

## REGULARIZACIÓN DE TIKHONOV Y ALGORITMOS GENÉTICOS COMO HERRAMIENTAS PARA ESTIMAR TAMAÑOS DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS POR DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

Luis A. Clementi<sup>a</sup>, Luis M. Gugliotta<sup>a</sup>, Jorge R. Vega<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>INTEC – CONICET y Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina)

<sup>b</sup>Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Fe (Santa Fe, Argentina)

**Palabras Clave:** Distribución de Tamaños de Partículas, Nanopartículas, Problema Inverso, Dispersión de Luz Dinámica, Algoritmo Genético.

**Resumen.** En este trabajo se presenta una nueva metodología para estimar la distribución de tamaños de partícula (PSD) de un látex, a partir de mediciones de dispersión de luz dinámica (DLS) efectuadas a múltiples ángulos. El problema físico conduce al planteo de un problema inverso mal condicionado (PIMC), que tradicionalmente se resuelve en forma numérica mediante técnicas de regularización de Tikhonov. Con este formalismo pueden estimarse PSDs de formas desconocidas. Como alternativa se propone: 1) modelar la PSD como la suma de dos distribuciones Gaussianas modificadas exponencialmente (EMG); 2) transformar el problema original para utilizar sólo estimaciones de los diámetros medios de la PSD; y 3) resolver el problema inverso no lineal resultante utilizando algoritmos genéticos (AG) para estimar tanto los parámetros de las EMGs involucradas como las fracciones aportadas por cada una de ellas. Se evalúan y comparan los métodos analizando ejemplos tanto simulados como experimentales. En los ejemplos simulados se utilizan PSDs unimodales y bimodales, con formas predeterminadas de los modos (por ejemplo, distribuciones normal-logarítmicas y EMG). En los casos experimentales se trabaja con: i) una PSD unimodal, correspondiente a un estándar angosto de poliestireno (PS) de diámetro nominal conocido; y ii) una PSD bimodal, obtenida mediante la mezcla (en proporciones prefijadas) de dos estándares angostos de PS de diámetros nominales conocidos. En todos los casos, los resultados obtenidos mediante AG se comparan con las estimaciones provistas por la regularización de Tikhonov. En los casos simulados se incorporaron ruidos de medición de niveles compatibles a los observados en experimentos de laboratorio, y los resultados se comparan con las PSDs ‘a priori’ conocidas. En los casos experimentales, las PSDs estimadas por AG se comparan con las obtenidas por otras técnicas independientes. En todos los casos analizados, los AG produjeron estimaciones más exactas que las técnicas de regularización de Tikhonov.

## 1 INTRODUCCION

Los polímeros juegan un rol importante en la actual producción de materiales, ya sea como materiales de uso masivo (por ejemplo, cauchos o plásticos de ingeniería), o como productos más específicos, tales como látex para la formulación de recubrimientos, pinturas, adhesivos, agentes de reacción para diagnóstico médico, etc. (Meyer y Keurentjes, 2005).

La caracterización de estos productos involucra procedimientos estándar para el análisis y el tratamiento de las señales medidas. Como resultado de efectuar una medición indirecta de la propiedad deseada combinada con principios teóricos de las técnicas analíticas empleadas (Kirsch, 1996), muchas veces es necesario resolver un problema inverso mal condicionado (PIMC), donde pequeños errores en las mediciones pueden originar enormes cambios en la solución obtenida. La resolución de tales problemas involucra la utilización de técnicas numéricas de filtrado digital, suavizado y funciones de regularización, para mitigar parcialmente la inevitable presencia de ruido de medición en las señales y los errores sistemáticos originados durante el modelado de la técnica analítica asociada, lo cual limita la exactitud de la solución obtenida.

La calidad de algunos coloides poliméricos (o látex) está asociada habitualmente a su distribución de tamaño de partícula (PSD). La PSD en un látex determina algunas propiedades de uso final, tales como propiedades reológicas, mecánicas y físicas del material. Por ejemplo, la PSD puede definir el comportamiento de adhesivos y pinturas, y la estabilidad química de los látex; y puede influenciar los mecanismos físico-químicos involucrados durante la polimerización en emulsión (Gilbert, 1995). Desafortunadamente, no existe instrumentación capaz de medir directamente la PSD. Por esta razón se hace necesaria la utilización de mediciones indirectas, donde la variable física medida se relaciona con la PSD a través de modelos teóricos.

La microscopía electrónica es la principal técnica de referencia para medir PSDs. Sin embargo, si bien permite la observación directa detallada de las partículas y es adecuada para medir PSDs angostas de partículas rígidas, presenta inconvenientes cuando se requieren medir distribuciones anchas o bimodales, cuando se trata con látex blandos (que deben ser fijados previo a su observación), o cuando se desea cuantificar pequeñas fracciones de partículas de tamaño muy distinto al de la población principal. Además, es una técnica costosa y lenta, y requiere tratamientos previos de las muestras, que incluyen el aislamiento de las partículas de su medio de dispersión (Kourti, 1989).

Las técnicas ópticas de dispersión de luz estática (ELS), dispersión de luz dinámica (DLS) y turbidimetría (T) permiten determinar tamaños medios de partícula en forma simple, rápida y confiable; pero los mismos no pueden asociarse en general a ningún momento específico de la PSD (Kourti y MacGregor, 1990). Se ha utilizado T a múltiples longitudes de onda para estimar las PSDs de diferentes látex (Eliçabe y García Rubio, 1990). Esta técnica requiere del conocimiento del índice de refracción de las partículas (PRI) a cada longitud de onda considerada, propiedad que es normalmente desconocida (principalmente en el caso de látex sobre los que se ignora su composición, o en regiones del espectro donde la dispersión y absorción de la luz ocurren simultáneamente). ELS se ha utilizado para estimar la PSD de partículas esféricas homogéneas y de emulsiones aceite-agua (Hofer et al., 1989). La técnica de DLS con mediciones a simple ángulo también se ha utilizado para medir PSDs de látex. Como en los casos de T y ELS, la estimación de la PSD en DLS requiere de la resolución de un PIMC, para el que se han propuesto diversos algoritmos numéricos (Provencher, 1982; Finsy, 1994; Gugliotta et al., 2000). En DLS y en ELS la estimación de la PSD requiere del conocimiento del PRI sólo a la longitud de onda del láser empleado.

A efectos de mejorar la estimación de la PSD, se ha propuesto la combinación de

mediciones provenientes de un mismo o de distintos instrumentos. Así por ejemplo, se han combinado mediciones de DLS a múltiples ángulos: MDLS (Bott, 1988; Bryant y Thomas, 1995; Bryant et al., 1996; De Vos et al., 1996), observándose que la mejora en la estimación de la PSD se debe, no sólo al mayor contenido de información de las mediciones, sino también al mejor condicionamiento numérico del problema de MDLS. Se han combinado también mediciones de ELS y T (Eliçabe y Frontini, 1996; Vega et al., 2003), que merced a las características complementarias de las técnicas, proveyeron PSDs mejoradas respecto de las obtenidas a partir de las mediciones individuales. Más recientemente, se utilizaron mediciones combinadas de MDLS y T, proponiéndose un método para determinar la fracción y el diámetro de partículas (de gran tamaño) que actúan como contaminantes de una población principal de partículas de tamaño conocido (González et al., 2005).

Aunque existen diversas técnicas analíticas para estimar una PSD, nos limitaremos exclusivamente a analizar algunos aspectos relacionados con la técnica de DLS. En DLS, la PSD de un látex se estima a partir de la medición de la luz dispersada por las partículas presentes en una dispersión diluida, cuando dichas partículas son iluminadas con una luz monocromática (típicamente, un láser). La resolución del PIMC resultante es usualmente aproximada utilizando técnicas de regularización (Tikhonov, 1977), pero las soluciones obtenidas poseen poca exactitud y reducida resolución. Como alternativa a las inversiones numéricas, se ha resuelto el PIMC mediante la utilización de redes neuronales artificiales (Stegmayer et al., 2008).

La aplicación de algoritmos genéticos (AGs) para estimar PSDs de látex es bastante escasa. Mediante ejemplos simulados, Ye et al. (1999) estimaron PSDs tanto unimodales como bimodales para el caso de mediciones de ELS, pero el rango de diámetros utilizado no incluye a la mayoría de los látex comerciales. Hodgson (2001) estimó PSDs de poliestireno (PS) en agua utilizando mediciones de ELS.

En este trabajo se propone utilizar la técnica de AGs para la resolución de los problemas inversos consistentes en estimar la PSD de un látex a partir de diámetros medios calculados mediante DLS. El método se aplica a estimar PSDs de látex de PS, en ejemplos tanto simulados como experimentales. Algunas de las PSDs estimadas se comparan con las obtenidas mediante técnicas de inversión numérica estándar de mediciones obtenidas por DLS multiángulo, basadas en la técnica de regularización de Tikhonov, y con mediciones por microscopía electrónica.

## 2 FUNDAMENTOS DE DISPERSION DE LUZ DINAMICA

DLS es una técnica óptica ampliamente utilizada para la medición de diámetros medios y de PSDs de coloides poliméricos con partículas de tamaño submicrométrico (Chu, 1991). Básicamente, el instrumental empleado consiste en: i) una fuente de luz láser monocromática que incide sobre una solución muy diluida del látex a analizar; ii) un fotómetro posicionado a un dado ángulo de detección,  $\theta_r$ , medido con respecto a la dirección de incidencia del láser sobre la muestra, y que colecta la luz dispersada por las partículas en un ángulo sólido pequeño; y iii) un correlador digital que, conjuntamente con un software específico, permite obtener la función de autocorrelación de segundo orden de las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada a cada ángulo,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ , para diferentes valores del retardo de tiempo,  $\tau_j$ . La PSD se obtiene por inversión numérica del modelo matemático que describe el fenómeno de dispersión de luz, dado por la teoría de Mie (Bohren y Huffman, 1983).

En DLS,  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$  se relaciona con la función de autocorrelación normalizada del campo

eléctrico,  $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$ , mediante:

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \cdot (1 + \beta \cdot |g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)|^2) \quad (1)$$

donde  $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$  es la línea de base de  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ , y  $\beta (<1)$  es una constante “instrumental”.

Para cada  $\theta_r$  ( $r = 1, 2, \dots, R$ ), el modelo de medición puede describirse mediante la siguiente ecuación integral de Fredholm de primera especie (Vega et al., 2003):

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D} \cdot \tau_j} \cdot C_I(\theta_r, D) \cdot f(D) \cdot dD \quad (2)$$

donde  $f(D)$  es la PSD desconocida, representada como la densidad en número de partículas de diámetro  $D$ ;  $C_I(\theta_r, D)$  es la intensidad de luz dispersada por una partícula de diámetro  $D$  e índice de refracción  $n_p$  a un ángulo  $\theta_r$ , según la teoría de dispersión de luz de Mie; y  $\Gamma_0(\theta_r)$  depende de las condiciones experimentales, según:

$$\Gamma_0(\theta_r) = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{n_m}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{k \cdot T}{\eta} \cdot \sin^2(\theta_r / 2) \quad (3)$$

donde  $\lambda$  (nm) es la longitud de onda en el vacío de la luz láser incidente;  $n_m$  es el índice de refracción del medio no absorbente;  $k$  ( $=0.0138 \text{ g} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) es la constante de Boltzman;  $T$  (K) es la temperatura absoluta; y  $\eta$  ( $\text{g} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es la viscosidad del medio (usualmente agua) a la temperatura  $T$ .

En general, el problema de estimación consiste en encontrar  $f(D)$  mediante inversión numérica de la ec. (2). En DLS, el mal condicionamiento numérico es elevado, y desafortunadamente, sólo es posible obtener PSDs con una escasa resolución y exactitud. A efectos de mejorar la solución numérica, proponemos reemplazar la ec. (2) por otra expresión representativa de diferentes diámetros medios de la PSD, calculados a partir de las mediciones de DLS a cada  $\theta_r$ . Tales diámetros, a los cuales denominaremos  $D_{\text{DLS}}(\theta_r)$ , pueden ser evaluados con bastante precisión en la mayoría de los equipos comerciales de dispersión de luz, directamente a partir de las mediciones de autocorrelación de campo eléctrico, haciendo uso del método de los cumulantes (Koppel, 1972).

Llamemos  $f(D_i)$  a la PSD discreta, donde  $f$  representa el número de partículas contenidas en el intervalo de diámetros  $[D_i, D_{i+1}]$ , con  $i = 1, 2, \dots, N$ . Todos los  $D_i$  están espaciados a intervalos regulares  $\Delta D$  en un rango  $[D_{\text{min}}, D_{\text{max}}]$ ; entonces,  $D_i = D_{\text{min}} + (i-1) \cdot \Delta D$ , donde  $\Delta D = (D_{\text{max}} - D_{\text{min}}) / (N-1)$ . Ahora, para una dada PSD, la ec. (2) puede expresarse en forma discreta mediante:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D_i} \cdot \tau_j} \cdot C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i) \quad (4)$$

La relación no lineal existente entre los  $D_{\text{DLS}}$  estimados por cumulantes, y la PSD, es:

$$D_{\text{DLS}}(\theta_r) = \frac{\sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i)}{D_i}} \quad (5)$$

En este planteo, el problema de estimación consiste entonces en encontrar las ordenadas

$f(D_i)$  invirtiendo la ec. (5).

En resumen, en DLS existen al menos 3 alternativas para plantear el PIMC, según que las mediciones utilizadas sean: a)  $G_{\theta_r}^{(2)}$ , a un  $\theta_r$  fijo (DLS a ángulo simple); b)  $G_{\theta_r}^{(2)}$ , a todos los  $\theta_r$  de medición (DLS multi-ángulo); y c)  $D_{DLS}(\theta_r)$ , a todos los  $\theta_r$  de medición.

Mientras que DLS es una técnica rápida y precisa para la obtención de diámetros medios de partícula, exhibe serias limitaciones para la estimación de PSDs. Los métodos de regularización permiten mejorar la inversión numérica del PIMC mediante la inclusión de un parámetro ajustable, algún conocimiento previo de la solución y alguna condición de suavidad. Mientras que una regularización fuerte produce soluciones excesivamente suaves y anchas, una regularización pobre normalmente origina PSDs oscilatorias. Particularmente, la estimación de  $f(D_i)$  mediante la ec. (5) no permite en principio utilizar métodos estándares de resolución de problemas mal condicionados, dado el carácter no lineal de esa ecuación.

### 3 RESOLUCION DE PIMC MEDIANTE AG

Los AGs han probado ser una potente herramienta para la resolución de problemas de optimización, sobre todo en aquellos casos donde existe ausencia de linealidad en el modelo a tratar. Básicamente involucran la implementación de tres operadores: “Selección”, “Cruza” y “Mutación”, que se aplican sobre un conjunto de vectores, cada uno de los cuales representa en algún sentido una posible solución del problema a optimizar. Llamaremos “individuo” a cada una de estas posibles soluciones y “población” a la totalidad del conjunto de individuos en algún instante dado. Cada individuo en una población está caracterizado por su “aptitud”, que es un parámetro indicativo de su calidad para resolver el problema considerado. Si en una población dada no existe algún individuo que resuelva el problema satisfactoriamente, los operadores se aplican a la población con la finalidad de obtener una nueva población. El operador Selección escoge individuos pertenecientes a la población, los cuales se utilizarán como “padres” para generar una nueva población, por aplicación de los operadores de Cruza y Mutación. El operador Cruza obtiene dos nuevos individuos a partir de dos progenitores obtenidos por el operador Selección. El operador Mutación obtiene un nuevo individuo a partir de una variación aleatoria en alguna característica de un individuo de la población. Cada nueva población se denomina “generación”; y luego de obtener numerosas generaciones, se obtiene una solución óptima (Goldberg, 1989).

En este trabajo asumimos que la PSD incógnita puede modelarse mediante una distribución bimodal, donde cada modo se representa por una distribución Gaussiana modificada exponencialmente (EMG), según:

$$f(D_i) = C \cdot f_1(D_i) + (1 - C) \cdot f_2(D_i),$$

$$f_j(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-\frac{(D_i - D_{med,j})^2}{2 \cdot \sigma_j^2}\right] * \frac{\exp[-D_i / \xi_j]}{\xi_j}, \quad j = 1,2 \quad (6)$$

donde  $\{D_{med,j}, \sigma_j, \xi_j\}$  son, respectivamente, el diámetro medio, la desviación estándar y el tiempo de decaimiento, de la componente Gaussiana del modo  $j$ ;  $C$  es la fracción en número del modo ‘1’; y el símbolo ‘\*’ indica ‘producto de convolución’.

El AG permite estimar los siete parámetros de la PSD bimodal:  $\{D_{med,1}, D_{med,2}, \sigma_1, \sigma_2, \xi_1, \xi_2, C\}$ . Así, cada individuo es representado por un vector constituido por los siete parámetros a optimizar. El AG realiza la optimización de modo de minimizar el siguiente funcional:

$$J_p = \frac{1}{R} \sqrt{\sum_{r=1}^R \left( 1 - \frac{D_{DLS}^p(\theta_r)}{D_{DLS}(\theta_r)} \right)^2} \quad (7)$$

El funcional  $J_p$  representa un error cuadrático medio, calculado en base a los diámetros medios correspondientes a un individuo 'p',  $D_{DLS}^p(\theta_r)$ , y los diámetros medios "reales" correspondientes a la PSD a estimar,  $D_{DLS}(\theta_r)$ .

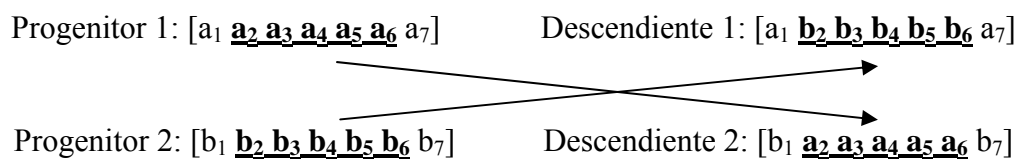
Los operadores de Selección, Cruza y Mutación varían según la aplicación particular. En nuestro caso, se escogieron en función del desempeño observado en un conjunto importante de simulaciones realizadas. Se utilizó un operador de Selección basado en el mecanismo de 'rueda de ruleta' (Goldberg, 1989). Este operador es una analogía con una rueda de ruleta, en donde cada individuo tiene asignada un área de su entorno proporcional a su aptitud. Así, la posibilidad de que un individuo sea escogido como progenitor para la nueva población resulta proporcional a su aptitud. La aptitud de cada individuo 'p',  $A_p$ , se calcula mediante:

$$A_p = \frac{2\bar{J} - J_p + J_{\min}}{\sum_{p=1}^P (2\bar{J} - J_p + J_{\min})} \quad (8)$$

$$\bar{J} = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P J_p$$

donde  $\bar{J}$  es el valor medio de  $J_p$ , para la totalidad de la población;  $J_{\min}$  es el mínimo funcional obtenido para toda la población; y  $P$  es el tamaño de la población.

El operador Cruza permite obtener dos nuevos individuos a partir de dos progenitores, y se lo elige de modo de efectuar un entrecruzamiento en dos puntos; es decir, se eligen dos puntos al azar de los individuos progenitores, y posteriormente se intercambian las cadenas comprendidas entre esos puntos elegidos. En forma gráfica, se interpreta como sigue:



Por último, el operador Mutación genera un nuevo individuo a partir de un progenitor, y se lo elige para efectuar una mutación homogénea (Hodgson, 2001), la que introduce una variación aleatoria, con una probabilidad de ocurrencia baja, en un parámetro asociado a una posición de un dado individuo.

#### 4 VALIDACION DEL AG MEDIANTE EJEMPLOS SIMULADOS

Para cada caso de estimación estudiado se inicializó aleatoriamente una población inicial en un rango que asegure abarcar a la mayoría de los látex comerciales. A tales efectos, se seleccionó:  $0 < C < 1$ ;  $1 \text{ nm} < \sigma_j < 60 \text{ nm}$ ;  $0 \text{ nm} < \xi_j < 150 \text{ nm}$ ;  $100 \text{ nm} < D_{\text{med},j} < 1300 \text{ nm}$ . Se fijó el tamaño de población en 400 individuos, la relación Cruza/Mutación en 0.7, y la probabilidad de mutación en 5%. Durante la obtención de cada nueva población se conservaron los mejores 4 individuos (aquellos con menor  $J_p$ ), asegurando así la conservación de las mejores soluciones durante la transición de generación en generación. Posteriormente se aplicaron los operadores Selección, Cruza y Mutación, hasta lograr la convergencia del

mejor funcional  $J_p$  en cada generación. Para cada caso estudiado se repitió cinco veces el proceso de estimación, y se optó por aquella solución que generó el menor  $J_p$ .

El desempeño del AG fue en primera instancia validado mediante tres ejemplos simulados, ya que en este caso las soluciones son “a priori” conocidas, y por tanto la performance del AG puede ser evaluada. Se consideraron tres PSDs correspondientes a distribuciones hipotéticas de PS. La primera PSD,  $f_1(D_i)$ , exhibe una distribución Normal-Logarítmica, con  $D_{med,1}=200$  nm y  $\sigma_1=0.115$  nm, representada por:

$$f_1(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1 D_i} \cdot \exp\left[-\frac{(D_i / D_{med,1})^2}{2 \cdot \sigma_1^2}\right] \quad (9)$$

La segunda PSD,  $f_2(D_i)$ , se eligió como una distribución EMG, obtenida mediante convolución de una distribución Gaussiana (de diámetro medio  $D_{med,2}=340$  nm y desviación estándar  $\sigma_2=10$  nm) con una función exponencial decreciente (de constante de decaimiento  $\zeta_2=20$  nm), a través de la ec. (6) (fijando  $C=0$ ). La tercera PSD,  $f_3(D_i)$ , corresponde a una PSD bimodal con modos Normales-Logarítmicos, obtenida mediante:

$$f_3(D_i) = C \cdot f_{3,1} + (1 - C) \cdot f_{3,2},$$

$$f_{3,k}(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{3,k} D_i} \cdot \exp\left[-\frac{(D_i / D_{med,3,k})^2}{2 \cdot \sigma_{3,k}^2}\right]; \quad k = 1,2 \quad (10)$$

donde  $D_{med,3,1}=200$  nm,  $\sigma_{3,1}=0.15$  nm,  $D_{med,3,2}=400$  nm,  $\sigma_{3,2}=0.075$  nm, y  $C=0.85$ .

En todos los casos se adoptó:  $n_m=1.3316$  (agua),  $n_p=1.5728$  (correspondiente a PS),  $\lambda=632.8$  nm,  $T=303.15$  K, y  $\eta=0.798$  g.nm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. El ángulo de medición,  $\theta$ , se barrió desde 30° hasta 140° en pasos de 10°, por lo que el tamaño de cada medición  $D_{DLS}(\theta_r)$  resultó en  $R=12$ .

Fijados los parámetros de medición, se procedió a calcular los coeficientes  $C_j(\theta_r, D)$  mediante la teoría de Mie (Bohren y Huffman, 1983), y posteriormente se obtuvieron  $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$  y  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$  mediante las ecs. (4) y (1) respectivamente. Para simular casos representativos de la realidad, se añadió a cada  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$  una secuencia de ruido aleatorio según:

$$\varepsilon = 0.001 \cdot G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \cdot \varepsilon_0 \quad (11)$$

donde  $\varepsilon_0$  es una secuencia aleatoria Gaussiana de media cero y variancia uno. Por último se obtuvieron los diámetros  $D_{DLS}(\theta_r)$  mediante aplicación del método de los cumulantes (Koppel, 1972), sobre las  $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$  calculadas mediante la ec. (1), a partir de las  $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$  ruidosas. Los diámetros medios así calculados fueron introducidos en el AG junto con los parámetros de medición.

Independientemente, las PSDs simuladas fueron también estimadas mediante inversión por regularización de Tikhonov (implementadas con las herramientas reportadas por Hansen, 1994), a partir de las mediciones de autocorrelación ruidosas a múltiples ángulos. El parámetro de regularización fue escogido mediante aplicación de dos métodos, a saber, curva-L (Hansen y O’Leary, 1993) y Validación Cruzada Generalizada (Golub et al., 1979). Para cada caso analizado se adoptó la mejor solución obtenida.

En la Figura 1, se representan los  $D_{DLS}(\theta_r)$  para los 3 casos simulados estudiados, obtenidos con: (i) el método de los cumulantes aplicado sobre las autocorrelaciones ruidosas

obtenidas para las simulaciones ( $D_{DLS,Sim}$ ), (ii) la ec. (5) aplicada sobre la PSD estimada por AG ( $D_{DLS,AG}$ ); y (iii) la ec. (5) aplicada sobre la PSD estimada por regularización de Tikhonov ( $D_{DLS,Tikh}$ ). Puede observarse que el AG provee un mejor ajuste de los  $D_{DLS,Sim}$  comparados con los obtenidos mediante Regularización de Tikhonov.

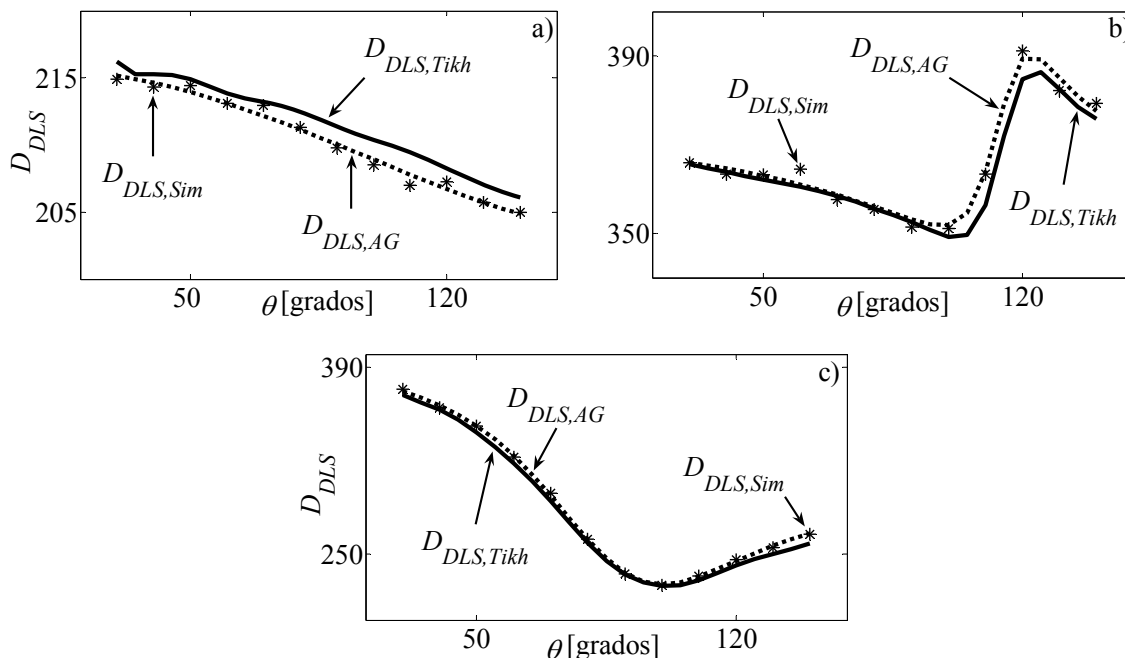


Figura 1: Diámetros medios DLS correspondientes a  $f_1(D_i)$  (Fig. 1.a),  $f_2(D_i)$  (Fig. 1.b) y  $f_3(D_i)$  (Fig. 1.c) para las PSDs simuladas ( $D_{DLS,Sim}$ ) y las estimaciones mediante AG ( $D_{DLS,AG}$ ) y Tikhonov ( $D_{DLS,Tikh}$ ).

En la Figura 2 se muestran las PSDs simuladas ( $f_i$ ), las estimadas mediante AG ( $f_{i,AG}$ ) y mediante Regularización de Tikhonov ( $f_{i,Tikh}$ ). Claramente, las estimaciones obtenidas mediante AG resultan más cercanas a las PSDs “verdaderas”.

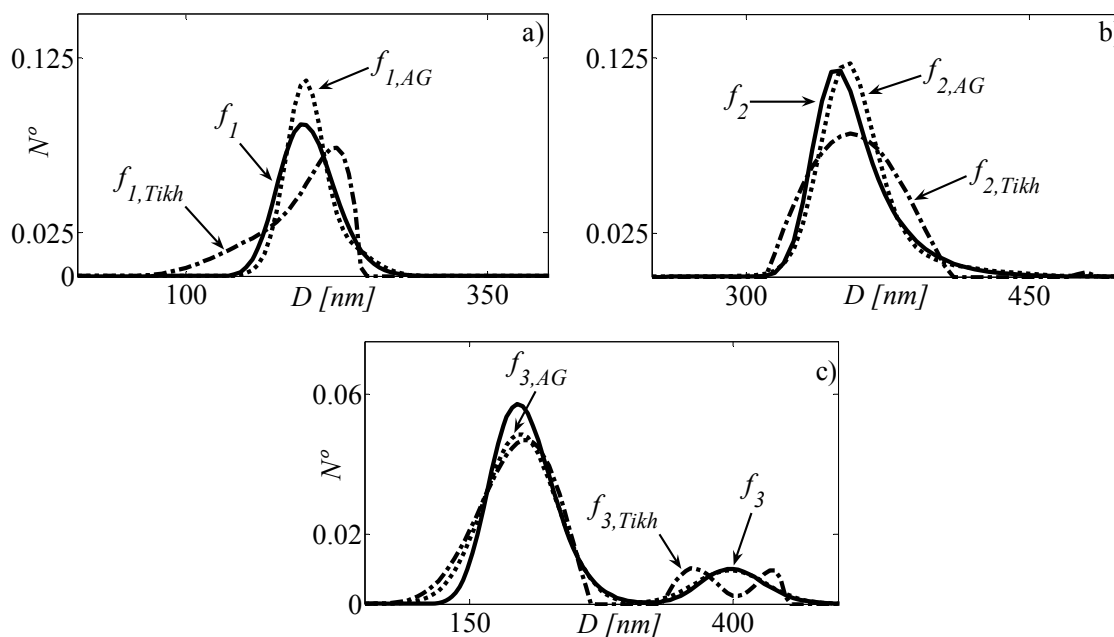


Figura 2: PSDs y estimaciones correspondientes a  $f_1(D_i)$  (Fig. 1.a),  $f_2(D_i)$  (Fig. 1.b) y  $f_3(D_i)$  (Fig. 1.c).



Los resultados presentados en las Figuras 1 y 2 se resumen en la Tabla 1, donde se muestran: i) los errores cuadráticos medios calculados, según la ec. (12), entre los  $D_{DLS}(\theta_r)$  simulados y los correspondientes a las estimaciones obtenidas mediante AG y Tikhonov ( $E_{Ddls}$ ) y ii) los errores cuadráticos medios calculados, según ec. (13), entre las PSD simuladas y las estimadas ( $E_{PSD}$ ).

$$E_{Ddls} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{D_{DLS,Sim}}{D_{DLS}^*}\right)^2}{N}} \cdot 100 \quad (12)$$

$$E_{PSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (f(D_i) - f^*(D_i))^2}{N}} \cdot 100 \quad (13)$$

donde  $D_{DLS,Sim}$  se refiere a los  $D_{DLS}(\theta_r)$  calculados mediante aplicación de la ec. (4) y el método de los cumulantes sobre las PSDs simuladas;  $D_{DLS}^*$  se refiere a los  $D_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos mediante aplicación de la ec. (5) sobre las PSDs estimadas;  $f(D_i)$  se refiere a las PSDs simuladas y  $f^*(D_i)$  se refiere a las PSDs estimadas.

	$f_{1,AG}$	$f_{1,Tikh}$	$f_{2,AG}$	$f_{2,Tikh}$	$f_{3,AG}$	$f_{3,Tikh}$
$E_{Ddls}$	0.0587	0.1817	0.1291	0.2528	0.0938	0.4364
$E_{PSD}$	0.0196	0.0412	0.0184	0.0322	0.0099	0.0166

Tabla 1: Errores cuadráticos medios entre los  $D_{DLS}(\theta_r)$  simulados y estimados ( $E_{Ddls}$ ) y entre las PSDs simuladas y estimadas ( $E_{PSD}$ ).

## 5 EVALUACION DEL AG MEDIANTE CASOS EXPERIMENTALES

El AG fue testeado mediante dos casos experimentales. El primer caso,  $f_4(D_i)$ , involucra la estimación de un estándar angosto de poliestireno en agua con un diámetro nominal de 111 nm, previamente caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y mediante Regularización por Tikhonov. El segundo caso,  $f_5(D_i)$  corresponde a una mezcla de dos estándares angostos de poliestireno en agua de diámetros nominales 306 nm y 974 nm en una proporción 98%-2% respectivamente. Si bien esta mezcla no se caracterizó por ninguna técnica alternativa, la PSD incógnita es un caso de interés porque permite contrastar la estimación obtenida con las características de preparación de la mezcla, y además permite evaluar la capacidad del algoritmo para detectar pequeñas poblaciones de partículas contaminantes.

Todas las mediciones fueron realizadas mediante un equipo de dispersión de luz de Brookhaven Instrument, Inc. Se utilizó un Láser de He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm) y un correlador digital (modelo BI-2000 AT). Se realizaron las mediciones a ángulos de 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 110°, 120°, 130° y 140°. Los diámetros medios DLS fueron calculados mediante el método de los cumulantes (Koppel, 1972), a partir del conjunto de mediciones de funciones de autocorrelación.

Se presenta en la Figura 3 los  $D_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos experimentalmente ( $D_{DLS,Exp}$ ) y los obtenidos por aplicación de la Ec. (5) sobre las estimaciones obtenidas por AG ( $D_{DLS,AG}$ ). Se muestran también los  $D_{DLS}(\theta_r)$  obtenidos por aplicación de la Ec. (5) sobre: i) la PSD obtenida mediante TEM ( $D_{DLS,TEM}$ ) y la obtenida por Regularización de Tikhonov ( $D_{DLS,Tikh}$ ) para el

caso de la PSD  $f_4$ ; ii) una PSD hipotética,  $f_{5^*}$ , constituida por dos modos monodispersos ubicados en 306 nm y 974 nm, de proporción 98%/2% en numero respectivamente que conduce a  $D_{DLS}^*$  y puede considerarse como una PSD cercana a la PSD real,  $f_5$ .

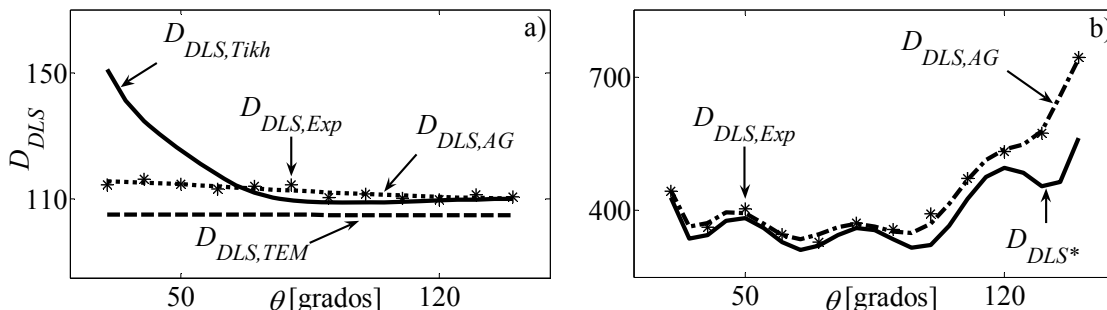


Figura 3: Diámetros medios DLS correspondientes a  $f_4(D_i)$  (Fig. 1.a) y  $f_5(D_i)$  (Fig. 1.b)

Se muestran en la Tabla 2 los errores cuadráticos medios calculados, según la ec. (12), entre los  $D_{DLS}$  experimentales y los obtenidos para las estimaciones. Nuevamente puede notarse como el AG ajusta los  $D_{DLS}(\theta_r)$  experimentales con gran exactitud.

	$f_{4,AG}$	$f_{4,Tikh}$	$f_{4,TEM}$	$f_{5,AG}$	$f_{5^*}$
$E_{Ddls}$	0.2657	2.4833	2.1844	0.7136	4.1794

Tabla 2: Errores cuadráticos medios entre los  $D_{DLS}$  experimentales y estimados ( $E_{Ddls}$ ).

En la Figura 4 puede verse las estimaciones realizadas para los dos casos experimentales estudiados. En la Fig. 4.a) se ve la estimación obtenida con TEM ( $f_{4,TEM}$ ), y las obtenidas por AG ( $f_{4,AG}$ ) y regularizaron de Tikhonov ( $f_{4,Tikh}$ ) para el caso de estimación de  $f_4$ . En la Fig. 4.b) se muestra la estimación obtenida para  $f_5$  mediante AG ( $f_{5,AG}$ ) y la PSD hipotética,  $f_{5^*}$ , ambas representadas como distribuciones en masa (ordenadas:  $D^3 \cdot f_{5,AG}$  y  $D^3 \cdot f_{5^*}$  respectivamente). Se observa para el caso de estimación de  $f_4$  que tanto AG como Tikhonov ajustan bastante bien la PSD obtenida por TEM, pero la obtenida mediante AG ajusta con mayor exactitud el diámetro medio de la distribución y produce también una estimación más ancha que la obtenida con TEM. Esto último resulta favorable ya que las PSD obtenidas mediante TEM, siempre resultan mas angostas que las distribuciones reales. Para el caso de  $f_5$ , la estimación mediante AG predice en forma bastante acertada la PSD, estimando dos modos en 315 nm y 995 nm con una proporción en numero de 97,44%/2.56% respectivamente, lo cual brinda una estimación muy aceptable.

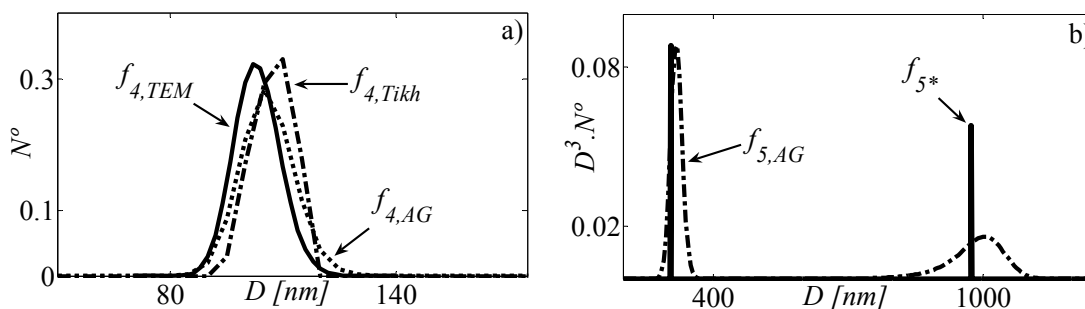


Figura 4: Estimaciones correspondientes a  $f_4(D_i)$  (Fig. 1.a) y  $f_5(D_i)$  (Fig. 1.b)

## 6 CONCLUSIONES

Se desarrolló un método basado en AGs capaz de estimar las PSDs de látex con partículas submicrométricas a partir de diámetros medios derivados de mediciones de DLS. El AG estima una PSD bimodal según una expresión especificada 'a priori' (EMGs para cada modo), de forma tal de minimizar el error cuadrático medio entre los diámetros medios  $D_{DLS}$  de la distribución a estimar y sus correspondientes valores obtenidos por el método estándar de cumulantes. El AG fue evaluado satisfactoriamente, a través de simulaciones numéricas, y posteriormente aplicado en casos experimentales de PSDs aceptablemente conocidas.

Si bien la necesidad de especificar una forma para la PSD puede verse como una limitación del método, es de notar que una EMG bimodal provee un conjunto de soluciones posibles que permite cubrir muchos casos de interés práctico, incluyendo PSDs angostas o anchas, simétricas o asimétricas, y eventualmente bimodales. La extensión de este método a casos de PSDs que pudieran incluir más de 2 modos es bastante obvia, pero requerirá de mayor costo computacional debido al mayor número de parámetros involucrados.

## REFERENCIAS

- Bohren, C., and Huffman, D., *Absorption and scattering of light by small particles*, J. Wiley & Sons, New York, 1983.
- Bott, S.E., Enhanced resolution particle size distributions by multiple angle photon correlation spectroscopy; in *Particle Size Analysis* (P.J. Lloyd Ed.), J. Wiley & Sons, 77-88, 1988.
- Bryant G., and Thomas, J., Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. *Langmuir* 11, 2480-2485, 1995.
- Bryant, G., Abeynayake, C., and Thomas, J., Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. 2. Refinements and applications. *Langmuir* 12, 6224-6228, 1996.
- Chu, B., *Laser light scattering*. Academic Press, New York, 1991.
- De Vos, C., Deriemaeker, L., and Finsy, R., Quantitative assessment of the conditioning of the inversion of quasi-elastic and static light scattering data for particle size distributions. *Langmuir* 12: 2630-2636, 1996.
- Eliçabe, G., and García-Rubio, L., Latex particle size distribution from turbidimetric measurements. Combining regularization and generalized-cross validation techniques; in *Polymer Characterization. Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods* (Eds.: C. Craver, T. Provder), Advances in Chemistry Series 227, American Chemical Society, Washington DC, 83-104, 1990.
- Eliçabe, G., and Frontini, G., Determination of the particle size distribution of latex using a combination of elastic light scattering and turbidimetry: A simulation study. *J. of Col. and Int. Sci.* 181, 669-672, 1996.
- Finsy, R., Particle sizing by quasi-elastic light scattering. *Adv. Colloid Interface. Sci.*, 52, 19, 1994.
- Gilbert, R., *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*. Academic Press, London, 1995.
- Glatter, O., Hofer, M., Jorde, C., and Eigner, W., Interpretation of elastic light-scattering data in real space. *J. of Col. and Int. Sci.*, 105: 577-586, 1985.
- Goldberg, D.E., *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Eds. Addison-Wesley, New York, 1989.
- Golub, G.H., Heath, M., and Wahba, G., Generalized cross validation as a method for

- choosing a good parameter. *Technometrics*, 21: 215-223, 1979.
- Gonzalez, V.D.G, Gugliotta, L.M., Vega, J.R., and Meira, G.R., Contamination by larger particles of two almost-uniform latexes: analysis by combined dynamic light scattering and turbidimetry. *J. Coll. & Int. Sci.*, 285(2), 581-589, 2005.
- Gugliotta, L.M., Vega, J.R., and Meira, G.R., Latex particle size distribution by dynamic light scattering: computer evaluation of two alternative calculation paths. *J. of Colloid and Int. Sci.*, 228: 14-17, 2000.
- Hansen, P.C., and O'Leary, D.P., The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems. *SIAM J. Sci. Comput.*, 14: 1487 -1503, 1993.
- Hansen, P. C., Regularization tools: a Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems. *Numerical Algorithms*, 6: 1-35, 1994.
- Hodgson, R.J.W., Genetic algorithm approach to the determination of particle size distributions from static light-scattering data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240: 412-418, 2001.
- Hofer, M., Schurz, J., and Glatter, O., Oil-water emulsions: particle size distributions from elastic light scattering data. *J. of Col. and Int. Sci.* 127: 147-155, 1989.
- Kirsch, A., *An introduction to the mathematical problem of inverse problems*. Springer-Verlag, New York, 1996.
- Koppel, D.E., Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants. *J. Chem. Phys.* 57: 4814-4820, 1972.
- Kourti, T., Polymer latexes production by homogeneous nucleation and methods for particle size determination. PhD Thesis, McMaster University, Canada, 1989.
- Kourti, T. and MacGregor, J.F., Particle size determination using turbidimetry: capabilities, limitations, and evaluation for on-line applications; in *Particle size Distribution II. Assessment and Characterization* (Eds.: T. Provder), ACS Symposium Series 472, American Chemical Society, Washington DC, 34-63, 1990.
- Meyer, T., and Keurentjes, J., Polymer reaction engineering, an integrated approach. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Chap. 1: 1-15, Eds. Wiley-VCH, 2005.
- Provencher, S.W., A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, 27, 213-227, 1982.
- Scheffold, F., Shalkevich, A., Vavrin, R., Crassous, J., and Schurtenberger, P., PCS particle sizing in turbid suspensions: scope and limitations; in *Particle Sizing and Characterization* (T. Provder and J. Texter Eds.) ACS Symposium Series 881, American Chemical Society, Washington D.C., 3-32, 2004.
- Stegmayer, G.S., Vega, J.R., Gugliotta, L.M., and Chiotti, O.A., Estimation of the particle size distribution of a latex using a general regression neural network. *Artificial Intelligence in Theory and Practice II*, 276: 255-264, 2008.
- Tikhonov, A., and Arsenin, V., *Solutions of ill-posed problems*. Wiley, Washington, 1977.
- Vega, J.R, Gugliotta, L.M., Gonzales, V.D.G., and Meira, G.R, Latex particle size distribution by dynamic light scattering. A novel data processing for multi-angle measurements. *J. Coll. and Int. Sci.*, 261: 74-81, 2003.
- Vega, J.R., Frontini, G.L., Gugliotta, L.M., and Elicabe, G.E., A method for solving an inverse problem with unknown parameters from two sets of relative measurements. *Lat. Amer. Appl. Res.*, 35: 149-154, 2005.
- Ye, M., Wang, S., Lu, Y., Hu, T., Zhu, Z., and Xu, Y., Inversion of particle-size distribution from angular light-scattering data with genetic algorithms. *Applied Optics*, 38: 2677-2685, 1999.