

Interpretación espectral de dispersiones liquido-liquido usando espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

Spectral interpretation of liquid-liquid dispersions using spectroscopy (UV-Vis)

Celis, Maria T. ^{1-3*} y García-Rubio, Luis²

¹Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL)

²College of Marine Science, University of South Florida, St. Petersburg- Florida, USA

³Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP)

¹⁻³Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes,
5101. Mérida –Venezuela.

*celismt@ula.ve

Recibido: 24-10-2007

Revisado: 07-03-2008

Resumen

Las poblaciones de gotas son generadas por el equilibrio dinámico entre los fenómenos de ruptura y coalescencia que se llevan a cabo durante el proceso de emulsión. La estimación del tamaño y la distribución del tamaño de gota proveen información sobre las propiedades de la fase dispersa y son un parámetro importante que afecta la estabilidad de las emulsiones. La información que contiene el espectro de transmisión sobre la dispersión y absorción de las emulsiones da lugar a la interpretación cuantitativa del espectro en términos de tamaño y distribución de tamaño de gota de la dispersión liquido-liquido. El propósito de este trabajo es el de utilizar el espectro de transmisión ultravioleta visible (UV-vis) como una herramienta para caracterizar las emulsiones en términos de tamaño y distribución de tamaño de gota tomando como base las medidas de poblaciones de gotas como una función de la concentración de la fase dispersa. La interpretación espectral es aplicada a emulsiones provenientes de sistemas surfactante/agua/aceite como función de la formulación y de la concentración de la fase dispersa dando lugar el tamaño de gota y distribución de las dispersiones.

Palabras clave: Formulación, caracterización, emulsiones, espectroscopia.

Abstract

Droplets populations are generated from the dynamic equilibrium between the breakup and coalescence phenomena that take place during emulsification process. The estimation of the droplet size and droplet size distribution proves information on properties of dispersed phase and are important parameters affecting the emulsion stability. The information contains the transmission spectrum on scattering and absorption of emulsions lead to the quantitative interpretation of spectrum in terms of droplet size and distribution of liquid-liquid dispersions. The aims of this work is of using the transmission spectrum as a tool for characterization of emulsions in terms of droplet size and distribution based in measurements of droplet populations as a function of dispersed phase. The spectral interpretation is applied to emulsions produced from emulsifier/water/oil systems as a function of formulation and concentration of oil, leading to measurements of droplet size and distribution of the dispersions.

Key words: Formulation, characterization, emulsions, spectroscopy.

1 Introducción

Las emulsiones son sistemas conteniendo dos fases líquidas inmiscibles, que se llaman generalmente agua (W) y

aceite (O), una de las cuales ha sido dispersada en la otra (fase continua) en forma de gotas de tamaño microscópico con la ayuda de un aparato de agitación mecánica. Esta dispersión está estabilizada por un tercer componente, gene-

ralmente un surfactante (S).

Las emulsiones se pueden clasificar como W/O (water-in-oil) cuando consisten en gotas de agua dispersas en la fase aceite u O/W (oil-in-water) si ocurre lo contrario (Salager 1999 y 2000a). La concentración de surfactante junto con las variables de formulación, i.e., la naturaleza de los componentes o sus características físico-químicas tienen influencia sobre el tamaño y la distribución de tamaño de gota de las dispersiones líquido-líquido (Becher 1960, Salager 2000b y 2001). Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis) es una herramienta rápida y confiable que tiene directa aplicación en el área de coloides. Hoy en día, se cuenta con modernos espectrofotómetros tales como HP8453 y Perkin Elmer (Hewlett-Packard 1990, Perkin-Elmer 1984), que permiten la adquisición de los espectros en todo el rango de longitud de onda (190-820nm), con alta resolución y con mediciones en tiempos cortos a fin de realizar aplicaciones con monitoreo en tiempo real (Sacoto 1999, Vara, 2000, Celis 2002). En regímenes diluidos, los espectros de transmisión tomados desde una muestra de emulsión en un amplio rango de longitud de onda, se interpretan usando la Ec. de turbidez conocida en forma general como la teoría de Mie. Esta teoría describe el comportamiento de partículas esféricas de tamaño arbitrario por efecto de la dispersión de luz (Sherman 1968, Allen 1975, Van de Hultz 1981, Kerker 1969, Bohren 1983). La mayoría de las técnicas basadas en esta teoría requieren del conocimiento de la forma de la distribución de tamaño de partícula y son aplicadas a una sola longitud de onda y no incluyen composición química de los componentes involucrados en el sistema (Van de Hultz 1980, Kerker 1969, Bohren 1983). Para ayudar a resolver este problema, se analiza el espectro total de transmisión ultravioleta-visible (UV-vis) para obtener la distribución de tamaño de partícula usando ambos: la absorción (a través de las propiedades ópticas) y la información de dispersión durante el análisis (Foldy 1945, Twersky 1970, Zollars 1980). Se utiliza la Ec. de turbidez (Sherman 1968, Allen 1975, Van de Hultz 1981, Kerker 1969, Bohren 1983), para relacionar la turbidez τ (la cual es función de la longitud de onda, (λ)), con la distribución de tamaño de partícula $f(D)$ y el coeficiente de extinción Mie (Q_{ext}). Este último se calcula usando el algoritmo de inversión basado en la teoría de Mie (García-Rubio 1988, 1990, Wang 1995) el cual ha sido desarrollado para extraer la distribución de tamaño de partícula desde medidas de turbidez. La solución numérica a la Ec. integral de Fredholm (Regularization y Generalized Cross-Validation (García-Rubio 1988, 1990, Wang 1995), a medidas de turbidez, ha dado lugar a la distribución de tamaño de partícula y composición química de diferentes clases de suspensiones (García-Rubio 1993, 1999, 2000) y a la distribución de tamaño de gota de emulsiones obtenidas en tiempo real (Celis 2002), y en dilución Batch (Celis 2002, 2004, 2007). Este trabajo reporta una interpretación cualitativa de los espectros de las emulsiones provenientes de sistemas aceite/surfactante/agua en términos de las diferencias espectrales y una interpretación cuantitativa en términos de

tamaño de gota y su distribución.

1.1 Interpretación del espectro de transmisión

El espectro de transmisión de dispersiones contiene información sobre las propiedades de la dispersión y absorción de las partículas (Kerker 1969). Para partículas esféricas la teoría de Mie relaciona la transmisión $\tau(\lambda_0)$ medida a una longitud de onda dada λ_0 y la distribución normalizada de tamaño de partícula $f(D)$ a través de siguiente Ec. (Allen 1975, Kerker 1969, Glatter 1988).

$$\tau(\lambda_0) = \ell N_p \left(\frac{\pi}{4} \right) \int_0^{\infty} Q_{ext}(m(\lambda_0), D) D^2 f(D) dD \quad (1)$$

donde ℓ es el ancho de la celda, D es el diámetro de partícula, $Q_{ext}(m(\lambda_0))$, corresponde al coeficiente de extinción Mie, y N_p es el número de partículas por unidad de volumen. La base teórica para el análisis de la Ec. 1 desde la cual puede ser inferida la forma del espectro como función de la longitud de onda depende del kernel de la integral y del número de partículas. Para poder comparar la forma del espectro como función de la longitud de onda, es necesario eliminar el efecto del número de partículas. Desde la Ec. 1, es obvio, que si la densidad óptica medida a cada longitud de onda es dividida por la integral de la densidad óptica como función de la longitud de onda, el número de partículas es eliminado. Esto viene dado por Ec. 2, como:

$$\bar{\tau}(\lambda) = \frac{\tau_0(\lambda)}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \tau_0(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

donde $\bar{\tau}(\lambda)$ es el espectro de transmisión normalizado, λ_i y λ_f son las longitudes de onda (nm) sobre las cuales las densidades ópticas discretas como función de la longitud de onda $\tau_0(\lambda)$ son medidas.

La interpretación espectral puede ser hecha en términos de distribución de tamaño y forma de la partícula, y composición química del aceite y del surfactante. La Ec. 1 puede ser re-escrita en forma matricial (García-Rubio 1988 y 1990, Twomey 1977, Tarantola 1987):

$$\bar{\tau} = A \bar{f} + \bar{\epsilon} \quad (3)$$

donde A representa el kernel discretizado, \bar{f} es la representación discreta de los errores del tamaño de partícula, los

errores asociados a la habilidad del modelo, y los errores que resultan del procedimiento de discretización (García-Rubio 1990). La solución regularizada a la Ec. (3) es dada por (García-Rubio 1988 y 1990, Twomey 1977, Tarantola 1987):

$$\bar{f}(\gamma) = \left(A^T A + \gamma H \right)^{-1} A^T \bar{\tau} \quad (4)$$

donde H es una matriz covarianza que filtra esencialmente los errores experimentales, (ε) son los errores que ocurren por las aproximaciones requeridas para su implementación numérica, y γ es el parámetro de regularización que se estima usando la técnica Generalized Cross-Validation (Tarantola 1987). Esta técnica requiere la minimización de las siguientes funciones objetivo respecto a γ (Tarantola 1987, García-Rubio 1988, 1990):

donde m_1 , representa el número de medidas discretas de

$$V(\gamma) = m_1 \frac{\left[\left\| I - A \left(A^T A + \gamma H \right)^{-1} A^T \right\| \tau \right]^2}{\left[\text{trace} \left[I - A \left(A^T A + \gamma H \right)^{-1} A^T \right] \right]^2} \quad (5)$$

turbidez. Aplicaciones simultáneas de las ecuaciones 3 y 4 a los espectros de turbidez dan lugar a las distribuciones de tamaño discretizadas (García-Rubio 1988, 1990). El rango de integración y la amplitud de los elementos de discretización son seleccionados hasta lograr una solución óptima para un número deseado de elementos de discretización.

La Ec. 1 puede ser expresada en términos de los componentes de absorción y dispersión, como:

$$\tau(\lambda_0) = \ell N_p \left(\frac{\pi}{4} \right) \int_0^\infty Q_{\text{dis}}(m(\lambda_0), D) D^2 f(D) dD + \ell N_p \left(\frac{\pi}{4} \right) \int_0^\infty Q_{\text{abs}}(m(\lambda_0), D) D^2 f(D) dD \quad (6)$$

donde, Q_{abs} and Q_{dis} representa las eficiencias de absorción y dispersión respectivamente. La Ec. 6 puede ser usada para evaluar la contribución de los grupos cromofóricos presentes en la emulsión, típicamente el surfactante.

2 Experimental

El surfactante aniónico usado dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) es adquirido por Polysciences Inc. La cmc es $1.4 \text{ g/L} \pm 0.1$. Los hidrocarburos son obtenidos por (Aldrich) con una pureza de 99%. La pureza de estos aceites es verificada espectroscópicamente. Agua doble destilada es usada en la preparación de las emulsiones. El equipo usado para la preparación de las dispersiones liquido-

liquido consiste de un reactor de vidrio de 100 mL de capacidad, un agitador eléctrico y un controlador de temperatura. Los espectros de transmisión (UV-Vis) obtenidos desde la dispersión liquido-liquido son monitoreados usando un diodo array espectrómetro (HP 8452 Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) que tiene un ángulo de aceptación menor que 2° , con una celda termoelectrónica con control de temperatura para su programación. Las emulsiones son preparadas usando: 39% p/p de aceite, 1.2% p/p de surfactante y temperaturas (25°C , 30°C , 45°C y 55°C).

El procedimiento a seguir para la preparación de las emulsiones es el siguiente: la cantidad de agua destilada es añadida al reactor junto con la cantidad requerida de surfactante (DBSS). La solución acuosa de surfactante es calentada hasta alcanzar la temperatura de 70°C , agitando constantemente a 300 r.p.m. El aceite es añadido a la mezcla bajo agitación. Después de que se lleva a cabo el proceso de emulsión, el control de temperatura es apagado y la emulsión es enfriada por convección manteniendo la agitación constante hasta que se alcanza la temperatura deseada. Posteriormente, se detiene la agitación y comienza el proceso de muestreo.

Los espectros de las emulsiones son monitoreados en el rango espectral (190-820nm) a diferentes concentraciones de aceite e interpretados en la región del espectro (300-820 nm), dando lugar a la caracterización cuantitativa de las emulsiones en términos de tamaño de gota y distribución.

Para evitar el efecto de no-homogeneidad, el espectro del diluyente (agua destilada), que es el blanco, es tomado a la temperatura de la toma de muestra. La Ec. 1 requiere para ser utilizada de las propiedades ópticas de la fase dispersa. Estas están representadas por el índice de refracción complejo ($m(\lambda_0)$):

$$m(\lambda_0) = \frac{n(\lambda_0) + i\kappa(\lambda_0)}{n_0(\lambda_0)} \quad (7)$$

donde $n(\lambda_0)$ corresponde al componente real del índice de refracción de la fase dispersa y $n_0(\lambda_0)$ representa el índice de refracción del medio de dispersión. La parte imaginaria del índice de refracción complejo es representado por el coeficiente de absorción ($\kappa(\lambda_0)$). Hidrocarburos saturados tienen una absorción despreciable en la región del espectro UV-vis y la parte real del índice de refracción complejo es calculado usando una modificación de la correlación de Sellmeier-Drude (Celis 2000). El índice de refracción del agua $n_0(\lambda_0)$ en la Ec. 7 como función de la longitud de onda es calculado por la correlación reportada en (García-Rubio 1988, 1990).

Para el proceso de dilución, las muestras son tomadas desde el tope del reactor por medio de una pipeta graduada. El tiempo desde que la muestra es tomada hasta la obtención de la primera dilución es de 30seg. El proceso de dilución relacionado con la concentración de aceite, consiste en hacer sucesivas diluciones a la muestra tomada desde la

emulsión original por aproximadamente tres ordenes de magnitud hasta que este en el rango de absorbancia apropiado para medidas (0.01 -1.2 Au). La concentración de aceite después de las diluciones se encuentra en el rango de $1. \times 10^{-5} - 10^{-2}$ g/mL. Las diluciones son hechas directamente en una celda de cuarzo de 1cm de ancho y 3.5 cm. de volumen. Las diluciones sucesivas son realizadas usando agua doble destilada a la temperatura de operación. Estudios previos han mostrado que el tamaño de gota y la distribución se mantiene constante a través del proceso de dilución (Celis 2004).

3 Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra las propiedades ópticas del heptadecano dadas por el índice de refracción real, como función de la longitud de onda y de la temperatura. Como es de esperarse, se observa una disminución del índice de refracción con la temperatura. La Fig. mostrada en el recuadro superior derecho muestra el coeficiente de absorción del surfactante (DBSS) como función de la longitud de onda.

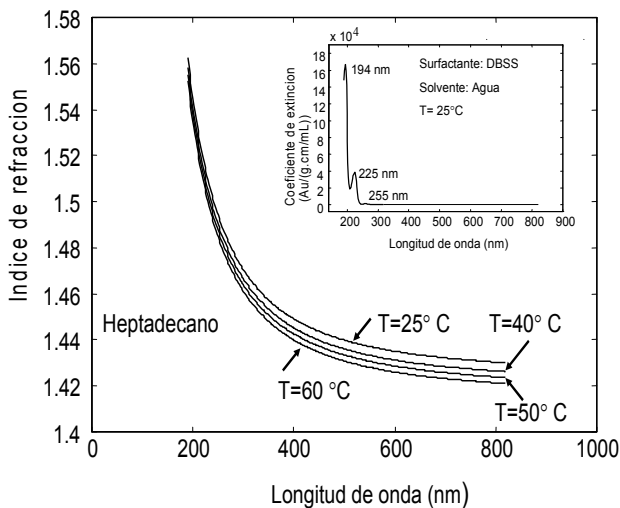


Fig. 1. Propiedades ópticas del heptadecano como función de la longitud de onda y de la temperatura. Coeficiente de absorción del surfactante (recuadro superior derecho)

Se pueden apreciar tres bandas de absorción en 194, 225 y 255nm. La Fig. 2 muestra los espectros de las emulsiones de heptadecano/DBSS/H₂O como función de la concentración de aceite. Se observa una disminución de la densidad óptica con la concentración de aceite. Las bandas de absorción presentes entre 190-300nm son debidas al grupo fenil del surfactante (ver fig. 1 recuadro superior derecho), y los pequeños picos presentes en 490, 580 y 680 nm son debidos al efecto de la lámpara y son ignorados. La región entre 300-820 nm. contiene información sobre la dispersión de las emulsiones y por lo tanto sobre el tamaño de gota y su distribución. La presencia de los picos de absorción del surfactante se relaciona con el análisis cuantitativo de la composición de la muestra (ver Fig. 1 recuadro superior derecho).

La Fig. 3 muestra la densidad óptica a 500 nm. de las emulsiones de heptadecano como función de la concentración del aceite. Se puede apreciar la linealidad de la densidad óptica con la concentración de aceite a bajas e intermedias concentraciones de aceite, lo cual indica que el espectro puede ser interpretado con modelos de dispersión simple. Sin embargo las desviaciones para las concentraciones más altas de aceite sugieren modelos de dispersión de luz múltiple.

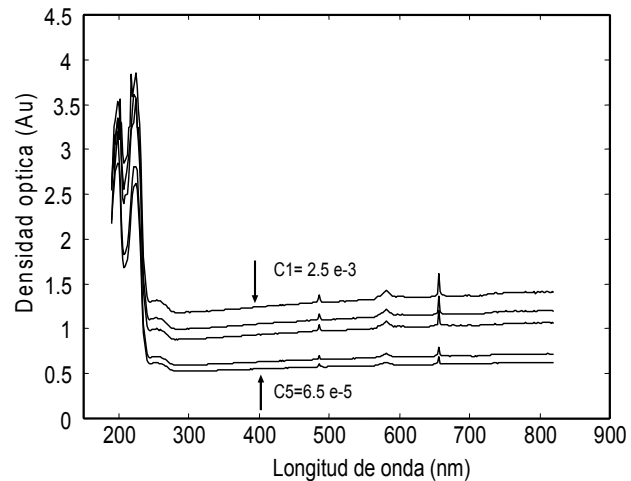


Fig. 2. Espectros de transmisión de las emulsiones de heptadecano/DBSS/agua como función de la longitud de onda y de la concentración de aceite

Para comparar la forma de los espectros en función de la longitud de onda, los espectros son normalizados (Fig. 4). Esta normalización es hecha dividiendo la densidad óptica medida, (la cual corresponde al componente de extinción) por el área bajo la curva correspondiente al rango de longitud de onda desde 300 a 820 nm (Ec. 2).

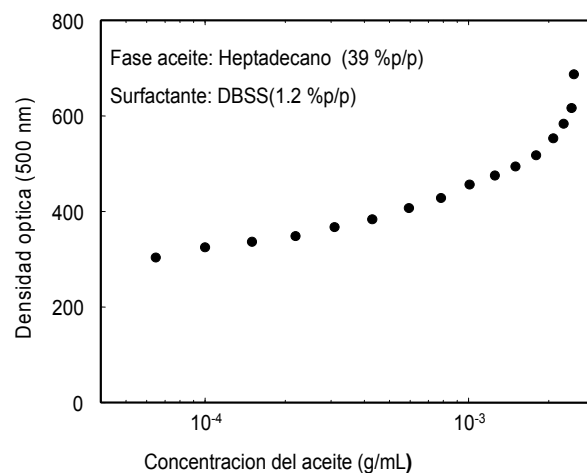


Fig. 3. Densidad óptica como función de la concentración de aceite a 500nm para la emulsión de heptadecano.

Como se observa en esta figura., la densidad óptica

normalizada permanece constante con la longitud de onda. Esto indica que el tamaño de gota y la distribución de tamaño no cambian con la concentración de aceite (proceso de dilución). La Fig. 5 muestra la variación de tamaño de gota con la concentración de aceite para la emulsión de heptadecano. Como se indica en la Fig.4, el diámetro de gota permanece constante con la concentración de aceite, lo cual indica que la integridad de la muestra se mantiene con el proceso de dilución. Esto es corroborado en la Fig. 6 en donde se muestra que la desviación estándar no varía con la concentración de aceite.

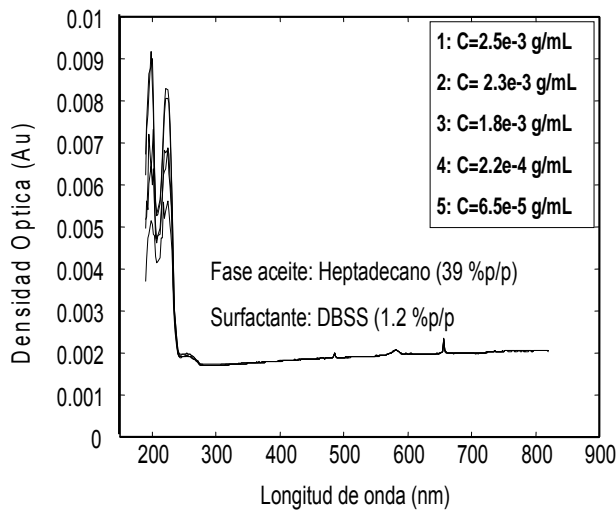


Fig. 4. Espectros normalizados en función de la longitud de onda y de la concentración de aceite para la emulsión de heptadecano (T=25°C).

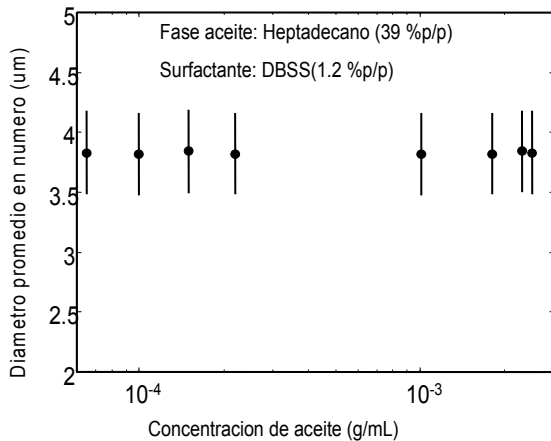


Fig. 5. Variación del tamaño de gota con la concentración de aceite para la emulsión de heptadecano (T=25°C).

La Fig. 7 muestra la distribución de tamaño de gota para dichas emulsiones. Como se observa, la amplitud de la distribución se mantiene invariante, lo cual corrobora lo que se sugiere en Fig. 4 y lo que se muestra en Fig. 5. Este modelo incluye un espectro medido, el cual corresponde al

componente de extinción y un espectro calculado, el cual corresponde al componente de dispersión. La Fig. 8 muestra el espectro medido y el calculado como función de la longitud de onda. Como es observado, no existe discrepancia entre ambos espectros lo cual nos indica la calidad de la interpretación del modelo. La diferencia entre los componentes de extinción y dispersión (Celis 2000, 2002) da lugar al componente de absorción, el cual permite la identificación de los grupos cromofóricos del surfactante y eventualmente a la evaluación de la distribución de surfactante entre las fases presentes (recuadro superior derecho Fig. 8)

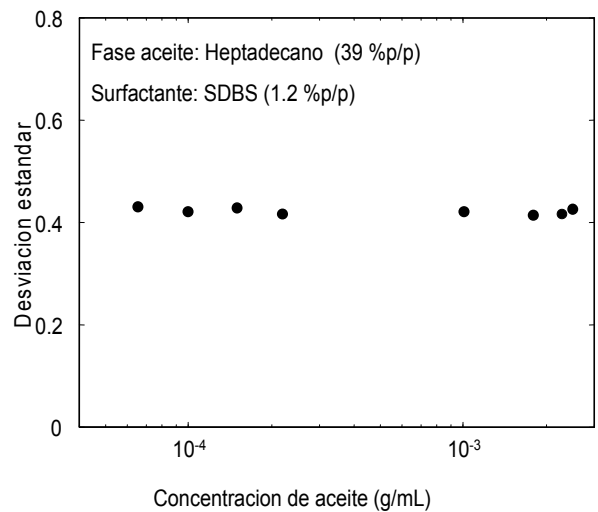


Fig. 6. Variación de la desviación estándar con la concentración de aceite para la emulsión de heptadecano (T=25°C).

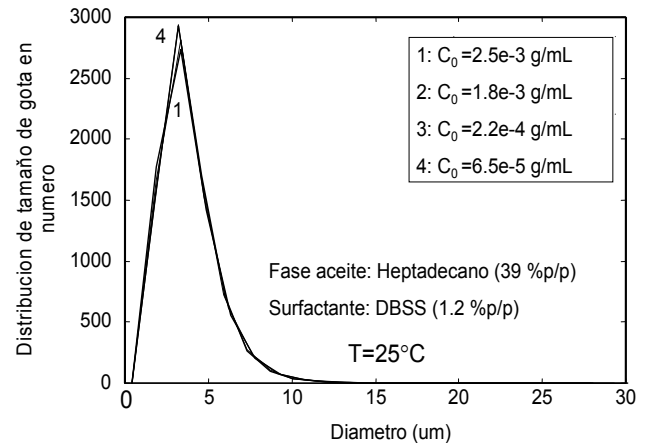


Fig. 7. Distribución de tamaño de gota como función de la concentración de aceite en la emulsión de heptadecano (T=25°C).

La Fig. 9 muestra los espectros normalizados de la emulsión de alcano/DBSS/ agua como una función de la longitud de cadena del hidrocarburo a una concentración de aceite de 3e-3 g/mL. El espectro normalizado en la región

espectral (300-820nm) decrece con el aumento de la longitud de cadena del alcano. Estas diferencias en los espectros se relacionan con los cambios de los tamaños de gota. Los cambios de absorción entre 240 y 300 nm indican la existencia de poblaciones de nanogotas y/o surfactante en solución como función de las variables físico-químicas (Celis 2000, 2002, Shastry 2004).

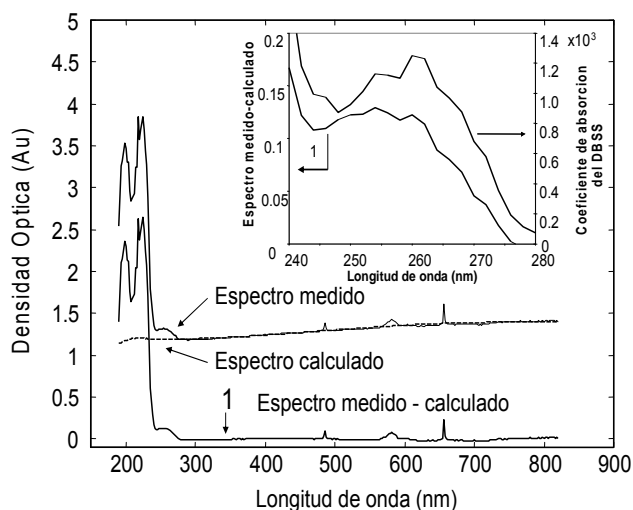


Fig. 8. Interpretación del modelo de dispersión simple para la emulsión de heptadecano (T=25°C).

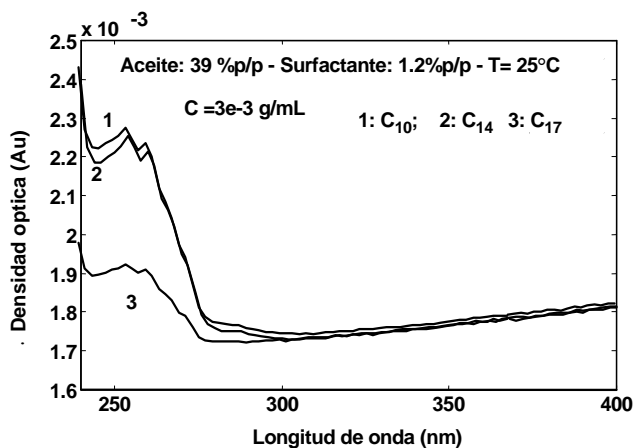


Fig. 9. Espectros de transmisión como función de la longitud de onda para las emulsiones de decano, tetradecano y heptadecano, (C_{aceite}=3e-3 g/mL).

La Fig. 10 muestra la interpretación cuantitativa del espectro en términos de tamaño de gota para las emulsiones de los alcanos.

Como se aprecia, los tamaños de gota no cambian con la dilución (Fig. 10A), lo cual fue sugerido en la Fig. 4 y aumentan con la solubilización del aceite en agua, lo cual fue indicado con los espectros de la Fig. 9. A medida que

aumenta la solubilización del aceite, los tamaños de gota son mayores. Esto se debe a que las gotas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas (difusión molecular) (Sherman 1968). La magnitud de este efecto depende de la solubilización del aceite, obteniéndose gotas más grandes para los aceites más solubles y de cadenas más cortas.

La Fig. 10B muestra la variación del tamaño de gota con la longitud de cadena del alcano para diferentes concentraciones del aceite. Se observa un cambio en el tamaño de gota con la concentración del aceite para longitudes de cadena menores que 15 carbonos y tamaño de gota constante para longitudes de cadena mayores que ese valor. A medida que el alcano es menos soluble (longitudes de cadena mayores), el tamaño de gota no varía y es independiente de la concentración de aceite. La Fig. 11 muestra la variación de los espectros normalizados para las emulsiones de heptadecano/DBSS/agua como función de la temperatura (T=30°C, T=45°C, T=55°C) a una concentración de aceite (C_A = 3.5E-3 g/mL). Se puede observar que los espectros normalizados permanecen relativamente constantes con la longitud de onda en el rango (300-820 nm). Esto nos indica que no hay redistribución de surfactante desde la interfase aceite/agua hasta la fase continua.

Por lo tanto se obtienen similares tamaños de gota y como una consecuencia una amplitud semejante en las distribuciones (Fig. 12).

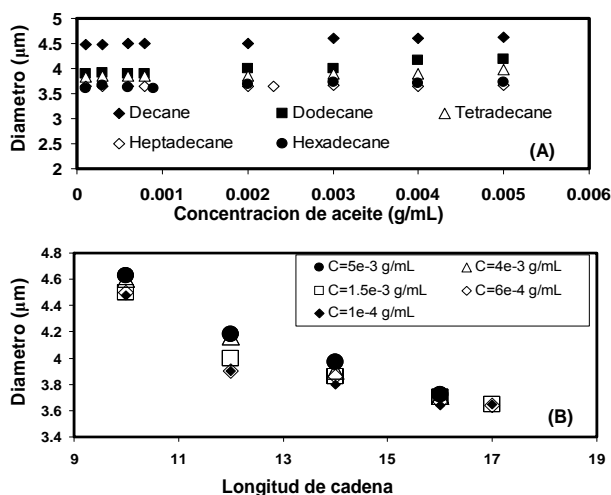


Fig. 10. (A) Variación del tamaño de gota con la concentración de aceite para emulsiones de alcanos/DBSS/agua. (B) Variación del tamaño de gota con la concentración de aceite y longitud de cadena del alcano (inferior).

Como se observa existe una relación entre los cambios espectrales y el tamaño de gota y distribución de las emulsiones como función de la concentración de aceite.

Por lo tanto, los espectros de transmisión pueden ser usados para obtener medidas cuantitativas de tamaño y distribución de tamaño como función de la formulación de los sistemas emulsionados surfactante/agua/aceite.

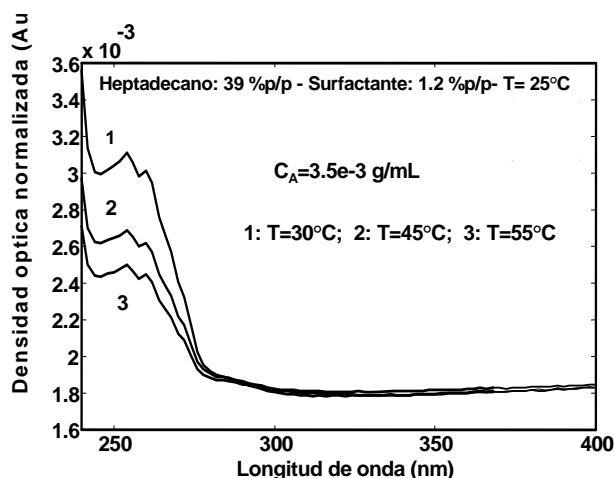


Fig. 11. Espectros de transmisión como función de la longitud de onda para las emulsiones heptadecano, a diferentes temperaturas ($C_A=3.5e-3$ g/mL).

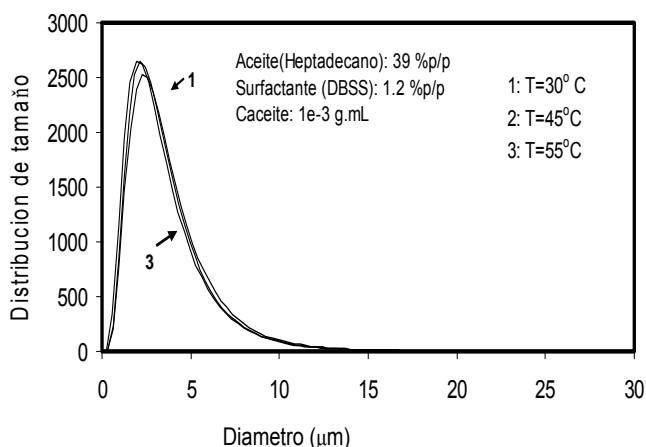


Fig. 12. Distribuciones de tamaño como función de la temperatura para la emulsión de heptadecano

4 Conclusiones

Poblaciones de gotas han sido medidas utilizando la interpretación del espectro de transmisión en el rango de 300-820 nm de longitud de onda. Los cambios y similitudes de las bandas de absorción de los espectros normalizados se relacionan con el tamaño de gota y distribución de tamaño de las emulsiones como función de variables físico-químicas. El potencial de extraer información desde múltiples longitudes de onda hace a la espectroscopia una herramienta poderosa en el área de coloides.

5 Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, Proyecto I-1040-07-08B y al FONACIT-Venezuela, proyecto F-2005000175.

Referencias

- Allen T., 1975, Radiation scattering methods of particle size determination. in particle size measurement, 2nd Ed.; Williams JC, Ed.; Chapman and Hall: New York, pp. 314-327
- Becher P, 1960, Emulsions: theory and practice, Reprint; R. Krieger: Huntington, New York.
- Bohren CF y Huffman DR., 1983, In absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons: New York.
- Celis, MT, 2000, Studies of the initial conditions in emulsion polymerization reactions, University of South Florida, USA
- Celis MT y Garcia-Rubio LH, 2002, Continuous spectroscopy characterization of emulsions, dispersion Sci. Technol., Vol. 23, Nos 1-3, pp. 293-299.
- Celis MT y Garcia-Rubio LH, 2002, A rapid technique for emulsion characterization, Paper 099, Proceeding at Third World Congress on Emulsions, Lyon, France, 24-27 September
- Celis MT y Garcia-Rubio LH, 2004, Quantitative spectroscopy characterization of liquid-liquid emulsions, Paper 114 - Oral Presentation- Conference Particles 2004, Orlando, USA, 6-9 March.
- Celis MT y Garcia-Rubio LH, 2007, Spectroscopy as a tool for characterization of monomer emulsions, Journal of Dispersion Science and Technology -Vol. 28 No. 2/12, pp. 271-278.
- Celis MT y Garcia-Rubio LH, 2004, Stability of emulsions from multiwavelength transmission measurements. Ind. & Eng. Chem. Res., Vol. 43, pp. 2067-2072
- Elicabe G y Garcia-Rubio LH, 1988, Latex particle size distribution from turbidimetry using inversion techniques, J. Colloid Interface Sci., Vol. 129, No. 1, pp. 192-200.
- Wang J y Hallet FR., 1995, App. Opt., Vol. 34, pp. 5010-5015.
- Elicabe G y Garcia-Rubio LH, 1990, Latex particle size distribution from turbidimetry using a combination of regularization techniques and generalized cross validation. In Polymer Characterization, Craver C y Provder T, Eds.; Advances in Chemistry Series 227; American Chemical Society: Washington D.C., pp. 83-104.
- Foldy LO, 1945, Phys. Rev., Vol. 67, Nos. 3,4, pp. 107.
- Garcia-Rubio LH, Lopez-M y Grossman S, 1993, J. Chem. Eng. Comm., Vol. 122, pp. 85-101
- Glatter O y Hofer M, 1988, Interpretation of elastic light scattering data, J. Colloid Interface Sci., Vol. 122 No. 2, pp. 496-506
- HP 8452, 1990, A diode-array spectrophotometer handbook, Hewlett-Packard.
- Kerker M, 1969, The scattering of light and other electromagnetic radiation; Pergamon Press: New York.
- Koumarioti Y, Davis LM, Chang S y Garcia-Rubio LH, 1999, In Proceeding of the Engineering Foundation Conference on Development of Non-Renewable Resources: Chal-

- lenges and Solutions., El Shall, H., Ismail A., Moudgil B., pp. 83-92., United Engineering Foundation, Inc., New York.
- Lambda Array 3840, 1984, UV/VIS Spectrophotometer operating directions (Preliminary), PerkinElmer.
- Mattley I, Leparc PR y Garcia-Rubio LH, 2000, Photochemistry and photobiology, Vol. 7, No. 15, pp. 610-619.
- Sacoto P, 1999, Continuous sampling and dilution system for the characterization of concentrated, M.S.Thesis, University of South Florida, USA
- Salager JL., 1999, Microemulsions, in Handbook of detergents - Part A: Properties, G. Broze Ed., Chapter 8, Marcel Dekker, New York
- Salager JL., 2000b, Formulation concepts for the emulsion maker. in: pharmaceutical emulsions; Nielloud, F; Marti-Mestres, G. (Eds); Chap. 2. Marcel Dekker; New York.
- Salager JL, 2000a, Emulsions properties and related know-how to attain them, Dekker, New York, pp.74-122.
- Salager S, Tyrode E, Celis MT y Salager JL., 2001, Ind. Eng. Chemistry Res., 40, 4808.
- Shastry V, 2004, Identification of the nucleation locus in emulsion polymerization processes, Ph.D. Dissertation, University of South Florida, USA
- Sherman P., 1968, General properties of emulsions and their constituents. In Emulsion Science; Sherman, P., Ed.; Academic Press Inc.: New York, pp. 153-163.
- Tarantola A, 1987, Inverse problem theory: methods for data fitting and model parameter estimation; Elsevier: New York.
- Twersky VJ, 1970, Opt. Soc. Am., Vol. 60, No. 8, pp. 1084.
- Twomey S, 1977, Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements; Elsevier: New York.
- Vara J, 2000, Development of instrumentation for on line monitoring of emulsion polymerization reactions, M.S.Thesis, University of South Florida, USA
- Van de Hulst HC, 1981, Part III. Special types of particles. in light scattering by small particles; Dover Publications Inc.: New York, 63-375.
- Van De Hulst HC., 1980, Multiple light scattering: tables, formulas, and applications, Academic Press, New York,
- Zollars RL., 1980, Turbidimetric method for on-line determination of latex particle number and particle size distribution J. Colloid Interface Sci., Vol. 74, No. 1, pp. 163-172.