

# CUADERNO FIRP S552-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

*en español*

## METODOS de ANALISIS GRANULOMETRICO

\*\*\*\*\*

*Jean-Louis SALAGER*

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES  
REOLOGIA Y PROCESOS



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**  
FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela  
Versión # 1 (1991)

# MÉTODOS de ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

---

## *Contenido*

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. REFLECTANCIA .....	1
3. TURBIDEZ .....	2
4. MICROSCOPIA y ANÁLISIS de IMAGEN .....	3
5. SEDIMENTACION .....	4
6. CONTADORES de ORIFICIO .....	6
7. DIFRACCIÓN de LUZ COHERENTE .....	7

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 1. INTRODUCCIÓN

La importancia de definir algún parámetro característico de una dispersión o de una emulsión, tal como un diámetro "promedio", aparece claramente en la literatura que trata de las aplicaciones. Por ejemplo, las propiedades de fraguado y de resistencia del concreto dependen del diámetro medio de la forma de la distribución de tamaño. El poder recubridor de las pinturas, el sabor de las emulsiones alimenticias, y la eficiencia de las dispersiones o las emulsiones farmacéuticas, dependen también de estas características.

Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en **métodos globales** que se basan sobre una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente; y por otro lado en **métodos individuales** que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño.

Se hará énfasis en la segunda categoría, la cual puede subdividirse de acuerdo con los fenómenos involucrados: microscopía y análisis de imagen; dispersión de radiación; difracción de radiación; propiedades eléctricas; y movimiento relativo gota-fase externa. Existen algunos textos y revisiones sobre el tema general [Groves & Wyatt-Sargent, 1972; Allen, 1975; Groves, 1978, 1980].

## 2. REFLECTANCIA

La intensidad de coloración de una emulsión O/W, cuya fase interna contiene un colorante, decrece con el diámetro de gota (a contenido de fase interna constante) para gotas de tamaño 1-30  $\mu\text{m}$ . Lloyd [1959] halló una relación lineal entre el porcentaje de reflectancia y el logaritmo del diámetro de Sauter V/S:

$$\log (\%R) = - C_1 \log \langle a \rangle_{V/S} + \log C_2$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes características de la emulsión (de valor típico 0.55 y 60 respectivamente), y  $\langle a \rangle_{V/S}$  el diámetro promedio en relación volumen/superficie, llamado de Sauter, el cual es inversamente proporcional al área específica. %R se refiere al porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada (450 nm). Tales mediciones se pueden realizar con una alta proporción de fase interna, y se recomienda ajustar la concentración de colorante en la fase interna, tal que la relación de transmitancia entre la fase externa y la fase interna sea del orden de 5, a la longitud de onda utilizada.

$$\log [T_e / T_i] = \log 5 = 0.7$$

### 3. TURBIDEZ

Cuando la luz atraviesa una emulsión conteniendo dos líquidos de índice de refracción diferentes, una parte de la luz es absorbida, y otra parte desviada (dispersada o difundida), lo que reduce la cantidad transmitida.

Si un haz de luz monocromática pasa a través de una emulsión monodispersa diluída, cuyas gotas tienen un diámetro "a" y un índice de refracción "n\*", y si "n°" es el índice de refracción de la fase externa, la cantidad de luz dispersada es proporcional al cuadrado del diámetro de gota y a una función "£" llamada coeficiente de dispersión [Llothian & Chappel, 1951].

La densidad óptica "D" de la emulsión en una celda de espesor "x", se obtiene por la aplicación de la ley de Beer-Lambert;

$$D = \log \left( \frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmitida}}} \right) = \left( \frac{\pi}{4} \right) a^2 \text{£} \times n_v \log e$$

donde "I" es la intensidad luminosa, "e" el coeficiente de extinción, y "n\_v" el número de gotas por unidad de volumen.

Para emulsiones polidispersas en las cuales "f\_i" representa la fracción de gotas de diámetro "a\_i":

$$D = (\pi/4) n_v \times \left[ \sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right] \log e$$

Si la proporción de la fase interna es "f" y si la dilución es "m" veces con respecto a la emulsión original, el volumen de fase interna por unidad de volumen de emulsión diluida es:

$$f/m = (\pi/6) n_v \left[ \sum f_i a_i^3 \right]$$

Sustituyendo "n\_v" en la relación anterior se halla:

$$D = 3 f \times \left[ \sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right] \log e / 2 m \langle a \rangle_v^3$$

La turbidez "T" se define como la densidad óptica de una emulsión conteniendo un 1% de la fase interna (f = 0.01) dentro de una celda de espesor x = 1 cm.

$$T = \frac{0,015 \log e \left( \sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right)}{\langle a \rangle_v^3}$$

El coeficiente de dispersión "£\_i" está influenciado por los siguientes factores [Goulden, 1958] : (a) la relación entre el tamaño de gota y la longitud de onda empleada ; (b) los índices de refracción ; (c) la absorción de la luz, en general despreciable en la ventana visible.

Van de Hulst [1957] calculó que para emulsiones que no presentan interferencias entre gotas:

$$\xi = 2 - 4 \frac{(\text{sen } \beta)}{\beta} + 4 \frac{(1 - \text{cos } \beta)}{\beta^2}$$

donde  $\beta$  (radianes) =  $2 \pi a (n^* - n^o) / \lambda$

Sherman [1968] reproduce las variaciones " $\xi$ " en función de los diferentes parámetros.

Si en primera aproximación se toma el mismo valor de " $\xi_i$ " para todas las gotas, la turbidez se puede expresar como:

$$T = 0,015 \xi \log e / \langle a \rangle_{v/s} = 2,5 \cdot 10^{-3} \xi \log e A_{\text{esp}}$$

La turbidez es inversamente proporcional al diámetro promedio de Sauter, o proporcional al área específica ( $A_{\text{esp}} = 6/a$ )

Se ha hallado recientemente que la relación de las turbideces medidas a dos longitudes de ondas diferentes permite, a través de la variación de " $\xi$ ", determinar el diámetro de gota [Horie et al., 1978 ; Frenkel et al., 1982]. Tomando las turbideces a 400 nm y 800 nm, se define el coeficiente  $C_R$  :

$$C_R = T_{800}/T_{400} = \xi_{800}/\xi_{400}$$

Frenkel et al., [1982] indican la expresión teórica de " $C_R$ " en función del tamaño de gota; dos mediciones de turbidez permiten por lo tanto hallar el coeficiente, y como consecuencia el diámetro de gota. El método es particularmente sensible en la zona 0.2 - 4  $\mu\text{m}$ . Dicha técnica se utilizó para seguir el "envejecimiento" de una emulsión, es decir su estabilidad en el sentido de diámetro de gota en función del tiempo.

En su capítulo 10, Becher [1957] hace un estudio bibliográfico de las referencias más antiguas.

## 4. MICROSCOPIA Y ANALISIS DE IMAGENES

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica es el método más simple, y el único que puede considerarse como absoluto; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas (véase fig. 1). Sin embargo, se vuelve extremadamente tedioso y a menudo distorsionado cuando se quiere hacer medidas objetivas, como determinaciones de tamaño de gota.

El límite inferior de la microscopía óptica es del orden del  $\mu\text{m}$ , en buenas condiciones de iluminación y de contraste interfacial; sin embargo a estas dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar películas muy sensibles y alumbrados flash para inmovilizar la imagen.

Las gotas grandes ( $a > 100 \mu\text{m}$ ) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un mayor diámetro; se puede corregir este problema usando láminas especiales. En sus monografías, Becher [1957] y Sherman [1968] discuten los problemas relacionados con la observación microscópica óptica.

Para la determinación de tamaño, se han desarrollado aparatos que permiten rebajar considerablemente el tiempo de experimentación, como el de coincidencia de imágenes [Larson et al., 1973].

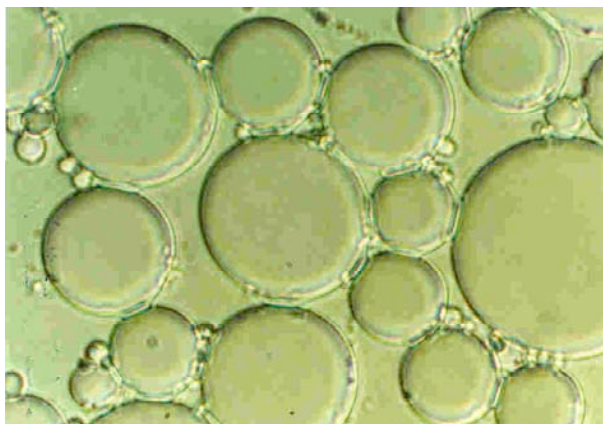


Figura 1 : Emulsiones aceite en agua.

Con la introducción de los microprocesadores en la instrumentación científica, se han eliminado las tediosas operaciones de determinación de tamaño y conteo de gotas. En los analizadores de imagen de tipo Quantimet, la imagen es analizada por un detector fotoeléctrico de barrido, semejante a una filmadora de televisión, que transforma la información óptica en una señal de video. Dicha señal, está luego manipulada por un sistema computarizado, cuyo análisis está limitado solo por la sofisticación del programa y la capacidad de computación del aparato.

De todas formas, conviene recordar que la precisión del analizador de imagen está siempre limitada por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto. El costo de adquisición de tales equipos es elevado, y se justifican solo con un uso intensivo y sistemático.

La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío, y las dificultades preparativas tales como criofractura o réplica.

## 5. SEDIMENTACION

La velocidad de sedimentación de una esfera en un campo gravitacional natural o artificial, depende del tamaño de la esfera. En el caso de una esfera rígida cayendo en un flujo reptante, Stokes halló en 1850 su famosa ley:

$$F = 6 \pi \mu R v$$

donde " $\mu$ " es la viscosidad del fluido, "R" el radio de la esfera, "v" la velocidad de caída, y "F" la fuerza de resistencia a la caída. Muy rápidamente se obtiene una velocidad límite, y la fuerza es igual al peso aparente de la esfera. A partir de esta relación, se puede entonces calcular el radio de la esfera:

$$R = \left[ \frac{9 \mu v}{2 \Delta \rho g} \right]^{1/2}$$

donde "v" es la velocidad límite, " $\Delta\rho$ " la diferencia de densidades entre la esfera y el fluido y "g" la aceleración de la gravedad.

Hadamard [1911] extendió el cálculo al caso de una gota de un líquido viscoso, y resolvió la ecuación de movimiento dentro y fuera de la gota. Halló un resultado similar a la ley de Stokes, en el cual la viscosidad de la fase externa se sustituye por:

$$\mu_e \frac{[1 + 2\mu_e / 3\mu_i]}{[1 + \mu_e / \mu_i]}$$

Para una gota de líquido muy viscoso ( $\mu_i \gg \mu_e$ ) se obtiene por desarrollo limitado en serie, una viscosidad aparente:

$$\mu_e \left( 1 - \frac{\mu_e}{3\mu_i} \right)$$

Es decir, una disminución de viscosidad aparente proporcional a la relación de viscosidades; al límite se obtiene la ley de Stokes para una esfera rígida.

En el caso contrario ( $\mu_i \ll \mu_e$ ), la viscosidad aparente es 2/3 de la viscosidad de la fase externa.

La validez de las leyes de Stokes y de Hadamard está limitada (1) por el carácter "reptante" del fluido, lo que impone un límite superior al tamaño de gota; (2) por la geometría esférica, lo que exige que las gotas no sean deformables; (3) por su carácter de gota aislada, lo que restringe su aplicación a emulsiones muy diluidas; (4) por el carácter infinito e inmóvil del fluido, lo que descarta los movimientos de convección o de contracorriente, y el movimiento browniano.

A pesar de estas restricciones, el análisis por sedimentación tiene ciertas ventajas sobre los demás, en el sentido de que determina una propiedad global de la emulsión, en lugar de un análisis estadístico por partícula. Dicha característica puede ser importante si se usa la emulsión tal cual.

En general, las desviaciones a la ley de Stokes pueden compensarse mediante la introducción de coeficientes de corrección, los cuales se determinan de manera empírica, y dependen del tipo de aparato. Grossman [1972] presentó un modelo de sedimentación en columna que tiene en cuenta las interacciones entre gotas, y realizó un estudio cuantitativo de dicho fenómeno.

Los métodos de sedimentación difieren más que todo, por el método de detección de las gotas, bien sea mediante medición de peso (balanza) o por absorción de luz o de rayos X.

El método de sedimentación gravimétrico está limitado al rango de tamaño comprendido entre las gotas grandes que sedimentan demasiado rápidamente, y las gotas micrométricas mantenidas en suspensión por el movimiento browniano, o arrastradas por el flujo convectivo de retorno.

Para estas últimas, la utilización de un sistema de centrifugación con detección fotoeléctrica, permite desplazar el límite debajo del  $\mu\text{m}$  (Groves, 1980).

El análisis de la curva de sedimentación en función del tiempo permite deducir la distribución de tamaño de gotas [Hiemenz, 1977].

La medición de turbidez en función de la distancia, a diferentes instantes, permite también calcular la curva de distribución.

Si el tubo de centrifugación contiene un gradiente de densidad en función de la distancia, se pueden determinar diferentes clases de tamaño de gota y su distribución [Pinter y Zilversmit, 1962].

## 6. CONTADORES DE ORIFICIO

Cuando una partícula o gota pasa a través de un orificio pequeño sumergido en una solución electrolítica, se modifican las líneas de corriente dentro del orificio, y por lo tanto la conductividad electrolítica entre dos electrodos situados a un lado y otro del orificio (Fig. 2). La señal eléctrica obtenida al pasar una gota a través del orificio está relacionada con su diámetro, siempre y cuando dicho diámetro sea del mismo orden de magnitud que el diámetro del orificio.

Dicho principio, llamado de Coulter, es la base de los contadores del mismo nombre. El aparato ha sido desarrollado en los años cincuenta para contar los glóbulos rojos, pero se extendió su uso a fases externas orgánicas, que se hacen conductoras con sustancias como el tiocianato de amonio.

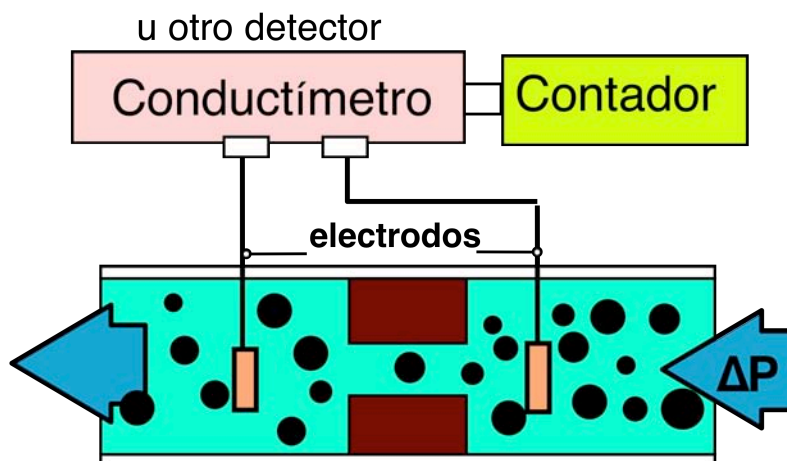


Figura 2 : Principio de los aparatos de orificio de tipo contador "Coulter".

El principio de conteo secuencial a través de un orificio se extendió a la modificación de otra propiedad: absorción de luz (aparatos HIAC-ROYCO).

Todos estos aparatos tienen los problemas del contador Coulter, los cuales limitan sus aplicaciones:

(1) La emulsión tiene que estar extremadamente diluida para evitar que dos o más gotas pasen a través del orificio.

(2) Del lado de la emulsión se debe mantener una cierta agitación para homogeneizar el sistema y evitar la sedimentación en el transcurso del experimento, ya que requiere un cierto tiempo.

(3) Para una señal de conductividad adecuada, y para cualquier tipo de señal en general, el diámetro de la gota debe estar entre 10 y 60% del diámetro del orificio, lo que obliga a cambiar de orificio para analizar emulsiones con polidispersidad ancha.

(4) En todos los aparatos de orificio, éste puede tapar, y se requiere un chequeo continuo con un microscopio. Este inconveniente puede ser particularmente serio para emulsiones de crudo en agua.

## 7. DIFRACCION DE LA LUZ COHERENTE

Cuando un haz paralelo de luz coherente monocromática (laser) pasa a través de una pequeña zona conteniendo partículas o gotas, se forma un patrón de difracción superpuesto a la imagen, y mucho más amplio que aquella.

Si se coloca una lente convergente después de la zona de partículas, y se ubica una pantalla en el plano focal de la lente, la luz no difractada forma una imagen en el foco, y la luz difractada forma un conjunto de anillos concéntricos alternativamente blancos y negros, llamado patrón de Fraunhofer.

El dispositivo de la Fig. 3 es el principio de los analizadores de tamaño por difracción de luz. La teoría completa de dicho fenómeno está desarrollada en textos de óptica, y su aplicación al aparato mencionado, detallada en varios trabajos de la Universidad de Sheffield (Swithenbank et al., 1977; Felton, 1979) y de la empresa Malvern™ (Weiner, 1979). A continuación se mencionan los conceptos fundamentales de dicho método.

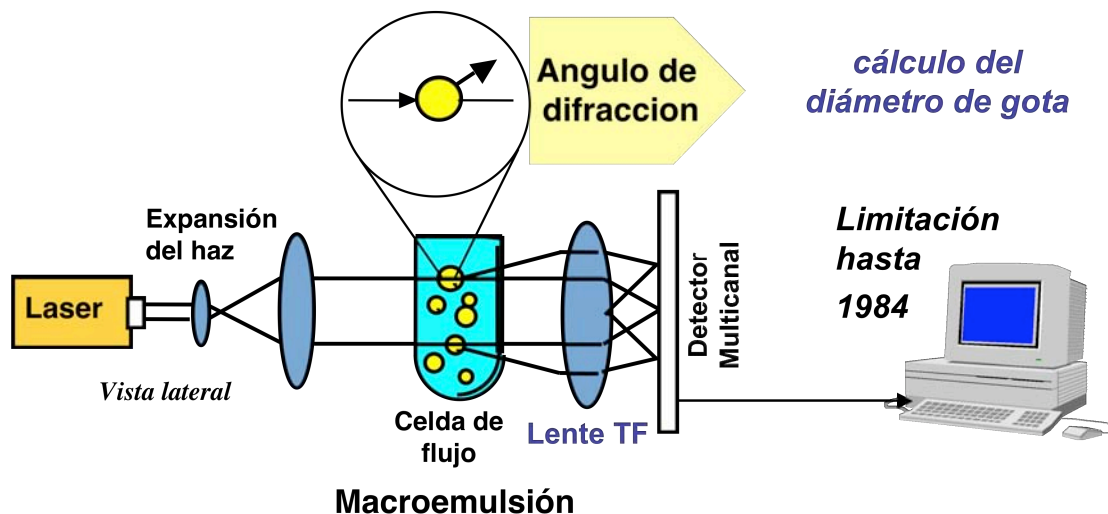


Figura 3 : Principio de los aparatos de difracción de luz coherente del tipo "Malvern".

La distribución de intensidad difractada "I" en el plano focal está dada por el cuadrado de la amplitud luminosa "A":

$$A = C \iint_{\text{Aire}} \exp[-ik(px-ky)] dx dy$$

donde (p,q) son las coordenadas relativas (divididas por la distancia focal "f" de la lente) en el plano focal, y (x,y) las coordenadas sobre la sección de la gota que recibe la luz; "k" es igual a "2π/λ"; y "C" es una constante que se evalúa por la conservación de la energía:

$$E = C^2 \lambda^2 \pi R^2$$

donde "E" es la energía incidente sobre la superficie de la gota (sección πR<sup>2</sup>), "λ" la longitud de onda de la luz y "R" el radio de la gota.

En coordenadas cilíndricas, la amplitud luminosa se expresa por:

$$A = C \int_0^R \int_0^{2\pi} \exp[-ikr \cos(\theta-\varphi)] r dr d\theta$$

donde  $x = r \cos \theta$ ,  $y = r \sin \theta$ ,  $p = w \cos \varphi$ ,  $q = w \sin \varphi$ , y por lo tanto  $w^2 = p^2 + q^2$ .

Notamos que la amplitud es una transformada de Fourier: por esta razón se califica a menudo el lente "de transformada de Fourier".

La función de Bessel de primer orden J<sub>0</sub> está definida por la expresión :

$$J_0(z) = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \int_0^{2\pi} \exp[iz \cos(t)] dt$$

con un cambio de variable  $t = \theta - \varphi$ , se obtiene:

$$A = 2\pi C \int_0^R J_0(krw) r dt$$

usando la relación de recurrencia:  $d/dz[z J_1(z)] = z J_0(z)$

$$A = 2 C (\pi R^2) J_1(kwR) / kwR$$

La intensidad difractada es el cuadrado de la amplitud:

$$I = |A|^2 = I_0 [2 J_1(kwR) / kwR]^2$$

donde  $I_0 = E\pi R^2 / \lambda^2$ , es la intensidad máxima en el centro del patrón de difracción ( $w = 0$ ).

La Fig. 4, muestra la variación de "I" en función de su argumento "kwR" ( $z = 2\pi sR / \lambda f$ ), observándose una serie de máximos y de mínimos sucesivos cuando la derivada de  $J_1(z)/z$  se anula. Ya que  $d[J_1(z)/z] / dz = -J_2(z)/z$ , estos extremos corresponden a las raíces de  $J_2(z)$ . Los mínimos corresponden a los anillos negros, donde  $J_1(z)$  se anula, a saber en  $z = 3,83; 7,02; 10,17; 13,3$  etc.

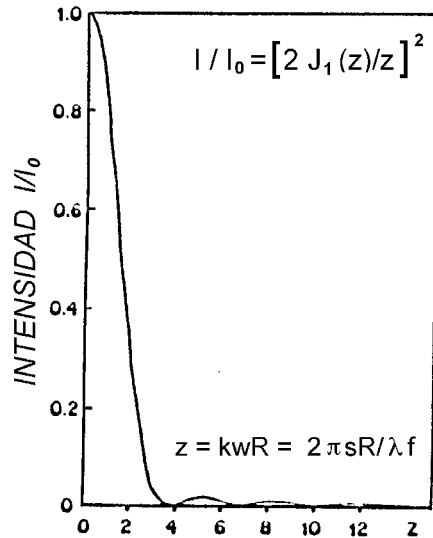


Figura 4 : Intensidad difractada en función de la distancia al centro o máximo de iluminación.

El primer mínimo se obtiene en la raíz  $z_1 = 3.83$ , es decir a una distancia "s" del centro tal que:

$$3.83 = kwR = 2\pi R s / \lambda f \text{ o sea : } s = 0.609 \lambda f / R$$

Para una luz de laser He/Ne (632.8 nm), una lente de distancia focal  $f = 300$  mm, y una gota de radio  $R = 30 \mu\text{m}$ , se obtiene el primer anillo negro a  $s = 3.85$  mm del centro, lo que es perfectamente determinable experimentalmente.

Es importante notar que la distancia "s" es inversamente proporcional al radio de la gota (siempre y cuando éste sea superior a la longitud de onda). También se debe notar que el patrón de intensidad es independiente de la posición y de la velocidad de la gota.

El análisis de los patrones de difracción puede permitir por lo tanto determinar el tamaño de la gota. Tal análisis es sin embargo difícil (Dobbins et al., 1963), lo que ha limitado la puesta en práctica del método hasta hace poco tiempo. Swithenbank et al. (1977) resolvieron el problema al considerar la energía luminosa "L" en lugar de la intensidad.

La fracción de energía luminosa contenida en un círculo de radio  $w_0 = s_0 / f$  en el plano focal está dada por:

$$\frac{L(w_0)}{E} = \left(\frac{1}{E}\right) \int_0^w \int_0^{2\pi} I(w) w dw d\theta = 2 \int_0^{z_0} [J_1^2(z)/z] dz$$

pero  $J_1^2 / z = J_0 J_1 - J_1 d(J_1) / dz$  et  $J_1 = - d(J_0) / dz$   
 con el argumento  $z = kwR = 2\pi Rs / \lambda f$ , se calcula:

$$L(w_0) / E = 1 - J_0^2 [2\pi Rs / \lambda f] - J_1^2 [2\pi Rs / \lambda f]$$

cuya gráfica está representada en la figura 5.

La energía luminosa contenida en un anillo circular del plano focal, entre los diámetros  $s_1$  y  $s_2$  está dada por la diferencia de  $L(w_1)$  et  $L(w_2)$  :

$$L(s_1, s_2) = E [(J_0^2 + J_1^2)_{s_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_2}]$$

pero la energía "E" que recibe una gota es proporcional a su área ( $E = C^2 \lambda^2 \pi R^2 = C' \pi R^2$ ).

Para "N" gotas, la energía recibida es:  $N L(s_1, s_2)$ .

El número de gotas "N" está relacionado con el peso total "P" de gotas por:

$$N = 3 P / 4 \rho \pi R^3$$

La energía luminosa recibida en el anillo ( $s_1, s_2$ ) es la suma de las contribuciones de las energías difractadas por todas las gotas  $L(s_1, s_2) = C'' (P_i / R_i) [(J_0^2 + J_1^2)_{s_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_2}]$

donde "C" agrupa las constantes del término "N E"; y "P<sub>i</sub>" es la fracción en peso de gotas de diámetro "R<sub>i</sub>".

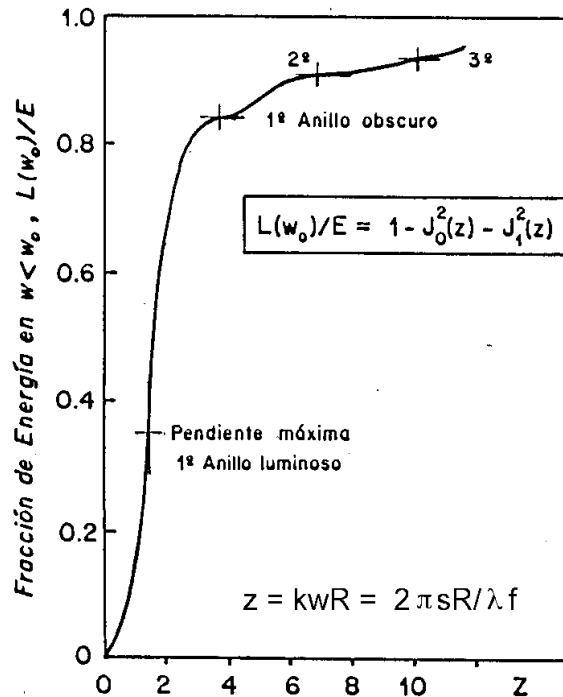


Figura 5 : Energía luminosa difractada contenida en un círculo de radio  $w_0$ .

Volvamos ahora a una emulsión monodispersa; aunque las gotas difractan energía para todos los valores de  $w_0$  [ $L(w_0)$  tiende a 1 solo para  $w_0$  tendiendo a infinito (véase figura 5), la distribución de la energía, la cual se obtiene al diferenciar  $L(w_0)$ , pasa por un máximo para un valor del argumento correspondiente a la máxima pendiente de  $L(w_0)$ , en su punto de inflexión:

$$d [L(w_0)] / dz = - d [J_0^2 + J_1^2] / dz = - 2 J_1^2 / z$$

La distribución de energía varía como  $J_1^2 / z$ , y se puede obtener directamente al multiplicar la intensidad por el área infinitesimal  $2\pi z dz$ .

La función  $J_1^2(z)/z$  está graficada en la figura 6 y tiene un máximo en el punto donde:

$$d [J_1^2(z) / z] / dz = 0$$

$$\text{con } J_2 = d [J_1] / dz = (J_0 - J_2) / 2$$

$$3 J_2 = J_0$$

cuya solución es:  $z_m = 2\pi R s_m / f = 1.375$

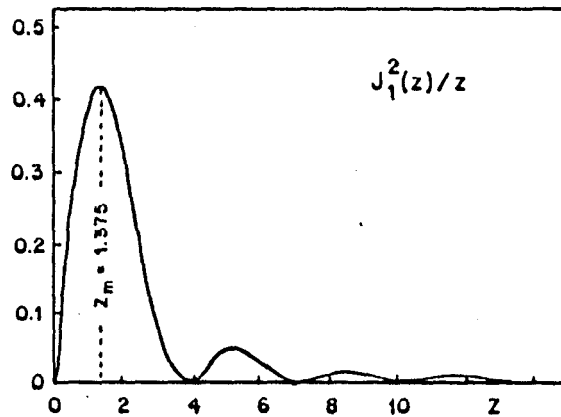


Figura 6 : Distribución de energía luminosa para una gota única.

Si se ubica una serie de detectores fotosensibles concéntricos en el plano focal, el detector recibiendo la mayor cantidad de energía es aquel de radio " $s_m$ ", lo que permite calcular el radio " $R$ " de las gotas mediante la relación anterior.

Retornemos ahora a una distribución de tamaño, donde " $P_i$ " es la fracción en peso de gotas de radio " $R_i$ ". Si se quiere clasificar, se tiene interés en realizar mediciones en varias posiciones " $s_i$ " donde se obtiene un máximo de energía de luz difractada por las gotas de radio " $R_i$ ", donde " $R_i$ " es el radio promedio del intervalo " $i$ ".

Aquí se supone que todas las gotas del grupo " $i$ " tienen un mismo radio " $R_i$ ", es decir que se discretiza la distribución de tamaño.

Para una distribución estrecha como aquella de la clase "i", se obtiene una curva de distribución de energía como la mencionada en la figura 7. Tal curva es la superposición de varias curvas del tipo de la Fig. 6, con posiciones ligeramente desplazadas. No tiene mínimos en cero, pero la acentuación de pico es considerable (Felton, 1979).

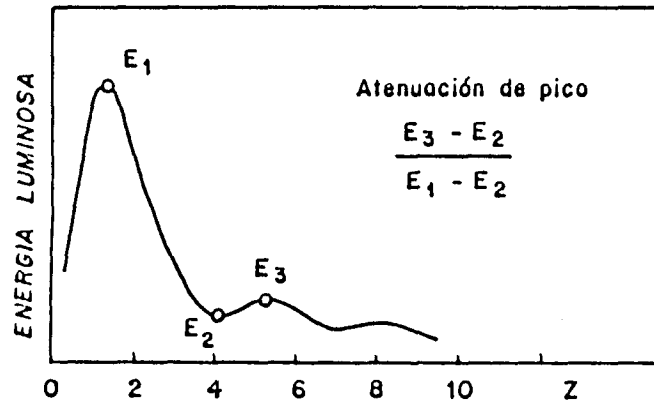


Figura 7 : Distribución de la energía luminosa para un conjunto de gotas de diámetros vecinos.

La distribución total de energía es la suma de las curvas anteriores para los diferentes "i" de la distribución de tamaño.

Tomando "s<sub>j</sub>" como centro del intervalo (s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>), notado aquí (s<sub>j-</sub>, s<sub>j+</sub>):

$$L_{s_j} = C'' \sum P_i / R_i \left[ (J_0^2 + J_1^2)_{s_{j-}} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_{j+}} \right]$$

$$L_{total} = \sum L_{s_j} \dots\dots\dots (j = 1,2,3 \dots \text{detectores})$$

Esta expresión, es por lo tanto, una doble sumatoria sobre todos los radios de gotas (índice "i"), y todos los detectores (índice "j"), y se puede escribir en forma matricial:

$$\underline{L} (j) = \underline{P}(i) \underline{M}(i, j)$$

donde  $\underline{L} (j)$  es el vector distribución de energía,  $\underline{P}(i)$  la distribución de tamaño en peso y  $\underline{M}(i, j)$  una matriz de coeficientes. La solución de dicha ecuación matricial consiste, en principio, en invertir la matriz  $\underline{M}$  para obtener la distribución en peso:

$$\underline{P} (i) = \underline{L} (j) \underline{M}^{-1}(i, j)$$

En la práctica, tal método no es simple y los algoritmos numéricos pueden tener problemas de convergencia. El método más utilizado consiste en asumir una cierta forma analítica de distribución de tamaño (normal, log-normal, u otra), y buscar los valores de los parámetros de la distribución, que minimizan los errores en el sentido de los mínimos cuadrados:

$$\sum_j \left[ L(j) - \sum_i P(i) M(i,j) \right]^2 \text{ mínimo}$$

En aparatos de amplio rango (Malvern™), hay típicamente 16 ó 32 detectores concéntricos situados de tal forma, que los intervalos de tamaño correspondientes estén en progresión geométrica y cubran un factor 100 en valores de radio. Como los anillos no tienen todos el mismo espesor, se requiere aplicar coeficientes ponderadores sobre los L(j); por otra parte el manejo de matrices 30 x 30 con coeficientes conteniendo funciones de Bessel, requiere el uso de una microcomputadora.

Al cambiar la distancia focal de la lente, se pueden cubrir varios rangos entre 1 μm y 2000 μm (cada uno con factor 100).

Las ventajas de este tipo de aparato son múltiples:

(1) No es un método destructivo, a saber, no se altera la emulsión, lo que permite seguir efectos transitorios.

(2) El sistema a analizar está contenido en un recipiente de vidrio y la emulsión, no está en contacto con ninguna parte del aparato. No hay problemas de limpieza ni de taponamiento de orificio.

(3) Se cambia el rango de análisis por un simple cambio de lente; no hay que cambiar celda ni orificio, lo que es una ventaja considerable sobre los aparatos del tipo contador Coulter.

(4) No hay inercia mecánica en el proceso, como en el caso del paso de una gota a través de un orificio; por otra parte el principio no es de conteo secuencial, sino de detección paralela en los canales, durante una fracción de segundo. La única operación secuencial es el barrido de recolección de los datos en los canales, lo que se realiza en una fracción de segundo, por la microcomputadora. El análisis de los datos requiere algunos minutos.

Para estudios de fenómenos extremadamente rápidos, como la atomización o la combustión, se puede producir un holograma durante la duración de un impulso de laser (10 ns), y estudiar los hologramas con el aparato.

Como la gran mayoría de los métodos, el analizador por difracción de luz requiere una emulsión diluida, para evitar difracciones múltiples.

## REFERENCIAS

- GROVES M.J., & WYATT-SARGENT J.L., Eds. [1972], "Particle Size Analysis", Soc. Analyt. Chemistry, London.
- ALLEN T. [1975], "Particle Size Measurement", Chapman & Hall, Londres.
- GROVES M.J. [1978], "Particle Size Analysis", Heyden, Londres.
- GROVES M.J. [1980], J. Disp. Sci. & Techn., **1**, 97.
- LLOYD N.E. [1959], J. Colloid Sci., **14**, 441.
- LLOTHIAN C.F., & CHAPPEL F.P. [1951], J. Appl. Chem. London, **1**, 475.
- GOULDEN J. D. S. [1958], Trans. Faraday Soc., **54**, 241.
- VAN DE HULST H. C. [1957], "Light Scattering by Small Particles", Wiley.
- SHERMAN P. [1968], "Emulsion Science", Academic Press.
- HORIE K., TANAKA S., & AKABORI J. [1978], Cosmet. Toiletries, **93**, 53.
- FRENKEL M., SHWARTZ R., & GARTI N. [1982] J. Disp. Sci. & Techn., **3**, 195.
- BECHER P. [1957], "Emulsions: Theory and Practice", Reprint 2º Ed., R. Krieger Pub. 1977.
- LARSON R.I. et al. [1973], AIChE J., **19**, 602.
- HADAMARD H. [1911], Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, **152**, 1975.
- GROSSMAN G. [1972], Ind. & Eng. Chem. Proc. Dev., **11**, 537.
- HIEMENZ P.C. [1977], "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker.
- PINTER G. G., & ZILVERSMIT D.B. [1962], Biochem. Biophys. Acta, **59**, 116.
- SWITHENBANK J. et al. [1977], Prog. Astronautics & Aeronautics, **53**, 421.
- FELTON P. G. [1979], Sixth Annual Int. Chem. Eng. Meeting, U.C. London, Abril 4-6.
- WEINER B. B. [1979], Soc. Photo Opt. Instrum. Eng., **170**, 53.
- DOBBINS R. A., CROCCO L., & GLASSMAN I. [1963], AIAA J., **1**, 1882.

Texto: <b>Métodos de análisis granulométrico</b>
Autor: Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S552A
Versión #1 (1991)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



## Derechos reservados

### Condiciones de Reproducción

*Los cuadernos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.*

*Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor ([firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve))*

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947  
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,  
e-mail: [firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)  
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA  
[www.firp.ula.ve](http://www.firp.ula.ve)