

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA POR TURBIDIMETRÍA. COMPARACIÓN DE TRES TÉCNICAS DE RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA INVERSO

Maria F. Izaguirre^a, Luis A. Clementi^{b,c}, Jorge R. Vega^{b,c} y Luis M. Gugliotta^c

^a*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Ruta Prov. 11, Km. 10, 3100 Oro Verde, Argentina, contacto@bioingenieria.edu.ar, <http://www.bioingenieria.edu.ar>*

^b*Facultad Regional Santa Fe, Universidad Tecnológica Nacional, Lavaise 610, 3000 Santa Fe, Argentina, webmaster@frsf.utn.edu.ar, <http://www.frsf.utn.edu.ar>*

^c*INTEC, CONICET y Universidad Nacional del Litoral, Colect. Ruta Nac. 168, Km. 472, 3000 Santa Fe, Argentina, director@intec.unl.edu.ar, <http://www.intec.santafe-conicet.gov.ar>*

Palabras Clave: Látex, Distribución de Tamaños de Partículas, Turbidimetría, Problema Inverso Mal-condicionado, Redes Neuronales de Regresión Generalizada, Regularización de Tikhonov.

Resumen. En este trabajo se estudian tres métodos alternativos para resolver el problema inverso mal-condicionado (PIMC) que permite estimar la distribución de tamaños de partícula (PSD) en suspensiones coloidales a partir de mediciones de turbidimetría (T). El primer método utiliza una red neuronal de regresión generalizada (GRNN) entrenada a partir de un conjunto de patrones representados por distribuciones Gaussianas exponencialmente modificadas (EMG). El segundo método utiliza un esquema de mínimos cuadrados (LS) y representa a la PSD como una distribución EMG. Finalmente, el tercer método utiliza un esquema de regularización de Tikhonov (TR) y no requiere de ninguna suposición a priori con respecto a la forma de la PSD. Los tres métodos se comparan sobre la base del análisis de látex de poliestireno en agua con diámetros promedios de partícula de 50 nm, 100 nm, 200 nm y 500 nm, analizados con un espectrofotómetro estándar. A modo de comparación, las muestras también se analizaron mediante fotodensitometría centrífuga de disco (DCP). En la mayoría de los casos analizados, el método de TR produjo soluciones que exhiben múltiples modos espurios erróneos. Por el contrario, la parametrización utilizada en la GRNN y en el método de LS logró eliminar los modos espurios, obteniéndose estimaciones aceptables de la PSD en comparación con las obtenidas mediante DCP. Como ventaja adicional del método de GRNN, se destaca su elevada velocidad para determinar la PSD, ya que una vez entrenada la red, la estimación de la PSD obtenida a partir de una medición resulta casi instantánea.

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).

En el caso particular de los coloides poliméricos (látex), la PSD es una propiedad de gran 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). En los procesos de polimerización en emulsión y en dispersión, la PSD también afecta la formación de las partículas poliméricas, su crecimiento, y la interacción entre las mismas (Kourti, 1989). 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 los procesos de polimerización, y para diseñar y desarrollar políticas de control en-línea de las polimerizaciones (Gugliotta y col., 2010).

La polimerización en emulsión y en suspensión representan los principales procesos industriales para la producción de látex poliméricos. El diseño de estrategias de control de la PSD de látex en reacciones de polimerización requiere del monitoreo “on-line” de dicha variable. La técnica de turbidimetría (T) se ha propuesto como una herramienta factible para el monitoreo de tamaños de partícula en reacciones de polimerización en emulsión y en suspensión (Reis y col., 2007). La estimación de la PSD de un látex a partir de mediciones de T requiere de la resolución de un problema inverso mal-condicionado consistente en invertir la medición obtenida sobre la base del modelo matemático que describe el fenómeno de turbidez, es decir, la teoría de dispersión de Mie (Bohren y Huffman, 1983).

En un experimento de T, se mide a distintas longitudes de onda, λ_j ($j = 1, \dots, J$), 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. 1a). 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, $I_t(\lambda_j)$, 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, ℓ es el camino óptico recorrido por el haz de luz (igual al espesor de la cubeta portamuestra), e $I_0(\lambda_j)$ es la intensidad de luz incidente. La fotografía de la Fig. 1b) muestra el espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 25) utilizado en este trabajo para realizar las mediciones de T.

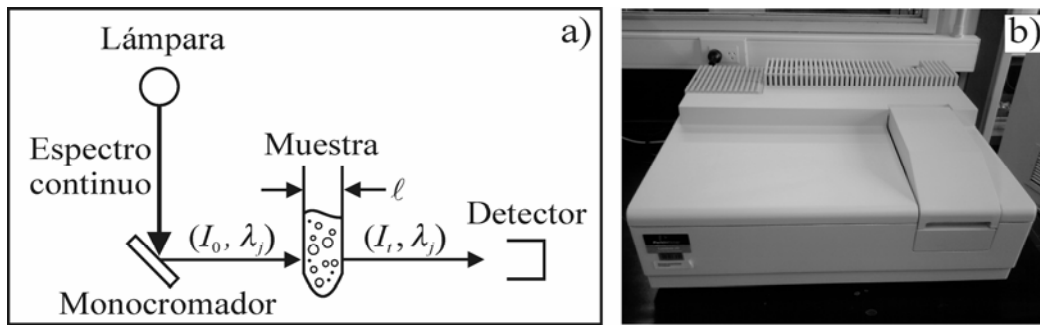


Figura 1: a) Esquema de un espectrofotómetro para medición de T. b) Fotografía de un equipo UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 25

En suspensiones coloidales de partículas esféricas y morfología homogénea, la PSD discreta, $f(D_n)$ ($n = 1, \dots, N$), representa la fracción en número de partículas con diámetros comprendidos entre D_n y $D_n + \Delta D$. En ausencia de dispersión múltiple, es decir, asumiendo que la luz dispersada por una partícula no interactúa con ninguna otra, la teoría de Mie (Bohren y Huffman, 1983) permite relacionar la PSD, $f(D_n)$, con la medición de T, $\tau(\lambda_j)$, mediante (Kourti, 1989; Gugliotta y col., 2010):

$$\tau(\lambda_j) = k_\tau \sum_{n=1}^N Q_{ext}[\lambda_j, D_n, n_m(\lambda_j), n_p(\lambda_j)] D_n^2 f(D_n) ; j = 1, \dots, J \quad (1)$$

donde k_τ es una constante y los coeficientes $Q_{ext}[\lambda_j, D_n, n_m(\lambda_j), n_p(\lambda_j)]$ se calculan a partir de la teoría de dispersión de Mie (Bohren y Huffman, 1983). Los coeficientes $Q_{ext}[\lambda_j, D_n, n_m(\lambda_j), n_p(\lambda_j)]$ representan la eficiencia de extinción de la luz (de longitud de onda λ_j) por parte de una partícula de diámetro D_n e índice de refracción $n_p(\lambda_j)$ inmersa en un medio no absorbente de índice de refracción $n_m(\lambda_j)$.

La Ec. (1) representa un sistema de J ecuaciones algebraicas lineales con N incógnitas y por lo tanto admite una representación de tipo matricial, según:

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

donde $\boldsymbol{\tau}$ ($J \times 1$) es el vector cuyas componentes son las mediciones $\tau(\lambda_j)$; la matriz \mathbf{K} ($J \times N$) incluye los coeficientes $K(j, n) = Q_{ext}[\lambda_j, D_n, n_m(\lambda_j), n_p(\lambda_j)] D_n^2$; y \mathbf{f} ($N \times 1$) es el vector cuyas componentes son las ordenadas de la PSD, $f(D_n)$.

A partir de $\boldsymbol{\tau}$ es posible estimar la PSD por inversión numérica de la Ec. (2). Para ello, deben conocerse los índices de refracción del medio [$n_m(\lambda_j)$] y de las partículas [$n_p(\lambda_j)$] correspondientes a las longitudes de onda λ_j a las cuales se realiza la medición. Desafortunadamente, dicha inversión constituye un problema inverso mal-condicionado (PIMC) (Eliçabe y Frontini, 1996), debido a que la matriz \mathbf{K} es cuasi-singular. Por lo tanto, una estimación de la PSD no puede obtenerse mediante una inversión directa de la Ec. (2), como por ejemplo mediante la pseudo-inversa: $[(\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T] \boldsymbol{\tau}$.

Las técnicas de regularización (Tikhonov y Arsenin, 1977) se han utilizado frecuentemente para resolver el PIMC consistente en estimar la PSD a partir de la Ec. (2) (Eliçabe y Frontini, 1996; Lloset y col., 1996; Vega y col., 2003). Por el contrario, la implementación de

métodos alternativos para estimar la PSD a partir de mediciones de T se han reportado escasamente. Por ejemplo, Li y col. (2001) implementaron una red neuronal de tipo feedforward (FANN) para estimar la PSD en dispersiones coloidales a partir de mediciones de T. Aproximando la PSD mediante una distribución normal-logarítmica, se utilizó la FANN para estimar el diámetro medio y desvío estándar de la misma. El método propuesto fue evaluado mediante muestras experimentales logrando estimaciones aceptables de la PSD en comparación con la técnica de difracción de luz.

En este trabajo se propone un método basado en una red neuronal de regresión generalizada (GRNN) para estimar la PSD a partir de mediciones de T. La GRNN se evalúa sobre la base de cuatro muestras experimentales correspondientes a látex de poliestireno en agua previamente caracterizados mediante fotodensitometría centrífuga de disco (DCP). Adicionalmente, a modo de comparación, se plantea la estimación de la PSD mediante dos métodos alternativos: i) un algoritmo de mínimos cuadrados, el cual aproxima la PSD mediante una distribución Gaussiana exponencialmente modificada (EMG); y ii) un método de regularización de Tikhonov de segundo orden.

2 RESOLUCIÓN DEL PIMC

2.1 Red Neuronal de Regresión Generalizada

Este tipo de red resulta útil en aplicaciones de aproximación de funciones, siendo además de sencilla implementación (Specht, 1991 y 1993). En la Fig. 2) se muestra un esquema de la arquitectura de una GRNN.

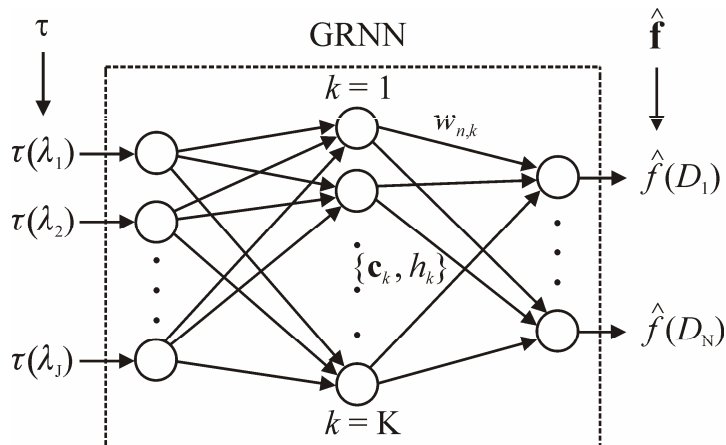


Figura 2: Representación esquemática de una GRNN

La GRNN posee J entradas, las componentes de la medición $\tau = [\tau(\lambda_1), \dots, \tau(\lambda_J)]$; N salidas, las componentes de la PSD estimada $\hat{\mathbf{f}} = [\hat{f}(D_1), \dots, \hat{f}(D_N)]$; J 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 como entrada el vector de medición, τ ; y se encuentra asociada con una función de activación, la cual gobierna la amplitud de su salida, h_k . La función de activación de cada neurona en la capa oculta es una función Gaussiana [Ec. (2.16)], la cual resulta simétrica respecto de su centro \mathbf{c}_k ($J \times 1$), 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:

$$h_k = e^{-\frac{\|\boldsymbol{\tau} - \mathbf{c}_k\|^2}{2\sigma_{s,k}^2}}; \quad k = 1, \dots, K. \quad (3)$$

donde la magnitud escalar $\|\boldsymbol{\tau} - \mathbf{c}_k\|$ representa la distancia entre el vector de medición $\boldsymbol{\tau}$ ($J \times 1$) y el vector centro de la neurona \mathbf{c}_k ($J \times 1$), 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 cada neurona en la capa oculta, según:

$$\hat{f}(D_n) = \frac{\sum_{k=1}^K w_{n,k} h_k}{\sum_{k=1}^K h_k}; \quad n = 1, \dots, N. \quad (4a)$$

donde $w_{n,k}$ es el factor de peso de la conexión entre la k -ésima neurona de la capa oculta y la n -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 $\{\boldsymbol{\tau}_p, \mathbf{f}_p\}$ 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 $\mathbf{c}_k = \boldsymbol{\tau}_k$; y los pesos de sus interconexiones como $\mathbf{w}_k = \mathbf{f}_k$. Por lo tanto, la salida de la GRNN [Ec. (4a)] puede reescribirse en función de los patrones de entrenamiento, según:

$$\hat{f}(D_n) = \frac{\sum_{k=1}^K f_k(D_n) h_k}{\sum_{k=1}^K h_k}; \quad n = 1, \dots, N. \quad (4b)$$

donde:

$$h_k = e^{-\frac{\|\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_k\|^2}{2\sigma_{s,k}^2}}; \quad k = 1, \dots, K. \quad (4c)$$

Bajo el esquema descrito, y ante una entrada $\boldsymbol{\tau}$, la salida $\hat{\mathbf{f}}$ de la GRNN se obtiene como un promedio ponderado de aquellos patrones \mathbf{f}_p para los cuales $\boldsymbol{\tau}_p$ se encuentra “suficientemente” cerca de $\boldsymbol{\tau}$. Los coeficientes $\sigma_{s,k}$ regulan la selectividad de cada neurona. Un $\sigma_{s,k}$ pequeño produce neuronas altamente selectivas, y por lo tanto sólo aquellas neuronas para las cuales la distancia $\|\boldsymbol{\tau} - \mathbf{c}_k\| = \|\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_k\|$ es pequeña contribuirán a la salida de la red. Por el contrario, valores $\sigma_{s,k}$ grandes determinan que neuronas con distancias $\|\boldsymbol{\tau} - \mathbf{c}_k\|$ mayores (y por lo tanto un número mayor de neuronas) contribuyan a la salida $\hat{\mathbf{f}}$ de la GRNN.

Para implementar el entrenamiento de la red se utilizó un conjunto de $K = 19.000$ patrones. Cada patrón de entrenamiento $\mathbf{f}_p = [f_p(D_1), \dots, f_p(D_N)]$ corresponde a una PSD definida en el rango de diámetros [10 nm – 650 nm] en intervalos $\Delta D = 5$ nm, la cual responde a una distribución EMG, según

$$f_p(D_n) = \frac{\Delta D}{\sqrt{2\pi}\sigma_{G,p}} \exp\left[-\frac{(D_n - \bar{D}_{G,p})^2}{2\sigma_{G,p}^2}\right] * \frac{\exp(-D_n/\tau_{E,p})}{\tau_{E,p}/\Delta D} \quad (5)$$

donde $\bar{D}_{G,p}$ y $\sigma_{G,p}$ son el diámetro medio y el desvío estándar de la componente Gaussiana del p -ésimo patrón, respectivamente; $\tau_{E,p}$ es la constante de decaimiento de la componente exponencial; y el símbolo ‘*’ indica producto de convolución. Para generar los K patrones se varió el parámetro $\bar{D}_{G,p}$ en el rango [45 nm – 600 nm] a intervalos de 5 nm; y $\sigma_{G,p}$ y $\tau_{E,p}$ en el rango [5 nm – 35 nm] a intervalos de 2.5 nm. Para cada $f^p(D_n)$ se simuló las mediciones $\tau^p(\lambda_j)$ a partir de la Ec. (1), utilizando longitudes de onda λ_j comprendidas entre [306 nm – 701 nm] en intervalos de 5 nm, y considerando partículas de poliestireno en agua. Los índices de refracción del poliestireno [$n_p(\lambda_j)$] y del agua [$n_m(\lambda_j)$] se obtuvieron directamente de Inagaki y col. (1977) y Maron y col. (1963), respectivamente. Finalmente, el parámetro de suavidad $\sigma_{s,k}$ se seleccionó de acuerdo al método propuesto por Specht (1991).

2.2 Mínimos Cuadrados

La estimación de la PSD se realizó también mediante inversión de la Ec. (2) por el método de mínimos cuadrados. A tal fin, se aproximó la PSD mediante una distribución EMG [Ec. (5)] y se estimaron los parámetros \bar{D}_G , σ_G y τ_E mediante la resolución del siguiente problema de optimización:

$$\min_{\bar{D}_G, \sigma_G, \tau_E} J(\bar{D}_G, \sigma_G, \tau_E) = \min_{\bar{D}_G, \sigma_G, \tau_E} \left\{ \left\| \boldsymbol{\tau} - k_\tau \mathbf{K} \hat{\mathbf{f}} \right\| \right\} \quad (6)$$

donde $\hat{\mathbf{f}}$ ($N \times 1$) contiene las ordenadas de la PSD obtenida a partir de los parámetros \bar{D}_G , σ_G y τ_E estimados.

La resolución del problema de optimización descrito por la Ec. (6) se realizó a partir de algoritmo de optimización por enjambre de partículas (PSO). En un algoritmo PSO, la búsqueda del óptimo de la Ec. (6) se lleva a cabo mediante un conjunto 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. (6). 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 3×1 , es decir, $\mathbf{X}^p = [\bar{D}_G^p \ \sigma_G^p \ \tau_E^p]$. La mejor posición obtenida por la p -ésima “partícula” [es decir, la posición que produjo el menor valor $J(\bar{D}_G, \sigma_G, \tau_E)$ de la Ec. (6)] y la mejor posición obtenida históricamente por el PSO están representadas mediante \mathbf{B}^p y \mathbf{G} , respectivamente. Además, la p -ésima “partícula” se mueve sobre el espacio de solución con una velocidad dada por \mathbf{V}^p (3×1). 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):

$$\mathbf{V}^P[k+1] = w_k \mathbf{V}^P[k] + c_1 R_1 \{\mathbf{B}^P - \mathbf{X}^P[k]\} + c_2 R_2 \{\mathbf{G} - \mathbf{X}^P[k]\} \quad (7a)$$

$$\mathbf{X}^P[k+1] = \mathbf{X}^P[k] + \mathbf{V}^P[k+1] \quad (7b)$$

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. (7a) y (7b) para actualizar la velocidad y posición de cada partícula en el enjambre. El número total de iteraciones en el PSO 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).

2.3 Regularización de Tikhonov de Segundo Orden

El método de regularización de Tikhonov de segundo orden (Tikhonov y Arsenin, 1977) puede interpretarse como un problema de optimización, según:

$$\min_{\hat{\mathbf{f}}} \left\{ \|\boldsymbol{\tau} - k_\tau \mathbf{K} \hat{\mathbf{f}}\|^2 + \alpha \|\mathbf{H} \hat{\mathbf{f}}\|^2 \right\} \quad (8)$$

donde $\hat{\mathbf{f}}$ ($N \times 1$) contiene las ordenadas de la PSD estimada, \mathbf{H} representa el operador derivada segunda discreto y α es el parámetro de regularización. Existen una gran variedad de métodos para determinar automáticamente el parámetro α , como por ejemplo el método de la curva L (Hansen y O'Leary, 1993) y el método de validación cruzada generalizada (Golub y col., 1979), ambos de muy sencilla implementación. Aunque estos métodos exhiben una buena performance, la validación cruzada generalizada frecuentemente provee valores de α subestimados, dando lugar a PSDs mas oscilatorias o que exhiben múltiples modos espurios erróneos (Vega y col., 2003). Por el contrario, el método de la curva L suele obtener parámetros α sobreestimados dando lugar a PSDs con anchos excesivos (Vega y col., 2003). En aplicaciones con propósitos de monitoreo y control de polimerizaciones resulta sumamente importante no sobreestimar el número de modos de la PSD, ya que esta variable repercute fuertemente en las propiedades de los látex. En consecuencia, en este trabajo se optó por el método de la curva L para la estimación del parámetro α .

Para resolver el problema de optimización lineal descrito por la Ec. (8) se utilizaron las rutinas de dominio público reportadas por Hansen (1994). Las mismas, permiten no solo resolver el problema de optimización [Ec. (8)] sino también implementar el método de la curva-L para seleccionar el parámetro de regularización óptimo.

3 ESTUDIO EXPERIMENTAL

Se comparó la performance de los tres métodos descritos sobre la base del análisis de 4 muestras experimentales, M_i ($i = 1, \dots, 4$), correspondientes a látex de poliestireno en agua. Todas las muestras fueron previamente caracterizadas mediante DCP, obteniéndose las estimaciones que se observan en las Figs. 3a-d) indicadas como DCP. Las mediciones $\boldsymbol{\tau}$ [Figs. 3e-h)] se obtuvieron con el espectrofotómetro de la Fig. 1b) a las longitudes de onda

λ_j comprendidas entre [306 nm – 701 nm] en intervalos de 5 nm. Dichas mediciones se procesaron mediante los tres métodos descritos en la sección 2 obteniéndose las PSDs que se muestran en las Figs. 3a-d) y se indican con NN (GRNN), LS (mínimos cuadrados) y TIKH (regularización de Tikhonov). Las mediciones $\hat{\tau}$ estimadas se obtuvieron a partir de las PSDs obtenidas utilizando la Ec. (1) y se muestran en las Figs. e-h) en comparación con las mediciones obtenidas experimentalmente.

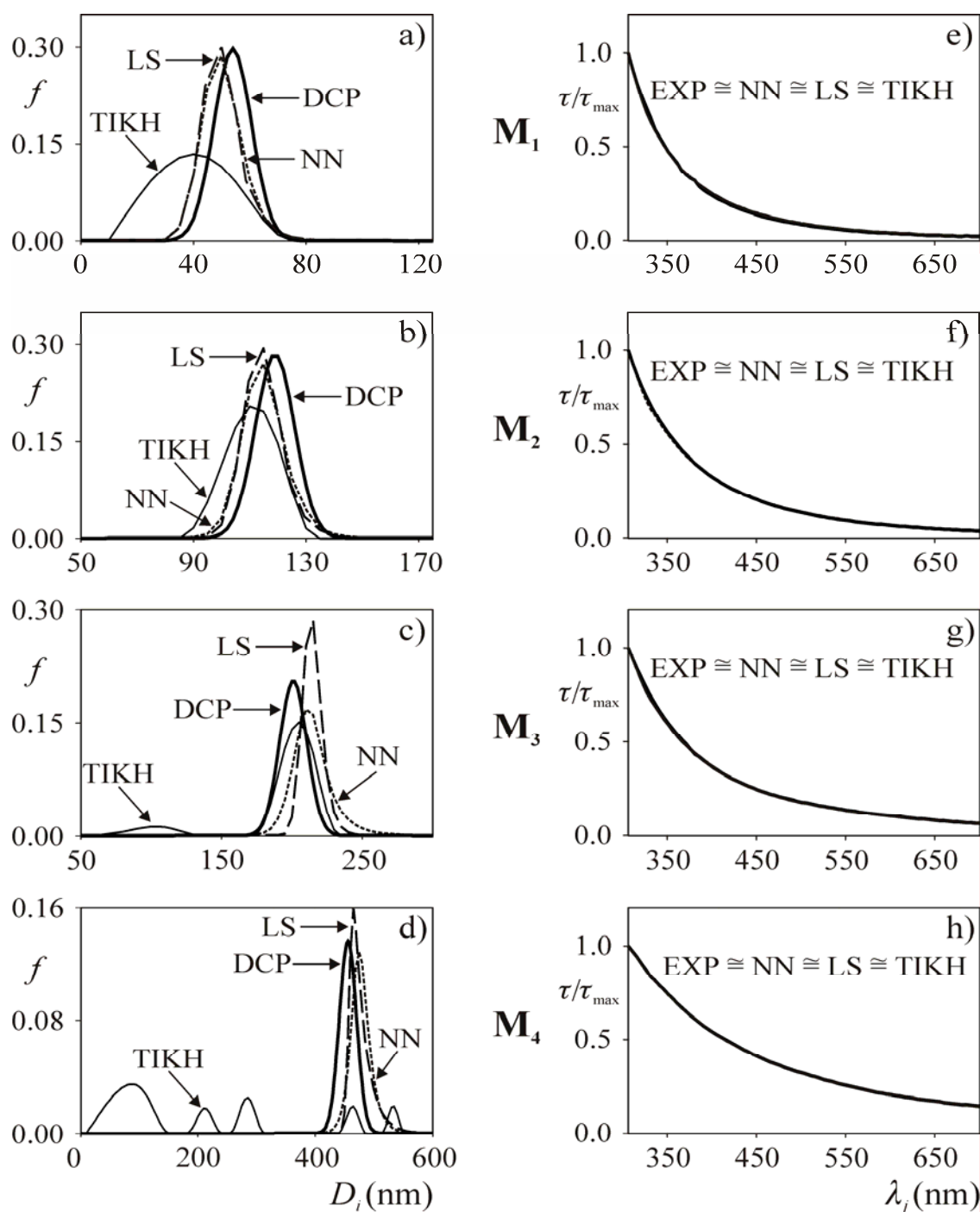


Figura 3: Análisis de muestras experimentales. a-d) PSDs estimadas por DCP, red neuronal de regresión generalizada (NN), mínimos cuadrados (LS), y regularización de Tikhonov (TIKH); e-h) Medición de turbidez obtenida experimentalmente (EXP) y calculada mediante la Ec. (1) a partir de las PSDs estimadas

La calidad de las estimaciones se cuantificó a partir de los índices J_τ y J_f , del diámetro medio \bar{D} y del error porcentual $E_{\bar{D}}$, según:

$$J_\tau = \left(\frac{\sum_{j=1}^J [\tau(\lambda_j) - \hat{\tau}(\lambda_j)]^2}{\sum_{n=1}^N [\tau(\lambda_j)]^2} \right)^{0.5} \quad (8a)$$

$$J_f = \left(\frac{\sum_{n=1}^N [f(D_n) - \hat{f}(D_n)]^2}{\sum_{n=1}^N [f(D_n)]^2} \right)^{0.5} \quad (8b)$$

$$\bar{D} = \frac{\sum_{n=1}^N D_n f(D_n)}{\sum_{n=1}^N f(D_n)} \quad (8c)$$

$$E_{\bar{D}} = 100 \frac{|\bar{D} - \hat{\bar{D}}|}{\bar{D}} \quad (8d)$$

donde el símbolo $\hat{}$ denota valor estimado. Nótese que el índice J_f y el error porcentual $E_{\bar{D}}$ sólo pueden calcularse cuando la PSD “real” es conocida. Sin embargo, aquí se utilizará como referencia la estimación obtenida mediante DCP. El índice J_τ cuantifica el error en la recuperación de las mediciones experimentales. Por otro lado, el índice J_f , el diámetro medio \bar{D} y el error porcentual $E_{\bar{D}}$ evalúan la habilidad de cada método para estimar la PSD “real”. La Tabla 1 muestra los índices J_τ y J_f , el diámetro medio \bar{D} y el error porcentual $E_{\bar{D}}$, calculados mediante las Ecs. 8a-d) para las estimaciones obtenidas.

A partir de la Fig. 3) y de la Tabla 1, en general las mediciones experimentales fueron muy bien recuperadas, resultando las mediciones estimadas casi superpuestas [Figs. 3e-h)] a las experimentales. Esto se traduce en índices J_τ pequeños [Tabla 1] y de similar magnitud para los tres métodos de estimación. Sin embargo, las PSDs estimadas mediante NN y LS resultaron más cercanas (menores J_f y $E_{\bar{D}}$) a las obtenidas mediante DCP, excepto en el caso particular del ejemplo M₃, donde, si bien el método de regularización obtuvo menores J_f y $E_{\bar{D}}$, la PSD resultante exhibe un modo espurio erróneo alrededor de los 100 nm.

En general se observa que a medida que el tamaño de las partículas en el látex aumenta (mayor \bar{D}) la estimación obtenida mediante regularización de Tikhonov empeora, exhibiendo mayor cantidad de modos espurios erróneos. Esto puede deberse al mal-condicionamiento del problema inverso y a la gran sensibilidad que exhibe la técnica de T ante los errores en el

índice de refracción de las partículas $n_p(\lambda_j)$. Pequeñas desviaciones entre el índice de refracción de las partículas y el utilizado para calcular los coeficientes $Q_{ext}[\lambda_j, D_n, n_m(\lambda_j), n_p(\lambda_j)]$ [Ecs. 1) y 2)] repercuten fuertemente en la estimación obtenida. La influencia de los errores en el índice de refracción resulta mayor a medida que el tamaño de las partículas aumenta en relación a las longitudes de onda λ_j utilizadas (Bohren y Huffman, 1983). En consecuencia, es esperable que en las muestras de mayor tamaño las estimaciones exhiban modos espurios erróneos. Por el contrario, en los métodos basados en GRNN y en mínimos cuadrados, las PSDs estimadas están restringidas a tomar formas predeterminadas (EMG en mínimos cuadrados; y combinación lineal de EMG en GRNN) y, por lo tanto, resultan menos influenciadas por los pequeños errores que pudieran existir en el índice de refracción. En consecuencia, estos métodos lograron mejores estimaciones en comparación con la regularización de Tikhonov.

		J_τ (-)	J_f (-)	\bar{D} (nm)	$E_{\bar{D}}$ (%)
M ₁	DCP	-	-	54	-
	NN	0.0266	0.45	50	7.4
	LS	0.0264	0.45	50	7.4
	TIKH	0.0257	1.22	40	25.9
M ₂	DCP	-	-	119	-
	NN	0.0178	0.44	115	3.7
	LS	0.0174	0.46	115	3.7
	TIKH	0.0205	0.75	111	6.7
M ₃	DCP	-	-	201	-
	NN	0.0170	0.74	215	7.0
	LS	0.0165	0.92	215	7.0
	TIKH	0.0184	0.34	195	3.0
M ₄	DCP	-	-	456	-
	NN	0.0047	0.85	478	4.8
	LS	0.0044	0.72	477	4.6
	TIKH	0.0051	1.94	194	57.5

Tabla 1: Índices de calidad de las PSDs estimadas por DCP y mediante la GRNN (NN), mínimos cuadrados (LS) y regularización de Tikhonov (TIKH).

4 CONCLUSIONES

Se compararon tres métodos alternativos para resolver el problema inverso mal-condicionado consistente en estimar la PSD en coloides a partir de mediciones de turbidimetría. La comparación de métodos se realizó sobre la base de cuatro látex de poliestireno en agua previamente caracterizados por la técnica de DCP. En todos los casos analizados las estimaciones basadas en la red neuronal de regresión general y en mínimos cuadrados con parametrización de la PSD mediante una distribución EMG lograron obtener estimaciones aceptables de la PSD con respecto a las estimaciones por DCP. Debido al mal-condicionamiento del problema inverso y a la elevada sensibilidad de la técnica de turbidimetría a pequeñas variaciones en el índice de refracción de las partículas, las estimaciones basadas en regularización de Tikhonov no lograron reproducir aceptablemente los resultados de DCP, en especial en los látex con mayor tamaño de partícula. Por el

contrario, en los métodos basados en GRNN y en mínimos cuadrados, las PSDs estimadas están restringidas a tomar formas predeterminadas, es decir, EMG en mínimos cuadrados; y una combinación lineal de EMG en GRNN, y por lo tanto, estos métodos resultan menos influenciados por los pequeños errores que pudieran existir en el índice de refracción.

Adicionalmente, las ventajas del método GRNN respecto de mínimos cuadrados son: i) gran velocidad de estimación; una vez entrenada la red, la estimación se realiza en forma prácticamente instantánea; y ii) la estimación obtenida es más general, ya que resulta una combinación lineal de funciones EMG [Ec. (4b)], lo cual permite aproximar PSDs de diversas formas, por ejemplo, EMGs, Gaussianas, Normales-logarítmicas, etc. Estas ventajas vuelven a las GRNN herramientas potencialmente útiles en aplicaciones de estimación “on-line” en polimerizaciones.

AGRADECIMIENTOS

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

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.
- Do Amaral, M.; Van Es, S. y Asua, J.M., Effect of the Particle Size Distribution on Low Shear Viscosity of High Solids Content Latexes. *J. Polym Sci., Part A. Polym. Chem.*, 42: 3936–3946, 2004.
- 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: 669-672, 1996.
- Golub G.H.; Heath M.; Wahba G., Generalized Cross Validation as a Method for Choosing a Good Parameter. *Technometrics*, 21: 215-223, 1979.
- 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.
- Haykin, S., *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, 2nd Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- 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.
- Kourti, T., *Polymer Latexes Production by Homogeneous Nucleation and Methods for Particle Size Determination*, PhD Thesis, McMaster University, Canada, 1989.
- Lloset, M.A., Gugliotta, L.M., Meira, G.R., Particle Size Distribution of SBR and NBR Latexes by UV-Vis Turbidimetry Near the Rayleigh Region. *Rubben Chemistry and Technology*, 69: 696-712, 1996.
- Maron, S. H., Pierce, P. E., y Ulevitch, I. N., Determination of Latex Particle Size by Light Scattering: IV. Transmission Measurements. *J. Colloid Sci.* 18: 470-482, 1963.
- Reis, M.M., Araujo, P.H.H., Sayer, C., y Giudici, R., Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: Chemometric challenges. *Analytica Chimica Acta*, 595:

257-265, 2007.

- 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.
- Specht, D.F., A general regression neural network. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 2(6): 568-576, 1991.
- Specht, D.F., The general regression neural network-Rediscovered. *Neural Networks*, 6(7): 1033-1034, 1993.
- 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.
- Vega, J.R., Frontini, G.L., Gugliotta, L.M., Eliçabe, G.E., Particle Size Distribution by Combined Elastic Light Scattering and Turbidity Measurements. A Novel Method to Estimate the Required Normalization Factor. *Part. Part. Syst. Charact.*, 20:361-369, 2003.