

CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS SISTEMAS DISPERSOS.

F. J. Carrión Fité*)

0.1. Resumen.

Se muestra la clasificación de los datos de tamaño de partículas con sus funciones de distribución y la introducción a las técnicas utilizadas para su obtención. Se indica la caracterización de los sistemas dispersos mediante: métodos ópticos, eléctricos y mecánicos; técnicas de light scattering con láser por difracción y métodos dinámicos utilizando espectrofotómetro de correlación fotónica.

0.2. Summary. CHARACTERIZATION OF THE SIZE OF THE DISPERSE SYSTEMS.

A data classification about the size of particles is presented with mention to their distribution functions and to the techniques used to obtain them. The characterization of the disperse systems has been carried out by: optical, electrical and mechanical methods and by techniques of light scattering with laser by diffraction and dynamic methods using spectrophotometry of photonic correlation.

0.3. Résumé. CARACTERISATION DE LA TAILLE DES SYSTÈMES DISPERSÉS.

On montre la classification des données de la taille des particules avec ses fonctions de distribution, ainsi que l'introduction aux techniques utilisées pour son obtention. La caractérisation des systèmes dispersés est indiquée moyennant des méthodes optiques, des techniques "light scattering" avec du laser moyennant la diffraction et la dynamique avec de la spectrophotométrie de corrélation photonique et des méthodes électriques et mécaniques.

1. Introducción.

La determinación de la apropiada medida del diámetro de la partícula dispersa y de la distribución de tamaños que se presenta en un sistema disperso es de gran importancia para la caracterización de tales sistemas. Un sistema real raramente es isodiamétrico, o sea, con todas las partículas de tamaños diferentes, por tanto, existe una dispersión de tamaños de partícula que viene caracterizado fundamentalmente por el diámetro medio y su margen de dispersión, cuyos resultados dependen de la técnica con que se ha obtenido. La distribución de los tamaños de partículas es de gran importancia para los sistemas polidispersos que constituyen las emulsiones, ya que se puede dar el caso de emulsiones con el mismo diámetro medio, d en comportamientos distintos, debido a la distribución de los diámetros existentes en el sistema.

La medida del tamaño de las partículas y la distribución de tamaños es una de las tareas más necesarias para la caracterización de materiales en polvo o en cualquier dispersión de un sólido o un líquido en otro líquido (emulsión). Existen muchas propiedades físicas y químicas que son controladas por los tamaños de partícula y la distribución de tamaños. Por ejemplo: Propiedades reológicas de las dispersiones, estabilidad o inestabilidad de emulsiones, el brillo de los films de pintura esta relacionado con la finura de los pigmentos y su distribución, la opacidad de las dispersiones, reactividad química de productos emulsionados, etc.

2. Clasificación de los datos de tamaños de partícula.

Si las partículas fueran todas del mismo tamaño, un simple número sería suficiente para caracterizar el sistema, sin embargo, en la realidad esto no es nunca así. Debe escogerse la técnica de medida adecuada y expresar los diferentes diámetros de la población correspondiente, determinándose, el número o el peso de las partículas comprendidas dentro de intervalos de tamaños estrechos que abarcan todo el margen de dispersión.

El diámetro promedio (D_n) de una población, se define como:

$$D_n = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

siendo,

D_i , el diámetro de la partícula
 n_i , el número de partículas de diámetro D_i

En una distribución unimodal, la desviación standard

*) Dr. Ing. Francisco Javier Carrión Fité. Profesor Titular de Universidad. Editor de este Boletín y Jefe del Laboratorio de "Tensioactivos y Detergencia" del INTEXTER.

puede ser considerada como una medida de la polidispersidad del sistema, la cual viene dada por:

$$\sigma_2 = \frac{\sum n_i (D_i - D_n)^2}{\sum n_i - 1} \quad (2)$$

El diámetro promedio de superficie D_s , se define matemáticamente por la expresión:

$$D_s = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (3)$$

El diámetro promedio en peso D_w , se define como:

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} = \frac{\sum w_i D_i}{\sum w_i} \quad (4)$$

El diámetro promedio volumen es definido como:

$$D_v = \left[\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i} \right]^{1/3} \quad (5)$$

La relación D_w / D_n entre el peso y el volumen se le llama índice de polidispersidad.

Los promedios $D_1, n_1, \sigma, D_s, D_w, D_v$ y D_w / D_n para varios sistemas se indican en la Tabla 1.

TABLA 1
Diámetros promedio de algunos hipotéticos sistemas

sistema	D_i	n_i	D_n	σ	D_s	D_w	D_v	D_w / D_n
1	4.000	100	4.700	2.264	7.500	18.900	6.035	2,71
	10.000	10						
	20.000	1						
2	1.000	10	5.500	4.617	9.911	9.991	7.940	1,81
	10.000	10						
3	1.000	90	1.900	2.714	2.257	9.919	4.655	5,22
	10.000	10						
4	1.000	10	9.100	2.714	9.990	9.999	9.655	1,10
	10.000	90						
5	10.000	100	10.000	0	10.000	10.000	10.000	1,00

A partir del número de partículas comprendidas dentro de intervalos de tamaño estrechos que abarcan todo el margen de dispersión se traza un histograma que relacione el número de partículas con los intervalos de tamaño seleccionados, tal como se muestra en la Fig. 1

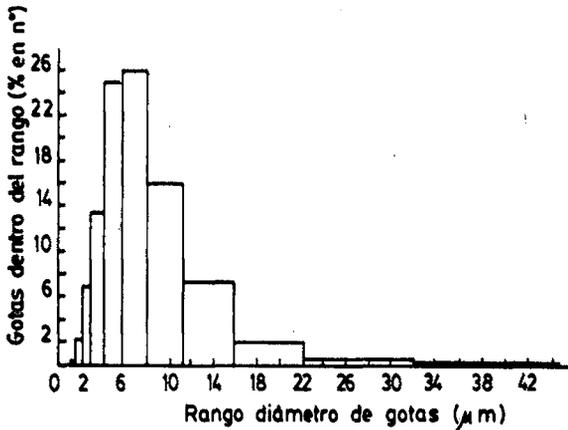


Fig. 1: Histograma que muestra el número de partículas (% en número) dentro de los intervalos de tamaño seleccionados para un sistema.

En la práctica es muy interesante la curva de porcentaje acumulativo de partículas respecto al tamaño, ya que puede rectificarse en muchos casos y a partir de cuyos datos pueden obtenerse datos valiosos. La Figura de porcentaje acumulativo se indica en la Fig. 2.

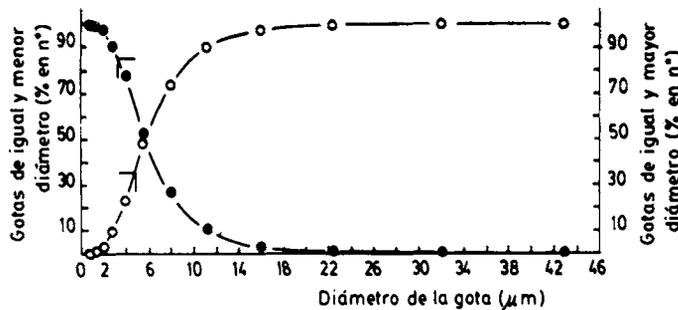


Fig. 2: Representación del porcentaje acumulativo de partículas en función del diámetro.

3. Funciones de distribución de tamaños.

Si la distribución de resultados es normal o gaussiana se cumple la relación siguiente:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left[\frac{(x - \bar{x})}{2\sigma^2} \right]^2 \quad (6)$$

donde,

\bar{x} es la media aritmética

σ es la desviación standard $\left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{1/2}$

n es el número de partículas.

Esta distribución puede rectificarse utilizando una escala de probabilidades en ordenadas y una escala lineal en abscisas: Fig. 3.

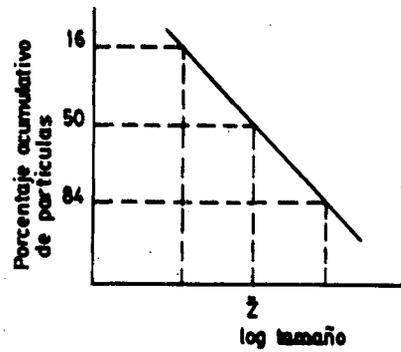


Fig. 3: Representación gráfica de una distribución gaussiana.

En la anterior figura 3, la intersección de la recta resultante con la línea del 50% acumulativo nos determina la media aritmética \bar{X} . Las intersecciones de la recta con las líneas de 16% y 84% acumulativo determinan 2σ , todo ello es posible si la distribución es gaussiana.

En la práctica la mayoría de los sistemas dispersos no son gaussianos y por tanto no pueden rectificarse de este modo.

La mayoría de las dispersiones no gaussianas se ajustan a una distribución log-normal que cumple la relación siguiente:

$$y = \frac{1}{\sigma_z \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(z - \bar{z})^2}{2 \cdot \sigma_z^2} \right] \quad (7)$$

donde $z = \log x$

que puede rectificarse empleando una escala de probabilidades en ordenadas y una escala logarítmica en abscisas.

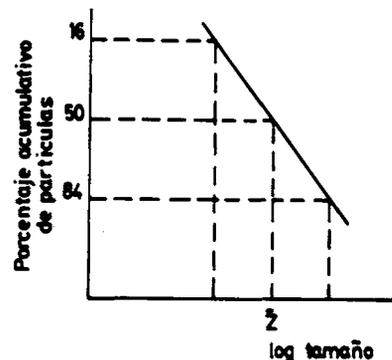


Fig. 4: Representación gráfica de la distribución log-normal.

En la anterior Figura 4, la intersección de la recta con la línea 50% determina \bar{z} que es la media geométrica de los tamaños.

Las intersecciones de la recta con las líneas 16% y 84% acumulativo determinan $\log X_{84}$ y $\log X_{16}$, lo que permite

$$\text{calcular: } \log \sigma_z = 1/2 (\log X_{84} - \log X_{16}) \quad (8)$$

Para que el diámetro medio y la desviación standard de un sistema disperso tengan un valor estadísticamente significativo es necesario medir y contar un número muy elevado de partículas, ya que:

El error relativo diámetro lineal partícula en % = $100/\sqrt{n}$, donde n es el número de partículas contadas, en consecuencia al aumentar el número de partículas, disminuye el tanto por ciento de error relativo, lo que obliga a medir un número elevado de partículas y a utilizar una instrumentación suficientemente automatizada.

4. Técnicas para la determinación del tamaño de partículas.

Los métodos para la determinación del tamaño de partículas son los siguientes:

4.1. Métodos ópticos.

Se pueden indicar los siguientes:

4.1.1. Microscopía.

La microscopía es el único método para obtener el tamaño de partícula y la distribución de tamaños por medida directa de las partículas individuales. Sin embargo, los métodos de microscopía son siempre lentos, laboriosos y engorrosos, a pesar de los modernos sistemas que son capaces de analizar automáticamente las imágenes del microscopio mediante el microprocesador.

La limitación principal del microscopio es su poder de resolución, que es la capacidad para separar imágenes de puntos próximos del objeto y es numéricamente igual a la distancia menor de cualquier de dos puntos del objeto que se vean separadamente en la pantalla. En los sistemas de microscopía (óptica y electrónica) que se disponen se tienen las resoluciones siguientes:

4.1.1.1 Microscopía óptica.

La resolución depende de la longitud de onda del iluminante y de la apertura numérica del objetivo (NA).

La apertura numérica del objetivo (NA) es:

$$NA = \mu \text{ sen } \frac{\emptyset}{2} \quad (9)$$

donde,

μ es el índice de refracción del medio entre el objeto y la lente.

\emptyset es el ángulo de aceptación de la luz.

La resolución viene dada por la expresión:

$$R = \frac{1,22 \cdot \lambda}{2 NA} \quad (10)$$

donde,

NA = apertura numérica de la lente.

λ = longitud de onda de la luz.

En aire, el mayor NA aplicable es 1, entonces $\mu_{\text{aire}} = 1$ y $\emptyset_{\text{max}} = 180$, entonces $\text{sen } \emptyset/2 = 1$

En la Tabla II, se indican los máximos de resolución posibles con el microscopio óptico.

TABLA II
Resolución del microscopio óptico

Sistema	Aumentos útiles sobre objetivo	Aumentos totales fotografía	NA	Resolución $\lambda = 5000 \text{ \AA}$
seco	10x	300	0,25-0,30	10.000 \AA
seco	40x	650	0,65	4.700 \AA
Aceite de inmersión	100 x	1250	1,25	2.400 \AA

Las medidas cuantitativas se efectúan siempre sobre microfotografías ya que la observación directa de resultados muy subjetivos poco reproducibles.

Para obtener buenos resultados debe tenerse en cuenta: a) la diferencia entre los índices de refracción de la fase dispersa y fase continua, si esta diferencia es pequeña debe tenerse una de las fases. b) La iluminación debe ser intensa para poder efectuar exposiciones cortas con película de grano fino a fin de neutralizar el movimiento browniano y c) La ampliación se logra simultáneamente junto con una escala micrométrica.

Si se dispone del conjunto microscopio-cámara de televisión-monitor-analizador de imagen-microprocesador es posible cuantificar automáticamente las imágenes.

4.1.1.2. Microscopio electrónico.

El microscopio electrónico bien sea de transmisión o de barrido, debido a su gran resolución es útil para la medida de partículas por debajo de 10.000 \AA . Los aumentos que se consiguen son de 500.000x y la resolución en los modernos instrumentos es del orden de 2-7 \AA .

4.2. Técnicas de light scattering.

4.2.1. Introducción.

Lord Rayleigh en 1871 predijo con su trabajo que la intensidad de la luz dispersada por las moléculas o partículas de dimensiones moleculares debía ser inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente. Una consecuencia inmediata de este hecho es que el color azul del cielo es debido a la dispersión de la luz del sol por las moléculas gaseosas de la atmósfera, ya que el color azul corresponde a una longitud de onda más pequeña que el color rojo.

Las bases matemáticas para su aplicación a partículas más grandes que las consideradas por L. Rayleigh fueron realizadas por A. Einstein (1910) y G. Von Mie (1908), considerando el sistema de la dispersión de la luz por moléculas de gas en las cercanías de su punto crítico y posteriormente calcularon la dispersión de la luz mediante partículas isotrópicas esféricas de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz incidente. Las ecuaciones de Von Mie, fueron posteriormente verificadas por varios autores, entre los que merece destacar La Mer, el cual trabajó con soles de sulfuros.

Años después en 1944 P. Debye aplicó las teorías anteriores de J. Rayleigh y G. Von Mie para la caracterización del proceso de dispersión de la luz en solución. En los trabajos de P. Debye lo más importante fue la predicción de los métodos de luz dispersa para la determinación del peso y el tamaño de partículas coloidales en medidas absolutas. Sus teorías fueron verificadas por diversos trabajos debidos a H. Mark, P.M. Doty y B.H. Zimm y otros, tras lo cual la técnica de luz dispersa fue establecida como método en la ciencia de los coloides e inició su desarrollo.

4.22. Resumen general de la teoría de light scattering.

Cuando un rayo de luz polarizada atraviesa un medio transparente coloreado por determinadas moléculas, los electrones de los enlaces situados en la parte externa de la molécula son forzados a entrar en resonancia y como consecuencia la energía del rayo de luz incidente es redistribuida en todas direcciones.

Si se considera la luz monocromática de longitud de onda λ incidiendo sobre las partículas esféricas de diámetro menor $a < 1/10 \lambda$ se obtiene una dispersión radial en todas direcciones de forma simétrica tal como se indica a continuación Fig. 5. Si por el contrario las partículas esféricas son de mayor diámetro se producen mayores interferencias y los rayos dispersados son disimétricos tal como se indica en tal Fig. 5 para diámetros de partícula $a < \lambda / 2$ y $a > 5 \lambda$.

Si la partícula es pequeña de diámetro $a < 1/10 \lambda$, se cumple según Debye la ecuación siguiente:

$$\frac{K \cdot n^2}{\lambda^4} \left(\frac{\delta n}{\delta c} \right)^2 \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT} \cdot c \quad (11)$$

en donde "n" índice de refracción del medio en el cual las moléculas dispersas están situadas.

- λ es la longitud de onda de la luz.
- M peso molecular de las moléculas dispersantes.
- B constante.
- R constante de los gases.
- T temperatura absoluta.
- K una constante
- C concentración de la solución.
- τ turbidimetría expresada como densidad óptica de la solución coloreada.

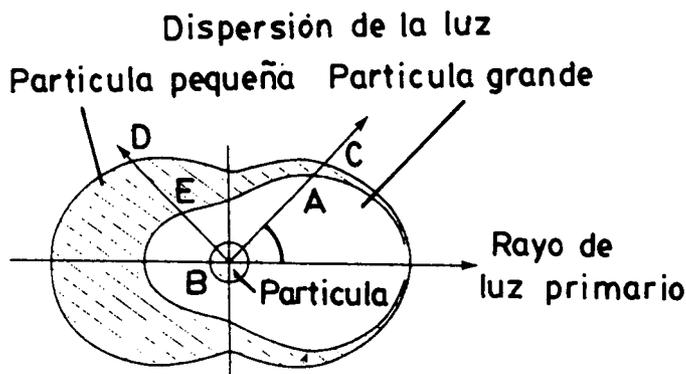
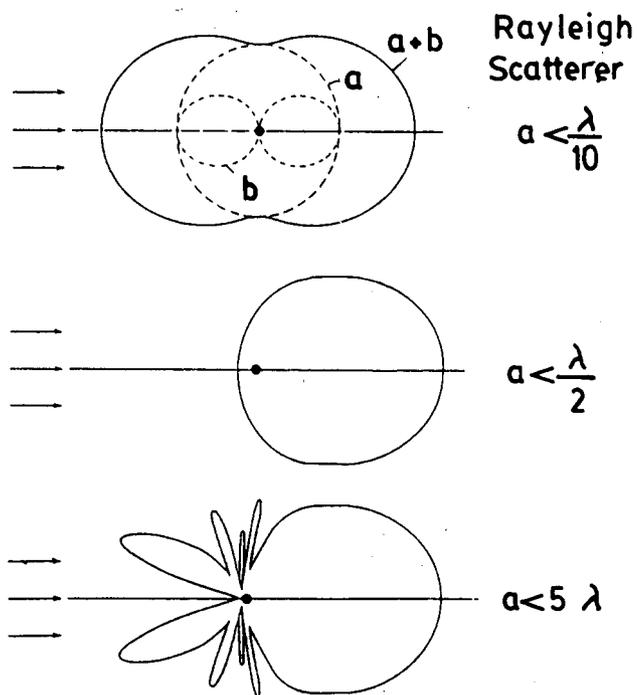


Fig. 5: Diagramas de dispersión de la luz monocromática en función del diámetro de la partícula.

Con los anteriores valores para varias concentraciones de las moléculas dispersadas, se puede obtener de la ordenada en el origen de la recta resultante, el peso molecular de la molécula. (Fig. 6)

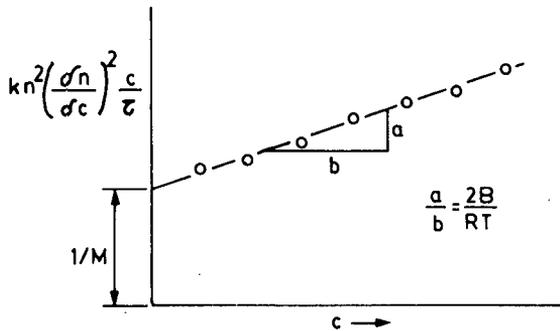


Fig. 6: Relación entre la turbidimetría y la concentración.

Cuando se consideran partículas esféricas mayores en el rango coloidal, es necesario investigar la relación entre la disimetría óptica y el tamaño de partícula. Esto fue calculado por Debye para las tres formas de partículas siguientes: varilla, elipsoide y esferas. En el caso de partículas esféricas se propuso la ecuación siguiente:

$$I = \left[\frac{3}{x^3} (\text{sen } x - x \text{ cos } x) \right]^2 \quad (12)$$

en donde,

I = reducción proporcional de la luz dispersa debido a la interferencia (AB:CB en la Fig. 5, es la relación de disimetría).

$$x = 2\pi \frac{D}{\lambda} \text{sen} \frac{\emptyset}{2} \quad (13)$$

En esta última ecuación: D = diámetro de la partícula, λ = longitud de onda del medio que contiene las partículas esféricas, y ∅ = ángulo de medida.

El valor de "I" se puede calcular en función de sen ∅/2 para varios valores de D/λ. Los ángulos que se suelen tomar son el 45° y 135°. Esto permite obtener la gráfica 7 entre la relación de disimetría y D / λ, como que "λ" es conocida nos permite determinar el valor de D diámetro de la partícula.

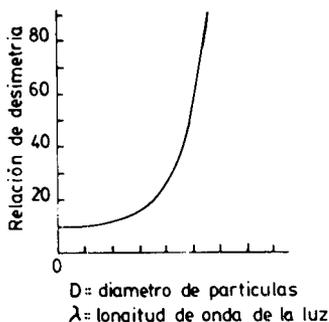


Fig. 7: Relación entre la disimetría y el tamaño de partícula.

Tal como se indicó en la Fig. 7 existe una disimetría del rayo dispersado en función del tamaño y la forma de las partículas que variará con el tamaño de las mismas. Considerando "λ" la longitud de onda del rayo en la suspensión, R el radio de las partículas y "n₁" y "n₂" los índices de refracción de las partículas y del líquido respectivamente, son aplicables según el tamaño de las partículas las ecuaciones siguientes:

1) Ecuación de Rayleigh.

Para pequeñas partículas aisladas de tamaño menor que la longitud de onda del rayo incidente sobre las mismas y que R / λ << 1

$$I_R = \frac{16 \pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right]^2 \quad (14)$$

En esta ecuación I_R es independiente del ángulo dispersado y se aplica a partículas entre 1 y 20 nm. (I_R = Intensidad de luz dispersa).

2) Ecuación de Rayleigh - Gauss - Debye.

Esta ecuación es aplicable cuando (n₁ - n₂). R / λ << 1.

Si el rayo incidente no se distorsiona en su longitud de onda al pasar a través de la partícula se tiene que la dispersión según Rayleigh - Gauss - Debye "I_{RGD}" es

$$I_{RGD} = I_R \times P(\emptyset) \quad (15)$$

P(∅) es conocido como factor de forma para diferentes campos eléctricos es menor que uno para ∅ mayor que cero.

$$P(\emptyset) = [3 (\text{sen } QR - QR \text{ cos } QR) / (QR)^3]^2 \quad (16)$$

donde Q es el "vector de scattering"

$$Q = (4 \pi / \lambda) \text{sen} (\emptyset / 2) \quad \emptyset = \text{ángulo de medida} \quad (17)$$

Esta ecuación es aplicable para partículas entre 20 y 50 nm.

3) Ecuación de Mie

Cuando se cumple que (n₁-n₂)R / λ > 1. La partícula es de mayor tamaño que 50 nm, y el rayo incidente es distorsionado cuando pasa a través de la misma. Entonces la intensidad en función del ángulo es necesario para determinar el tamaño de la partícula, y se precisa el índice de refracción real e imaginario (coeficiente de absorción). Se aplica la teoría de Lorenz Mie.

4.23. Metodica de la técnica de light scattering.

La técnica de "light scattering" nos permite obtener la intensidad absoluta de luz dispersada de un sistema coloidal o de macromoléculas normalmente, en función del ángulo de desviación de la luz incidente en el soluto.

En la práctica una dispersión diluida es iluminada por

un rayo de intensidad estrecha de luz monocromática (antiguamente procedente de un arco de mercurio). Actualmente, esta técnica tras la aparición del láser en 1961, se ha visto ampliamente modificada dando origen a técnicas de luz dispersa dinámica como veremos a continuación. La intensidad del rayo saliente dispersado por la muestra es recogido en un adecuado detector situado a un ángulo predeterminado con respecto al rayo incidente.

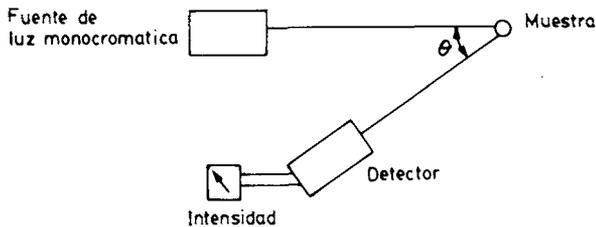


Fig. 8: Esquema simple de light scattering con luz monocromática.

El tamaño de partícula del sol y el índice de refracción relativo regularán las intensidades de luz observadas y su variación con el ángulo de desviación. Con referencia al ángulo de desviación, las tres más comunes aproximaciones para la medida del tamaño de partícula son las siguientes:

- 1) Fijación del ángulo θ a 180° y medida de la intensidad. Esto constituye las medidas de turbidez:
- 2) Medida de la intensidad en cualquier otro ángulo fijado (a menudo suele ser de 90°)
- 3) Medida de la intensidad como función del ángulo.

Los métodos más comunes para obtener el tamaño de partícula mediante light scattering utilizando luz monocromática son los siguientes:

- a) Transmisión.
Este método es capaz de determinar el tamaño de la partícula en el rango de 500 a 3000 Å
- b) Disimetría.
La intensidad de la luz es medida a los ángulos de 45° y 135° , resulta útil para tamaños de partícula por encima de 2000 Å
- c) Espectro Tyndall.
Este método puede ser usado para determinar el tamaño de partículas de sistemas monodispersos de 2200 a 14000 Å de diámetro.
- d) Técnica del máximo y mínimo.
En esta técnica la intensidad de luz es medida como función del ángulo y de los ángulos de máxima y mínima intensidad, es útil para partículas superiores a 2200 Å.
- e) Técnica FAR (Forward angle ratio).
En esta técnica la intensidad de luz difusa es medida

a varios ángulos y es computada a intervalos de 5° . Esta técnica es útil para partículas de diámetros grandes, por encima de 5000 Å.

4.3. Aplicación del láser al light scattering

Con la aplicación del láser a la técnica de luz difusa, ha llevado actualmente a la existencia de los aparatos para determinar el tamaño de partículas siguientes:

4.31. Sistemas de laser difracción

Teniendo en cuenta que la luz dispersada esta formada por tres componentes: REFRACCION, REFLEXION Y DIFRACCION. Esta última es la luz que se desvía tangencialmente al incidir sobre la superficie de la partícula y se dispersa siempre hacia adelante respecto de la fuente, formando anillos concéntricos (Figura 9.)

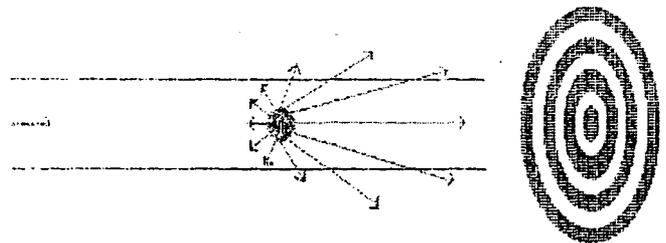


Fig. 9: Difracción de la luz en anillos concéntricos.

La luz difractada es convenientemente recogida por unos sensores que están dispuestos simétricamente para captar esta luz a distintos ángulos según sea el tamaño de las partículas.

Esta técnica es aplicable a partículas de rango por encima de 1,2 micras (doble de la longitud de onda del haz de láser de Helium-Neón de 633 nanómetros) pudiendo extrapolar hasta 0,5 micras. El límite superior de tamaño de partícula llega hasta 2 milímetros. Por tanto es útil en general para partículas sedimentables con el tiempo.

Los sistemas de láser difracción se basan en el principio de Fraunhofer, por el cual pequeñas partículas difractan el rayo a ángulos elevados mientras que partículas mayores lo difractan a ángulos menores (Figura 10). Mediante el modelo de difracción que se tenga, es posible deducir la distribución de tamaños de la mezcla de partículas que provocan la dispersión del rayo de luz monocromática.

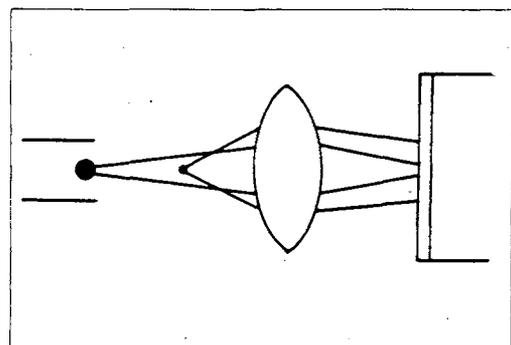


Fig. 10: Teoría de difracción de Fraunhofer.

El esquema del instrumento comercializado con esta técnica se muestra en el Figura 11 siguiente:

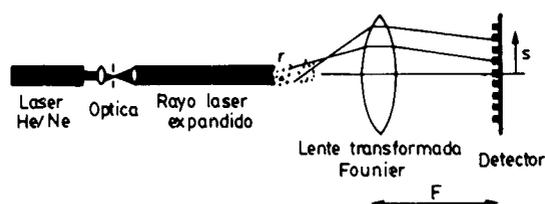


Fig. 11: Esquema del aparato de difracción láser.

El rayo procedente de un láser de helio-neón de bajo poder es expandido en un dirección con objeto de cubrir un amplio campo de partículas, pasando a través de la muestra dispersa. Esta muestra está dispuesta en un sistema de recirculación en el caso de suspensiones o emulsiones o bien es soplada o dispersada como spray en el caso de polvo o niebla respectivamente.

El rayo dispersado por la muestra es recogido en un sistema de lentes de transformación de Fourier dispuesto de tal manera que los rayos recogidos inciden en un detector. Este detector compuesto de fotodiodos semicirculares de silicona, permite medir la intensidad de rayo dispersado a varios ángulos según el rayo incidente. Por selección de diferentes longitudes focales recibidas por las lentes es posible variar el rango de tamaños de partícula que puede ser medido. Actualmente existe un dispositivo óptico adecuado provisto de un sistema de Fourier reversible con una distancia focal de 45mm. que permite detectar con esta técnica partículas submicrométricas.

Los resultados con esta técnica son normalmente dados como:

Tamaño medio o medida de la distribución en peso o volumen y también transformaciones a número, longitud y superficie. Esto va acompañado del grado de dispersión de la campana de Gauss resultante y de la mediana al 50% y otros porcentajes. La distribución se muestra en frecuencia y acumulada y otros parámetros derivados.

4.32. Espectrofotometría de correlación fotónica

En 1827, el botánico Robert Brown se dió cuenta que los granos de polen dispersados en agua tenían un movimiento continuado y aleatorio en todas direcciones al observarlos al microscopio. Este movimiento irregular, es llamado actualmente movimiento Browniano y es independiente de la naturaleza de la sustancia y del medio en el cual está suspendido, bien sea líquido o gas.

El movimiento Browniano es un principio físico independiente de variaciones externas, excepto la temperatura y viscosidad del fluido en el cual las partículas están suspendidas, causado por la agitación térmica y los choques fortuitos de las mismas (Figura 12).

El movimiento vibratorio que se origina como conse-

cuencia de los choques moleculares hace que las partículas difundan en la suspensión.

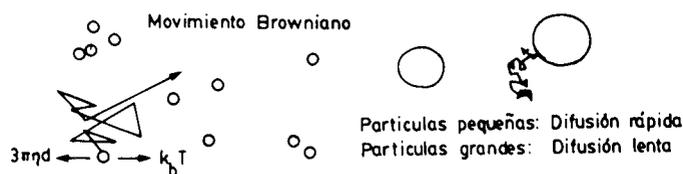


Fig. 12: Movimiento Browniano.

En 1855 Adofl Fick observó que la velocidad de difusión de una sustancia a través de un plano del sistema es proporcional al gradiente de concentración perpendicular a él, lo cual constituye la primera Ley de Fik que se puede escribir:

$$\frac{dw}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (18)$$

donde w = peso
 c = concentración
 t = tiempo
 x = distancia

y D es el coeficiente de difusión.

En 1964 Cummins y Pecora observaron las fluctuaciones temporales en la luz dispersa procedente de pequeñas partículas. La intensidad de ésta para pequeños intervalos de tiempo para valores instantáneos fluctuaban para una intensidad media.

Basándose en lo anterior el método de "espectroscopía de luz dispersa" se basa en el cambio de la luz (o difratada) por las partículas mientras se mueven con movimiento Browniano, que dependen del coeficiente de difusión y en consecuencia del tiempo.

La velocidad en la cual las partículas cambian sus posiciones es también característica del proceso de difusión.

La relación de una señal (intensidad de luz fluctuante) en un período de tiempo determinado, con otra en un período de tiempo diferente es un proceso de auto-correlación, a partir del cual puede evaluarse su dependencia respecto al tiempo. El análisis más exacto y conveniente de estas fluctuaciones de intensidad se realiza mediante la función de auto-correlación.

4.321 Tamaños de partícula con sistemas monodispersos

El resultado de la función de autocorrelación para un sistema monodisperso de partículas esféricas es una función exponencial que va decayendo con el tiempo más rápidamente para partículas pequeñas (rápido movimiento

Browniano) y mas lentamente para partículas grandes. En esta función se recogen las frecuencias o potencia del espectro de las fluctuaciones de intensidad por el efecto de la estadística fotónica (no se discute aquí).

La función de autocorrelación para un sistema de partículas esféricas tiene la expresión:

$$g(\tau) = 1 + C e^{-\tau} \tag{19}$$

en donde,

τ es el tiempo de correlación que es igual $2, D, K^2$
 D es el coeficiente de difusión
 K es el "vector de scattering" que es

$$K = 4\pi \frac{n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \tag{20}$$

λ es la longitud de onda del rayo láser incidente
 θ es el ángulo de scattering.
 n índice de refracción del líquido

Esta función exponencial se indica en la Figura 9.

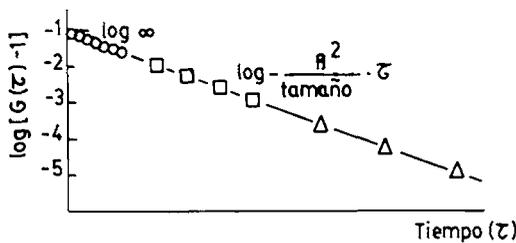


Fig. 9 Función de autocorrelación para partículas esféricas. mono tamaño

Para la obtención del coeficiente de difusión se aplica la ecuación de Stokes - Einstein que tiene la expresión

$$D = \frac{KT}{3\eta d} \tag{21}$$

en la cual

- D = coeficiente de difusión
- T = temperatura absoluta
- η = viscosidad del sistema (para dispersiones diluidas es la del solvente)
- d = diámetro de las partículas esféricas

Hay que indicar que para partículas submicrométricas los valores de K y τ son del rango de microsegundos a milisegundos.

Las partículas grandes en un sistema coloidal dispersan mas el láser que las pequeñas. Para las partículas que son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda del laser, la intensidad dispersada varía con la sexta potencia del diámetro, la relación para partículas grandes es un exponente inferior.

A partir pues de los coeficientes de difusión se puede calcular el tamaño de partícula obteniéndose la correspondiente distribución de tamaños del que se obtiene el tamaño medio y la varianza de la distribución que se expresa como polidispersidad. Esta polidispersidad es una medida de la amplitud de la distribución de tamaños y es para sistemas monodispersos menor de 0.2.

4.323 Tamaño de partícula en sistemas polidispersos

Para el análisis de sistemas polidispersos se utiliza el método de análisis de cumulantes.

El análisis de los datos se realiza calculando la función de auto-correlación siguiente:

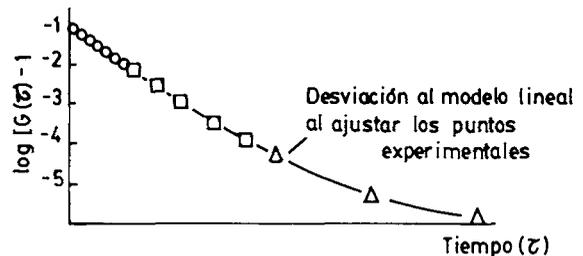


Fig.13: Gráfica de autocorrelación sistema multidisperso

La gráfica de autocorrelación en este caso es curva y se le efectúa un ajuste polinomial de tercer orden que permite obtener el tiempo medio de correlación que está relacionado con el coeficiente de difusión y con el vector de scattering ya indicado

5.323 Técnica experimental de "dynamic light scattering"

Esta técnica es apropiada para caracterizar partículas submicrométricas, constituye un método dinámico de medida de light scattering, la luz dispersada por la muestra es recogida y medida en una adecuada microapertura. La cantidad de luz detectada por esta microapertura, está en función de varios comportamientos del sistema dispersado como es el efecto de la temperatura y el movimiento Browniano. Utilizando técnicas adecuadas de procesado de señal se puede obtener información sobre una amplia variedad de parámetros, entre los que se incluyen el tamaño de partícula, el peso molecular y los coeficientes de difusión.

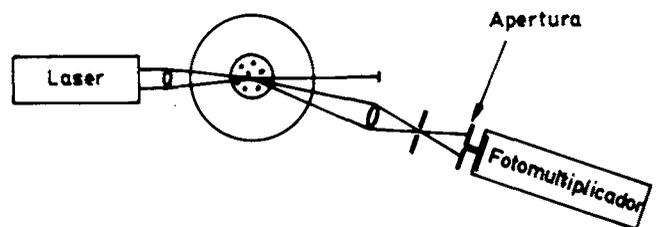


Fig. 7: Esquema del Dinamic Light scattering.

En la figura 7 se indica de forma esquemática el aparato de "Dynamic light scattering" en el que la cubeta con la muestra recibe el rayo laser correspondiente que al ser dispersado convenientemente por las partículas en suspensión es recogido por el fotomultiplicador que está unido a un correlador que es un colector/ procesador de señales, en el cual se obtiene la función de autocorrelación ya comentada anteriormente.

4.4 Métodos eléctricos

6.441 Técnica de Coulter basado en la variación de la conductividad eléctrica.

El fundamento de esta técnica está basado en la variación de resistencia eléctrica de un electrolito que comunica dos electrodos separados por un poro, por el cual deben pasar las partículas. Esta variación de resistencia R es una función de diversas variables:

$$\Delta R = \frac{x_0 \cdot V}{A^2} \cdot \frac{1}{\frac{x}{x - x_i} \cdot \frac{a}{A}} \quad (22)$$

donde,

- x_0 es la resistencia eléctrica del electrolito
- x es la resistencia eléctrica de la partícula
- A sección del orificio (normal al flujo del líquido)
- V volumen de la partícula
- a sección de la partícula (normal al flujo del líquido)

$$X_i = \frac{\text{longitud de la partícula en la dirección del flujo}}{\text{diámetro de la esfera de igual volumen}}$$

Cuando

$$a \gg A \quad x \gg X_0$$

la anterior ecuación se simplifica transformándose en

$$\Delta R \sim X_0 / A^2 V \quad (23)$$

siendo X_0 / A^2 una constante del instrumento.

Esta técnica de Coulter es útil para la determinación del tamaño de partículas dentro del rango de 0,5 - 200 μ .

En esta técnica las limitaciones que se pueden indicar son las siguientes:

- a) Para cubrir amplios rangos de tamaños deben usarse varios orificios, pudiendo taponarse los mismos si son mucho más pequeños que las partículas que deben cruzarlos.
- b) La muestra debe ser insoluble y dispersable en el medio de dispersión.
- c) Cada orificio debe ser calibrado con un sistema monodisperso de tamaño adecuado

d) La concentración de partículas dispersadas debe mantenerse bajo, para evitar el paso de varias partículas a la vez por el orificio del electrodo.

e) El sistema disperso debe diluirse con una solución de electrolito, lo que puede incrementar la inestabilidad del sistema disperso. Por esta causa las medidas deben efectuarse inmediatamente después de la dilución.

f) El aparato se calibra con partículas esféricas, si las partículas tienen otra forma pueden presentarse notables diferencias con los resultados obtenidos con otras técnicas.

Como ventajas pueden indicarse:

- e) Automatización completa del cálculo
- e') Rapidez de medida (en unos minutos pueden contarse varios millares de partículas)
- e") Se precisa una pequeña muestra (pocos mg.)

4.5 Métodos mecánicos

4.51 Método de sedimentación bajo la acción de la gravedad

Con esta técnica se puede obtener la curva de sedimentación de la que a veces es posible pasar a la curva acumulativa.

El rango de tamaños de partícula es de 100 μ m a 0.1 μ m de diámetro. Tanto la densidad de la partícula dispersa como la densidad del líquido y su viscosidad tienen gran influencia en la velocidad de sedimentación tal como indica la ley de Stokes.

Para partículas esféricas de diámetro D la velocidad de sedimentación viene dada por

$$D = K v^{1/2} \quad (24)$$

donde

$$K = \left[\frac{18\eta}{g(\rho - \rho_0)} \right]^{1/2} \quad (25)$$

La sedimentación tiene lugar en un líquido que está caracterizado por su viscosidad (η) y densidad (ρ_0) y temperatura de análisis. En la ecuación se incluye también la aceleración de la gravedad (g) y la densidad de la partícula (ρ)

La curva de sedimentación (tanto por ciento de partículas sedimentadas en función del tiempo) puede obtenerse a través de diferentes técnicas, como son:

- a) Toma de muestras mediante una pipeta especial a la misma altura y a diferentes tiempos: pipeta de Andreasen.

b) Medida continua de la densidad en un punto

c) Medida continua del peso de un platillo sumergido en la dispersión

d) Medida de la adsorción óptica en función de la altura: fotodensitometría.

4.52 Método de centrifugación.

Este método es interesante para partículas muy pequeñas que no sedimentan bajo la acción de la gravedad. Se utiliza especialmente en dispersiones muy finas, las emulsiones pueden ser alteradas.

En este método las partículas suspendidas en el medio son sujetas a la fuerza centrífuga hasta que al alcanzar el régimen estacionario la fuerza centrífuga se iguala a la fuerza de fricción, entonces el diámetro depende de las características de la centrífuga y de la velocidad angular.

En régimen estacionario la fuerza centrífuga es igual a la fuerza de fricción:

$$\frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{8} \Delta \rho \omega^2 x = 3 \pi \eta d \quad (26)$$

donde,

W	velocidad angular
X	distancia eje rotación
V	velocidad sedimentación

si se tiene en cuenta que $v = dx/dt$ resulta

$$dt = \frac{18\eta}{d^2 \Delta \rho \omega^2} \frac{dx}{x} \quad (27)$$

que por integración entre x_2 y x_1 , se transforma en

$$d = \left[\frac{18\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{\Delta \rho \omega^2 t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

donde el diámetro depende de la velocidad angular y el gran problema de esta técnica estriba en lograr velocidades angulares muy constantes, problema de instrumentación aún no resuelto.

Son utilizadas centrífugas de disco determinándose la absorbancia óptica en un punto en función del tiempo. A partir de este registro puede calcularse la curva de distribución de tamaños acumulativa.

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Cadle, R. D. "Particle Size Determination", Interscience, New York (1955)
- 2) Cadle, R. D. "Particle Size: Theory and Industrial Applications". Reinhold, New York, (1965)
- 3) American Society for Testing and Materials Special Technical Publication No. 234 "Symposium on Particle Size Measurement". Philadelphia, Pa, (1958)
- 4) Kerker M. "Scattering of Light and Other Electronic Radiation". Academic Press, (1969)
- 5) Loveland R. P. "Photomicrography" John Wiley, New York, (1970)
- 6) Montgomery D.W., Rubber Age, 84, (1964) 759
- 7) Davidson J.A. and Collins E.A., J. Coll. Interface. Sci. 40. (1972)437
- 8) Kinsman S. "Pigment Handbook". T.C. Patton, Ed. Wiley. Vol III, p 101, New York (1973)
- 9) Rogers P.E. Greenawald, F.S. and Butters W. L., "Pigment Handbook" T, C, Patton, m Ed. Wiley, New York, Vol LI, p 807, (1973)
- 10) Coulter Inc. "Theory of the Coulter Counter", Bulletin T-1 (1958)
- 11) Davidson J.A, Collins E.,A. and Haller H.S. J. Polymer Sci, Part C, No 35, (1971)235
- 12) Rowell R.L. Wallace, T.P. and Kratochvil J.P., J. Coll. Interface Sci. 26, (1968) 494
- 13) Vanderhoff J. "Polymer Colloids" R.M. Fitch, Ed. Plenum Press (1971)
- 14) Mc Fayden P. International Laboratory, 9, (1986).32 - 42

Trabajo recibido en 1992. 01. 09. Aceptado en 1992. 04. 14