 2007.

Farquharson, C.G. y Oldenburg, D.W., *Geophys. J. Int.*, 156: 411, 2004.

Finsy, R., Deriemaeker, L., Geladé, E. y Joosten, J., *J. of Col. and Int. Sci.*, 153: 337, 1992.

Fletcher, R., *Practical Methods of Optimization*, John Wiley & Sons, New York, 1987.

Fletcher, R., *Computer Journal*, 13: 317, 1970.

Frontini, G. y Eliçabe, G., *J. of Chemomet.*, 14: 51, 2000a.

Frontini, G. y Eliçabe, G., *Lat. Amer. Appl. Res.*, 30: 99, 2000b.

Frontini, G.L. y Fernández Berdaguer, E.M., *J. Inverse Problems in Eng.*, 11(4): 329, 2003.

Frontini, G.L. y Fernández Berdaguer, E.M., *J. Inverse Problems in Sci. and Eng.*, 15(2): 123, 2007.

Frontini, G.L., *Regularización de ecuaciones integrales no lineales en un parámetro. Aplicación a la determinación de la distribución de tamaños y del índice de refracción de látex por dispersión de luz.*, Tesis de Doctorado, UBA, Buenos Aires, Argentina, 2008.

Frontini, G., in *Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes* (Eds.: L.M. Gugliotta and J.R. Vega), Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 59, 2010.

García, V.S., *Obtención de un Reactivo de Inmunoaglutinación para el Diagnóstico de la Infección por Tripanosoma Cruzi*, Tesis de Doctorado, UNL, Santa Fe, Argentina, 2011.

Min, G.K., Bevan, M.A., Prieve, D.C. y Patterson, G.D., *Colloids and Surfaces A*, 202: 9, 2002.

Gilbert, R.G., *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1995.

Glatter, O., Hofer, M., Jorde, C. y Eigner, W., *J. of Col. and Int. Sci.*, 105: 577, 1985.

Goldberg, D.E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine learning*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1989.

Goldfarb, D., *Mathematics of Computing*, 24: 23, 1970.

Golub, G.H., Heath, M. y Wahba, G.. *Technometrics*, 21(2): 215, 1979.

Gugliotta, L.M., Brandolini, M.C., Vega, J.R., Iturralde, E.O., Azum, J.L. y Meira, G.R., *Polymer Reaction Engineering*, 3(3): 201, 1995.

Gugliotta, L., Vega, J. y Meira, G., *J. Colloid Interface Sci.*, 228: 14, 2000.

Gugliotta, L.M., Stegmayer, G.S., Clementi, L.A., Gonzales V.D.G., Minari, R.J., Leiza, J.R. y Vega, J.R., *Part. Part. Syst. Charact.*, 26: 41, 2009.

Gugliotta L.M., Clementi L.A. y Vega J.R., in *Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes* (Eds.: L.M. Gugliotta and J.R. Vega), Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 1, 2010.

- 
- Hansen, P.C. y O'Leary, D.P., *SIAM: J. Sci. Comput.*, 14: 1487, 1993.
- Hayat, M., *Principles and Techniques of Electron Microscopy: Biological Applications*, 3<sup>rd</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1988.
- Haykin, S., *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, 2nd Ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1999.
- Hibbert, D.B. y Armstrong N., *Chemom. Intell. Lab. Syst*, 97: 211, 2009.
- Hofer, M., Schurz, J. y Glatter, O., *J. of Col. and Int. Sci.*, 127: 147, 1989.
- Hodgson, R.J.W., *J. of Colloid and Int. Sci.*, 229: 399, 2000.
- Hodgson, R.J.W., *J. of Colloid and Int. Sci.*, 240: 412, 2001.
- Hoo, C.M., Starostin, N., West, P. y Mecartney, M.L., *J. Nanopart. Res.*, 10: 89, 2008.
- Hou, Z. y Jin, Q., *Nonlinear Analysis, Theory, Methods and Applications*, 28: 1799, 1997.
- Inagaki T., Arakawa E.T., Hamm R.N. y Williams M.W., *Physical Review*, 6 (15): 3243, 1977.
- Ishige, T., Lee, S.I. y Hamielec, H.E., *Journal of Applied Polymer Science*, 15:1607, 1971.
- Jones, M.R., Brewster, M.Q., y Yamada, Y., *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 10 (2): 372, 1996.
- Jung, K.T. y Shul, Y.G., *J. of Non-Crystalline Solids*, 316:246, 2003.
- Karlsson, O.J. y Schade, B.E.H., in *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization* (Ed. A.M. Van Herk), Wiley-Blackwell, Oxford, 10: 186, 2005.
- Kasarova S.N., Sultanova N. G, Ivanov C.D. y Nikolov I.D., *Optical Materials*, 29: 1481, 2007.
- Kirsch, A., *Introduction to the Mathematical Theory of Inverse Problems*, Springer-Verlag, New York, 1996.
- Kerker, M., *The Scattering of Light and other Electro-Magnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
- Koppel, D.E., *J. Chem. Phys.*, 57: 4814, 1972.
- Kourti, T., *Polymer Latexes Production by Homogeneous Nucleation and Methods for Particle Size Determination*, PhD Thesis, McMaster University, Canada, 1989.

- Lagasse R.R. y Richards D.W., *J. of Coll. and Int. Sci.*, 267: 65, 2003.
- Lee, S. y Rudin, A., in *Polymer Latexes, Preparation, Characterization and Applications* (Eds. E.S. Daniels, E.D. Sudol y M.S. El-Aasser.), ACS Symp. Ser. No. 492, American Chemical Society, Washington D.C., 34, 1992.
- Lei, G., Shao, K.R., Li, Y.B., Yang, G.Y., Guo, Y., Zhu, J. y Lavers, J.D., *IEEE Transaction on Magnetics*, 45(10): 3981, 2009.
- Li, M., Frette, T. y Wilkinson, D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 4615, 2001.
- Li, Z., Yang, J. y Wang L., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 11: 337, 2006.
- Lloset, M.A., Gugliotta, L.M. y Meira, G.R., *Rubb. Chem. Technol*, 69: 696, 1996.
- Lloset Rescia, M. A., *Medición de Tamaños en Látex Poliméricos y Modelado Matemático de la Nucleación en Polimerizaciones en Emulsión*, Tesis de Doctorado, UNL, Santa Fe, Argentina, 1998.
- Lyman, C., Newberry, D., Goldstein, J., Williams, D., Romig, A., Armstrong, J., Echlin, P., Fiori, C., Joy D., Lifshin, E. y Peters, K., *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Wordbook*, Plenum Press, New York, 1990.
- Matec Applied Sciences, [www.matec.com/mas/products/chdf-3000/](http://www.matec.com/mas/products/chdf-3000/)
- Mie, G., *Ann. Phys.* 25: 337, 1908.
- Miller, C.M., Venkatesan, J., Silebi, C.A., Sudol, E.D. y El-Aasser, M.S., *J. Coll. Int. Sci.*, 162: 11, 1994.
- Miller, C.M., Sudol, E.D., Silebi, C.A. y El-Aasser, M.S., *J. Coll. Int. Sci.*, 172: 249, 1995.
- Morgan, J., *Introduction to Geometric and Physical Optics*, Mc Graw Hill, New York, 1953.
- Mota, C.A.A., Orlande, H.R.B., Carvalho, M.O.M., Kolehmainen, V. y Kaipio, J.P., *Heat Transfer Engineering*, 31(7): 570, 2010.
- Park, J.H., Kim, K.Y. y Park, J.M., *Polymer*, 51:3014, 2010.
- PCISO: Particle Characterization International Standards Organization, ISO 13321, 1996.
- Pecora, R., *Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1985.

- Provencher, S.W., *Comput. Phys. Commun.*, 27: 213, 1982a.
- Provencher, S.W., *Comput. Phys. Commun.*, 27: 229, 1982b.
- Quirantes, A., Plaza, R. y Delgado, A., *J. of Coll. and Int. Sci.*, 189: 236, 1997.
- Quirantes, A. y Delgado, A.V., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30: 3123, 1997.
- Rocca, P., Benedetti, M., Donelli, M., Franceschini, D. y Massa A., *Inverse Problems*, 25: 1, 2009.
- Scarlet, B., in *Particle Size Analysis* (Eds.: N. Stanley-Wood y T. Allen), Wiley, Chichester, 219, 1981.
- Schnablegger, H. y Glatter, O., *J. Coll. and Interf. Sci.*, 158: 228, 1993.
- Shanno, D.F., *Mathematics of Computing*, 24: 647, 1970.
- Sherman, R.L. y Ford, W.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:8538, 2005.
- Shi, Y. y Eberhart, R.C., *Proc. IEEE Int. Conf. Evol. Comput.*, IEEE Press, Piscataway, NJ, 69, 1998.
- Silebi, C.A. y DosRamos, J.G., *J. Coll. Int. Sci.*, 130 (1): 14, 1989a.
- Silebi, C.A. y DosRamos, J.G., *AIChE Journal*, 35 (8): 1351, 1989b.
- Specht, D.F., *Neural Networks*, 6(7): 1033, 1993.
- Tikhonov, A. y Arsenin, V., *Solution of Ill-posed Problems*, Wiley, New York, 1977.
- Trelea, I.C., *Information Processing Letters*, 85: 317, 2003.
- Vega, J., Frontini, G., Gugliotta, L. y Eliçabe, G., *Part. and Part. Syst. Charact.*, 20: 361, 2003a.
- Vega, J., Gugliotta, L., Gonzalez, V. y Meira, G., *J. Coll. Int. Sci.*, 261(1): 74, 2003b.
- Vega, J., Frontini, G., Gugliotta, L. y Eliçabe, G., *Lat. Amer. Appl. Res.*, 35: 149, 2005.
- Vega J.R, Gugliotta L.M. y Clementi L.A., in *Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes* (Eds.: L.M. Gugliotta y J.R. Vega), Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 91, 2010.
- Walters, P., *Applied Optics*, 19(14): 2353, 1980.
- Wang, Q., Li, Z., Lai, J. y He, A., *Optoelectronics Letters*, 3(5): 397, 2007.

---

Wasserman, P.D., *Advanced Methods in Neural Computing*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.

Xue, D.S. y Si, M.S, *IEEE Transaction on Magnetics*, 42: 3657, 2006.

Yamamoto, G. y Tanaka, M., *Applied Optics*, 8 (2): 447, 1969.

Ye, M., Wang, S., Lu, Y., Hu, T., Zhu, Z. y Xu, Y., *Appl. Opt.*, 38(12): 2677, 1999.