

DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES MULTIMODALES DE TAMAÑOS DE PARTICULA DE LÁTICES MEDIANTE AFFFF.

SHIRLEY CARRO, JORGE HERRERA-ORDONEZ

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA (CIQA), BLVD. ENRIQUE REYNA NO. 140, SALTILLO, COAH., C.P. 25100, MÉXICO; e-mail: carross@posgrado.ciqa.mx, jordonez@ciqa.mx

Introducción.

Un aspecto importante dentro del área de los polímeros emulsión, tanto desde el punto de vista tecnológico como científico, es la medición de la Distribución de Tamaños de Partícula (DTP). Tecnológicamente, la DTP puede tener un efecto fundamental en las propiedades físicas de las dispersiones coloidales (comportamiento reológico, contenido de sólidos)[1], que influyen en su procesamiento así como en el desempeño del producto para algunas aplicaciones. En cuanto al aspecto científico, el monitoreo de la evolución de la DTP puede ser una herramienta muy valiosa para el esclarecimiento de la cinética de la reacción, principalmente de la etapa de nucleación (formación de las partículas)[2]. Cuando se tienen DTP's de baja polidispersidad y partículas de tamaños $> \sim 15$ nm, la determinación de la DTP no resulta un problema con las técnicas actuales, tales como dispersión de luz dinámica (DLS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), Fraccionación Hidrodinámica en Capilar (CHDF).

Sin embargo, estas mediciones pueden ser todo un reto cuando se trata de DTPs complejas (multimodales o bien, de polidispersidad amplia) debido a las limitaciones que presenta cada una de las técnicas mencionadas anteriormente [3].

Por esta razón es necesario explorar nuevas técnicas de separación que permitan obtener mediciones de DTP aún para partículas coloidales de tamaño $< \sim 15$ nm y/o multimodales.

Este trabajo describe una técnica, de reciente comercialización, AF⁴ (proveniente de sus siglas en inglés, Asymetrical Flow Field Flow Fractionation), la cual provee una resolución alta para distinguir entre partículas coloidales con una diferencia de tamaño pequeña en el intervalo tanto sub como micrométrico.

Por esta característica, el AF⁴ ha sido utilizado para la separación y caracterización de diversas muestras tales como macromoléculas, virus, ADN's, proteínas, poliestirenos sulfonados, soluciones de sílica, etc. [4-9].

Principio de funcionamiento.

Debido a su amplio intervalo de resolución y aplicaciones, se le puede considerar una técnica universal de separación en el sentido de que puede separar material con un amplio intervalo de pesos moleculares (10^5 - 10^9 KDa) así como de tamaños de partícula (1 nm – 100 μ m) en una sola unidad de separación [10].

Su funcionamiento está basado en la diferencia que existe entre los coeficientes de difusión de las partículas.

La separación de partículas en el AF⁴ se lleva a cabo mediante flujo en un canal delgado el cual se compara con una columna usada en cromatografía, eluyendo las partículas en un orden de menor a mayor tamaño. Generalmente el líquido acarreador es un solvente acuoso u orgánico lo que permite que las muestras sean estudiadas en un medio semejante al de reacción.

El principio de funcionamiento de esta técnica se muestra en la figura 1.

La fraccionación tiene lugar al aplicarse una fuerza perpendicular al canal de flujo. Esta fuerza consiste en un flujo secundario, llamado flujo cruzado, el cual obliga a las partículas a moverse hacia la pared inferior del canal. Esta pared está compuesta por un plato cerámico poroso y una membrana de ultrafiltración cuya finalidad es retener las partículas dentro del canal. Este movimiento es contra-atacado por el movimiento difusivo de las partículas (el cual depende de su tamaño) proporcionando diferentes posiciones dentro del perfil de flujo para cada población

de partículas. Debido a que el canal es muy delgado se tiene un flujo laminar con un perfil parabólico, dando como resultado que las partículas sean transportadas a diferentes velocidades. Lo anterior tiene como consecuencia la separación de las partículas contenidas en la muestra. El volumen de flujo cruzado resultante deja el canal pasando a través de la membrana [11].

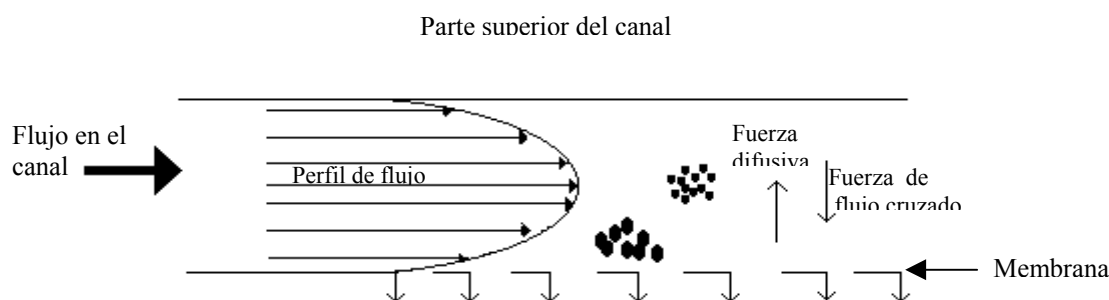


Figura 1. Representación esquemática del principio de separación del AF⁴.

La ecuación que relaciona el tiempo de retención, t_r , y el coeficiente de difusión es [12]:

$$t_r = \frac{t_0 V_c w^2}{6DV_0} \quad (1)$$

donde t_0 es el tiempo de retención del líquido acarreador, V_c es la velocidad de flujo cruzado, V_0 es el volumen de separación del canal, w es el espesor del canal, y D es el coeficiente de difusión de la especie separada de la muestra. La gráfica de intensidad de la señal del detector contra tiempo de elución o volumen de elución es referida como fractograma.

Otra forma de calcular de manera independiente la DTP es mediante el uso de una curva de calibración, construida a partir de los tiempos de elución de estándares.

Parte Experimental

Materiales. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) (grado reactivo, Flukka.), agua desionizada filtrada. Estándares con diámetros promedio de 20, 73, 140 nm (Bangs Laboratories, Inc.) y de 43, 100 nm (Polysciences, Inc.).

Instrumentos. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo AF⁴ con detectores UV (Ultravioleta) y SLS en línea. En este trabajo no se hace uso del dispersor de luz.

Las determinaciones de DLS se realizaron en un equipo Malven 4700, modelo 2213 equipado con láser de argón y longitud de onda 488 nm.

Mediciones. Con la finalidad de evaluar la capacidad de resolución de este equipo se analizaron mezclas de estándares de látices de poliestireno con diámetros nominales de 20, 43, 74, 100 y 140 nm. (en una proporción de .07, .01, .01, .015, .0025 % peso, respectivamente). Las diluciones se llevaron a cabo con solución acarreadora, la cual es una solución de SDS, con una concentración (1.5 g/L) por debajo de su concentración micelar crítica (1.7 g/L).

El tiempo de retención puede optimizarse variando el porcentaje de flujo cruzado (dependiendo del tipo y tamaño de las partícula). Sin embargo, en este trabajo se utiliza el mismo método (Flujo cruzado constante del 60 %) con la finalidad de obtener resultados comparativos. Cada muestra se estudió por triplicado

Los cálculos se realizaron utilizando ambos métodos, mediante Teoría AF⁴ y mediante curva de calibración.

Resultados.

En la figura 2 se muestra el fractograma para una mezcla de los cinco estándares mencionados. En ella se observa la presencia de 5 picos bien definidos, los cuales corresponden a cada una de las poblaciones presentes en la mezcla. La primera señal corresponde a la señal del eluyente. Las señales restantes corresponden a las poblaciones de 20, 43, 73, 100 y 140 nm de diámetro (de izquierda a derecha).

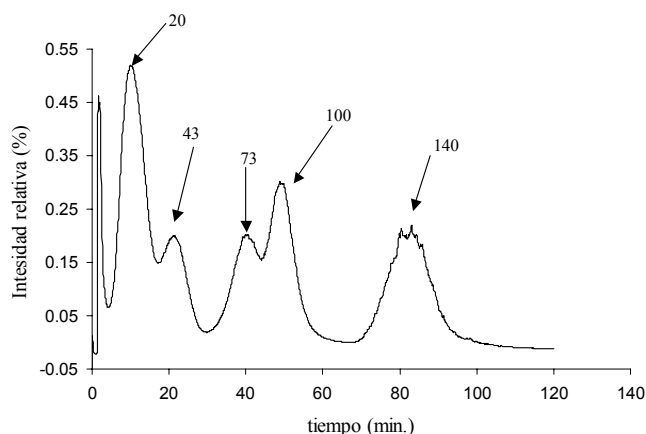


Figura 2. Fractograma obtenido para una mezcla de cinco estándares. (Diámetros nominales 20, 43, 73, 100 y 140 nm). Intensidad de señal de UV vs. tiempo de elución.

La tabla 1 compara los tamaños de los estándares reportados por los proveedores con los obtenidos experimentalmente mediante teoría AF⁴ (empleando la ecuación (1)) y curva de calibración.

Tamaño teórico (nm)	Tamaño calculado (nm)	
	Curva de calibración	Teoría AF ⁴
20	22.20	19.347
43	41.110	40.155
73	74.391	76.844
100	99.730	94.914
140	140.574	165.533

Tabla 1. Comparación de los tamaños reportados por los proveedores contra experimentales obtenidos empleando la teoría AF⁴ y Curva de calibración.

Así mismo, se muestra la DTP obtenida mediante dispersión de luz dinámica en “batch”. A partir de esta figura se observa la presencia de dos poblaciones, tendiendo hacia tamaños mayores de 100 nm. (Promedio: 116 nm de diámetro). Lo anterior se debe a que esta técnica da mayor peso a las partículas más grandes contenidas en la muestra, ya que éstas dispersan más luz que las pequeñas. Esta característica de DLS puede conducir a determinaciones de DTPs no del todo representativas, lo cual tiene como consecuencia una interpretación inapropiada de la evolución de la reacción.

En esta se observa que el método de curva de calibración da muy buenos resultados para partículas de tamaños relativamente grandes (contrario a la teoría AF⁴), en tanto que para el análisis de las pequeñas la teoría AF⁴ parece tener una mejor aproximación. Las DTPs se muestran en la figura 3.

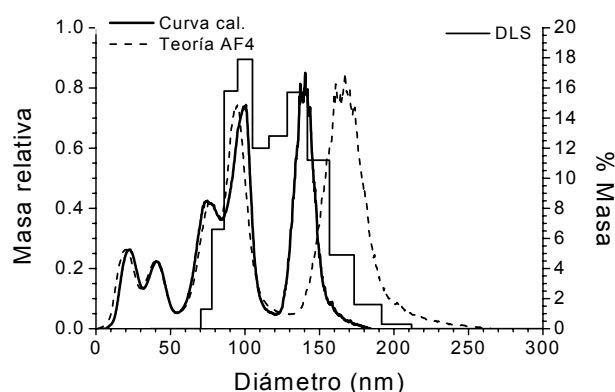


Figura 3. Comparación de las DTPs obtenidas mediante AF⁴ empleando curva de calibración y teoría AF⁴ (eje izquierdo) y por DLS (eje derecho).

El AF4 es capaz de determinar la existencia de entidades tan pequeñas como micelas. En la figura 4, se muestra el fractograma obtenido al inyectar solución micelar de SDS (con una concentración igual a dos veces CMC). En ésta se nota la presencia de un pico a un tiempo de retención muy corto (5 minutos, aproximadamente), indicando la presencia de micelas. El tamaño reportado fue de 3.453 nm de diámetro, el cual es muy cercano al calculado teóricamente (3.20 nm de diámetro) [13].

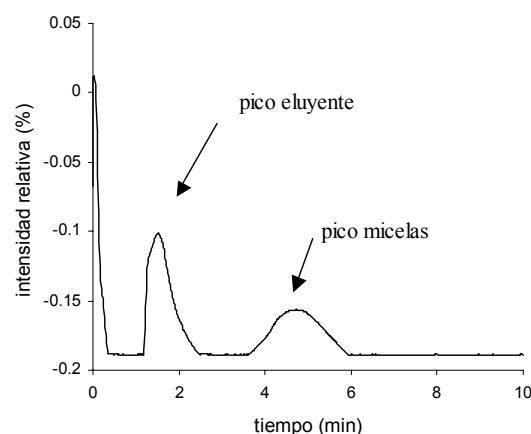


Figura 4. Fractograma obtenido para una solución de SDS 2 veces arriba de CMC. Intensidad de señal de UV vs. tiempo de elución.

Conclusiones.

El AF⁴ es una técnica apropiada para la determinación de la DTP de muestras complejas con una buena precisión, detectando incluso a las partículas relativamente pequeñas en presencia de grandes (lo cual es una ventaja sobre otras técnicas). Así mismo, no se requiere de una elaborada preparación de la muestra, en comparación con TEM.

Una desventaja en el empleo de esta técnica es el tiempo necesario para analizar cada muestra (dependiendo de la resolución deseada), lo que la hace inconveniente en el análisis rutinario. Sin embargo, para efectos de estudios científicos (por ej. cinéticas de polimerización en emulsión) está técnica resulta muy valiosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) proyecto No. J38778-U así como la beca doctoral para S. Carro.

Referencias

1. Schneider, M.; Claverie, J.; Graillat, C.; MacKenna, T.F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 1878-1896.
2. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 38, 2201-2218.
3. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 38, 2219-2231.
4. Tank, C.; Antonietti, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2943-2959.
5. Giddings, J. C.; Yang, F. J.; Myers, M. N. *Anal. Biochem.* **1977**, 81, 395.
6. Liu, M. K.; Giddings, J. C. *Macromolecules*. **1993**, 26, 3576.
7. Giddings, J. C.; Yang, F. J.; Myers, M. N. *J. Virol.* **1977**, 21, 131.
8. Wahlund, K.-G.; Winegarner, H. S.; Caldwell, K. D.; Giddings, J. C. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 573.
9. Giddings, J. C.; Lin, G. C.; Myers, M. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 65, 67.
10. Wahlund, K.-G.; Litzén, A. *J. Chromatography*, **1989**, 461, 73-87.
11. Schimpf, M.; Caldwell, K.; Giddings, J.C. *Filed-Flow Fractionation Handbook*. **2000**. Capítulo 1. Wiley-Interscience. New, York,
12. Fraunhofer, W.; Winter, G.; Coester, C. *Anal. Chem.* **2004**, 76(7); 1909-1920.
13. Hiemez, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, **1997**. Capítulo. 8. 3ª Edición. Dekker, New York.