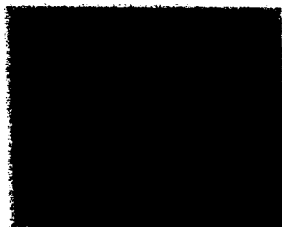


99 [redacted] 2ef.



UNIVERSIDAD



NACIONAL EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

AUTONOMA DE

MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

AGREGACIÓN Y FRAGMENTACIÓN DE
SISTEMAS COLOIDES

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

SOFIA CARLA MEJIA JACQUES

México D.F., 1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

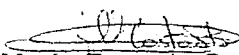
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.


JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. MC. Antonio Reyes Chumacero.
Vocal: Prof. Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña
Secretario: Prof. Dra. María Eugenia Costas Basín
1er. Suplente: Prof. Dra. Josefina Adriana Verdejo Coss y León.
2do. Suplente: Prof. Dra. Silvia Mónica Manero Brito

Sitio donde se desarrolló el Tema: Departamento de Física y Química Teórica.

Asesor del Tema: Prof. Dra.  María Eugenia Costas Basín

Supervisor Técnico: Prof. Dr.  Luis Vicente Hinestrosa

Sustentante:  Sofía Carla Mejía Jacques

A high-magnification, black and white electron micrograph of a colloidal system. The image shows numerous dark, roughly spherical particles of varying sizes. Some particles are isolated, while others are clustered together, illustrating the processes of aggregation and fragmentation. The background is a light, grainy texture. A dark rectangular box is superimposed over the center of the image, containing the title text.

**AGREGACIÓN Y
FRAGMENTACIÓN DE
SISTEMAS COLOIDALES**

ÍNDICE

A INTRODUCCIÓN	3
B OBJETIVOS	4
B.1 OBJETIVOS	4
<i>B.1.1 BASES TEÓRICAS</i>	
<i>B.1.2 MÉTODO</i>	
B.2 REQUISITOS DEL LECTOR	4
B.3 ALCANCE	4
C BASES TEÓRICAS	5
C.1 COLOIDES.	5
<i>C.1.1 INTRODUCCIÓN</i>	
<i>C.1.2 DEFINICIÓN</i>	
<ul style="list-style-type: none">• TAMAÑO DE PARTÍCULA• FORMA DE LA PARTÍCULA• PROPIEDADES DE SUPERFICIE• INTERACCIONES PARTICULA - PARTICULA• INTERACCIONES PARTICULA - SOLVENTE	
C.2 SISTEMAS COLOIDALES	10
<i>C.2.1 INTRODUCCIÓN</i>	
<i>C.2.2 DEFINICIÓN</i>	
<i>C.2.3 CLASIFICACIÓN</i>	
<ul style="list-style-type: none">• CLASIFICACIÓN GENERAL• CLASIFICACIÓN POR ESTABILIDAD• CLASIFICACIÓN POR SU ESTRUCTURA	
<i>C.2.4 QUÍMICA COLOIDAL Y QUÍMICA SUPERFICIAL</i>	
<i>C.2.5 PROPIEDADES</i>	
<ul style="list-style-type: none">• PROPIEDADES CINÉTICAS• PROPIEDADES DE ESTABILIDAD• PROPIEDADES ÓPTICAS• PROPIEDADES FÍSICAS	
<i>C.2.6 EXPERIMENTOS DE AGREGACIÓN Y FRAGMENTACIÓN</i>	
C.3 IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA COLOIDAL	22
C.4 ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI	23
<i>C.4.1 INTRODUCCIÓN</i>	
<i>C.4.2 DEFINICIÓN</i>	



D PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
D.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
D.2 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI	24
D.3 ANÁLISIS DE KERNELES	27
D.4 TAMAÑO PROMEDIO	29
E METODOLOGÍA	30
E.1 MÉTODO	30
<i>E.1.2 MÉTODO RUNGE KUTTA</i>	
E.2 PROGRAMA	34
F RESULTADOS Y CONCLUSIONES	39
F.1 RESULTADOS	39
F.2 CONCLUSIONES	41
G BIBLIOGRAFÍA	46
G.1 ARTÍCULOS	46
G.2 LIBROS	46
G.3 DICCIONARIOS	48
APÉNDICE I : DISPERSIÓN DE LA LUZ	49
APÉNDICE II : PROGRAMA EN VISUAL BASIC (DOS)	51
APÉNDICE III: GRÁFICAS	62

A INTRODUCCIÓN

La ciencia coloidal existe en casi todo lo que está a nuestro alrededor; se encuentra presente en un sin fin de procesos en la industria y explica muchos fenómenos de diversas ramas. Es por esto que la investigación cualitativa y cuantitativa de esta ciencia es imprescindible.

Este trabajo explora la naturaleza de los coloides y presenta un estudio del proceso de agregación y fragmentación reversible de partículas coloidales por medio de la ecuación de velocidad de Smoluchowski.

A continuación se presentan algunos casos específicos en donde es útil aplicar la ecuación de Smoluchowski:

- Las pinturas son suspensiones coloidales que consisten en la dispersión de pigmento en un medio líquido, la cinética de agregación - fragmentación de partículas es muy importante porque la adherencia es función del tamaño de agregado.ⁱ
- La mecánica de agregación de suspensiones coloidales se está usando para estudiar la cristalización en sistemas ideales en donde las partículas de la ecuación de Smoluchowski representan a los átomos de la substancia cuya cristalización se estudia.ⁱⁱ
- En los procesos de purificación de agua, las aguas turbias no pueden filtrarse sin que el filtro se obstruya rápidamente, el método usado para tratar este tipo de agua es el de coagulación de material suspendido, para lo cual será útil conocer el grado de agregación - fragmentación.ⁱⁱⁱ
- El fenómeno de gelación es un proceso de coagulación reversible de un sistema coloidal. La producción de geles como la caseína, la pectina y el almidón requieren de un estudio detallado del proceso de agregación - fragmentación, para que el grado de coagulación requerido se alcance.^{iv}

ⁱ Prost, Rondeloz. "Structures in Colloidal Physical Chemistry". Ref. Bibliográfica G.1-6

ⁱⁱ Sarquis, J. "Colloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5

ⁱⁱⁱ Hilleboe. "Manual de tratamiento de aguas". Ref. Bibliográfica G.2-20

^{iv} Graham, Horace. "Food Colloids". Ref. Bibliográfica G.2-21

B OBJETIVOS

B.1 OBJETIVOS

B.1.1 BASES TEÓRICAS

1. Proporcionar una visión introductoria de la ciencia coloidal, ejemplificando de manera práctica los conceptos básicos, de modo que la presente tesis sea una fuente de información para que se enriquezca la cultura química del alumnado.
2. Preparar el campo cognoscitivo adecuado para abordar la ecuación cinética de Smoluchowski.
3. Concientizar a los lectores de la importancia de los coloides así como de la utilidad de la ecuación de Smoluchowski.

B.1.2 MÉTODO

1. Proporcionar una herramienta útil en las predicciones de la estabilidad de los sistemas coloidales y de las propiedades físicas involucradas en la interacción entre las partículas en el medio dispersante.

B.2 REQUISITOS DEL LECTOR

Conocimientos básicos de química general, cinética y cálculo diferencial.

B.3 ALCANCE

Coloides de agregación, todos los sistemas que tiendan a formar agregados.

C BASES TEÓRICAS

C.1 COLOIDES

C.1.1 INTRODUCCIÓN

El término coloide viene de la lengua Griega, y significa gelatina o pegamento. Este nombre fue usado por primera vez por Thomas Graham, para definir a sustancias infiltrables a través de los finos poros de pergaminos vegetales. Esta definición es bastante imprecisa, por lo que no fue aceptada por los científicos; sin embargo, era indispensable hacer una clasificación más específica de las sustancias para establecer principios generales y confiables.¹

Cabe mencionar que el término "Coloide" se aplica tanto a partículas coloidales puras como a sistemas coloidales de varias fases o varios componentes.

C.1.2 DEFINICIÓN

Cualquier partícula que tenga por lo menos una dimensión lineal entre 10^{-9} (10 Å) y 10^{-5} m (1μ) está considerada dentro de los coloides. Estas dimensiones son arbitrarias y deben de tenerse en cuenta como una buena aproximación, mas no como una ley universal.^{1,ii}

El límite inferior está basado en que los diámetros de las moléculas inorgánicas comunes no exceden los 10 Å y el límite superior se refiere a la longitud mínima alcanzada por un microscopio común; es decir, las dimensiones menores a 1μ son submicroscópicas.¹

Conceptualmente, la química coloidal estudia a las partículas que son tan pequeñas que en algunos aspectos se comportan como moléculas y a las moléculas que son tan grandes que en algunos aspectos se comportan como partículas; se puede así considerar a los coloides como materia finamente dividida o como moléculas especialmente grandes.ⁱⁱ

¹ Sarquis, J. "Coloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5

ⁱⁱ Dean R. Barridge "Modern Colloids, An introduction to the physical chemistry of large molecules and small particles". Ref. Bibliográfica G.2-11

	Mecánica Cuántica	Química Orgánica e Inorgánica común	Química Coloidal	Mecánica Clásica
intervalo de longitud unidimensional de partícula¹	0-2 Å	2 Å - 10 Å	De 10 Å a 1 μ	De 1 μ a ∞
Ejemplo de algunos principios que aplican	Efecto fotoeléctrico	Ley del gas ideal	Ecuación de Smoluchowski	Leyes de Newton
Ejemplos	Átomos	vitaminas, azúcares, aminoácidos.	Niebla, humo, polímeros (ver pág. 13)	Una pelota, la Luna.

La clasificación de los sistemas por tamaño es necesaria, ya que para cada intervalo las variables significativas necesarias para predecir el comportamiento de estos es distinta. Estos valores nos dan una idea de en dónde están ubicados los límites, sin embargo se intersectan unos con otros.¹¹

	Ejemplo	Cantidad	Unidades
	Diámetro de los granos de cuarzo en arena	50,000-200,000	mμ=milimicras
	Diámetro de los glóbulos rojos de sangre	7500	mμ
	Longitud del Bacilo Coli	1500	mμ
C O L O I D E S	Diámetro de las partículas del azufre coloidal	50-500	mμ
	Dimensiones del virus de la gripe	120	mμ
	Diámetro de las partículas del oro coloidal	100	mμ
	Longitud de la molécula de hemoglobina	2-8	mμ
	Diámetro de la molécula de oxígeno.	0.16	mμ

¹ Cruz, Chamizo, Garriz. "Estructura Atómica. Un enfoque químico". Ref. Bibliográfica G.2-19
¹¹ Jirgensons, B. "Comportamiento de Coloides". Ref. Bibliográfica G.2-17

Debido al gran tamaño de las partículas en estudio, los factores significativos para formular los principios y teorías del comportamiento coloidal, son:

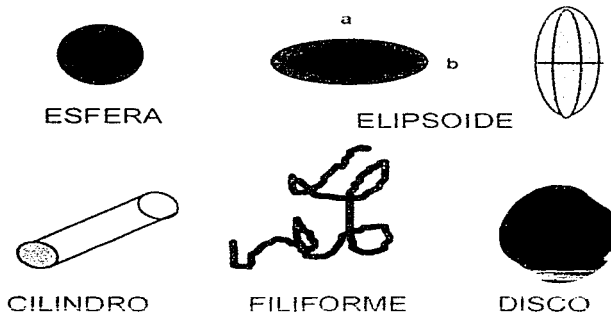
TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de las partículas es un factor que determina el área de contacto entre la partícula y el medio y tiene influencia directa sobre la velocidad con la que se mueven las partículas (por efectos térmicos, electrostáticos, etc.), influyendo por lo tanto en las velocidades de reacción y/o agregación - fragmentación así como en propiedades físicas como viscosidad, densidad y difusividad.

FORMA DE LA PARTÍCULA

La forma de las partículas contribuye a la determinación de las propiedades de las sustancias coloidales, sobre todo en aquellas de naturaleza mecánica y óptica y es copartícipe en la definición del área de contacto.

La forma exacta puede presentarse muy compleja; sin embargo las partículas pueden tratarse, como una aproximación, con los siguientes modelos:



El modelo mas fácil de abordar es la esfera; muchas sustancias están constituidas por este tipo de partículas como las emulsiones, los líquidos-

* Hiemenz. "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-8

aerosoles y los látex. El modelo corpuscular se interpreta generalmente como elipsoide en donde el lado a es la mitad del lado b (observar ilustración). Muchas proteínas se asemejan a estas figuras. La forma alargada (largas cadenas) la presentan los polímeros, el tejido animal y vegetal entre otros. Este modelo que se forma de enlaces covalentes, de hidrógeno o de van der Waals tiende a formar redes entre las partículas que le proporcionan al sistema coloidal resistencia y durabilidad. Las demás formas son más difíciles de encontrar.

Cuando las partículas sufren el fenómeno de agregación, pueden adquirir diferentes formas que la que tenían inicialmente y esto puede cambiar sus propiedades.

PROPIEDADES DE SUPERFICIE

Cuando hay dos fases en contacto, la superficie de contacto, límite entre las dos fases, puede considerarse como una intercara o interfase. Los sistemas coloidales están caracterizados por tener una razón superficie/ volumen grande. En estos sistemas, llamados dispersos, los fenómenos interfaciales son tan manifiestos que confieren a las superficies propiedades especiales, cuyas aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia y la técnica aumentan de día en día. La forma de la partícula, así como su tamaño, determinan el área de contacto entre la superficie expuesta y el envolvente. La tensión superficial, la transferencia másica y térmica, la solvatación, la cohesión, la adherencia, las propiedades surfactantes, etc., son dependientes del área de contacto¹.

INTERACCIONES PARTÍCULA - PARTÍCULA

Las interacciones partícula - partícula, influyen en la consistencia de las sustancias, en la estabilidad de las mismas y generan los fenómenos de coagulación, floculación, etc.; además influyen en propiedades fisicoquímicas.

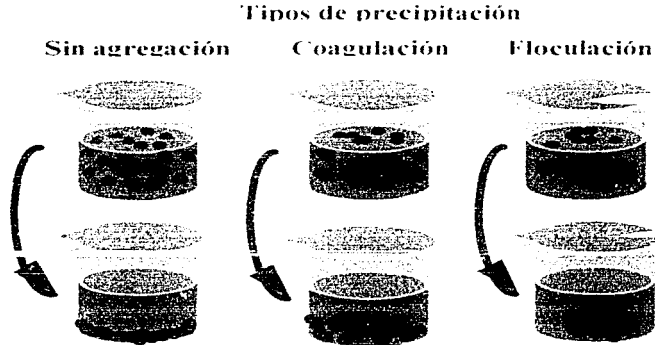
Entre partículas coloidales, se encuentran generalmente los siguientes tipos de interacción:

- 1.- Dipolo permanente - Dipolo inducido.
- 2.- Dipolo permanente - Dipolo permanente.
- 3.- Dipolo inducido - Dipolo inducido.

La acción de la agregación de materia suspendida (generalmente de dimensiones coloidales), que conduce a una separación microscópica, es

¹ Total. "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos". Ref. Bibliográfica G.2-23

conocida como coagulación. Si en la coagulación se fusionan dos partículas para formar una sola, como ocurre en gotas de agua, el proceso se llama coalescencia, y si en la agregación, los agregados resultantes conforman un tejido abierto o frágil el proceso se llama floculación.¹



La coagulación es provocada por el choque constante entre partículas que se encuentran en movimiento, y que debido a las atracciones partícula - partícula quedan adheridas.

La cinética de coagulación es rápida cuando se consideran la mayoría de los choques efectivos y lenta cuando se considera que no todos lo son.²

Este trabajo presenta un modelo matemático de coagulación y el proceso inverso de fragmentación.

INTERACCIONES PARTÍCULA - DISOLVENTE

Las interacciones partícula - disolvente tienen un fuerte efecto en la estabilidad y por consiguiente en muchas otras propiedades de las sustancias; existen dos comportamientos característicos: el liofóbico y el liofílico (ver clasificación de las sustancias).³

¹ Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-8
² Sarquis, J. "Coloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5

C.2 SISTEMAS COLOIDALES

C.2.1 INTRODUCCIÓN

Usted, sus amigos, la casa en donde vive, la ropa que viste, la comida, los libros, la mayoría de los artículos domésticos e industriales son sistemas coloidales. Todo el reino animal es coloidal al igual que el vegetal y parte del mineral. En general todo lo que vemos pertenece al grupo de los coloides, ya que es raro encontrar en nuestro alrededor, sustancias compuestas exclusivamente de moléculas pequeñas como las de las sustancias comunes de química inorgánica y orgánica.¹

Dean interpretó a la ciencia coloidal como el lazo entre las Ciencias Químicas y las Ciencias Biológicas, aseverando que todo el reino animal es coloidal en donde las proteínas representan el más amplio y diverso grupo de coloides biológicos. Jirgenson y Straumanis definieron a los tejidos musculares como un gel de dos fases (fase sólida y fase líquida). Briskey y Fukazawa, describieron a la piel como un suspensión delicadamente balanceada de proteínas en una disolución salina diluida². Desire y Villeneuve describen los huesos como una suspensión de la proteína osteína en una disolución de sales inorgánicas³.

C.2.2 DEFINICIÓN

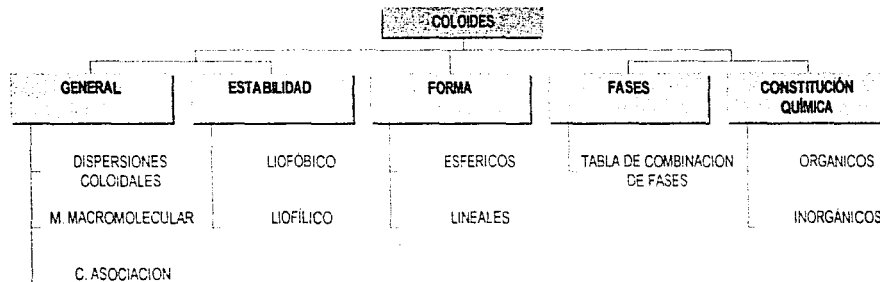
Los sistemas coloidales son sistemas microheterogéneos en donde al menos uno de los componentes tiene dimensiones coloidales.

¹ Dean R. Barridge "Modern Colloids, An introduction to the physical chemistry of large molecules and small particles". Ref. Bibliográfica G.2-11

² Graham, Horace. "Food Colloids". Ref. Bibliográfica G.2-21

³ Desire, Villeneuve. "Anatomía, Fisiología e Higiene". Ref. Bibliográfica G.2-24

C.2.3 CLASIFICACIÓN



Pareciera ser que debido a la gran gama de sustancias que abarca esta materia, no se pudiera tratar con la exactitud y la precisión con que se rigen las ciencias exactas; no obstante los investigadores han clasificado los sistemas de manera específica (dispersiones monodispersas, agentes surfactantes puros, material polimérico, etc.) creando así modelos que sirven para la comprensión de situaciones reales.¹

CLASIFICACIÓN GENERAL

Los sistemas coloidales de manera general se clasifican en dispersiones coloidales, soluciones de material macromolecular y coloides de asociación.¹¹

1. Dispersiones coloidales

Son sistemas coloidales que se forman básicamente por degradación de materia del bulto (por ejemplo por un proceso de molienda o de dispersión ultrasónica) o por agregación de pequeñas moléculas o iones (por ejemplo por sobresaturación de una disolución por enfriamiento, por la sustitución del disolvente por uno de menor poder o por reacciones químicas).

Son termodinámicamente inestables e irreversibles en el sentido de que es muy difícil volverlos a formar después de la separación de las fases.

¹ Jirgensons, B. "Compendio de Química Coloidal". Ref. Bibliográfica G.2-17

¹¹ Sarquis, J. "Coloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5

2. Soluciones de material macromolecular

Estos sistemas coloidales tienen su origen de la formación de moléculas gigantes a partir de un gran número de unidades o monómeros similares (aunque no necesariamente idénticos) unidos primordialmente por enlaces covalentes.

Son termodinámicamente estables y reversibles en el sentido que se pueden volver a formar fácilmente después de la separación de las fases.

3. Coloides de asociación

Estos sistemas coloidales están formados, más que de grandes moléculas individuales, de pequeños agregados de moléculas (micelas) que presentan una fuerte atracción por el medio dispersante y la cual los hace termodinámicamente estables; tal es el caso de detergentes y jabones. Cabe mencionar que las micelas aparecen sólo cuando se ha alcanzado una concentración mínima de moléculas disueltas.

CLASIFICACIÓN POR ESTABILIDAD.

Estabilidad:

La combinación de las fuerzas electrostáticas de repulsión y las fuerzas de atracción de van der Waals es generalmente suficiente para describir la estabilidad de suspensiones coloidales. Si las fuerzas de repulsión son suficientemente grandes, la solución es llamada estable y no existirá agregación. Por otro lado, si las fuerzas de van der Waals predominan, el sistema se designa inestable y la agregación se hará presente. Vale la pena mencionar que las fuerzas de van der Waals pueden forzarse a ser dominantes agregando una sal al sistema para promover la agregación de las partículas.¹

En cuanto a su estabilidad, los sistemas coloidales se pueden clasificar también en liofóbicos y liofílicos (lio- líquido, filio- amor, fobos -odio). Si el medio dispersante es acuoso, se usan los términos hidrofóbico e hidrofílico (hidros - agua).²

1. Liofóbicos

El término liofóbico (fobia a la fase continua) implica que existe una repulsión entre las partículas dispersas y el medio dispersante. Estos sistemas son termodinámicamente inestables y representan generalmente suspensiones de átomos o moléculas individuales.

¹ Prost, Rondélez. "Structures in Colloidal Physical Chemistry". Ref. Bibliográfica G.1-6
² Sarquis, J. "Coloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5

Los sistemas coloidales liofóbicos son generalmente difíciles de preparar debido a su gran inestabilidad.

2. Liofilico

El termino liofilico (amante de la fase continua) implica que existe una gran atracción entre las moléculas dispersas y el medio dispersante. Estos sistemas son termodinámicamente estables.

Las superficies liofóbicas se pueden convertir en liofílicas y viceversa; por ejemplo, una superficie limpia de vidrio que usualmente es hidrofílica puede volverse hidrofóbica al ser cubierta por una capa delgada de cera y a su vez, las gotas de un lubricante dispersas en un medio acuoso las cuales son hidrofóbicas pueden volverse hidrofílicas con la adición de alguna proteína a la emulsión.

CLASIFICACIÓN POR SU FORMA.

Existe otra clasificación basada en la forma de la partícula. Todos los coloides pueden ser clasificados en coloides esféricos y lineales. Como su nombre describe, los esféricos tienen partículas en forma de esfera y generalmente compacta y los lineales tienen partículas largas y fibrosas.¹

Desde el punto de vista de composición química los coloides se clasifican en inorgánicos y orgánicos y posteriormente en elementos óxidos, hidróxidos y sales.

Existen muchas más formas de clasificar a los coloides de manera más específica como por ejemplo: por medio de su viscosidad, de sus propiedades ópticas, etc. La más usual y útil es por la combinación de fases del medio continuo y la fase dispersa.

C.2.4 QUÍMICA COLOIDAL Y QUÍMICA SUPERFICIAL.

En los sistemas coloidales en donde coexisten dos o más fases, se interrelacionan la química coloidal y la superficial, debido a que se presenta una relación (área de contacto)/(volumen) muy grande. Estos sistemas reciben el nombre de dispersiones. Se podría decir que una dispersión existe si una gran cantidad de partículas se encuentra en una superficie de contacto.²

¹ Friberg, Bendixsen. "A simple experiment illustrating the structure of association colloids". Ref. Bibliográfica G.1-4
² Dean R. Barrigan. "Molecules Outside". An introduction to the physical chemistry of large molecules and small particles". Ref. Bibliográfica G.2-11

Existen tres estados de la materia (gas, líquido y sólido), combinándolos de dos en dos se tienen 9 diferentes posibilidades que han recibido un nombre particular (la mezcla de gases es siempre una sola fase):

Fase dispersa	Medio dispersante	Nombre	Ejemplos
líquido	gas	aerosol líquido	niebla, sprays líquidos
sólido	gas	aerosol sólido	humo, polvo
gas	líquido	espuma	espuma de jabón, espuma extingue fuego
líquido	líquido	emulsión	leche, mayonesa
sólido	líquido	sol, suspensión coloidal, pasta (alta concentración de sólidos)	pasta de dientes, sol de oro
gas	sólido	espuma sólida	hule espuma, coral de mar
líquido	sólido	emulsión sólida	perla
sólido	sólido	suspensión sólida	plástico pigmentado

Los sistemas de más de dos fases, por ejemplo una gelatina de leche que es una dispersión de aceite (líquido) en agua (líquido) y a su vez en grenetina (sólido) no han recibido nombre particular.¹

Cuando el medio dispersante es acuoso, se usa el término hidrosol y cuando la fase dispersa es de naturaleza polimérica, la dispersión se llama látex. En la interfase en donde están en contacto el medio dispersante y la fase dispersa, las propiedades tales como adsorción y efectos eléctricos de atracción/repulsión se vuelven evidentes y juegan un papel determinante en el análisis de las sustancias de esta naturaleza.²

Un ejemplo de una dispersión en emulsión es la mayonesa, la cual es preparada básicamente de tres líquidos: aceite, agua y yema de huevo así como también de algunos saborizantes. El agua y el aceite son insolubles el uno para con el otro y aunque sean mezclados efectivamente, tienden a separarse en poco tiempo. En la presencia de yema de huevo, las proteínas forman un recubrimiento para cada gotita de aceite que permite que no se

¹ Graham, Horace. "Food Colloids". Ref. Bibliográfica G.2-21

² Hiemenz. "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-8

vuelvan a juntar y las mantiene tan pequeñas que el simple golpeteo de las moléculas de agua evita que estas emerjan a la superficie.

Otros ejemplos de dispersiones son la niebla, que son aerosoles que se forman de la condensación de moléculas de agua provenientes del aire. Las partículas permanecen sin caer al suelo, debido a la gran cantidad de choques a los que se enfrentan de partículas afines y del aire que las rodea.¹

Muchas aplicaciones se les han encontrado a las dispersiones, como la fabricación de catalizadores de alto rendimiento, servilletas de gran absorbencia, filtros de agua de alta eficiencia, etc.

C.2.5 PROPIEDADES

PROPIEDADES CINÉTICAS

1. Ósmosis

El fenómeno osmótico se lleva a cabo cuando una solución y un disolvente (o dos soluciones de diferente concentración) están separadas por una membrana semipermeable, por ejemplo una membrana que sea permeable para el disolvente pero impermeable para el soluto. La tendencia natural de homogeneizar la concentración en ambos lados de la membrana produce una difusión del disolvente a través de la membrana.ⁱⁱ

La presión necesaria para balancear el flujo osmótico se llama presión osmótica, que es una propiedad coligativa que permite calcular la masa molecular relativa de substancias disueltas y tiene un valor práctico en el estudio de las macromoléculas.

Si pintura de agua es vertida dentro de un saco hecho de colidón o celofán, y el saco es colocado en agua pura, esta se difundirá hacia adentro del saco.ⁱⁱⁱ

2. Presentan movimiento Browniano

Las partículas coloidales dispersas en un medio líquido siempre se encuentran en movimiento, chocando azarosa y constantemente entre sí. Cuando las partículas son suficientemente grandes de manera que sea factible su observación, el movimiento perpetuo e irregular (en zig-zag), recibe el nombre de movimiento Browniano. Bajo condiciones normales en un líquido, una partícula browniana sufre alrededor de 10^{21} colisiones por segundo. Debido a que cada colisión modifica la trayectoria de la partícula es

¹ Compton's Encyclopaedia. "Compton's New Media Company: USA Colloid, Physical Chemistry, Solutions". Ref. Bibliográfica G.3-27

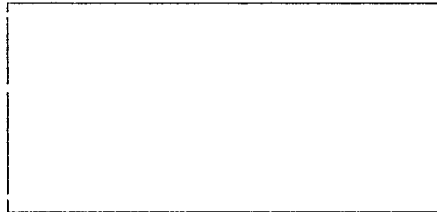
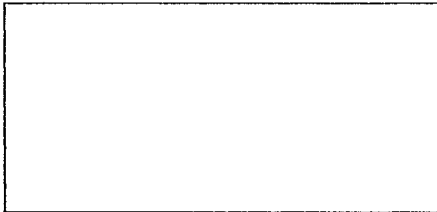
ⁱⁱ Lyklema, J. "Fundamentals to Colloid and Surface Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-13.

ⁱⁱⁱ Jirgensons, B. "Compendio de Química Coloidal". Ref. Bibliográfica G.2-17

prácticamente imposible describir los detalles de la ruta. Como resultado de este movimiento, ocurren fluctuaciones continuas de concentración.

El movimiento Browniano es provocado principalmente por energía cinética translacional.

La leche es una buena sustancia para observar y demostrar este movimiento. En una gota de leche diluida, se observa bajo el microscopio numerosas y diminutas gotas de grasa, girando y oscilando caóticamente en todas direcciones; las mas pequeñas se mueven mas rápidamente que las



LECHE SIN HOMOGENEIZAR

LECHE HOMOGENEIZADA

3. Difusión

La difusión es la tendencia de las moléculas a emigrar, de una región de mayor a otra de menor concentración y es un efecto directo de el movimiento Browniano.

PROPIEDADES DE ESTABILIDAD.

1. Tendencia a la agregación

Una propiedad física de las dispersiones coloidales es la tendencia de las partículas a agregarse. Los choques entre partículas dispersas en un medio liquido ocurren con frecuencia y la estabilidad de la dispersión se determina por la interacción entre las partículas cuando suceden estos choques.

La causa principal de la agregación son las fuerzas atractivas de van der Waals. Para contrarrestar la agregación y promover la estabilidad es necesario fuerzas de repulsión con la misma intensidad.

¹ Shaw, Duncan. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-12

2. Respuestas pronunciadas a perturbaciones externas pequeñas

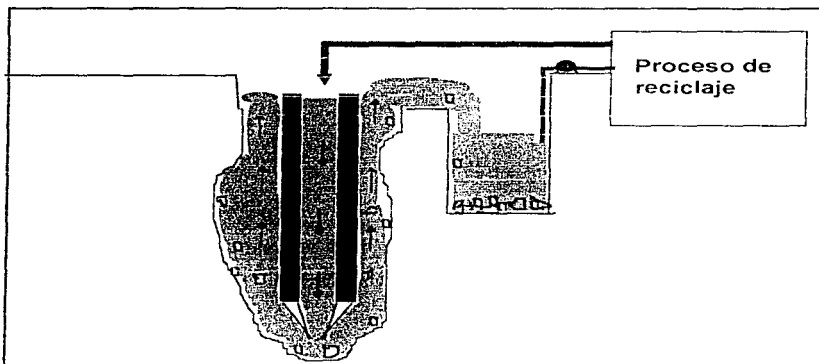
La cantidad de material requerido para modificar la estructura de una dispersión típica coloidal, suele ser muy pequeña y el cambio de propiedades muy grande. Esto significa que pequeñas cantidades de aditivos apropiados producen cambios de consistencias importantes.

Veamos un caso representativo del uso de esta propiedad.

En la excavación de pozos petroleros los grandes taladros son huecos, (o tienen soldado un tubo concéntrico más pequeño) a medida que se va perforando el pozo se debe evitar que el taladro se sobrecaliente o pierda lubricación y se deben ir sacando los trozos de tierra o roca que van quedando. Esto se logra bombeando hacia abajo por dentro del taladro, una suspensión de arcilla que desemboca al fondo del pozo y emerge después lentamente por entre el diámetro exterior del taladro y las paredes del agujero. Durante este proceso los desechos o trozos deben de mantenerse suspendidos en esta suspensión de arcilla. Cuando sale la suspensión contaminada a la superficie se manda a un tanque para separarla de manera que pueda volver a usarse enseguida.

La suspensión de arcilla es un sistema coloidal con una consistencia tal que puede ser bombeada y al mismo tiempo puede mantener los desechos suspendidos. Cuando el proceso es interrumpido por ejemplo para cambiar un taladro, es necesario que los desechos resistan suspendidos en la suspensión coloidal sin sedimentar, lo que requiere que se incremente la viscosidad de la suspensión; esto se logra agregando una pequeña cantidad de aditivo. Cuando la suspensión está en proceso de separación para poder ser reutilizada, la viscosidad debe ser menor para permitir que los desechos sedimenten en poco tiempo, lo que se logra también adicionando una pequeña cantidad de la substancia adecuada. La explicación es sencilla, cuando se aumenta la estabilidad del sistema, el líquido es más viscoso, y cuando se desestabiliza pierde viscosidad'. Observar la figura siguiente:

¹ Sarquis, J. "Coloidal Systems". Ref. Bibliográfica G.1-5



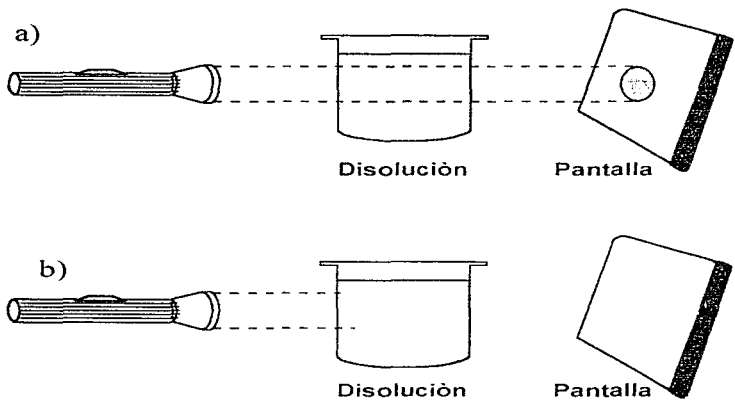
PROPIEDADES ÓPTICAS

1. Dispersan la luz visible (efecto Tyndall)

Las partículas coloidales son tan pequeñas que no parecen tener influencia sobre la trayectoria de la luz, sin embargo son capaces de dispersar la luz en forma muy efectiva. En consecuencia, la mayoría de los coloides parecen nebulosos u opacos a menos que se encuentren muy diluidos. Esta dispersión de la luz por las partículas coloidales se conoce como efecto Tyndall.¹

En la siguiente figura se muestra una comparación de la acción de la luz en una disolución verdadera y un coloide.

¹ Brown, Theodore. "La ciencia central". Ref. Bibliográfica G.2-10



En (a) se muestra que el rayo de luz pasa a través de la disolución sin dispersarse. El (b) el rayo es difuso y por eso no puede aparecer en una forma definida sobre la pantalla.

PROPIEDADES FÍSICAS

1. Resistencia al flujo.

Una propiedad característica en los coloides es su viscosidad, es decir la capacidad de resistencia al flujo. Mientras más alta sea una viscosidad, más se asemeja un sistema líquido a un sólido. La explicación de que esta propiedad sea importante en los coloides, es que en los sistemas coloidales lineales en donde las partículas largas se adhieren entre sí formando una red, la viscosidad crece enormemente en función del tamaño de agregado. Si la concentración de las partículas lineales es alta, la solución viscosa forma un gel. Las moléculas largas lineales son el producto de reacciones de polimerización o policondensación (generalmente forman largas cadenas).

Para agitar glicerina se necesita más energía que para agitar agua. Se dice por eso que el glicerina es más viscosa que el agua y similarmente el agua es más viscosa que el éter. Los líquidos cuyas moléculas tienden a asociarse en conglomerados más grandes son más viscosos.¹

¹ Fischer, E.K. "Colloidal dispersions". Ref. Bibliografica G.2-15

Viscosidad (cP) de líquidos a varias temperaturas (°C)

líquido	0°	20°	40°	60°
Agua	1.79	1.01	0.65	0.47
Glicerina	4600	850	-	-
Eter dietílico	0.29	0.24	0.20	0.16
Benceno	0.9	0.65	0.49	0.39

C.2.6 EXPERIMENTOS DE AGREGACIÓN Y FRAGMENTACIÓN

Existen varias técnicas para medir el grado de coagulación de partículas coloidales. Algunas de ellas sólo proporcionan información del estado de agregación, otras permiten conocer la distribución de tamaños y la forma de la partícula. Idealmente los sistemas se deben tratar sin dilución.

Aquí sólo se mencionan algunas técnicas (si se desea la explicación completa de cada experimento, consultar la referencia bibliográfica de ésta sección):

1. Turbiedad

Una de las técnicas más usadas para seguir la cinética de coagulación es la de monitorear la turbiedad de la dispersión a través del tiempo. Una de las desventajas de este método es que la turbiedad de algunos sistemas coloidales no se incrementa proporcionalmente al grado de agregación.¹

En la región Rayleigh a $< \lambda/5$, (λ = Longitud de honda), la turbiedad (τ) está definida como (ver APENDICE I):

$$\tau = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I}$$

I_0 = Intensidad de luz incidente.

I = Intensidad de luz medida.

L = Longitud del camino de esparcimiento de la luz.

Si la dispersión contiene partículas idénticas, la turbiedad es:

$$\tau = C \cdot v_0^2 \cdot z_0$$

C = Constante óptica

¹ Dobaiás, Bohuslav. "Coagulation and Flocculation. Theory and applications". Ref. Bibliográfica G.2-7

v_0 = Volumen de la partícula

z_0 = Concentración inicial de la partícula.

2. Citometría.

Esta técnica básicamente es usada para detectar y medir el tamaño de células animales y humanas dispersas. El citómetro es un aparato que mide el tamaño de una sola partícula, su velocidad de medición es aproximadamente de 10^5 partículas por minuto, su funcionamiento consiste en pintar las células con tintura fluorescente y posteriormente medir el efecto sobre la luz.¹

¹ Dobiáls, Bohuslav. "Coagulation and Flocculation. Theory and applications". Ref. Bibliográfica G.2-7

C.3 IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA COLOIDAL

Actualmente los coloides están presentes en casi todas las ramas científicas como la química pura, la biología, la ingeniería ambiental, la ciencia del petróleo, la bioquímica, la medicina, etcétera. La adsorción y la coagulación son importantes en la química analítica, química de los suelos, trabajos clínicos y en la preparación de mezclas farmacéuticas tales como las emulsiones. Las soluciones de materiales, de tanta importancia práctica como el caucho, el rayón, la celulosa y el almidón son otros coloides. Los jabones y muchos de los nuevos detergentes sintéticos se disuelven en agua para formar soluciones coloidales. La actividad superficial y la humectación son importantes en la industria textil. Los polímeros sintéticos como el nylon y el orlon, los silicones, y el caucho sintético son productos coloidales de reacciones de polimerización y policondensación. La adherencia de pinturas y de pegamentos y problemas de lubricación envuelven consideraciones de la química de los coloides. Problemas de química de coloides se encuentran en fotografía, imprenta, curtiduría e industrias cerámicas. También es de importancia la adsorción de gases en materiales porosos, la precipitación de polvo, humo y neblina.¹

El amplio rango de las aplicaciones industriales y tecnológicas de los sistemas coloidales, es un resultado directo que presentan por la diversidad de estructuras y propiedades microscópicas. El progreso en el desarrollo de nuevos materiales, está en la comprensión de estas estructuras y propiedades microscópicas y su influencia en propiedades macroscópicas.²

¹ Chandau F., Ottewill. "Introduction to polymer colloids". Ref. Bibliográfica G.2-22
² Jirgensons, B. "Compendio de Química Coloidal". Ref. Bibliográfica G.2-17

C.4 ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

C.4.1 INTRODUCCIÓN.

Los fenómenos pericinéticos son aquellos generados por translación y rotación browniana de partículas dispersas o de sus agregados. Estos movimientos obedecen a leyes estadísticas de azar. Los fenómenos ortocinéticos son los originados, por el flujo del medio fluido en donde se encuentran dispersas las partículas. Gran parte de la ciencia coloidal está basada en fenómenos pericinéticos debido a que el movimiento translacional y rotacional de partículas dispersas en líquidos y las fuerzas de interacción entre las mismas, determinan las propiedades de dispersiones respecto a la estabilidad, comportamiento reológico y formación estructural.

En 1917 Smoluchowski publicó una ecuación cinética para el movimiento Browniano en fenómenos de coagulación coloidal.¹

C.4.2 DEFINICIÓN.

Imaginemos que inicialmente una solución coloidal contiene exclusivamente partículas individuales y de forma esférica. Supongamos que al tiempo inicial ($t=0$) agregamos un electrolito adecuado de manera que la concentración electrolítica sea uniforme en la solución. Se da por hecho que las partículas estarán instantáneamente rodeadas por áreas de influencia atractiva. Cada partícula continuará su movimiento Browniano original hasta que se encuentre en una área atractiva de otra igual con la que se unirá para formar una doble - partícula. Esta doble - partícula también ejercerá un movimiento Browniano pero con una velocidad menor debido al aumento de tamaño y chocará con otra para formar un agregado tr - partícula y así sucesivamente hasta que se forme una distribución de tamaños.

En la naturaleza encontramos que los procesos de coagulación van acompañados de fragmentación (proceso opuesto a la coagulación), entonces la distribución de tamaños depende de las velocidades de agregación y fragmentación.

La ecuación de Smoluchowski es una representación matemática del proceso de agregación - fragmentación, que describe la evolución de la distribución de tamaños de los agregados (clusters) de manera muy simple y exacta en el comportamiento de coagulación coloidal, aunque puede ser aplicada a una diversidad de situaciones y/o campos de estudio.²

¹ Sonntag, R.E. "Fundamentals of Statistical Thermodynamics". Ref. Bibliográfica G.2-16

² Chandrasekhar, S. "Reviews of Modern Physics, Stochastic problems in Physics and Astronomy". Ref. Bibliográfica G.2-9.

D PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

D.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Se desea conocer la evolución de la distribución de tamaños de clusters en movimiento que se fragmenten y agreguen de diferentes formas usando la ecuación de Smoluchowski.

D.2 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

En su teoría de coagulación con fragmentación, Smoluchowski se basa en las siguientes premisas:¹

- Todas las partículas y agregados presentes en el sistema tienen forma esférica.
- Los choques son binarios y suceden al azar. Esta aproximación puede explicarse debido a que la probabilidad de que ocurran choques entre dos partículas es mucho mayor que aquella de que choquen tres o más partículas simultáneamente.
- El sistema es homogéneo en todo momento, es decir, se encuentra mezclado idealmente.

La ecuación de Smoluchowski es la siguiente:²

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i+j=k} \left[\underbrace{K(i+j)n_i n_j}_A - \underbrace{F(i+j)n_i n_j}_C \right] - \sum_{j=1}^k \left[\underbrace{K(k,j)n_k n_j}_D - \underbrace{F(k,j)n_{k+j}}_B \right]$$

n_k = número de agregados de tamaño k.

t = tiempo.

n_j = número de agregados de tamaño j.

n_i = número de agregados de tamaño i.

K = Kernel de agregación.

¹ Chandrasekhar, S. "Reviews of Modern Physics, Stochastic problems in Physics and Astronomy". Ref. Bibliográfica G.2-9.

² Costas, Moureau, Vicente. "Some analytical and numerical solutions for colloidal aggregation with fragmentation". Ref. Bibliográfica G.1-1

F = Kernel de fragmentación.

Los kernels representan a la "constante" de velocidad de agregación (K) o de fragmentación (F) (ver D.3 Análisis de Kernels).

Estos kernels dependen del tamaño de los agregados $K(k)$, $F(k)$ ó pueden considerarse constantes.

Esta es una ecuación diferencial no lineal ordinaria de primer orden que depende de las funciones K y F

Es una ecuación no lineal porque presenta productos de variables independientes, ordinaria porque la única variable independiente es el tiempo y es de primer orden porque sólo presenta primeras derivadas.¹

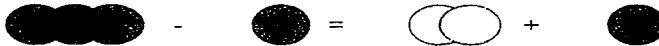
Está integrada por cuatro términos: (en las ilustraciones siguientes se explica cada uno considerando un valor de $k=2$)

Términos positivos:

A: Agregación de dos clusters para formar uno de tamaño k :

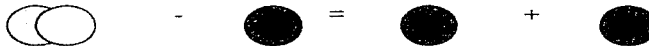


B: Fragmentación de un cluster cualquiera para formar uno de tamaño k :



Términos negativos:

C: Fragmentación de un cluster de tamaño k para formar otros cualesquiera:



D: Agregación de un cluster de tamaño k con otro para formar otro cualquiera.



Esta ecuación es el modelo matemático que permite conocer la cantidad de agregados de tamaño k , para cada tiempo. Sin embargo, nuestro objetivo es

¹ Stephanopoulos, "Chemical Process Control", Ref. Bibliográfica G.2-25

conocer la distribución en el tiempo de todos los agregados presentes, por lo que a cada tamaño de agregado corresponderá una ecuación diferencial, traduciéndose por lo tanto a un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas.

Dicho modelo está conformado de tantas ecuaciones diferenciales como número de moléculas/partículas hayan en el sistema, y para resolverlo es necesario resolver todas las ecuaciones diferenciales en forma simultánea.¹

¹ Costas, Moureau, Vicente. "Some analytical and numerical solutions for colloidal aggregation with fragmentation".
Ref. Bibliográfica G.1-1

D.3 ANÁLISIS DE KERNELES.

Se desea estudiar la ecuación empleando kernels típicos del comportamiento coloidal. Un kernel es la función de velocidad de agregación o fragmentación, que puede ser constante, variar con la temperatura, con la forma de la partícula, con el tamaño de los agregados, etc.

$$K, F = f(T, \Psi, k)$$

donde:

T	=	Temperatura
Ψ	=	Forma
k	=	Tamaño de partícula

Suponiendo que las partículas presentan forma esférica, y que K y F no dependen de T , basándonos en la introducción, estudiaremos la siguiente combinación de kernels:

1.- $K = \text{Constante}$ y $F = \text{Constante}$.

La velocidad de agregación y de fragmentación no dependen del tamaño de cluster.

2.- $K = f(i+j)$ y $F = \text{Constante}$.

La velocidad de agregación depende del tamaño de cluster, pero la de fragmentación no. Esto se presenta cuando las interacciones partícula-partícula aumentan proporcionalmente con el aumento de tamaño de clusters (Este es el caso de muchos polímeros)

3.- $K = \text{Constante}$ y $F = f(i+j)$

La velocidad de fragmentación aumenta proporcionalmente con el aumento de tamaño de clusters y la de agregación permanece constante. Esto podría presentarse debido a que con el aumento de tamaño, el movimiento browniano es más lento y por lo tanto los choques entre partículas son menos frecuentes.

4.- $K = f(i+j)$ y $F = f(i+j)$

Ambas velocidades se ven favorecidas con el aumento de tamaño de las partículas.

Cuando $F \gg K$, se considera coagulación lenta. Se entiende que las fuerzas de repulsión son fuertes, lo que genera que no todos los encuentros sean efectivos.

Cuando $K \gg F$, se considera coagulación rápida. La mayoría de los encuentros son efectivos.

La intensidad de K y F se puede modificar con un electrolito, el cual actúa neutralizando cargas.

Obviamente los modelos de K y F que utiliza la presente tesis son totalmente empíricos pero son aproximaciones razonables de los reales y permiten obtener resultados congruentes.

D.4 TAMAÑO PROMEDIO

Como su nombre lo dice, el tamaño promedio es el promedio de tamaños de agregados y es significativo porque proporciona una idea global del nivel de agregación del sistema.

El tamaño promedio se calcula dividiendo el número de partículas entre el número de agregados.

E METODOLOGÍA

E.1 MÉTODO

Debido a la no linealidad de las ecuaciones del modelo, no existe una teoría general para su solución, por lo que las alternativas posibles son:

1. Aplicar algún método numérico.
2. Desarrollar un modelo lineal que aproxime el comportamiento dinámico del sistema no lineal en un intervalo próximo a ciertas condiciones específicas conocidas (problema de condiciones iniciales).

El método numérico es una técnica mediante la cual el problema se resuelve usando exclusivamente operaciones aritméticas, que por el gran número de cálculos requiere del uso de equipo computacional. No se lineariza porque no nos interesa la solución alrededor de un solo punto, sino la distribución a lo largo del tiempo y los periodos de estudio son normalmente mucho mayores que los que se emplearían en una linearización con resultados confiables.

Las variables de entrada que se necesitan son: n_k iniciales, tiempo al que se desean los resultados, dimensión del paso, y las funciones K y F .

Puede aplicarse cualquier método numérico que genere soluciones congruentes. En la tesis se escogió el RK de cuarto orden aplicado a ecuaciones diferenciales simultáneas puesto que se ajusta a nuestras necesidades, ya que el esfuerzo computacional es moderado, permitiendo que el tiempo de cálculo de cada resultado no sea exagerado y el error global en la solución, aceptable. Dicho error está conformado de dos partes: a) el error de truncamiento causado por la naturaleza del método empleado en la aproximación a los valores de las funciones y b) el error de redondeo causado por el número limitado de dígitos de cifras significativas que puede retener la computadora.¹

(Observar la siguiente tabla comparativa para una comparación de métodos.)

¹ Chapra & Canale, "Métodos numéricos para Ingenieros con aplicaciones en computadoras personales". Ref. Bibliográfica G.2-18.

Método	No. de Valor es iniciales requeridos	Interacciones necesarias	Error global	Facilidad de cambiar paso	Esfuerzo computa- cional (*)	Comentarios
Un paso						
Euler	1	No	$O(h)$	Fácil	Fácil	Bueno en aproximaciones rápidas
Heun	1	Si	$O(h^2)$	Fácil	Moderado	
Póligono mejorado	1	No	$O(h^2)$	Fácil	Moderado	
Ralston de segundo orden	1	No	$O(h^3)$	Fácil	Moderado	RK de segundo orden minimiza el error de truncamiento. Usado ampliamente.
RK de cuarto orden	1	No	$O(h^4)$	Fácil	Moderado	Usado ampliamente
RK-Fehlberg	1	No	$O(h^5)$	Fácil	Moderado a difícil	La aproximación en el error permite modificar el tamaño de un paso
Pasos múltiples						
Heun sin principio	2	Si	$O(h^2)$	Fácil	Moderado a difícil	Método de pasos múltiples simples
Milne	4	Si	$O(h^3)$	Fácil	Moderado a difícil	Algunas veces inestable
Adams de cuarto orden	4	Si	$O(h^3)$	Difícil	Moderado a difícil	

h = Intervalo de tiempo (dt) en la evaluación.

(*) El esfuerzo computacional es equivalente al número de evaluaciones de la función necesarias para alcanzar un resultado.¹

E.1.1 MÉTODO RUNGE KUTTA.

El sistema de ecuaciones de Smoluchowski se puede representar como:

$$\frac{dn_1}{dt} = f_1(n_j, K(j), F(j))$$

$$\frac{dn_2}{dt} = f_2(n_j, K(j), F(j))$$

$$\frac{dn_3}{dt} = f_3(n_j, K(j), F(j))$$

.

.

.

$$j = 1, 2, 3, \dots, m$$

m = número de partículas en el sistema

La solución requiere que se conozcan los valores de todas las n_k para un valor inicial del tiempo. Es por esto que a tiempo cero, a todos los n_k se les asignó el valor de cero menos a n_1 (cantidad de agregados de tamaño uno) que se le asignó el valor del número total de partículas.

Se deben determinar los kernels K y F como valores constantes o bien como funciones de k, i o j .

El método de Runge Kutta es el siguiente:

$$n_{k(i+1)} = n_{k(i)} + h \left[\frac{1}{6} (a_{k_1} + 2a_{k_2} + 2a_{k_3} + a_{k_4}) \right]$$

Valor actual = valor inicial + tamaño de paso \times pendiente calculada.

¹ Chapra & Canale. "Métodos numéricos para Ingenieros con aplicaciones en computadoras personales". Ref. Bibliográfica G.2-18.

donde:

$$a_{k_1} = f_k(n_{(i)})$$

$$a_{k_2} = f_k\left(n_{(i)} + \frac{1}{2}ha_1\right)$$

$$a_{k_3} = f_k\left(n_{(i)} + \frac{1}{2}ha_2\right)$$

$$a_{k_4} = f_k(n_{(i)} + ha_3)$$

La forma de usar el método para resolver las ecuaciones diferenciales simultáneamente es calculando todas las a_{k_1} ($k=1, \dots, m$), posteriormente todas las a_{k_2} , luego las a_{k_3} y finalmente las a_{k_4} , una vez hecho esto, se calculan los valores de todas las n_k del paso $[n_{k(i+1)}]$.

En el libro de métodos numéricos que se describe en la bibliografía se encuentran ejemplos de solución de sistemas de ecuaciones diferenciales y la deducción del método RK.¹

¹ Chapra & Canale. "Métodos numéricos para ingenieros con aplicaciones en computadoras personales". Ref. Bibliográfica G.2-18.

E.2 PROGRAMA.

El programa que se explica a continuación está hecho en Fortran 77, debido a que es un lenguaje diseñado para la resolución de problemas matemáticos; en el APÉNDICE II se presenta el mismo programa en su versión para Visual Basic, con el objeto de que el lector tenga otra opción de consulta.

c Ecuación de Smoluchowski (La c le indica al compilador que la línea es **c** un comentario).

c SIGNIFICADO DE VARIABLES Y CONSTANTES.

c	Nombre en el programa	Tipo de objeto	Significado/uso
c	v()	variable	Arreglo para guardar los valores de n_k .
c	p()	variable	Arreglo para guardar los valores de las pendientes de las funciones (f_k en el método de RK)
c	vprov()	variable	Arreglo para guardar los valores de las $n_{k,i}$, calculados en el paso anterior ($n_{k(i)}$) y que se usan para calcular los valores de n_k para el paso actual ($n_{k(i+1)}$). (ver ecs.)
c	r()	variable	Arreglo de 4 renglones por m columnas para guardar los valores de a_{k1} , a_{k2} , a_{k3} y a_{k4} , del método de RK.
c	paso()	constante	Arreglo que tiene los valores 0.5, 0.5 y 1.0 necesarios para automatizar el cálculo de a_{k2} , a_{k3} y a_{k4} dentro de un "loop".
c	m	variable	Número de partículas del sistema.
c	tpo	variable	Tiempo total al que se desean los resultados
c	h	constante	Intervalo de tiempo
c	w	variable	Contador del "loop" del tiempo.
c	i, j, is, iy, ik	variable	Variables auxiliares que se usan como

c			contadores.
c	ss, ssum	variable	Variables auxiliares
c	Prom	variable	Variable en la que se guarda el tamaño promedio de las partículas.
c	c	variable	Es un contador de iteraciones utilizado para guardar los resultados de cada 100 pasos del método de RK, de modo que al final no se tenga un archivo demasiado grande y además se agilice la ejecución del programa.
c			
c			
c			
c			
c	sa, sb, sc, sd	variable	Variables auxiliares que se usan para calcular los términos A, B, C, D de la ecuación de Smoluchowski. (ver explicación de la ecuación de Smoluchowski)
c			
c			

c INICIO DEL PROGRAMA.

c DIMENSIONAMIENTO DE VARIABLES Y DE CIFRAS SIGNIFICATIVAS.

```
IMPLICIT real * 8 (a-h,o-z)
DIMENSION v(20) , p(20)
DIMENSION r(4, 20) , paso(3) , vprov(20)
```

c APERTURA DEL ARCHIVO DE SALIDA.

```
open (unit = 10, file = pavz.dat", status = unknown")
```

c ASIGNACIÓN DE VALORES FIJOS.

```
paso(1) = 0.5
paso(2) = 0.5
paso(3) = 1.0
h = 0.001
```

c RECOPIACIÓN DE DATOS INICIALES.

```
write (6, *) "De el número de moléculas que integran el sistema"
read (5, *) m
write (6,*) "Diga el tiempo al que desea sus resultados"
read (5, *) tpo
```

c ASIGNACIÓN DE VALORES INICIALES.

```

c = 0
v(1) = m
Do 1 i = 2, m
  v(i) = 0.0

```

1 Continue

c APERTURA DEL LOOP DEL TIEMPO.

```

Do 2 w = 0.001, tpo, h

```

c MÉTODO DE RUNGE KUTTA

c Se guardan en vprov() los valores de v()

```

Do 3 is = 1, m
  vprov(is) = v(is)

```

3 Continue

c CÁLCULO DE a_{k1}

```

Call pend (p, v, m)
Do 4 is = 1, m
  r(1, is) = p(is) * h

```

4 Continue

c CÁLCULO DE a_{k2} , a_{k3} , a_{k4} .

```

Do 7 iy = 2, 4, 1
  Do 5 is = 1, m
    v(is) = vprov(is) + paso(iy - 1) * r(iy - 1, is)

```

5 Continue

```

call pend (p, v, m)

```

```

Do 6 is = 1, m
  r(iy, is) = h * p(is)

```

6 Continue

7 Continue

c RESULTADOS DEL RK.

```

Do 8 is = 1, m
  ss = (R(1, is) + 2.0 * R(2, is) + 2.0 * R(3, is) + R(4, is)) / 6
  v(is) = vprov(is) + ss

```


8 Continue

c NORMALIZACIÓN.

DO 9 is = 1, m
sum = sum + v(is) * ik

9 Continue

Do 10 is = 1, m
v(is) = v(is) * m / sum

10 Continue

c PROMEDIO DE TAMAÑOS

Prom = 0
Do 11 i = 1, m
Prom = Prom + v(i)

11 Continue

Prom = m / prom

c SE ALMACENAN LOS DATOS DEL PASO EN EL ARCHIVO pavz.dat.

c = c + 1

If (c.eq.100) then
write (10, 100) w, prom, v(1), v(2), v(3), v(4), v(5) "hasta

v(m)"

100 format (22(3x, f12.9))
c = 0

Else
Endif

c FIN DEL LOOP DEL TIEMPO.

2 Continue

Write (6, *) "El programa terminó de correr"

c CÁLCULO DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI (Equivale a calcular

c las f_k del método RK. Es por esto que se le llamó a la subrutina con el

c nombre de "pend()"

c Aquí se usan los kerneles $F=50$, $K=1$; para usar distintos kerneles, se

- c substituyen el 1 y el 50 por los kernels deseados.

```
Subroutine pend (p, v, m)
IMPLICIT real x8 (a-h, o-z)
DIMENSION v(20), p(20)
Do 12 k = 1, m, 1
  sa = 0.0
  sb = 0.0
  sc = 0.0
  sd = 0.0
  Do 13 j = 1, m
    If ((k + j).le.m) then
      sb = sb + 50 * v(i) * v(j)
      sd = sd + 1 * v(k + j)
    Else
      Endif
  Do 13 i = 1, m
    If ((i + j).eq.k) then
      sa = sa + 50 * v(i) * v(j)
      sc = sc + 1 * v(i + j)
    Else
      Endif
13 Continue
  p(k) = 0.5 * (sa - sc) - (sb - sd)
12 Continue

Return
end
```

F RESULTADOS Y CONCLUSIONES

F.1 RESULTADOS

Se realizaron diversas corridas del programa empleando los siguientes valores de kernels:

		KERNELES ESTUDIADOS								
		K								
		1	2	10	50	$(i+j)0.1$	$(i+j)0.5$	$(i+j)$	$(i+j)1.5$	$(i+j)2$
F	1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	10	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	$(i+j)0.1$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	$(i+j)0.5$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	$(i+j)$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	$(i+j)1.5$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	$(i+j)2$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

- K= Constante F= Constante
- K= $f(i,j)$ F= Constante
- K= Constante F= $f(i,j)$
- K= $f(i,j)$ F= $f(i,j)$

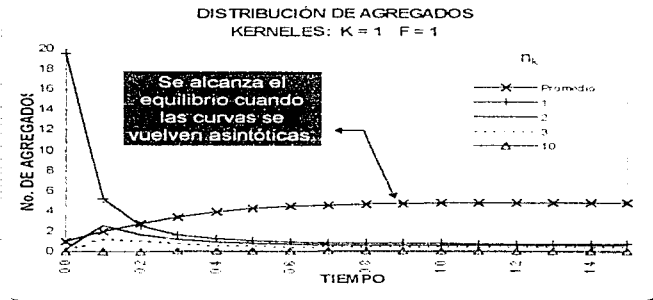
A partir de los resultados generados, se realizaron gráficas de número de agregados (ordenada: n_k) vs tiempo (abscisa: t) para diversos tamaños de agregado, de modo de poder observar la distribución de tamaños en el sistema. En las mismas gráficas, se presenta el tamaño promedio de agregado a cada tiempo (t). La serie completa de gráficas se presenta en el APÉNDICE III.

(Nota: Al consultar las gráficas, tomar en cuenta que el tamaño promedio no indica un número de agregados, sino la cantidad promedio de partículas que tienen los agregados presentes en el sistema.)

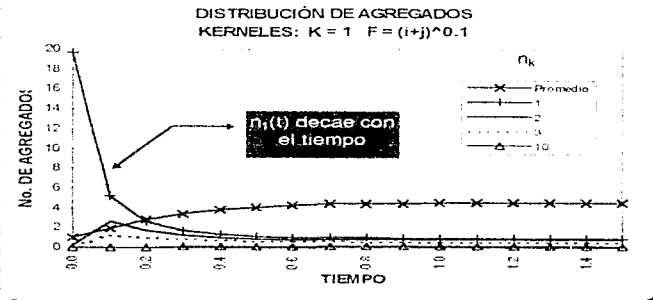
F.2 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se puede observar lo siguiente:

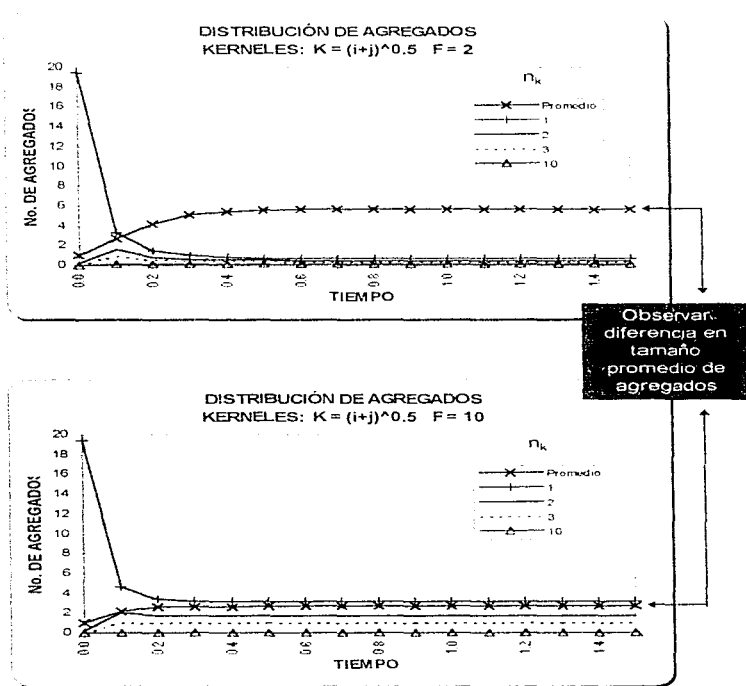
1. Para todas las combinaciones de kernels se observa que las concentraciones de los diferentes tamaños de agregados se vuelven constantes, lo cual ocurre al alcanzarse el equilibrio y por lo tanto la estabilidad del sistema. Lo mismo ocurre entonces con el valor promedio, y se observa que alcanza su valor constante a un tiempo corto.



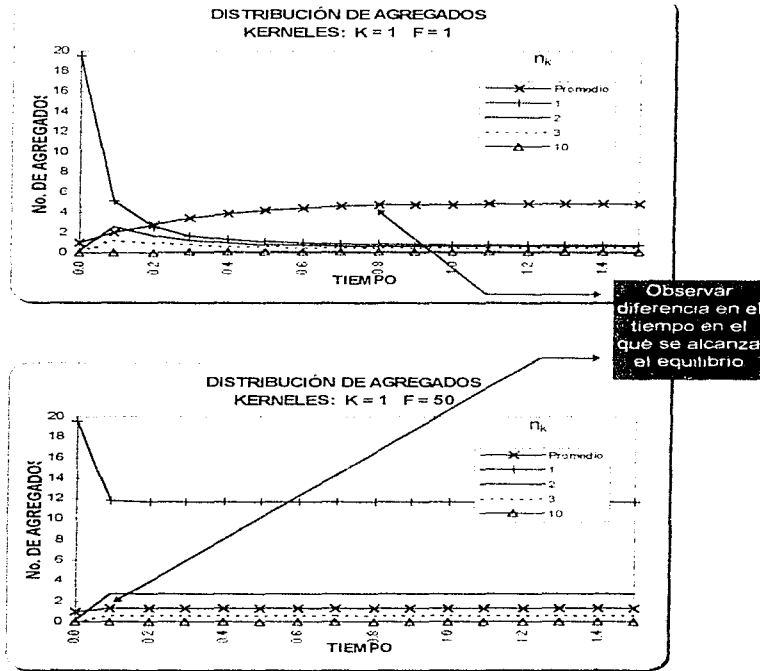
2. Para todos los casos, $n_1(t)$ decae monótonamente con el tiempo desde $t=0$, ya que se forman agregados más grandes a expensas de las partículas de tamaño unitario. Al mismo tiempo, el número de partículas de mayor número de agregación, que es cero al inicio, aumenta a expensas de las de menor número de agregación.



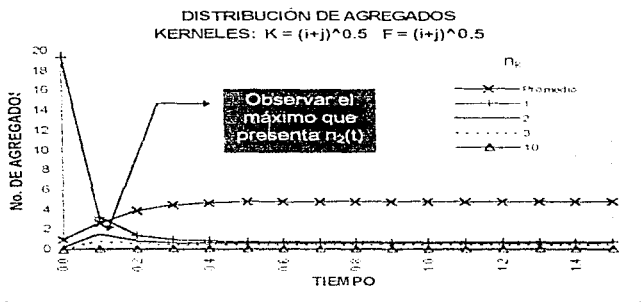
3. Cuando el kernel de fragmentación es constante, el tamaño promedio aumenta proporcionalmente al kernel de agregación, de la misma manera, cuando el kernel de agregación es constante, el tamaño promedio disminuye proporcionalmente al kernel de fragmentación:



4. Cuando los kernels de agregación o fragmentación tienen un valor grande, por ejemplo 10 o 50, el equilibrio se alcanza más rápido, es decir el sistema se vuelve estable en menos tiempo:



5. En algunos casos, a tiempos cortos, las curvas de número de agregados muestran un máximo. De esta forma, el número y tamaños de los agregados podrá controlarse al conocerse la cinética de su formación.



Estos resultados indican que la ecuación de Smoluchowski permite conocer la evolución de la distribución de tamaños de clusters en movimiento que se fragmenten y agreguen de diferentes formas y la técnica utilizada para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales acopladas es apropiada. La estabilidad del método depende del valor del intervalo de tiempo dt ; por ejemplo, para el caso de kernels de la forma $(i+j)^{\alpha}$, $dt \approx 10^{-2}$ para obtener resultados congruentes.

Desafortunadamente, existen pocos estudios experimentales que permitan comparar los resultados aquí obtenidos. Obviamente, este modelo es simple, y aproximaciones más realistas deben adaptarse a problemas específicos (por ejemplo la inclusión de una función de concentración de electrolito en los kernels) lo que sólo implicará la modificación del código escrito y probado en este trabajo.

G BIBLIOGRAFIA

G.1 ARTÍCULOS

1. **COSTAS, MOREAU, VICENTE**, "Some analytical and numerical solutions for colloidal aggregation with fragmentation". en Journal of physics A. México-Facultad de química- Departamento de Física y Química teórica, Math. Gen.28 . Noviembre 1995.
2. **ELMINYAWI, GANGOPADHYAY, SORENSEN**. "Numerical solution to the Smoluchowski Aggregation-Fragmentation equation" en J. Colloid and interface Sci. (1990)
3. **RINGENBACH, CHAUVETEAU et.al.**, "Aggregation/Fragmentation of colloid alumina.", en: Journal of colloid an interface science. France-Institute of Charles Sardon, 1995.
4. **FRIBERG, BENDIKSEN** , "A simple experiment illustrating the structure of association colloids", en Journal of chemical education. USA-University of Missouri, V-56 N-8 Agosto 1979.
5. **SARQUIS, J**, "Colloidal systems" in Chem Supplement. USA-Miami University.
6. **PROST & RONDELEZ**, "Structures in colloidal physical chemistry" en Supplement to nature. Vol 350, Abril (1991).

G.2 LIBROS

7. **DOBAIÁS BOHUSLAV**. "Coagulation and Flocculation. Theory and applications" Surfactant science series. Marcel Dekker Inc. NY University of Regensburg Germany. (1993)
8. **HIEMENZ, P.C.** "Principles of colloid and surface chemistry". M. Dekker, Inc NY, (1986).
9. **CHANDRASEKHAR, S.** "Reviews of Modern Physics, Stochastic problems in Physics and Astronomy" American Institute of Physics. University of chicago, V. 15, Number 1, (1943)
10. **BROWN THEODORE**. "La ciencia central". Prentice Hall. Ed. Hispanoamericana. Tercera edición. Coloides (1987).

11. **DEAN R. BARRIDGE** "Modern Colloids. An introduction to the physical chemistry of large molecules and small particles." Dirvan Nostrand. N.Y. (1990).
12. **SHAW , DUNCAN J.** "Introduction to colloid and surface chemistry". Interscience Publishers. (1986).
13. **LYKLEMA, J** "Fundamentals of interface and colloid science". Academic press. London.
14. **MYSELS, KAROL J.** "Introduction to colloid chemistry" Interscience Publishers V. XV. (1978).
15. **FISCHER. E. K.** "Colloidal dispersions" J. Wiley. New York (1959).
16. **SONNTAG, R. E.** "Fundamentals of statistical thermodynamics". J. Wiley New York.
17. **JIRGENSONS B.** "Compendio de Química Coloidal" Compañía Editorial Continental (1987).
18. **CHAPRA & CANALE.** "Métodos numéricos para ingenieros con aplicaciones en computadoras personales". Mc. Graw-Hill, (1996).
19. **CRUZ, CHAMIZO & GARRITZ.** "Estructura Atómica, un enfoque químico" Adisson Wesley Iberoamericana (1987).
20. **HILLEBOE E. HERMAN.** "Manual de tratamiento de aguas" Limusa. Publicado por el Departamento de Sanidad del estado de Nueva York, Albany. (1994).
21. **GRAHAM.D. HORACE.** "Food Colloids" The AVI Publishing company INC. Westport Connecticut. (1979).
22. **CHANDAU F. OTTEWILL.** "Introduction to polymer colloids" Klewer Academic Publisheres. Instituto Charles Sardom. Strabourg France (1992).
23. **TORAL MA. TERESA.** "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos" Bilbao Urmo. (1973).
24. **DESIRE, CH., VILLANEUVE, F.** "Anatomía, Fisiología e Higiene". Montaner y Simón, Barcelona. (1979).
25. **STEPHANOPOULOS, GEORGE.** "Chemical Process Control". Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. (1984).

G.3 DICCIONARIOS.

26. WEBSTER'S NEW WORLD DICTIONARY, Simon & Shuster inc. USA .
"colloid". (1995).

27. COMPTON'S ENCYCLOPEDIA, Compton's New Media Company. USA.
"colloid, physical chemistry, solutions" (1994)

APENDICE I

Los primeros estudios de la dispersión de la luz en sistemas coloidales fueron realizados por Faraday, quien queriendo describir la existencia de partículas en el oro, preparó oro coloidal, a través del cual hizo pasar un haz de luz. En el experimento una de sus observaciones, quizá la más importante fue la revelación de la dispersión de la luz, cuyo fenómeno era análogo a la dispersión de luz que provocan las partículas de polvo suspendidas en la atmósfera. Tyndall continuó con los estudios de este efecto, el cual posteriormente recibiera su nombre.¹

La primera interpretación matemática y física de este efecto sobre sistemas coloidales fue desarrollada por Rayleigh en 1871, sus sucesores fueron Mie (1908), Debye (1915) y Gans (1925). En los últimos años, ha habido un progreso considerable en el estudio de la dispersión de la luz, como resultado de las tecnologías laser, las sofisticadas máquinas electrónicas para medir y reportar datos y de las computadoras que facilitan el análisis de resultados experimentales y generan datos de funciones matemáticas complejas que permiten hacer comparaciones rápidas con resultados experimentales.

El estudio de la dispersión de la luz es una herramienta para calcular el tamaño de partícula y algunas veces la forma, la rapidez de difusión y la cinética de agregación para los sistemas coloidales. Los principios básicos son los siguientes (para un análisis matemático detallado consulte la bibliografía 8):

La dispersión de un haz de luz que atraviesa un sistema coloidal es función de la fase dispersa y el medio dispersante. Comparando la intensidad de la luz que pasa a través del medio dispersante en ausencia de partículas "I₀", con aquella en presencia de partículas "I₁" (se puede minimizar la influencia sobre la luz del medio dispersante) se encuentra lo siguiente:

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp[-(\varepsilon + \tau)\Delta x]$$

donde:

ε - Absorbancia de las partículas suspendidas.

τ - Turbiedad de la suspensión.

Δx - Distancia recorrida por la luz.

¹ Mysels. "Introduction to Colloid Chemistry". Ref. Bibliográfica G.2-14

El rayo de luz se atenúa debido a la absorción por parte de las partículas (ε), así como a la dispersión que provocan las mismas (τ). Para partículas esféricas se tiene que:

$$\varepsilon = NC_{abs} = N \Pi R^2 Q_{abs}$$

y

$$\tau = NC_{disp} = N \Pi R^2 Q_{disp}$$

donde:

N - Número de partículas por unidad de volumen

C_{abs}, C_{disp} - Sección trasversal para absorción y dispersión respectivamente.

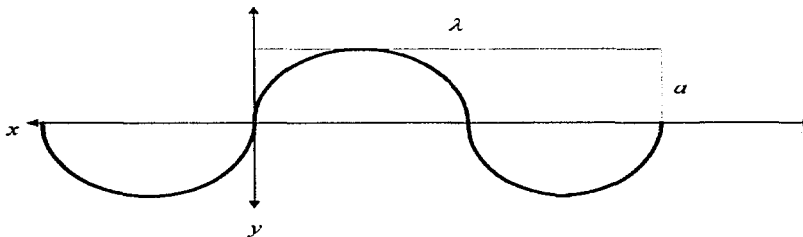
Q_{abs}, Q_{disp} - Factores de eficiencia de absorción y dispersión respectivamente.

R - Radio de la partícula coloidal.

En general la eficiencia Q es una función complicada de la longitud de onda de la luz incidente, el índice de refracción i , el ángulo de observación θ y el tamaño de las partículas R . De esta forma la medición de la dispersión de la intensidad de luz a diferentes ángulos de observación, a diferentes longitudes de onda y a diferentes concentraciones de partículas suspendidas conllevan a información acerca del tamaño de agregado.

Las limitaciones de ésta técnica son las siguientes:

1. Solo funciona para ondas electromagnéticas en la región de Rayleigh en donde $a < \lambda / 5$. (Una onda electromagnética consiste en un campo eléctrico y uno magnético oscilantes).



donde:

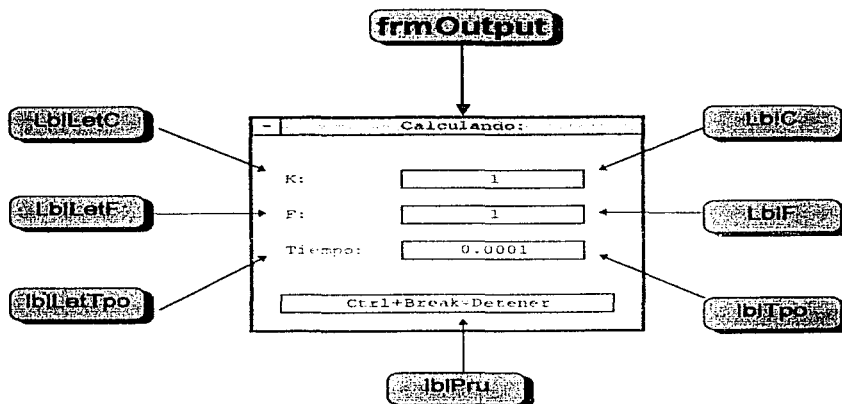
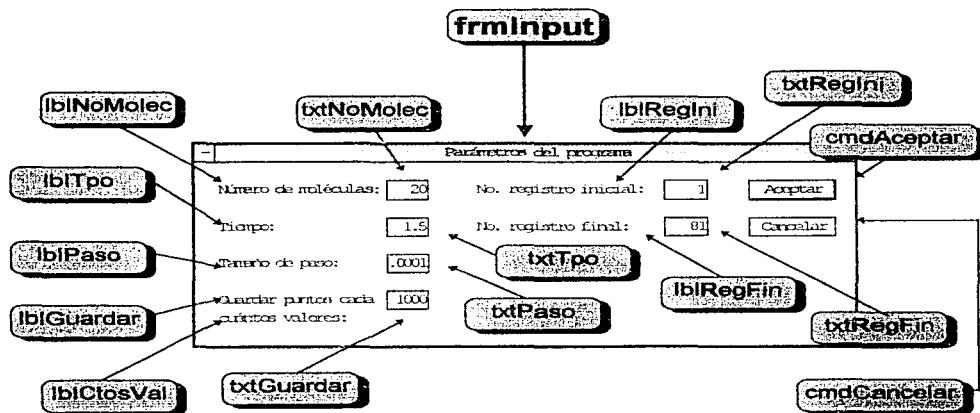
α - Es la amplitud de onda y corresponde al valor máximo del campo eléctrico.

λ - Es la longitud de onda y corresponde a la distancia en la que la onda tiene una oscilación completa.

2. Solo pueden ser obtenidas interpretaciones congruentes para agregados de más de 6 partículas cada uno.
3. Se requiere que las soluciones a estudiar no estén saturadas.
4. La orientación de las partículas puede provocar influencia en la dispersión de la luz.
5. Esta restringida la distribución a una variedad de tamaños pequeña.¹

¹ Dobalás. "Coagulation and flocculation, theory and applications". Ref. Bibliográfica G.2-7

APÉNDICE II : PROGRAMA EN VISUAL BASIC (DOS)



CONTENIDO DEL ARCHIVO "INPUT.FRM"

```

'$FORM frmInPut
'$FORM frmOutPut
DECLARE SUB Smolu ()

SUB cmdAceptar_Click ()
CALL Smolu
END SUB

SUB cmdCancelar_Click ()
CLOSE
END
END SUB

SUB Form_Load ()
OPEN "kernel.dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = 27
END SUB

SUB txtGuardar_GotFocus ()
txtGuardar.SelStart = 0
txtGuardar.SelLength = LEN(txtGuardar.Text)
END SUB

SUB txtNoMolec_GotFocus ()
txtNoMolec.SelStart = 0
txtNoMolec.SelLength = LEN(txtNoMolec.Text)
END SUB

SUB txtPaso_GotFocus ()
txtPaso.SelStart = 0
txtPaso.SelLength = LEN(txtPaso.Text)
END SUB

SUB txtRegFin_GotFocus ()
txtRegFin.SelStart = 0
txtRegFin.SelLength = LEN(txtRegFin.Text)
END SUB

SUB txtRegIni_GotFocus ()

```



```

txtRegIni.SelStart = 0
txtRegIni.SelLength = LEN(txtRegIni.Text)
END SUB

```

```

SUB txtTpo_GotFocus ()
txtTpo.SelStart = 0
txtTpo.SelLength = LEN(txtTpo.Text)
END SUB

```

CONTENIDO DEL ARCHIVO "SMOLU.BAS"

```

TYPE t_Kernel
  num AS STRING * 3
  Esp1 AS STRING * 1
  C AS STRING * 10
  Esp2 AS STRING * 1
  F AS STRING * 10
  CRLF AS STRING * 2
END TYPE

```

```

'$FORM frmOutput
'$FORM frmInput
DECLARE FUNCTION C! (i AS INTEGER, j AS INTEGER)
DECLARE FUNCTION F! (i AS INTEGER, j AS INTEGER)
DECLARE SUB ps (s$)
DECLARE SUB Norma ()
DECLARE SUB pend (pl(), N!())
COMMON SHARED MaxN AS INTEGER
COMMON SHARED sa AS SINGLE
COMMON SHARED sb AS SINGLE, sc AS SINGLE
COMMON SHARED sd AS SINGLE, Prom AS SINGLE
COMMON SHARED N(), p(), kk(), paso(), Nprov()
COMMON SHARED Kernel AS t_Kernel

```

OPTION EXPLICIT

```

SUB Norma ()
DIM SumM AS SINGLE, ii AS INTEGER
SumM = 0
FOR ii = 1 TO MaxN

```

```
SumM = SumM + N(ii) * ii
NEXT ii
FOR ii = 1 TO MaxN
  N(ii) = (N(ii) / SumM) * MaxN
NEXT ii
END SUB
FUNCTION C! (i AS INTEGER, j AS INTEGER)
SELECT CASE LTRIM$(RTRIM$(Kernel.C))
  CASE "1", "2", "10", "50"
    C = VAL(Kernel.C)
  CASE "(i+j)^0.1"
    C = (i + j) ^ .1
  CASE "(i+j)^0.5"
    C = (i + j) ^ .5
  CASE "(i+j)^1.0"
    C = (i + j) ^ 1!
  CASE "(i+j)^1.5"
    C = (i + j) ^ 1.5
  CASE "(i+j)^2.0"
    C = (i + j) ^ 2!
END SELECT
END FUNCTION

FUNCTION F! (i AS INTEGER, j AS INTEGER)
SELECT CASE LTRIM$(RTRIM$(Kernel.F))
  CASE "1", "2", "10", "50"
    F = VAL(Kernel.F)
  CASE "(i+j)^0.1"
    F = (i + j) ^ .1
  CASE "(i+j)^0.5"
    F = (i + j) ^ .5
  CASE "(i+j)^1.0"
    F = (i + j) ^ 1!
  CASE "(i+j)^1.5"
    F = (i + j) ^ 1.5
  CASE "(i+j)^2.0"
    F = (i + j) ^ 2!
END SELECT
END FUNCTION
```

```

SUB ps (s$)
frmOutput.IblPru.Caption = s$
END SUB

```

```

SUB Smolu ()
DIM i AS INTEGER, ii AS INTEGER, iy AS INTEGER
DIM TpoFin AS SINGLE, h AS SINGLE, Tpo AS SINGLE
DIM SumN AS SINGLE, RegI AS INTEGER, RegF AS INTEGER
DIM aGuardar AS SINGLE, Reg AS INTEGER, BufSal AS STRING
DIM PtosCalc AS SINGLE

```

```

MaxN = VAL(frmInput.txtNoMolec.Text)
REDIM N(MaxN), p(MaxN), kk(4, MaxN), paso(3), Nprov(MaxN)
TpoFin = VAL(frmInput.txtTpo.Text)
h = VAL(frmInput.txtPaso.Text)
RegI = VAL(frmInput.txtRegIni.Text)
RegF = VAL(frmInput.txtRegFin.Text)
aGuardar = VAL(frmInput.txtGuardar.Text)
frmInput.HIDE
frmOutput.SHOW
ps "Ctrl+Break=Detener"

```

```

paso(1) = .5
paso(2) = .5
paso(3) = 1

```

'OJO: con(sin) fracción mol.-----

```

FOR Reg = RegI TO RegF
  OPEN "Reg" + LTRIM$(STR$(Reg)) + ".txt" FOR OUTPUT AS #2 LEN =
  4096
  GET 1, Reg, Kernel
  * ps Kernel.C
  * ps Kernel.F
  frmOutput.IblIC.Caption = LTRIM$(Kernel.C)
  frmOutput.IblIF.Caption = LTRIM$(Kernel.F)

```

Títulos en el archivo:

```

BufSal = "C=" + LTRIM$(RTRIM$(Kernel.C)) + " "
BufSal = BufSal + "F=" + LTRIM$(RTRIM$(Kernel.F))
BufSal = BufSal + " h=" + LTRIM$(STR$(h)) + " "
BufSal = BufSal + "Almacenar 1 de cada " + LTRIM$(STR$(aGuardar))
+ " puntos."
PRINT #2, BufSal
BufSal = "Tiempo Promedio "

```

```

FOR i = 1 TO MaxN
  BufSal = BufSal + FORMAT$(i, "000000") + " "
NEXT i
PRINT #2, BufSal

```

'Comienza el cálculo:

```

N(1) = MaxN
FOR i = 2 TO MaxN
  N(i) = 0
NEXT i

```

```

PtosCalc = 0
FOR Tpo = h TO TpoFin STEP h
  FOR ii = 1 TO MaxN
    Nprov(ii) = N(ii)
  NEXT ii

```

```

CALL pend(p(), N())

```

```

FOR ii = 1 TO MaxN
  kk(1, ii) = p(ii) * h
NEXT ii

```

```

FOR iy = 2 TO 4
  FOR ii = 1 TO MaxN
    N(ii) = Nprov(ii) + paso(iy - 1) * kk(iy - 1, ii)
  NEXT ii

```

```

CALL pend(p(), N())

```

```

FOR ii = 1 TO MaxN

```

```

        kk(iy, ii) = h * p(ii)
    NEXT ii
NEXT iy

FOR ii = 1 TO MaxN
    N(ii) = Nprov(ii) + 1 / 6 * (kk(1, ii) + 2 * kk(2, ii) + 2 * kk(3, ii) + kk(4,
ii))
NEXT ii

Norma

Prom = 0
FOR i = 1 TO MaxN
    Prom = Prom + N(i)
NEXT i
Prom = MaxN / Prom

frmOutput.lblTpo.Caption = FORMAT$(Tpo, "#0.0000")
IF PtosCalc MOD aGuardar = 0 THEN
    BufSal = FORMAT$(Tpo, "00.0000") + " " + FORMAT$(Prom,
"000000.000000") + " "
    FOR i = 1 TO MaxN
        BufSal = BufSal + FORMAT$(N(i), "000000.000000") + " "
    NEXT i
    PRINT #2, BufSal
END IF
PtosCalc = PtosCalc + 1

NEXT Tpo
CLOSE #2
NEXT Reg

frmOutput.HIDE
CLOSE
frmInput.SHOW

END SUB

```

```
SUB pend (p(), N())
DIM i AS INTEGER, j AS INTEGER, k AS INTEGER

FOR k = 1 TO MaxN
  sa = 0!
  sb = 0!
  sc = 0!
  sd = 0!
  FOR j = 1 TO MaxN
    i = k - j
    IF i > 0 THEN
      sa = sa + C(i, j) * N(i) * N(j)
      sb = sb + F(i, j) * N(i + j)
    END IF
    IF k + j <= MaxN THEN
      sc = sc + C(k, j) * N(k) * N(j)
      sd = sd + F(k, j) * N(k + j)
    END IF
  NEXT j
  p(k) = .5 * (sa - sb) - (sc - sd)
  PRINT "sa"; sa; "sb"; sb; "sc"; sc; "sd"; sd; "MaxN"; MaxN; "t"; k
  PRINT p(k)
NEXT k

END SUB
```

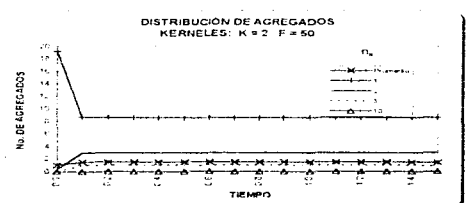
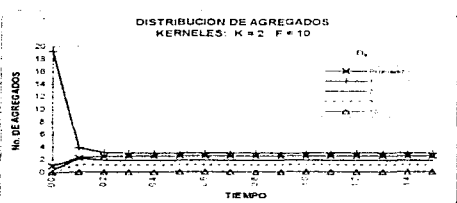
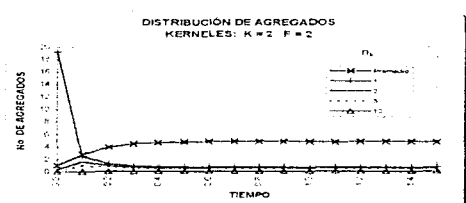
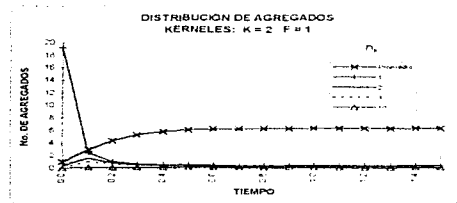
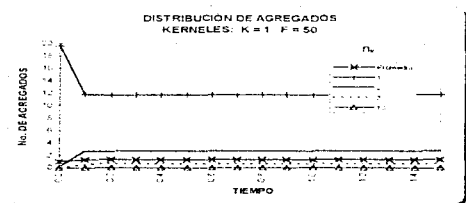
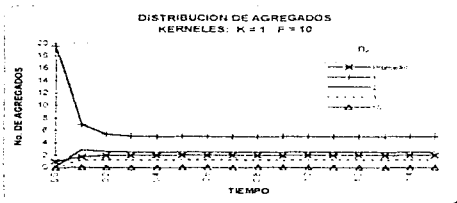
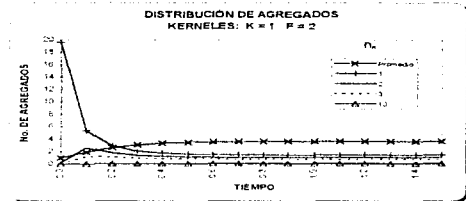
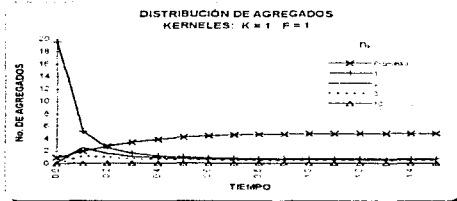
CONTENIDO DEL ARCHIVO "KERNELS.DAT"

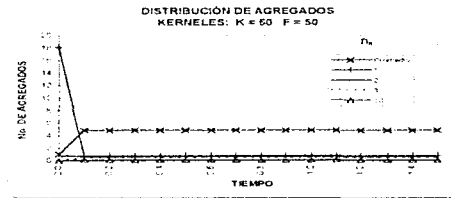
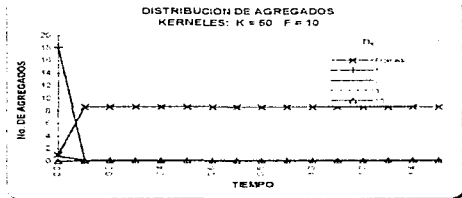
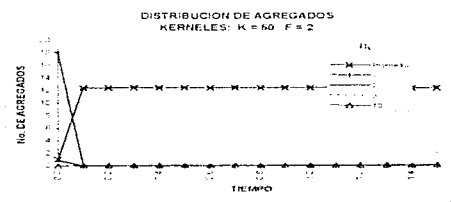
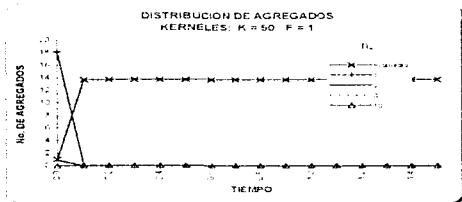
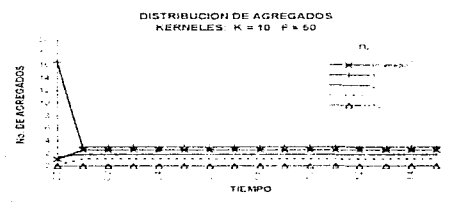
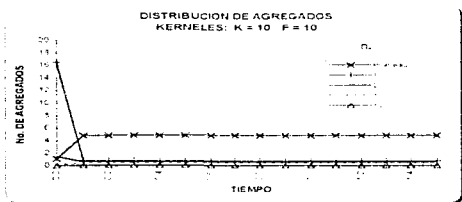
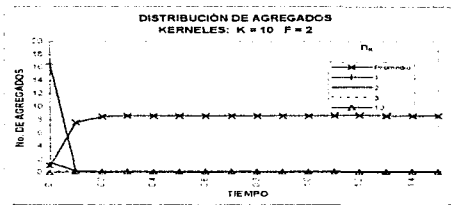
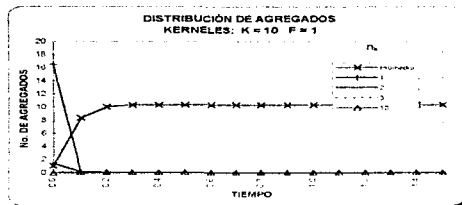
1	1	1
2	1	2
3	1	10
4	1	50
5	1	$(i+j)^{0.1}$
6	1	$(i+j)^{0.5}$
7	1	$(i+j)^{1.0}$
8	1	$(i+j)^{1.5}$
9	1	$(i+j)^{2.0}$
10	2	1
11	2	2
12	2	10
13	2	50
14	2	$(i+j)^{0.1}$
15	2	$(i+j)^{0.5}$
16	2	$(i+j)^{1.0}$
17	2	$(i+j)^{1.5}$
18	2	$(i+j)^{2.0}$
19	10	1
20	10	2
21	10	10
22	10	50
23	10	$(i+j)^{0.1}$
24	10	$(i+j)^{0.5}$
25	10	$(i+j)^{1.0}$
26	10	$(i+j)^{1.5}$
27	10	$(i+j)^{2.0}$
28	50	1
29	50	2
30	50	10
31	50	50
32	50	$(i+j)^{0.1}$

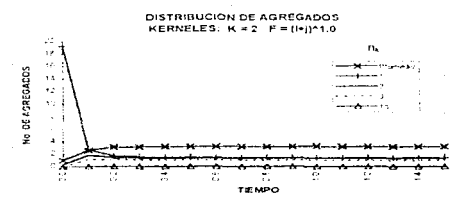
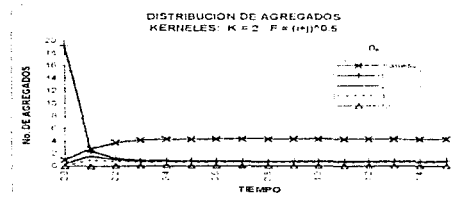
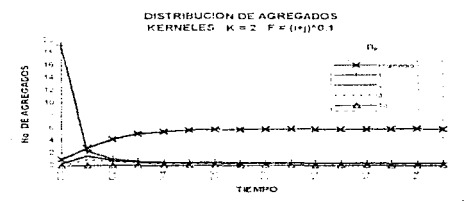
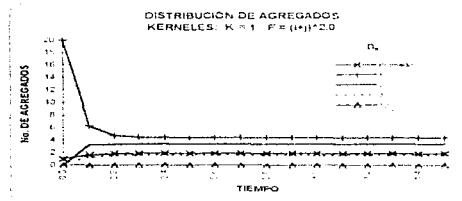
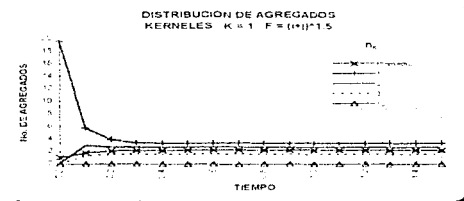
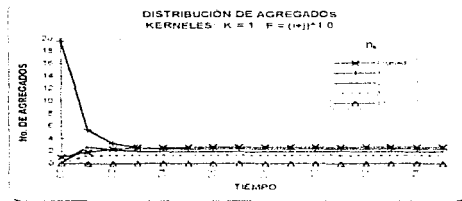
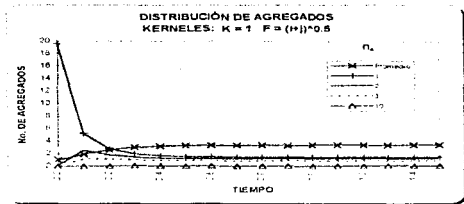
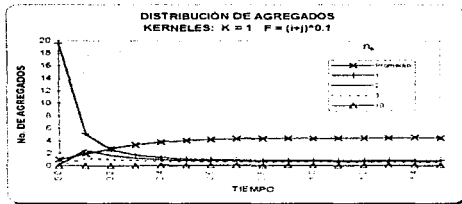
33	50	$(i+j)^{0.5}$
34	50	$(i+j)^{1.0}$
35	50	$(i+j)^{1.5}$
36	50	$(i+j)^{2.0}$
37	1	1
38	1	2
39	1	10
40	1	50
41	1	$(i+j)^{0.1}$
42	1	$(i+j)^{0.5}$
43	1	$(i+j)^{1.0}$
44	1	$(i+j)^{1.5}$
45	1	$(i+j)^{2.0}$
46	1	1
47	1	2
48	1	10
49	1	50
50	1	$(i+j)^{0.1}$
51	1	$(i+j)^{0.5}$
52	1	$(i+j)^{1.0}$
53	1	$(i+j)^{1.5}$
54	1	$(i+j)^{2.0}$
55	1	1
56	1	2
57	1	10
58	1	50
59	1	$(i+j)^{0.1}$
60	1	$(i+j)^{0.5}$
61	1	$(i+j)^{1.0}$
62	1	$(i+j)^{1.5}$
63	1	$(i+j)^{2.0}$
64	1	1
65	1	2
66	1	10
67	1	50

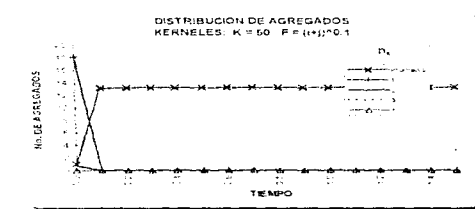
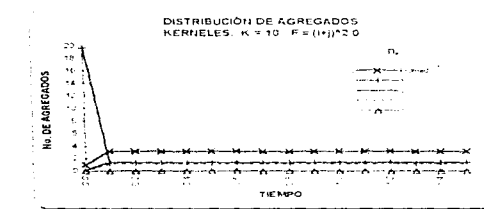
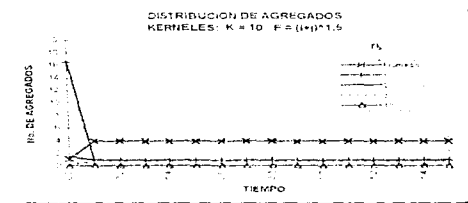
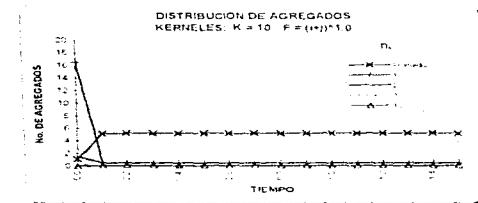
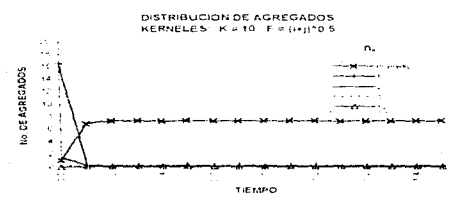
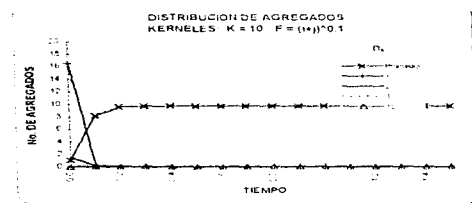
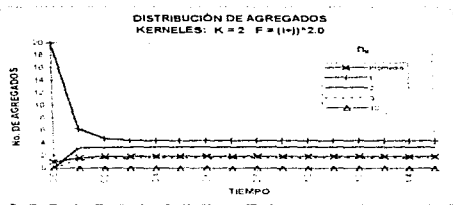
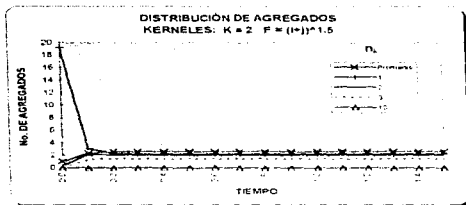
68	1	$(i+j)^{0.1}$
69	1	$(i+j)^{0.5}$
70	1	$(i+j)^{1.0}$
71	1	$(i+j)^{1.5}$
72	1	$(i+j)^{2.0}$
73	1	1
74	1	2
75	1	10
76	1	50
77	1	$(i+j)^{0.1}$
78	1	$(i+j)^{0.5}$
79	1	$(i+j)^{1.0}$
80	1	$(i+j)^{1.5}$
81	1	$(i+j)^{2.0}$

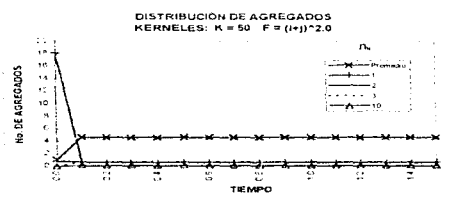
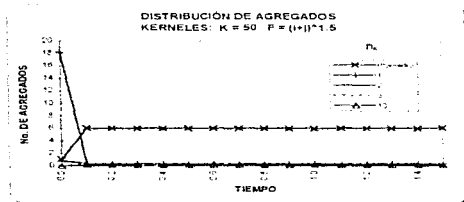
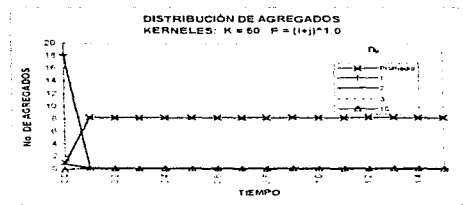
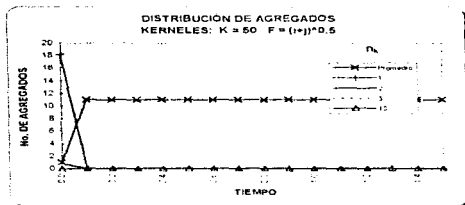
APENDICE III: RESULTADOS

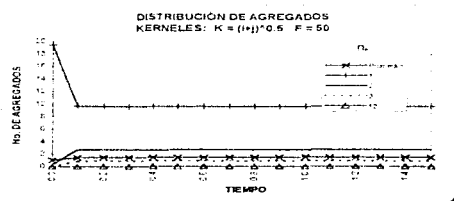
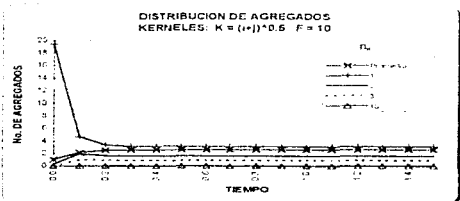
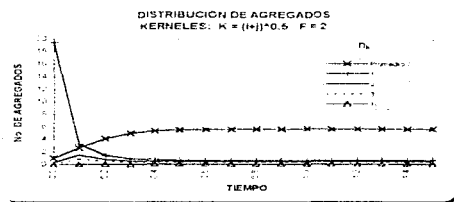
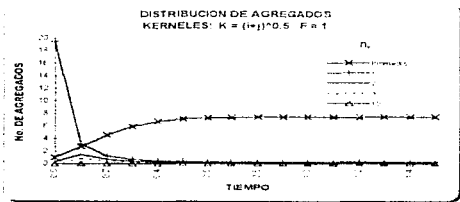
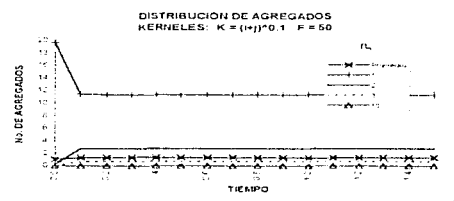
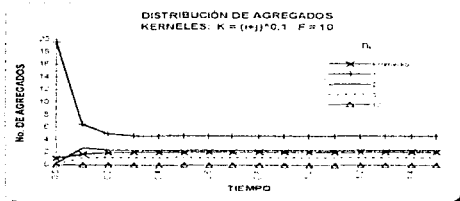
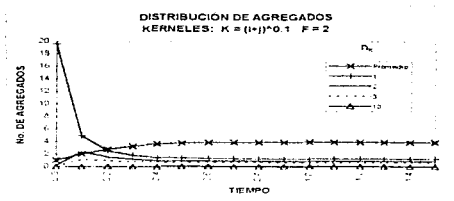
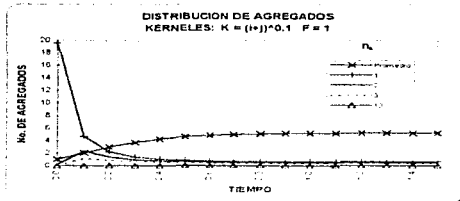


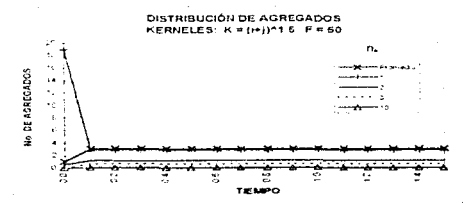
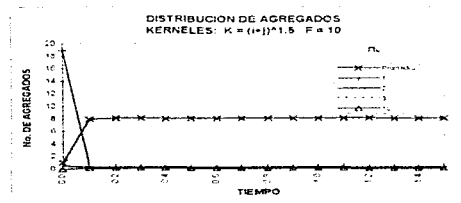
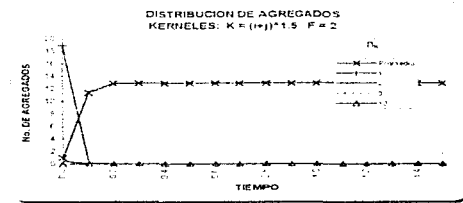
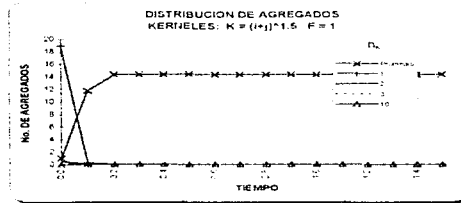
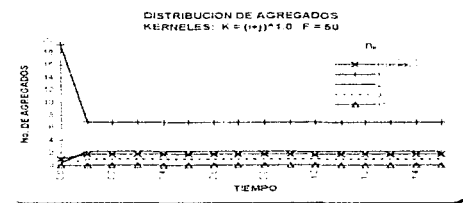
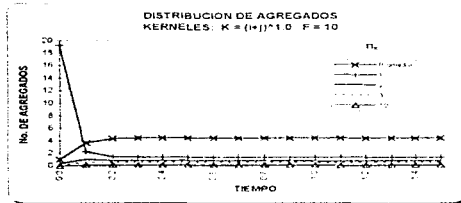
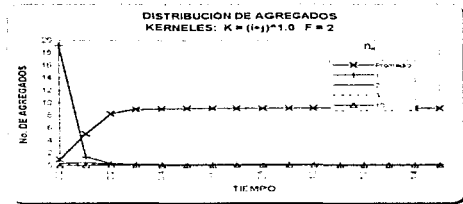
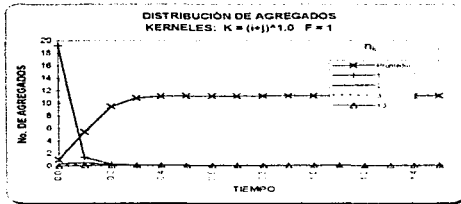












ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

74-1010-1011

