

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA



Unidad: Iztapalapa

División: Ciencias Básicas e Ingeniería

Carrera: Maestría en Física

Materia: Física de polímeros

Título: Caracterización Fractal de Agregados de Partículas de Sílice Floculadas
Usando Iones de Pb^{2+}

Fecha: 17 de enero del 2000

Alumno: Rojas Cárdenas Gonzalo Víctor

Matricula: 93252861

Asesor: José Rogelio Rodríguez Talavera

**“CARACTERIZACIÓN FRACTAL DE
AGREGADOS DE PARTÍCULAS DE
SÍLICE FLOCULADAS USANDO
IONES DE Pb^{2+} .”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN FÍSICA
PRESENTA
FIS. GONZALO VÍCTOR ROJAS CÁRDENAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

A mi esposa
Patricia por su paciencia y ayuda,
a mis hijos
Yeudiel Eliyahu y Uriel Elihú por alegrarme
y a mis padres
Ofelia Salome y Luis por su ayuda.

Enero del 2000

JURADO

Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Asesor y Presidente

Dr. José Luis del Río Correa
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Secretario

Dr. Lauro Bucio Galindo
Universidad Nacional Autónoma de México
Vocal

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA por la formación académica y al área de polímeros por proporcionarme lo necesario para la realización de esta tesis.

Al Dr. J. Rogelio Rodríguez Talavera, por asesorarme en el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Roberto Olayo González por sus opiniones y comentarios en la interpretación de algunos resultados de esta tesis.

Al jurado:

Dr. J. Rogelio Rodríguez Talavera

Dr. José Luis del Río Correa

Dr. Laurio Bucio Galindo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, gracias a la cual logre realizar esta tesis.

Tabla De Contenido

INTRODUCCIÓN.....	3
I. CINÉTICA DE AGREGACIÓN.....	5
I.1 PUNTO DE VISTA TRADICIONAL.....	6
I.1.1 <i>Teoría de Smoluchowski</i>	8
I.2 PUNTO DE VISTA MODERNO.....	12
II. LAS FRACTALES	16
II.1 REALIDAD NATURAL Y FRACTAL.....	17
II.2 DIMENSIONES EN LA FÍSICA.....	18
II.2.1 <i>¿Qué es una dimensión física efectiva?</i>	18
II.3 ¿QUÉ OBJETOS TRATA LA GEOMETRÍA FRACTAL?.....	19
II.4 MÉTODOS PARA MEDIR LA DIMENSIÓN FRACTAL.....	20
II.4.1 <i>Datos empíricos</i>	21
II.5 PRIMERAS FORMAS DE LA DIMENSIÓN FRACTAL.....	22
II.5.1 <i>Dimensión (fractal) de contenido o dimensión de Hausdorff - Besicovitch</i>	22
II.5.2 <i>Dos conceptos intuitivos esenciales: homotecia interna y cascada</i>	23
II.6 MODELO BASTO DE LA COSTA DE UNA ISLA POR CURVA DE VON KOCH.....	24
II.7 EL CONCEPTO DE DIMENSIÓN DE HOMOTECIA.....	26
II.8 EL PROBLEMA DE LOS PUNTOS DOBLES. LA CURVA DE PEANO QUE LLENA EL PLANO.....	28
II.9 DIMENSIÓN DE HOMOTECIA GENERALIZADA.....	29
II.10 SENTIDO FÍSICO DE LAS DIMENSIONES FRACTALES.....	29
II.11 TIPOS DE FRACTALES.....	30
II.11.1 <i>Fractales determinísticos y al azar</i>	30
III. MÉTODO SOL-GEL.....	33
III.1 MÉTODO SOL GEL.....	33
III.2 ALCÓXIDOS METÁLICOS COMO PRECURSORES EN EL MÉTODO SOL-GEL.....	36
III.3 EFECTO DEL CATALIZADOR.....	37
III.4 PARTÍCULAS DE SÍLICE COLOIDAL.....	39
IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	42
IV.1 DIGITALIZACIÓN DE IMÁGENES.....	42
IV.1.1 <i>Representación de la imagen</i>	43
IV.2 SEDIMENTACIÓN ⁰	43
IV.3 DISPERSIÓN DE LUZ.....	44
IV.4 EQUIPOS UTILIZADOS.....	49
IV.4.1 <i>Sedimentación</i>	49
IV.4.2 <i>Dispersión de Luz Dinámica</i>	50
IV.4.3 <i>Dispersión de Luz Estática</i>	50
V. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	51
V.1 PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS FLOCULANTES Y FLOCULOS.....	51
V.2 SÍNTESIS DE LAS PARTÍCULAS FLOCULANTES.....	51
V.3 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE FLOCULACIÓN.....	53
VI. RESULTADOS	56
VI.1 TAMAÑO.....	56
VI.2 DIMENSIÓN FRACTAL.....	58
VI.2.1 <i>D_f por Dispersión de luz estática</i>	58

VI.2.2 D_f por Sedimentación.....	63
VI.3 SITIOS ACTIVOS.....	65
CONCLUSIONES.....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69
APÉNDICE A.....	71

INTRODUCCIÓN

A partir de la formación de los grandes conglomerados urbanos y más aún en este último siglo con la industrialización, ha surgido un fuerte problema de contaminación ambiental que trasciende las fronteras urbanas y que ha producido múltiples daños, tanto ecológicos como estéticos; todo esto ha repercutido en el deterioro del bienestar humano y la armonía biológica de todo ser viviente.

Este problema se presenta mundialmente y actualmente se hace conciencia internacional de los graves daños irreparables que hemos producidos y que estamos viviendo. Entre estos daños podemos citar tres: el daño a las tierras, a lechos de ríos y mares, y a la atmósfera; incluso en estos momentos nos encontramos con el fuerte deterioro de la capa de ozono, la cual forma parte importante de la atmósfera y que es vital en la preservación de la vida en el planeta.

Por otra parte la contaminación de efluentes es preocupante debido a que es en el agua donde se encuentra el origen y sustento de la vida, y por afectar de manera silenciosa y no visible a todo ser vivo. Las aguas contaminadas acarrean con ellas tanto materia orgánica como inorgánica; éstas son vertidas sin ninguna restricción a ríos y mares. La materia orgánica es indeseable pero a largo plazo degradable - biodegradable - , en cambio la materia inorgánica es la más indeseable por ser no-degradable, a corto y largo plazo por la naturaleza, y constituye un peligro para el ser humano, flora fauna y ecosistemas. Entre los contaminantes inorgánicos se encuentran tanto naturales, y sintéticos como los detergentes, pero los que más comúnmente son vertidos de manera no controlada, desmedida e inconsciente son los metales pesados como: plomo, cromo, zinc mercurio y arsénico, entre otros.

En un principio esto era un hecho desconocido hasta que la comunidad científica lo dio a conocer como problema, pero mientras la sociedad e industriales no quieran tomar conciencia del problema, y también los gobiernos, basados en derecho, no regulen estas conciencias para restaurar los recursos naturales y evitar los altos índices de contaminación, el problema seguirá existiendo.

Esta tesis tiene el propósito de aportar nuevas ideas y ahondar en el conocimiento de los procesos de tratamiento en aguas residuales contaminadas con metales pesados. Nuestra propuesta está basada en la determinación de la cinética de los procesos de agregación irreversible de coloides, el cual ha sido un fenómeno investigado desde principio de siglo. Esto nos permite entender los procesos involucrados para la remoción de metales pesados haciendo uso de partículas

de sílice funcionalizada es decir partículas de sílice que poseen grupos funcionales los cuales absorben los iones de metales pesados en su superficie. Esto resulta en la formación de agregados de partículas entrelazadas con coloides de metal pesado; estos agregados sedimentan de manera natural permitiendo su recolección mecánicamente.

El propósito de esta tesis es caracterizar la estructura fractal de los agregados coloidales resultantes y durante el proceso de floculación en la remoción de iones metálicos disueltos en agua. Y ya que ésta puede ser cuantitativamente caracterizada, es posible evaluar la efectividad del sistema de soles de sílice como removedor de metales pesados, en particular de Pb^{2+} . Esto se realiza a dos distintas escalas: a pequeña escala utilizando la técnica de dispersión de luz estática y a gran escala en donde se utiliza la medición de la sedimentación por aceleración gravitatoria y digitalización de imágenes.

I. CINÉTICA DE AGREGACIÓN

La cinética de agregación ha sido históricamente uno de los temas más extensamente estudiados dentro de la ciencia de coloides, ya que representa un problema en la física estadística clásica de gran interés fundamental, así como un fenómeno ampliamente explotado de gran importancia tecnológica. Los desarrollos en esta área están estrechamente relacionados a recientes aplicaciones de la física estadística a la cinética de procesos de crecimiento al azar, de los cuales la agregación coloidal es un ejemplo importante. La clave para estos adelantos está en reconocer que el azar gobierna la agregación coloidal que forma racimos sutiles que tienen una simetría bien definida, mientras que su estructura queda invariante bajo un cambio en la escala de longitud⁽¹⁾. Ésta invariancia es llamada dilatación de simetría, homotecia interna o autosimilaridad, y los objetos que lo poseen se llaman fractales.⁽²⁾ El conocimiento de la estructura ha hecho posible determinar las propiedades físicas de los agregados cuando crecen, así también como sus interacciones mutuas que determinan el proceso de crecimiento del mismo. Además, el estudio de la agregación coloidal representa una de las aplicaciones principales, y pruebas experimentales de las teorías estadísticas modernas de la cinética de crecimiento.

Ya que la agregación coloidal es un proceso cinético⁽³⁾ *fuera de equilibrio*, la estructura de los agregados está inherentemente relacionada a la dinámica de agregación. La técnica tradicional para describir la cinética de agregación ha sido el uso de un conjunto acoplado de ecuaciones del tipo integro-diferencial comúnmente conocidas como las ecuaciones generalizadas de Smoluchowski.⁽⁴⁾ La utilidad de estas ecuaciones para describir la agregación coloidal ahora puede ser substancialmente extendida usando nuestra habilidad para caracterizar la estructura de los agregados coloidales.

Se pueden dividir estas cinéticas en dos regímenes cinéticos límites, determinados por los detalles de las interacciones interparticulares que por rechazo controlan las probabilidades de adhesión para dos agregados que chocan. En un caso los agregados se pegan inmediatamente al contacto, tal que la agregación es sumamente *rápida*, y está limitada sólo por la *difusión* de los agregados. Este caso por lo tanto es llamado agregación cluster - cluster limitado por difusión (DLCA)⁽⁵⁾. En el otro caso la agregación es muy *lenta*, y está limitada sólo por la *reacción* entre los agregados, porque hay una barrera repulsiva de energía considerable que impide que los agregados realmente se adhieran el uno al otro cuando chocan. Este caso es llamado agregación

cluster - cluster limitada por reacción (RLCA). En adición, cada régimen da por resultado una *distribución* de masa distinta en el agregado que exhibe escalamiento dinámico. Éstos regímenes límites representan dos clases universales de cinéticas de agregación. La universalidad en cada uno de los dos casos es en el sentido de que las propiedades físicas de los agregados son independientes de la naturaleza química específica de los coloides, es decir que no hay diferencia en las propiedades físicas de los agregados si estos son compuestos por coloides de oro, de silicio o látex de poliestireno.

Estos dos regímenes universales muestran ser suficientes para describir satisfactoriamente todos los regímenes de agregación homogénea de un gran número de sistemas coloidales cuyo comportamiento se espera sean similares entre ellos. En ambos casos se pueden modelar las cinéticas de agregación en una forma relativamente simple⁽⁶⁾ y se puede determinar la descripción apropiada de las interacciones del agregado al usar las ecuaciones de Smoluchowski.

I.1 Punto de vista tradicional.

La clave al entendimiento tradicional de la estabilidad y la agregación coloidal es la determinación de la energía de interacción entre dos partículas coloidales como una función de su separación centro a centro. Primero consideremos el caso importante de coloides acuosos, consistente de partículas esféricas idénticas de radio a . La teoría que describe la cinética de interacción fue desarrollada hace 50 años y es conocida como la teoría DLVO (Derjaguin- Landau- Verwey- Overbeek),^(7,8) y se ilustra esquemáticamente la energía de interacción en la Fig. I.1.

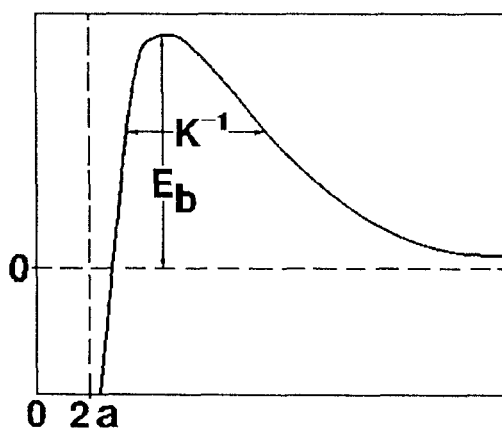


Figura I.1. Diagrama de la Energía de interacción entre dos partículas coloidales.

El diagrama de energía muestra resultados de la suma de tres fuerzas separadas. A las distancias muy cortas está la repulsión de esfera rígida que impide a las partículas aproximarse una distancia menor de $r = 2a$ y ocupar la misma región del espacio. A una distancia un poco más grande hay un *potencial atractivo* resultante de la atracción de Van der Waals entre dos partículas, el cual puede ser aumentado por cualquier enlace químico formado cuando las dos partículas se tocan. La energía *repulsiva* a más grandes separaciones es causada por repulsión Coulombiana entre las cargas que están en la superficie de las partículas, las cuales son apantalladas por la presencia de contraiones en la solución. La barrera de energía resultante es el origen de la estabilidad de los coloides en contra de la agregación. Representamos su altura como E_b y su anchura, que es la familiar longitud de apantallamiento de Debye-Huckel, como k^{-1} ⁽⁹⁾. En una colisión controlada por difusión, dos partículas se aproximarán a distancias del orden de $\sim k^{-1}$, pero sólo pueden vencer la barrera de energía y adherirse de acuerdo con una probabilidad $P \sim e^{-E_b/k_B T}$ donde k_B es la constante de Boltzman's, T es la temperatura absoluta y $k_B T$ la energía térmica. Así, un coloide estable requiere que $E_b \gg k_B T$. Notemos que aun cuando consideramos sólo coloidales acuosos aquí, la forma del potencial de interacción puede ser aplicada a muchos sistemas coloidales, aunque ésta sea causada por interacciones específicas propias de cada sistema en particular.

La agregación ocurre cuando se reduce la altura de la barrera de energía, E_b . Para los coloides acuosos esto tradicionalmente se logra añadiendo electrolito a la solución, de este modo crece el apantallamiento de la superficie cargada y se reduce k^{-1} . Si E_b se reduce a muchos menos que $k_B T$, resulta en una *agregación muy rápida*, limitada sólo por la *difusión* de las partículas que las llevan a colisionar. Si, en cambio, E_b queda comparable al radio a o más grande que $k_B T$, la tasa de agregación es reducida, y resulta en *coagulación lenta*. La tasa de agregación inicial se puede determinar al calcular el flujo de partículas difundiéndose hacia una partícula coloidal dada, que también se puede mover, en presencia de la energía de interacción interparticular. Esta tasa de cambio determina un tiempo característico, τ , para cada proceso de agregación. Por ejemplo cuando $E_b = 0$, que corresponde al caso cuando ocurre la agregación rápida $\tau = (8\pi DaC_0)^{-1}$, donde D es la constante de difusión de las partículas, a su radio y C_0 es su concentración. Cuando E_b se incrementa, este tiempo característico es también incrementado por una cantidad que se llamada el *factor de estabilidad* $W \sim e^{E_b/k_B T}$, que refleja el incrementó de la barrera repulsiva y el grado de estabilidad del sistema ⁽¹⁰⁾. En particular, la teoría DLVO ha tenido bastante buen éxito en explicar el efecto que tienen sobre W algunos de los parámetros que controlan la agregación, a saber, como: el potencial atractivo, la separación entre partículas, el radio de las partículas y E_b . ^(11,12)

Mientras ésta aproximación puede ser usada para determinar la rapidez inicial de agregación, la subsecuente cinética de agregación es más complicada puesto que los agregados, en si mismos, también se difunden y crecen. Para seguir la estadística de este proceso, la aproximación tradicional que ha sido usada es el conjunto de ecuaciones generalizadas de Smoluchowski.⁽¹³⁾ Estas ecuaciones expresan la evolución en el tiempo de la distribución de masa en los agregados, y pueden escribirse como:

$$\frac{dv_k}{dt} = 4\pi \left(\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} v_i v_j D_{ij} R_{ij} - v_k \sum_{j=1}^{\infty} v_j D_{kj} R_{kj} \right) \quad (I.1)$$

Aquí, v_k es el número de agregados de masa k mientras el kernel de las ecuaciones, $D_{kj}R_{kj}$, refleja el cambio de un agregado de masa k a la vez de uno de masa j . El primer término del lado derecho es simplemente la contribución a la formación de agregados de masa k debido a la agregación de dos agregados más pequeños con masa apropiada $m_i + m_j = m_k$; mientras el segundo término es la contribución por la pérdida de agregados de masa k debido a su agregación para formar agregados aún más grandes. La clave para el uso de estas ecuaciones es la determinación del kernel, $D_{kj}R_{kj}$. Mientras este kernel da resultados razonablemente buenos en concordancia con el experimento para la *agregación rápida*, el uso de estas ecuaciones para describir la *agregación lenta* ha sido considerablemente menos exitosa en explicar las observaciones experimentales.⁽⁵⁾

La deficiencia más evidente de la aproximación tradicional para agregación coloidal ha sido la falta de una descripción de la estructura de los agregados. Esta deficiencia ha evitado cualquier extensión exitosa de la teoría a tiempos más largos en el proceso de agregación. Esta deficiencia justifica el estudio del enfoque moderno.

I.1.1 Teoría de Smoluchowski.

Smoluchowski descubrió una muy interesante aplicación de la teoría del movimiento Browniano en el fenómeno de coagulación de partículas coloidales cuando un electrolito es adicionado a la solución. La teoría de Smoluchowski para el fenómeno de coagulación está basada en una sugerencia de Zsigmondy, la cual dice que la coagulación resulta como consecuencia de que cada partícula coloidal está rodeada (por la adición de un electrolito) de una *esfera de influencia* de un cierto radio R tal que el movimiento Browniano de una partícula no produce efectos hasta que

otra partícula llegue dentro de la esfera de influencia de ésta, cuando las partículas lleguen ha estar separadas una distancia R se pegan una a la otra para formar una unidad simple. En este tratamiento no se está interesado en las bases físico-químicas excepto tal vez para remarcar que las esferas de influencia son supuestas como el origen en la formación de la doble capa eléctrica cerca de cada partícula.

Imaginemos que inicialmente la solución coloidal contiene sólo partículas esféricas simples todas similares unas a las otras y del mismo tamaño. Ahora supongamos que al tiempo $t = 0$ un electrolito apropiado es adicionado a la solución en tal forma que la concentración electrolítica resultante es uniforme en toda la solución. Las partículas ahora se supone que están instantáneamente rodeadas por esferas de influencia de radio R . A partir de este momento, cada partícula puede continuar describiendo su movimiento Browniano original, sólo hasta que otra partícula llegue a estar dentro de su esfera de influencia. Una vez que dos partículas se aproximan dentro de esta distancia R ellas se pueden unir para formar una “*partícula doble*.” Esta partícula doble describe también un movimiento Browniano pero en forma reducida, debido al incremento en su tamaño. Esta partícula doble continua permaneciendo como tal sólo hasta que no llegue a estar dentro de las proximidades de la esfera de influencia de una partícula simple u otra doble: cuando esto ocurra tendremos la formación de una partícula triple o una cuádruple y así sucesivamente. La continuación de este proceso puede eventualmente conducir a la total coagulación de todas las partículas coloidales en una masa simple.

El problema que deseamos resolver es la especificación de las concentraciones $v_1, v_2, v_3, v_4, \dots$, de partículas simples, dobles, triples, cuádruples, etc. a un tiempo t cualquiera, dado que al tiempo $t = 0$ hubo $v_0 (= v_1[0])$ partículas simples iniciales.

Como una discusión preliminar del problema general formulado en el párrafo anterior, primero consideraremos la siguiente situación elemental.

Una partícula, que se supone fija en el espacio, está en un medio de extensión infinita en el cual un número de partículas Brownianas similares están distribuidas uniformemente a un tiempo $t = 0$. Además, si la partícula estacionaria se supone que está rodeada por una esfera de influencia con radio R , ¿cuál es el número de partículas por unidad de tiempo y de área (el flujo) que arriban a la esfera de radio R que rodea la partícula fija?

Supondremos que la partícula estacionaria está en el origen de nuestro sistema de coordenadas. Entonces, en concordancia con nuestra definición de esfera de influencia, podemos remplazar la superficie $|r| = R$ por un atractor perfecto. Tenemos por lo tanto que buscar una solución de la ecuación de difusión

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \nabla^2 w \quad (1.2)$$

en donde $D = \frac{q}{\beta^2} = \frac{kT}{6\pi a \eta}$, es el coeficiente de difusión; además la solución de la ecuación (1.2)

satisface las condiciones a la frontera

$$w \equiv v = \text{constante, a } t = 0, \text{ para } |r| > R, \quad (1.3)$$

$$w = 0 \text{ a } |r| = R \text{ para } t > 0$$

En la primera de las dos condiciones a la frontera v denota la concentración inicial de las partículas exteriores a $|r| = R$ al tiempo $t=0$.

Ya que, por simetría, w sólo depende de la coordenada radial r desde el centro, entonces en coordenadas esféricas la ec. de difusión toma la forma

$$\frac{\partial rw}{\partial t} = D \frac{\partial^2 rw}{\partial r^2} \quad (1.4)$$

que es sólo la parte radial del Laplaciano.

La solución de esta ecuación que satisface las condiciones a la frontera es

$$w = v \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-R)/2(Dt)^{1/2}} e^{-x^2} dx \right] \quad (1.5)$$

Ya que $w(r, t)$ denota la concentración de partículas que se difunden en la posición r al tiempo t , de la primera Ley de Fick tenemos que la cantidad de partículas que cruzan un área A en un tiempo dt , viene dada por: $J = -D \frac{dw}{dr} = -D \nabla w$. La rapidez con que las partículas cruzan un área A en unidad de tiempo es: $J \cdot A = -D \nabla w \cdot A$. De esta ultima ec. y de (1.5), y escogiendo la superficie A como la de la esfera de influencia, obtenemos que la rapidez con que las partículas arriban a la superficie $|r| = R$ está dada por:

$$J \cdot A = 4\pi D \left(r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right)_{r=R} = 4\pi D R v \left(1 + \frac{R}{(\pi D t)^{1/2}} \right) \quad (I.6)$$

La ecuación (I.6) da el número de partículas por unidad de tiempo y área que, describiendo movimiento Browniano, pueden unirse con una partícula estacionaria rodeada por una esfera de influencia de radio R .

Suponemos, ahora, que la partícula que tenemos presuntamente estacionaria en el origen de coordenada está también describiendo movimiento Browniano. ¿Cuál es la correspondiente generalización de (I.6)? En las consideraciones de esta generalización supondremos que el coeficiente de difusión característico de las dos partículas que coalescen para formar una partícula múltiple no es necesariamente el mismo. Dentro de estas circunstancias tenemos claramente que tratar con los *desplazamientos relativos* de las dos partículas; esto puede fácilmente mostrar que el *desplazamiento relativo* entre dos partículas que describen movimientos Brownianos independientes el uno del otro y con coeficientes de difusión D_1 y D_2 también cumple con la ley del movimiento Browniano junto con el coeficiente de difusión $D_{12} = D_1 + D_2$.

Así, la generalización requerida para la ec. (I.6) es

$$4\pi(D_1 + D_2)Rv \left(1 + \frac{R}{[\pi(D_1 + D_2)t]^{1/2}} \right) \quad (I.9)$$

Más generalmente, vamos a considerar dos clases de partículas con concentraciones v_i y v_k . Sean sus respectivos coeficientes de difusión D_i y D_k . Además, R_{ik} denota la distancia a la que dos partículas (una de cada clase) deben aproximarse para que puedan coalescer y formar una partícula múltiple. Por tanto, el valor de formación de las partículas múltiples en la coagulación de las partículas de la clase considerada está dada por

$$4\pi D_{ik} R_{ik} v_i v_k \left(1 + \frac{R_{ik}}{(\pi D_{ik} t)^{1/2}} \right) \quad (I.10)$$

en donde hemos escrito

$$D_{ik} = D_i + D_k \quad (I.11)$$

En lo siguiente, ignoraremos el segundo término dentro del paréntesis en el lado derecho de la ec. (I.9); esto implica que nos restringiremos a un intervalo de tiempo $\Delta t \gg R^2/D$, que corresponde a suponer tiempos largos. En muchos casos de interés práctico, esto es justificable ya que $R^2/D \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ segundos. Con este acuerdo podemos escribir

$$(J \cdot A)_{ik} \cong 4\pi D_{ik} R_{ik} v_i v_k dt \quad (I.12)$$

Usando la ec. (I.12) podemos ahora escribir abajo la ecuación diferencial fundamental que gobierna las variaciones de las poblaciones $v_1, v_2, \dots, v_k, \dots$ (simple, doble, triple, ...) de partículas en el tiempo:

Así, considerando la variación del número de partículas formadas por k partículas simples en el tiempo, tenemos

$$\frac{dv_k}{dt} = 4\pi \left(\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} v_i v_j D_{ij} R_{ij} - v_k \sum_{j=1}^{\infty} v_j D_{kj} R_{kj} \right) \quad (I.13)$$

a las partículas múltiples formadas por k partículas simples se les llamará partícula - k .

En esta ecuación la primera sumatoria del lado derecho representa el incremento en v_k debido a la formación de partículas - k por la coalecencia de una partícula - i y una partícula - j con $i + j = k$, mientras la segunda sumatoria representa el decremento en v_k debido a la formación de partículas - $(k + j)$ en la que una de las partículas - j está interaccionando con una partícula - k .

1.2 Punto de vista moderno.

El enfoque moderno para la agregación coloidal tiene que estar comprometido específicamente con la estructura de los agregados y tiene que tratar de considerar las fluctuaciones que produce la estructura sumamente desordenada de los mismos. Así, la simulación computarizada ha sido una primera técnica “teórica” utilizada. De hecho, mucho del interés presente fue estimulado por una simulación computarizada hecha por Witten y Sander⁽¹⁴⁾ quienes consideraron un agregado creciendo, al cual se le agregaron partículas nuevas, una a la vez. Cada partícula sufre difusión al azar hasta que toca el agregado, después de lo cual cada partícula se adhiere permanentemente en el

punto de contacto. El agregado resultante se encuentra que posee homotecia interna. Aunque éste modelo es importante; para muchos otros procesos de cinética de crecimiento es poco probable encontrarle una extensa importancia en aplicaciones de agregación coloidal, porque no es totalmente realista. Modelos más realistas permiten que los agregados, en si mismos, se difundan vía movimiento Browniano y ocurra crecimiento cuando dos agregados se agregan. Estos modelos de agregación *agregado - agregado* son una mejor representación de la situación experimental real.^{(15),(16)}

A la fecha, mucho del énfasis en el trabajo teórico ha estado enfocado a la *estructura* de los agregados resultantes. Una de las conclusiones más significativas es que los agregados parecen universalmente poseer homotecia interna. Existen dos escalas de longitud naturales que pueden asociarse con cada agregado, el radio de las partículas individuales, a , y el tamaño del agregado completo, R . Sin embargo, entre estas dos escalas de longitud, $a < r < R$, la homotecia interna significa que allí no hay otras longitudes características y que, en un sentido estadístico, la estructura de los agregados es invariante bajo un cambio de longitud de escala. Como una consecuencia inmediata, la masa de los agregados a escala de su tamaño característico va como $M \sim R^{D_f}$, donde D_f , la dimensión fractal, no es típicamente un entero y es menor que la dimensión Euclidiana del espacio, d , en que está *inmerso* el agregado. Además, la función *densidad - densidad* o *correlación par*

$$c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (1.14)$$

que da la probabilidad de encontrar una partícula en la posición $\vec{r} + \vec{r}'$, si hay una en $\vec{r}'$ dentro de la estructura interna del agregado, también exhibe un comportamiento de ley de potencia, $c(r) \sim r^{-\alpha}$ donde $\alpha = d - D_f$. Así, la dimensión fractal de los agregados ofrece una caracterización cuantitativa de su estructura, y permite que distingamos diferencias bastante sutiles que pueden resultar de diferentes tipos de agregación. Todos los modelos computacionales simples y satisfactorios que son usados, definen reglas para determinar el tipo de movimiento o trayectoria, de los agregados, así como la forma por la cual los agregados se adhieren uno al otro. Se han investigado una variedad bastante grande de situaciones, proporcionando un grado razonable de información con respecto al proceso de agregación. Las simulaciones por computadora enfatizan las fluctuaciones al azar, que son la clave para la formación de estas estructuras muy desordenadas formadas durante el proceso de agregación. Sin embargo, a la fecha la teoría desarrollada es poco analítica para explicar el origen

de la homotecia interna que poseen los agregados. Verdaderamente, éste es uno de los desafíos teóricos sobresalientes en nuestra comprensión de la cinética de agregación de coloides.

Ya que el proceso de agregación es inherentemente cinético, la estructura del agregado está intrínsecamente relacionada a la dinámica de su formación. La dinámica ha sido estudiada por medio de simulaciones computarizadas de la distribución de masa del agregado evolucionando en el tiempo, $v_k(t)$. Los resultados sugieren que las ecuaciones generalizadas de Smoluchowski, las cuales son una aproximación de campo medio, realizan un promedio sobre las fluctuaciones espaciales en la concentración, dando una representación razonable del comportamiento de $v_k(t)$ predicho por las simulaciones computarizadas.⁽¹⁷⁾ Este resultado es quizás algo sorprendente, dada la importancia de las fluctuaciones locales en la concentración para determinar la estructura exacta del agregado que es sumamente desordenada y sugiere que, cuando se hace un promedio por encima de un número grande de agregados, el kernel de agregación, $D_{kj}R_{kj}$, aproxima la masa de los agregados con alguna forma de escalamiento. Los detalles de la forma de $D_{kj}R_{kj}$, y su dependencia intrínseca sobre la estructura fractal de los agregados, así como sus interacciones mutuas, se deben determinar para cada tipo de cinética de agregación según sea el interés. Ésta es la clave del uso de las ecuaciones Smoluchowski, para describir apropiadamente la dinámica.

Glosario.

La palabra agregación se usa para todas las formas en las cuales las partículas coloidales se unen. Así, la agregación incluye lo siguiente:

1.- Gelación: Las partículas se unen en cadenas ramificadas donde las partículas llenan todo el volumen de modo que no hay incremento en la concentración de partículas en alguna región macroscópica del medio. En su lugar, el medio total se vuelve viscoso y solidifica en una red de partículas las cuales por acción capilar retienen líquido.

2.- Floculación: El término "floculación" debe ser usado en el caso especial de agregación en el cual la estructura final es promovida por puentes de moléculas orgánicas o partículas inorgánicas coloidales formando una red tridimensional holgada, o sea porosa, los cuales permiten fácilmente su filtración.

3.- Coagulación: El término coagulación viene del latín que significa "unirse" y por lo tanto es usado para casos donde las partículas se transforman juntas en agregados relativamente densos o clusters los cuales sedimentan compactándose y por consiguiente son difíciles de remover por filtración.

4.- Coacervación: Es un cuarto tipo de agregación en el cual las partículas involucradas están rodeadas de una capa de material absorbente, el cual hace a las partículas menos hidrofílicas, pero no forman puente entre ellas.

Aparentemente, las diferencias se notarían principalmente en soles diluidos conteniendo solamente un porcentaje bajo de partículas, pero en mezclas concentradas uno puede distinguir un gel el cual es rígido, pero no entre un coágulo y un flóculo, por lo que muchos autores usan los términos floculación y coagulación indiferentemente.

II. LOS FRACTALES⁽¹⁸⁾

Objetos naturales muy diversos, muchos de los cuales nos son familiares, tales como la Tierra, el Cielo y el Océano, se estudian con la ayuda de una amplia familia de objetos geométricos que hasta ahora habían sido considerados como esotéricos e inutilizables pero que, por la simplicidad, la diversidad y la extensión extraordinaria de sus nuevas aplicaciones, merecen ser integrados pronto a la geometría elemental. Si bien su estudio corresponde a diferentes ciencias, la geomorfología, la astronomía y la teoría de la turbulencia, entre otras, los objetos naturales en cuestión tienen en común el hecho de poseer una forma sumamente irregular o interrumpida. A fin de estudiarlos, se ha concebido, puesto a punto y utilizado extensamente una nueva geometría de la naturaleza. El concepto que hace el papel de hilo conductor será designado por uno de los neologismos sinónimos, «objeto fractal» y «fractal», términos que Benoît Mandelbrot ha inventado, a partir del adjetivo latino *fractus*, que significa «*interrumpido o irregular*».

Una de las metas es el descubrir desde fuera la forma de diversos objetos. Sin embargo, una vez que se supera esta primera fase, la prioridad pasa inmediatamente de la descripción a la explicación: de la geometría a la dinámica, a la física, y aun más allá. Para engendrar la irregularidad fractal, las construcciones deben estar dominadas por el azar. Una de las características principales de cualquier objeto fractal es su *dimensión fractal*, que se denotará por D y mide su grado de irregularidad e interrupción. El concepto de dimensión fractal forma parte de una cierta matemática que fue creada entre 1875 y 1925. No obstante, al contrario de las dimensiones habituales, la dimensión fractal puede muy bien ser una fracción simple, como $\frac{1}{2}$ ó $\frac{5}{3}$, e incluso un número irracional, como $\log 4 / \log 3 \sim 1.2618\dots$ ó π . Así, resulta útil decir que para ciertas curvas planas muy irregulares la dimensión fractal está entre 1 y 2, o decir que para ciertas superficies muy hojaldradas la dimensión fractal es intermedia entre 2 y 3, y finalmente definir polvos sobre la recta cuya dimensión fractal está entre 0 y 1.

En algunas obras matemáticas que se refieren a ellas, se dice que ciertas figuras conocidas, que se incorporan entre las fractales, tienen «dimensión fraccionaria». Este término, sin embargo, es confuso, ya que no se suele calificar, por ejemplo, el número π de fracción. Más aún, hay entre las fractales no pocos objetos irregulares o interrumpidos que satisfacen $D = 1$ o $D = 2$, y sin

embargo no se parecen en nada ni a una recta, ni a un plano. Una de las finalidades del término «fractal» es eliminar las dificultades generalmente asociadas al término «fraccionario».

A fin de sugerir qué objetos han de ser considerados fractales, empecemos por recordar que, en su esfuerzo por descubrir el mundo, la ciencia procede por series de imágenes o modelos cada vez más «realistas». Los más simples son continuos perfectamente homogéneos, como un hilo o un cosmos de densidad uniforme, o un fluido de temperatura, densidad, presión y velocidad también uniformes. La física ha podido triunfar identificando numerosos dominios en los que tales imágenes son sumamente útiles, particularmente como bases a las que a continuación se añaden términos correctivos. Pero en otros dominios, la realidad se revela tan irregular, que el modelo continuo y perfectamente homogéneo fracasa y no puede servir ni tan sólo como primera aproximación. Se trata de los dominios en los que la física ha fracasado y de los que los físicos hoy cada vez hablan más.

II.1 Realidad natural y fractal.

Si bien las funciones derivables son las más simples, las más fáciles de manejar, constituyen a su vez la excepción; y como ocurre la mayoría de las veces, aquéllos a quienes se habla de curvas sin tangente o de funciones sin derivada empiezan pensando que la naturaleza no presenta tales complicaciones y que, evidentemente, no nos sugiere esas ideas, sin embargo lo cierto es lo contrario, y estos son los dominios en los que la física fracasa. Esto puede ya comprenderse pensando, sin haber tomado previamente partido simplificador, en ciertos datos experimentales. Se presentan en abundancia tales datos al estudiar los *coloides*, los litorales de continentes y el movimiento Browniano. La trayectoria del movimiento Browniano es la más simple de entre todas las fractales cuya dimensión fractal toma un valor enteramente anormal, a saber $D = 2$.

La geometría fractal se caracteriza por dos elecciones: la *elección de problemas* en el seno del «caos» de la naturaleza, pues describir todo el caos sería una ambición sin esperanza ni interés, y la *elección de herramientas* en el seno de las matemáticas, ya que buscar aplicaciones a las matemáticas por la única razón de su belleza, no ha producido otra cosa que sinsabores. Con su maduración progresiva, esas dos elecciones han creado algo nuevo: *entre el dominio del caos incontrolable y el orden excesivo de Euclides, hay a partir de ahora una nueva zona de orden fractal*.

II.2 Dimensiones en la física.

Antes de pasar a las dimensiones que pueden ser fraccionarias, hemos de comprender mejor la noción de dimensión desde el punto de vista de su papel en la física.

Para empezar, la geometría elemental nos enseña que un punto aislado, o un número finito de puntos, constituyen una figura de dimensión 0; que una recta, así como cualquier otra curva *standard* - este epíteto significa que se trata de la geometría euclidiana usual - constituyen figuras de dimensión 1; que un plano, y cualquier otra superficie ordinaria, son figuras de dimensión 2; que un cubo tiene dimensión 3. A todo esto, los matemáticos desde Hausdorff 1919, han añadido que para ciertas figuras ideales se puede decir que su dimensión no es un entero sino una fracción, como por ejemplo $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ó más a menudo, un número irracional tal como $\log 4 / \log 3 \sim 1.2618$, o incluso la solución de una ecuación complicada.

Para caracterizar tales figuras, puede decirse de entrada, hablando toscamente, que una figura cuya dimensión esté entre 1 y 2 ha de ser más «deshilada» que una superficie ordinaria, pero más «maciza» que una línea ordinaria. *El formalismo esencial*, por lo que a la dimensión fractal se refiere, está publicado desde hace tiempo, pero sigue siendo asunto de un grupo limitado de expertos, incluso entre los matemáticos puros. Cada clase de objetos fractales concretos, de los que se puede decir, al igual que para las figuras ideales a las que acabamos de aludir, que su dimensión física efectiva tiene un valor anormal.

II.2.1 ¿Qué es una dimensión física efectiva?

Hay ahí una noción intuitiva que se remonta a un estudio arcaico de la geometría griega, pero que merece ser reconsiderada, elaborada y vuelta a poner en un lugar de honor. Se refiere a las relaciones entre las figuras y los objetos, refiriéndose la primera palabra a las idealizaciones matemáticas, y la segunda a los datos de la realidad. En esta perspectiva, objetos tales como una bolita, un velo o un hilo - por finos que sean - habrían de representarse por figuras tridimensionales, con el mismo derecho que una bola grande.

Sin embargo, cualquier físico sabe que, de hecho, hay que proceder de modo distinto, y que es mucho más útil considerar que las dimensiones de un velo, un hilo o una bola, en el supuesto de que sean suficientemente finos, se acercan más a 2, 1 y 0, respectivamente.

Precisemos más la segunda afirmación que acabamos de hacer: expresa que, para describir un hilo, no se pueden utilizar directamente ni las teorías que se refieren a la bola, ni las que se refieren a la línea ideal. En ambos casos hay que introducir «términos correctivos» y lo que sí es cierto es que se preferirá el modelo geométrico para el que las correcciones sean menores; con suerte, tales correcciones son tan pequeñas que, aun suprimiéndolas, el modelo sigue dando una buena idea de lo que se está estudiando. En otras palabras, la dimensión física tiene inevitablemente una base *pragmática*, y por tanto *subjetiva*; depende del grado de resolución.

A modo de confirmación, demostremos como un ovillo de 10 cm de diámetro, hecho con hilo de 1 mm de sección, tiene, de manera por así decirlo latente, varias dimensiones efectivas distintas. Para un grado de resolución de 10 metros es un punto, y por la tanto una figura de dimensión cero; para el grado de resolución de 10 cm es una bola tridimensional; para el grado de resolución de 10 mm es un conjunto de hilos, y tiene por consiguiente dimensión 1; para el grado de resolución de 0.1 mm cada hilo se convierte en una especie de columna, y el conjunto vuelve a ser tridimensional; para el grado de resolución de 0.01 mm cada columna se resuelve en fibras filiformes y el conjunto vuelve a ser unidimensional; a un nivel más fino de este análisis, el ovillo se representa por un número finito de átomos puntuales, y el conjunto tiene de nuevo dimensión cero. Y así sucesivamente: ¡el valor de la dimensión no para de dar saltos!

El hecho de que un resultado numérico dependa así de la relación entre objeto y observador no es algo extraño a la física de este siglo. Este hecho es incluso una ilustración particularmente ejemplar de la misma. Por ejemplo, allí donde un observador ve una zona bien separada de sus vecinas, con su D característica, un segundo observador no verá más que una zona de transición gradual, que quizá no merezca un estudio separado.

II.3 ¿Qué objetos trata la geometría fractal?

La geometría fractal se ocupa en primer lugar de objetos muy familiares pero demasiado irregulares para caer en el dominio de la geometría clásica: la Tierra, la Luna, el Cielo, la Atmósfera y el Océano tienen, también, toda una serie de dimensiones distintas: la novedad consistirá en que allí donde - hasta ahora - uno no encontraba sino zonas de transición sin una estructura claramente determinada, se identifican con las zonas fractales cuya dimensión es bien una fracción, bien un entero anormal, que indica también un estado irregular o interrumpido. Sin embargo las dimensiones no deben multiplicarse más allá de lo necesario, y ciertas zonas fractales,

en particular, pueden ser demasiado estrechas para ser dignas de distinción. En segundo lugar, también existen diversos objetos que sin ser familiares, echan luz acerca de la estructura fractal. Por ejemplo, La distribución de los errores en ciertas líneas telefónicas resulta ser una excelente herramienta de transición. Otros ejemplos más son: la organización de ciertos componentes de un ordenador. Árboles de clasificación, que intervienen en la explicación de la ley de frecuencias de las palabras en el habla, así como ciertos árboles jerárquicos que se utilizan para explicar la distribución de una de las formas de renta personal.

II.4 Métodos para medir la dimensión fractal.

El estudio de la superficie de la tierra sirve para introducir una primera clase de fractales; las curvas conexas de dimensión superior a 1. Tomando un trozo de costa marítima en una región accidentada, trataremos de medir su longitud efectiva. Es evidente que dicha longitud es mayor o igual que la distancia en línea recta entre los extremos de nuestro pedazo de curva; que, si la costa fuera recta, este primer paso daría la solución del problema; en fin, que una costa salvaje de verdad es sumamente sinuosa y, por consiguiente, más larga que dicha distancia en línea recta.

Primer método: se pasea sobre la costa un compás de abertura dada η , comenzando cada paso donde termina el anterior. El valor de η multiplicado por el número de pasos nos dará una longitud aproximada $L(\eta)$. Si se repite la operación reduciendo cada vez más la abertura del compás, se encuentra que $L(\eta)$ tiende a aumentar sin límite. Podemos observar que el principio en que se basa el procedimiento comentado consiste de entrada en reemplazar el objeto a medir, que es demasiado irregular, por una curva más manejable, arbitrariamente suavizada o regularizada. Aunque tal regularización resulta inevitable puede hacerse igualmente de otras maneras.

Otras maneras: así, por ejemplo, se puede imaginar un hombre que anda a lo largo de una costa siguiendo el camino más corto posible sin separarse de ella más de una cierta distancia establecida η ; luego, se repite haciendo cada vez más pequeña dicha distancia máxima del hombre a la costa. Después de esto se sustituye al hombre por un ratón, después por una mosca, y así sucesivamente, cuanto más cerca de la costa se quiera uno mantener, tanto mayor será, inevitablemente, la distancia a recorrer.

Un método más: para evitar la asimetría entre tierra firme y agua establecida por el segundo método, se pueden considerar todos los puntos de una y otra que disten a lo más η de la costa. Así,

se imagina que la costa está recubierta a la perfección por una banda de anchura 2η ; se mide la superficie de dicha banda y se divide por 2η , como si fuera un rectángulo.

Cuarto procedimiento: se imagina un mapa dibujado por un pintor puntillista, que utiliza puntos gruesos de radio η ; en otras palabras, se recubre la costa con círculos de radio menor o igual que η .

Ya debe haber quedado claro que cuando se hace que η sea cada vez menor, todas las longitudes aproximadas aumentan, Siguen aumentando incluso cuando η es del orden del metro, sin significado geográfico alguno. Sin embargo, un cierto grado de precisión en la medida de las longitudes de las costas se ha hecho intrínseco. Pero este intrínseco es del todo antropocéntrico, ya que la mejor η para medir las costas no es la del ratón ni la de la mosca, sino la de un hombre adulto. Por lo tanto, de un modo u otro, el concepto aparentemente inofensivo de la extensión longitudinal geográfica no es del todo objetivo. El observador interviene en su definición de manera inevitable.

II.4.1 Datos empíricos.

La variación de la longitud aproximada $L(\eta)$ fue estudiada empíricamente por Lewis Fry Richardson 1961. Entre los papeles que dejó a su muerte, se han encontrado las gráficas

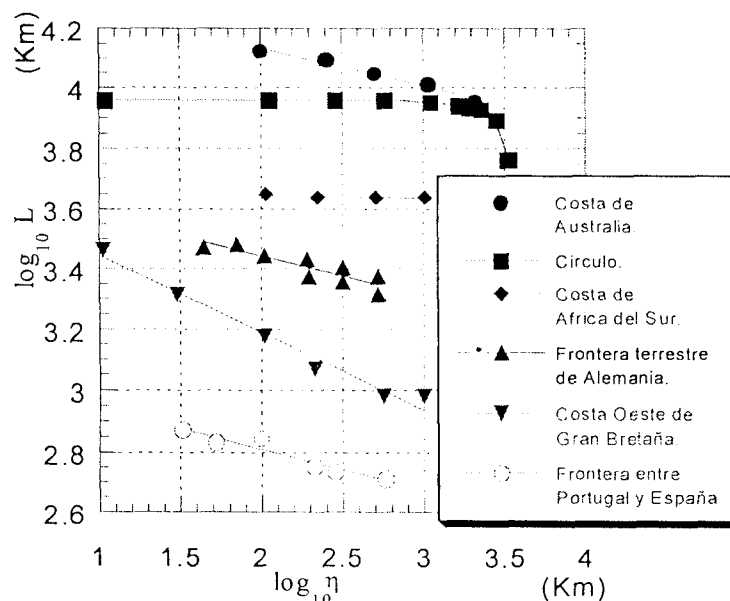


Figura II.1. Longitudes aproximadas de las costas según Lewis Fry Richardson.

reproducidas en la figura II.1, que inducen a concluir que $L(\eta)$ es proporcional a $\eta^{-\alpha}$. El valor de α depende de la costa elegida, y distintos tramos de la misma costa, considerados separadamente, dan a menudo distintos valores de α . A los ojos de Richardson, α era un mero exponente, sin ningún significado particular. Pero su valor parece ser independiente del método elegido para estimar la longitud y, por lo tanto, el parámetro merece ser considerado con detenimiento.

II.5 Primeras formas de la dimensión fractal.

La primera contribución de Mandelbrot a este dominio, la realizó en 1967 cuando exhumó - por así decirlo - el trabajo de Richardson de una colección en la que hubiera podido permanecer perdido por siempre jamás. Esta consistió en interpretar el exponente $1+\alpha$ como una dimensión fractal. Vamos a denotarla por D , como se mencionó muy al principio en este capítulo. Por otra parte hay que notar que cada uno de los procedimientos para evaluar $L(\eta)$ enumerados hace un instante corresponde a una definición de la dimensión, definición ya utilizada en matemática pura pero que nadie había pensado nunca que pudiera también aplicarse a lo concreto.

Por ejemplo, la definición que se basa en recubrir la costa por puntos gruesos de radio η es precisamente la utilizada por Pontrjagin y Schnirelman 1932 para definir la dimensión de recubrimiento; la idea de la dimensión basada en el recubrimiento por una banda de anchura 2η fue utilizada por Minkowski 1901; otras definiciones están relacionadas con la épsilon-entropía⁽¹⁹⁾ de Kolmogorov y Tihomirov 1959-1961. Pero todas estas definiciones, son demasiado formales matemáticamente, como para ser verdaderamente explícitas. Vamos ahora a examinar con más detalle un concepto análogo pero mucho «más rico» desde el punto de vista geométrico: el de dimensión de Hausdorff-Besicovitch, así como el concepto sencillo y explícito de «dimensión de homotecia».

II.5.1 Dimensión (fractal) de contenido o dimensión de Hausdorff - Besicovitch.

Si se admite que diversas costas naturales tienen en realidad una longitud infinita, y que sus longitudes antropocéntricas no dan más que una idea sumamente parcial, ¿cómo se pueden comparar dichas longitudes? Dado que el infinito es igual a cuatro veces el infinito, se puede decir

que cualquier costa es cuatro veces más larga que cada uno de sus cuartos, pero éste es un resultado que carece de verdadero interés. ¿Cómo expresar la idea fuertemente arraigada de que toda curva tiene un «contenido» cuatro veces mayor que cada uno de sus cuartos? Para este fin existe un procedimiento, debido a Hausdorff⁽²⁰⁾, que vamos a examinar a continuación.

Su motivación intuitiva parte de los hechos siguientes: un contenido lineal se calcula sumando pasos η no transformados, es decir, elevados a la potencia 1, que es la dimensión de la recta, y el contenido de una superficie formada por cuadritos pequeños se calcula sumando los lados de estos cuadrados elevados a la potencia 2, que es la dimensión del plano. Procedamos igual en el caso de la forma aproximada de una costa que está implícita en el primer método de medida de longitudes. Es una línea quebrada, formada de pequeños segmentos de longitud η y enteramente recubierta por la reunión de los círculos de radio η , centrados en los puntos utilizados para la medida. Si se elevan estos pasos a la potencia D , obteniendo de este modo un «contenido aproximado en dimensión D », se constata que dicho contenido varía poco al variar η . En otras palabras, constatamos que la dimensión definida formalmente más arriba se comporta como de costumbre: el contenido calculado en cualquier dimensión d menor que D es infinito, pero si d es superior a D , el contenido se anula, y se comporta razonablemente para $d = D$. La definición precisa del «contenido», debida a Hausdorff 1919 y elaborada por Besicovitch, es necesariamente más delicada pero sus complicaciones no nos conciernen.

II.5.2 Dos conceptos intuitivos esenciales: homotecia interna y cascada.

Hemos insistido hasta aquí en la complicación y el desorden que caracterizan las costas consideradas como figuras geométricas. Examinemos ahora un orden que les es subyacente: de hecho, aunque las costas son muy irregulares, los grados de irregularidad que corresponden a distintas escalas son, a modo grueso, iguales. Es, en efecto, asombroso que cuando una bahía o una península que estaban representadas en un mapa a escala 1/100 000, se examina de nuevo en un mapa a 1/10 000, se observa que sus contornos están formados por innumerables sub-bahías y sub-penínsulas. En un mapa a 1/1 000, se ven aparecer también sub-sub-bahías y sub-subpenínsulas, y así sucesivamente. Esta iteración no se puede continuar indefinidamente, pero se puede ir muy lejos, y se encontrará que, aunque los distintos mapas correspondientes a los sucesivos niveles de análisis sean completamente diferentes en lo que tienen de específico, tienen el mismo carácter global, los mismos rasgos genéricos. En otras palabras, que todo induce a creer que, a excepción de

la escala, el mismo mecanismo hubiera podido engendrar tanto los pequeños detalles de las costas como los grandes.

Se puede pensar en este mecanismo como una especie de *cascada*, o más bien como un juego de artificio por etapas, en el que cada etapa engendra detalles más pequeños que la que la precede. Cuando, hablando estadísticamente, cada pedazo de costa es homotético al todo -salvo detalles de los que decidimos no ocuparnos- se dirá que la costa posee una *homotecia interna*.

Al ser este último concepto fundamental pero delicado, empezaremos afinándolo mediante una figura más regular que los matemáticos nos habían ya preparado sin saber para qué iba a servir. Veremos a continuación como sirve para medir el grado de irregularidad de las curvas por la intensidad relativa de los grandes y los pequeños detalles, y -a fin de cuentas- por una dimensión de homotecia.

II.6 Modelo basto de la costa de una isla por curva de von Koch.

La cascada geométrica de una costa puede simplificarse, como indican las figuras II.2 y II.3. Supongamos que un trozo de costa trazada de un modo simplificado a escala 1/1000000 es, así a lo tonto, un triángulo equilátero. Que el nuevo detalle visible en un mapa a 3/1000000 sea el resultado de substituir el tercio central de cada lado por un promontorio en forma de triángulo equilátero, es decir, que cada lado se convierta en una figura formada por cuatro segmentos iguales. Que el nuevo detalle que aparece al 9/1000000 consista en substituir cada uno de estos cuatro segmentos por cuatro sub-segmentos de la misma forma, pero menores, guardando una proporción de un tercio y formando sub-promontorios. Continuando así hasta el infinito, se llega a un límite denominado curva de von Koch datada de 1904, Se trata de una figura célebre que Cesàro en 1905 describe en los términos extáticos siguientes: «Es esta similitud entre el todo y sus partes, incluso las infinitesimales, lo que nos lleva a considerar la curva de von Koch como una línea verdaderamente maravillosa entre las líneas. Si estuviera viva, no sería posible aniquilarla sin suprimirla de golpe, ya que renacería sin cesar de las profundidades de sus triángulos, como la vida en el universo».

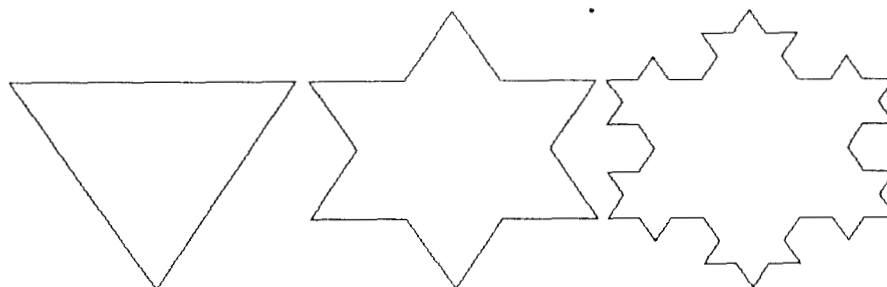


Figura II.2. Las tres primeras etapas en la construcción de la Isla de von Koch.
 $D = \log_3 4 \sim 1.26$

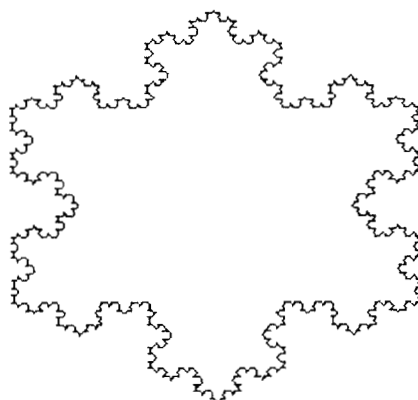


Figura II.3. Isla de von Koch con $D \sim 1.26$.

Se trata claramente de una curva y, en particular, su área es nula, pero cada etapa de su construcción aumenta, con toda evidencia, la longitud total en un factor $4/3$, con lo que la curva de von Koch tiene una longitud infinita -exactamente igual que una costa continental. Además, y esto es importante, es una curva continua, aunque no tenga tangente en prácticamente ninguno de sus puntos; es un objeto geométrico emparentado con las funciones continuas sin derivada.

Cualquier tratado de matemáticas que hable de ella subraya en seguida que es necesariamente un monstruo que carece de interés concreto. Y el físico que lee eso no puede evitar estar de acuerdo con ello. Aquí, sin embargo, *no se permite sacar esta conclusión* por cuanto ¡la curva de von Koch ha sido introducida precisamente como modelo simplificado de una costa! Si, de hecho, este modelo es inaceptable, no es en absoluto porque sea demasiado irregular, sino porque -en comparación con una costa- su irregularidad es demasiado sistemática. ¡Su desorden no es excesivo, sino insuficiente!

Nos quedan por citar a este respecto dos grandes matemáticos que, a pesar de no haber contribuido personalmente a la ciencia empírica, tenían un agudo sentido de lo concreto. Lévy en 1970 escribía: «Sin duda que nuestra intuición preveía que la falta de tangentes y la longitud

infinita de la curva están relacionados con recodos infinitamente pequeños que es impensable dibujar. (Se insiste en el papel que juega la *intuición* porque siempre sorprende el oír decir que la intuición geométrica conducía fatalmente a pensar que toda función continua era derivable.) Pero uno se queda confundido ante la impotencia de nuestra imaginación para ir tan siquiera más allá de las primeras etapas de la construcción de estos recodos infinitamente pequeños». En la misma línea, resumiendo un estudio apasionante (que no llegó, sin embargo, hasta el concepto de dimensión), Steinhilber en 1954 escribía: «Nos reconciliamos con la realidad al considerar que la mayoría de los arcos que se encuentran en la naturaleza son no rectificables, es decir aproximados por una sucesión de rectas. Esta afirmación es contraria a la creencia de que los arcos no rectificables son una invención de los matemáticos, y que los arcos naturales son rectificables: lo cierto es precisamente lo contrario».

II.7 El concepto de dimensión de homotecia.

Las longitudes de las aproximaciones sucesivas de la curva de von Koch pueden medirse exactamente y el resultado es muy curioso: tiene exactamente la misma forma que la ley empírica de Richardson referente a las costas, esto es: $L(\eta) \propto \eta^{1-D}$. Una diferencia importante es que esta vez D no es una magnitud que haya de ser estimada empíricamente, sino una constante matemática. Este comportamiento permitirá definir la dimensión fractal.

El procedimiento parte de una propiedad elemental que caracteriza el concepto de dimensión euclídeana en el caso de objetos geométricos sencillos que poseen una homotecia interna. Se sabe que si se transforma una recta por una homotecia de razón arbitraria, cuyo centro esté contenido en la propia recta, se encuentra la misma recta, y lo mismo sucede con un plano y con el espacio euclídeano entero.

Del hecho de que una recta tenga dimensión euclídeana $E = 1$ y si K es un entero cualquier, se sigue que, el «todo» constituido por el segmento de recta $0 \leq x < X$ puede ser «adoquinado» exactamente (estando cada punto recubierto una vez y sólo una) por $N = K$ «partes», que son segmentos «semiabiertos» de la forma $\frac{(k-1)X}{K} \leq x < \frac{kX}{K}$, donde k varía entre 1 y K . cada parte se obtiene del total por medio de una *homotecia de razón* $r(N) = 1/N$.

Análogamente, del hecho de que un plano tenga dimensión euclídea $E = 2$, se sigue que, cualquiera que sea K , el todo constituido por el rectángulo $0 \leq x < X$; $0 \leq y < Y$, puede adoquinarse exactamente con $N = K^2$ partes, a saber, los rectángulos

$$\frac{(k-1)X}{K} \leq x < \frac{kX}{K}; \frac{(h-1)Y}{K} \leq y < \frac{hY}{K} \quad (II.1)$$

variando k y h entre 1 y K . Ahora, cada parte se deduce del todo mediante una homotecia de razón $r(N) = 1/K = 1/N^{1/2}$.

Para un paralelepípedo rectángulo, un argumento parecido nos da $r(N) = 1/N^{1/3}$.

En fin, ya se sabe que no hay ningún problema serio en definir espacios de dimensión euclídea D , con $D > 3$; en este caso se tiene que $r(N) = 1/N^{1/D}$. Así pues, en todos los casos clásicos, en que la dimensión euclídea es «evidentemente» un entero, se tiene:

$$\log r(N) = \log \left(\frac{1}{N^{1/D}} \right) = -\frac{\log N}{D}, \quad (II.2)$$

o bien

$$D = -\frac{\log N}{\log[r(N)]} = \frac{\log N}{\log(1/r)} \quad (II.3)$$

Esta última igualdad es la que *vamos a generalizar*. Para ello observemos que la expresión de la dimensión, que representa aun el exponente de homotecia, sigue teniendo un significado formal para toda figura que -como la curva de von Koch- sin ser un segmento ni un cuadrado, cumple que el todo es descomponible en N partes, las cuales se pueden deducir de él por una homotecia de razón r (seguida de un desplazamiento o de una simetría). Esto demuestra que, por lo menos formalmente, el dominio de validez del concepto de dimensión de homotecia va más allá de los paralelepípedos y que, como novedad, el D así obtenido no tiene por qué ser entero. Por ejemplo, en el caso de la curva de von Koch, $N = 4$ y $r = 1/3$, con lo que $D = \log 4 / \log 3 \sim 1.2618$. Se puede también variar la construcción de von Koch modificando la forma de los promontorios y añadiendo bahías como por ejemplo en la figura II.4. Se obtiene así, en cierto modo, una prima de dicha curva, de dimensión igual a $\log 8 / \log 4 = 1.5$.

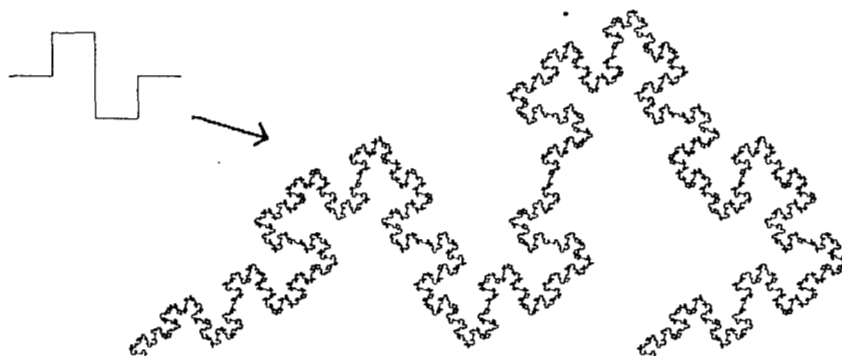


Figura II.4. Curva con dimensión excesiva comparada con la mayoría de la costas naturales.

II.8 El problema de los puntos dobles. La curva de Peano que llena el plano.

La denominación «curva de Peano» se aplica genéricamente a toda una familia de curvas patológicas que, desde 1890 hasta 1925, han jugado un papel decisivo en la elaboración del concepto de dimensión topológica, y que suministran un ejemplo maravilloso de las relaciones entre la dimensión topológica y la dimensión fractal. Es fácil verificar que ninguna de nuestras curvas al estilo de von Koch tiene puntos dobles (ver figura II.5). Pero no tendría por qué ocurrir lo mismo si se extendiera la misma construcción con la esperanza de obtener un valor de D demasiado grande. Por ejemplo, la figura II.5 muestra qué ocurre en el caso $r = 1/3$, $N = 9$. Formalmente obtenemos D igual a 2, pero la curva límite correspondiente, que es una curva de Peano, tiene inevitablemente una infinidad de puntos dobles; se sigue de esto que, para dicha curva, el concepto de adoquinado cambia de significado, y que la definición de homotecia es, en estos casos, discutible.

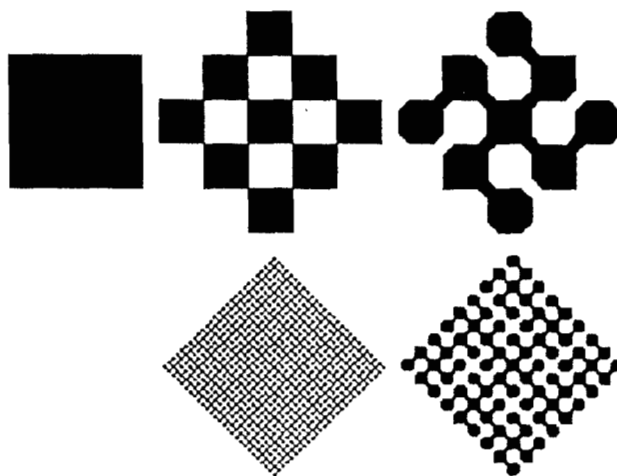


Figura II.5. Curva de Peano girada 45° , de modo que muestra un estrecho parentesco con la curva de von Koch.

II.9 Dimensión de homotecia generalizada.

Supongamos que una figura sea descomponible en N partes tales que, dos a dos, no tienen ningún punto común, pero que cada una sea deducible del total por una homotecia de razón r_n , seguida eventualmente de una rotación o una simetría. En el caso en que todas las r_n sean idénticas, sabemos que la dimensión de homotecia es $D = \log N / \log (1/r)$. A fin de generalizar este concepto, consideremos $g(d) = \sum_{n=1}^N r_n^d$ como función de d ; cuando d varía de 0 a ∞ esta función decrece continuamente desde n a 0, y pasa una vez y sólo una por el valor 1. Así, la ecuación $g(d) = 1$ tiene una única raíz positiva, que designaremos por D , y que generaliza la dimensión de homotecia. También es llamada D formal, y es aplicable a fractales no-uniformes.

II.10 Sentido físico de las dimensiones fractales.

Para obtener la curva de von Koch, el mecanismo de adición de nuevos promontorios, cada vez menores, se extiende indefinidamente. Ello es indispensable para que se verifique la propiedad de homotecia interna, y para que, por consiguiente, una definición u otra de la dimensión fractal tenga sentido. Resulta que, en el caso de las costas, la suposición según la cual los promontorios se van añadiendo indefinidamente es razonable, aunque la homotecia interna no sea válida más que dentro de ciertos límites. En efecto, para escalas sumamente pequeñas, el concepto de costa ya no pertenece a la geografía. Hablando estrictamente, el detalle de la interfase entre el agua, el aire y la piedra pertenece a la física molecular; es así necesario detenerse antes, y preguntarse qué es lo que ocurre cuando el paso al infinito está prohibido.

Es razonable suponer que la costa real está sometida a dos cortaduras. Su cortadura externa L se mide en decenas o centenares de kilómetros; para una costa que no forma bucles, L podría ser la distancia entre los dos extremos; para una isla, L podría ser el diámetro del menor círculo que contenga toda la costa. la cortadura interna, por su parte, se mide en centímetros.

Sin embargo, aún en este caso, el número D conserva el significado de una dimensión física efectiva, bajo la forma en que se ha descrito este concepto. Tanto intuitiva como pragmáticamente (desde el punto de vista de la simplicidad y de la naturaleza de los términos correctivos necesarios), una aproximación de alto grado a la curva original de von Koch se acerca más a una curva de dimensión $\log 4 / \log 3$ que a una curva rectificable de dimensión 1. En suma, una costa es como un ovillo de hilo. Es razonable decir que, desde el punto de vista de la geografía (es decir, en la zona

de las escalas comprendidas entre un metro y cien kilómetros), la dimensión de la costa es el D estimado por Richardson. Lo que no excluye que, desde el punto de vista de la física, tenga una dimensión distinta, que estará asociada al concepto de interfase entre el agua, aire y arena, y que sería por ello insensible a las variadas influencias que dominan la geografía.

Resumiendo, el físico tiene razón al tratar, en general, el paso al límite matemático con prudencia. La dimensión fractal implica un paso de este tipo, y es por tanto motivo de sospecha. Pero vemos que, en el caso que nos ocupa, la aplicación de lo infinitesimal a lo finito no ha de provocar ningún temor si se hace con prudencia.

II.11 Tipos de fractales.⁽²¹⁾

Uno de los más fascinantes aspectos de las fractales, es la extremadamente rica variedad de las posibles realizaciones de tales objetos geométricos. Este hecho cultiva la cuestión de su clasificación.

II.11.1 Fractales determinísticos y al azar.

Ya que las fluctuaciones están siempre presentes en los procesos físicos, estos nunca conducen a estructuras con perfecta simetría. Los fractales físicos son más o menos creados al azar con un alto nivel de simetría. Sin embargo es interesante en investigación, la construcciones de fractales idealizados, porque la característica principal de la geometría fractal puede ser efectivamente demostrada usando éstos como ejemplos. Las figuras II.6a y II.6b muestran unas *fractales deterministas* típicas, generadas por dos métodos distintos. La dimensión fractal de tales objetos puede ser fácilmente obtenida de $D = \log N / \log (1/r)$.

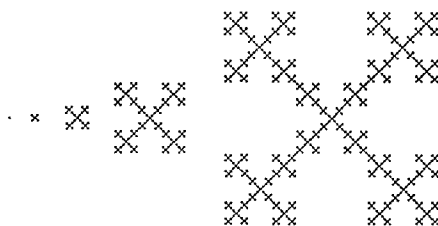


Figura II.6a. Se muestra como se puede generar un crecimiento fractal usando un proceso de adición.

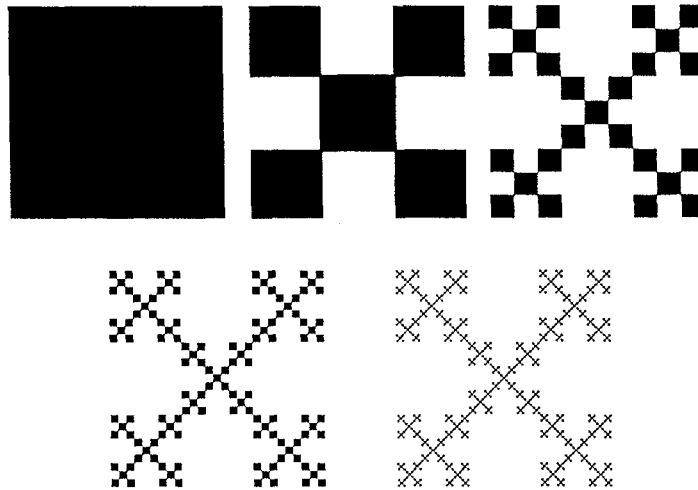


Figura 11.6b. Estructura análoga construida por subsecuentes divisiones del cuadrado original.

Las construcciones mostradas llevan a *fractales uniformes*, en el sentido que se usa el mismo parámetro de reducción para todas las iteraciones hechas en su obtención. Una generalización importante de éstas fractales está representada por el caso cuando el factor de reducción ($1/r$) no es idéntico para todas las nuevas iteraciones, utilizadas en el procedimiento que engendra las nuevas partes. Un ejemplo se muestra en la figura 11.7. Comparando la apariencia geométrica de las figuras 11.6 y 11.7 encontramos que estas son completamente diferentes, sin embargo, las dimensiones fractales son idénticas a $D = \log 5 / \log 3 = 1.465\dots$, porque se ocupan el mismo número de cuadros para cubrir.



Figura 11.7. Construcción de un fractal estocástico. Tiene dimensión fractal exactamente igual a la de la estructura mostrada en la figura 11.6a y b.

La construcción mostrada en la figura 11.7 representa sólo una simple versión de *fractal al azar*. Por ejemplo, no sólo es la posición de las partes la cual puede variar, también el número de tales unidades y/o el parámetro de reducción pueden también fluctuar alrededor de su valor promedio. En general, para la dimensión fractal de fractales al azar una expresión análoga a $D = \log N / \log (1/r)$ no existe y D ha de ser determinada usando varias técnicas numéricas y teóricas.

La homotecia interna de fractales deterministas puede ser directamente conocida con estructuras producidas por iteración, pero en el caso de estructuras al azar uno necesita otros métodos para detectar el carácter fractal de un objeto dado. En realidad, las fractales al azar tiene homotecia interna sólo en un sentido estadístico (no exactamente) y para describirlas es más apropiado usar el termino «escala invariante» en lugar de homotecia interna.

III. MÉTODO SOL-GEL

III.1 Método sol gel.⁽²²⁾

Una de las revoluciones científico - tecnológicas más importantes de la época actual, consiste, sin duda, en el diseño y la fabricación de nuevos materiales, con estructuras y propiedades controladas. El amplio uso de cierto tipo de sustancias orgánicas complejas llamadas alcóxidos metálicos, ha abierto la posibilidad de obtener, a partir del método conocido como sol-gel⁽²³⁾, la formación de soles de sílice pura y dopados con una gran variedad de metales.

El nombre de “Proceso Sol-Gel” se le ha dado a un método que consiste en la fabricación de redes formadas por elementos inorgánicos obtenidos por medio de una reacción química que inicia a partir de la hidrólisis de alcóxidos metálicos para formar una dispersión homogénea llamada Sol, la cual es un sistema coloidal. Este puede ser descrito como una dispersión de partículas que tienen un diámetro entre 1 nanómetro (10^{-9} m) y 1 micra (10^{-6} m). Al eliminar el solvente del sol formado, éste nos produce un gel, el cual es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina.

Mediante el método sol-gel no solamente se pueden obtener materiales con una estructura química controlada, si no también es posible obtener partículas nano-estructuradas con tamaño y actividad química controlada. El tamaño de las partículas en el sol puede ser variado cambiando los parámetros de la reacción como: el pH, la temperatura y la concentración de los reactivos. Además, la especie y concentración de los grupos reactivos en la superficie de las partículas pueden ser variados cambiando el pH ó adicionando algún compuesto químico apropiado.⁽²⁴⁾

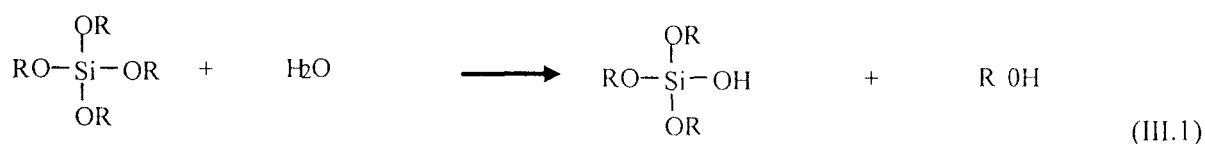
Adicionalmente, las partículas de sílice producidas por este método, son altamente porosas y con una gran actividad química en su superficie (dependiendo del pH). Esto ha permitido hacer uso de estas estructuras altamente porosas y con alta actividad química en su superficie, para la adsorción y consecuente remoción de iones de metales pesados altamente tóxicos los cuales se encuentran en solución acuosa en vertederos de aguas residuales provenientes principalmente de industrias.

Es por estas razones que se puede lograr la fabricación de materiales floculantes con alta especificidad y eficiencia mediante el control tanto del tamaño de las partículas de sílice como de los grupos funcionales que están presentes en su superficie. Por lo tanto, es posible diseñar el tipo

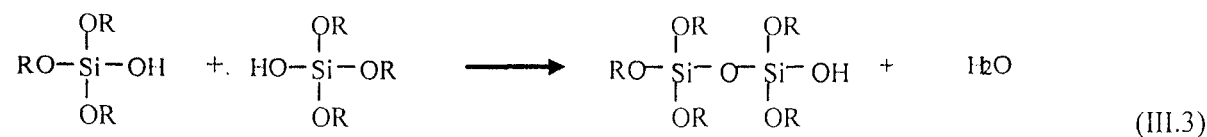
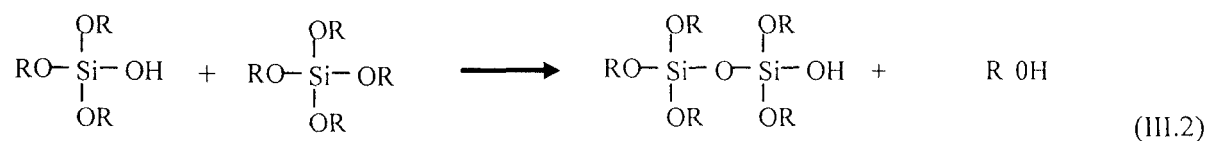
de floculante apropiado al agua residual que se pretende tratar. Además, es factible seguir *la cinética del proceso de floculación* de las partículas de sílice, lo cual permite eficientar el proceso y adecuarlo a las necesidades de la planta de tratamiento de aguas residuales.

A pesar de que el método sol-gel es muy complicado, hay un consenso de que hay dos tipos de reacciones que lo describen; estos se establecen mediante las tres siguientes reacciones:

Reacción de Hidrólisis



Reacciones de Condensación



en donde R es un grupo alquilo

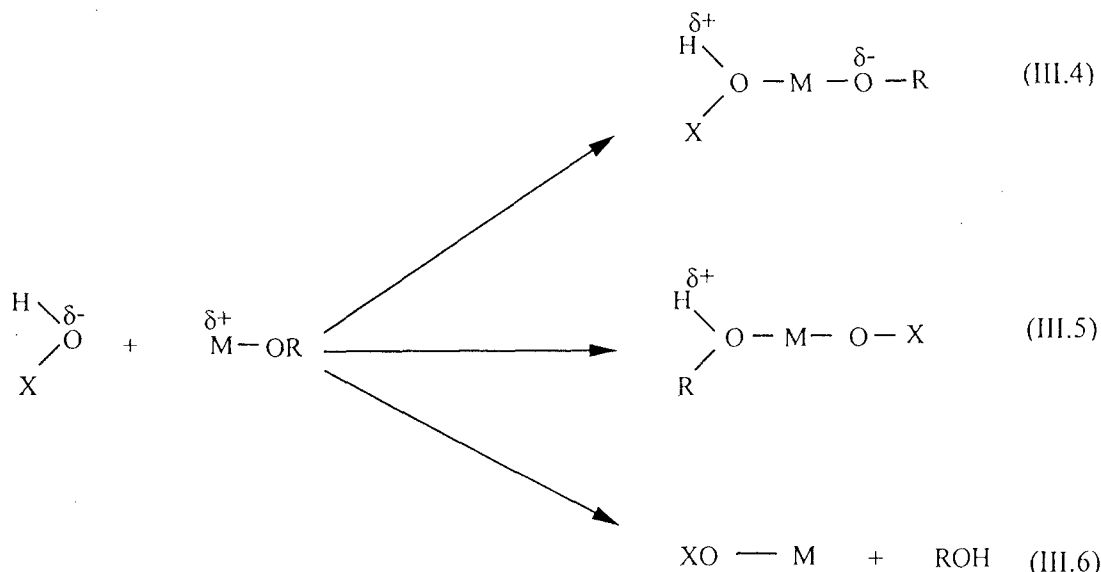
La reacción (III.1) describe la hidrólisis del alcóxido de silicio, y las reacciones (III.2) y (III.3) corresponden a las reacciones de condensación donde alcohol y agua son los productos de la reacción. Debido a que el agua está como reactivo en la ecuación (III.1) y como producto en la reacción (III.3), las reacciones se vuelven auto-catalíticas produciendo estructuras inestables al inicio de la reacción.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones:

- 1.- pH de la reacción
- 2.- Concentración de agua.
- 3.- Concentración de alcóxido.
- 4.- Naturaleza del disolvente.
- 5.- Temperatura.
- 6.- Tiempo de reacción.

Actualmente, muchas de las reacciones sol-gel involucran especies hidrolizadas y pueden ser descritas como sustituciones nucleofílicas.

Estas reacciones se pueden describir de acuerdo a un mecanismo S_N² (sustitución nucleofílica):



La reacción (III.4) es la adición nucleofílica de un grupo HO^{d-} cargado negativamente al átomo metálico M^{d+} cargado positivamente. El primer paso conduce a un aumento del número de

Tabla III.1

Alcóxido	E _N	d _M	r (Å)	N
Si(OPr ⁱ) ₄	1.74	+0.30	0.40	4
Ti OPr ⁱ) ₄	1.32	+0.60	0.64	6
Zr OPr ⁱ) ₄	1.29	+0.80	0.87	7
Ce OPr ⁱ) ₄	1.17	+0.75	1.02	8

Electronegatividad, E_N, carga parcial, d_M, radio iónico, r, y número de coordinación máximo. N, de algunos metales tetravalentes (Z = 4).

coordinación del átomo metálico en el estado de transición; (III.5) es la transferencia del protón cargado positivamente hacia un grupo OR cargado negativamente; (III.6) es la salida del ligando alcóxido ROH protonado.

Como resultado de estas reacciones, el grupo OR es reemplazado por un grupo OX. Como una regla general la reactividad química del alcóxido metálico, así como su habilidad para aumentar su número de coordinación N, aumenta conforme la electronegatividad del átomo metálico disminuye y su tamaño aumenta, es decir, entre menos electronegativo y más grande sea el átomo metálico, la reactividad del alcóxido aumenta, como puede observarse en la tabla III.1. Como una consecuencia, los alcóxido de silicio no son muy

reactivos; por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del $Ti(OEt)_4$ ($K_h = 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$) es alrededor de 5 ordenes de magnitud más grande que la del $Si(OEt)_4$ ($K = 5 \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$). Por lo que la gelación del alcóxido de silicio ocurre muy lentamente una vez que el agua es adicionada; para acelerar dicha gelación es necesario utilizar un catalizador por medio del cual las velocidades de hidrólisis y condensación se incrementan ya sea vía catálisis ácida o básica

III.2 Alcóxidos metálicos como precursores en el método sol-gel.

Al usar alcóxidos en el método sol-gel, se pueden controlar las características más importantes de los materiales, por la elección de los catalizadores, la cantidad del disolvente, la temperatura de reacción y el tipo de radical alcóxido, así como la temperatura y la velocidad de secado de los geles, con la única desventaja que la transformación del sol al gel es irreversible.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes, puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como son:

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- 2.- El efecto electrónico del radical alquílico, -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica del grupo alquilo.
- 3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

El silicio permanece cuádruplemente coordinado ($N=4$) en el precursor así como también en el óxido. Todos los alcóxidos de silicio $Si(OR)_4$ son tetraédricos y monoméricos. La electronegatividad del silicio es muy alta ($E_N = 1.74$) y su carga parcial muy pequeña (alrededor de +0.3). Por lo tanto, los alcóxidos de silicio no son muy sensibles a la hidrólisis. Su reactividad disminuye cuando el tamaño del grupo alcoxi aumenta; esto es parcialmente debido a una pequeña disminución de la carga parcial del silicio (d_{Si}), además los factores de impedimento estérico juegan un papel importante durante la formación de intermediarios de silicio.

La hidrólisis y la condensación de los alcóxidos de silicio usualmente son mejorados por catálisis *ácida* o *básica*. Los ácidos inorgánicos protonan reversiblemente a los ligandos alcóxidos cargados negativamente y aumentan la cinética de reacción produciendo mejores grupos salientes.

La hidrólisis es favorecida por catalizadores ácidos de modo que se pueden obtener especies Si(OH)₄ adicionando un exceso de agua. La condensación procede rápidamente en la presencia de catalizadores básicos.

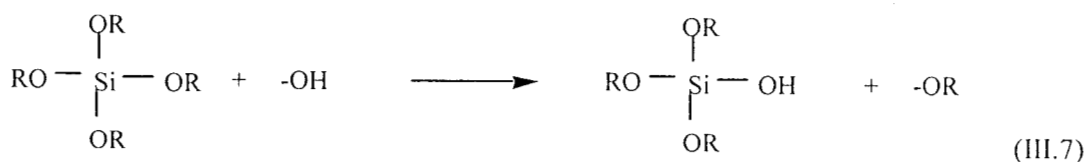
Los catalizadores básicos proporcionan mejores grupos nucleofílicos OH⁻ para la hidrólisis, mientras que los grupos silanoles Si-O⁻ desprotonados mejoran la velocidad de condensación.

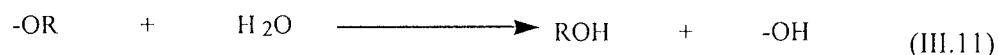
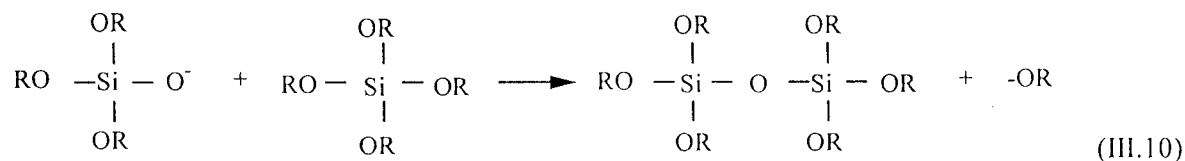
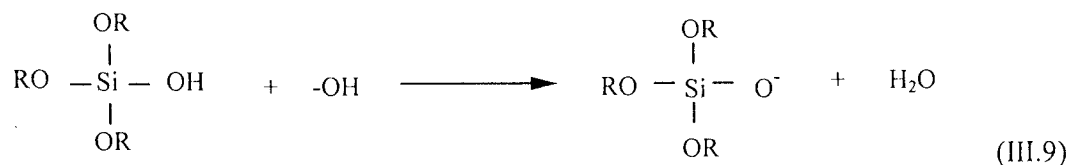
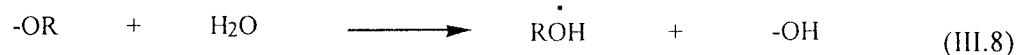
El catalizador no sólo aumenta la velocidad de hidrólisis y condensación, si no que también conduce a especies poliméricas de diferentes formas. La carga parcial del grupo OR aumenta conforme la capacidad electrodonadora de los ligandos alcoxi, hidroxilo y oxo aumenta. La facilidad de protonación de los grupos OR disminuye cuando la conectividad de los átomos de Si adyacentes aumenta. La condensación catalizada acidamente es dirigida preferencialmente hacia la formación de especies poliméricas, produciendo cadenas poliméricas. La carga parcial positiva d_{Si} aumenta con su conectividad de modo que la adición nucleofílica de Si-O⁻ es preferencialmente dirigida hacia la producción de oligómeros intermedios más compactos obteniéndose especies altamente ramificadas.

La reacción de Si(OR)₄ con agua se lleva a cabo en un disolvente común (como es un alcohol), puesto que estos compuestos son inmiscibles mutuamente. La velocidad de reacción se afecta por la presencia de los catalizadores y por la temperatura.

III.3 Efecto del catalizador.

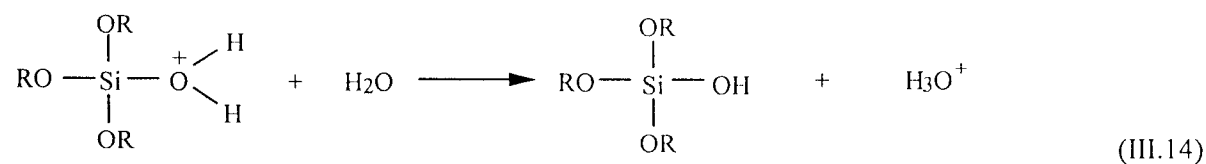
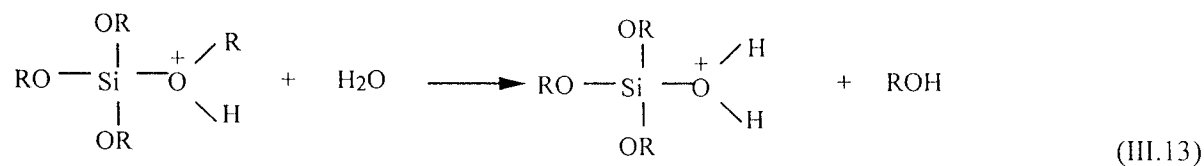
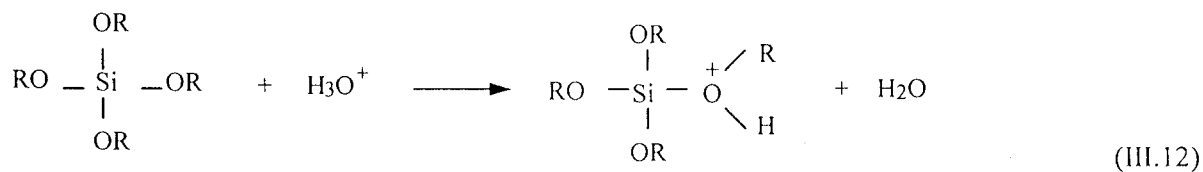
Los mecanismos de hidrólisis y condensación de tetra-alcoxisilanos son diferentes en un pH ácido o básico. En el caso de pH mayores de 7 la velocidad de condensación es alta aunque la de hidrólisis es baja, lo cual provoca que la gelificación sea rápida. Las ecuaciones (III.7) a (III.11) muestran el mecanismo propuesto por Pope⁽²⁵⁾ para la reacción catalizada con una base (-OH).

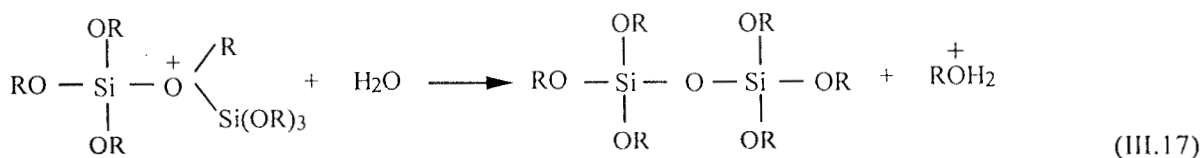
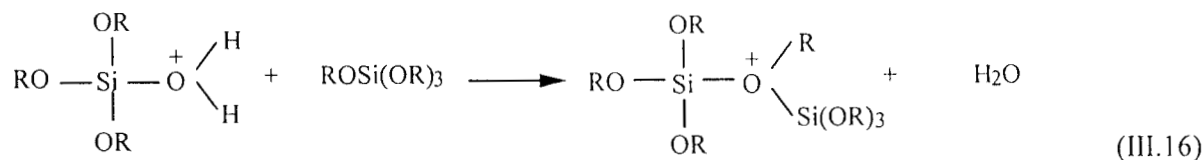
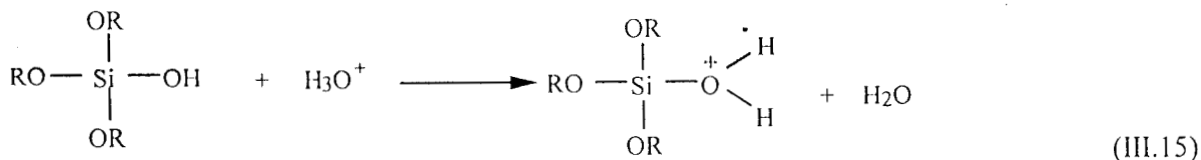




Las dos primeras reacciones corresponden a la hidrólisis y la ec III.9 a la condensación.

Para la reacción con pH ácido, la velocidad de hidrólisis es grande y la velocidad de condensación es lenta, lo que ocasiona que la gelificación ocurra lentamente. Pope propuso un mecanismo como el mostrado en las ecuaciones (III.12) a (III.18).





De lo anterior tenemos que la cantidad de agua agregada, la clase de radical alquilo del alcóxido y la presencia de catalizadores ácidos o básicos influyen directamente sobre las reacciones de hidrólisis y condensación y consecuentemente sobre las propiedades de los geles obtenidos.

III.4 Partículas de sílice coloidal.

El término "sílice coloidal" se refiere a dispersiones estables o soles de partículas discretas de sílice amorfa. Esta definición arbitraria excluye soluciones de ácido silícico en el cual las moléculas de polímeros o partículas son tan pequeñas que no son estables.

La sílice coloidal se forma en la naturaleza cuando el agua es saturada con silicio (cuarzo) a temperatura y presión alta, y la solución es removida y enfriada. Tales soles contienen solamente la décima parte del porcentaje de sílice, pero pueden ser concentrados fácilmente por ultra-centrifugación.

Muchos procesos se han desarrollado para la síntesis de la sílice coloidal, pero en un principio los soles obtenidos eran muy pequeños (entre 2 y 10 nm de diámetro) y muy inestables, además de

tener una concentración de sílice entre 10 y 30%. Al paso del tiempo estos procesos se fueron sofisticando de manera que se han podido obtener soles de sílice muy uniformes de hasta 1 micra de diámetro, preparados a partir de la hidrólisis de tetracloruro de silicio. Stober fue el primero en sintetizar partículas de sílice coloidal de tamaño uniforme a partir de alcóxidos⁽²⁶⁾, usando varios alcóxidos en alcoholes puros y mezclas de alcoholes e investigó la forma y distribución de las partículas como una función del contenido de agua y amoniaco.

La formación de partículas de sílice relativamente monodispersas puede ser cualitativamente entendida en términos de la estabilización superficial y el efecto competitivo de nucleación y crecimiento.

La técnica sol-gel permite producir partículas de sílice de tamaño y porosidad controlada; cuando las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizadas basicamente, la partícula adquiere una carga negativa la cual estabiliza al sistema. Es posible producir de esta forma partículas de sílice con radios de 10 a 500 nm, cubriendo casi todo el intervalo de tamaño coloidal. Sin embargo debido a que el proceso sol-gel es autocatalítico, se producen estructuras inestables al comienzo de la reacción, por lo que la reacción debe continuarse hasta que el tamaño de los soles de sílice hayan alcanzado su valor de estado estacionario.

Se sabe que la sílice existe en una variedad de formas que difieren física y químicamente unas de otras. Pueden ser cristalinas como el cuarzo ó amorfas como la sílice fundida. Pueden ser hidrofóbicas, como ocurre cuando los grupos químicos de la superficie son principalmente grupos siloxanos Si-O-Si, ó hidrofílicos, cuando la superficie exhibe grupos silanoles Si-OH.

La sílice hidrofóbica puede volverse hidrofílica por "hidroxilación" de los grupos siloxanos hacia grupos silanoles (Fig. III.1A y III.1B). Esta reacción es reversible puesto que la sílice hidrofílica se convierte en hidrofóbica por "deshidroxilación", calentando la superficie alrededor de 300°C, lo cual conduce a pérdidas de agua y convierte los grupos silanoles a grupos siloxanos. Cuando estos grupos de la sílice son expuestos al agua por un tiempo prolongado su hidroxilación puede continuar. Esto produce cadenas poliméricas de grupos $-Si(OH)_2-O-Si(OH)_2-OH$, los cuales pueden vincularse de diferentes formas para formar una red tridimensional o un "gel de sílice" Fig. III.1D.

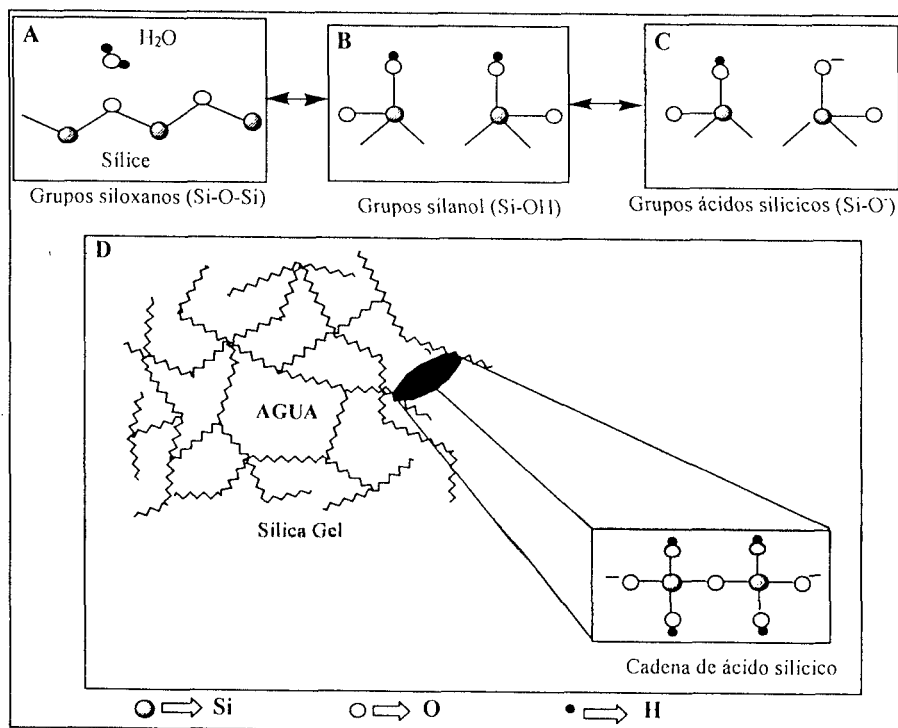


Figura III.1. Los tres principales grupos de la superficie de la sílice la cual puede ser reversible intercambiando o adicionando o removiendo el agua y protones: grupos siloxanos (Si-O-Si), grupos silanoles (Si-OH), grupos ácido silícicos (Si-O⁻). Los grupos silanol y ácido silícico son hidrofílicos, descargados y cargados respectivamente; los grupos siloxanos son hidrofóbicos. El punto isoelectrónico (IEP) de la superficie de sílice en agua es entre pH 2 y 4.

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

IV.1 Digitalización de imágenes.

La digitalización de imágenes es un proceso de muestreo. La imagen es "dividida" en pequeñas partes, el número de partes depende de la resolución del equipo en cuestión. Por ejemplo, un scanner permite variar el número de muestras o píxeles por pulgada cuadrada. El proceso de digitalización consiste en medir en forma discreta la cantidad de luz que contiene cada una de las muestras o píxeles. El número de valores que las muestras pueden tomar depende del número de niveles de gris o del número de colores que un digitalizador asuma para la representación de cada pixel. Valores comunes son 8 bits, 16 bits, 32 bits. Mientras más grande sea el número de bits para representar un pixel, mayor será la precisión de la cuantificación. Es decir, una imagen representada con 8 bits por pixel tendrá colores menos fieles que una imagen representada con 32 bits. Si hablamos de una imagen en blanco y negro con 8 bits se pueden representar $2^8 = 256$ tonalidades de gris y con 32 bits se pueden representar imágenes de $2^{32} = 4\,294\,967\,296$ de tonalidades de gris. Lo mismo pasa cuando la imagen es en colores. Otro parámetro es el número de píxeles por imagen, mientras más grande sea el número de pixel/imagen mayor fidelidad habrá entre la imagen original y la imagen digitalizada.⁽²⁷⁾

Existen diferentes formatos de imágenes:

- formatos destinados al ojo humano (JPEG y PICT)
- formatos destinadas al procesamiento de datos (UVY).

Los primeros modifican un poco los datos, con el fin de ahorrar espacio. El principio es considerar que el ojo humano no percibe ciertos detalles. Los segundos, no alteran en nada los datos, pero por el contrario necesitan mucha cantidad de memoria para almacenarlos o una banda pasante (rango de frecuencias) importante para transmitirlos por un canal.

IV.1.1 Representación de la imagen.

Una imagen se representa lógicamente por medio de un conjunto de números. Si este conjunto no ha sido procesado, la imagen se llama "canónica". Los datos son procesados con diferentes fines como compactación de la imagen, detección de información oculta para el ojo humano, etc. Cuando se busca comprimir la imagen, se aplica algún método matemático para decorrelacionar la información espacial de la imagen. El método mas utilizado es la DCT (Direct Cousine Transform) o transformada de Fourier. Este método no comprime la información, sino la presenta de otra manera (en el dominio de la frecuencia) que permite una mejor detección de las redundancias temporales. Después, un método llamado códigos de Huffman se aplica para eliminar las redundancias. Este método es utilizado por el codificador JPEG (Joint Picture Expert Group) y también por la norma MPEG (Motion Picture Expert Group).

IV.2 Sedimentación.⁽²⁸⁾

Cuando un cuerpo se mueve a velocidad relativamente baja a través de un fluido viscoso en reposo, se ejerce una fuerza de resistencia sobre el cuerpo. Naturalmente, sucede lo mismo sobre un cuerpo de forma cualquiera, pero la fuerza sólo puede calcularse fácilmente en el caso de que el cuerpo tenga forma esférica. La fuerza de resistencia está dada por la ley de Stokes $F = 6\pi\eta_0 Rv$ siendo η_0 el coeficiente de viscosidad; R el radio de la esfera y v su velocidad respecto al fluido. Vamos a aplicarla al caso de una esfera que cae dentro de un fluido viscoso.

Si la esfera se abandona partiendo del reposo ($v = 0$), la resistencia debida a la fuerza de fricción con el fluido es nula al principio. Las otras fuerzas que actúan sobre la esfera son su peso, $m_p g$, y el empuje ejercido por el fluido, $\rho_0 V_p g$, de conformidad con el principio de Arquímedes, si V_p es el volumen de la esfera y ρ_0 la densidad del fluido.

Como resultado de la fuerza de gravedad, la esfera adquiere una aceleración y una velocidad dirigidas hacia abajo y, por consiguiente

$$m_p a = m_p g - \rho_0 V_p g - 6\pi\eta_0 R v_p \quad (IV.1)$$

Puesto que la velocidad aumenta, la resistencia también en proporción directa y se alcanzará con el tiempo una velocidad tal que la fuerza dirigida hacia abajo y la de fricción dirigida hacia

arriba sean iguales. Entonces deja de aumentar la velocidad y la esfera se mueve con velocidad terminal constante.

$$0 = m_p g - \rho_0 V_p g - 6\pi\eta_0 R v_t \quad (IV.2)$$

y como

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad (IV.3)$$

se tiene

$$v_t = \frac{(\rho_p - \rho_0)V_p g}{6\pi\eta_0 R} \quad (IV.4)$$

Para cuerpos grandes y velocidades mayores, la fuerza de resistencia es proporcional a una potencia mayor de la velocidad, y la discusión de los párrafos previos no es suficiente para describir los eventos físicos.⁽²⁹⁾

En ésta última ecuación podemos introducir el concepto de *volumen fractal* con

$$V_{fractal} = \frac{4}{3} \pi a^3 \left(\frac{R}{a} \right)^D \quad (IV.5)$$

entonces

$$v_t = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_0)g}{\eta_0} a^2 \left(\frac{R}{a} \right)^{D-1} \quad (30) \quad (IV.6)$$

Aquí R es el radio Hidrodinámico (R_h) y D el exponente fractal.

IV.3 Dispersión de Luz.

Los experimentos de dispersión representan un poderoso método para medir la dimensión fractal de estructuras microscópicas.⁽³¹⁾ Dependiendo de la longitud de escala característica asociada con el objeto a ser estudiado pueden ser usados, luz, rayos X o dispersión de neutrones para revelar las propiedades fractales. Hay un número de posibilidades variado para llevar a cabo un experimento. Uno puede investigar: i) el factor de estructura de un objeto fractal simple, ii) dispersión por muchos agregados creciendo en el tiempo, iii) la dispersión por una superficie fractal, etc.

En los experimentos de dispersión un rayo de intensidad I_0 es dirigido sobre la muestra y la intensidad dispersada es medida como función del ángulo θ entre el rayo incidente y el dispersado. Vamos a denotar la diferencia entre los vectores de onda correspondientes a estos rayos por $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ (figura IV.1 y apéndice A).

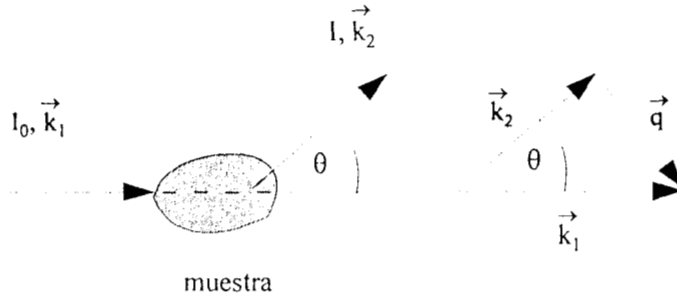


Figura IV.1. Representación esquemática de los rayos incidente y dispersado en un experimento de dispersión.

La contribución principal de la intensidad dispersada proviene de procesos cuasi-elásticos con $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = k = 2\pi / \lambda$, donde λ es la longitud de onda del rayo incidente. Por lo tanto de la figura IV.1.

$$q = |\vec{q}| = 2k \sin(\theta / 2) \quad (IV.7)$$

Muchas de las estructuras fractales estudiadas experimentalmente están hechas de pequeñas partículas esféricas cuyo tamaño excede la resolución espacial típica a pequeños ángulos en experimentos de dispersión de rayos X (SAXS) o neutrones (SANS). Esto es útil para identificar una dispersión simple con el correspondiente *factor de forma* $P(q)$ y separar la intensidad dispersada en dos factores

$$I(q) = \rho_0 P(q) [1 + S(q)] \quad (IV.8)$$

donde ρ_0 es la densidad promedio en la muestra, $S(q)$ es el *factor de estructura* interparticular y se asume que las partículas son esferas que tienen un radio r_0 . Puede mostrarse que para $qr_0 \ll 1$, partículas pequeñas, el factor de forma es aproximadamente constante (régimen de Guinier) y para $qr_0 \gg 1$, partículas grandes, $P(q) \sim q^{-4}$ que es llamada la Ley de Porod.

Según la Teoría de Dispersión el factor de estructura $S(q)$ es la transformada de Fourier de la *función de correlación* par $c(r)$ definida por la expresión

$$c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (\text{IV.9})$$

donde $\vec{r}$ es la distancia que separa dos puntos dentro de la estructura.

En un sistema isotrópico tridimensional esto significa que

$$S(q) = 4\pi \int_0^\infty c(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{IV.10})$$

Para calcular el factor de estructura $S(q)$ hay que recordar que para fractales la función de correlación par decae como una ley de potencias dependiendo de D en la forma $c(r) \sim r^{D-d}$. Para un objeto finito de radio promedio R , es esperado que $c(r)$ decrezca muy rápido hacia cero cuando $r > R$. Además $d = 3$, así que $c(r)$ puede estar dentro de los valores esperados al suponer que

$$c(r) \sim r^{D-3} f(r/R) \quad (\text{IV.11})$$

Donde $f(x) \cong \text{constante}$ para $x \ll 1$ y $f(x) \ll 1$ si $x \gg 1$. La función límite $f(x)$ se presume que depende sólo de la relación r/R a causa de la naturaleza autosimilar de la estructura. Insertando (IV.11) en (IV.10) y cambiando la variable de integración a $r = z/q$ se obtiene

$$S(q) \sim q^{-D} \int_0^\infty z^{D-2} f(z/qR) \sin z dz \quad (\text{IV.12})$$

Esta expresión se espera que sea válida en el rango $qR \gg 1$ y $qr_0 \ll 1$ ($qR \gg 1 \gg qr_0$), cuando el rayo dispersado sondea la correlación de densidad de partículas dentro del objeto. Ya que en este caso $f(x)$ es aproximadamente constante arriba de grandes valores de z , la integral en (IV.12) sólo depende débilmente de q y puede concluirse que

$$I(q) \cong S(q) \sim q^{-D} \quad \text{para } 1/R \ll q \ll 1/r_0, \quad (\text{IV.13})$$

ya que en este régimen $P(q)$ es cercano a una constante.

Este es un resultado frecuentemente usado para estimar experimentalmente la dimensión fractal de un objeto. La afirmación que la integral en (IV.12) depende sólo débilmente de q puede ser soportada por cálculos adicionales basados en una suposición concerniente de la forma actual de $f(x)$. Suponiendo que $f(r/R) \sim e^{-r/aR}$, donde a es una constante, uno puede integrar (IV.12) explícitamente y llegar a (IV.13) si $aqR \gg 1$.

Así en experimentos de dispersión uno puede distinguir tres principales regímenes (figura IV.2):

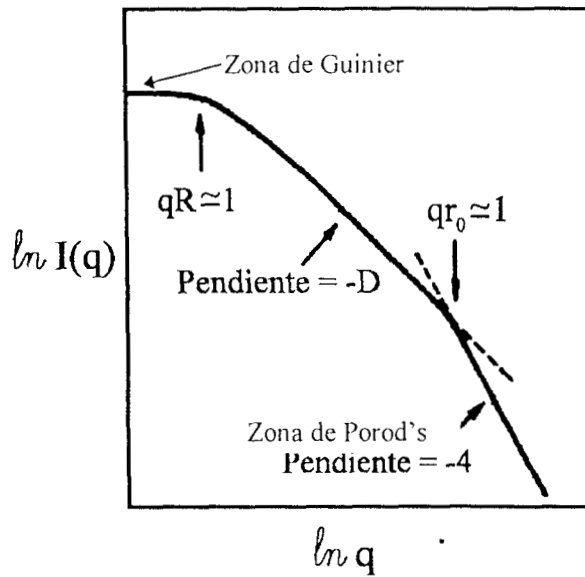


Figura IV.2. Esquema de curva de dispersión mostrando los tres principales regímenes que pueden ser observados para un conjunto de agregados fractales.

i) $qr_0 \gg 1 \gg qb$,

donde b denota la distancia interatómica. En este caso se sondea la forma de las partículas individuales de como está hecha la estructura. Este régimen es caracterizado por una Ley de potencias decayente $I(q) \sim q^{-4}$ (Ley de Porod's).

ii) $qR \gg 1 \gg qr_0$

Esta es la región de valores de q donde (IV.13) se espera que describa las fluctuaciones espaciales de partículas en una longitud de escala pequeña comparada con el radio promedio del objeto, R . En este caso la dimensión fractal puede ser determinada de la pendiente de $\ln I(r)$ contra $\ln(q)$.

iii) $1 \geq qR$

En este límite el objeto fractal se comporta como una partícula simple desde el punto de vista de dispersión a pequeños ángulos. Si una solución suficientemente diluida de agregados está presente en el sistema este régimen permite la aplicación de un método independiente para la determinación de D que puede ser brevemente discutido enseguida.

De acuerdo a la teoría estándar de dispersión⁽³²⁾ en la región correspondiente al caso iii) el factor de estructura puede ser aproximado a la expresión

$$S(q) \sim \frac{\rho_0 M_w}{\left(1 + \frac{q^2 R_z^2}{3} + \dots\right)} \quad (IV.14)$$

donde M_w es el peso molecular promedio pesado de los agregados y R_z es una cantidad proporcional al radio promedio de los agregados (éste es igual al llamado radio de giro promedio z). Uno cuenta con que hay una relación entre M_w y R_z del tipo Mark - Howink

$$M_w \sim R_z^D \quad (IV.15)$$

que es análoga a $N(L) \sim L^D$. Por lo tanto uno puede determinar D midiendo $S(q)$ en un sistema diluido de agregados creciendo en el tiempo. Porque de (IV.14) la intersección de $S(q)$ con el eje donde $q = 0$ da M_w , mientras que $S(q)$ comienza a inclinarse hacia abajo en $qR_z \cong 1$. D puede ser obtenida al realizar una gráfica log-log de estas cantidades como función del tiempo.

Equipos utilizados.

IV.3.1 Sedimentación.

EQUIPO:

- Cámara cerrada con iluminación difusa.
- Plataforma transparente en plano ajustable.
- Cronómetro digital (1/100) seg.
- Celda contenedora de 1cm x 1cm x 3cm, paralelepípedo.
- Vídeo Cámara Panasonic NV-S750PN.

Características importantes de la cámara:

- Sistema de grabación de vídeo: Cuatro cabezas rotatorias, sistema de exploración helicoidal.
- Formato de cinta: S-VHS-C/VHS-C.
- Sensor de imagen por CCD (Dispositivo de Transferencia de Carga) 1/3 pulg.
- Mínima iluminación necesaria 3 lux (en el modo automático).
- Resolución horizontal de vídeo: S-VHS; más de 300 líneas, en salida.
- VHS; más de 230 líneas, en salida.
- Power - Macintosh con característica AV (audio y vídeo) disponibles desde los puertos del ordenador, el cual incluye *monitor de vídeo*.
- Monitor de Vídeo es una aplicación de Quick Time que permite controlar la imagen y el sonido de la Macintosh. El programa Monitor de Vídeo permite visualizar una imagen de vídeo en vivo en una ventana de la pantalla y digitalizar un fotograma de la imagen de vídeo.

IV.3.2 Dispersión de Luz Dinámica.

EQUIPO:

- Dispersor de luz Brookhaven BI-90 acoplado a PC-IBM compatible.

Características importantes:

- Luz LASER de Argón con potencia nominal de 15mW.
- $\lambda = 488$ nm (azul)
- Un sólo ángulo de detección a la vez, pero variable a distintos ángulos.

IV.3.3 Dispersión de Luz Estática.

EQUIPO:

- Dispersor de luz Wyatt DAWN Modelo F. Acoplado a PC-IBM compatible.

Características importantes:

- Luz LASER He-Ne linealmente polarizada con 5mW de potencia.
- $\lambda = 632.8$ nm (rojo)
- Diámetro del haz = 0.39 mm
- Dieciocho detectores a la vez, colocados a distintos ángulos en el plano del haz laser, desde 26.56° hasta 144.46° . De los cuales 15 son utilizables a la vez.

V. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

V.1 Preparación de partículas floculantes y floculos.

Reactivos:

Los reactivos usados fueron:

- Tetraetil ortosilicato (Aldrich. Chem. Co.)
- Etanol (Baker grado reactivo)
- Agua destilada-desionizada.
- Hidróxido de amonio (Baker Co.)
- Nitrato de plomo (Aldrich. Chem. Co.).

V.2 Síntesis de las partículas floculantes.

Las partículas floculantes se prepararon mediante el método sol-gel, a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS), sin ningún agente dopante. El sistema consistió de TEOS y agua como reactivos y etanol como medio de reacción.

Se sintetizaron tres soles de sílice de diferentes tamaños. El procedimiento para la primera síntesis (que llamaremos síntesis A) es el siguiente: Se mezclaron a temperatura ambiente, 6.0 moles de etanol con 1.0 mol de TEOS. Separadamente, se mezclaron 4.0 moles de agua desionizada con 6.0 moles de etanol; el TEOS y el etanol antes de usarse fueron destilados para eliminar tanto los posibles oligómeros del TEOS que se hayan producido, como el agua que tenga el alcohol). Finalmente, éstas dos soluciones se mezclaron juntas bajo agitación fuerte durante 2 minutos. La mezcla final se calentó hasta que las condiciones de reflujo fueron alcanzadas (76°) y se mantuvieron a esta temperatura por diferentes tiempos de reacción bajo agitación suave.

Se ha reportado que los soles sintetizados a temperatura ambiente resultan ser más estables con respecto a los procesos de agregación, que los que son sintetizados bajo condiciones de reflujo. Por lo tanto, para la segunda y tercera (síntesis B y C), la mezcla de reacción se preparo de la misma forma sólo que esta se manejo a temperatura ambiente.

Con este método es posible producir soles de diferentes tamaños, cambiando el pH del agua antes de ser mezclada con el etanol. El pH del agua fue modificado adicionando hidróxido de amonio y ajustado en el rango de 11.50 a 12.02. Para todos los experimentos la composición molar del sistema fue de 1:4:12 (TEOS: Agua:Etanol).

Es bien conocido que la reacción sol-gel es una reacción auto-catalítica la cual produce estructuras inestables. Por esta razón los reactivos TEOS y agua, fueron previamente diluidos en el solvente para reducir la formación de altas concentraciones locales de los reactivos en la reacción sol-gel, que son las responsables de la producción de las grandes estructuras inestables. Además se observó que bajo condiciones similares, el perfil de tamaño de partículas muestra una serie de picos característicos en la primera etapa de la reacción; estos picos corresponden a oscilaciones inestables del sistema debido a la naturaleza auto-catalítica del proceso. Después de este régimen inestable, la reacción alcanza una condición en donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante con el tiempo de reacción. Una vez que el sistema alcanza este régimen de estado estacionario, y antes de que la gelación tome lugar, la reacción es detenida enfriando a 7°C y diluyendo la mezcla de reacción con etanol; en esta forma fue posible obtener una cantidad grande de partículas de sílice sin alcanzar el régimen de gelación.

Las soles preparados bajo diferentes condiciones de pH, requieren diferentes tiempos de reacción para obtener partículas de sílice estables. Por consiguiente, el perfil de tamaños de partículas fue obtenido antes de preparar las muestras, para conocer el tiempo requerido (ver Tabla V.1) para que se formaran las partículas de sílice y detener la reacción antes que la gelación ocurriera. En la figura VI.1 es posible observar un perfil típico de tamaño de partícula como función del tiempo de reacción.

Para obtener una reserva de partículas de sílice y estabilizarlas por más tiempo, el sol fue diluido en etanol (sol:etanol = 1:4 en volumen) y mantenido a baja temperatura (7°C). Esta estabilidad fue verificada antes de cada experimento de floculación monitoreando el tamaño de partícula y la concentración del sol mediante el uso de la técnica de dispersión de luz dinámica. La reserva de plomo fue preparada usando nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) disuelto en agua a varias concentraciones 2000, 1000 y 300 ppm.

Tabla V.1

Síntesis	pH	Temperatura (°C)	tiempo (min)
A	12.02	76	75
B	11.59	23	180
C	11.55	22	250

Temperaturas de síntesis, pH y tiempos determinados a los cuales se detuvo la reacción.

V.3 Caracterización del proceso de floculación.

La forma de mezclar los iones metálicos con el sol es muy importante ya que, tanto el tiempo de gelación como la estructura del agregado formado, dependen de esta forma de mezclado. Debido a esto, el proceso de floculación fue el siguiente: diferentes cantidades de sol (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 ml) fueron diluidas en 10 ml de etanol bajo agitación. Diferentes volúmenes de la reserva de plomo fueron adicionadas a la solución de sol en dos formas diferentes: *inyección múltiple* e *inyección sencilla*; en ambos casos con fuerte agitación durante el proceso de mezclado. El sol fue diluido en etanol para incrementar el tiempo de floculación y tener el tiempo necesario para poder seguir cuidadosamente la *cinética de agregación*; las cantidades de sol y de plomo utilizadas para cada experimento se listan en las tabla VI.1 y VI.2

En la primer forma de inyección, llamada *inyección múltiple* (IM), el plomo fue adicionado al sol en pequeñas cantidades (0.1 ml) en periodos regulares de tiempo hasta alcanzar la *concentración crítica de floculación* (CFC), que es la concentración mínima requerida de floculante para que el sistema flocule. En la segunda forma de adición, la CFC total de iones plomo fue adicionada lentamente, pero toda en una sola inyección, lo cual corresponde al proceso de inyección sencilla (IS). Obviamente estos dos métodos producen resultados diferentes respecto a la cinética de floculación.

El experimento de inyección múltiple se realizó previamente al experimento de inyección sencilla, para determinar la CFC y así poder realizar el proceso de IS; todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

La *caracterización del tamaño* tanto en la síntesis de las partículas de sílice como en el proceso de floculación de éstas, se realizó mediante el uso de la técnica de *dispersión de luz dinámica* (ver Apéndice A), con la cual es posible medir el *coeficiente de difusión* de las partículas en el sol y de los flóculos. A partir de la relación de Stokes-Einstein es posible obtener el *tamaño de las partículas* a partir del coeficiente de difusión:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (A.53)$$

en donde k y T son la constante de Boltzman y la temperatura absoluta, η y R_h corresponden a la viscosidad del solvente y el radio hidrodinámico de las partículas.

A la par de la *caracterización del tamaño*, se realizó la *caracterización fractal* tanto en la síntesis de las partículas de sílice como en el proceso de floculación por *inyección múltiple*, mediante el uso de la técnica de *dispersión de luz estática* (ver Capítulo IV y apéndice A), con la

cual es posible medir la *intensidad de luz dispersada* por las partículas en el sol y por los flóculos. A partir de la relación

$$I(q) \cong S(q) \sim q^{-D} \quad \text{para } 1/R \ll q \ll 1/r_0, \quad (\text{IV.13})$$

es posible obtener el *exponente fractal* gracias a la *intensidad dispersada* y a la magnitud del *vector de onda*, en donde D es el exponente fractal y representa la dimensión fractal, I es la intensidad dispersada.

Una vez que el proceso de adsorción de los iones metálicos ha empezado, los soles comienzan a agregarse formando micro-flóculos los cuales son los precursores de estructuras más grandes las cuales se sedimentan por acción de la gravedad.

Cuando se forman los *flóculos obtenidos por inyección sencilla* se realiza la *caraterización fractal* de estos, por medio de la combinación de las técnicas de *sedimentación y digitalización de video* (ver Capítulo IV), con la cual es posible medir la *velocidad de sedimentación* y el *tamaño* de los flóculos al ir sedimentando, y por la relación

$$v_t = \frac{2 (P_p - P_0) g}{9 \eta_0} a^2 \left(\frac{R}{a} \right)^{D-1} \quad (\text{IV.6})$$

se obtiene el *exponente fractal* gracias a la *velocidad terminal* alcanzada por los flóculos y al radio de cada uno de ellos, donde D es de nuevo el exponente fractal, v_t la velocidad terminal y R el radio del flóculo.

Los flóculos se colocan en una celda contenedora donde al dejarlos a la acción gravitatoria, éstos experimentan sedimentación. La celda que contiene los agregados se pone sobre una plataforma transparente que está dentro de la cámara cerrada; y por la parte exterior de la cámara cerrada tenemos la vídeo cámara donde el objetivo se coloca aproximadamente a una distancia de 1cm alejada de la celda contenedora. Esta distancia se logra tener gracias al acercamiento motorizado y a el ajuste del foco, resultando así la mayor definición posible de las partículas en movimiento.

Al tener las condiciones de imagen adecuadas, se inicia la vídeo filmación por periodos de 5 a 10 minutos según sea el caso ya que en cada uno de ellos el número de partículas sedimentándose es distinto. Terminada la vídeo filmación las cintas son almacenadas para su posterior análisis en el equipo digitalizador de vídeo.

En el análisis de los videos la información que nos interesa es la velocidad de las partículas y su radio. La velocidad se supone terminal y es el resultado de medir posición a dos distintos

tiempos en el recorrido de caída. El radio así como las posiciones se estiman tomando como referencia el ancho de la celda contenedora, que es de 1 cm.

VI. RESULTADOS

VI.1 Tamaño.

De las síntesis A, B y C se obtuvieron partículas de 186.6, 42.8 y 30 nm de diámetro respectivamente. En la figura VI-1 se muestra un perfil típico de tamaño de partícula en la reacción de formación del sol, tomada desde el inicio de la reacción sol-gel en donde se observan dos regímenes. El régimen inestable caracterizado por las oscilaciones al inicio de la reacción y el régimen de estado estacionario, donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante. Este perfil corresponde a la síntesis B la cual se llevo a cabo a un pH de 11.59 y temperatura ambiente.

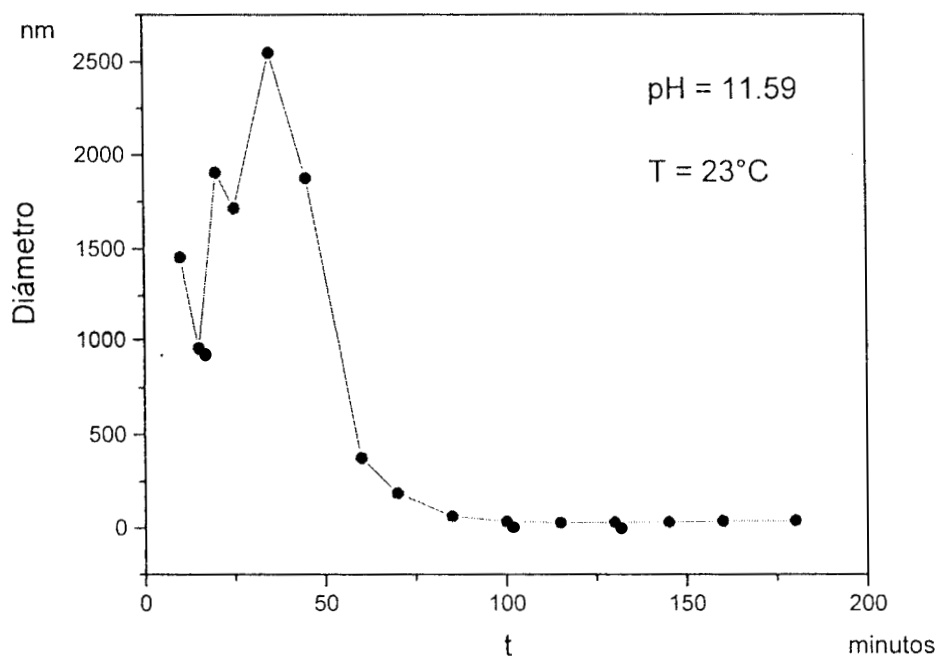


Figura VI.1. Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo de reacción. En este perfil es posible ver el régimen inestable y el régimen de estado estacionario.

La dinámica de agregación de las partículas de sílice para el caso de inyección múltiple (IM) se muestran en la figura VI-2. En este proceso se adicionaron 0.1 ml del stock de plomo en forma secuencial para diferentes cantidades de sol a intervalos de tiempos regulares, hasta que el sistema

se floculó; la cantidad de iones plomo requeridos para flocular el sistema corresponde a la CFC(Concentración de floculación crítica). Como puede notarse de esta figura, la CFC de los iones plomo depende de la cantidad de sol. El perfil de agregación fue obtenido monitoreando el tamaño de los agregados 30 segundos después de realizar cada adición de plomo.

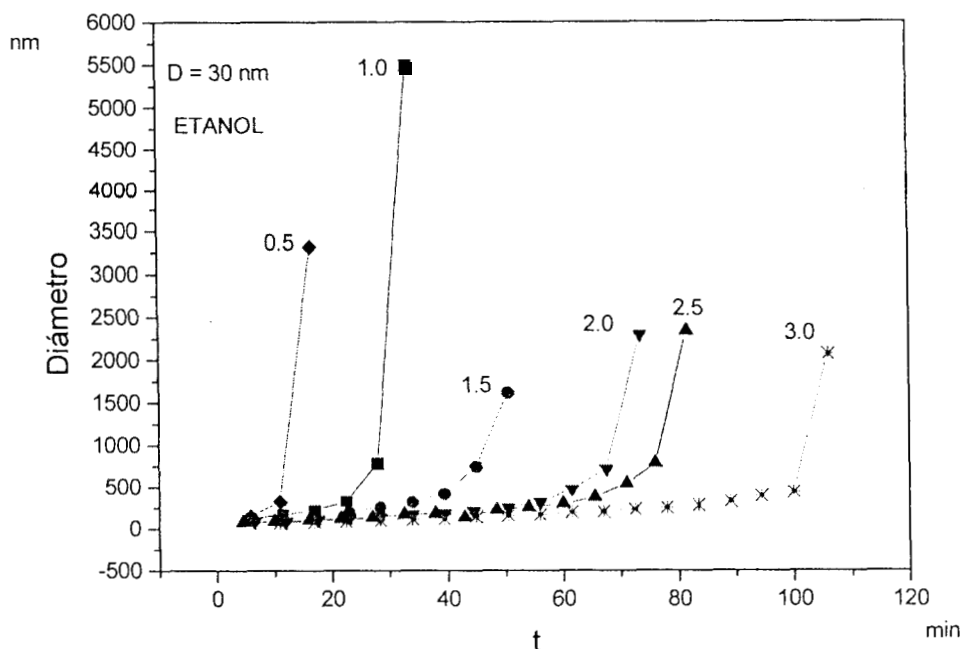


Figura VI-2. Comportamiento típico de las curvas a cada inyección de Pb para el caso de un Sol de 30 nm de diámetro.

En el proceso de IM es posible observar dos regímenes: El primero consiste de la formación de micro-flóculos y está caracterizado por un crecimiento lento del tamaño de partícula con el tiempo, correspondiendo a una velocidad de floculación o de agregación pequeña. El segundo régimen corresponde a la formación de grandes agregados el cual está caracterizado por un crecimiento rápido de los agregados con el tiempo, es decir una velocidad de agregación grande. Estos regímenes se observan debido a que los iones plomo se van adicionando poco a poco de manera que al principio no hay en el sistema suficientes iones plomo para neutralizar la carga de las partículas y hacer que éstas se unan, pero al ir aumentando la cantidad de iones, estos se van adsorbiendo cada vez más en la superficie de las partículas y neutralizando la carga de ellas. La CFC es la cantidad mínima de plomo necesaria para reducir la doble capa eléctrica lo suficiente para permitir que las partículas se aproximen una a otra para que queden unidas a través del ion metálico; estos iones metálicos sirven como puente para unir las partículas. Cuando la concentración de plomo alcanza la CFC, los agregados comienzan a crecer más rápidamente con

respecto al tiempo ya que sucede la agregación de agregados ya formados. En la tabla VI.1, se muestran las CFC y los tiempos de floculación obtenidas para el sol C. Es conveniente aclarar que el tiempo de floculación es el tiempo al cual el sistema se flocula una vez que la CFC es alcanzada.

Tabla VI.1

Sol (ml)	Pb (ppm)	tiempo (min)
0.50	10.325	16.5
1.00	16.516	33.5
1.50	23.000	50.5
2.00	29.593	73.5
2.50	35.781	81.5
3.00	45.857	106.0

Tiempo de floculación y CFC en IM para el sol C
con cantidades de Sol y Pb utilizadas.

VI.2 Dimensión fractal.

VI.2.1 D_f por Dispersión de luz estática.

Simultáneamente a los procesos de síntesis y dinámica de agregación, en el proceso de inyección múltiple también se monitorearon los cambios en la dimensión fractal para ambos casos. La figura VI.3 muestra el comportamiento fractal en la síntesis B. Podemos ver que en el régimen inestable de la síntesis cuando el tamaño de la partícula es muy inestable la dimensión fractal permanece más o menos estable, pero cuando el tamaño de partícula empieza a estabilizarse al rededor de los 500nm la dimensión fractal empieza a decrecer, y continúa decreciendo aun cuando el tamaño de partícula permanece en promedio constante. De aquí podemos ver que en el proceso de síntesis la dimensión fractal no depende del tamaño de la partícula, esto en general es verdad ya que la dimensión fractal no depende del tamaño sino de las partes individuales que conformen la partícula. En el régimen estable uno esperaría que la dimensión fractal permaneciera constante ya que como se dijo ésta no depende del tamaño.

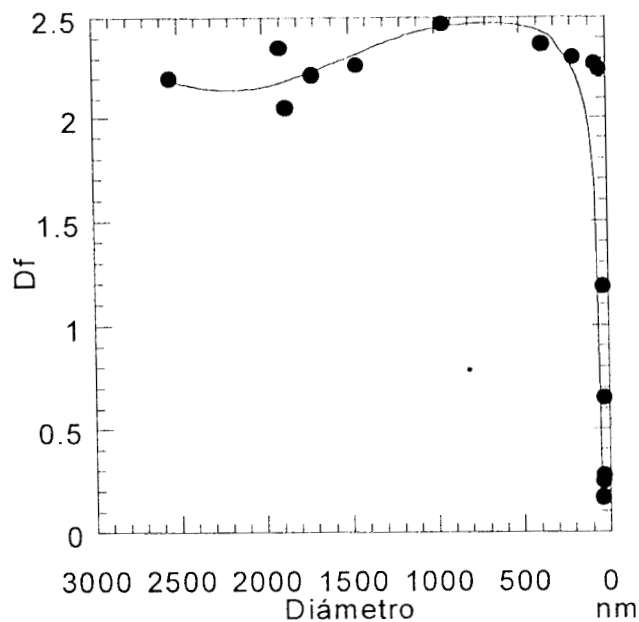


Figura VI.3 Dimensión fractal contra diámetro durante la síntesis B.

En la figura VI.4 se observa el comportamiento que tiene la dimensión fractal con respecto al tiempo en el proceso de síntesis, D_f sufre una disminución con dos promontorios, uno al inicio y otro a la mitad. El tiempo entre cada medida es de aproximadamente 10 minutos, estos resultados corresponden también a la síntesis B.

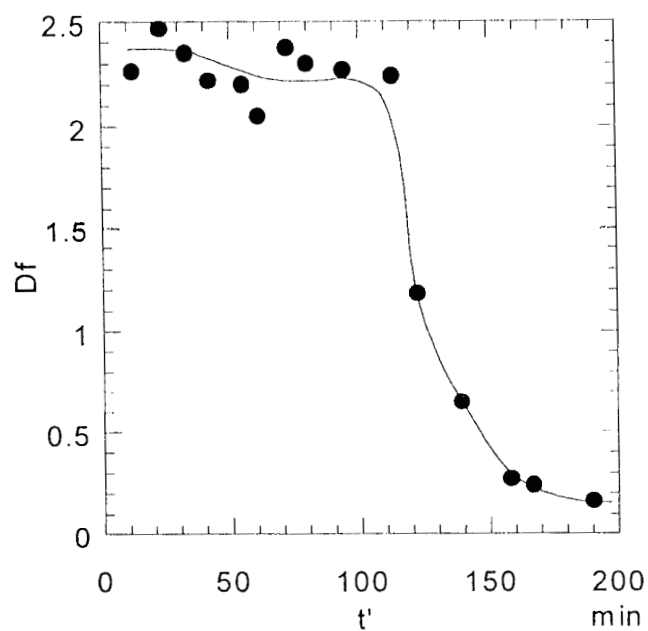


Figura VI.4. Dimensión fractal contra el tiempo durante una síntesis. La dimensión fractal menor de uno indica que luz que incide los centros dispersores se dispersa en forma isotrópica

El comportamiento fractal en la dinámica de crecimiento por IM se muestra en la figura VI.5, la D_f se comporta de forma muy semejante para todas las concentraciones de Sol y Pb reportadas en la tabla VI.1, aquí podemos notar que el comportamiento fractal en la dinámica de crecimiento es inverso al comportamiento presentado en la síntesis. En este caso de IM la dimensión fractal de los agregados comienza con magnitudes pequeñas menores que la unidad, a diámetros pequeños, y al llegar el crecimiento flocular al rededor de 500 nm de diámetro la dimensión fractal se estabiliza, alcanzando su máximo valor. Si bien las dimensiones fractales tienen sentido teórico ya que se asocian a los llamados polvos de Cantor o conjuntos de Cantor, sin embargo no todas las dimensiones fractales tienen sentido físico. Esto lo podemos explicar argumentando que la dispersión de luz ve “puntos” con poca estructura, aunque realmente sí tienen estructura, esto se presenta cuando la luz que incide en los centros dispersores se dispersa en forma isotrópica, es decir con la misma intensidad en todas direcciones lo cual ocurre cuando los centros dispersores son muy pequeños, más que la longitud de onda incidente. Lo cual se cumple aquí ya que los agregados tienen radios iniciales de 21.4 y 15 nm para las muestras B y C satisfaciendo la condición $R < \frac{\lambda}{20}$.

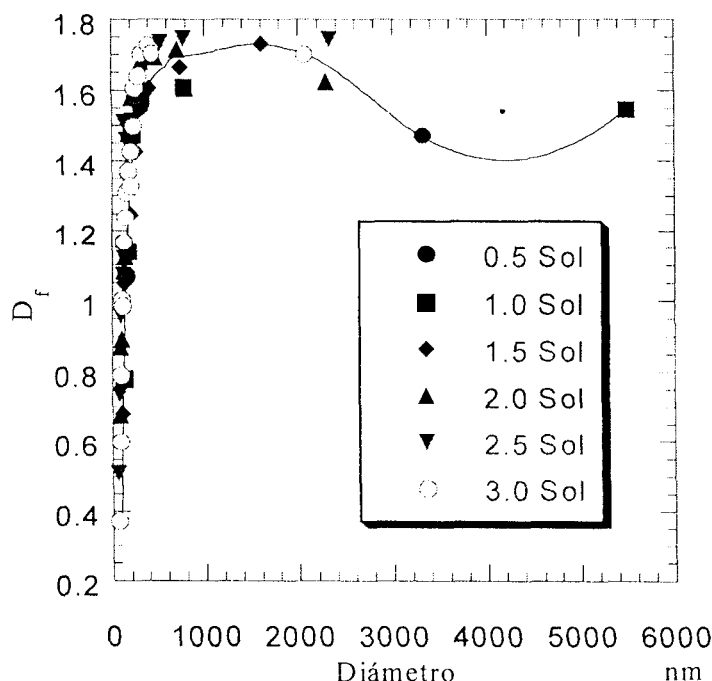


Figura VI.5. Dimensión fractal de cada muestra contra el diámetro de cada agregado en IM.

En IM la D_f en el tiempo sigue un comportamiento ascendente como se ve de lo anterior y que se muestra en la figura VI.6, pero las curvas de comportamiento no se traslapan como en el caso de D_f vs Diámetro. Aunque al buscar un factor adecuado por el cual multiplicar cada curva se las logra

traslapar y se obtiene la gráfica mostrada en la figura VI.7, en donde también se muestran los factores por los cuales se multiplico. La curva base es la de 3.0 ml de sol y la

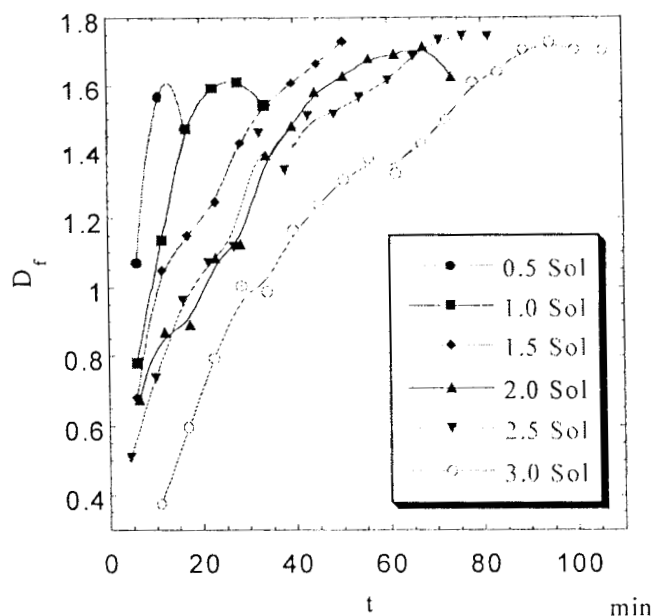


Figura VI.6. Cambio de la dimensión fractal conforme transcurre el tiempo en cada inyección para IM.

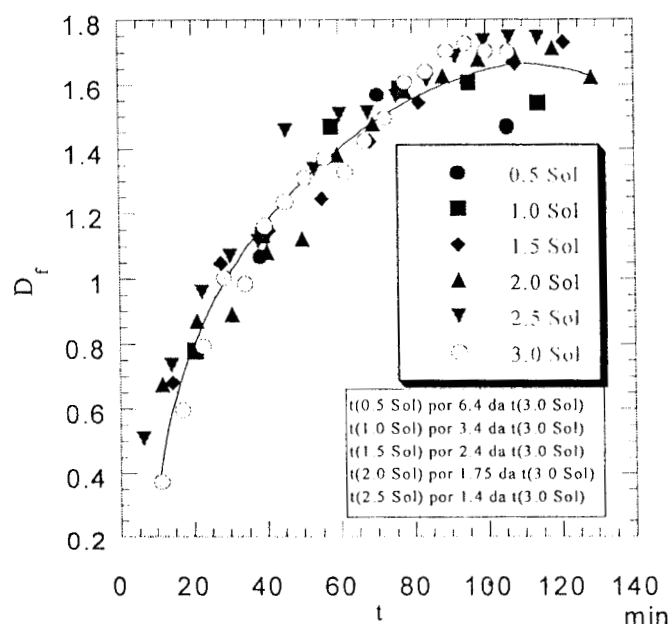


Figura VI.7. Curva maestra de D_f vs t , en el recuadro se muestran los correspondientes factores de corrimiento, en donde el factor de escala para la curva de 3.0 ml de sol es 1.

multiplicación se realizó sobre el tiempo. Los factores fueron 6.4, 3.4, 2.4, 1.75 y 1.4 respectivamente para cada concentración de sol. El traslape no es total siendo notoria una discrepancia en la parte superior de la gráfica.

Para los factores encontrados en la curva maestra se tiene una *curva de corrimiento*, figura VI.8 en donde los factores de corrimiento dependen de las concentraciones de iones Pb y las de Sol; así podemos ver que las concentraciones tienen una relación funcional. Las dos curvas tienen comportamiento exponencial decayente

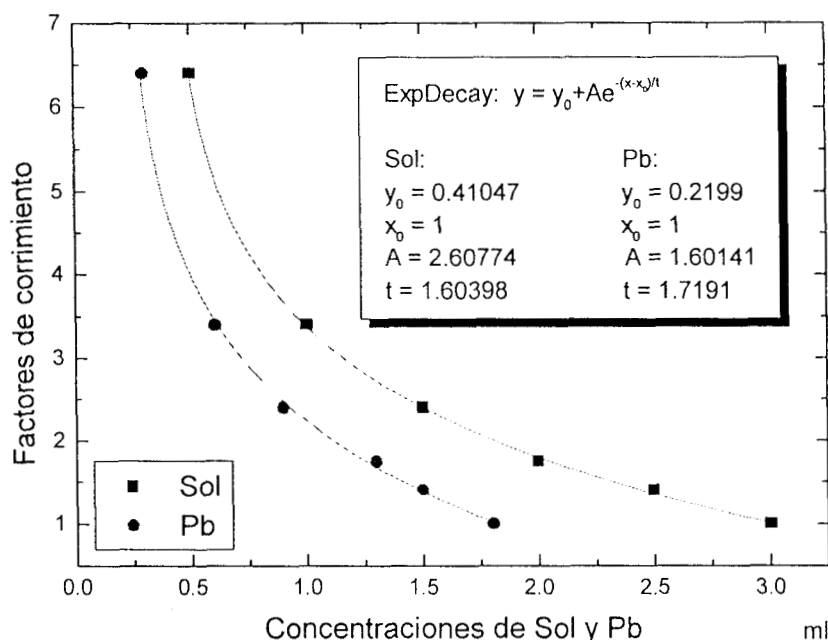


Figura VI.8. Factores de corrimiento obtenidos en la curva maestra contra las correspondientes concentraciones de Sol y Pb utilizadas en cada agregación para IM.

de donde tenemos que la curva representativa para el caso del plomo es: $Factor = Ae^{-aX_p}$ y la curva representativa para el caso del Sol es: $Factor = Be^{-bX_s}$. Al igualar estas expresiones debido a que hay factores de corrimiento iguales para ambas, tenemos que $Ae^{-aX_p} = Be^{-bX_s}$ y si después se realizan las correspondientes reducciones algebraicas al aplicar la función logarítmica ($\log_e x$) sobre esta ecuación obtenemos:

$$X_p = C_1 + C_2 X_s \quad \text{VI.1}$$

donde $C_1 = -\frac{\log B - \log A}{a}$ y $C_2 = \frac{b}{a}$ son constantes.

De donde las concentraciones de Sol y Pb, representadas por X_p y X_s , se relacionan por la ecuación VI.1 que es una relación lineal entre las cantidades de Sol y Pb. Por lo cual en el proceso de agregación por IM la cantidad de Pb requerida para flocular el sistema de partículas de Sol es una proporción lineal.

Por medio de la cual podemos conocer las CFC de plomo asociada a una cantidad dada de Sol. En donde con respecto a la dimensión fractal no hay diferencia por lo cual por medio de esta expresión no podemos conocer o predecir la estructura fractal que tendrá el floculo resultante.

Así mismo de la gráfica VI.8 para cualquier concentración de Sol, que no sea de las *seis* experimentales, se puede conocer su correspondiente CFC de Pb. Y no sólo esto sino que además para esta selección de concentraciones se puede conocer el factor de corrimiento adecuado para crear una nueva curva que podamos representar en la gráfica VI.6, es decir ahora se tiene la capacidad de predecir nuevas curvas de D_f vs t en la gráfica VI.6 a partir de la curva base de 3.0 ml de Sol.

VI.2.2 D_f por Sedimentación.

Debido a que en el proceso de inyección sencilla (IS) realizada al inyectar de una sola vez la cantidad total de la CFC los floculos formados son muy grandes, la técnica de dispersión de luz estática no puede determinar la estructura de estos agregados, se utiliza ahora la sedimentación gravitacional (ver capítulo IV), auxiliados por una cámara de vídeo y un equipo de digitalización de video. En la figura VI.9 vemos dos tomas digitalizadas a tiempos distintos, que corresponden a los mismos flóculos, pegadas en un sólo cuadro para comparación. Las líneas verticales son auxiliares y permiten medir la diferencia de distancia recorrida por cada flóculo; a cada agregado se le asigna un número para su identificación y en la parte superior se muestran los tiempos correspondientes de cada imagen.

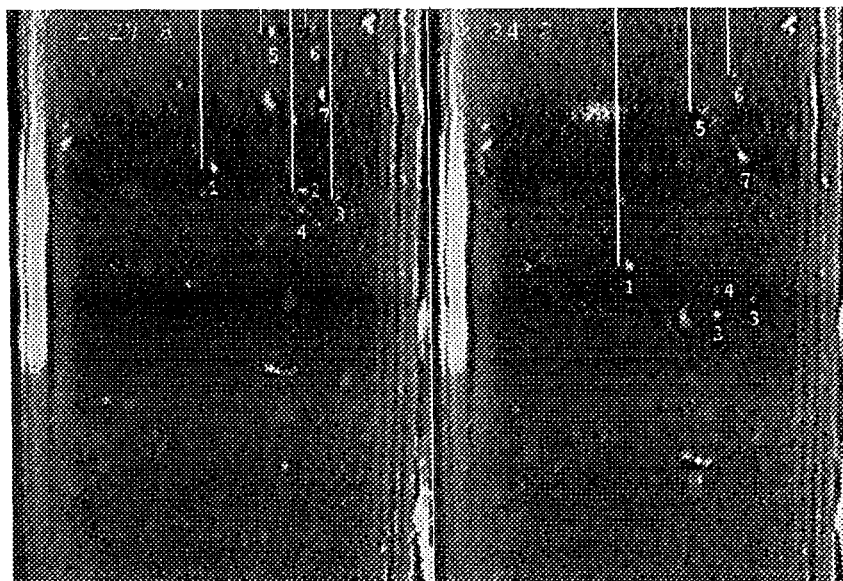


Figura VI.9. Mediciones para un mismo grupo de partículas, a tiempos distintos. La imagen derecha está tomada a un tiempo posterior respecto a la imagen izquierda.

De cada uno de los agregados seleccionados de una concentración en particular se mide su radio y se calcula la velocidad promedio de desplazamiento, con este conjunto de datos realizamos la gráfica R vs v de donde la figura VI.10 es una gráfica típica. La medición en distancia recorrida y el diámetro de cada flóculo se realiza en base al ancho de la celda contenedora que tiene un espesor exterior de 1cm.

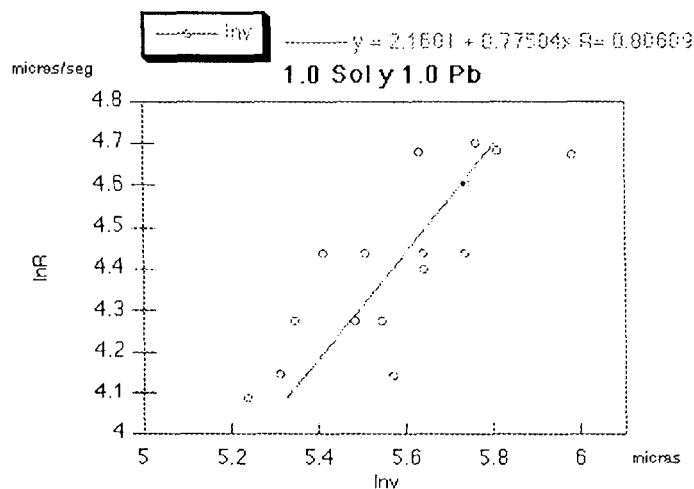


Figura VI.10. Radio vs velocidad de un conjunto de agregados producto de la concentración 1.0 ml de plomo y 1.0 ml de Sol en inyección sencilla, analizadas por el método de sedimentación donde $D = m + 1$ y $\delta D = 0.2806$ ó $\delta D_r = 0.15808$.

El conjunto de datos es ajustado por el método de mínimos cuadrados a la función

$$v_t = \frac{2 (\rho_p - \rho_0) g}{9 \eta_0} a^2 \left(\frac{R}{a} \right)^{D-1} \quad (IV.6)$$

que es del tipo ley de potencias, y es reducible a una forma lineal que nos permite poder encontrar el valor de la constante D , que es el exponente fractal o dimensión fractal. D está determinada por la pendiente de la recta más uno ($D = m+1$). En el caso de la figura VI.10 el exponente fractal es $D = 1.77504$. Un total de 21 combinaciones distintas fueron analizadas, de las cuales se listan las concentraciones correspondientes en la tabla VI.2.

Tabla VI.2

Sol (ml)	Pb (ml)	Pb (ml)	Pb (ml)
0.5	0.2	0.1	0.3
1.0	0.3	0.2	0.4
1.5	0.5	0.4	0.6
2.0	0.7	0.6	0.8
2.5	0.9	0.8	1.0
3.0	1.0	0.9	1.1
3.5	1.2	1.1	1.3

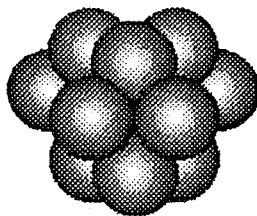
Concentraciones de Sol y Plomo realizadas para IS.

VI.3 Sitios Activos.

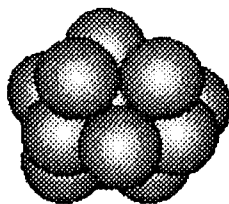
Las dimensiones fractales obtenidas por dispersión de luz y por sedimentación pueden ayudarnos a estimar los sitios activos efectivos presentes en un agregado, ya que a cada dimensión fractal podemos asociarle un número determinado de sitios activos. Estos los podemos conocer con el siguiente procedimiento:

Consideremos que tenemos una partícula coloidal con forma esférica y que además tiene más de 20 sitios activos en su superficie, aunque pudiese tener muchos más. Sin embargo a esta partícula coloidal como máximo se le pueden agregar 12 partículas coloidales idénticas a su alrededor, haciendo que los *sitios activos efectivos* sean sólo 12. Es decir que habrían sitios activos que aunque estén presentes son no utilizados para agregar partícula alguna, puesto que las otras

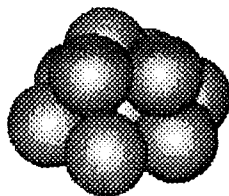
partículas agregadas con anterioridad impiden que otras partículas coloidales sean agregadas a la partícula coloidal central; el arreglo resultante se vería así



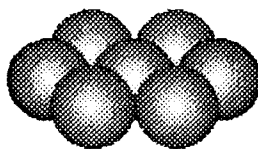
de este arreglo geométrico podemos calcular su dimensión fractal utilizando la ecuación II.3, obteniendo $D = \log(13)/\log(3) = 2.335$. Si los sitios activos efectivos son 11 la dimensión fractal será $D = \log(12)/\log(3) = 2.262$, y su aspecto corresponde a



así podemos continuar, por ejemplo, hasta cuando el coloide tiene 9 sitios activos efectivos para cuyo caso la dimensión fractal será $D = \log(10)/\log(3) = 2.096$ siendo vista como



ahora para el caso de 6 sitios activos efectivos el agregado tendría la forma



y dimensión fractal de $\log(7)/\log(3) = 1.771$. En resumen tendríamos la siguiente correspondencia de *sitios activos efectivos* con *dimensión fractal*.

Tabla VI.3

Sitios activos	D_f
12	2.335
11	2.262
10	2.183
9	2.096
8	2.000
7	1.893
6	1.771
5	1.631
4	1.465
3	1.262
2	1.000*

Correspondencia: sitios activos efectivos a D_f

Los sitios activos y la dimensión fractal presentan una dependencia no lineal mostrada en la figura VI.11, que corresponde en buena aproximación a una ecuación cuadrática. Con esta dependencia entonces podemos estimar de una manera gruesa la eficiencia característica del Sol según sea la dimensión fractal resultante que tenga el agregado, teniendo como limite ideal para *este tipo de Sol* con sitios activos superficiales los agregados con dimensión fractal $D = 2.335$.

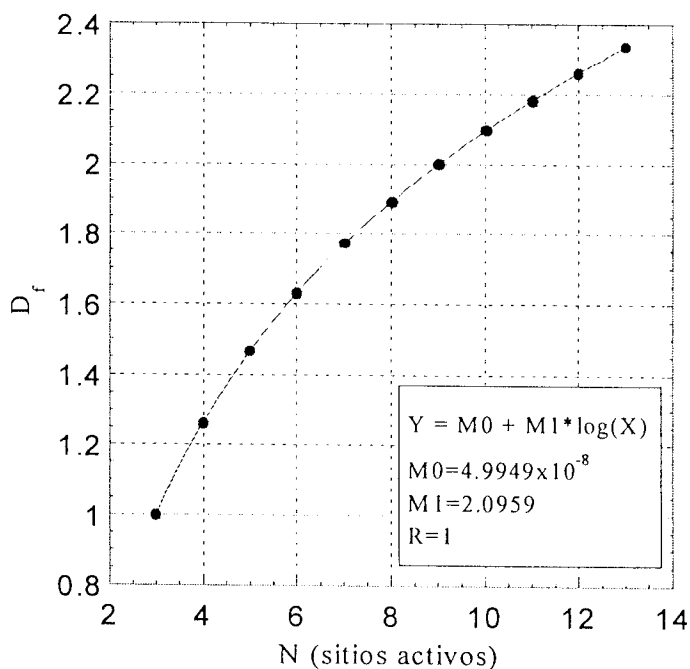


Figura VI.11. Relación funcional de dimensión fractal vs sitios activos según un modelo de agregado idealizado.

CONCLUSIONES

- Estudiamos un sistema prototipo de partículas de sílice en solución alcohólica, aquí mostramos que la estructura de los agregados puede ser cuantitativamente caracterizada, a pesar de su muy azarosa y desordenada apariencia.
- Se muestra que es idóneo aplicar las nociones de fractales y escalamiento al concepto de agregación, además se presentan algunas de las técnicas y métodos que se pueden usar.
- Mostramos que los agregados que se forman están en verdad bien descritos como fractales.
- Hemos indagado la características fractales de los agregados de partículas de sílice, resultado de la floculación inducida con iones de plomo, debido a que la presencia de estos iones metálicos promueven el proceso de formación de los flóculos.
- Se ve que el tamaño en los *procesos de agregación* depende fuertemente de la forma en como los iones metálicos son añadidos al sol, así como también la *estructura fractal* presenta dependencia en la forma de añadir los iones, es decir se ve afectada por la forma de añadir iones.
- A partir de los perfiles del exponente fractal es posible concluir que la dimensión fractal depende tanto de las cantidades de Sol como de plomo, y que, las cantidades de plomo necesarias dependen linealmente con las cantidades de sol requeridas. Así que influye la técnica de preparación en los resultados obtenidos.
- La estructura fractal permite determinar la eficiencia del sol como medio removedor de iones plomo, es decir que a través de una caracterización cuantitativa de la estructura de los agregados es posible describir sus propiedades físicas, porque así podemos estimar que tan compacto o poroso es el agregado.
- Ahora debe ser posible extender este tipo de análisis al estudio de muchos otros sistemas donde la química superficial específica de las partículas disueltas sea el rasgo que distinga su comportamiento.
- En particular se debe efectuar la evaluación en un medio acuoso que es el que realmente se encuentra presente en las plantas de tratamientos de aguas residuales.
- Y utilizar otro tipo de soles que tengan actividad química más allá de la superficie para acrecentar más la eficiencia en la remoción de metales pesados así como medir la eficiencia experimentalmente por adsorción atómica.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Y. Lin, R. Klein, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball and P. Meakin, *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 326-280 (1990).
- ² B. B. Mandelbrot, "The Fractal Geometry of Nature" (Freeman, San Francisco, 1982).
- ³ D. A. Weitz, M. Y. Lin, and J. S. Huang, in *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, ed. by S. A. Safran and N. A. Clark (Wiley, New York, 1987), p. 509.
- ⁴ M. Von Smoluchowski, *Phy. Z.* **17**, 593 (1916).
- ⁵ M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. Klein, R. C. Ball and P. Meakin, *J. Phys: Condensed Matter*, **2**, 3093-3113 (1990).
- ⁶ D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1416 (1985).
- ⁷ E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- ⁸ B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. (USSR)* **14**, 633 (1941).
- ⁹ P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", "2^a ed. Marcel Dekker, Inc. (1986).
- ¹⁰ T. Sato and R. Ruch, *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*. Marcel Dekker Inc. New York
- ¹¹ R. Buscal, T. Corner, J. F. Stageman, "Polymer Colloids", (Elsevier, London, 1985).
- ¹² R. H. Ottewill, "Colloid Science", A Specialist Periodical Report, **1**, 173, The Chemical Society. (Burlington House, London, 1973).
- ¹³ S. Chandasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- ¹⁴ T. A. Witten Jr. and L. M. Sander, *Phy. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- ¹⁵ P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1993).
- ¹⁶ D. A. Weitz and M. Y. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2037 (1986).
- ¹⁷ P. Meakin, T. Vicsek and F. Family, *Phys. Rev. B* **31**, 564 (1985).
- ¹⁸ B. Mandelbrot, "Los objetos fractales. Forme, azar y dimensión" 3^a edición, editorial Tusquets S. A.
- ¹⁹ Ver Apéndice matemático de B. Mandelbrot, "Los objetos fractales. Forme, azar y dimensión" 3^a edición, editorial Tusquets S. A.
- ²⁰ Hausdorff, F. 1919. Dimension und äusseres Mass. *Mathematische Annalen* **79**, 157-179.
- ²¹ Vicsek, Tamás. "Fractal Growth Phenomena" 1^a edición, editorial World Scientific Publishing.
- ²² Salinas, P. "Estudio de los procesos de Floculación de Partículas de Sílice mediante el uso de iones Pb^{2+} ", Tesis de Maestría.
- ²³ Sánchez, C. and Livage, J. "Sol-Gel Chemistry from Metal Alcoxides Precursors" *New Journal of chemistry*, **14**, 513 (1990).
- ²⁴ Brinker, C. J. and Sherer, G. W., "Sol-Gel Science. The Physica and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press, N. Y. (1989).
- ²⁵ E. J. A. Pope y J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185 (1986).
- ²⁶ L. L. Heng, G. Orsel and J. L. Nogues, in: *Better Ceramic Through Chemistry II*, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark y D. R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **73**, 35 (1983).
- ²⁷ L. M. Rojas, comunicación privada, ENSICA-LAAS, Francia.
- ²⁸ Sears, F. W., "Fundamentos de Física", ed. Aguilar, 1978.
- ²⁹ Alonso, M, Finn, E. J. "Física vol. I", Fondo educativo interamericano (1970).
- ³⁰ Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, D. A., Klein, R., Meakin, P. "Universal reaction-limited colloid aggregation". *Phy. Rev. A* **41**, 2005 (1990).
- ³¹ Teixeira, J., *On Growth and Form* edited by H. E. Stanley and N. Ostrowsky (Martinus Nijhoff, Dordrecht) p. 145 (1986).

³² Squires, G. L. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering (Cambridge Univ. Press, London) (1978).

APÉNDICE A

A. Teoría Dinámica De Dispersión De Luz

Dispersión de luz ha sido una técnica tradicional para el estudio de tamaño y peso molecular de moléculas de polímero en solución.

Desde los trabajos pioneros de Rayleigh a finales del siglo pasado (1871, 1881) hasta nuestros días, pasando por contribuciones tan importantes como las de Mie, Smolochowski, Einstein, Debye, etc., esta técnica ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis de tamaño, forma, peso e interacción de partículas grandes disueltas o suspendidas en un líquido.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una molécula, el cuanto original con energía $\hbar\omega$ y frecuencia ω es absorbido por el centro dispersor, o sea por la molécula, y se produce una emisión simultánea de otro cuanto con energía $\hbar\omega'$ y frecuencia ω' ; éste es el proceso básico de dispersión.

Si la frecuencia del cuanto dispersado es menor que la frecuencia del cuanto incidente $\omega' < \omega$ el proceso de dispersión es llamado “*dispersión de Stokes*” lo cual da lugar a que el sistema absorba una energía $\hbar(\omega - \omega')$. En el caso contrario: $\omega < \omega'$ el proceso de dispersión se llama “*dispersión de anti-Stokes*” emitiendo el sistema un cuanto de energía $\hbar\omega'$ y haciendo una transición a un estado de menor energía.

Estos pequeños corrimientos en la frecuencia de la radiación incidente (llamada dispersión inelástica) pueden, actualmente, ser medidos debido a los recientes avances en las técnicas de láser. Debido a la disponibilidad de fuentes láser de alta potencia, es posible medir los bajos niveles de intensidad de luz dispersada inelástica, lo cual ha ampliado enormemente el campo de acción de la técnica de dispersión de luz láser. El estudio de la estructura y la dinámica de una diversidad de sistemas como por ejemplo: sólidos, soluciones de polímeros sintéticos, cristales líquidos, geles, soluciones de bio-polímeros, membranas, suspensiones coloidales, etc., ha sido posible debido a este hecho.

El análisis del corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada, su distribución angular de intensidades y su polarización permiten obtener información sobre la estructura y la dinámica de tales sistemas.

A-1 Teoría Electromagnética

Aun cuando la teoría de dispersión de la luz puede ser desarrollada en base a la teoría cuántica del campo, la mayoría de los resultados de ésta, difieren poco y en muchos casos son idénticos, a la teoría clásica de dispersión de luz.

Por ésta razón, trabajaremos en el marco de la teoría electromagnética clásica haciendo énfasis en la información que el espectro de dispersión de luz nos da sobre el sistema físico bajo consideración.

Para la teoría electromagnética clásica, el fenómeno de dispersión se da cuando un campo electromagnético incidente, acelera las cargas en el volumen dispersor produciendo que dichas cargas radien luz.

Dividamos el volumen dispersor en elementos de volumen pequeños comparados al cubo de la longitud de onda de la onda incidente. Los átomos de estas subregiones experimentan aproximadamente el mismo campo eléctrico. Hay que hacer notar que en estos pequeños elementos de volumen, el número de partículas dispersoras tiene que ser grande debido a que es necesario efectuar un promedio sobre las diferentes posiciones de las partículas en la subregión. Debido al echo de que la correlación entre diferentes puntos del medio dispersor sólo se extiende a distancias moleculares, la luz dispersora proveniente de diferentes subregiones no es coherente; en consecuencia, la intensidad dispersada total vendrá dada por la suma de las contribuciones de las distintas subregiones.

Si cada subregión es ópticamente idéntica a las demás (o sea que tienen la misma constante dieléctrica), sólo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Esto es así debido a que las ondas dispersadas por cada subregión son idénticas excepto por un factor de fases el cual depende de la posición relativa de cada uno de estos elementos de volumen; en consecuencia, para cada subregión existe otra cuyo campo dispersado es idéntico en amplitud pero opuesto en fase, produciendo de esta manera una cancelación en todas direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente.

Si sucede que las regiones son ópticamente diferentes, o sea que tienen diferentes constantes dieléctricas, entonces las amplitudes de las ondas dispersadas por cada subregión no son idénticas y no hay una cancelación completa.

Desde este punto de vista, la luz dispersada es una consecuencia de fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio⁵. Debido a que la constante dieléctrica depende de la posición y

orientación de las moléculas; estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de éstas: translaciones, rotación y más altos modos normales de movimiento.

Vamos a suponer que el medio dispersor es homogéneo, isotrópico, no conductor, no magnético, no absorbente y neutro (o sea que las densidades de carga y corriente son cero). Con estas hipótesis, las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A.1a,b})$$

$$\nabla \times \vec{B} = 0 \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{A.1c,d})$$

en donde $\vec{E}$ es el campo eléctrico, $\vec{D}$ es campo de inducción eléctrica, $\vec{H}$ es el campo magnético, $\vec{B}$ es el vector de intensidad de campo magnético y c es la velocidad de la luz en el medio.

Adicionalmente tenemos la relación entre el campo eléctrico $\vec{E}$ y el campo de inducción eléctrica $\vec{D}$

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

siendo $\epsilon(r,t)$ el tensor de permitividad eléctrica del medio. Es conveniente aclarar que el carácter tensorial de ϵ no contradice el echo de que el medio sea isotropico, debido a que sólo las propiedades completamente promediadas del medio son isotrópicas, las desviaciones locales de las propiedades promedio, las cuales dan origen al fenómeno de dispersión, no son isotrópicas.

El tensor de permitividad puede ser escrito como:

$$\epsilon(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \mathbb{I} + \delta\epsilon(\vec{r}, t) \quad (\text{A.3})$$

en donde ϵ_0 es la permitividad promedio del medio, $\delta\epsilon(\vec{r}, t)$ denota el tensor de fluctuaciones locales de la permitividad en la posición $\vec{r}$ al tiempo t , y $\mathbb{I}$ es el tensor unidad. En la expresión (A.3) sólo se consideraron términos lineales en $\delta\epsilon$; términos de más alto orden son despreciados debido al echo de que las fluctuaciones en la permitividad son mucho menores que ϵ_0 .

Sin embargo hay situaciones en las cuales el proceso de dispersión múltiple tiene un efecto significativo, siendo necesario tomar en cuenta términos de mayor orden, como por ejemplo $(\delta\epsilon)^2$. Debido a que nos concentramos en este trabajo en sistemas diluidos, el efecto de dispersión múltiple es completamente despreciable.

Debido a que, como ya mencionamos, la luz dispersada proviene de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, el conjunto de ecuaciones (A.1a,b,c,d) constituyen un sistema de ecuaciones

diferenciales estocásticas, cuya solución puede separarse en dos contribuciones: una, la cual es llamada la parte *sistemática* y contiene la información sobre la onda reflejada y refractada, y la otra se llama la parte *estocástica o fluctuante* y es la responsable del proceso de dispersión.

Por esta razón los campos totales $\vec{E}$ y $\vec{D}$ pueden ser escritos como:

$$\vec{D}(r,t) = \vec{D}_0(r,t) + \vec{D}_s(r,t) \quad (\text{A.4a})$$

$$\vec{E}(r,t) = \vec{E}_0(r,t) + \vec{E}_s(r,t) \quad (\text{A.4b})$$

en donde el índice cero denota la parte sistemática y el índice “s” la contribución estocástica.

Haciendo uso de las ecuaciones (A.4) y de la relación constitutiva (A.2) obtenemos

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{A.5a})$$

$$\vec{D}_s = \epsilon_0 \cdot \vec{E}_s + \delta\epsilon \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{A.5b})$$

en donde la primera ecuación es una relación a orden cero y la segunda es una relación de 1^{er} orden. El término $\delta\epsilon \cdot \vec{E}_s$ se ha despreciado por ser de segundo orden.

El campo magnético puede ser escrito en forma similar

$$\vec{H}(r,t) = \vec{H}_0(r,t) + \vec{H}_s(r,t) \quad (\text{A.4c})$$

permitiendo escribir las ecuaciones de Maxwell (A.1) a primer orden en la siguiente forma

$$\nabla \cdot \vec{D}_s = 0 \quad \nabla \times \vec{H}_s = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}_s}{\partial t} \quad (\text{A.6a,b})$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_s = 0 \quad \nabla \times \vec{E}_s = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}_s}{\partial t} \quad (\text{A.6c,d})$$

aquí se hace uso del hecho de que el sistema es no magnético, o sea $\vec{B} = \vec{H}$. Estas son las ecuaciones para el campo de las ondas dispersadas

Para resolver este sistema de ecuaciones seguiremos métodos usuales⁽¹⁾ como el que a continuación se muestra.

Eliminando el campo $\vec{H}_s$ del conjunto de ecuaciones (A.6) obtenemos

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}_s = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}_s}{\partial t^2} \quad (\text{A.7})$$

haciendo uso de (A.5b)

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}_s}{\epsilon_0} - \frac{\delta\epsilon \cdot \vec{E}_0}{\epsilon_0} \quad (\text{A.8})$$

y del hecho de que $\nabla \cdot \vec{D}_s = 0$, resulta

$$\nabla^2 \vec{D}_s - \left(\frac{\epsilon_0}{c^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \vec{D}_s}{\partial t^2} \right) = -\nabla \times \nabla \times (\delta\epsilon \cdot \vec{E}_0) \quad (\text{A.9})$$

Como podemos notar, del vector $\vec{D}_s$ satisface una ecuación de ondas con una fuente que es esencialmente un acoplamiento entre el campo eléctrico incidente y las fluctuaciones en la permitividad del medio.

La ecuación (A.9) puede ser simplificada introduciendo un nuevo vector $\vec{G}$, llamado *vector de Hertz*, definido por

$$\vec{D}_s = \nabla \times \nabla \times \vec{G} \quad (\text{A.10})$$

con esta definición, la ecuación (A.9) toma la forma

$$\nabla^2 \vec{G} - \left(\frac{\epsilon_0}{c^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \vec{G}}{\partial t^2} \right) = -\delta\epsilon \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{A.11})$$

cuya solución formal es

$$\vec{G}(\vec{R}, t) = \int_v d\vec{r} \left(\frac{1}{4\pi} \right) \frac{\delta\epsilon(\vec{r}, t^*) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}, t^*)}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (\text{A.12})$$

en donde $\vec{R}$ es el vector que va de algún punto del medio dispersor a la posición en donde se requiere evaluar el campo, o sea en la posición del detector, y el subíndice “v” indica que la integral va sobre todo el volumen dispersor (figura A.1).

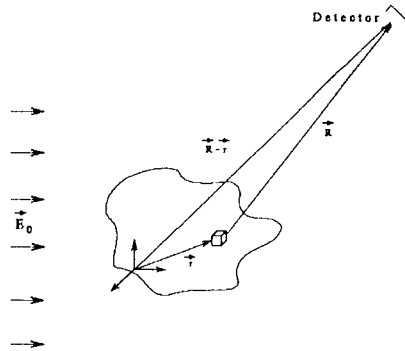


Figura A.1. El campo eléctrico total dispersado por la muestra cuando llega al detector es la superposición de los campos producidos por elementos infinitesimales de volumen $d\vec{r}$.

El tiempo “ t^* ” introducido en (A.12) es el llamado *tiempo retardado* definido por

$$t^* = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} |\vec{R} - \vec{r}| \quad (\text{A.13})$$

En la ecuación (A.12) se requiere dar la forma explícita del campo eléctrico incidente $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$ para poder efectuar la integración.

Vamos a suponer que se hace incidir sobre el medio dispersor, un campo eléctrico con un frente de onda plano y monocromático, o sea:

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \hat{n}_i E_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \quad (\text{A.14})$$

en donde $\hat{n}_i$ es un vector unitario en la dirección del campo eléctrico incidente, E_0 es la amplitud del campo, $\vec{k}_i$ es el vector de onda del campo incidente y ω_i es su frecuencia angular.

Introduciendo en (A.12) la forma explícita de $\vec{E}_0$ y haciendo uso de (A.10) obtenemos la solución para el campo eléctrico dispersado

$$\vec{D}_s(\vec{R}, t) = \nabla \times \nabla \times \left\{ \frac{E_0}{4\pi} \int_v d\vec{r} \left[\delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \frac{\hat{n}_i}{|\vec{R} - \vec{r}|} \right] \cdot e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t^*)} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Para obtener el campo eléctrico dispersado $\vec{E}_s(\vec{R}, t)$ en la posición del detector, vamos a suponer que éste está sumergido en un medio de constante dieléctrica ϵ_0

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \left(\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \right) \nabla \times \nabla \times \int_v d\vec{r} \left[\delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \frac{\hat{n}_i}{|\vec{R} - \vec{r}|} \right] \cdot e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t^*)} \quad (\text{A.16})$$

En la mayoría de los experimentos de dispersión, el detector está colocado a una gran distancia del volumen dispersor, o sea $|\vec{R}| \gg |\vec{r}|$; con esta aproximación, llamada *aproximación de radiación*, podemos obtener para t^*

$$t^* = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} (R - \vec{r} \cdot \hat{n}_i) \quad (\text{A.17})$$

en donde $\hat{n}_i$ es un vector unitario en la dirección de $\vec{R}$, y R es la magnitud de $\vec{R}$. Debido a esta aproximación, los términos de mayor orden que R^{-1} serán ignorados.

El efecto del tiempo retardado en el tensor de fluctuaciones $\delta\epsilon(\vec{r}, t^*)$ puede ser obtenido haciendo un análisis de Fourier sobre un intervalo de tiempo T

$$\delta\epsilon(\vec{r}, t^*) = \sum_p \delta\epsilon(\vec{r}) e^{i\Omega_p t^*} \quad (\text{A.18})$$

en donde $\Omega_p = 2\pi p/T$ siendo “p” un entero positivo.

Desde el punto de vista físico, las frecuencias Ω_p corresponden a frecuencias propias de los centros dispersores, o sea, traslación, rotación, etc. Estas frecuencias son mucho menores que la frecuencia de la luz incidente ω_i , del orden de 10^{15} Hz.

Usando las expresiones (A.17 y (A.18) en (A.16) obtenemos

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \left(\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \right) \nabla \times \nabla \times \int_v \left(\frac{d\vec{r}}{R} \right) \sum_p \delta\epsilon(\vec{r}) \cdot \hat{n}_i e^{i\left\{ \Omega_p \left[t - \left(\sqrt{\epsilon_0/c} \right) (R - \vec{r} \cdot \hat{n}_i) \right] \left[\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i \left(t - \left(\sqrt{\epsilon_0/c} \right) (R - \vec{r} \cdot \hat{n}_i) \right) \right] \right\}} \quad (\text{A.19})$$

rearrreglando los términos en esta ecuación, la expresión para el campo eléctrico dispersado toma la forma

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = e^{-i\omega_i t} \nabla \times \nabla \times \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}}{R} \int_v d\vec{r} \delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \hat{n}_i e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_l) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.20})$$

en donde hemos hecho las siguientes definiciones

$$\omega_l \equiv \omega_i - \Omega_p \quad (\text{A.21})$$

$$\vec{k}_l \equiv \frac{\sqrt{\epsilon_0} \omega_l}{c} \hat{n}_i \quad (\text{A.22})$$

la dirección del vector $\vec{k}_l$ va a lo largo del vector $\vec{R}$; vale la pena hacer notar que debido al hecho de que $\Omega_p \ll \omega_i$ entonces $\omega_l \sim \omega_i$ lo cual significa que los vectores de onda inicial y final tienen aproximadamente la misma magnitud

$$|\vec{k}_l| \sim |\vec{k}_i| \quad (\text{A.23})$$

La expresión para el campo dispersado, después de evaluar el doble operador rotacional, es la siguiente

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = - \left(\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \right) e^{i(k_l R - \omega_l t)} \vec{k}_l \times \vec{k}_i \times \int_v d\vec{r} \delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \hat{n}_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.24})$$

en esta expresión hemos introducido el “vector de dispersión” definido como (figura A.2).

$$\vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (\text{A.25a})$$

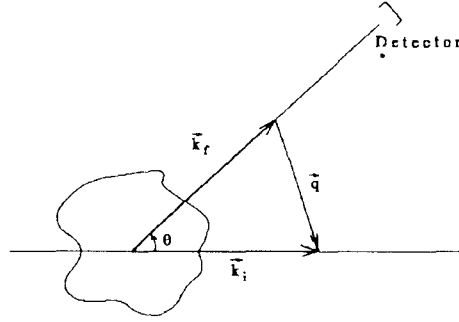


Figura A.2. La luz incidente con vector de onda $\vec{k}_i$ es dispersada en todas direcciones; la luz dispersada con vector de onda $\vec{k}_f$ llega el detector. El vector de dispersión definido como $\vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$ define el plano de dispersión.

La magnitud del vector de dispersión puede ser calculada en función del ángulo de dispersión Θ entre la dirección del haz incidente y la dirección a la cual la luz dispersada es detectada

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0}\right) \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{A.25b})$$

en donde n es el índice de refracción promedio del volumen dispersor y λ_0 es la magnitud de onda de la luz en el vacío. Aquí hemos hecho uso de que $n = \sqrt{\epsilon_0}$ y de la ecuación (A.22).

La componente del campo eléctrico dispersado a lo largo de la dirección de polarización n_i es, después de efectuar el doble producto vectorial, la siguiente

$$E_s(\vec{R}, t) = \left(\frac{E_0 k_i^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) e^{i(k_i R - \omega_i t)} \int_V d\vec{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} [\hat{n}_i \cdot \delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \hat{n}_i] \quad (\text{A.26})$$

Definiendo

$$\delta\epsilon_{ii}(\vec{r}, t) \equiv \hat{n}_i \cdot \delta\epsilon(\vec{r}, t) \cdot \hat{n}_i \quad (\text{A.27})$$

y notando que la integral en la expresión (A.26) es la transformada espacial de Fourier del tensor de fluctuaciones dieléctricas

$$\delta\epsilon(\vec{q}, t) = \int_V d\vec{r} \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.28})$$

concluimos que

$$E_s(R, t) = \left(\frac{E_0 k_l^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \delta\epsilon_{il}(\vec{q}, t) e^{i(k_l R - \omega_l t)} \quad (A.29)$$

o sea, que el campo eléctrico dispersado sigue a las fluctuaciones del tensor dieléctrico en el espacio $(\vec{q}, t)$.

A-2 Propiedades de los centros dispersores

Hemos obtenido una expresión general para el campo eléctrico dispersado, en la región de radicación, producido por fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio. Como relacionar las fluctuaciones en la constante dieléctrica con las propiedades de los centros dispersores, es el siguiente paso en esta teoría de dispersión de luz, y es el que nos permite la obtención de la estructura y la dinámica de macromoléculas⁽²⁾ en solución.

Como ya mencionamos, son los movimientos térmicos de las macromoléculas los responsables de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, y en consecuencia el campo eléctrico dispersado variará en forma aleatoria.

El problema de evaluar los cambios en el campo de luz incidente (cambios en polarización, corrimientos en frecuencia, distribución angular de intensidades, etc.) debido a su interacción con el sistema dispersor, puede ser descrito en términos de funciones de correlación temporal de las variables dinámicas, las cuales en nuestro caso corresponden a las componentes del campo eléctrico dispersado.

Al promedio temporal del producto de campos eléctricos dispersados, evaluados en tiempos diferentes

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^{T+\tau} E_s(R, t) E_s(R, t + \tau) dt \quad (A.30)$$

se le conoce como función de correlación (o para ser más correcto, función de auto-correlación) temporal del campo eléctrico dispersado.

Vamos a suponer que el sistema posee la propiedad de estacionaridad la cual hace que el promedio temporal en (A.30) sea independiente del tiempo t en que la medida es iniciada; esto permite escribir esta ecuación como

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^T E_s^*(R, t) E_s(R, t + \tau) dt \quad (A.31)$$

En general para *sistemas ergódicos*⁽³⁾, este promedio temporal puede escribirse como un promedio sobre un ensamble de sistemas igualmente preparados.

La substitución de la forma explícita para el campo dispersado (A.29) en la función de correlación produce

$$\langle E_s^*(R,0)E_s(R,\tau) \rangle = \left(\frac{E_0 k_l^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)^2 \langle \delta\epsilon_{il}^*(\vec{q},0)\delta\epsilon_{il}(\vec{q},\tau) \rangle e^{-i\omega_l \tau} \quad (A.32)$$

La transformada de Fourier temporal de la función de correlación es la llamada densidad espectral⁽⁴⁾. La densidad espectral de la luz dispersada que llega al detector con una frecuencia ω_l es

$$L(\vec{q},\omega_l;R) = \left(\frac{I_0 k_l^4}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \right) \left(\frac{1}{2\pi} \right) \int dt e^{i(\omega_l - \omega_l) t} \cdot \langle \delta\epsilon_{il}^*(\vec{q},0)\delta\epsilon_{il}(\vec{q},t) \rangle \quad (A.33)$$

en donde I_0 es la intensidad del haz incidente. La función de correlación dependiente de t es

$$\gamma_l(\vec{q},t) = \langle E_s^*(0)E_s(t) \rangle = \left(\frac{I_0 k_l^4}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \right) \langle \delta\epsilon_{il}^*(\vec{q},0)\delta\epsilon_{il}(\vec{q},t) \rangle \quad (A.34)$$

Esta es la función de correlación que se mide en el laboratorio.

Y en termino de fluctuaciones en el tensor de polarizabilidad con $\delta\epsilon = 4\pi\delta\alpha$, la ecuación se transforma en

$$\gamma_l(\vec{q},t) = \left(\frac{I_0 k_l^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \langle \delta\alpha_{il}^*(\vec{q},0)\delta\alpha_{il}(\vec{q},t) \rangle \quad (A.35)$$

Supongamos que en el volumen dispersor hay “N” moléculas de polímero las cuales son lineales, idénticas y tienen un número de segmentos o monómeros “n”. Para moléculas en las cuales se toma en cuenta el promedio sobre el movimiento de los segmentos respecto al centro de masa. Vamos a hacer la aproximación de que el único movimiento relevante de la molécula es el de traslación del centro de masa. Este tipo de aproximación es comúnmente usada debido al hecho de que es válida cuando la molécula de polímero es pequeña, o cuando se detecta la luz dispersada a bajos ángulos ($q \rightarrow 0$), o en el caso de *partículas coloidales*, como esferas de latex, en las cuales el único movimiento que ellas poseen es el de traslación. Bajo esta aproximación obtenemos

$$\gamma_l(\vec{q},t) = \left(\frac{I_0 k_l^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \langle N \rangle |\delta\alpha_M|^2 \left(e^{-q^2 D t} \right) P(\vec{q}) \quad (A.36)$$

donde $\delta\alpha_M = n\delta\alpha$ ($\delta\alpha_M$ es la polarizabilidad) siendo $P(\vec{q})$ el llamado factor de estructura o factor de forma, definido por:

$$P(\vec{q}) = \left(\frac{1}{n^2} \right) \left\langle \sum_{l,m=1}^n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{b}^m - \vec{b}^l)} \right\rangle \quad (\text{A.37})$$

aquí, la doble suma va sobre los segmentos de la misma molécula.

Vamos a introducir en nuestras ecuaciones los efectos de polidispersidad en el peso molecular. Se tiene para el caso de una distribución continua de tamaños de partícula

$$\mathcal{I}_v(\vec{q}, t) = \left(\frac{I_0 k_l^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_a} \right) \int M f_w(M) \left(e^{-q^2 D(M)t} \right) P_i(\vec{q}, M) dM \quad (\text{A.38})$$

en donde $f_w(M)dM$ es la fracción en peso de partículas con peso molecular en el intervalo $[M, M+dM]$. En (A.71) hemos hecho explícita la dependencia del coeficiente de difusión y del factor de estructura con el peso molecular.

Para pequeños ángulos ($q \rightarrow 0$) y moléculas de forma arbitraria, el factor de estructura $P(\vec{q})$ puede ser escrito^(5,6) como

$$\mathcal{I}_v(\vec{q}, t) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) \left(e^{-q^2 D t} \right) \left[1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right] dM \quad (\text{A.39})$$

en donde

$$K^* = \frac{I_0 k_l^4}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_a} \quad (\text{A.40})$$

y R_g^2 es el *radio de giro cuadrático medio* definido como el momento inercial respecto al centro de masa por unidad de masa.

A-3 Dispersión De Luz Estática

En esta sección veremos como la *distribución angular de la intensidad dispersada* da información sobre el peso molecular y el tamaño de las moléculas de polímero.

Para obtener la distribución angular de intensidades, basta evaluar $\mathcal{I}_v(\vec{q}, t)$ en $t = 0$. Al hacer esto en la ecuación (A.38) obtenemos

$$\mathcal{I}_v(\vec{q}) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) P(\vec{q}, M) dM \quad (\text{A.41})$$

o, escribiendo $P(\vec{q}, M)$ en función del radio de giro, resulta como

$$\mathcal{I}_v(\vec{q}) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) dM \quad (\text{A.41}^*)$$

Es usual introducir las siguientes definiciones

$$M_w \equiv \int M f_w(M) dM \quad (\text{A.42})$$

$$\left(R_g^2 \right)_z \equiv \frac{\int R_g^2 f_w(M) dM}{\int M f_w(M) dM} \quad (\text{A.43})$$

el promedio (A.42) es llamado “*promedio pesado*” o “*promedio ponderal*”, y el promedio en (A.43) es llamado “*promedio z*”. Con estas definiciones la ecuación (A.41*) toma la forma

$$\mathcal{I}_v(\vec{q}) = K^* n^2 v^2 c M_w \left(1 - \frac{q^2 \left(R_g^2 \right)_z}{3} \right) \quad (\text{A.44})$$

Esta ecuación muestra la primera corrección diferente de cero a la intensidad de la luz dispersada, debida a la estructura de las partículas ($q \neq 0$).

Es costumbre escribir la ecuación (A.44) en la forma

$$\frac{K^* n^2 v^2 c}{\mathcal{I}_v(\vec{q})} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 \left(R_g^2 \right)_z}{3} \right) \quad (\text{A.45})$$

De manera análoga se puede obtener la corrección a la intensidad dispersada debido a efectos de concentraciones finitas.

Mientras más concentrada se vuelva una solución, mayores serán los efectos de interferencia producidos en la luz dispersada por cada molécula; en consecuencia puede esperarse que el primer término de corrección por concentración sea proporcional a “ c^2 ”

$$\frac{K^* n^2 v^2 c}{\mathcal{I}_v(\vec{q})} = \frac{1}{M_w} + 2\beta c \quad (\text{A.46})$$

en donde β es el segundo coeficiente del virial de la solución.

En base a las ecuaciones (A.45) y (A.46), Zimm⁽⁷⁾ desarrolló un método de doble extrapolación a cero ángulo y cero concentración. Actualmente este método es usualmente llamado “gráfica de Zimm”.

El método de la doble extrapolación de Zimm consiste en graficar $K^* n^2 v^2 c / \mathcal{I}_{iv}(\vec{q})$ vs $(q^2 + \text{cte } c)$ (figura A.3) en donde esta constante se introduce sólo por conveniencia para hacer la gráfica; esta constante ajusta el valor de “c” al intervalo de “ q^2 ”.

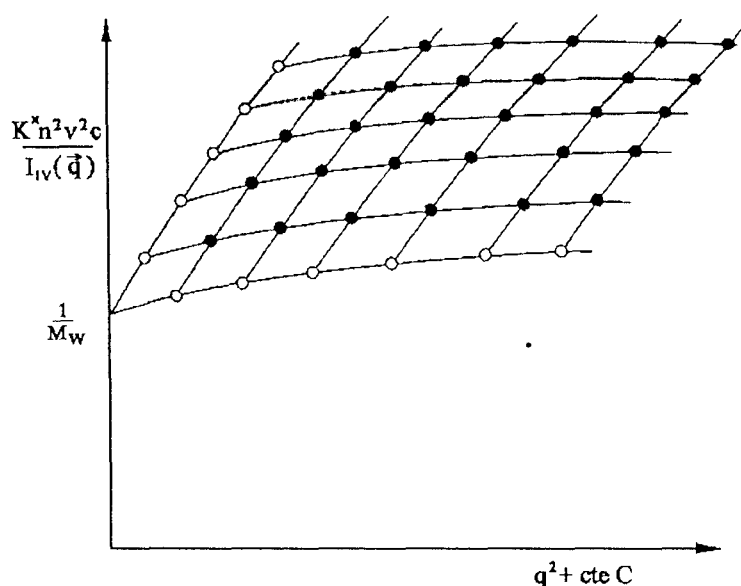


Figura A.3. Gráfica de Zimm mostrando los valores experimentales (•) y la doble extrapolación (o). La ordenada al origen es M_w^{-1} , la pendiente inicial de la línea “ $c = 0$ ” es $(R_g^2)_z / 3M_w$, y la pendiente inicial de la línea “ $q = 0$ ” es 2β .

Este ha sido, por décadas, el método tradicional para obtener el peso molecular promedio pesado de una muestra de polímero. Es importante hacer notar que debido al hecho de que es posible medir todas las cantidades involucradas, éste es un método absoluto para medir el peso molecular M_w .

A-4 Dispersión De Luz Dinámica

En la sección anterior mostramos como la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada $\mathcal{I}_{iv}(\vec{q})$ da información sobre el promedio M_w del peso molecular, el promedio $(R_g^2)_z$, del

radio de giro y el segundo coeficiente virial β de la solución. Analizaremos ahora la información que puede ser obtenida de la función de correlación temporal ya sea del campo eléctrico dispersado (*técnica heterodina*)^(8,9,10,11) o de la intensidad de luz dispersada (*técnica homodina*). Los métodos de mezclado óptico son usados para el estudio de procesos dinámicos moleculares en una escala de tiempo más lenta que 10^{-6} seg. Para procesos más rápidos que éstos, se acostumbra usar métodos de filtrado como rejillas de difracción (tiempos del orden de 10^{-10} seg) o interferómetros de Fabry-Perot (tiempos en el rango de 10^{-6} seg. a 10^{-10} seg.) (figura A.4).

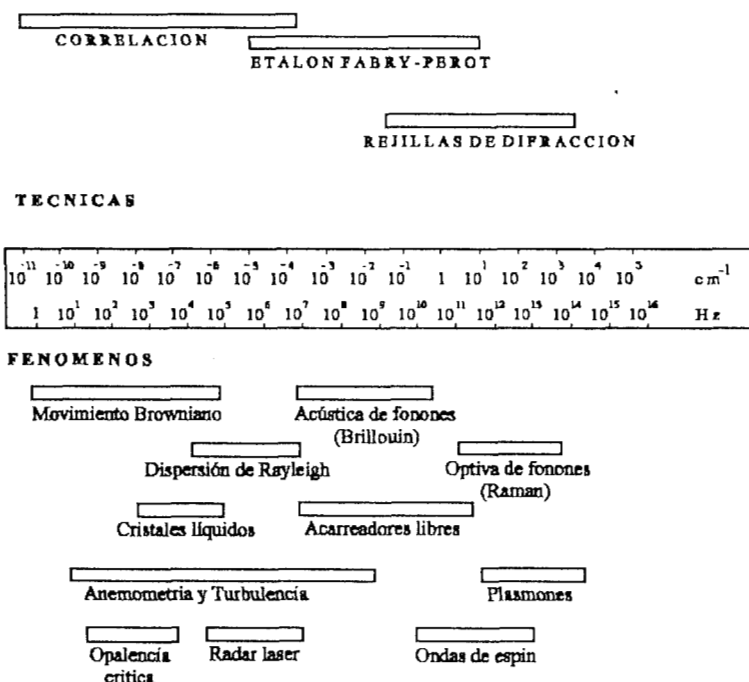


Figura A.4. El campo de acción de la espectroscopia de correlación de fotones (dispersión de luz dinámica), mostrando el rango de fenómenos y técnicas.

Aquí sólo se analizaran métodos de mezclado óptico debido a que sólo algunos procesos dinámicos como, difusión de macromoléculas, caen en el dominio de estos métodos. En los métodos de mezclado óptico, ningún "filtro" (como rejilla de difracción o interferómetro de Fabry-Perot) se coloca entre la celda de dispersión y el tubo foto-multiplicador (TFM); la luz dispersada alcanza directamente la superficie sensible del foto-cátodo.

En el método homodino, sólo la luz dispersada alcanza el foto-cátodo, mientras que el método heterodino, un oscilador local es mezclado con la luz dispersada antes de alcanzar el foto-cátodo; es usual usar parte del haz incidente sin dispersar como el oscilador local.

El tubo foto-multiplicador es un detector de los llamados de "ley cuadrática", esto significa que la corriente de salida $i(t)$ es proporcional al cuadrado del campo eléctrico incidente $i(t) \propto$

$|\vec{E}(t)|^2$. Debido a que el cuadrado del campo eléctrico incidente es proporcional a la intensidad de la luz (o sea, proporcional al número de fotones), la salida del TFM es proporcional a la intensidad de la luz que le llega.

La salida del TFM se pasa a través de un auto-correlador el cual calcula la función

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B \langle |\vec{E}_s(0)|^2 |\vec{E}_s(t)|^2 \rangle \quad (\text{A.47})$$

siendo “B” una constante de proporcionalidad. Por analogía con la función $\gamma_1(\vec{q}, t)$, vamos a definir:

$$\gamma_2(\vec{q}, t) = \langle |\vec{E}_s(0)|^2 |\vec{E}_s(t)|^2 \rangle \quad (\text{A.48})$$

llamándola “*función de correlación homodina*”. Esta es la salida del auto-correlador cuando sólo luz dispersada alcanza el TFM.

La función de correlación homodina puede relacionarse con la “*función de correlación heterodina*” $\gamma_1(\vec{q}, t)$ definida en (A.34), usando la “aproximación gaussiana”, en la cual se supone que las fluctuaciones en la constante dieléctrica siguen una estadística gaussiana.

Bajo la aproximación gaussiana, vemos que la misma información está contenida en cualquiera de las dos funciones de correlación. Debido al hecho de que toda la dependencia temporal en la función de correlación es debida al movimiento de difusión traslacional de la macromolécula, la diferencia entre $\gamma_1(\vec{q}, t)$ y $\gamma_2(\vec{q}, t)$ es que la primera relaja con un tiempo $(q^2 D)^{-1}$ mientras que la segunda lo hace con un tiempo $(2q^2 D)^{-1}$. Debido a esto, sólo hablaremos de una de las funciones de correlación.

De las ecuaciones (A.38) y (A.40) obtenemos

$$\gamma_i(t) = K^* n^2 v^2 c \sum_i \left(\frac{c_i M_i}{c} \right) (e^{-\Gamma_i t}) P_i(\vec{q}) \quad (\text{A.49})$$

en donde

$$\Gamma_i \equiv q^2 D_i \quad (\text{A.50})$$

y hemos denotado $\gamma_i(t) = \gamma_i(\vec{q}, t)$, recordemos que la suma va sobre el número de especies que forman la muestra polidispersa.

Usando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión, podemos escribir⁽¹²⁾

$$D = \frac{kT}{\zeta} \quad (\text{A.51})$$

siendo ζ el coeficiente de fricción de Stokes entre la molécula y el solvente, el cual es dado por (para la condición de frontera de adherencia)⁽¹³⁾

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \quad (\text{A.52})$$

en donde η es la viscosidad del solvente y R_h es el radio hidrodinámico de la partícula (el radio hidrodinámico es el equivalente al radio de una esfera dura).

Usando las relaciones (A.51) y (A.52), podemos escribir la relación de Stokes-Einstein como:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{A.53})$$

De esta relación vemos que moléculas de diferente tamaño, tienen diferentes tiempos de relajación

$$\tau \equiv \Gamma^{-1} = \frac{6\pi\eta R_h}{q^2 kT} \quad (\text{A.54})$$

lo cual significa que la función de correlación será una super-posición de exponenciales decauyentes, cada una proveniente de conjuntos de moléculas las cuales tienen el mismo tamaño.

Debido a esto, es costumbre introducir una función $G(\Gamma)$ llamada “función de distribución de ancho de línea”, cuyo significado es el siguiente:

$G(\Gamma)d\Gamma$ es la fracción de la intensidad total dispersada proveniente de moléculas caracterizadas por un coeficiente de difusión en el intervalo $(D, D+dD)$ siendo $d\Gamma = q^2 dD$.

En términos de $G(\Gamma)$, la ec. (38) la podemos escribir

$$\gamma_i(\vec{q}, t) = \sum_i G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i t} \quad (\text{A.54*})$$

o, en límite continuo

$$\gamma_i(\vec{q}, t) = \int G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i t} d\Gamma \quad (\text{A.55})$$

La relación entre la función de distribución de ancho de línea $G(\Gamma)$ y la función de distribución de pesos moleculares $f_w(M)$, puede obtenerse de la siguiente forma, de las ecuaciones (A.39) y (A.40) tenemos

$$\gamma_i(\vec{q}, t) = K^* n^2 v^2 c \int f_w(M) M e^{-\Gamma(M)t} P(\vec{q}, M) dM \quad (\text{A.56})$$

en donde hemos hecho explícita la dependencia de Γ y $P(\vec{q})$ en el peso molecular.

Para moléculas en las cuales todos los segmentos son idénticos, el tamaño de la molécula (o equivalentemente su coeficiente de difusión) y su peso molecular están relacionados por:

$$\Gamma = k_D M^{-a} \quad (\text{A.57})$$

siendo ésta una relación empírica del tipo conocido como “*relación de Mark-Houwink*”⁽¹⁴⁾. El exponente “ a ” depende de la forma de la molécula y el coeficiente de proporcionalidad “ k_D ” depende del tipo de segmento, ambas dependen de la temperatura.

Para cadenas ideales “ $a=1/2$ ”, y para el caso de cadenas reales hinchadas “ $a=3/5$ ”.

La relación (A.57) nos permite⁽¹⁵⁾ hacer un cambio de variable en $G(\Gamma)$ y generar la función de distribución equivalente en la variable “ M ”, o sea

$$G^0(M) = \int G(\Gamma) \delta\left(M - k_D \Gamma^{-\frac{1}{a}}\right) d\Gamma \quad (\text{A.58})$$

la cual integrándola sobre “ M ” se convierte en

$$\int G^0(M) dM = \int G(\Gamma) d\Gamma \quad (\text{A.59})$$

pero de las ecuaciones (A.55) y (A.56) evaluadas en $t = 0$ obtenemos

$$\gamma_l(\vec{q}) = \int G(\Gamma) d\Gamma \quad (\text{A.58}^*)$$

$$\gamma_l(\vec{q}) = K^* n^2 v^2 c \int f_w(M) MP(\vec{q}, M) dM \quad (\text{A.59}^*)$$

o sea que

$$\int G(\Gamma) d\Gamma = K^* n^2 v^2 c \int f_w(M) MP(\vec{q}, M) dM \quad (\text{A.63})$$

Usando (A.59) y (A.60) conseguimos

$$G^0(M) = f_w(M) MP(\vec{q}, M) = \int G(\Gamma) \delta\left(M - k_D \Gamma^{-\frac{1}{a}}\right) d\Gamma \quad (\text{A.64})$$

en donde el factor $K^* n^2 v^2 c$ fue absorbido en la normalización de $f_w(M)$.

Para pequeños ángulos, debido a que el factor de estructura tiende a uno, esta expresión toma la forma

$$f_w(M) = \int \frac{G(\Gamma)}{M} \delta\left(M - k_D \Gamma^{-\frac{1}{a}}\right) d\Gamma \quad (\text{A.64*})$$

Usualmente se escoge como modelo para $G(\Gamma)$ una suma de funciones delta de Dirac (figura A.5)

$$G(\Gamma) = \sum_i Q_i \delta(\Gamma - \Gamma_i) \quad (\text{A.65})$$

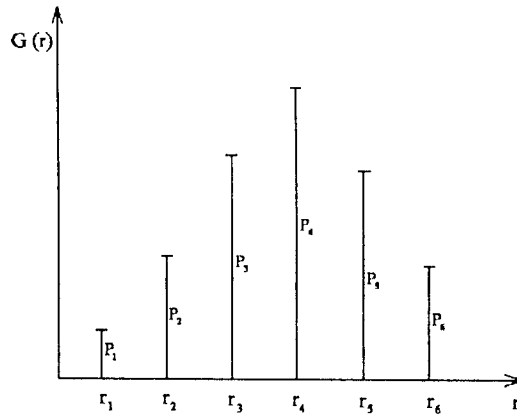


Figura A.5. Se muestra la función $G(\Gamma)$ para un sistema formado por seis especies diferentes; cada una contribuyendo con Q_i a la intensidad total dispersada.

Con este modelo para la función de distribución de ancho de línea, y haciendo uso de la expresión (A.61*), podemos obtener para la función de distribución de pesos moleculares (figura A.6)

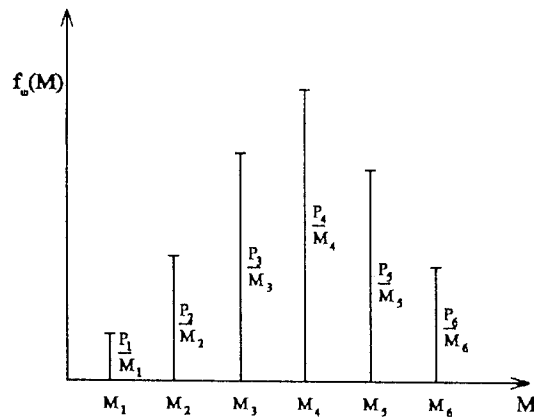


Figura A.6. Gráfica de una distribución discreta de pesos moleculares para el caso de una muestra que está formada por seis especies.

$$f_w(M) = \sum_i \frac{Q_i}{M_i} \delta(M - M_i) ; q \rightarrow 0 \quad (\text{A.66})$$

en donde

$$M_i = k_D \Gamma^{-1/a} \quad (\text{A.66*})$$

y adicionalmente tenemos la condición de normalización

$$\sum_i \frac{Q_i}{M_i} = 1 \quad (\text{A.66**})$$

Una vez que se obtiene todo el conjunto de valores $\{Q_i\}$, la función de distribución $f_w(M)$ se sigue en forma inmediata.

Es común el caso en el cual, de la expresión (A.99*), sólo se conozca el exponente “a” y no el coeficiente k_D ; en esta situación, se necesita obtener el valor M_w haciendo uso de dispersión de luz estática; es este valor el cual nos permite centrar la distribución de pesos moleculares.

En general, la salida del correlador es un conjunto de valores numéricos de la función de correlación: uno por cada canal que tenga el correlador. Si denotamos por “l” el número de canales del correlador y por “m” el número de funciones delta en la función $G(\Gamma)$, entonces las ecuaciones (A.55) y (A.62) producen un conjunto de ecuaciones algebraicas de la forma

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_l \end{bmatrix} = \mathbf{e}^{-\Gamma t} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_m \end{bmatrix} \quad (\text{A.67})$$

siendo C_i el valor numérico de la función de correlación en el i -ésimo canal (o sea, el tiempo $t_i = i\tau$ en donde τ es el tiempo de muestreo), $\mathbf{e}^{-\Gamma t}$ es una matriz rectangular de “l X m” y Q_i son las amplitudes de la función de distribución de ancho de línea.

Debido a que usualmente “l > m” este es un problema de los llamados “*sobreespecificados*”, en los cuales el número de incógnitas es menor que el número de datos. Uno mide el vector $\vec{C} = (C_1, C_2, \dots, C_l)$, se conoce la matriz $\mathbf{A}_{ij} = \mathbf{e}^{-\Gamma t_i}$ y se trata de conocer el vector $\vec{X} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_m)$.

El problema de invertir la ecuación (A.67)

$$\vec{X} = \mathbf{A}^{-1} \vec{C} \quad (\text{A.68})$$

para este particular kernel de Laplace, se presenta la dificultad de “*mal condicionamiento*”, lo cual significa que los eigenvalores de $\mathbf{A}$ decaen a cero en forma extremadamente rápida reduciendo el

número de “*elementos independientes de información*” que pueden ser recuperados. Sin embargo es importante hacer notar aquí que mientras mayor sea el ruido que contiene la función de correlación, menos eigenvalores (o también llamados “*valores singulares*”) pueden ser recobrados.

Referencias

-
- ¹Landau, L. and Lifshitz, E. M., *Electrodynamics of Continuous Media*. Addison Wesley, Reading, Mass (1960)
- ²Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons (1961)
- ³Becker, R., *Theory of Heat*, Springer-Verlag, New York, Inc. (1967)
- ⁴Wang, M. C. and Uhlenbeck, G., *Rev. Mod. Phys.* 17, N° 2 and 3, 323 (1945)
- ⁵Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York (1969)
- ⁶Berne, B. J. and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley and Sons (1976)
- ⁷Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.* 16, 1099 (1948)
- ⁸Forrester, P. A., *J. Opt. Soc. Am.* 51, 253 (1961)
- ⁹Cummins, H. and Swinney, H. L., *Prog. Opt.* 8, 133 (1970)
- ¹⁰Cummins, H. and Pike, E. R. (Eds.) *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Plenum, N.Y. (1974)
- ¹¹Fleury, P. A. and Boon, J. P., *Adv. Chem. Phys.* 24, (1974)
- ¹²Einstein, A., *Ann. Phys.* 17, 549 (1905)
- ¹³Landau, L. and Lifshitz, E. M., *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1959)
- ¹⁴Mark, H., *Der feste Korper*, Hirzel. Leipzig, 103 (1938). Houwink, R., *J. Prakt. Chem.* 157, 15 (1941)
- ¹⁵Van Kampen, N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Publishing Co. (1981)