

26) Técnicas de Fraccionamiento

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

Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar

En la técnica de fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF), la PSD se determina mediante: i) el fraccionamiento por tamaños de las partículas en un capilar; ii) la determinación del número de partículas (o de la concentración en número) de cada fracción, mediante un **sensor turbidimétrico** (generalmente UV), más la aplicación de la siguiente ecuación (ecn. 2):

$$\tau(\lambda_j) = \frac{\pi}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\lambda_j, D_0) D_0^2 \quad (2)$$

y iii) el uso de una calibración que permita calcular los tamaños de partícula de cada fracción. En la siguiente figura se presenta el esquema y la fotografía del equipo CHDF 2000 (Matec Applied Sciences).

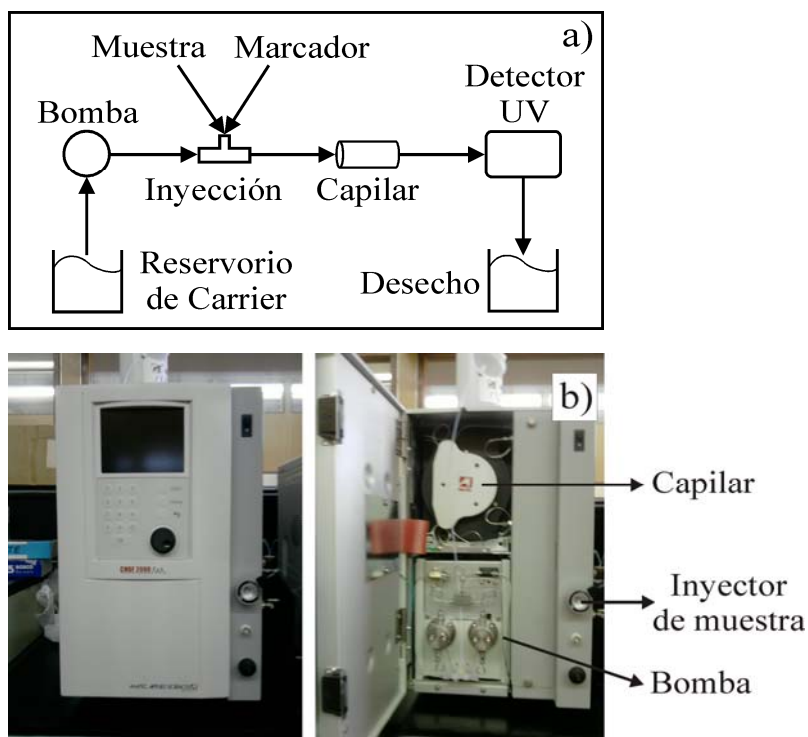


Figura: a) Esquema de un equipo de CHDF. b) Fotografía del equipo CHDF 2000 (Matec Applied Sciences) (la fotografía de la derecha muestra el equipo con su tapa abierta).

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

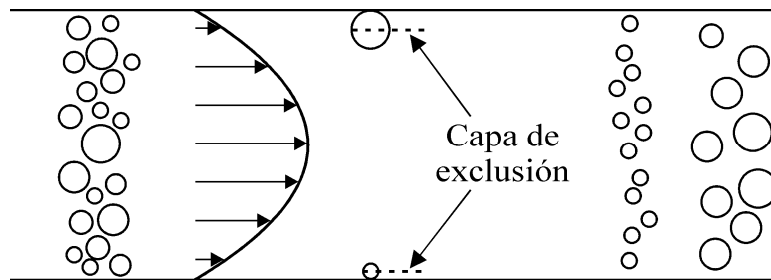


Figura: Fraccionamiento en CHDF. Esquema del perfil parabólico de velocidades y de la capa de exclusión para dos partículas de diferentes tamaños.

En una partícula de diámetro D_i , su centro se encuentra excluido de situarse en una capa de espesor $R_i = D_i / 2$ adyacente a la pared del capilar (llamada capa de exclusión). Como consecuencia, el centro de las partículas sólo puede experimentar movimientos de traslación de tipo Browniano sobre un área reducida de la sección transversal del capilar. Debido a esta exclusión, las partículas no experimentarán las bajas velocidades existentes en las porciones adyacentes a la pared del capilar (es decir, dentro de la capa de exclusión). Considerando que una partícula dada posee igual probabilidad de ocupar cualquier posición fuera de la capa de exclusión resulta que, a mayor D_i , mayor será la zona de exclusión, y la partícula tendrá una velocidad más elevada. Como consecuencia, la velocidad promedio resulta mayor para partículas más grandes; y por lo tanto, su tiempo de elución, t_e , en el capilar será menor.

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

La medición obtenida a la salida del capilar consiste en una **señal de turbidez, $\tau(\lambda_0)$** ,

efectuado a la longitud de onda λ_0 , en función del tiempo de elución (t_e). Esta señal se denomina comúnmente **fractograma**, $\tau(t_e)$. El tratamiento de datos para la obtención de la PSD involucra:

- i) la transformación del eje de tiempos de elución absolutos, t_e , en un eje de tiempos relativos, R_e ;
- ii) la transformación del eje R_e en el eje de diámetros D_i , en base a una calibración $D_i(R_e)$; y
- iii) la transformación no-lineal del eje de ordenadas (τ) en número de partículas (ordenadas de la PSD, f), a partir del conocimiento de $D_i(R_e)$.

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

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

$$D_i(R_e) = c_0 + c_1 R_e + c_2 R_e^2 + \dots + c_P R_e^P \quad (31)$$

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

Considérese la calibración del equipo CHDF 2000 del Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC. Para ello, se inyectaron 7 estándares angostos de PS (de Polysciences) de diámetros nominales $D_{st} = 54$ nm, 119 nm, 201 nm, 356 nm, 456 nm, 742 nm, y 781 nm. Todas las muestras se midieron aproximadamente a la misma concentración en masa de 0.25%. (Concentraciones mayores pueden producir taponamientos del sistema de inyección o del capilar).

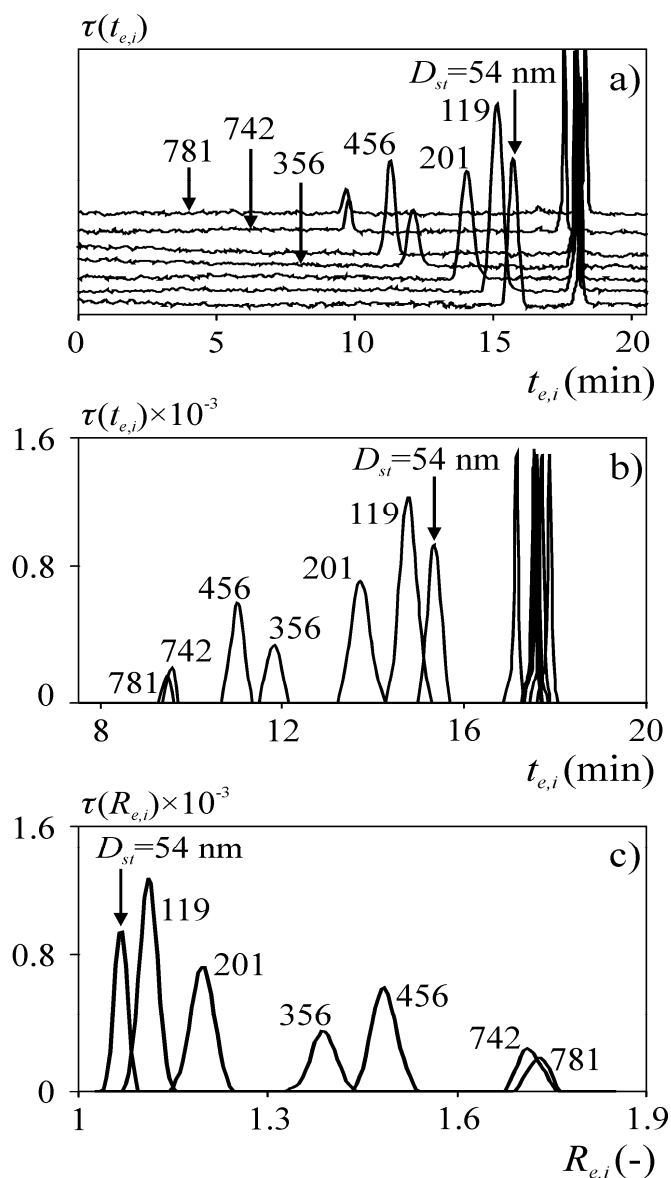


Figura: Medición de estándares de calibración de PS por CHDF. a) Fractogramas obtenidos en función del tiempo de elución absoluto $t_{e,i}$ [$\tau(t_{e,i})$]; b) Fractogramas filtrados y corregidos por línea de base; y c) Fractogramas obtenidos en función del tiempo relativo $R_{e,i}$ [$\tau(R_{e,i})$].

En la parte a) de la figura anterior se muestran simultáneamente los 7 fractogramas $\tau(t_{e,i})$ obtenidos mediante detección a $\lambda_0 = 220$ nm. Nótese que se han desplazado artificialmente las ordenadas de los fractogramas para facilitar su visualización. Los picos agudos observados aproximadamente a los 17 minutos corresponden a la detección del marcador. En la parte b) de la figura se muestran los fractogramas filtrados y corregidos por línea de base. Utilizando el tiempo de elución asociado al pico del marcador (t_m) se calcula el eje de tiempos relativos $R_{e,i}$ [$R_{e,i} = t_m / t_{e,i}$] y se obtienen los fractogramas $\tau(R_{e,i})$ a partir de:

$$\tau^*(R_{e,i}) = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})] \frac{1}{\left| \frac{dR_{e,i}}{dt_{e,i}} \right|} = \tau[t_{e,i}(R_{e,i})] \frac{1}{\frac{t_m}{t_{e,i}^2}} \quad (32)$$

donde el factor $\left| \frac{dR_{e,i}}{dt_{e,i}} \right| = (t_m / t_{e,i}^2)$ se utiliza para corregir las ordenadas del fractograma $\tau^*(R_{e,i})$ debido a la transformación no-lineal entre el tiempo de elución medido y el tiempo relativo calculado. Al utilizar un eje de tiempos relativo ($R_{e,i}$), se compensa por pequeñas variaciones en el caudal de carrier que pudieran existir entre mediciones realizadas en diferentes momentos, debido a variaciones de temperatura o demás factores que afecten el normal funcionamiento de la bomba impulsora del carrier. En adelante se denotará simplemente como $\tau(R_{e,i})$ a los fractogramas en función del tiempo de elución relativo. En la parte c) de la figura se muestran los 7 fractogramas $\tau(R_{e,i})$ resultantes.

Obsérvese que no se incluyeron en la parte c) de la figura los picos correspondientes a la detección del marcador, debido a que no tienen ninguna utilidad una vez calculado el eje de tiempos relativos $R_{e,i}$. Nótese que para los estándares de tamaño $D_{st} = 742$ nm y $D_{st} = 781$ nm, correspondientes a $t_{e,i} \approx 10$ minutos ($R_{e,i} \approx 1.7$), la amplitud de los fractogramas es pequeña comparada con los fractogramas obtenidos para los estándares de menor tamaño. Esto es debido básicamente a que a igual concentración másica, los coloides de mayor tamaño exhiben fractogramas de menor amplitud.

A partir de los fractogramas $\tau(R_{e,i})$ de la parte c) se obtienen los tiempos de elución relativos R_{st} asociados a los picos de los fractogramas. Finalmente la curva de calibración se obtiene ajustando los pares $\{D_{st}, R_{st}\}$ mediante el polinomio de la ecn. (31). En la siguiente figura se presentan las curvas de calibración obtenidas mediante el ajuste con polinomios de orden $P = 3$, $P = 4$, $P = 5$ y $P = 6$. Nótese, que hay que ser muy cuidadoso en la elección del orden de ajuste. (Para $P = 5$ y $P = 6$ las curvas de calibración exhiben oscilaciones en el rango de fraccionamiento intermedio del capilar: [200 - 600] nm.) Para definir la curva de calibración no es recomendable utilizar un orden P excesivo dado que, si bien logra ajustar los puntos $\{D_{st}, R_{st}\}$ casi perfectamente, se obtienen oscilaciones indeseadas.

Se sabe que una de las mayores fuentes de incertidumbre en el análisis de datos de CHDF es la calibración, requerida para determinar el diámetro de partícula, D_i , a partir de los correspondientes tiempos de elución relativos $R_{e,i}$. La elección de la curva de calibración resulta entonces un compromiso entre la aproximación de los pares $\{D_{st}, R_{st}\}$ medidos y la presencia de oscilaciones en $D_i(R_{e,i})$.

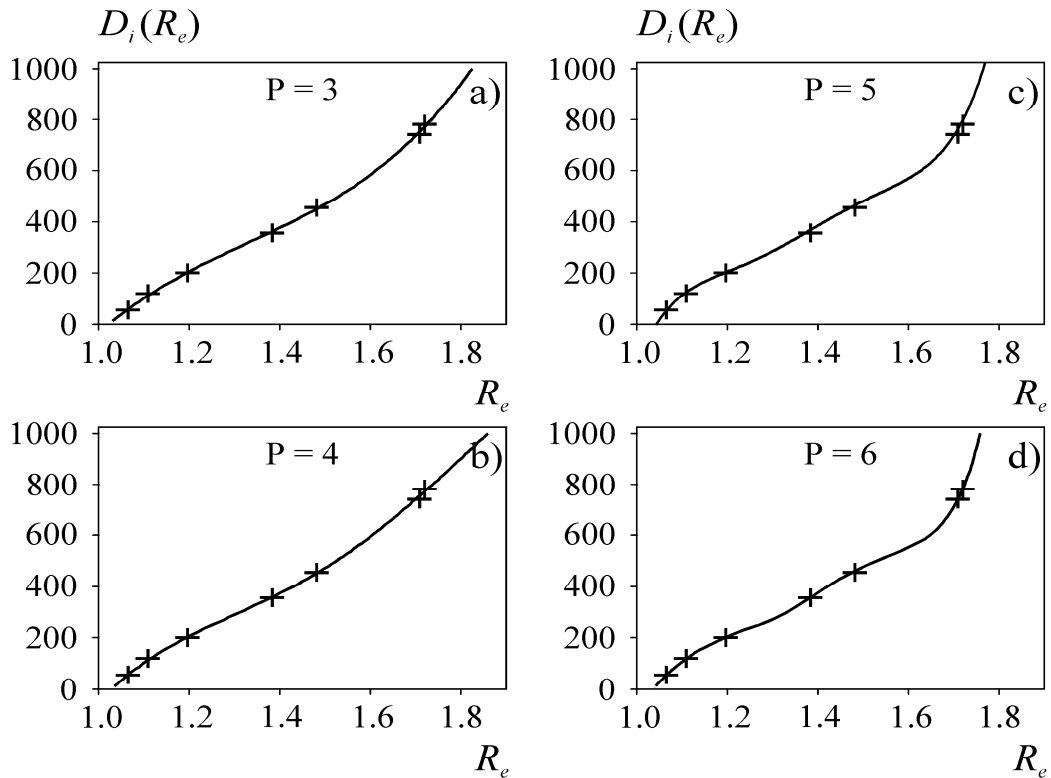


Figura: Calibración de diámetros en CHDF. Curvas de calibración polinómicas de grado $P = 3$ (a), $P = 4$ (b), $P = 5$ (c) y $P = 6$ (d) obtenidas mediante inyección de 7 estándares. Se indican con símbolos en forma de cruz los pares $\{D_{st}, R_{st}\}$ correspondientes a cada estándar de calibración.

Existen otras situaciones en las cuales pueden originarse curvas de calibración erróneas. Por ejemplo, cuando los diámetros nominales de los estándares de calibración exhiben desvíos considerables respecto de los diámetros reales de las partículas; o cuando las condiciones con las que se mide una muestra (en particular el pH y la fuerza iónica del fluido carrier) resultan muy diferentes a las utilizadas durante la calibración del equipo.

Conocida la curva de calibración, la transformación del eje de ordenadas se realiza mediante el siguiente tratamiento:

$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})] D_i(R_{e,i})^2} \quad (33.a)$$

La ecn. (33.a) es válida sólo cuando la relación entre D_i y $R_{e,i}$ es lineal, es decir, cuando la curva de calibración $D_i(R_{e,i})$ es una recta. Sin embargo, generalmente la curva de calibración es no-lineal y la utilización de la ecn. (33.a) introduce distorsiones en las PSDs obtenidas. En el caso más general de una curva de calibración no-lineal, debe corregirse la ecn. (33.a) considerando la pendiente $dD_i(R_{e,i})/dR_{e,i}$ de la curva de calibración, según:

$$f(D_i) \propto \frac{\tau(R_{e,i})}{\frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})] D_i(R_{e,i})^2} \frac{1}{dR_{e,i}} \quad (33.b)$$

Nótese que el cálculo de las ordenadas de la PSD, $f(D_i)$, a partir de las mediciones $\tau(R_{e,i})$ y del empleo de la ecn. (33.b) requiere del conocimiento del índice de refracción n_{p0} de las partículas, necesario para evaluar los coeficientes $Q_{\text{ext}}[\lambda_0, D_i(R_{e,i})]$ mediante la teoría de Mie (1908). Normalmente el n_{p0} de un látex es desconocido, y entonces una práctica común es utilizar el n_{p0} del PS para calcular los coeficientes Q_{ext} en la ecn. (33.b). Esta práctica en algunos casos **puede producir desviaciones importantes en las PSDs obtenidas**, las que dependerán básicamente de la diferencia entre el índice de refracción de las partículas respecto del índice de refracción del PS, de la forma de la PSD y del rango de diámetros de las partículas.

De resultados que no se muestran por razones de brevedad, se ha observado que la incertidumbre en el índice de refracción tiene un efecto leve cuando se estiman PSDs que involucran tamaños grandes ($D_i > 400$ nm), independientemente de sus formas, cuando la detección se efectúa a $\lambda_0 = 220$ nm. Además, cuando se trabaja con PSDs unimodales, los errores de estimación son bajos, aún para partículas más pequeñas. En todos estos casos, se puede utilizar el n_{p0} del PS para la estimación de la PSD de látex de composición desconocida, sin errores significativos en la PSD.

Sin embargo, en el caso de PSDs bimodales o multimodales las incertidumbres en el índice de refracción pueden derivar en desviaciones considerables de las fracciones relativas de cada modo.

Ejemplos

En la literatura se ha utilizado CHDF para caracterizar PSDs en látex de PS, para determinar tamaños de gotas en miniemulsiones, y para monitorear PSDs de látex de PS durante reacciones de polimerización en miniemulsión. También, CHDF se ha utilizado para caracterizar sistemas coloidales no-poliméricos, como por ejemplo para estimar tamaños de partículas de zeolitas.

A manera de ejemplo se considera el análisis de un látex de PS de PSD angosta. La medición se obtuvo con el equipo CHDF 2000 de Matec Applied Science. En la Figura a) que se muestra a continuación, se presenta el fractograma obtenido a una longitud de onda de 220 nm (el pico más angosto, ubicado a mayor tiempo de elución, corresponde al marcador). En la Figura b) se observa la PSD obtenida por transformación de las ordenadas del fractograma en concentración (en número) de partículas de acuerdo al procedimiento previamente explicado, previa transformación del eje de tiempos de elución en eje de diámetros a partir de la curva de calibración. Se muestran también los resultados obtenidos por TEM y mediante MDLS a los ángulos [20° 30° 40° 50° 60°].

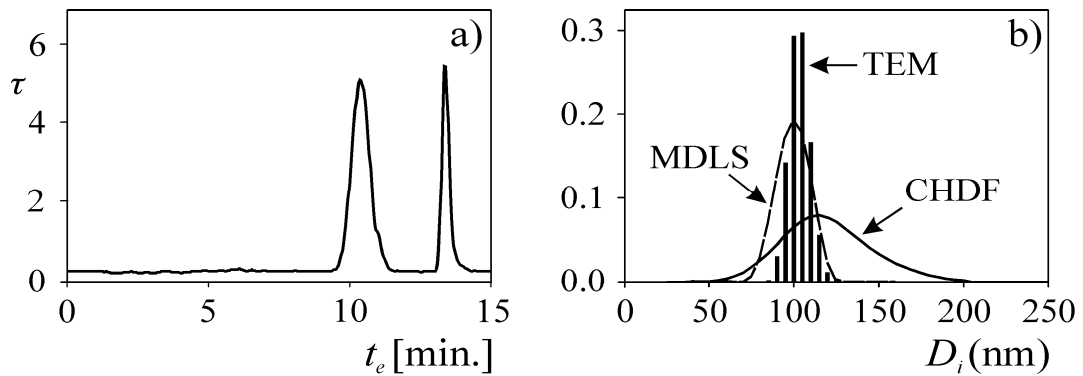
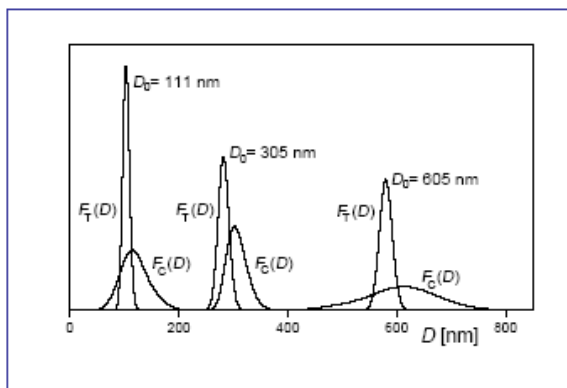


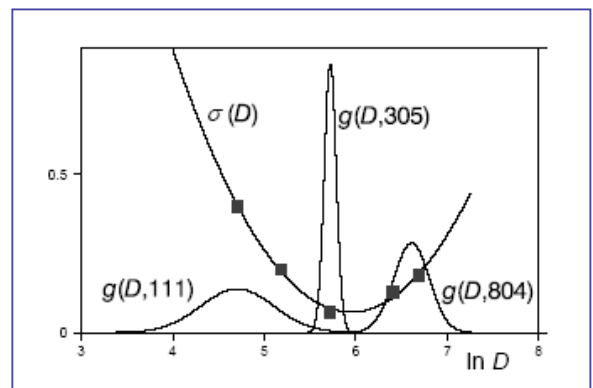
Figura: Estimación de la PSD de un látex de PS mediante CHDF. a) Fractograma de la muestra; b) PSDs estimadas mediante CHDF, TEM y MDLS.

En la Fig. b) puede observarse uno de los principales inconvenientes de CHDF para determinar la PSD: la estimación resulta excesivamente ancha debido al fenómeno del ensanchamiento instrumental (EI ó IB), el cual se produce básicamente por causa de la dispersión axial que ocurre dentro del capilar, lo cual provoca que partículas con un mismo diámetro presenten diferentes tiempos de elución. Este efecto se debe básicamente a: i) el movimiento Browniano de las partículas dentro del capilar; ii) el perfil parabólico de velocidades no-uniforme dentro del capilar; y iii) el volumen finito de la celda de inyección y de detección. Estos fenómenos contribuyen a que partículas de igual diámetro viajen a diferentes velocidades promedio a lo largo del capilar. Los software comerciales procuran compensar / corregir por EI.

En lo que sigue se comparan mediciones efectuadas por TEM y por CHDF de tres estándares de PS y se muestra la función de E.I. no uniforme obtenida.



PSDs de TEM y de CHDF para 3 patrones de PS (CHDF-2000, Matec Appl. Sci., $T=35\text{ C}$, 1.4 ml/min.)



Ensanchamiento instrumental: Funciones de forma n -log, g y desviación estandar, σ .

El IB produce PSDs con anchos sobreestimados y tiene un efecto que resulta más notorio para coloides que presentan PSDs angostas. El software del equipo comercial realiza una corrección por IB, pero lo sobrecorregie porque calcula la función de IB en base a los cromatogramas obtenidos de estándares comerciales angostos “cuasi monodispersos” (pero que obviamente no son monodispersos).

De resultados no mostrados por brevedad, se ha observado que cuando están simultáneamente presentes *errores de calibración, incertidumbres en el índice de refracción de las partículas y ensanchamiento instrumental*, se pueden producir importantes desviaciones en la forma, ancho, diámetros medios de la PSD y concentración en número relativa (en distribuciones multimodales). A pesar de ello, la técnica resulta muy útil para detectar la presencia de multimodos en una PSD, y la existencia de procesos de nucleación secundarios.

Otras Técnicas de Fraccionamiento

a) Cromatografía Hidrodinámica (HDC)

La cromatografía hidrodinámica (HDC) es un método de fraccionamiento en columnas rellenas para la caracterización de sistemas particulados, especialmente látex. Los principios de HDC, son similares a los de CHDF y más aún a los de SEC, y se presentan en el esquema de la siguiente figura:

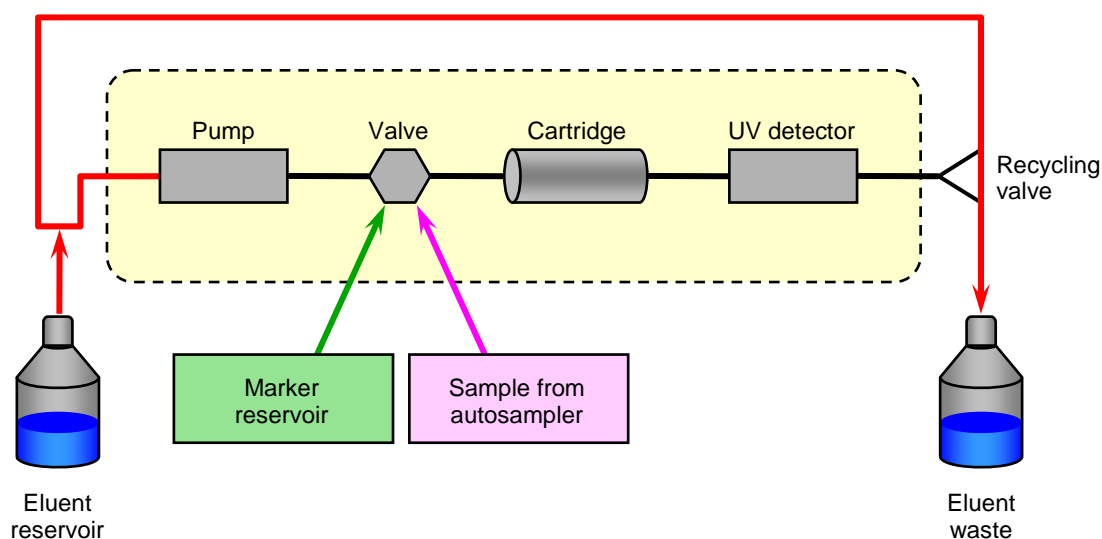


Figure: HDC apparatus - basic features close to size exclusion chromatography. An eluent flow is constantly pumped through a separation column (flow about 2 ml/min). A low-molecular UV-marker is first injected into the cartridge, in order to define time zero. After a fixed delay the diluted latex sample (about 0.5 g/l, liquid quantity 20 μ l) is injected. The UV-detection at fixed wavelength (254 nm) records the extinction signal.

The separation column is made by using special polystyrene (PS) beads with very narrow size distribution. Their packing in the column is done very regularly, in order to get the geometry of the interstitial volume as evenly as possible, thus generating a system of interconnected cavities with specially shaped connections.

A small volume of the diluted sample is injected into the carrier liquid and then enters the separation column. The particles cannot access the slower-flowing regions close to the walls depending on the particle size. Due to this excluded streamline effect, all particles move roughly 1 % – 10 % more rapidly than the average flow speed of the carrier liquid. If the size of the packing material is reduced, the resolution is improved, but also the diameter range is shifted to smaller values. The special packing is suitable for solid and

soft particles. In its commercial version ("cartridge 2", nominal range 20-1200 nm) the standard particle diameter range is 10 nm - 1200nm, even up to 1500 nm. After the column outlet the particle concentration is recorded by a UV- detector, which measures the light extinction at 254 nm.

The aqueous carrier liquid contains 1 g/l of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate, a non-ionic surfactant and a biocide, as delivered by the manufacturer. This keeps the particles well dispersed, avoids their adsorption on boundaries and prevents the growth of algae or bacteria. Adsorption and deposition especially occurs at higher ionic strength (above ~0.05 mole/l), due to the collapse of the electric bilayers between particles and column medium.

El fraccionamiento por tamaños se produce por la diferencia de velocidades de las partículas que fluyen en una columna rellena con partículas no porosas. *Las partículas más grandes eluyen antes que las más pequeñas.* Se requiere calibración.

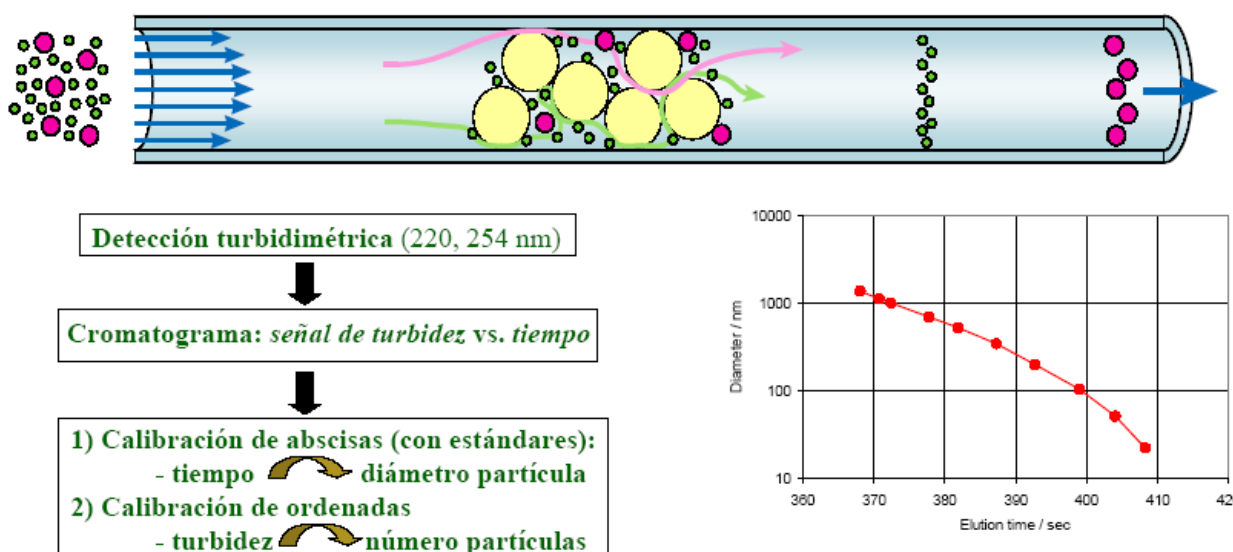


Figure: HDC separation column or "cartridge" schematic. The separation column is packed by 15 µm spheres (with smooth surface, made from PS, cross-linked with divinylbenzene). All particles flow faster than the average speed of the elution medium. As determined by their hydrodynamic diameter, small particles can sterically access the slowest-flow regions in capillaries, such that on average the smaller particles experience slower elution flow. This fractionation mechanism is independent of the density of the particles, but strongly depends on the particles hydrodynamic diameter or morphology.

Hydrodynamic Chromatography (HDC) in the sense of a packed column fractionating method for particulate systems has been introduced, thoroughly investigated and baptized in 1974 by Hamish Small from Dow Chemicals [1,2]. HDC may be considered as a variant of size exclusion chromatography (SEC), which is in widespread use for dissolved polymers, whereas HDC specializes on "the discovery that the rate of transport of colloidal sized particles through a bed packed with solid, non-porous particles depends both on the particle size of the colloid and of the particles that constitute the packing". The time for a PSD run was more than 20 minutes. The calibration was done with standard latexes. The PSDs were quantitative in the diameters, but only qualitatively regarding the shares of components. From the first demonstration by Small up to the PSD analyzer (PSDA) apparatus from Polymer Laboratories, the detection has been UV

extinction at 254 nm.

In 1982 McGowan and Langhorst published two articles reporting a robust experimental realization, and explaining underlying principles. The experimental setup now was robust, and suitable to handle large sample quantities. The time for a PSD run was reduced down to less than 6 minutes. A further major progress was achieved regarding the PSD evaluation algorithm. It includes the band broadening from the column, and takes care of the particle size dependent sensitivity of the UV detector.

In 1997 a review by Provder [10] about PSD methods also included HDC, with some of its merits and its failure, partly due to particle deposition in separation columns. In 2000 the set up was introduced again as PSDA by Polymer Laboratories/Church Stretton/GB. An application of this commercial setup was demonstrated in 2002 for gold colloids and a liposome sample. In 2004, Meehan and Tribe from Polymer Laboratories presented important features of the set up. A high reproducibility of the PSD in diameters and shares was obtained by using "cartridge 2" (range as mentioned before), as well as "cartridge 1". The latter has smaller beads in the packing which shifts the range to 5-300 nm, and yields distinctly superior resolution in that range.

Como se observa en la figura superior, la calibración en HDC se hace en términos de D (en eje logarítmico) o $\log D$ en función del tiempo de retención (absoluto). Esta forma es similar a la utilizada en SEC para el fraccionamiento de macromoléculas y difiere de la normalmente utilizada en CHDF.

La siguiente figura muestra los datos crudos del fraccionamiento de una mezcla de cuatro latex (50, 199, 519, 993 nm)

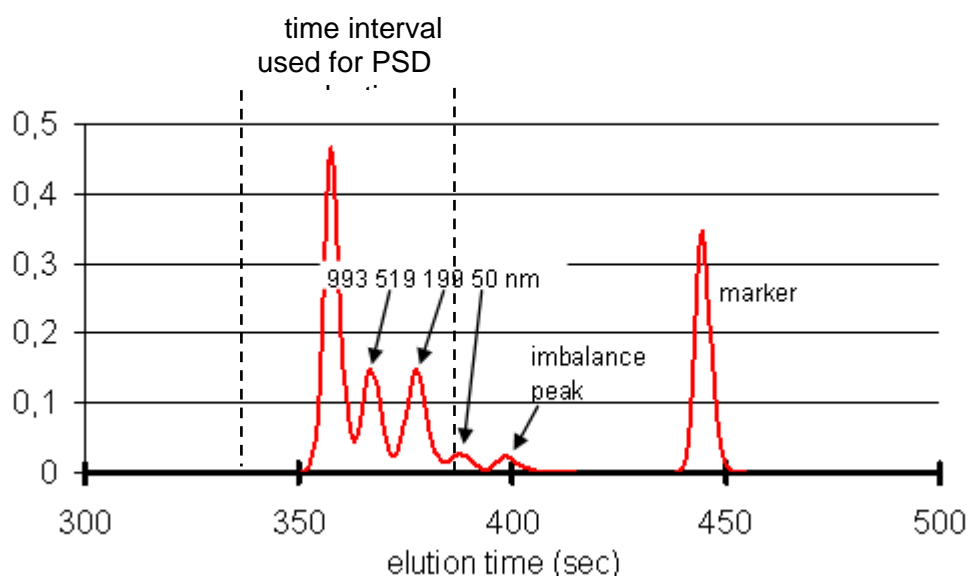


Figure: Raw elugram (UV signal, a.u.) of a four-latex mixture with known diameters and concentrations: 50nm, 199nm, 519nm, 993nm (PS, 0.1g/l, 0.1g/l, 0.2g/l, 2.7g/l). The imbalance peak is independent of the sample and is created by transient changes of the flow during valve switching. The marker peak is created by a well defined injection of a UV active agent with low molar mass. The injection time of the marker is chosen to be 45 sec later than the sample peak. The marker peak is also independent of the sample; its location and shape may serve as a basis for the evaluation and of a proper status of the column, and of a suitable UV extinction of the sample.

La siguiente figura muestra las PSDs diferenciales y acumuladas obtenidas a partir de los elugramas de la figura anterior.

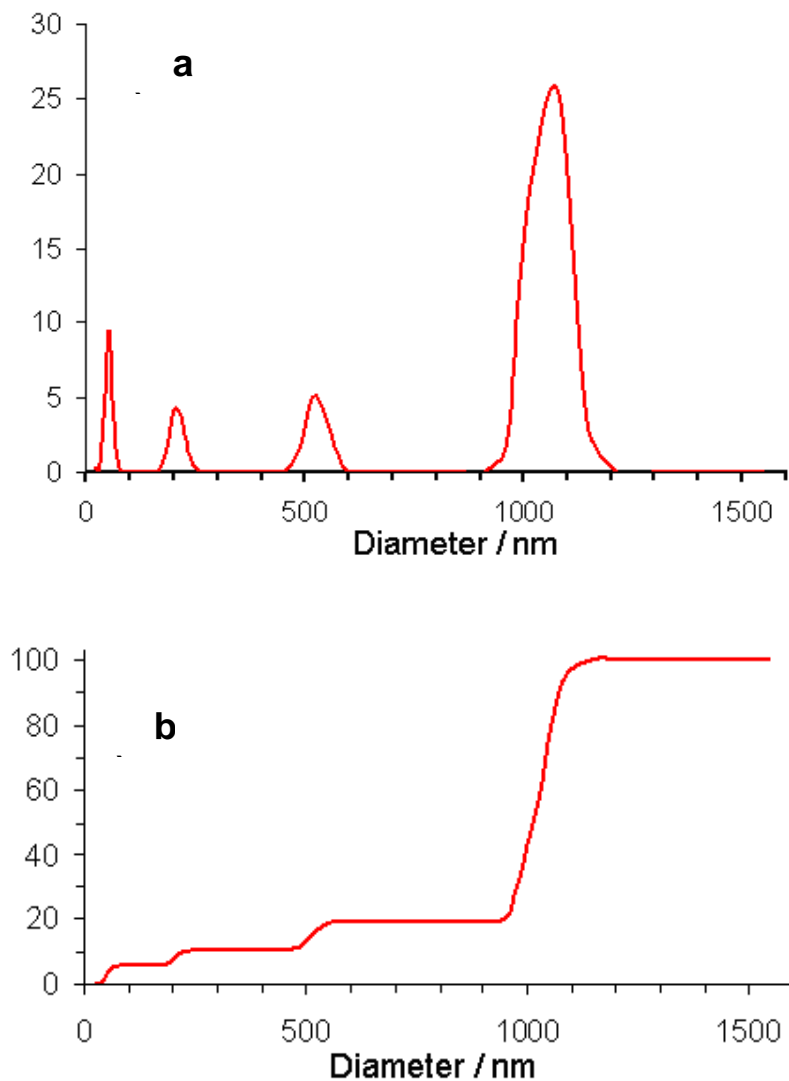


Figure: Mass particle size distribution – a) differential and b) integral – of the four-latex mixture (PS, 50nm, 199nm, 519nm, 993nm with conc. 0.1g/l, 0.1g/l, 0.2g/l, 2.7g/l). The precision and accuracy of the components are better than 3% in diameters and shares at least up to 600 nm. The shape of the distribution for each of the narrow components has no meaning for characterizing the sample, since the distribution width of such standard latices is too narrow for HDC.

b) Fotosedimentometría Centrífuga de Disco (DCP)

El fraccionamiento se basa en la ley de Stokes p' la sedimentación de partículas en un campo de fuerza centrífuga. La detección es normalmente turbidimétrica.

La separación se produce en una cavidad cilíndrica (disco) transparente, cuya veloc. de rotación puede variarse.

Como resultado se obtiene una curva de τ vs. t de sedimentación. Luego, el diámetro de partícula:

$$D = \left(\frac{c_1 \eta}{\Delta \rho \omega^2 t} \right)^{1/2} ; \Delta \rho = \rho_p - \rho$$

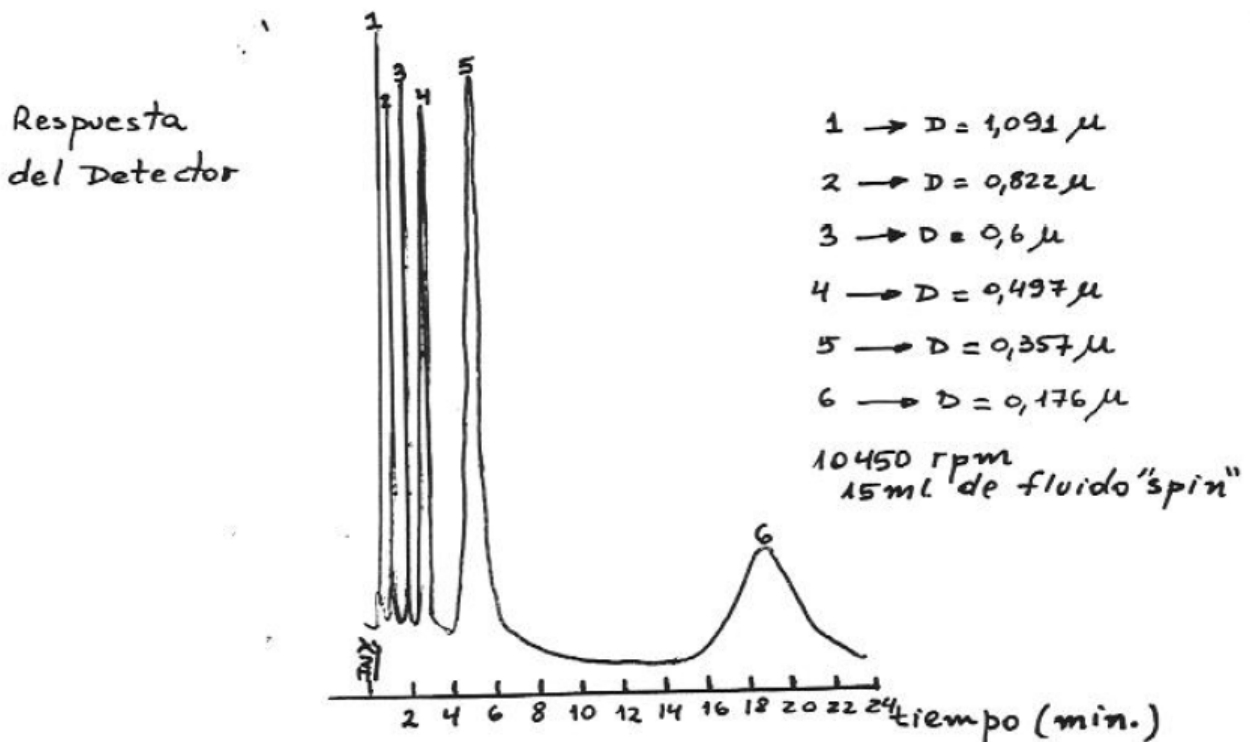
c_1 : cte. dependiente de la geometría del instrumento

η : viscosidad del medio

ω : veloc. angular del disco

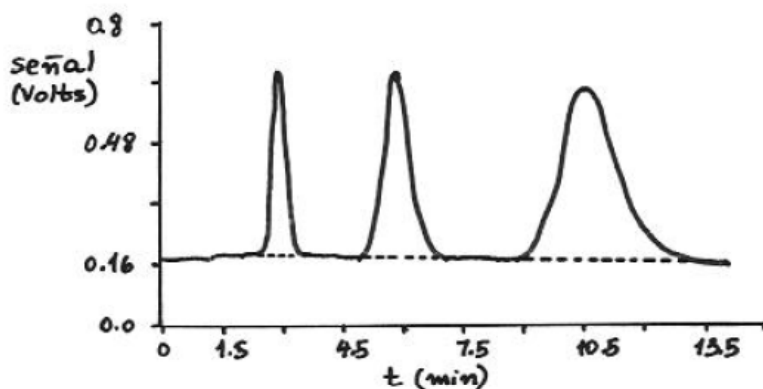
t : tiempo de sedimentación

ρ_p, ρ : densidad de partículas y medio

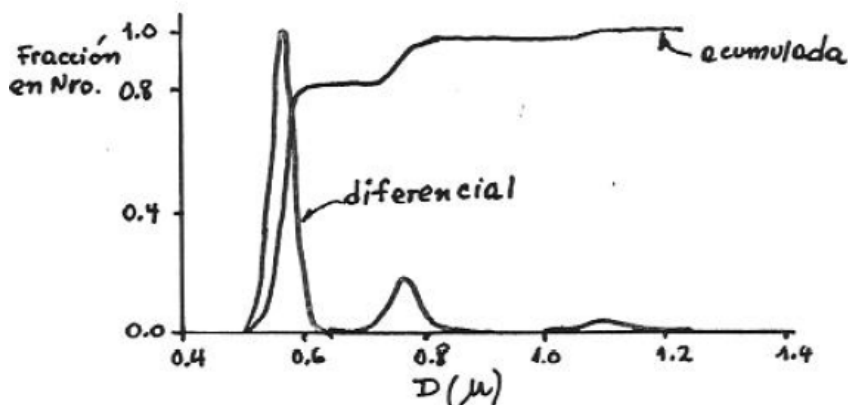


Las mayores dificultades q' presenta la técnica de DCP son:

- $\Delta\rho$ debe conocerse con gran exactitud. Para la mayor parte de los látex sintéticos $\Delta\rho < 0.1$
- La respuesta del detector depende de D. ¿Tal vez sería preferible utilizar un detector q' provea una señal proporcional a la masa, como un refractómetro?



4033 rpm
 $\rho_p = 1.05 \text{ g/cm}^3$
 fluido spin = agua
 $\rho = 0.9982 \text{ g/cm}^3$
 $T = 20^\circ \text{C}$



$\bar{D}_N = 0.6081$
 $\bar{D}_W = 0.6907$

- Se suelen utilizar 2 ó más líquidos para formar el "fluido spin" → Método de formación de gradiente externo

Nótese que, a diferencia de CHDF y HDC, en DCP no se requiere calibración; aunque se debe conocer con precisión $\Delta\rho$, para determinar adecuadamente el eje de diámetros de la PSD. Sin embargo, el problema se dificulta para el tratamiento con esta técnica de mezclas de latex o de partículas híbridas.

También basada en sedimentación centrífuga, merece mencionarse la técnica de ultracentrifugación analítica (AUC) que, merced a mejoras en la instrumentación, ha sido utilizada en los últimos tiempos.

Analytical Ultracentrifugation (AUC) is a classical technique for particle size analysis. It was invented in the 1920's by Svedberg for the particle size analysis of gold nanoparticles helping him to perform his Nobel Prize winning work on disperse systems. AUC combines high particle size resolution with high statistical accuracy as every particle is detected. In addition, it is possible to perform several basic experiments with the same instrument. The most important experiment for particle size analysis is the sedimentation velocity experiment, which delivers a sedimentation coefficient distribution. For hard spheres, this can be directly converted into the particle size distribution which makes AUC a very powerful method for the characterization of latexes. However, the sample is not only fractionated according to its particle size but also to its particle density. This is the basis for the determination of particle density distributions by AUC. This analysis allows access to the chemical heterogeneity of a system. The density distribution of a sample can either be determined by static and dynamic density gradients or it can simultaneously be determined with the particle size distribution by the combination of two sedimentation velocity experiments on the same sample in solvents with different density. These capabilities make AUC to one of the most powerful methods for the analysis of latexes.

In the case of the industrially very important latexes, the particle density is usually exactly known from the chemistry of particle formation/ polymerization. Thus, the determination of particle size distributions with the analytical ultracentrifuge is a rapid technique providing a high statistical accuracy (e.g. every sedimenting particle is detected) in contrast to electron microscopy, which delivers information about the particle shape but often suffers from drying artifacts. A determination of a particle size distribution from microscopy images requires counting of hundreds/thousands of particles. This problem has only partly been diminished by the advent of commercially available picture evaluation algorithms.

The example below corresponds to the successful quantitative resolution of a ten component latex mixture in the range of 70 – 1200 nm, and it shows the power of AUC for the quantitative determination of particle size distributions regardless how broad they are.

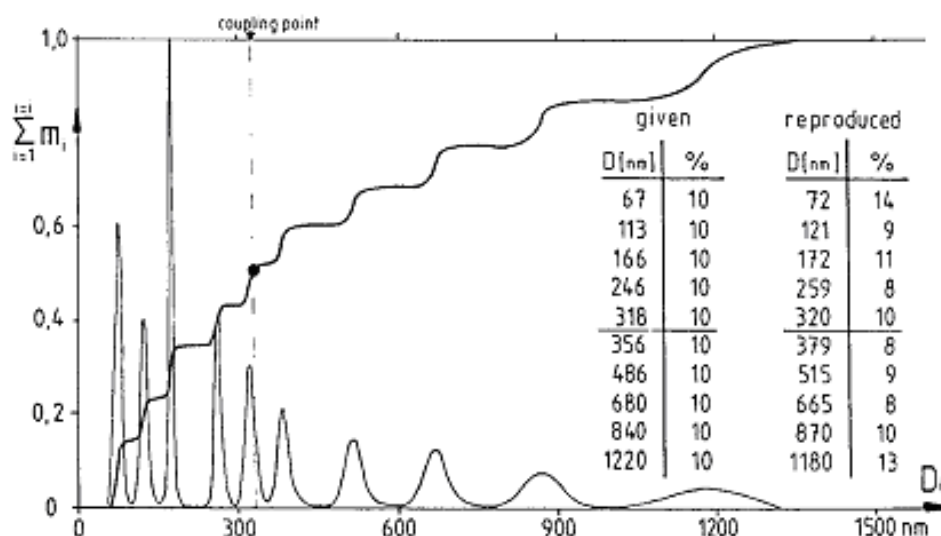


Figure: Example for a particle size distribution determined with the analytical ultracentrifuge. Ten component mixture of polystyrene standard latexes corrected for MIE scattering.

Se suele afirmar que si se conocen perfectamente las densidades de las partículas y del medio, y la viscosidad del medio, las técnicas basadas en la centrifugación se pueden considerar como técnicas absolutas para determinar correctamente los diámetros de partícula y las PSDs de látex (con hasta 10 componentes) en el rango entre 10 nm y ~ 5 µm.

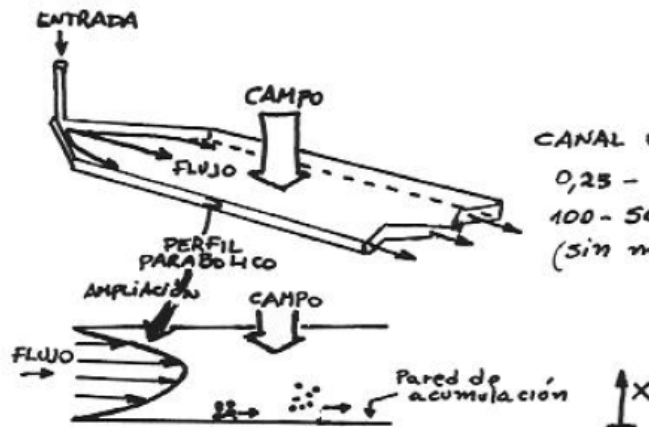
c) Fraccionamiento de Campo y Flujo (FFF)

Fraccionamiento de Campo y Flujo (FFF) → Giddings (1966)
 "two-dimensional separation"

5 nm - 500 µm

Flujo

sedimentación



CANAL EN FORMA DE CINTA
 0,25 - 1 m long.
 100 - 500 µm espesor
 (sin material de relleno)

Se aplica un campo perpendicular a la dirección de flujo: 1) F. centrífuga, 2) Flujo; 3) Térmico...

Las partículas q' sean impulsadas más cerca de la pared se desplazarán más lentamente y las q' estén próximas al centro del canal se moverán más rápidamente.

* Si el campo está dado por fuerza centrífuga: →
 "Sedimentation Field Flow Fractionation": en lugar de un canal plano, este se ubica alrededor de un eje de rotación sostenido por una "canasta".
 (SdFFF ó SdF3)

La conc. de part. a una dist. x de la pared de acumulación es

$$C(x) = C_0 \exp(-x/\lambda w)$$

C_0 : conc. en la pared de acumulación ($x=0$)

w: espesor del canal

λ : parámetro de retención

$$\lambda = \frac{kT}{Fw} \quad (34)$$

donde F es la fuerza ejercida por el "campo" sobre una partícula.

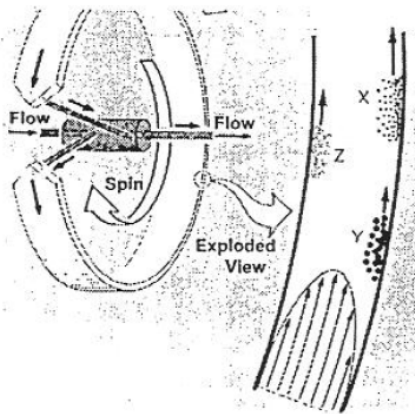
La separación se produce por los valores diferentes de la fuerza F , que dan lugar a distintas concentraciones $c(x)$. A su vez, el tiempo de retención medio se relaciona con el parámetro de retención, según:

$$\frac{t_r}{t_0} = \frac{1}{6\lambda[\coth(1/2\lambda) - 2\lambda]} \xrightarrow{\lambda \ll 1} \frac{1}{6\lambda} \quad (35)$$

donde t_0 es el tiempo de retención correspondiente a la velocidad media del fluido.

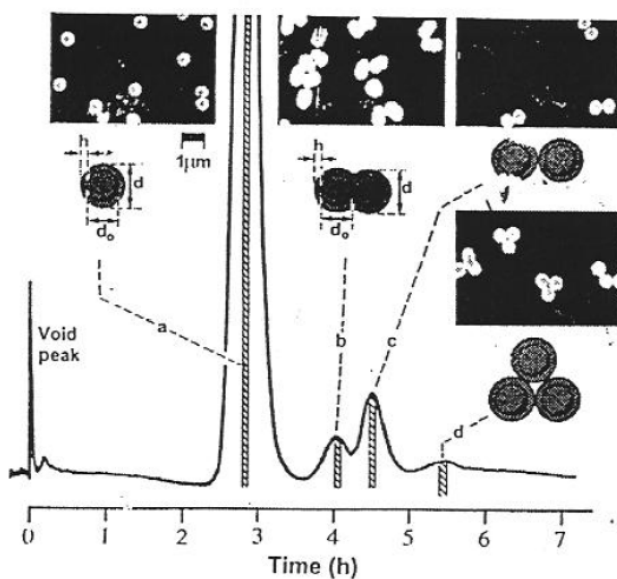
Campo de Sedimentación

- Aparato de sdFFF: Giddings (Universidad de Utah)



Coloide z: menos denso q' el fluido del medio (Flotan y: migran hacia la pared superior del canal, pero igual eluyen)

- Separación por sdFFF de un látex de PMMA



Se observan 3 picos

a: pico principal de "singletes"

b, c: dobletes agregado
d: tripletes

Para el caso de un campo de sedimentación, la fuerza de campo se escribe como:

$$F = m \frac{\Delta \rho}{\rho_p} G = \frac{1}{6} \pi D^3 \Delta \rho G \quad ; \quad \Delta \rho = \rho_p - \rho \quad (c)$$

m : masa de partícula

D : diámetro de partícula

ρ_p, ρ : densidades de partícula y de "fluido carrier"

G : aceleración

Campo de Flujo

En la siguiente figura se presenta un diagrama esquemático del fraccionamiento por FFFF (con flujo cruzado).

Particles injected into the ribbon-like channel are subjected to a cross flow transverse to the flow of the carrier fluid. The channel is created by cutting a cavity into a thin (100 to 400 μm) spacer that separates the upper and lower plates. The upper plate is comprised of a porous frit structure offering negligible resistance to fluid flow passing through it. The lower wall is also made of porous material that is covered by a membrane that prevents the sample particles from leaving the cavity during the separation process. The lower plate-membrane structure is often referred to as the accumulation wall. By carefully adjusting the ratio between these flows, the particles are fractionated. The transverse flow produces a Stokes force on the particles while their thermal diffusion allows them to move against the Stokes' force higher into the laminar flow stream. Particles establish an equilibrium distribution at increasing distances above the wall corresponding to their smaller radii. Accordingly, the smaller particles are subject to a greater flow velocity separating them thereby from their larger companions.

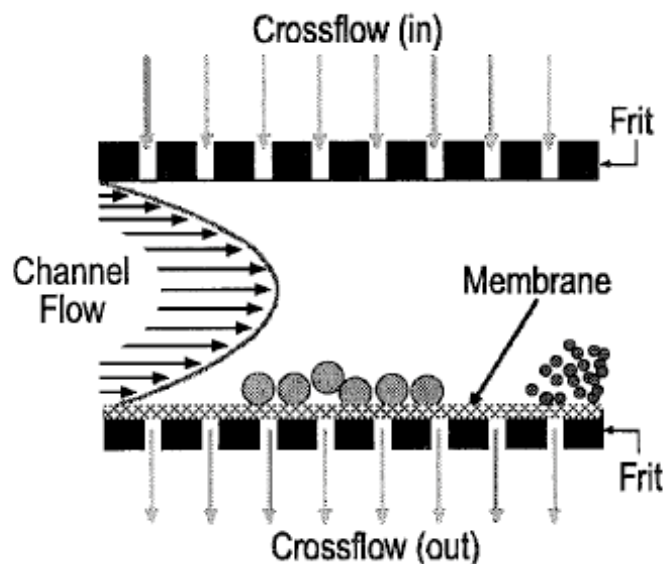


Figure : Schematic of conventional cross flow FFF channel.

Para el caso de un campo de flujo, la fuerza de campo se escribe como:

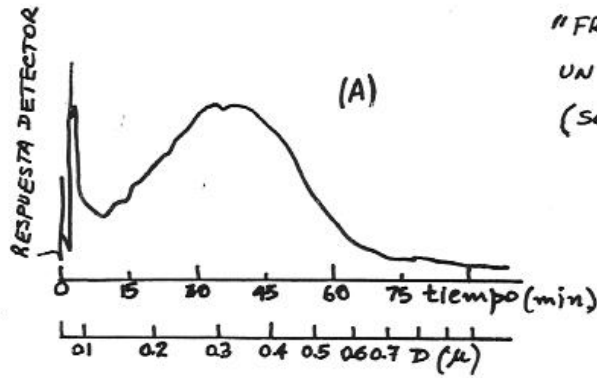
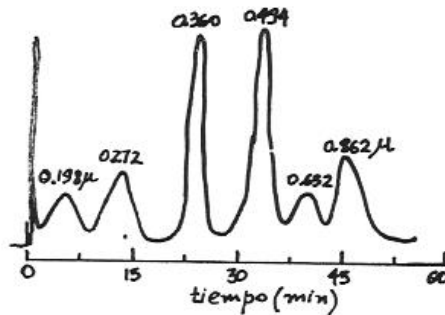
$$F = 3\pi \eta D U \quad (d)$$

η : viscosidad y U : velocidad del "flujo cruzado"

Nótese que las ecns. (c) y (d) anteriores para el cálculo de F , junto con las ecns. (34) y (35) permiten encontrar una relación entre las propiedades de las partículas (D , m , $\Delta\rho$) con el tiempo de retención t_r medido. Por tal motivo, no se requiere calibración de tamaños para estas técnicas.

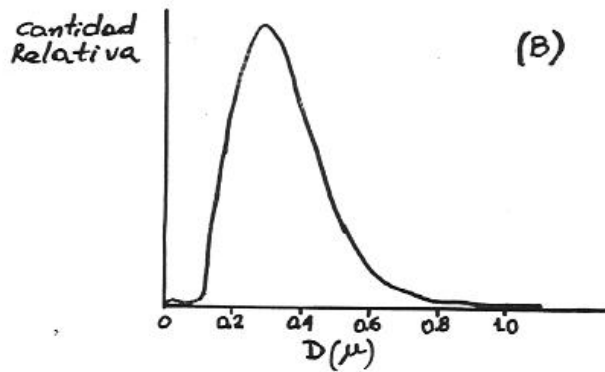
En estos sistemas también se utiliza detección turbidimétrica para estimar las ordenadas de la PSD.

En lo que sigue se muestra la caracterización por SdFFF de una mezcla de 6 estándares de PS en el rango 0.2 – 0.86 μ .; y el fractograma y la PSD de un látex acrílico.



"FRACTOGRAMA" DE UN LATEX ACRÍLICO (sd FFF)

Transformación del eje de tiempos con ecns. (a), (b) y (c) →



DTP resultante

FFFF asimétrico

The carrier liquid flows through a flat channel with a semipermeable membrane on one side. A part of the carrier liquid flows through the membrane. A sample of nanoparticles in the carrier flow stays close to the membrane, due to a side flow passing through it. All nanoparticles are subject to Brownian motion, but larger particles have a weaker diffusion coefficient, thus they are pushed nearer to the membrane than smaller particles. Close to the membrane the flow is slower, and then larger particles elute later than smaller particles. This is opposite to HDC and CHDF.

Although the cross flow FFF device previously shown was capable of providing the separations required to make the subsequent differential radius distribution determinations, the device was extremely difficult to operate with a very “steep learning curve,” *i.e.* difficult to operate even after many months of experience. Indeed, it would often require six months or more for a skilled scientist to master the method and the device. It was not until 1985 that Wahlund developed a far superior concept for separation by cross flow: the asymmetric flow FFF (AsFFFF, or A4F) device as shown in the following figure. By controlling the transverse flow component of a single pump, a separation even superior to that of the conventional design could be produced.

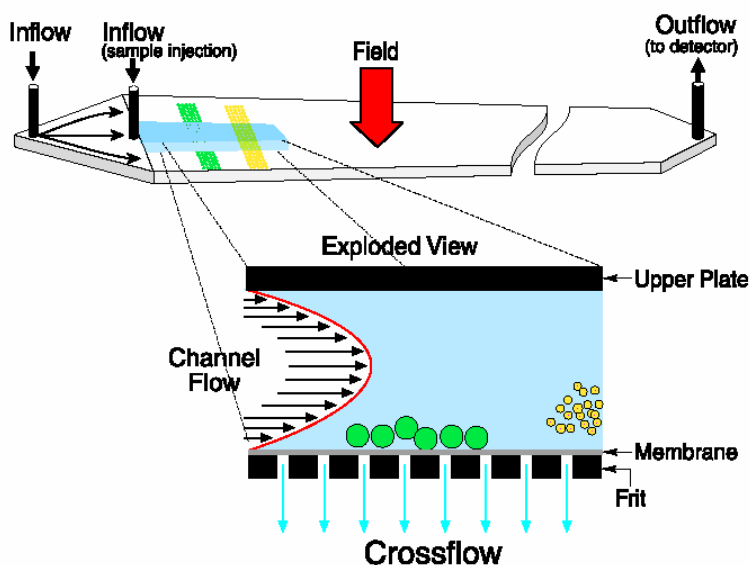


Figure: Schematic of an asymmetric flow FFF channel of the Wahlund design.

Bibliografía

- 1) Gugliotta, L.M., Vega, J.R., Eds. (2010), "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 254 pgs.
- 2) Clementi, L.A. (2011), "Caracterización de Partículas Nanométricas por Técnicas de Dispersión de Luz. Estimación de Distribuciones de Tamaños en Látex Poliméricos". Tesis de Doctorado en Tecnología Química de la U.N.L.