

## **PARTICULAS CON MORFOLOGIA NUCLEO – CORAZA. ESTIMACION DE LA DISTRIBUCION BIVARIABLE DE TAMAÑOS POR DISPERSION DE LUZ ESTATICA**

**Luis A. Clementi<sup>a,b</sup>, Jorge R. Vega<sup>a,b</sup>, Luis M. Gugliotta<sup>a</sup>, Arturo Quirantes<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*INTEC – CONICET y Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina,  
lgug@intec.unl.edu.ar*

<sup>b</sup>*Facultad Regional Santa Fe, Universidad Tecnológica Nacional, Lavaise 610, 3000 Santa Fe,  
Argentina, jvega@santafe-conicet.gov.ar*

<sup>c</sup>*Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Los Alcerces 3492, 18071 Granada, España,  
aquiran@ugr.es*

**Palabras Clave:** Partículas Núcleo – Coraza, Distribución de Tamaños de Partícula, Dispersión de Luz Estática, Problema Inverso, Regularización de Tikhonov

**Resumen.** Este trabajo presenta un método novedoso para estimar simultáneamente las distribuciones de tamaños de núcleo (NSD) y de partícula (PSD) en sistemas coloidales de partículas sub-micrométricas con morfología esférica núcleo – coraza a partir de mediciones de dispersión de luz estática (ELS), mediante la determinación de la distribución bivariante de tamaños de núcleo y de partículas. El problema físico conduce al planteo de un problema inverso mal-condicionado el cual se resuelve por regularización de Tikhonov, con selección del parámetro de regularización a partir del método de la curva-L. El método propuesto se evalúa sobre la base de dos ejemplos simulados numéricamente correspondientes a látex poliméricos de partículas con núcleo de poliestireno y coraza de polimetacrilato de metilo, y un caso experimental correspondiente a un sistema coloidal de partículas con núcleo de Hematita y coraza de carbonato de Itrio. Los resultados muestran que el método propuesto es adecuado para estimar la distribución bivariante de tamaños a partir de mediciones de ELS. Con este procedimiento, se recuperan aceptablemente la NSD y la PSD en los ejemplos simulados; y en el caso experimental, se logra una buena concordancia entre las estimaciones y las mediciones obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

## 1 INTRODUCCION

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. Por ejemplo, el comportamiento reológico y la estabilidad química de emulsiones y dispersiones, los procesos de coagulación, y ciertas propiedades magnéticas y ópticas son influenciadas por la PSD (Collins, 1997).

En sistemas coloidales de partículas esféricas con morfología homogénea, como la esquematizada en la Fig. 1a), la PSD discreta,  $f(D_i)$  ( $i = 1, \dots, N$ ), representa la fracción en número (o el número) de partículas con diámetros comprendidos entre  $D_i$  y  $D_i + \Delta D$ . La técnica de dispersión de luz estática (ELS) se ha utilizado ampliamente para estimar la PSD en este tipo de sistemas coloidales (Glatter y col., 1985; Hofer y col., 1989; Finsy y col., 1992; Elicabe, y Frontini, 1996; Frontini, 2008). En ELS se ilumina la muestra a analizar con luz monocromática (láser) de longitud de onda  $\lambda_0$  y se mide la intensidad de luz dispersada,  $I$ , a diferentes ángulos de medición,  $\theta_r$  ( $r = 1, \dots, R$ ). La teoría de Mie (Bohren y Huffman, 1983) permite relacionar la PSD con las mediciones de intensidad de luz dispersada  $I(\theta_r)$  mediante:

$$I(\theta_r) = k_I \sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) ; \quad r = 1, \dots, R \quad (1)$$

donde  $k_I$  es una constante y los coeficientes  $C_I(\theta_r, D_i)$  se calculan a partir de la teoría de Mie (Bohren y Huffman, 1983). Los coeficientes  $C_I(\theta_r, D_i)$  representan la fracción de luz dispersada por una partícula de diámetro  $D_i$  a un ángulo  $\theta_r$ , y dependen del tipo de polarización de la luz, y del índice de refracción del medio ( $n_m$ ) y de las partículas ( $n_p$ ) a la longitud de onda  $\lambda_0$ . La estimación de la PSD  $f(D_i)$  sobre la base de la Ec. (1) involucra la resolución de un problema inverso mal-condicionado (PIMC) en el cual pequeñas perturbaciones en las mediciones producen enormes desvíos en la PSD estimada. Por esta razón, se utilizan normalmente métodos de regularización (Tikhonov y Arsenin, 1977) para resolver el PIMC descrito por la Ec. (1). Por ejemplo, el método de regularización de Tikhonov puede plantearse como un problema de optimización, mediante:

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

donde  $\mathbf{I}$  es el vector ( $R \times 1$ ) cuyas componentes son las mediciones  $I(\theta_r)$ ;  $\hat{\mathbf{I}}$  ( $R \times 1$ ) contiene las intensidades  $\hat{I}(\theta_r)$  obtenidas a partir de la Ec. (1) para la PSD estimada  $\hat{f}(D_i)$ ;  $\hat{\mathbf{f}}$  ( $N \times 1$ ) contiene las ordenadas de  $\hat{f}(D_i)$ ;  $\mathbf{H}$  es la matriz de regularización ( $R \times N$ );  $\alpha$  es el parámetro de regularización; y el símbolo “ $\wedge$ ” indica valor estimado.

En cambio, para sistemas coloidales de partículas esféricas con morfología no homogénea de tipo núcleo – coraza como la que se esquematiza en la Fig. 1b), la distribución de tamaños discreta resulta una función bivariable,  $F(X_l, Y_i)$  ( $l = 1, \dots, L$ ;  $i = 1, \dots, N$ ), la cual representa la fracción en número (o el número) de partículas con diámetro de núcleo comprendido entre  $X_l$  y  $X_l + \Delta X$ , y diámetro de partícula (diámetro total) comprendido entre  $Y_i$  y  $Y_i + \Delta Y$ .

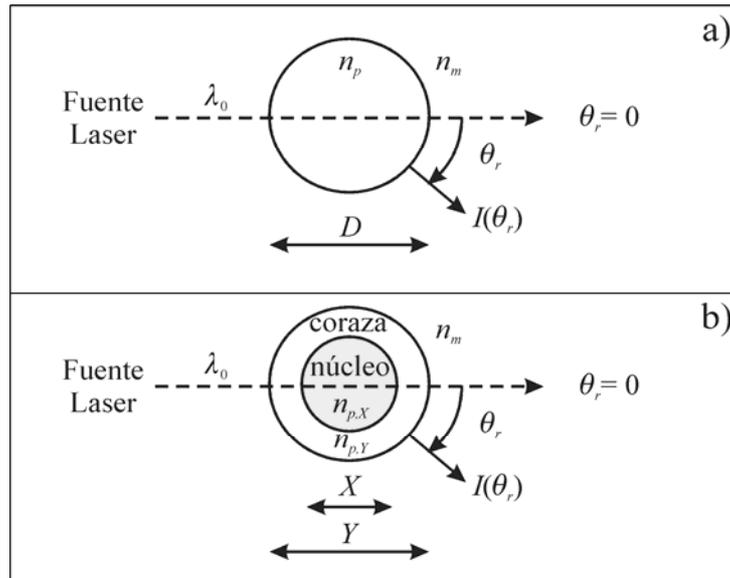


Figura 1: Esquema de dispersión de luz. a) Partícula esférica homogénea de diámetro  $D$  e de índice de refracción  $n_p$ ; b) Partícula núcleo – coraza, de diámetro de núcleo  $X$  e índice de refracción  $n_{p,X}$ , y diámetro de partícula  $Y$  e índice de refracción de coraza  $n_{p,Y}$ .

Para un sistema como el descrito, la distribución bivariable,  $F(X_l, Y_i)$ , permite calcular la distribución de tamaños de núcleo (NSD),  $f_X(X_l)$ , y la PSD,  $f_Y(Y_i)$ , mediante:

$$f_X(X_l) = \sum_{i=1}^N F(X_l, Y_i) \tag{3}$$

$$f_Y(Y_i) = \sum_{l=1}^L F(X_l, Y_i) \tag{4}$$

Además, considerando el espesor de coraza,  $Z_{i,l} = (Y_i - X_l)/2$ , puede definirse a la distribución de espesores de coraza (TSD),  $f_Z(Z_{i,l})$ , la cual se relaciona con  $F(X_l, Y_i)$  y  $f_X(X_l)$  mediante:

$$F(X_l, Y_i) = f_X(X_l) f_Z(Z_{i,l}) = f_X(X_l) f_Z[(Y_i - X_l)/2] \tag{5}$$

La teoría de Aden y Kerker (Bohren y Huffman, 1983) permite relacionar la distribución bivariable  $F(X_l, Y_i)$  con las mediciones de ELS,  $I(\theta_r)$ , mediante:

$$I(\theta_r) = k_I \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^L C_l(\theta_r, X_l, Y_i) F(X_l, Y_i) ; r = 1, \dots, R \tag{6}$$

donde los coeficientes  $C_l(\theta_r, X_l, Y_i)$  se calculan mediante la teoría de Aden y Kerker (Bohren y Huffman, 1983). Los  $C_l(\theta_r, X_l, Y_i)$  representan la fracción de luz dispersada por una partícula de diámetro de núcleo  $X_l$  y diámetro total  $Y_i$ , a un ángulo de  $\theta_r$ , y dependen del tipo de polarización de la luz, y de los índices de refracción del núcleo ( $n_{p,X}$ ), de la coraza ( $n_{p,Y}$ ), y del medio ( $n_m$ ) a la longitud de onda  $\lambda_0$ . La estimación de la distribución bivariable de tamaños,  $F(X_l, Y_i)$ , sobre la base de la Ec. (6) también conduce al planteo de un PIMC.

El problema de estimación de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_i)$  no ha sido reportado

en la literatura. Por otro lado, el problema de estimación de la NSD y la PSD,  $f_X(X_l)$  y  $f_Y(Y_i)$ , ha sido escasamente abordado en la literatura. Quirantes y col. (1997), y Lagasse y Richards (2003) estimaron PSDs en sistemas coloidales de partículas con morfología núcleo-coraza a partir de mediciones de ELS. Quirantes y col. (1997), estimaron la PSD en sistemas de partículas con núcleos de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y corazas de carbonato de Itrio [ $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ ] dispersas en agua, aproximando la distribución  $f_Y(Y_i)$  mediante una expresión normal-logarítmica (de diámetro medio  $\bar{Y}$  y desvío estándar  $\sigma_Y$ ) para obtener por mínimos cuadrados los parámetros de la PSD. En su trabajo, utilizaron una de dos posibles 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 núcleo  $\bar{X}$ , y los parámetros  $\bar{Y}$  y  $\sigma_Y$ ; o ii) consideraron constante la relación  $R_{X,Y} = X_l / Y_i$ , reduciendo las incógnitas también a tres:  $R_{X,Y}$ ,  $\bar{Y}$  y  $\sigma_Y$ . El método propuesto por Quirantes y col. (1997), si bien obtuvo buenas aproximaciones de los diámetros medios de las distribuciones de núcleo y de partícula [en comparación con estimaciones obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)], obtuvo distribuciones con anchos alejados de los esperados. Por otro lado, Lagasse y Richards (2003), trabajando con sistemas de partículas huecas de vidrio y suponiendo una relación  $R_{X,Y}$  constante, aproximaron la distribución  $f_Y(Y_i)$  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 sólo con partículas de tamaños superiores a los 6  $\mu\text{m}$ .

En este trabajo se propone un método para la estimación de la NSD y la PSD en sistemas de partículas con morfología núcleo – coraza, de mayor generalidad en el sentido que permite estimar la distribución bivariable  $F(X_l, Y_i)$ , sin asumir ninguna forma predeterminada. Se evalúa el método sobre la base de dos ejemplos simulados numéricamente correspondientes a látex poliméricos de partículas con núcleos de poliestireno (PS) y corazas de polimetacrilato de metilo (PMMA). Además, se analiza un caso experimental correspondiente a un sistema de partículas con núcleos de Hematita y corazas de carbonato de Itrio, caracterizado previamente mediante TEM.

## 2 DESCRIPCION DEL METODO PROPUESTO

En este trabajo se estiman la NSD y la PSD a partir de la estimación de la distribución bivariable  $F(X_l, Y_i)$  y la posterior aplicación de las Ecs. (3) y (4). Para estimar  $F(X_l, Y_i)$  se propone utilizar el método de regularización de Tikhonov de segundo orden (Tikhonov y Arsenin, 1977). A tal fin, se generaliza la Ec. (2) reescribiéndola como:

$$\min_{\hat{F}} J_{\alpha}(\hat{F}) = \min_{\hat{F}} \left\{ \left\| \mathbf{I} - \hat{\mathbf{I}} \right\|^2 + \alpha \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^N \left\{ \nabla^2 \left[ \hat{F}(X_l, Y_i) \right] \right\}^2 \right\} \quad \text{sueto a: } \hat{F} \geq 0 \quad (7)$$

donde  $\nabla^2 = [\partial^2(\cdot)/\partial X^2 + \partial^2(\cdot)/\partial Y^2]$  es el operador Laplaciano bidimensional implementado numéricamente; y  $\alpha$  es el parámetro de regularización, el cual se obtiene mediante el método de la curva-L (Hansen y O'Leary, 1993).

Debido al mal-condicionamiento del problema inverso y a la presencia de ruido aleatorio en las mediciones  $I(\theta_r)$ , es esperable que el problema de optimización descrito por la Ec. (7) posea múltiples mínimos locales. Por lo tanto, la herramienta de optimización a utilizar

para resolver el PIMC debe ser capaz de obtener la solución correspondiente al óptimo global de la Ec. (7) evitando los óptimos locales. Se utilizó en este trabajo un algoritmo basado en optimización por enjambres de partículas (PSO) (Rocca y col., 2009).

## 2.1 Resolución del PIMC mediante PSO

En un PSO, la búsqueda del óptimo de la Ec. (7) se lleva a cabo mediante un conjunto o “enjambre” de “partículas” (para evitar confusiones, el término “partícula” correspondiente al PSO se indica entre comillas). En el contexto de PSO, una “partícula” representa una posible solución a la Ec. (7). Durante la ejecución de un PSO, cada “partícula” en el enjambre se mueve continuamente por el espacio de solución hasta que se alcanza un estado estable (Rocca y col., 2009).

La  $p$ -ésima “partícula” en el enjambre representa un punto en un espacio de  $L \times N$ , o sea:

$$\mathbf{F}^p = \begin{bmatrix} F^p(X_1, Y_1) & \cdot & \cdot & F^p(X_L, Y_1) \\ F^p(X_1, Y_2) & \cdot & \cdot & F^p(X_L, Y_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F^p(X_1, Y_N) & \cdot & \cdot & F^p(X_L, Y_N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{1,1}^p & \cdot & \cdot & F_{L,1}^p \\ F_{1,2}^p & \cdot & \cdot & F_{L,2}^p \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F_{1,N}^p & \cdot & \cdot & F_{L,N}^p \end{bmatrix}$$

La mejor posición obtenida por la  $p$ -ésima “partícula” [o sea, la posición que produjo el menor valor  $J_\alpha$  de la Ec. (7)],  $\mathbf{B}^p$ , y la mejor posición obtenida históricamente por el PSO,  $\mathbf{G}$ , están representadas mediante:

$$\mathbf{B}^p = \begin{bmatrix} B_{1,1}^p & \cdot & \cdot & B_{L,1}^p \\ B_{1,2}^p & \cdot & \cdot & B_{L,2}^p \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ B_{1,N}^p & \cdot & \cdot & B_{L,N}^p \end{bmatrix} ; \mathbf{G} = \begin{bmatrix} G_{1,1} & \cdot & \cdot & G_{L,1} \\ G_{1,2} & \cdot & \cdot & G_{L,2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ G_{1,N} & \cdot & \cdot & G_{L,N} \end{bmatrix}$$

Además, la  $p$ -ésima “partícula” se mueve sobre el espacio de solución con una velocidad dada por:

$$\mathbf{V}^p = \begin{bmatrix} V_{1,1}^p & \cdot & \cdot & V_{L,1}^p \\ V_{1,2}^p & \cdot & \cdot & V_{L,2}^p \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ V_{1,N}^p & \cdot & \cdot & V_{L,N}^p \end{bmatrix}$$

En cada iteración,  $k$ , la posición de las partículas y su velocidad son manipuladas de acuerdo con (Shi y Eberhart, 1998; Rocca y col., 2009):

$$\mathbf{V}^p[k+1] = w_k \mathbf{V}^p[k] + c_1 R_1 \{\mathbf{B}^p - \mathbf{F}^p[k]\} + c_2 R_2 \{\mathbf{G} - \mathbf{F}^p[k]\} \quad (8a)$$

$$\mathbf{F}^p[k+1] = \mathbf{F}^p[k] + \mathbf{V}^p[k+1] \quad (8b)$$

donde  $w_k$  es la llamada 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). Existen infinitas

combinaciones posibles para los parámetros operativos  $w_k$ ,  $c_1$ , y  $c_2$  en una PSO. Se utilizan aquí los parámetros propuestos por Trelea (2003):  $c_1 = c_2 = 1.7$  y  $w_k = 0.6$ .

El enjambre se inicializa aleatoriamente en la primer iteración ( $k = 1$ ) a partir de una distribución de probabilidades homogénea. En cada iteración, se utilizan las Ecs. (8a) y (8b) para actualizar la velocidad y posición de cada partícula en el enjambre. El número total de iteraciones en el PSO,  $K$ , se escoge de modo de asegurar la convergencia del algoritmo, y se adopta a  $\mathbf{G}$  como la solución obtenida por la PSO. Mayores detalles sobre la implementación de PSOs pueden encontrarse en Shi y Eberhart (1998), y Rocca y col. (2009).

### 3 ANALISIS 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 poliestireno (PS) y corazas de polimetacrilato de metilo (PMMA) dispersas en agua. Para implementar las simulaciones, se discretizó el eje X en el rango [300 - 600] nm, y el eje Y en el rango [300 - 800] nm, ambos en intervalos de 5nm. La distribución bivariable  $F_1$  se generó a partir de la Ec. (5) asumiendo: i) una NSD  $f_{X,1}$  de tipo normal-logarítmica, obtenida a partir de la Ec. (9), de media  $\bar{D}_{g,X1} = 400$  nm, y desvío  $\sigma_{L,X1} = 0.04$ ; y ii) una TSD  $f_{Z,1}$  normal-logarítmica [Ec. (9)] de media  $\bar{D}_{g,Z1} = 15$  nm y desvío  $\sigma_{L,Z1} = 0.30$ . De forma similar, la distribución  $F_2$  se obtuvo asumiendo: i) una NSD  $f_{X,2}$  normal-logarítmica [Ec. (9)] de media  $\bar{D}_{g,X2} = 450$  nm, y desvío  $\sigma_{L,X2} = 0.035$ ; y ii) una TSD  $f_{Z,2}$  normal-logarítmica de media  $\bar{D}_{g,Z2} = 25$  nm y desvío  $\sigma_{L,Z2} = 0.35$ .

$$f(D) = \frac{\Delta D}{D \sigma_L \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{[\ln(D/\bar{D}_g)]^2}{2\sigma_L^2} \right] \quad (9)$$

$F_1$  y  $F_2$  exhiben diferentes distribuciones de núcleo y espesores de coraza y fueron escogidas para evaluar la performance del método de estimación ante distribuciones de diferente ancho y tamaño medio.  $F_1$  exhibe una TSD muy angosta y de bajo espesor medio, mientras que la TSD para  $F_2$  resulta más ancha y de mayor espesor medio.

Las distribuciones  $F_1$  y  $F_2$  se utilizaron para simular las mediciones de ELS,  $I_1$  e  $I_2$  respectivamente, mediante la Ec. (6), a los ángulos comprendidos en el intervalo [20° - 150°] en incrementos de 5°. Se asumió un láser de He-Ne ( $\lambda_0 = 632.8$  nm). A la longitud de onda  $\lambda_0$  se tiene  $n_m = 1.3316$  (Kerker, 1969);  $n_{p,X} = 1.5728$  (Inagaki y col., 1977), y  $n_{p,Y} = 1.489$  (Kasarova y col., 2007). Para simular ejemplos cercanos a la experimentación, se perturbaron las mediciones con ruido aleatorio de distribución Gaussiana, media nula y desvío estándar igual al 0.25% del máximo de las mediciones. Se presentan en las Figs. 2) y 3) las distribuciones de núcleo (a), de coraza (b), la distribución bivariable (c), y las mediciones de ELS simuladas (d).

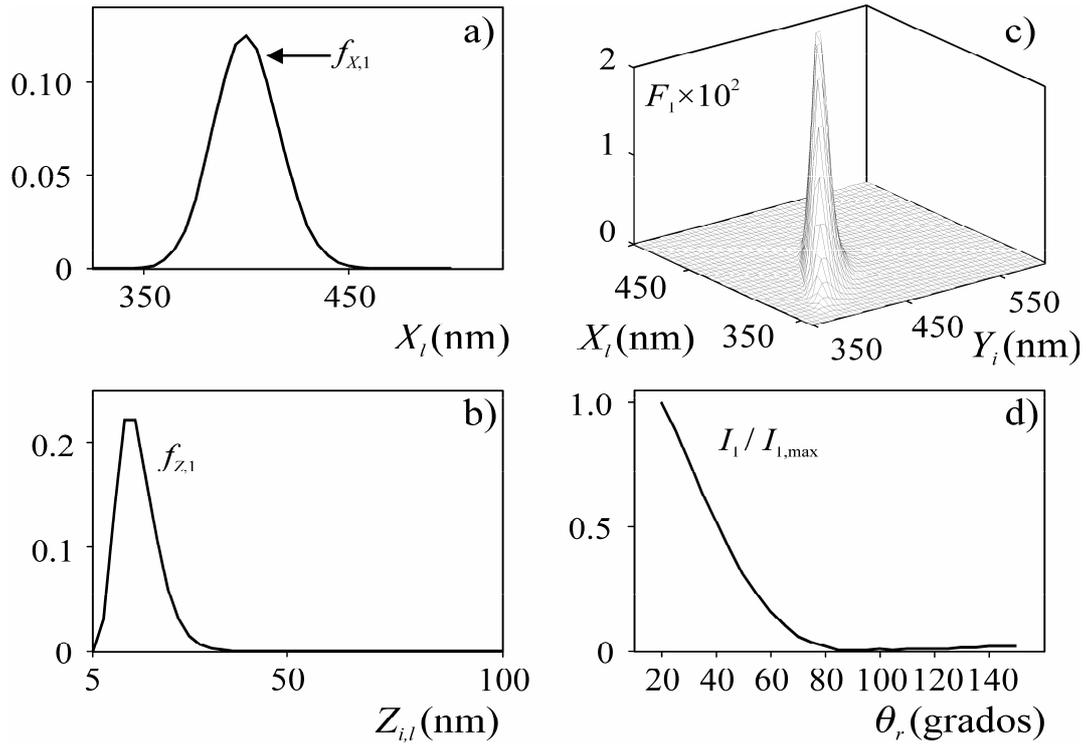


Figura 2: Ejemplo simulado 1. a) Distribución de tamaños de núcleos,  $f_{X,1}$ ; b) Distribución de espesores de coraza  $f_{Z,1}$ ; c) Distribución bivariable,  $F_1$ ; y d) Medición ELS.

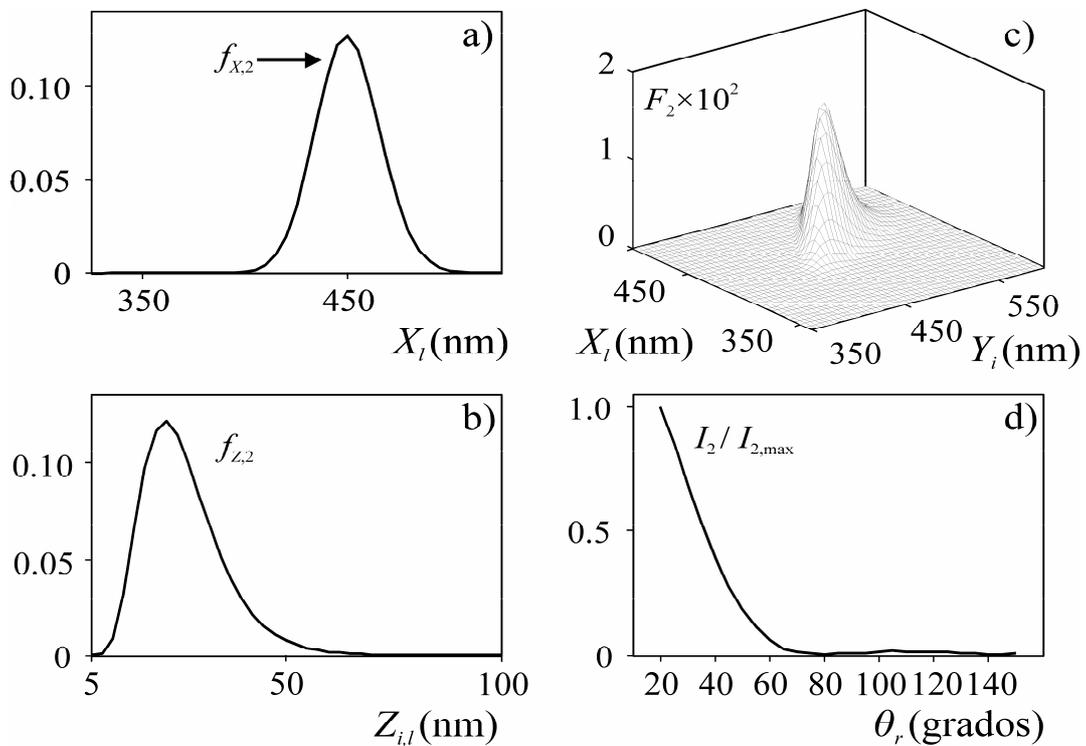


Figura 3: Ejemplo simulado 2 (Leyendas como en la Fig. 2)

Para resolver el problema inverso descrito por la Ec. (7), se seleccionó el rango de diámetros [300 - 600] nm para el eje X y el rango [300 - 800] nm para el eje Y, ambos en intervalos de 20 nm. El problema inverso se resolvió mediante la PSO descrita en la Sección 2.1 utilizando 50 partículas en el enjambre y 25.000 iteraciones. Las distribuciones bivariantes obtenidas,  $\hat{F}_1$  y  $\hat{F}_2$ , se utilizan para estimar las distribuciones de núcleo,  $\hat{f}_X$ , y de partícula,  $\hat{f}_Y$ , a partir de las Ecs. (3) y (4) respectivamente. Se muestran en las Figs. 4) y 5) las distribuciones  $\hat{f}_X$  y  $\hat{f}_Y$  estimadas. Se observa de las Figs. 4a) y 5a) que aunque las estimaciones para las distribuciones de tamaños de núcleo  $\hat{f}_X$ , resultan algo más anchas que las simuladas, constituyen estimaciones aceptables. Por otro lado, las Figs. 4b) y 5b) muestran que las PSD estimadas  $\hat{f}_Y$  resultan muy cercanas a las obtenidas mediante la Ec. (4) aplicada sobre las distribuciones bivariantes simuladas,  $F_1$  y  $F_2$ .

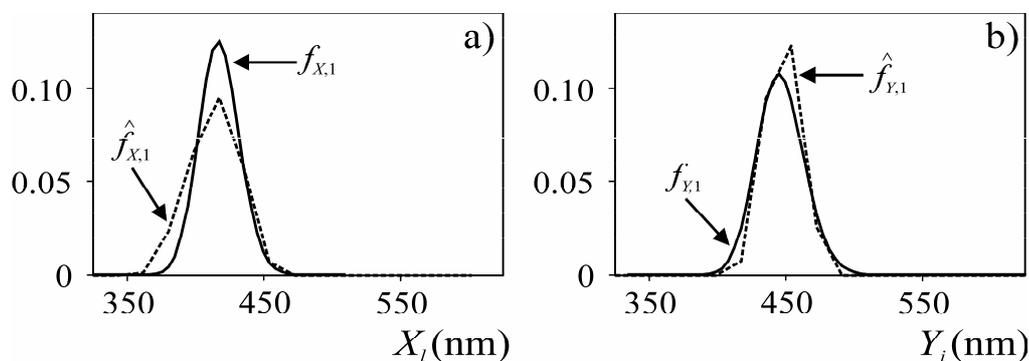


Figura 4: Ejemplo simulado 1. a) Distribución de tamaños de núcleos simulada,  $f_{X,1}$ , y estimada  $\hat{f}_{X,1}$ ; b) Distribuciones de tamaños de partícula simulada  $f_{Y,1}$  y estimada  $\hat{f}_{Y,1}$ .

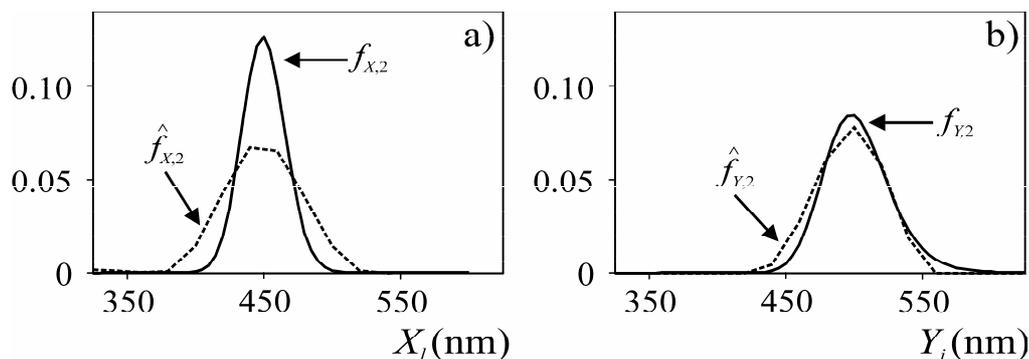


Figura 5: Ejemplo simulado 2. (Leyendas como en la Fig. 4).

#### 4 VALIDACION EXPERIMENTAL

Se realizó la validación experimental del método propuesto, sobre una muestra constituida por partículas con núcleos de hematita y corazas de carbonato de Itrio, dispersas en agua. La medición,  $I_3(\theta_r)$ , [Figs. 6a)], fue obtenida en un espectrómetro Malvern 4700, con un láser de Argon ( $\lambda_0 = 488$ ) polarizado perpendicularmente, a los ángulos comprendidos entre [20° - 150°] en incrementos de 5°. A la longitud de onda  $\lambda_0$  los índices de refracción resultan:  $n_m = 1.3370$ ,  $n_{p,X} = 3.0860 + 0.4910i$ , y  $n_{p,Y} = 1.6500$  (Quirantes y col., 1997).

La muestra también se caracterizó por TEM. La distribución de tamaños de núcleo  $f_X$  se aproximó mediante una distribución normal-logarítmica de orden cero (ZOLD) (Quirantes y col., 1997) de media  $\bar{X} = 54$  nm y desvío  $\sigma_X = 0.17$ . De igual forma, la PSD  $f_Y$  se aproximó mediante una ZOLD de media  $\bar{Y} = 130$  nm y desvío  $\sigma_Y = 0.29$ . Se muestran en las Figs. 6b) y 6c) las distribuciones  $f_X$  y  $f_Y$  respectivamente obtenidas por TEM, las cuales se utilizaron como referencia para comparar las estimaciones obtenidas a partir del método de estimación propuesto.

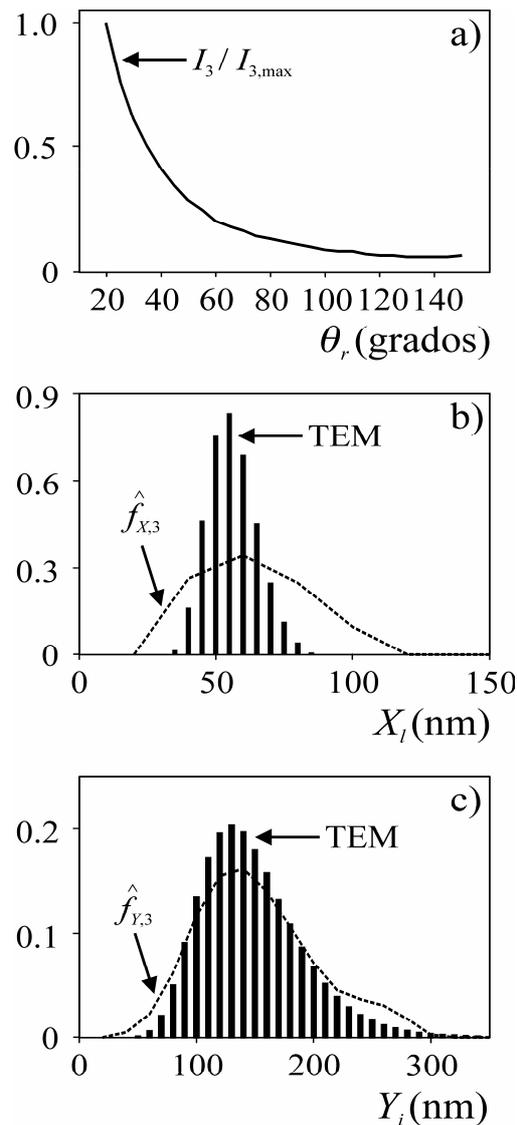


Figura 6: Ejemplo experimental  $F_3$ . Medición de ELS (a), y distribuciones de tamaños de núcleos (b) y de partícula (c) obtenidas por TEM y estimadas mediante el método propuesto.

Para caracterizar la muestra mediante ELS, el problema inverso de la Ec. (7) se resolvió mediante la PSO descrita en la Sección 2.1. Se discretizó el eje  $X$  en el rango [20 - 300] nm, y el eje  $Y$  en el rango [20 - 500] nm, ambos en incrementos de 20 nm. La distribución bivariable obtenida,  $\hat{F}_3$ , se utilizó para obtener las estimaciones  $\hat{f}_{X,3}$  y  $\hat{f}_{Y,3}$  a partir de las Ecs. (3) y (4) respectivamente, las cuales se muestran en las Figs. 6b) y 6c) respectivamente. Puede verse que el método propuesto logra obtener estimaciones aceptables de la distribución

de tamaños de núcleo,  $f_{X,3}$ , y de las distribuciones de tamaños de partícula,  $f_{Y,3}$ , respecto de las distribuciones obtenidas mediante TEM. Los resultados concuerdan cualitativamente con los obtenidos en los ejemplos simulados correspondientes a  $F_1$  y  $F_2$ . En el caso particular de la estimación  $\hat{f}_{X,3}$ , se observa una distribución de un ancho algo mayor a la obtenida por TEM, aunque el diámetro medio resulta muy bien recuperado. Por otro lado, la estimación de la PSD,  $\hat{f}_{Y,3}$ , resulta muy cercana a la obtenida por TEM.

## 5 CONCLUSIONES

Se presentó un método novedoso para estimar distribuciones de tamaños de partículas núcleo - coraza. El método utiliza mediciones ELS para estimar las distribuciones de tamaños de núcleo y de partícula, mediante la estimación de la distribución bivariable de tamaños, sin la necesidad de asumir una forma predeterminada para las distribuciones involucradas. El método propuesto conduce a la resolución de un problema inverso mal-condicionado el cual se aborda utilizando la técnica de regularización de Tikhonov de segundo orden, con resolución mediante un algoritmo de optimización por enjambre de partículas. Se evaluó el método sobre la base de ejemplos simulados correspondientes a látex poliméricos de partículas con núcleo de poliestireno y coraza de polimetacrilato de metilo, y mediante un caso experimental que involucra partículas con núcleos de Hematita y corazas de Carbonato de Itrio previamente caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión. Tanto en los ejemplos simulados como en el caso experimental las distribuciones de tamaños de núcleo obtenidas resultaron mas anchas que las esperadas, sin embargo, dada la complejidad del problema inverso involucrado, constituyen estimaciones aceptables. Por otro lado, las estimaciones de las distribuciones de tamaños de partícula resultaron muy cercanas a las esperadas. Los resultados obtenidos lograron mejorar notablemente los reportados en la literatura (Quirantes y col., 1997) sin la necesidad de asumir formas predeterminadas para las distribuciones de tamaños involucradas.

## REFERENCIAS

- Bohren, C. y Huffman, D., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
- 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.
- Eliçabe, G. y Frontini, G.L., Determination of the Particle Size Distribution of Latex Using a Combination of Elastic Light Scattering and Turbidimetry: A Simulation Study. *J. Coll. and Interf. Sci.*, 181: 669, 1996.
- Finsy, R., Deriemaeker, L., Geladé, E., y Joosten, J., Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distribution. *J. of Col. and Int. Sci.*, 153: 337, 1992.
- 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.
- Glatter, O., Hofer, M., Jorde, C. y Eigner, W., Interpretation of Elastic Light Scattering Data in Real Space. *J. of Col. and Int. Sci.*, 105: 577, 1985.
- Gugliotta L.M.; Clementi L.A.; 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: The Use of the L-curve in the Regularization of

- Discrete Ill-posed Problems. *SIAM J. Sci. Comput.*, 14: 1487, 1993.
- Hofer, M., Schurz, J., y Glatter, O., Oil-Water Emulsion: Particle Size Distributions from Elastic Light Scattering Data. *J. of Col. and Int. Sci.*, 127: 147, 1989.
- Inagaki T., Arakawa E.T., Hamm R.N., y Williams M.W., Optical Properties of Polystyren from the Near Infrared to the X-Ray Region and Convergence of Optical Sum Rules. *Physical Review*, 6 (15): 3243, 1977.
- Kasarova S.N., Sultanova N. G, Ivanov C.D., y Nikolov I.D., Analysis of the Dispersion of Optical Plastic Materials. *Optical Materials*, 29: 1481, 2007.
- Kerker, M., *The Scattering of Light and other Electro-Magnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
- Lagasse R.R., y Richards D.W., Determining the Size Distribution of Core-Shell Spheres and Other Complex Particles by Laser Diffraction. *J. of Coll. and Int. Sci.*, 267: 65, 2003.
- Quirantes, A., Plaza, R., y Delgado, A., Static Light Scattering Study of Size Parameters in Core-Shell Colloidal Systems. *J. of Coll. and Int. Sci.*, 189: 236, 1997.
- Rocca, P., Benedetti, M., Donelli, M. Franceschini, D. y Massa, A. Evolutionary Optimization as Applied to Inverse Scattering Problems. *Inverse Problems*, 25: 1, 2009.
- Shi, Y. y Eberhart, R., A Modified Particle Swarm Optimizer. *Proceedings of the IEEE Conference on Evolutionary Computation*, ICEC, Singapore. 69, 1998.
- Tikhonov, A. y Arsenin, V., *Solution of Ill-posed Problems*, Wiley, New York, 1977.
- Trelea, I.C., The Particle Swarm Optimization Algorithm: Convergence Analysis and Parameter Selection. *Information Processing Letters*, 85: 317, 2003.

## AGRADECIMIENTOS

A CONICET, MinCyT, Universidad Nacional del Litoral y Universidad Tecnológica Nacional por el apoyo financiero recibido.