

DETERMINACION DE TAMAÑO DE PARTICULAS POLIMERICAS POR DISTINTAS TECNICAS OPTICAS

L. Yebrin*

*Departamento de Electrotecnia, Facultas de Ingenieria,
Universidad Nacional de La Plara, Calle 47 N° 257, 1900 La Plata.*

J.O. Tocho y L. Scaffardi

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de Investigaciones Opticas, CIOp (CONICET, CICBA) C.C. 124, 1900 La Plata

Este trabajo presenta la comparación de tres métodos ópticos utilizados en la determinación del tamaño de partículas en suspensión acuosa. Todos los métodos están basados en el fenómeno de dispersión o scattering y muestran diferencias en el grado de dependencia con las propiedades ópticas de las partículas. Los métodos simples, como la medida de la atenuación en una sola longitud de onda o en una zona espectral, brindan buenos resultados para muestras específicas: partículas muy pequeñas o completamente transparentes.

I. INTRODUCCION

Los métodos que serán utilizados en este trabajo están todos basados en el fenómeno de dispersión (scattering) de radiación electromagnética. Cuando un obstáculo (único electrón, átomo, molécula, partícula, nube) es iluminado por una onda electromagnética, el campo eléctrico pone en movimiento las cargas y éstas irradian en todas direcciones. Esta radiación secundaria es la que constituye la dispersión o radiación de scattering. Junto a la absorción, mecanismo por el cual el material del obstáculo transforma la energía, la dispersión es un efectivo procedimiento para quitar energía de la radiación incidente, al menos en los casos de iluminación direccional.

La eficiencia con que una partícula redistribuye la energía incidente, disminuyendo así la magnitud que permanece en la dirección original, depende fundamentalmente de la relación entre su tamaño (radio en el caso de partículas esféricas) y la longitud de onda de iluminación. Las partículas pequeñas dispersan más o menos uniformemente en todas direcciones y son por lo tanto las más eficientes para alterar la direccionalidad de la iluminación. Partículas grandes reirradian con un patrón mucho más asimétrico con fuerte preponderancia de la dispersión hacia adelante. No son tan eficientes por lo tanto para alterar la iluminación original.

La descripción teórica del fenómeno de dispersión por partículas **esféricas** de materiales con propiedades ópticas conocidas (constante dieléctrica o índice de refracción en función de la longitud de onda) admite una solución exacta (Mie, 1908)¹. La matemática de la

teoría de Mie es directa pero bastante tediosa. En nuestros días es sin embargo fácil escribir las soluciones en términos de series infinitas y obtener los resultados mediante procedimientos computacionales en pocos segundos.

La extensión de los resultados de la teoría de Mie, para considerar partículas en forma arbitraria y con propiedades ópticas desconocidas es un procedimiento habitual pero no exento de riesgos. Para partículas pequeñas esta deficiencia no es muy importante y en todos los casos la solución de la esfera puede considerarse como una buena primera aproximación al problema.

II. DESCRIPCIÓN DE LOS METODOS UTILIZADOS

Como hemos dicho, un obstáculo iluminado redistribuye la energía incidente de muy distintas maneras. Pueden esperarse cambios en la frecuencia, distribución angular y polarización. La extensión de los resultados para una sola partícula al tratamiento de un conjunto tampoco es sencillo. Una serie de simplificaciones, que por suerte son válidas en la mayoría de los casos que nos atañen, son necesarias para diseñar métodos simples de medición de tamaño de partículas. Una limitación que siempre debemos tener en cuenta es trabajar con un número de partículas lo suficientemente pequeño para que se verifiquen simultáneamente que:

- el campo e.m. que vea una partícula sea el de la radiación incidente y no esté perturbado por el campo de otra partícula (scattering independiente),

* Becario CICBA

-la radiación dispersada por una partícula llegue al punto de medición sin sufrir otra dispersión (scattering único)².

La forma práctica de verificar estas condiciones es realizar experimentos a distintas concentraciones de partículas y verificar la linealidad de las respuestas.

Si se han cumplido todos estos requisitos, la respuesta de un conjunto N de partículas es N veces la previsión que brinda la teoría de Mie para una partícula aislada.

Los métodos empleados pueden dividirse en dos grupos bien diferenciados: los que realizan mediciones angulares y los que descansan en medidas de la atenuación en la dirección incidente.

II.a METODOS DE DISTRIBUCION ANGULAR

Un instrumento para medir la distribución angular de la luz dispersada es un nefelómetro polar. Sus elementos fundamentales son una fuente colimada (un láser de He-Ne de 5 mW, polarizado, en nuestro caso), una celda portamuestras y un detector montado sobre un brazo móvil que incluya ciertos elementos ópticos que permitan recoger la luz dispersada en una pequeña zona de la muestra.

Diversos aspectos deben ser tenidos en cuenta para optimizar el funcionamiento de estos dispositivos, algunos ópticos y otros electrónicos. La geometría de la zona dispersora debe estar bien definida por lo tanto el brazo móvil debe contener un sistema telescópico; una lente y un diafragma es suficiente. Esto asegura colimación de la luz recibida a expensas de una menor recolección de luz. Un amplificador sensible a la fase (lock-in) permite trabajar en condiciones no extremas de iluminación ambiente y una medida permanente de una muestra de la intensidad del láser permite normalizar los resultados por simple división y tolerar por lo tanto las pequeñas variaciones que ocurren en dispositivos no estabilizados.³

La Fig. 1 muestra un nefelómetro de este tipo montado sobre un goniómetro simple de los utilizados en laboratorios de enseñanza. Permite efectuar mediciones desde 30° hasta 150° en pasos de 1°; normalmente se realizaron mediciones cada 10°.

Se realizan dos series de mediciones, la intensidad angular dispersada cuando se ilumina con luz polarizada paralelamente al plano de observación y cuando esta iluminación se realiza con luz polarizada perpendicularmente al plano mencionado. El ajuste simultáneo de las dos series de mediciones con predicciones

teóricas dadas por la formulación de Mie permite calcular el tamaño de las partículas con elevada precisión si se cumplen una serie de condiciones. La primera de ellas es la uniformidad de tamaño en la casi inevitable distribución que acompaña a las partículas naturales. Obviamente otra limitación es la forma de las partículas. Si bien existen aproximaciones numéricas válidas para elipsoides, cilindros y cubos, las necesidades computacionales son grandes. Las complicaciones crecen cuando se pretende considerar una distribución de tamaño, forma y orientación.

El método de distribución angular es por otro lado relativamente insensible a las propiedades ópticas de las partículas involucradas. Esta situación es particularmente válida en la región de tamaños mayores que la longitud de onda utilizada, donde el patrón de dispersión está dominado por la difracción.

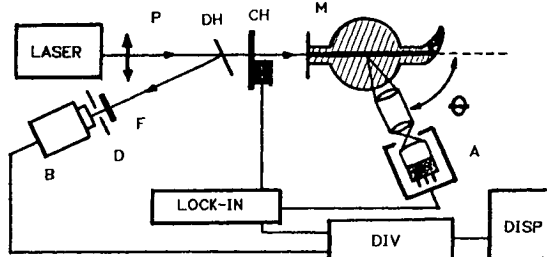


Fig. 1: Nefelómetro utilizado para medición de radio de partículas. Láser: He-Ne de 5 mW, no polarizado. DH: divisor de haz. P: polarizador. M: celda de vidrio con trampa de luz. F: filtro atenuador. D: diafragma. A: fotomultiplicador. B: fotodetector. DIV: divisor analógico. DISP: indicador numérico del cociente. CH: Chopper del Lockin.

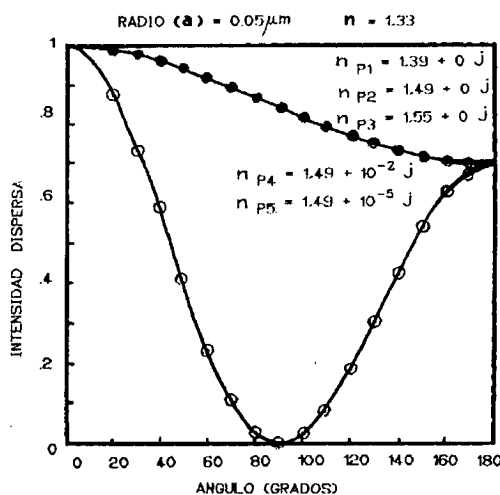


Fig. 2: Intensidad de luz dispersada en función del ángulo para tres índices de refracción cuya parte real es diferente (n_{p1} , n_{p2} y n_{p3}) y dos índices de refracción con distinta parte imaginaria (n_{p4} y n_{p5}). (o) luz incidente polarizada paralelamente al plano de observación; (•) luz incidente polarizada perpendicularmente.

II. b METODOS DE ATENUACION O EXTINCION

La intensidad (potencia por unidad de área) de un haz de luz es exponencialmente atenuada desde I_i hasta I_t al atravesar una distancia l en un medio con partículas. Esta atenuación está provocada por dos procesos simultáneos, la absorción y la dispersión, pero en algunas circunstancias un mecanismo puede dominar sobre el otro. Por ejemplo, la luz en la niebla es casi completamente atenuada por dispersión, mientras que esa radiación atravesando el humo negro de una chimenea será atenuada por absorción.

Si N es el número de partículas por unidad de volumen, la ley de Lambert-Beer permite expresar I_t en función de I_i :

$$\begin{aligned} I_t &= I_i \exp[-N \ell (C_{\text{abs}} + C_{\text{disp}})] = \\ &= I_i \exp[-N \ell C_{\text{ext}}], \end{aligned} \quad (1)$$

donde C_{ext} , la sección transversal de extinción, acumula los efectos de la absorción y el scattering. Si se conocen las propiedades ópticas de las partículas, el cálculo para esferas de distinto tamaño es posible en términos de la teoría de Mie. La comparación entre la predicción teórica y la medida experimental de la absorbancia ($A = N \ell C_{\text{ext}}$) o de la transmitancia ($T = \exp(-N \ell C_{\text{ext}})$) suministra una forma en principio adecuada para conocer el tamaño de las partículas. Los efectos sobre la calidad de la comparación experimento-teoría de Mie de la no uniformidad de tamaño y de la forma de las partículas es similar a la mencionada en la discusión del método anterior. La incerteza en el valor de las constantes ópticas produce en este caso un efecto mucho más importante. En particular el coeficiente de absorción, relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción, tiene un efecto crucial en el valor de C_{ext} .

En este trabajo se han empleado dos variantes de este método, una, denominada de transmitancia espectral (TE), ajusta mediciones en el rango de longitudes de onda normal de un espectrofotómetro ultravioleta-visible (200-900nm); la otra, más simple, está basada en la comparación de la atenuación medida a varias concentraciones N para una sola longitud de onda.

Para partículas muy pequeñas, la absorbancia por unidad de longitud se puede escribir:

$$\begin{aligned} \frac{A}{\ell} &= \frac{C_s}{\delta_p \lambda} (2\pi n) \left[3 I_m \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) + \right. \\ &\left. + 16 \left(\frac{\pi a n}{\lambda} \right)^3 \text{Re} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

donde n es el índice de refracción del medio que suspende las partículas (n se supone real) y m el índice de refracción de las partículas relativo al medio ($m = n_p/n$). C_s es la masa de material suspendido por unidad de volumen, δ_p su densidad y a el radio de las partículas.

Es claro que la atenuación producida por absorción no es función del tamaño de las partículas y solo depende de la masa total del material absorbente. Por otro lado, la atenuación generada por dispersión es fuertemente dependiente del radio de las partículas. Si este último prevalece, el método de medición será preciso. No podrán por lo tanto medirse partículas muy pequeñas a menos que se conozcan perfectamente sus propiedades ópticas.

Hablar de atenuación es mucho más fácil que medirla. El principal problema surge al tratar de evitar que la luz dispersada hacia adelante llegue al detector. Cuanto mayor es el tamaño de las partículas mayor es el error cometido. Esta condición es opuesta a la mencionada en el párrafo anterior e impone un límite superior a la validez del método.

La Fig. 3 muestra el dispositivo experimental para realizar mediciones de atenuación con una sola longitud de onda. Los cuidados ya mencionados para evitar los efectos de la luz ambiente y las variaciones de intensidad del láser se repiten en este esquema. El ángulo sólido de captación del detector es lo suficientemente pequeño como para evitar en gran medida la luz dispersada hacia adelante, al menos en el rango de tamaños medidos. La extremada colimación del láser muestra aquí una de sus entajas más importantes.

Un espectrofotómetro comercial (Beckmann DU 65) fue utilizado para realizar mediciones con la técnica TE. Este equipo no contempla ninguna mejora para evitar la luz dispersada hacia el detector ya que éste se encuentra muy cercano a la celda. De ser necesario la colocación de un diafragma frente al detector (fotodiodo de Si de 5 mm de diámetro) podría mejorar su desempeño, a costas por supuesto de una menor sensibilidad.

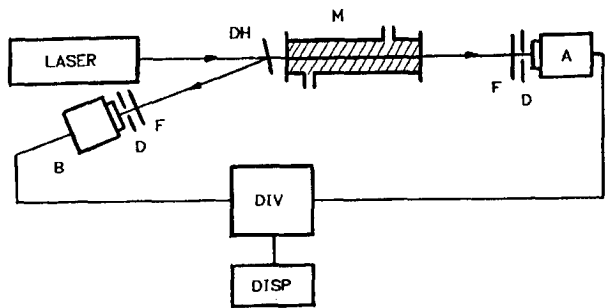


Fig. 3: Equipo utilizado para la medición de atenuación a una sola longitud de onda. Láser: He-Ne de 5 mW no polarizado. DH: divisor de haz. M: celda, longitud: 22,3 cm. F: filtro atenuador. D: diafragma. A: fotodetector para medir la intensidad de luz atenuada por la muestra. B: fotodetector para medir intensidad de referencia. DIV.: divisor analógico y convertidor analógico-digital. DISP: indicador numérico del cociente.

La Fig. 4 permite evaluar la influencia de las constantes ópticas en los resultados de estos métodos. Se ha supuesto que la absorción se debe al propio material que compone la partícula o bien es un material extraño que las contamina. No debe destacarse la presencia de otras partículas absorbentes que compliquen el tratamiento.

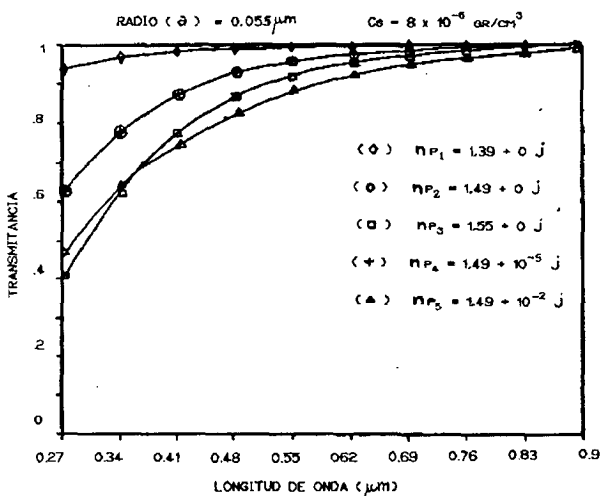


Fig. 4: Variación de la transmitancia de la muestra en función de la longitud de onda para distintos índices de refracción. Se observa que un cambio de la parte real produce un cambio de la pendiente de la curva (n_{p1} , n_{p2} y n_{p3}), mientras que una variación de la parte imaginaria conserva la pendiente pero disminuye la transmitancia (n_{p2} , n_{p4} y n_{p5}) en la zona de longitudes de onda cortas.

III. RESULTADOS

Se ha utilizado como muestra una resina copolimérica acrílica en solución acuosa de tipo comercial, RA-2 fabricada por laboratorios STAHL,

cuyo contenido sólido es de 37,5% aproximadamente. Es una resina muy utilizada en el proceso de terminación de cueros, donde se la usa en combinación con otras resinas, mejorando las propiedades de humectación de las superficies; presenta un pH entre 9 y 10.

La Fig. 5 muestra los resultados experimentales obtenidos con la técnica de dispersión angular, y su mejor ajuste teórico. Los círculos negros y blancos corresponden a la definición dada en la Fig. 2. Las curvas teóricas fueron normalizadas al valor obtenido a 0° . Para lograr el ajuste de los valores experimentales con las curvas teóricas se realizó un cambio de escala, de manera de hacer coincidir los valores experimentales a 30° con los teóricos correspondientes al mismo ángulo. Fueron probados diferentes radios de partículas, observándose que el mejor ajuste se obtuvo para $r = 0,055 \mu\text{m}$. El criterio para seleccionar el mejor ajuste se basó en la observación de la curva de intensidad particular, ya que fue la que presentó mayores cambios al variar el radio de las partículas, mientras que la curva de I paralela era más insensible frente a las mismas variaciones.

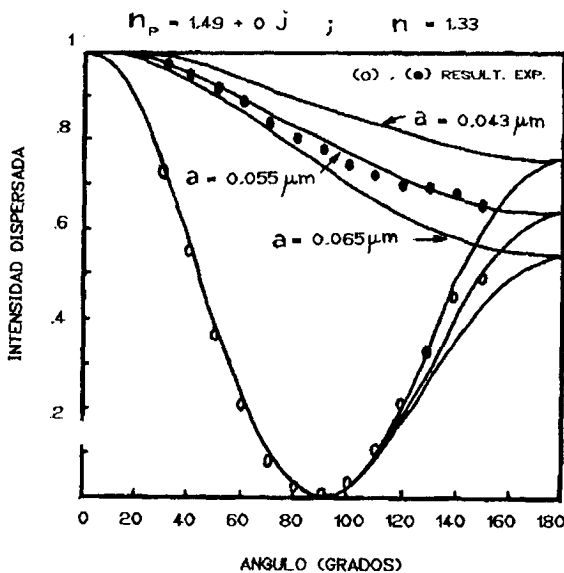


Fig. 5: Intensidad dispersada en función del ángulo para luz incidente paralela y perpendicular al plano de observación. El mejor ajuste (líneas continuas) se obtiene para un radio de $0.055 \mu\text{m}$.

Resumiendo, esta técnica permitió comprobar dos aspectos interesantes: 1) la esfericidad de las partículas estudiadas, dado el buen acuerdo encontrado entre los puntos experimentales y los resultados teóricos de la teoría de Mie para partículas esféricas, y 2) la determinación del radio de las partículas con muy

buena precisión, dado que no es necesario conocer en detalle si la partícula absorbe o no luz para lograr el ajuste teórico.

En cuanto a los métodos de atenuación o extinción, la Fig. 6 muestra los resultados obtenidos a una sola longitud de onda de excitación. Fue graficada la atenuación medida para distintas concentraciones de la muestra como así también tres rectas de ajuste a partir de la expresión (1). En este caso, se utilizó el radio hallado con el método de dispersión angular ($a = 0,055 \mu\text{m}$) para probar diferentes absorciones de las partículas, de manera de obtener el mejor C_{ext} que ajustara los resultados experimentales, encontrándose un valor óptimo de la parte imaginaria del índice de refracción igual a $0,0125$. De otra manera, en el caso de suponer absorción nula para las partículas, para ajustar los resultados experimentales habría que aumentar el radio casi al doble del valor real, los cual conduciría a un resultado falso.

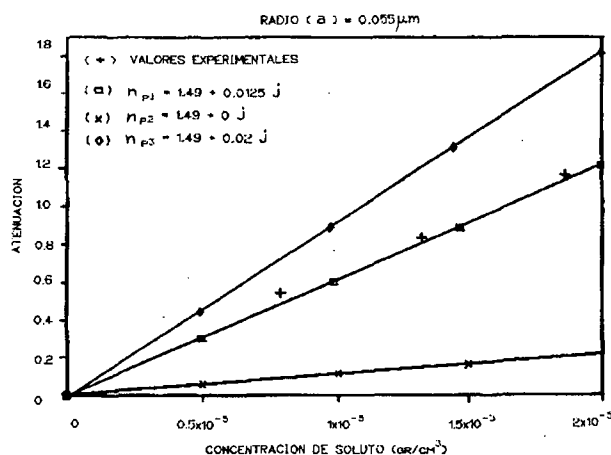


Fig. 6: Determinaciones experimentales de atenuación de función de distintas concentraciones de la muestra (+). Las rectas son ajustes con distintos valores de absorción para una longitud de onda de excitación de $0.6328 \mu\text{m}$.

Para el caso del método TE, la Fig. 7 muestra la transmitancia medida en función de la longitud de onda entre $0,27$ y $0,9 \mu\text{m}$ y dos curvas teóricas con distintos índices de refracción complejos. En este caso, se utilizó la parte imaginaria del índice de refracción hallada por el método de atenuación a una sola longitud de onda y el radio determinado por dispersión angular para trazar las curvas de ajuste, usando como parámetro la parte real del índice de refracción.

Este método en general no parece ser muy preciso, si no se conoce el índice de refracción en función de la longitud de onda, dada su sensibilidad a variaciones con el mismo (ver Fig. 4). Como se ve en la expresión (2), la absorbancia o la atenuación dependen de

$m = n_p/n$, el cociente entre el índice de refracción de la partícula y el del medio, que va cambiando la longitud de onda.

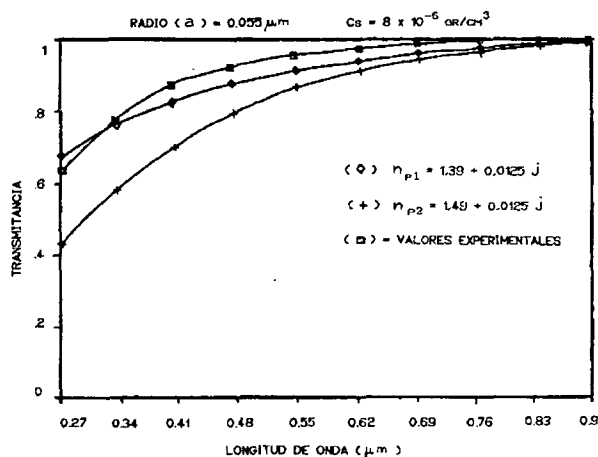


Fig. 7: Transmitancia de la muestra en función de la longitud de onda.

IV. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio comparativo de tres métodos ópticos utilizados en la determinación del tamaño de partículas poliméricas en suspensión acuosa. Como ya fue dicho, el método de dispersión angular es el más preciso ya que es poco sensible a variaciones del índice de refracción complejo, y si lo es, en cambio, a variaciones del radio y de la forma de las partículas. En nuestro caso particular, se comprobó que las partículas eran esféricas y de un radio aproximado de $0,055 \mu\text{m}$.

El método de atenuación a una sola longitud de onda es un método sencillo que arroja buenos resultados en el caso de partículas pequeñas o completamente transparentes, o en caso contrario perfectamente caracterizadas en cuanto al índice de refracción complejo de las partículas. La incerteza en el valor del coeficiente de absorción produce resultados poco confiables en cuanto a la determinación del radio.

Finalmente el método TE, similarmente al anterior, presenta el inconveniente de no ser preciso si no se conocen los valores de los índices de refracción en función de la longitud de onda, dado que es un método muy sensible a variaciones tanto de la parte real como imaginaria del mismo.

REFERENCIAS

1. Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, "Absorption and scattering of Light by Small

Particles". (John Wiley & Sons), 1993

2. Van de Hulst, H. C., "*Light Scattering by Small Particles*", Wiley, New York, 1957.
3. L. Yebrin, C. Cantera J. O. Tocho y L. Scaffardi "*Aplicación del Láser en la determinación del tamaño de partículas poliméricas*" "*V Simposio de Láseres y Aplicaciones*", CITEFA, Villa Martelli, Bs. As., 11 y 12 de mayo de 1992.