



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN DE SEÑALES FOTO-ACÚSTICAS POR  
FRACTALES PARA EL SEGUIMIENTO DE LA FOTO-  
POLIMERIZACIÓN DE RESINAS DENTALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

JORGE PINEDA LÓPEZ

TUTOR

DOCTORA MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS

Septiembre 2007



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM



Universidad Nacional  
Autónoma de México



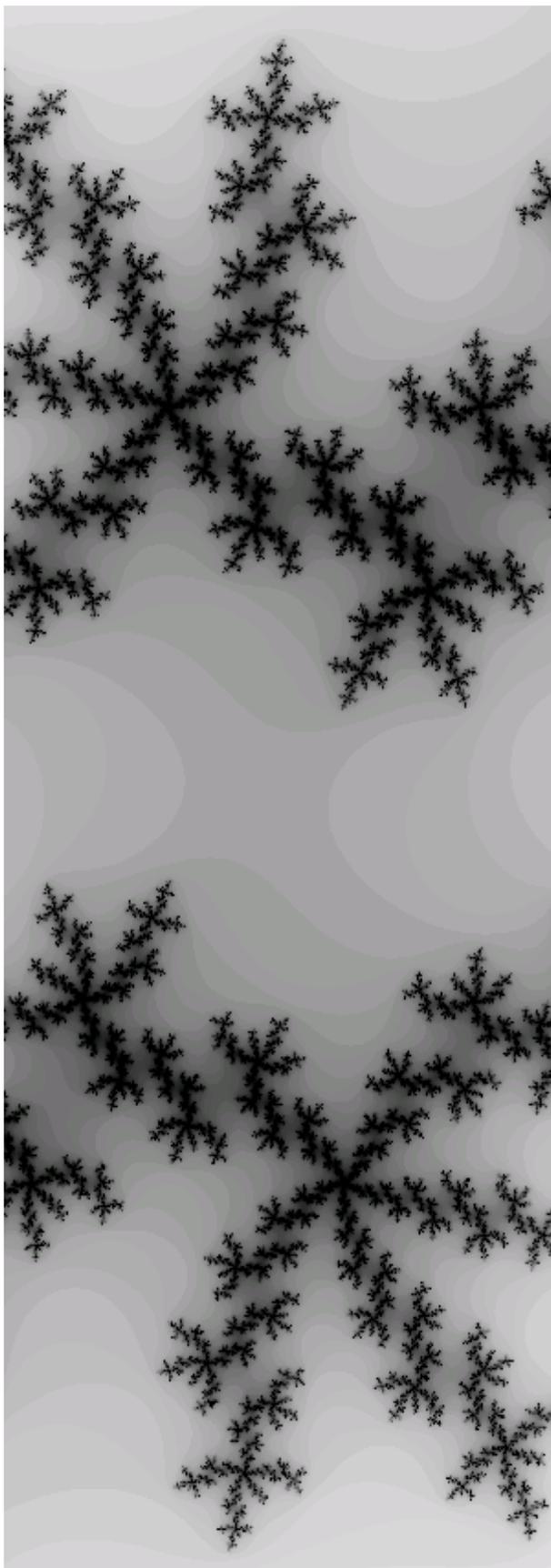
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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.

## AGRADECIMIENTOS



Resulta injusto mencionar solo algunos nombres de aquellos que contribuyeron de una u otra forma tanto para la desarrollo de esta Tesis como para la conclusión de mi carrera, así pues trataré en la medida de lo posible hacer extenso este agradecimiento.

Primeramente a mi familia el apoyo brindado todos estos años, en seguida agradezco a la Doctora Margarita Navarrete Montesinos la oportunidad que me dió para hacer la tesis bajo su dirección así como también su paciencia y sus invaluable consejos.

A todos y a cada uno de mis profesores, laboratoristas la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos, y al personal administrativo que labora en la facultad por las facilidades para el uso de las instalaciones.

A mis compañeros de la Facultad todos los momentos vividos durante nuestra estancia en la misma.

Al Doctor Salvador Godoy Salas todos sus consejos. Agradezco al Físico Cesar Zepeda Pérez la oportunidad de aprender n-cosas de computación bajo su dirección así como también sus valiosos consejos.

Al Doctor James Bassingthwaighte por los artículos que me facilitó, también quiero agradecer a Eric Wijmenga por el permiso que me dio para usar sus imágenes.

Al **Instituto de Ingeniería** y al CCADET por permitirme hacer uso del equipo y del instrumental, y al Instituto de Investigación en Materiales por las muestras químicas proporcionadas.

Quiero agradecer a los doctores Rosalba Castañeda Guzmán, Lucia Medina Gómez, Ricardo Berlanga Zubiaga y Alexander Balankhin por aceptar ser mis sinodales.

*Finalmente quiero agradecer muy especialmente a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO que con el proyecto PAPIIT (IN 103706) desarrollé mi trabajo de tesis.*

# **Dedicatoria**

**A mi familia**

**Sin el apoyo incondicional de toda mi familia no hubiera sido posible conseguir este sueño tan anhelado.**

**Quiero dar un agradecimiento especial a mis padres y muy en particular a mi madre por su gran esfuerzo, entereza, y devoción de madre.**

**Gracias familia**

*Gracias madre*

*Caminante, son tus huellas el camino y nada más.  
Caminante, no hay camino: se hace camino al andar.  
Al andar, se hace camino, y al volver la vista atrás  
Se ve la senda que nunca se ha de volver a pisar.  
Caminante, no hay camino, sino estelas en la mar.*

*Antonio Machado*

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS .....	2
DEDICATORIA .....	3
RESUMEN .....	6
TABLA DE CONTENIDOS.....	7
LISTA DE FIGURAS .....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
<i>ANTECEDENTES HISTÓRICOS</i> .....	10
<i>CONCEPTOS BÁSICOS</i> .....	11
OBJETIVOS .....	22
2. EXPERIMENTOS.....	23
<i>MUESTRAS</i> .....	23
<i>EQUIPO</i> .....	23
<i>METODOLOGÍA</i> .....	24
3. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LAS SERIES DE TIEMPO.....	27
4. ANÁLISIS DE LAS SEÑALES FOTO-ACÚSTICAS POR MÉTODOS FRACTALES.....	29
<i>ACONDICIONAMIENTO DE SEÑALES</i> .....	29
<i>DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS</i> .....	31
<i>APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS</i> .....	34
5. FRACTALES Y EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN.....	40
6. RESULTADOS.....	43
7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	45
<i>PERFILES DE COMPORTAMIENTO USANDO R/S</i> .....	45
<i>PERFILES DE COMPORTAMIENTO USANDO DA</i> .....	46
8. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DA Y FTIR.....	47
8. CONCLUSIONES.....	49
9. ALCANCES Y PERSPECTIVAS.....	50
APÉNDICE A    FRACTALES .....	51
APÉNDICE B    CORRELACIÓN .....	55
APÉNDICE C    POLÍMEROS .....	56
APÉNDICE D    FTIR.....	60
APÉNDICE E    SUAVIZADO (SMOOTHING).....	62
APÉNDICE F    PROPAGACIÓN DE ONDAS .....	63
APÉNDICE G    PROGRAMACIÓN .....	64
APÉNDICE H    GALERÍA.....	101
BIBLIOGRAFÍA.....	102

## TABLA DE CONTENIDOS

**INTRODUCCIÓN:** en esta sección se describen los antecedentes históricos en cuanto al uso de fractales como herramienta de análisis, así como también los conceptos teóricos que dan soporte a cada aspecto que se trata en el presente trabajo (polimerización, ultrasonido etc.).

**EXPERIMENTO:** en esta sección se describen las características de los materiales e instrumental utilizado para el desarrollo del experimento así como también la metodología para la recolección de los datos con los que se trabajara.

**PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LAS SERIES DE TIEMPO:** este apartado muestra esquemáticamente la secuencia de pasos que se deben seguir para el estudio de las señales foto-acústica.

**ANÁLISIS DE LAS SEÑALES FOTO-ACÚSTICAS POR MÉTODOS FRACTALES:** este apartado aborda el tratamiento que se les da a las señales foto-acústicas para ser estudiadas por métodos fractales.

El primer tema que se muestra, es el relacionado con el acondicionamiento de las señales foto-acústicas a fin de ser puestas en un formato óptimo para su posterior manipulación.

El segundo tema que se trata es la metodología que se sigue para la implementación de los métodos fractales R/S y DA.

En el tercer tema se detalla la aplicación de las técnicas fractales a las señales acondicionadas.

**FRACTALES Y EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN:** aquí se muestra la evolución del comportamiento fractal del proceso de polimerización.

**RESULTADOS:** esta sección muestra la información obtenida al aplicar las técnicas fractales a las 55 señales que se obtuvieron del experimento.

**INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS:** en esta sección se hace un análisis de los resultados obtenidos con R/S y DA.

**COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS FTIR Y DA:** como se menciona más adelante, FTIR es el estándar para el seguimiento de la conversión de dobles enlaces durante la polimerización, en esta sección se hace un comparativo de los resultados que se obtuvieron con esta técnica y los correspondientes de DA.

**APÉNDICES:** aquí se incluyen varios apartados con temas específicos cuya finalidad es dar soporte a los distintos capítulos de la tesis, cada uno de estos apéndices esta etiquetado con una letra del alfabeto.

**APÉNDICE A:** teoría de fractales

**APÉNDICE B:** correlación.

**APÉNDICE C:** polímeros.

**APÉNDICE D:** FTIR.

**APÉNDICE E:** suavizado de curvas.

**APÉNDICE F:** propagación de ondas

**APÉNDICE G:** los códigos de los programas utilizados para el análisis de las señales (acondicionamiento, R/S, DA) se encuentran en este apartado así como también los diagramas de flujo correspondientes.

**APÉNDICE H:** galería visual.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Series de tiempo de dos eventos distintos.
- Figura 2** Gráfica de algún experimento.
- Figura 3** Amplificación vertical y horizontal.
- Figura 4** Escalamiento adecuado
- Figura 5.** Curvas cinéticas del porcentaje de conversión del proceso de polimerización del metil-metacrilato disuelto en benceno a diferentes porcentajes.
- Figura 6** comportamiento homogéneo y no homogéneo de la cinética de polimerización.
- Figura 7.** Mecanismos de auto-aceleración y auto-desaceleración.
- Figura 8.** Dipolos elasticos.
- Figura 9.** Arreglo experimental.
- Figura 10.** Tiempos en que se recaban los datos.
- Figura 11.** Señal foto-acústica completa.
- Figura 12.** Señal acondicionada.
- Figura 13.** Aplicación de los métodos R/S y DA a un intervalo de una señal acondicionada.
- Figura 14.** Aplicación de R/S a una señal acondicionada.
- Figura 15.** Derivada de R/S.
- Figura 16.** Valores de H obtenidos de las señales acondicionadas aplicando R/S.
- Figura 17.** Aplicación de DA a una señal acondicionada.
- Figura 18.** Derivada de DA.
- Figura 19.** Valores de H obtenidos de las señales acondicionadas aplicando DA.
- Figura 20.** Evolución del comportamiento fractal visto con DA.
- Figura 21.** Evolución del comportamiento fractal visto por R/S.
- Figura 22.** Evolución del comportamiento fractal visto en las señales 1, 30 y 55.
- Figura 23.** Resultados del aplicar R/S a las 55 señales acondicionadas.
- Figura 24.** Resultado de aplicar DA a las 55 señales acondicionadas.
- Figura 25.** Interpretación de los resultados obtenidos con R/S.
- Figura 26.** Interpretación de los resultados obtenidos con DA.
- Figura 27.** Comparación de los métodos FTIR y DA.

## RESUMEN

En la ciencia es necesario contar con herramientas de análisis que sean robustas, confiables y descriptivas, una de esas herramientas son las técnicas fractales. En la actualidad, son diversas las áreas en que se usan técnicas fractales para el estudio de series de tiempo y otros aspectos de la naturaleza en los cuales la geometría euclidiana y los métodos estadísticos convencionales no son efectivos.

En este trabajo se hace uso de tales técnicas para seguir la cinética de foto-polimerización de una resina dental la cual pasa por los siguientes estados condensados: líquido, líquido viscoso, visco-elástico heterogéneo, visco-elástico homogéneo y sólido vítreo.

La cinética de la foto-polimerización de la resina dental bis-GMA/TEGDMA es seguida por foto-acústica pulsada y las señales foto-acústicas adquiridas en función del tiempo, durante todo el proceso son estudiadas haciendo uso de dos técnicas fractales: a) Análisis de Re-escalamiento de rango [Re-scaled Range Análisis, (**R/S**)] y b) Análisis Dispersional [Dispersional Análisis, (**DA**)]. Ambos algoritmos son implementados en lenguaje C, y el parámetro de seguimiento es el coeficiente de Hurst,  $H$ , y antes de aplicarlos las señales estas son acondicionadas para su procesamiento (cortadas, normalizadas y suavizadas).

Aplicando los algoritmos a las señales **PA**, obtenemos perfiles de comportamiento del parámetro  $H$  en función del tiempo de reacción. Ambos métodos (**R/S**) y **DA** muestran la naturaleza multifractal de la cinética de reacción. Sin embargo, es el método **DA** el que nos lleva a la identificación de los dos tipos de reacción de entrecruzamiento: la homogénea y la heterogénea. La primera se asocia con una  $H$  lineal y la segunda a una  $H$  no lineal monótona y creciente que es asociada con la auto-aceleración/auto-desaceleración de la reacción.

El perfil  $H$  del comportamiento heterogéneo durante la foto-polimerización obtenido con el método **DA** es comparado con el perfil de la cinética de reacción siguiendo el porcentaje de conversión,  $\eta$ , usando la Transformada rápida de Fourier en el infrarrojo **FTIR**, bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados de esta comparación muestran que  $H$  es un parámetro que puede ser usado para el seguimiento de la cinética de reacción al igual que  $\eta$ .

# 1. INTRODUCCIÓN

## *ANTECEDENTES HISTÓRICOS*

El concepto de fractal nos remite indudablemente a las primeras formas geométricas concebidas por Mandelbrot, Peano, Julia, es decir; la primera incursión al mundo de los fractales es siempre a través de estas figuras debido a lo singular y extraordinario que resultan ser. En primera instancia estas formas geométricas resultarían ser útiles solo visualmente hablando<sup>1</sup>, sin embargo, estas formas geométricas solamente representan la punta del iceberg de todo lo que significa la teoría de los fractales; a este respecto debo mencionar que la teoría de los fractales esta matemáticamente bien cimentada y en este sentido, se ha hecho mucha investigación que da soporte a las múltiples aplicaciones que estos tienen [1] [2].

El análisis mediante las técnicas de fractales de algún fenómeno es relativamente nuevo, aproximadamente hace 50 años Hurst desarrolló un método para el análisis estadístico llamado re-escalamiento de rango[3], o simplemente R/S y lo aplicó para estudiar las descargas del río Nilo (1956), a partir de aquí la aplicación de este método se ha extendido en muchas otras áreas como por ejemplo: en el estudio de micro-climas (Bordin y Cermak [4], Biofísica Lan [5], y sobre eventos aleatorios Pallikari [6].

Posteriormente, el Doctor J. Bassingthwaighte [7] [8] desarrolló el método “dispersional analysis” cuyas múltiples aplicaciones han sido -primordialmente- aplicado en el campo de la medicina, por ejemplo tenemos estudios sobre distribuciones del flujo sanguíneo en el corazón (Bassingthwaighte 1988), en los pulmones (Glenny 1991) y más recientemente en los riñones (Grant y Lumsden 1994). Sin embargo, hay muchos otros métodos y técnicas desarrollados con este fin, los cuales no trataremos aquí basta solo con mencionarlos; Correlaciones, Análisis de Fourier [9], ahora bien en el campo de la física es posible encontrar muchos otros ejemplos en los cuales se aplican exitosamente las técnicas de los fractales. Por ejemplo en Física nuclear, física de polímeros Pynn [10], en computación podemos encontrar aplicaciones en la llamada compresión fractal de archivos multimedia [11].

Hay varios trabajos en los que se hacen comparaciones entre los distintos métodos para calcular el coeficiente de Hurst. En el trabajo de Schepers [9] se muestra el estudio de señales auto-afines por medio de los métodos: DA (análisis dispersional) R/S (Re-escalamiento de rango), CO (Correlación) y AF (Análisis de Fourier). En el trabajo publicado por Basingthwaighte [6], se hace la comparación de los métodos DA y RS aplicados a señales en el tiempo generadas por computadora. En la tesis realizada por Carlos Ángel R. [12], se muestra el estudio de la misma sustancia que se hace en el presente trabajo utilizando el método DFA.

---

<sup>1</sup> Ver apéndice G

## CONCEPTOS BÁSICOS

### FRACTALES

Hay cuatro características básicas para identificar a un conjunto fractal: longitud infinita, no diferenciabilidad, auto-similitud o auto-afinidad y dimensión fractal o fraccionaria. En el apéndice A se trata con más detalle cada uno de estos conceptos, por el momento solo abordaré los dos últimos.

*Auto-similitud y auto-afinidad:* cuando ampliamos o escalamos una figura de una, dos o tres dimensiones solamente es necesario aplicar un factor de escala a cada uno de los elementos del conjunto para lograr el cometido, y sin duda tendremos la misma figura - conformada por los mismo puntos del conjunto- mas grande o más chica, dependiendo de la naturaleza del factor de escalamiento. El escalamiento de la figura en su conjunto es producto de la escala(o disminución) de cada uno de los componentes de la figura, es decir, es isótropo. A este tipo de transformación se le llama transformación auto-similar. Sin embargo, puede suceder que a un conjunto al aplicarle la transformación auto-similar antes descrita no tenga la misma apariencia, por el contrario, al aplicar distintos factores de escalamiento (y distintas dimensiones), es posible obtener la misma figura (ampliada o disminuida), dicho de otra forma, el escalamiento es anisótropo. A este tipo de escalamiento se le conoce como una transformación auto-afín.

La noción de dimensión euclidiana nos es tan familiar en nuestra vida cotidiana que la aceptamos e incluso la asimilamos sin discusión alguna, y aún cuando estamos en presencia de alguna situación que nos sugiera lo contrario, amoldamos nuestra concepción de dimensión (o geometría) euclidiana a esta nueva situación a fin de hacer concordar nuestras ideas aún cuando pudiéramos llegar a obtener conclusiones erróneas. El concepto de dimensión fractal o fraccionaria surge como una necesidad para entender ciertos aspectos de la naturaleza extendiendo, para esto, el concepto de dimensión. Intuitivamente la dimensión fractal nos da una idea de que tanto nos alejamos de la dimensión mas baja del espacio donde se encuentre el conjunto.

Para el caso auto-similar la dimensión fractal,  $D$ , viene dada por:

$$D = \log \left( \frac{N}{1/t} \right) \quad (1)$$

donde  $N$  es el tamaño de un objeto,  $t$  es un submúltiplo de  $N$ .

Para el caso auto-afín se tiene que:

$$D = 2 - H \quad (2)$$

donde  $H$  es el coeficiente de Hurst [10].

El coeficiente de Hurst merece una atención especial, esto debido a la información que proporciona dependiendo de la situación que se este estudiando, por ejemplo, se asocia a fracturas o a la rugosidad de materiales en metalurgia, predicción de mercados y aleatoriedad de precios de acciones en finanzas, flujos sanguíneos en medicina etcétera.

Tanto Feder [13], Mandelbrot [1] y Peitgen [2], dan una descripción mas detallada del coeficiente de Hurst.

Una característica importante del coeficiente de Hurst es su relación con el coeficiente de correlación<sup>2</sup>.

- a. Si  $0.5 < H < 1$  se dice que el proceso en cuestión es persistente o que el coeficiente de correlación es positivo y de largo alcance.
- b. Cuando  $0 < H < 0.5$  se dice que el proceso en cuestión es anti-persistente o que el coeficiente de correlación es negativo y de corto alcance.
- c. Si  $H = 0.5$  se dice que no hay correlación.

### **LEYES DE POTENCIAS Y COEFICIENTE DE HURST**

Una ley de potencias es aquella que puede ser escrita como

$$f(x) = \lambda^\alpha x^\beta$$

donde  $\lambda$ , es un real y tanto  $\alpha$  como  $\beta$  pueden ser complejos o reales.

Una característica importante de las leyes de potencias es que su comportamiento trasciende a varios órdenes de magnitud, por tanto no hay intervalos preferidos por las mismas, esto quiere decir que el comportamiento es isótropo a lo largo del intervalo en que se este trabajando. Otro aspecto a considerar es la invariancia de escala del sistema que se este tratando.

Ahora bien la invariancia de escala, es una característica de objetos o leyes que no cambian cuando el ámbito en que se hayan inmersos es multiplicado por una constante, esta característica se observa en disciplinas tales como teoría cuántica de campo, mecánica estadística, teoría clásica de campo, en matemáticas los fractales presentan esta propiedad.

En el estudio y tratamiento de series temporales por técnicas fractales, una ley de potencias bastante conocida es:

$$R/S = (c\tau)^H$$

donde  $R$  es el rango,  $S$  es la desviación estándar,  $\tau$  es el intervalo de tiempo en que se obtuvo la serie de tiempo  $c$  es una constante real y  $H$  es el coeficiente de *Hurst*, a esta relación se le conoce como Re-scaled Range Analysis.

Finalmente, la importancia de las leyes de potencia radica en su simplicidad en la escritura y su capacidad de extrapolación.

### **ACONDICIONAMIENTO DE LAS SERIES DE TIEMPO**

Un aspecto importante a considerar es el suavizado<sup>3</sup> de las series y la longitud de éstas. Tanto el método R/S como con DA, funcionan muy bien con grandes series de datos.

---

<sup>2</sup> Coeficiente de correlación: medida de la relación estadística entre dos o más variables. Véase apéndice B.

<sup>3</sup> En el apéndice E se trata lo referente al suavizado de las curvas.

Por otro lado, el suavizado de las curvas es un agregado notable, pues resalta el comportamiento del fenómeno en estudio ya que no es absorbido por el ruido blanco [6].

Usualmente, la experimentación implica recabar datos, esto lleva consigo la intromisión de información que afecta a los resultados del estudio que se este haciendo. Normalizar las series de datos nos permite estandarizarlas respecto de dos parámetros (media y desviación estándar). El procedimiento que se sigue para normalizar,  $X'$ , de un conjunto dado,  $X$ , es:

$$X' = \frac{X - \mu}{S} \quad (3)$$

donde  $\mu$  es la media y  $S$  es la desviación estándar.

### ***SERIES DE TIEMPO***

Las series de tiempo son instancias ó circunstancias unidimensionales, es decir, el fenómeno en estudio transcurre a lo largo del tiempo con lo cual tendremos  $(t, f(t))$ .

En este punto es importante hacer notar que es posible extender las técnicas aplicadas a otras instancias en las cuales haya un comportamiento del tipo  $(y, f(y))$ .

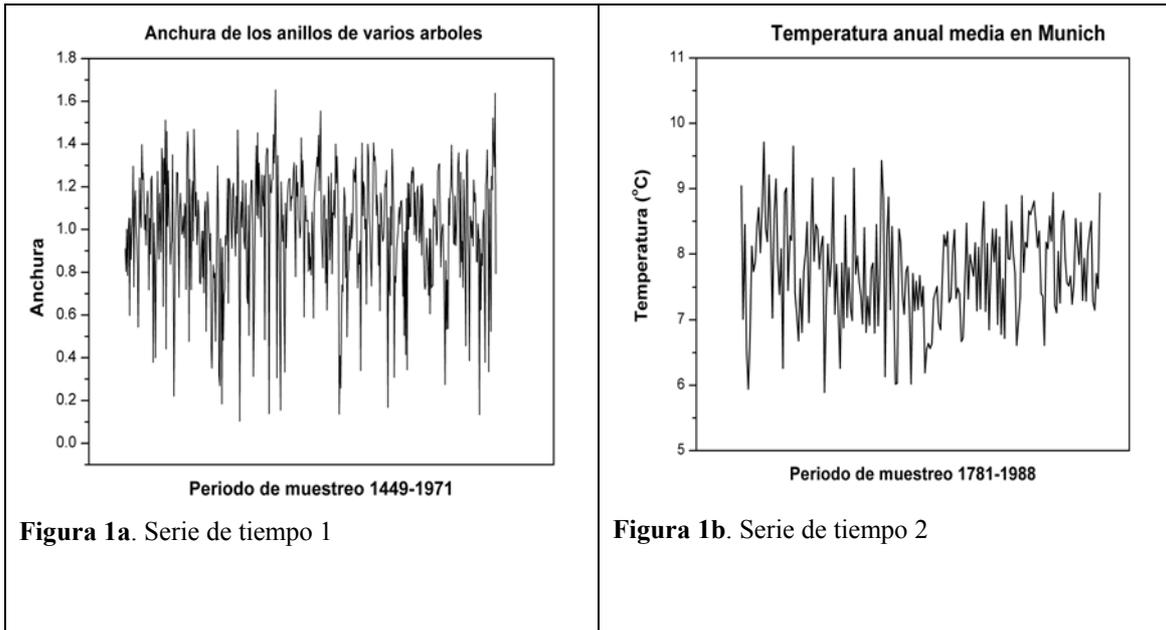
Un aspecto importante en el estudio de las series temporales es que no sólo se aplican a la investigación científica sino también a las ciencias sociales, esto es debido a la necesidad de predecir eventos posteriores sobre la base de eventos pasados y presentes a partir de modelos cuya validez radica en lo cercano que pueda describir la realidad.

En algunas ocasiones es posible desarrollar un modelo que describa con exactitud situaciones posteriores a lo que se designa como un modelo determinista, sin embargo en la realidad rara vez se encuentra uno con situaciones que produzcan un modelo totalmente determinista, en la mayoría de las veces lo que se hace es desarrollar un modelo probabilístico en el cual se trata de obtener un valor dentro de unos límites para alguna situación dada, a este tipo de modelo también se les conoce como modelo estocástico[14].

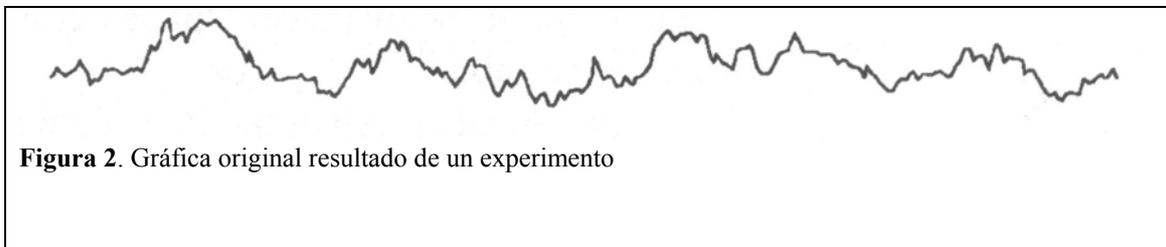
Una caracterización completa de las series de tiempo abarca parámetros tales como la media, la varianza, la densidad de probabilidad, secuencias de auto-correlación, espectro de Fourier y además la dimensión fractal. Ahora bien, la obtención de estos parámetros dependerá del sistema en cuestión, es decir, sí el sistema obedece a un proceso estocástico estacionario no habrá dificultad alguna en obtenerlos, no así para un proceso estocástico no estacionario en el cual no esta definida la media y la varianza.

### ***FRACTALES Y SERIES DE TIEMPO***

Cuando se estudia un evento en el tiempo se obtienen señales como las que se muestran en las figuras 1a y 1b, éstas corresponden a un registro en Botánica y el otro a un registro en clima.



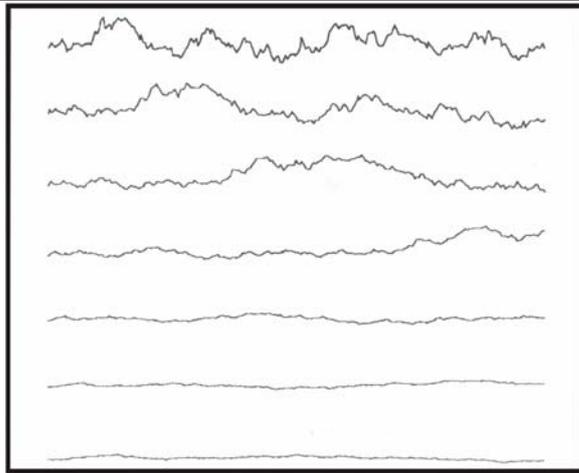
En ocasiones la zona de interés ocupa una pequeña región de toda la gráfica, en estas circunstancias es deseable amplificar el fragmento a estudiar. Sin embargo, esta ampliación no es arbitraria debido a que el resultado puede no representar el comportamiento deseado, por ejemplo en la figura 2 se muestra el resultado de algún experimento (Nota, en el resultado mencionado no es de interés la relación entre las variables involucradas, solamente la gráfica en sí).



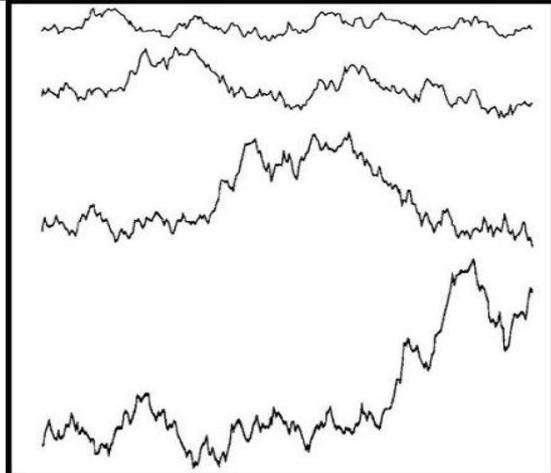
En la figura 3a se ha amplificado esta misma gráfica varias veces mediante distintos factores<sup>4</sup>. Como se puede ver, la última ha perdido prácticamente toda la información contenida en la primera. Análogamente en la figura 3b se ha amplificado la gráfica verticalmente mediante varios factores<sup>5</sup>, nuevamente, se observa como la información de la última cambio drásticamente respecto de la primera.

<sup>4</sup> El termino factor aquí se emplea para especificar un escalar en los reales

<sup>5</sup> Ibidem.

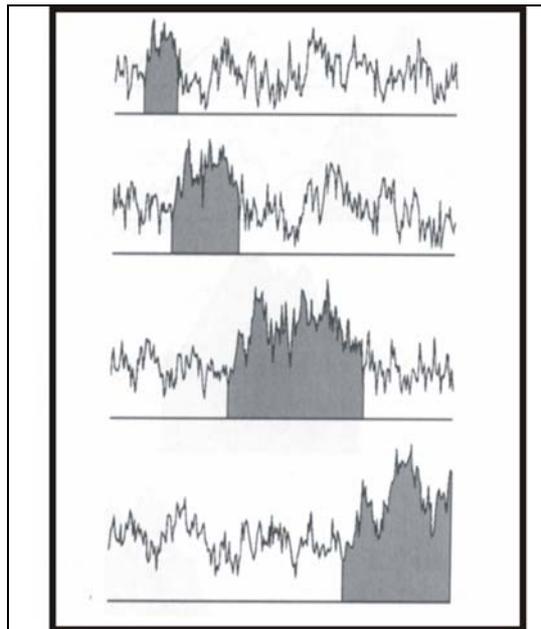


**Figura 3a.** Amplificación horizontal.



**Figura 3b.** Amplificación vertical.

Ahora bien, si se tienen los coeficientes correctos de escalamiento entonces es posible obtener una amplificación de algún segmento de la gráfica sin pérdida de información, por ejemplo véase la figura 4



**Figura 4.** Escalamiento adecuado

A diferencia de las figuras fractales comúnmente conocidas<sup>6</sup>, en las cuales un fragmento escalado puede mostrar la misma figura que la original, en las series de tiempo una ampliación de un sector solamente mostrara esa zona aumentada. El concepto que enmarca este principio de escalamiento es la transformación auto-afín.

<sup>6</sup> Ver galería en el apéndice H

Hay muchos métodos para analizar series de tiempo [9] [7] que están basados en este principio, los empleados en este trabajo son **R/S** y **DA**, y se describen por las siguientes ecuaciones:

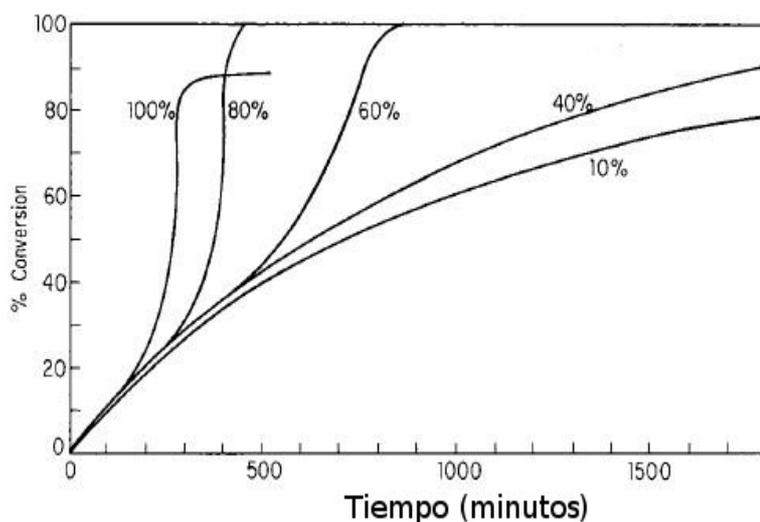
$$\frac{R}{S} = (c\tau)^H, \quad \text{R/S}$$

$$\frac{S(m)}{S(m_0)} = \left(\frac{m}{m_0}\right)^{H-1}, \quad \text{DA}$$

Donde **R** es el rango de un conjunto de datos, **S** es la desviación estándar, **H** es el coeficiente de Hurst, **m** es la media de un conjunto, y **m<sub>0</sub>** es la media de un conjunto referencia, **c** es una constante y **τ** un intervalo de tiempo.

## **POLIMERIZACIÓN**

La polimerización es un proceso que consiste en la formación de polímeros partiendo de un conjunto de monómeros. Los monómeros son moléculas primordiales que en algunos casos al unirse a otras semejantes forman dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros etcétera, la densidad de estas unidades va variando en el tiempo, y en relación directa al porcentaje de conversión a moléculas más complejas [15]. Un ejemplo de la cinética de conversión del metil-metacrilato disuelto en benceno a diferentes concentraciones, las gráficas de porcentaje de conversión en función del tiempo se despliega en la figura 5, en ésta se puede apreciar que al aumentar la concentración del monómero el porcentaje de conversión de estos es mas rápido.



**Figura 5.** Curvas cinéticas del % de conversión del proceso de polimerización del metil-metacrilato disuelto en benceno a diferentes porcentajes.

Hay varios mecanismos que están presentes en la construcción de polímeros<sup>7</sup>, cada situación particular depende de las características de los elementos participantes.

Un mecanismo en que participan polímeros a fin de construir compuestos más complejos es el de enlaces-cruzados (crosslinking)<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> Ver apéndice C

Una característica de los enlaces-cruzados es la aparición de gelación en algún momento de la polimerización. En dicho momento designado como “punto gel” uno observa la formación de un gel o una fracción de polímero insoluble. El gel corresponde a un arreglo infinito en el cual las moléculas del polímero han realizado enlaces-cruzados de forma tal que constituyen una molécula macroscópica. A las partes aún disueltas en el solvente se les designa como “sol”. Conforme la polimerización y gelación avanzan más allá del punto gel, la cantidad de este aumenta a expensas del sol, conforme más cadenas de polímeros en el sol se unen al gel la mezcla se transforma en un polímero de viscosidad alta.

Las curvas mostradas en la figura 5 se obtienen por medio de la transformada de Fourier del espectro infrarrojo (FTIR), dicho sea de paso, este método es considerado el estándar para llevar a cabo estudios del proceso de polimerización (entre otras cosas) por medio del seguimiento de la conversión de dobles enlaces<sup>9</sup>. En el presente trabajo (de tesis) se hace uso de esta técnica a manera de parámetro con el fin de comparar con los resultados de fractales, a este respecto debo mencionar el estudio hecho con FTIR que sirve a nuestros fines se describe en la referencia [16].

Según Kozlov [18] [19] el entrecruzamiento se lleva a cabo en medios homogéneos y en medios heterogéneos. Hay dos modos de curado<sup>10</sup> el homogéneo y el heterogéneo, en el primer caso  $D^{11}$  es constante y en el segundo  $D$  es una función del tiempo de reacción. La primera condición corresponde a la dimensión en que se forman los microgeles y la segunda corresponde a la distribución de  $D$ . Las ecuaciones que mejor describen el comportamiento de polimerización esta dada por las siguientes ecuaciones:

$$a \propto t^{-\frac{(3-D)}{2}} \dots\dots\dots \text{ caso homogéneo}$$

$$t^{-\frac{(D-1)}{2}} = \frac{c_1}{k_r(1-a)} \dots\dots\dots \text{ caso heterogéneo}$$

donde  $k_r$  es la constante de la razón de reacción,  $D$  es la dimensión fractal,  $a$  es el porcentaje de conversión y  $c_1$  es una constante determinada con las condiciones de frontera y  $t$  es el tiempo.

En la figura 6 se muestran ambos casos -homogéneo y heterogéneo- la gráfica representa la cinética de polimerización. En esta misma se observa que la variable dependiente la representa  $D$  (la dimensión fractal).

---

<sup>8</sup> Véase apéndice C

<sup>9</sup> En el apéndice D se describe más ampliamente esta técnica de FTIR

<sup>10</sup> Curado es el término con que se designa a un proceso donde hay polimerización y entre-cruzamiento.

<sup>11</sup> En el trabajo de Kozlov [13] se hace uso de  $D$  –la dimensión fractal- en el presente trabajo hago uso de  $H$ .

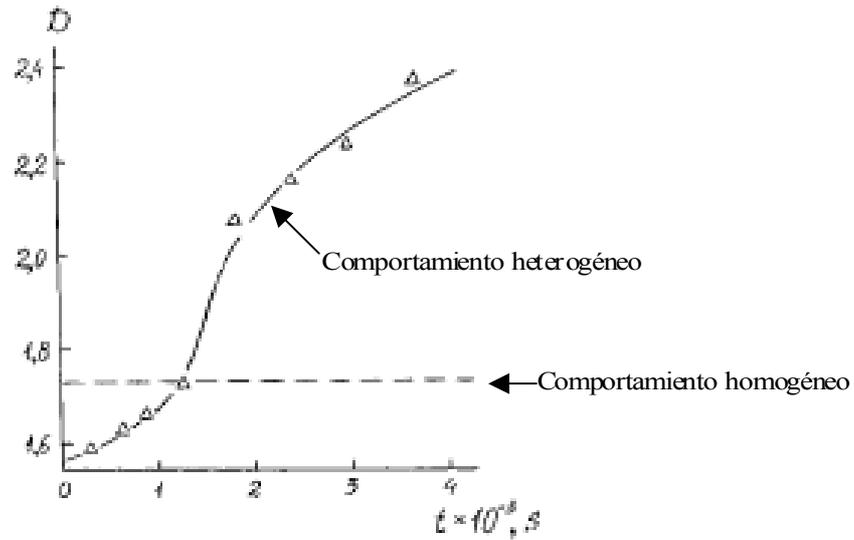


Figura 6 Cinética de polimerización.

Finalmente, es importante mencionar a dos procesos presentes durante la polimerización: auto-aceleración y auto-desaceleración; el primero se define como un súbito incremento en la tasa de conversión de monómeros en microgel, y el segundo se define como un decremento de esta tasa de conversión.

En la figura 7 se identifican estos procesos con las dos regiones encerradas en líneas verticales: la auto-aceleración se observa como una curva creciente tipo exponencial, y la auto-desaceleración como un comportamiento asintótico.

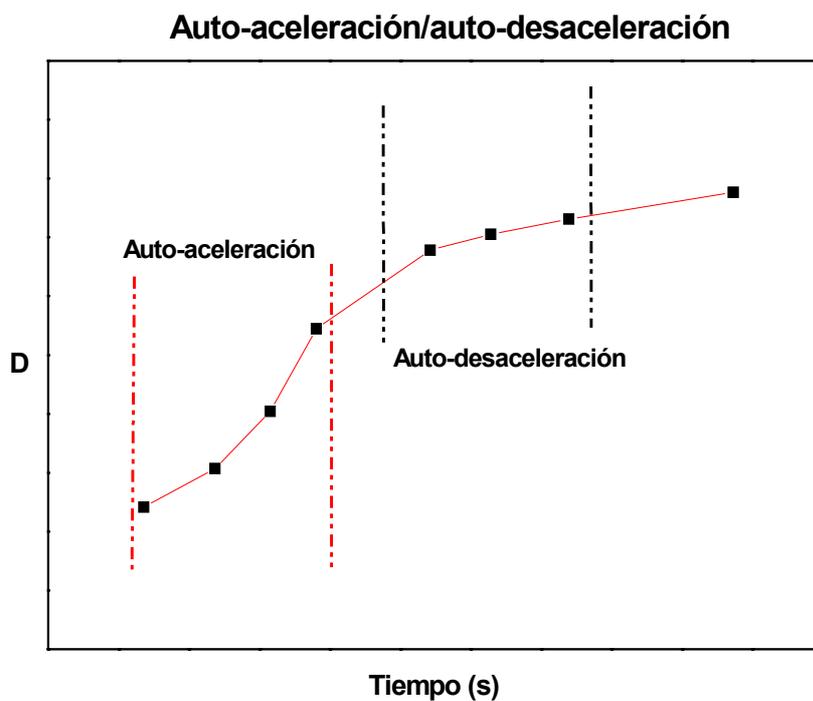


Figura 7. Auto-aceleración/auto-desaceleración.

En la gráfica de la figura 7 se han omitido los ejes así como también la escala de los mismos, esto con el objeto de mostrar los procesos de auto-aceleración y el de auto-desaceleración.

## LÁSER Y ULTRASONIDO

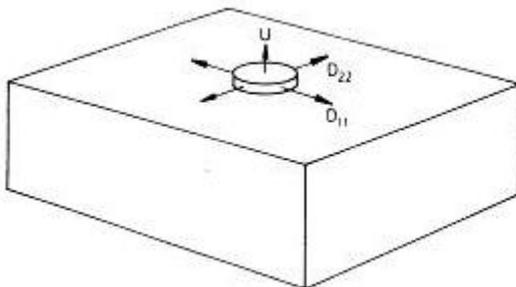
Cuando un láser incide sobre una superficie sólida pueden ocurrir dos distintos escenarios –en función de las características del haz así como también de las propias de la muestra- en el primer caso se tiene el régimen termoelástico (baja potencia) que es el apropiado para el estudio no destructivo de materiales, en este se crean ondas térmicas y ondas elásticas.

En el segundo caso se tiene el régimen ablativo (alta potencia) en este es posible que se produzca ablación, formación de plasma, derretimiento o inclusive fractura del material. Cabe destacarse que en el régimen ablativo también se puede dar la formación de ondas elásticas, sin embargo, este proceso no es de nuestro interés dado que a nosotros nos interesa el régimen de baja potencia.

Al incidir un haz en un punto de algún material la energía radiante depositada en esa zona eleva la temperatura de este y con el transcurrir del tiempo el calor se distribuirá por el medio. Como resultado de esta distribución se generaran campos de tensiones y esfuerzos -producto de la expansión del material- lo que lleva a la generación de ondas térmicas, estas son de baja profundidad lo cual implica que son apropiadas para estudiar muestras delgadas, para el presente trabajo no son de interés por lo cual no se hará mas alusión a ellas. Ahora bien si el haz es modulado se producirán ondas elásticas las cuales se propagaran a través del material e inclusive por la superficie del mismo, estas son a las que prestaremos toda la atención.

Aquí es importante mencionar que la distribución de calor a la que se hace referencia depende de la naturaleza del material, es decir, un metal conduce mejor el calor que un no-metal y por tanto las funciones que describan ambos escenarios serán distintas. La absorción de calor es importante por cuanto de ella depende la óptima generación de ondas termo-elásticas, así pues, habrá mayor absorción de energía en un recipiente no metálico con una superficie rugosa, con imperfecciones, etcétera, que en un recipiente metálico con una superficie pulida. Otro aspecto a considerar es la energía depositada por el láser. La generación de ondas elásticas implica una eficiente absorción de calor para esto se requiere que el láser suministre una potencia y frecuencia altas esto se logra haciendo uso de láser pulsado y preferentemente que el mismo se halle en el visible o en el ultravioleta.

Sobre la base de la siguiente figura



Cuando un pulso láser incide en una muestra -superficie superior del cilindro- esta se calienta en la zona de contacto y la energía absorbida se distribuye en el volumen del cilindro esto traería como resultado la expansión térmica del mismo en todas direcciones, sin embargo, el cilindro se haya inmerso dentro del material lo cual ocasiona la generación de tensores de esfuerzo  $D_{11}$  y  $D_{22}$  cuyas direcciones se muestran en la misma figura, estas tensiones se redistribuirán a través del cuerpo.

Por otro lado, la superficie superior del cilindro se haya libre esto permite una expansión neta del material en la dirección del vector unitario  $u$ .

Las características de las ondas generadas –amplitud, frecuencia- dependen de la fuente que las genera con lo cual es posible obtener ondas de baja frecuencia (sónicas) y de alta frecuencia (ultrasónicas)

Las ondas se propagan por el medio y puede darse el caso que en el camino de estas se presenten fronteras o interfaces con otros materiales, cuando se da este caso se dan situaciones específicas que están en función del siguiente medio en que se transmitirán, es decir, si la onda incidente es transversal y el segundo medio es un líquido, entonces no habrá refracción, además se generaran ondas superficiales y de frontera.

## OBJETIVOS

Los objetivos que se plantean en la presente tesis son:

- Revisión bibliográfica de los métodos para el análisis de series de tiempo por fractales y elegir los métodos más adecuados para la aplicación.
- Elaboración de programas para el análisis numérico de series de tiempo mediante los métodos fractales escogidos.
- Seguir el proceso de polimerización de la resina dental adquiriendo las señales foto-acústicas durante todo el proceso.
- Analizar las señales obtenidas en el experimento con los programas desarrollados.
- Comparar si los métodos elegidos son adecuados para seguir la cinética de polimerización.
- Comparar resultados con FTIR (porcentaje de conversión ( $\eta$ ) de dobles enlaces) del seguimiento de la cinética de polimerización.
- Publicación de resultados en revista o congreso.

## 2. EXPERIMENTOS

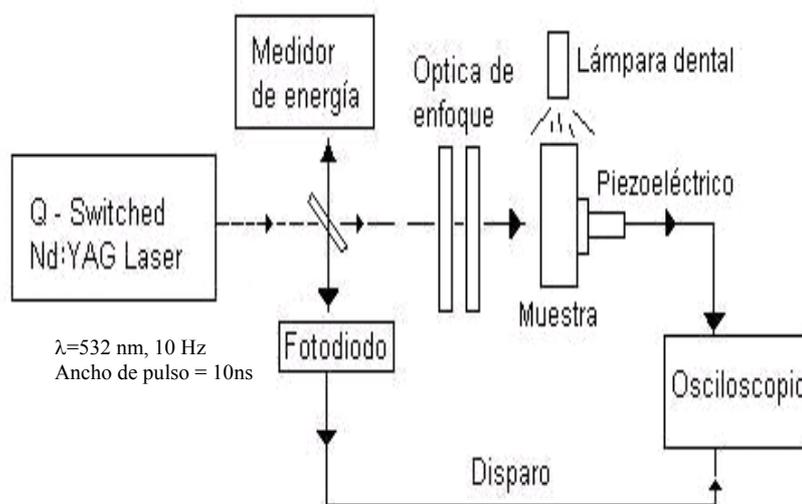
### MUESTRAS

Los monómeros empleados en este estudio son Bis-GMA y TEGDMA y fueron adquiridos en Polysciencis, Inc. A. Las muestras de la resina compuesta está constituida por una mezcla equimolar de Bis-GMA/TEGDMA con una relación en peso de 70/30 % respectivamente, a la cual se le adiciona 0.2% de camforquinona (CQ) y 0.3% de n, n-dimetil-p-toluidina (DMPT) como activadores. Para seguir la evolución de la foto-polimerización, se prepararon cinco muestras dentro de contenedores de vidrio con base rectangular 2x22 mm y una altura de 15 mm, en donde se introduce la resina por gravedad, obteniéndose así un volumen controlado de la misma. La luz usada para la foto-polimerización es aplicada con una lámpara dental.

### EQUIPO

En la figura 11 se muestra el diagrama del arreglo experimental que se emplea para la adquisición de las señales foto-acústicas, PA, durante la foto-polimerización de la resina dental.

Las ondas ultrasónicas son generadas sobre la superficie posterior del contenedor protegida con papel aluminio aplicando pulsos láser (Nd: YAG de Continuum, 10Hz,  $\lambda=532\text{nm}$ ,  $\tau = 12\text{ns}$ ,  $E/A = 2 \text{ mJ/mm}^2$ ). Un sensor piezoeléctrico es adherido con grasa de silicona en la parte posterior de la muestra. La salida de voltaje del sensor es adquirida y registrada con un osciloscopio de 500 MHz (Tektronik TDS 540). Las variaciones de intensidad que presenta el láser pulsado se registran con un sensor piroeléctrico (RjP-735 de Láser Precision Corp). Se emplea la señal de un fotodiodo rápido para disparar el osciloscopio y acoplar el tiempo de arribo con la señal de disparo. El haz pulsado se expande y se colima con un par de lentes, se enfoca sobre la muestra con un diámetro de 8 mm. Se usa una lámpara dental UV (Delux, 75 W,  $\lambda=468\text{-}480\text{nm}$ ) para activar la foto-polimerización.



**Figura 11.** Arreglo experimental para la obtención de series de tiempo por foto-acústica para seguir el proceso de foto-polimerización de la resina dental.

## ***METODOLOGÍA***

Una muestra de la resina es iluminada por su parte superior con una lámpara dental UV ( $\lambda=468-480$  nm), controlada manualmente para aplicar pulsos de luz sobre la muestra de un segundo.

El procedimiento para la adquisición de señales foto-acústicas:

- a) la mezcla previamente preparada del co-polímero es vaciada por gravedad en el contenedor, el sensor se fija en la parte posterior y se coloca para que el pulso láser incida en la parte anterior en la misma dirección,
- b) se aplica la luz UV para la foto-polimerización durante un segundo,
- c) luego, inmediatamente se aplican los pulsos láser y se almacena la señal foto-acústica,

Se promedian alrededor de 500 pulsos por cada señal para reducir el ruido aleatorio en la medición. Lo anterior se repite hasta alcanzar la vitrificación del polímero. Todo el procedimiento es registrado en función del tiempo.

1. Se adquiere la señal de la resina cuando se encuentra en estado líquido y se fija como tiempo cero.
2. Se irradia por un segundo la resina con la lámpara UV e inmediatamente se inicia el proceso de foto-polimerización.
3. Se adquieren y almacenan las señales foto-acústicas a diferentes intervalos de tiempo a partir del pulso de luz UV aplicado hasta que en el osciloscopio ya no se observen cambios en la señal.
4. Los pasos anteriores se repiten hasta que la resina se solidifica totalmente.

Se obtuvieron 55 señales durante todo el proceso de foto-polimerización. Cada señal es recabada y guardada en un archivo etiquetado con el nombre TEK0000#.WFM y poseen 15000 parejas del tipo  $(x,y)$ . A continuación se muestran las tablas que representan los pulsos aplicados a la muestra y las señales asociadas. También se muestra el intervalo de tiempo en que se obtuvo señal.

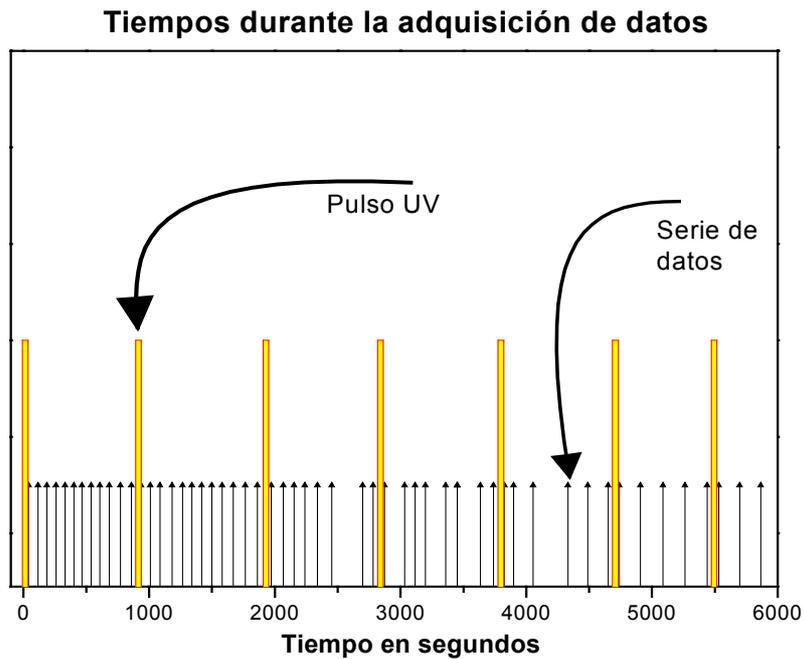


Figura 12. Gráfica de tiempos durante la adquisición de datos.

En la figura 12 se ilustran los tiempos en que se aplican los pulsos ultravioleta (rectángulos amarillos) así como también los tiempos para recabar las series de datos (líneas negras).

Para visualizar de manera más descriptiva la recolección de datos descrita en el párrafo anterior, en las tablas siguientes se muestran los archivos en que se guardaron las series de datos que corresponden a las señales foto-acústicas y los intervalos de tiempo empleados.

Primer pulso  $t=0$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00006	30	57
Tek 00007	105	130
Tek 00008	170	202
Tek 00009	242	275
Tek 00010	313	350
Tek 00011	387	415
Tek 00012	453	479
Tek 00013	519	557
Tek 00014	596	624
Tek 00015	665	704
Tek 00016	749	793
Tek 00017	839	878

Segundo pulso  $t=909$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00018	921	952
Tek 00019	995	1024
Tek 00020	1066	1110
Tek 00021	1157	1207
Tek 00022	1252	1280
Tek 00023	1320	1360
Tek 00024	1399	1437
Tek 00025	1483	1512
Tek 00026	1561	1600
Tek 00027	1643	1694
Tek 00028	1738	1790
Tek 00029	1844	1879

Tercer pulso  $t = 1916$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00030	1942	2004
Tek 00031	2048	2086
Tek 00032	2130	2175
Tek 00033	2217	2258
Tek 00034	2315	2365
Tek 00035	2423	2484
Tek 00036	2676	2720
Tek 00037	2767	2797

Cuarto pulso  $t = 2829$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00038	2852	2891
Tek 00039	2934	3969
Tek 00040	3012	3052
Tek 00041	3096	3133
Tek 00042	3175	3220
Tek 00043	3340	3378
Tek 00044	3426	3479
Tek 00045	3599	3673
Tek 00046	3718	3762

Quinto pulso  $t = 3785$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00047	3811	3841
Tek 00048	3880	3918
Tek 00049	4038	4071
Tek 00050	4311	4351
Tek 00051	4471	4510
Tek 00052	4630	4673

Sexto pulso  $t = 4699$  s

Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00053	4719	4762
Tek 00054	4882	4935
Tek 00055	5063	5113
Tek 00056	5233	5293
Tek 00057	5413	5463

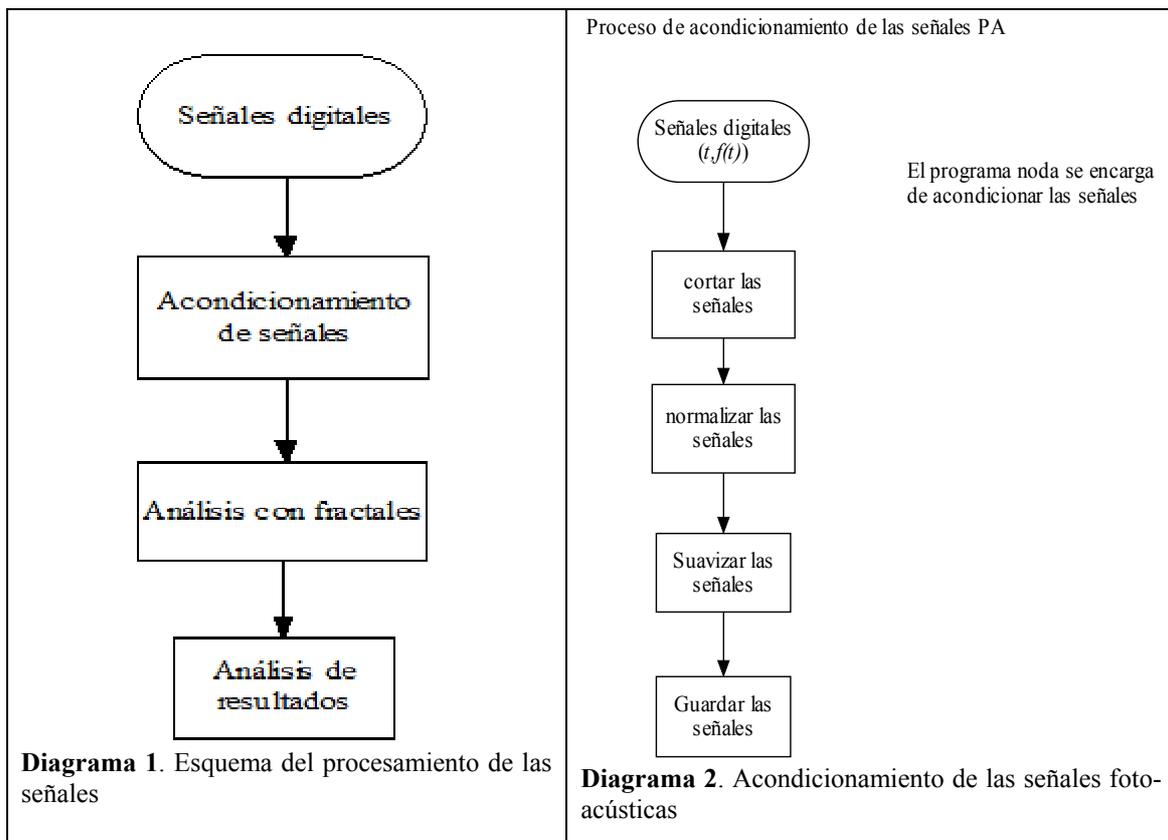
Séptimo pulso  $t = 5481$  s

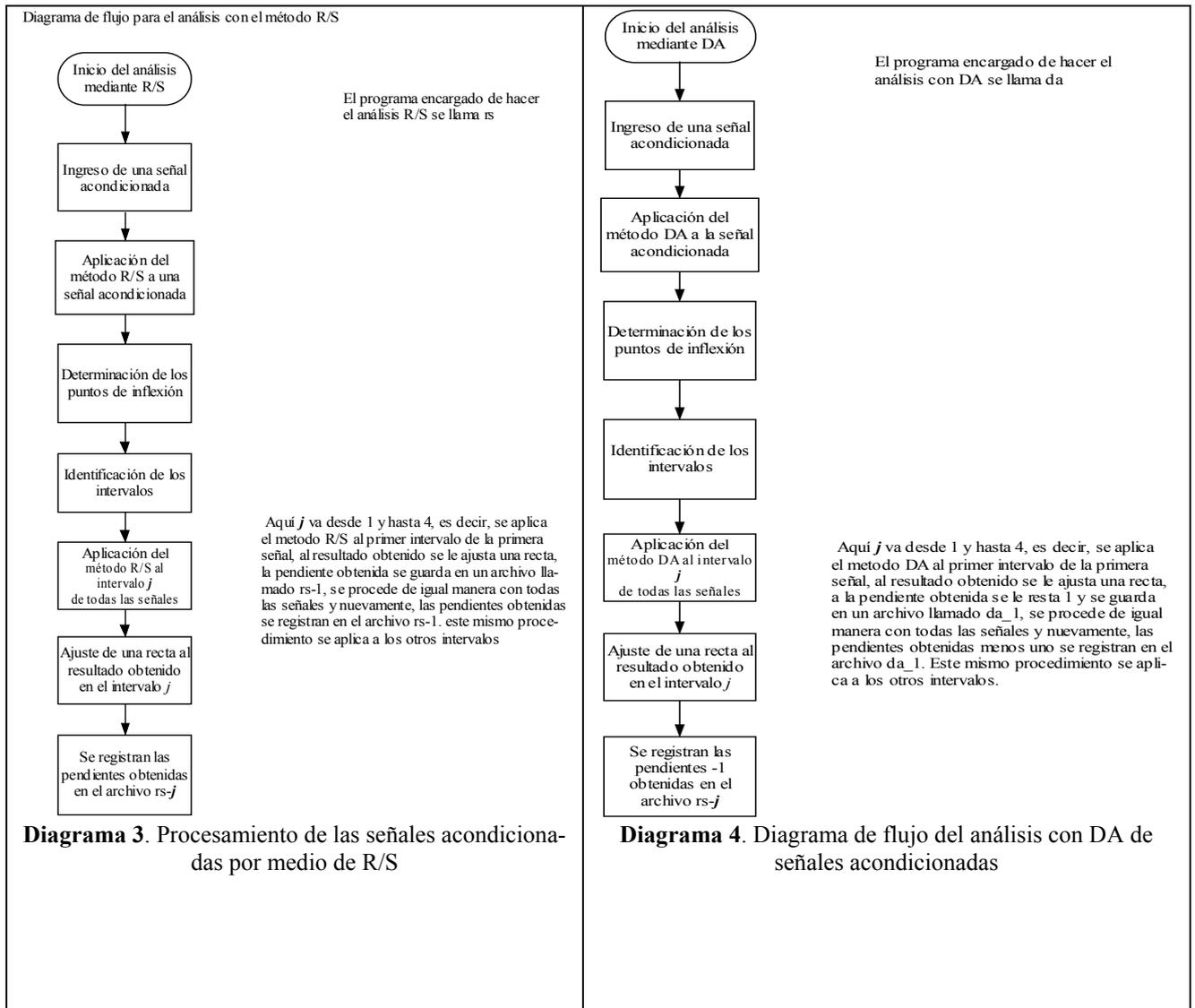
Señal	Tiempo (s)	
	Inicio	Fin
Tek 00058	5507	5556
Tek 00059	5676	5720
Tek 00060	5840	5893

### 3. PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LAS SERIES DE TIEMPO

El procedimiento para desarrollar el análisis de las series de tiempo mediante fractales se esquematiza en los diagramas 1-4.

En el diagrama 1 se esquematiza el proceso conceptual que describe a grandes rasgos el tratamiento de las series de tiempo, en el 2 se muestra a bloques el proceso de acondicionamiento de las señales foto-acústicas y en el 3 y 4 se muestran los diagramas de flujo que tienen como fin implementar los métodos **R/S** y **DA** para el tratamiento de las señales foto-acústicas.





Los códigos de los programas de los diagramas anteriores se describen en el apéndice F, en este mismo, se describe la sintaxis de operación en ambiente Linux de todos los programas utilizados, e incluso el formato de los archivos de datos de entrada y salida.

## 4. ANÁLISIS DE LAS SEÑALES FOTO-ACÚSTICAS POR MÉTODOS FRACTALES

A fin de trabajar con las señales es necesario ponerlas en un formato adecuado tal que sean susceptibles de ser manipuladas por los programas de análisis, el tratamiento para acondicionar las señales incluye omitir cierta cantidad de puntos, suavizar las curvas y cambiar el formato en que se encuentran guardadas<sup>12</sup>.

### *ACONDICIONAMIENTO DE SEÑALES*

Como se menciona en la metodología, el experimento culmina con la obtención de 55 señales foto-acústicas cada una de las cuales esta formada con 15000 parejas de datos tipo  $(t, A)$  guardadas en archivos independientes con un formato:  $\#.##E-##,\#.##E-##$  (donde cada símbolo # representa a un dígito decimal) en la figura 13 se muestra una de estas señales.

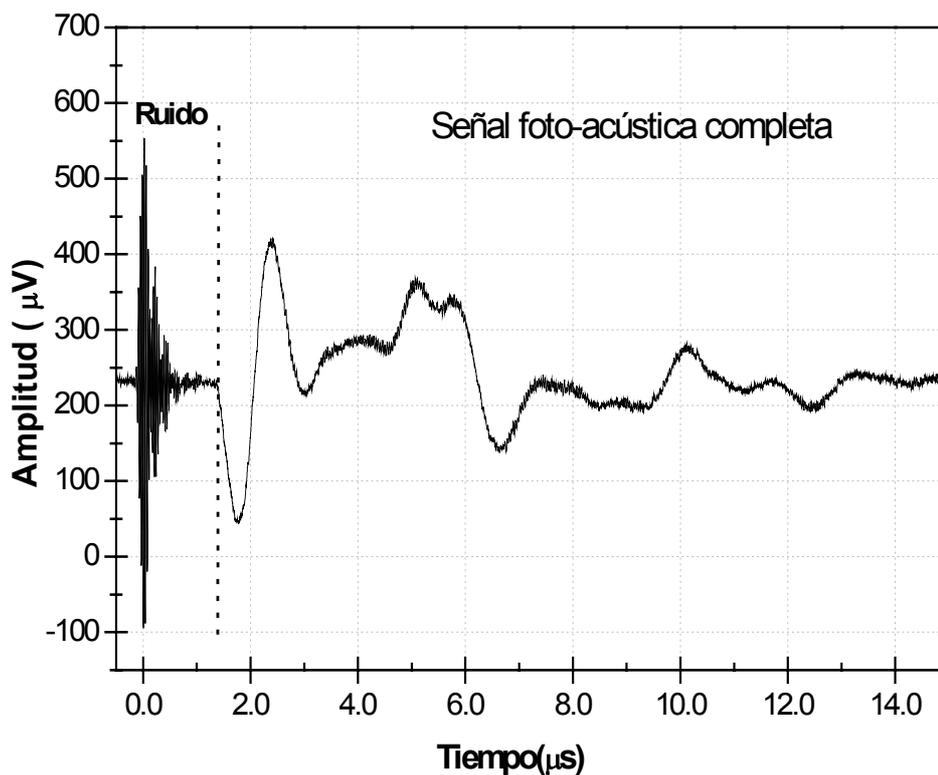


Figura 13. Señal foto-acústica completa.

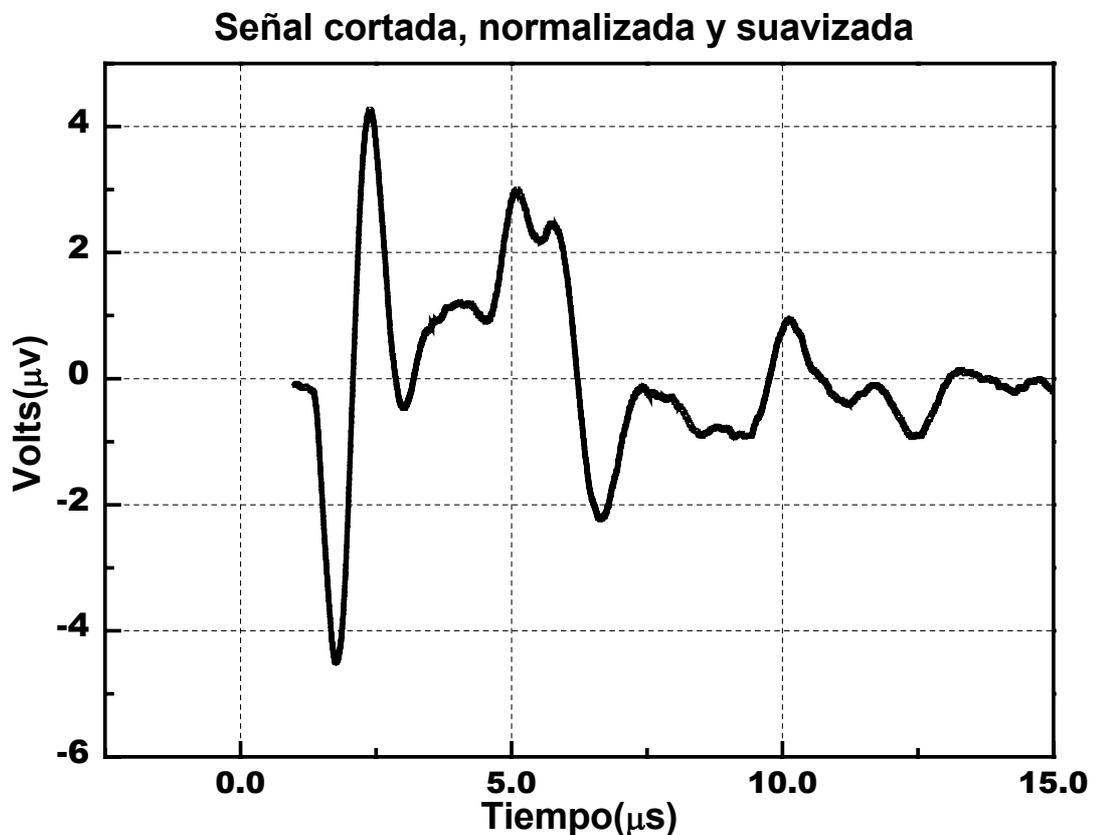
Al observar detenidamente en la figura 9 la forma de la señal foto-acústica nos percatamos de un comportamiento que no forma parte de la respuesta del material, sino más bien viene a representar ruido debido a circunstancias ajenas al experimento, y que puede ser debido a los cables que van conectados a los aparatos, interferencia proveniente

<sup>12</sup> Apéndice F

de otros dispositivos, etcétera. Para deshacernos de esta información extra se recurre a un programa que lleve a cabo esta tarea (el cual se menciona en el párrafo siguiente), es importante señalar que todas las señales tienen al inicio este segmento de “ruido”.

En la figura 14 ya han sido omitidos los puntos que corresponden al ruido antes mencionado, aunado a esta omisión de puntos de la señal, la misma es sometida a un proceso de suavizado y de normalización de datos mediante el algoritmo *noda*<sup>13</sup> a fin de omitir información que no sirve a nuestros propósitos.

Las 55 señales son cortadas –se omiten los primeros 800 puntos-, después son suavizadas -a 50 puntos<sup>14</sup>- y posteriormente normalizadas –ecuación 3-.



**Figura 14.** Señal acondicionada para su posterior tratamiento por los métodos fractales.

Comparando las figuras 9 y 10 notamos que el comportamiento de interés para el análisis, prácticamente es el mismo en ambas, esto nos indica que la información útil (para el presente estudio) contenida en la gráfica 14 no se modificó significativamente respecto de la original.

<sup>13</sup> Toda la información pertinente a los algoritmos se encuentra en el apéndice F.

<sup>14</sup> Salvo el proceso de suavizado de curvas, los demás programas de análisis fueron desarrollados, el programa usado para suavizar curvas es el Origin de Microcal.

## DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS

Las técnicas fractales para el estudio de series de tiempo se describen en este apartado, como se menciona en la introducción Hurst desarrollo R/S y Bassingthwaighte DA. Hay un trabajo presentado por Schmittbuhl [20] en el cual se hace un estudio de varias técnicas fractales aplicadas a un mismo experimento.

### RE-ESCALAMIENTO DE RANGO, (R/S)

- a. Sea  $f(t)$  una serie de datos constituida por  $N$  elementos en este caso igual a la señal foto-acústica acondicionada,  $f(t)$ .
- b. Se divide la señal en  $n = \frac{N}{d}$  intervalos, con,  $d$  número de datos por intervalo e irá variando como potencias de 2, es decir,  $d = 1, 2, 4, 8, 16, \dots$
- c. En cada uno de estos  $n$  intervalos calculamos el rango  $R$  y la desviación estándar  $S$ , donde  $R = \text{Max}(f_d(t)) - \text{Min}(f_d(t))$  y  $S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{x=d} (x_i - \bar{x})^2}{d}}$ .
- d. Se calcula el promedio de todas las  $\frac{R_i}{S_i}$  y se gráfica.
- e. En la gráfica *Log-Log* se obtiene algo muy parecido a una línea recta, sin embargo, si la gráfica presente varios puntos de inflexión<sup>15</sup>, significará que el fenómeno en estudio es multifractal, en este caso la siguiente tarea consiste en identificar todos los puntos de inflexión (mediante la derivada) justo antes de que comiencen comportamientos erráticos en la gráfica.
- f. Localizados los puntos de inflexión, procedemos a identificar los intervalos separados por estos puntos antes descritos.
- g. Procedemos como en los incisos  $b$ ,  $c$  y  $d$  para cada intervalo previamente identificado.
- h. El siguiente paso es ajustar una recta a este primer intervalo que ya ha sido tratado con R/S, se hace lo mismo con el segundo intervalo y así sucesivamente hasta hacerlo con todos los Intervalos identificados. La pendiente de cada recta por intervalo nos da el valor de  $H$  y la dimensión fractal se puede calcular como en la ecuación 2, el siguiente paso es graficar el valor  $H$  para los diferentes intervalos, el resultado se ve en la figura 15a.

---

<sup>15</sup> Un punto de inflexión es aquel en que una curva cambia de pendiente.

## ANÁLISIS DISPERSIONAL, DA

- a. Sea  $f(t)$  una serie de datos del tipo, constituida por  $N$  elementos, en este caso es igual a señal foto-acústica.
- b. Se divide la señal en  $n = \frac{N}{d}$  intervalos, con,  $d$  numero de datos por intervalo e ira variando como potencias de 2, es decir,  $d = 1, 2, 4, 8, 16 \dots$
- c. En cada una de los intervalos referidos en el punto  $b$  y para la partición  $d_i$  calculamos la media.
- d. A continuación calculamos la desviación estándar  $S$  para todos los valores de la media del inciso  $c$ .
- e. Se procede con la siguiente partición  $d_i$  y se procede como en los puntos  $c$  y  $d$ .
- f. Enseguida se gráfica  $\log(S)$  vs  $\log(n)$ .
- g. En la gráfica *Log-Log* se obtiene algo muy parecido a una línea recta, sin embargo, si la gráfica presente varios puntos de inflexión<sup>16</sup>, significará que el fenómeno en estudio es multifractal, en este caso la siguiente tarea consiste en identificar todos los puntos de inflexión (mediante la derivada) justo antes de que comiencen comportamientos erráticos en la gráfica.
- h. Localizados los puntos de inflexión, procedemos a identificar los intervalos separados por los puntos antes mencionados.
- i. Procedemos como en los incisos  $b$ ,  $c$  y  $d$  para cada intervalo previamente identificado.
- j. El siguiente paso es ajustar una recta al primer intervalo de la primera señal y que ya ha sido tratado con DA, se hace lo mismo con el segundo intervalo y así sucesivamente hasta hacerlo con todos los Intervalos identificados de esta misma señal. Esta pendiente es  $H - 1$  y la dimensión fractal se calcula como en la ecuación 2, graficamos cada una de estas  $H$  para así observar el comportamiento que se ve en la figura 15b.

---

<sup>16</sup> Un punto de inflexión es aquel en que una curva cambia de pendiente.

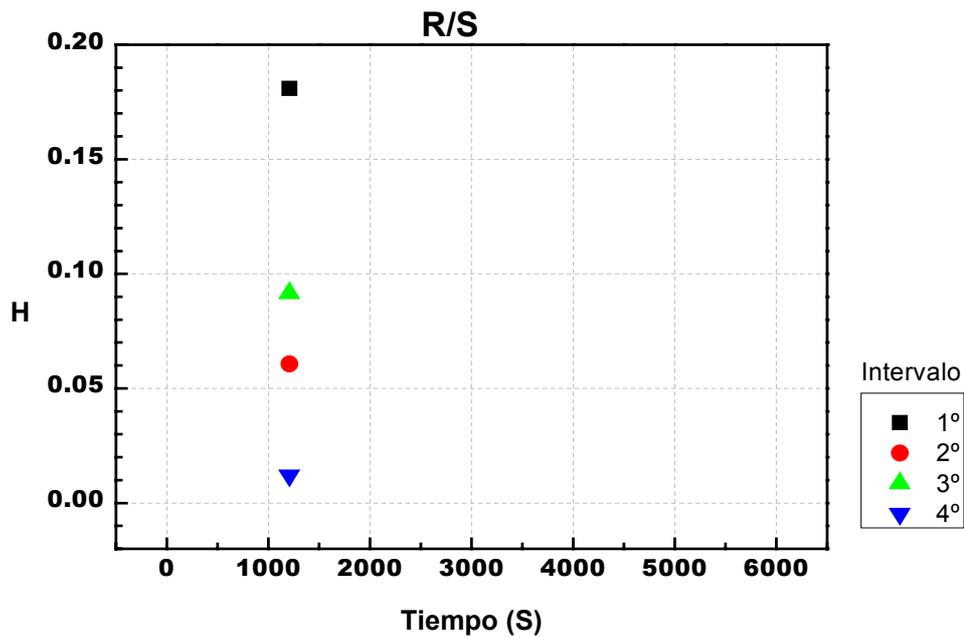


Figura 15a. Cálculo de H para cuatro intervalos de una sola señal usando R/S

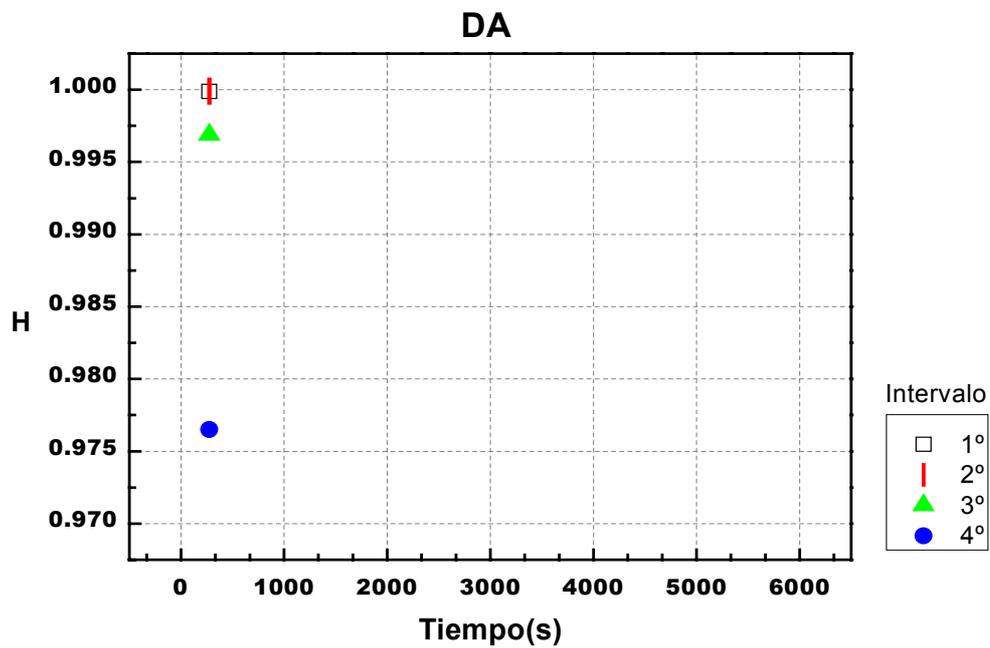


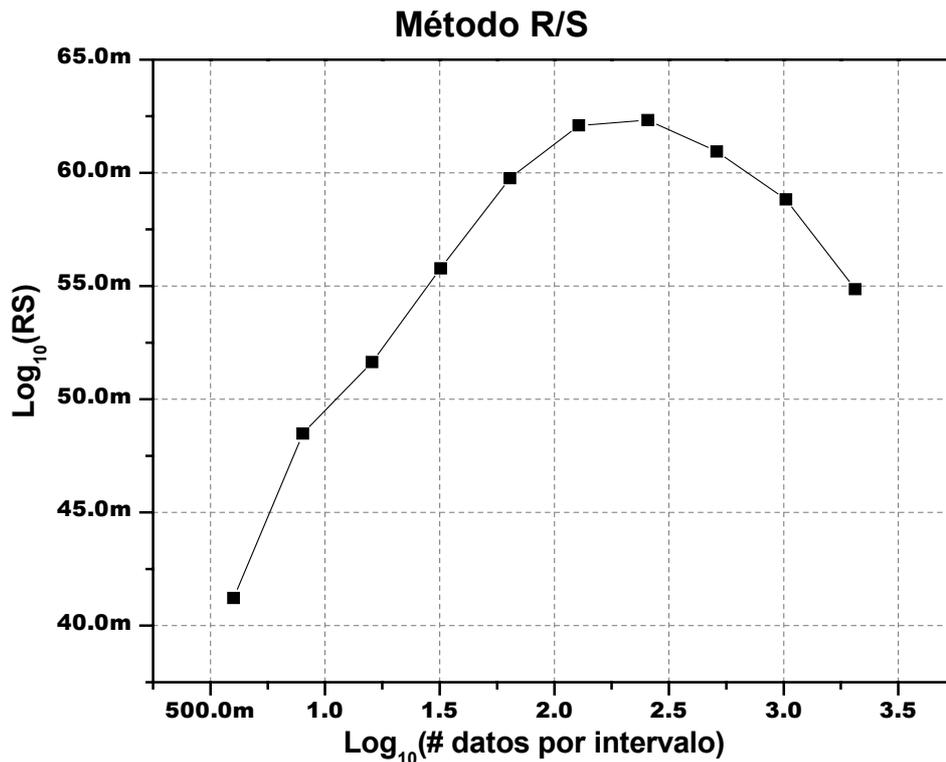
Figura 15b. Calculo de H para cuatro intervalos de una sola señal usando DA

En las figuras 15a y 15b observamos el calculo de H para una sola señal usando R/S y DA respectivamente, cada punto mostrado describe el valor en cada intervalo. Se ha hecho uso de dos señales distintas, una para cada método, esto solo con fines demostrativos.

## APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS

En este apartado se muestra la aplicación de ambos métodos a una señal foto-acústica acondicionada así como también se identifican los puntos de inflexión mismos que separan los distintos intervalos en que se lleva a cabo el estudio de dichas señales.

### MÉTODO R/S



**Figura 16.** Un cambio de pendiente significa que el comportamiento es multifractal.

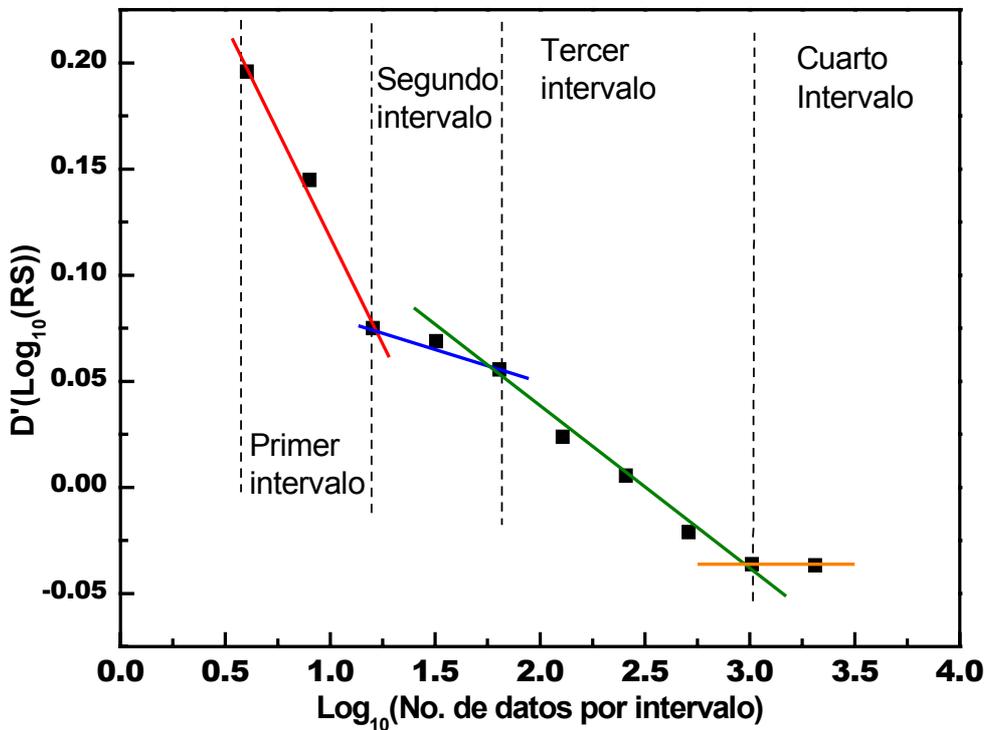
En la figura 16 observamos una señal acondicionada analizada con R/S, por simple inspección es posible identificar varios puntos de inflexión. Sin embargo, para propósitos de precisión los puntos de inflexión se obtienen calculando la derivada de esta gráfica.

Obtener una recta con pendiente distinta de cero simboliza que el problema de estudio es fractal sin embargo, encontrar un cambio de pendiente en la curva significa que estamos frente a un fenómeno multifractal.

Por lo tanto, la tarea siguiente consiste en identificar los intervalos definidos por los puntos de inflexión y llevar a cabo un análisis con R/S por cada uno de estos intervalos identificados.

Una vez aplicado el método a estos intervalos, se les busca ajustar una recta lo mejor posible ya que con la pendiente de esta obtenemos el valor de  $H$ .

**Identificación de intervalos  
usando la derivada**



**Figura 17.** Identificación de los puntos de inflexión usando la derivada de la gráfica.

En la figura 17 se muestra la derivada de la gráfica 16, se observa que hay cuatro regiones etiquetadas por las líneas ahí trazadas.

El siguiente paso es obtener las fronteras de los intervalos, para lograr este objetivo, es necesario elevar 10 a la potencia  $x$  donde  $x$  es la abscisa de las fronteras mencionadas.

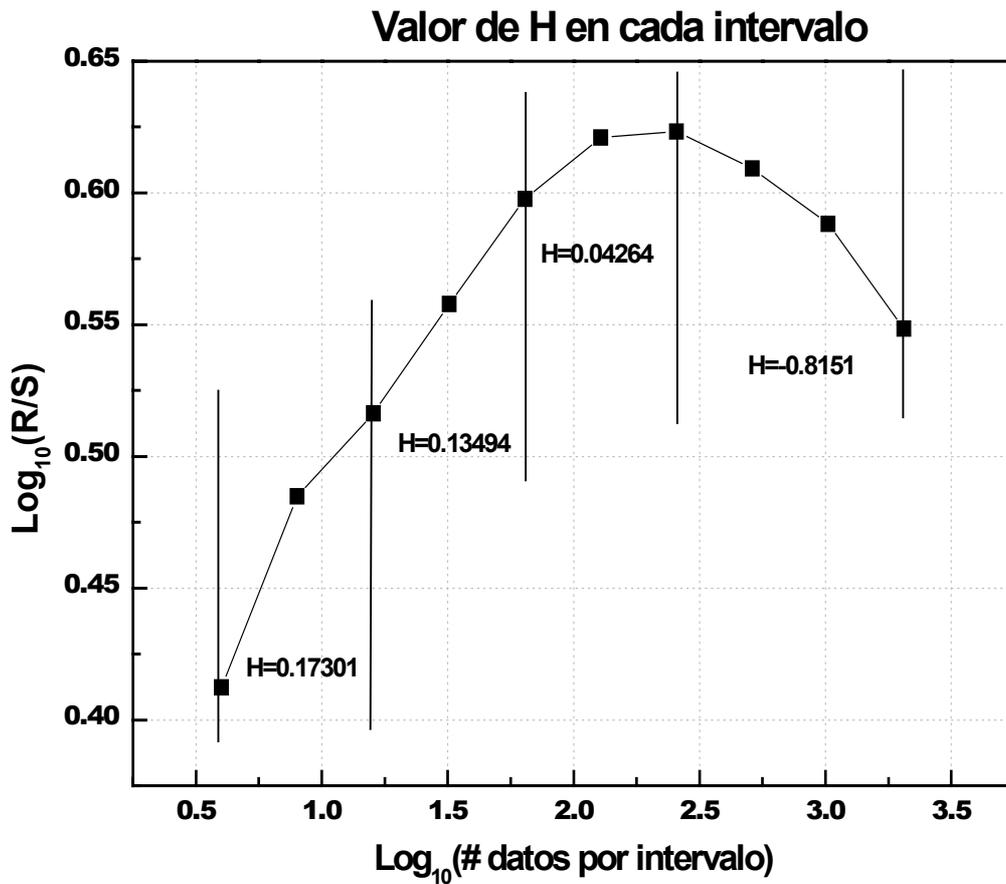
Por ejemplo los puntos que enmarcan al primer intervalo son  $0.60205999$  y  $1.20411998$  es decir:

$$10^{0.60205999} = 4 \text{ y } 10^{1.20411998} = 16$$

de esta manera podemos formar la siguiente tabla:

<b>Intervalo</b>	<b>(datos por intervalo)</b>
Primero	4-16
Segundo	16-64
Tercero	64-1024
Cuarto	1024-2048

**Tabla 1.** Intervalos en los cuales se aplicara R/S.



**Figura 18.** Valores de  $H$  obtenidos con R/S para cada uno de los intervalos identificados.

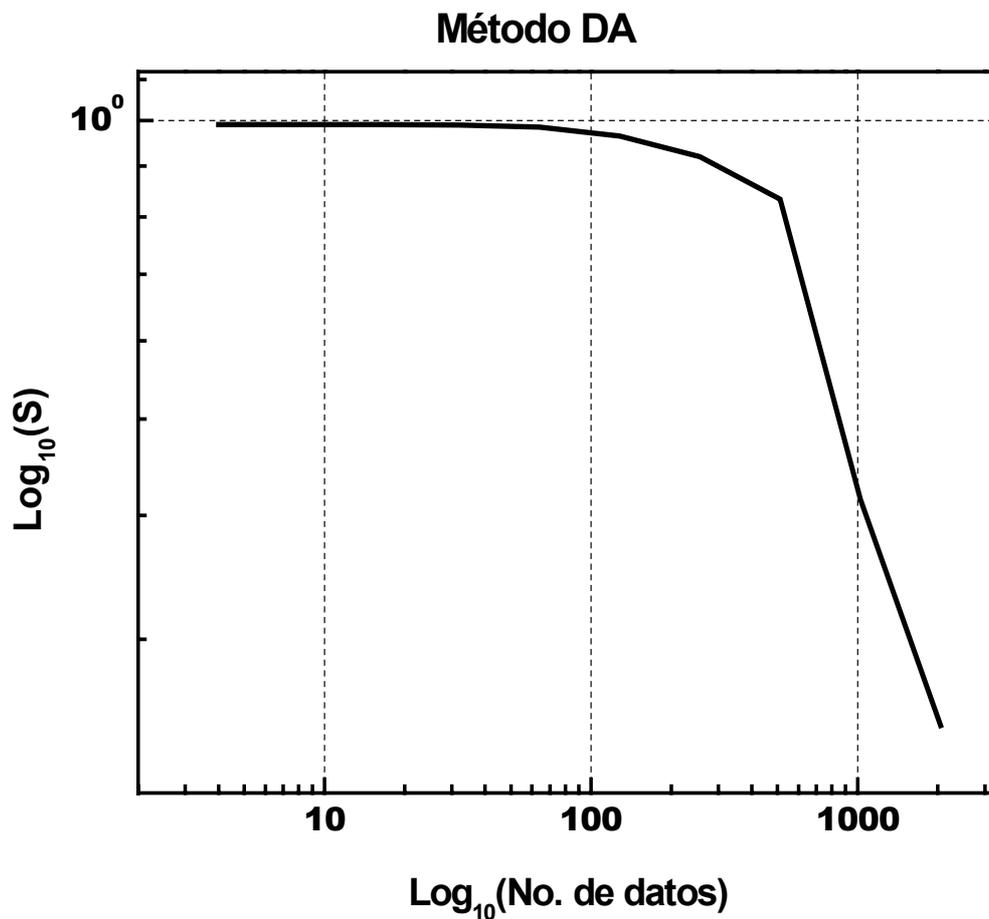
En base a la tabla 1, se aplica el método R/S en cada uno de los intervalos ahí mostrados. El coeficiente de Hurst ( $H$ ) se calcula como se menciona en el inciso  $h$  de la página 27.

Finalmente, los valores de  $H$  obtenidos se muestran en la figura 18.

## MÉTODO DA

El siguiente método a tratar es el **DA** y al igual que en el caso anterior el procedimiento se efectúa en una señal acondicionada.

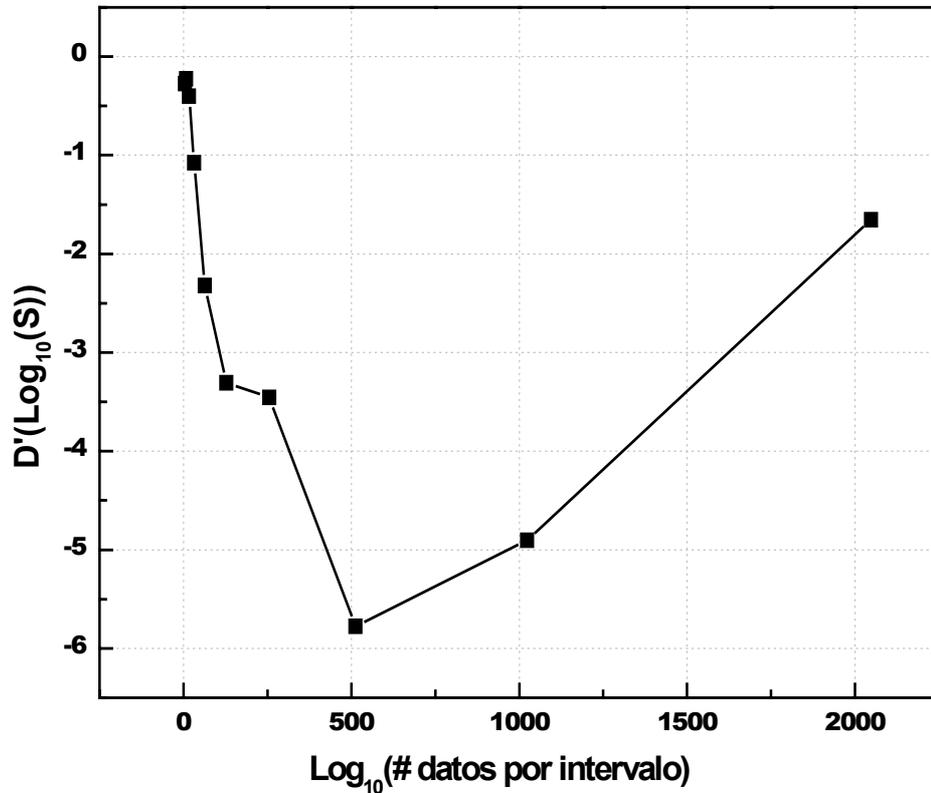
Nuevamente, al aplicar **DA** se buscan aquellos puntos en los cuales hay un cambio de pendiente, para así identificar los intervalos en los cuales se pretende hacer el estudio.



**Figura 19.** Señal acondicionada analizada con AD.

Así pues, al igual que se hace con R/S, se procede a calcular la derivada de la gráfica en la figura 19. El resultado se observa en la figura 20.

**Derivada de la gráfica en la figura 15**



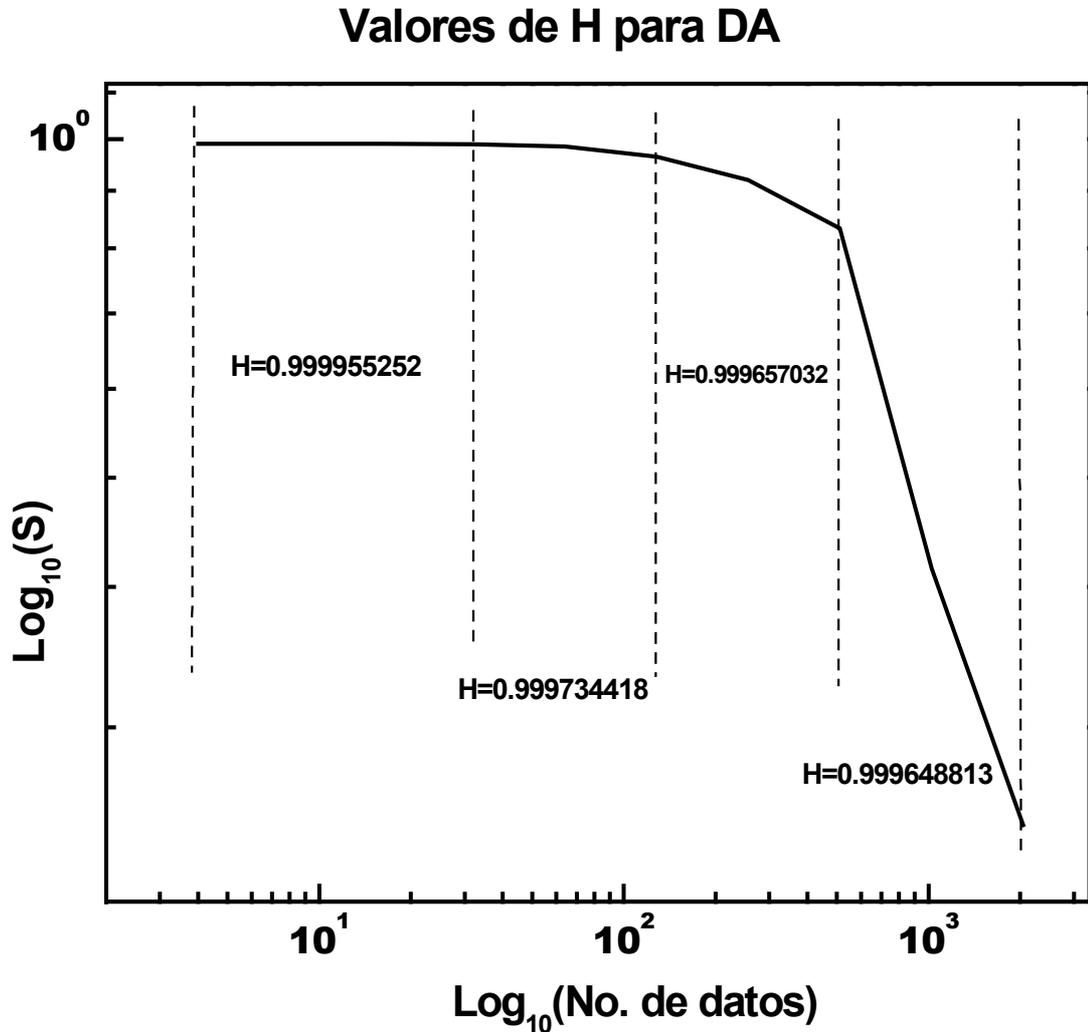
**Figura 20.** Se hace uso de la derivada de la gráfica en la figura 15 a fin de obtener los intervalos en los que se hace el análisis.

En base a la discusión hecha en el apartado anterior se forma la tabla siguiente con los valores correspondientes a los intervalos identificados en los cuales se aplica el método DA.

<b>Intervalo</b>	<b>(datos por intervalo)</b>
Primero	4-32
Segundo	32-128
Tercero	128-512
Cuarto	512-2048

**Tabla 2** intervalos en que se aplicara DA

En base a la tabla 2 se procede a aplicar el método DA en cada uno de los intervalos ahí mostrados, ahora bien el valor de  $H-I$  se calcula como se indica en el inciso  $j$  de la página 28, los valores calculados para  $H$  se observan en la figura 21.

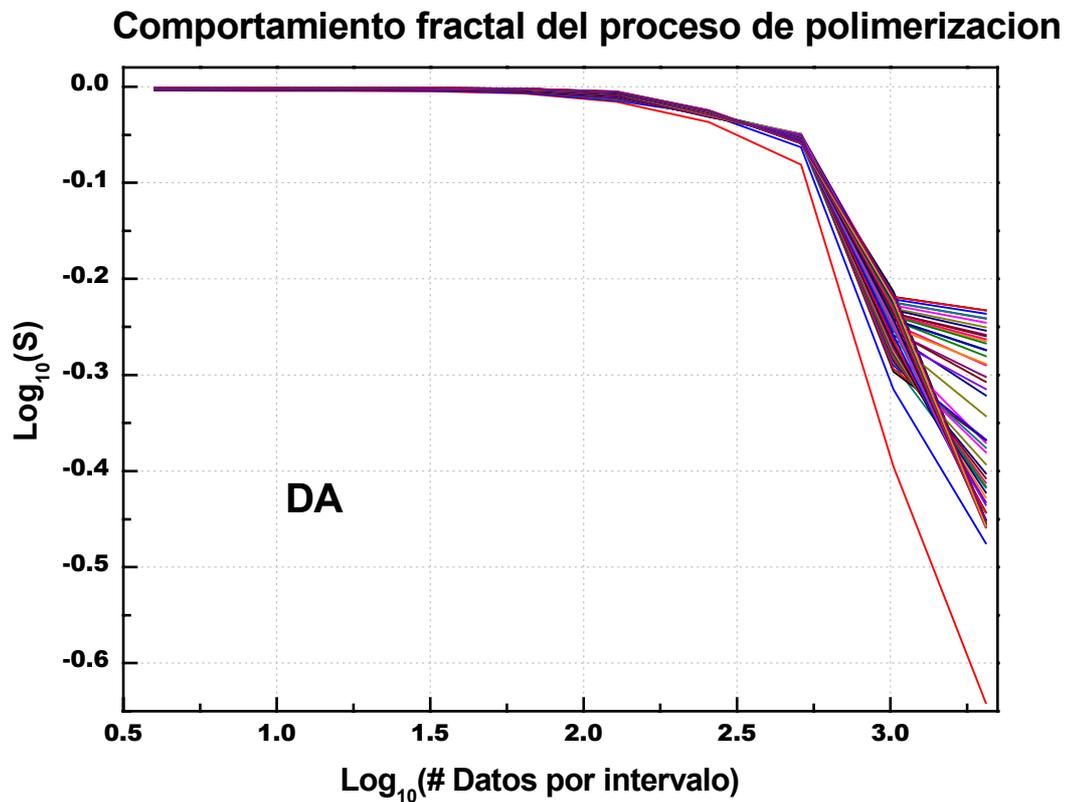


**Figura 21.** Valores de H obtenidos con DA para cada uno de los intervalos.

Es importante notar el número de cifras significativas que tiene cada valor de H, esto debido a que la variación se da incluso hasta el quinto dígito.

## 5. FRACTALES Y EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Conforme la reacción de polimerización va avanzando en el tiempo la estructura física de la mezcla cambia, esto se ve reflejado en el comportamiento de las señales optoacústicas.



**Figura 22.** El método AD es sensible al proceso de polimerización.

En la figura 22 observamos el resultado de analizar todas las señales usando el particionamiento en potencias pares con el método DA. Se puede apreciar como va variando la pendiente de las curvas conforme el proceso de polimerización avanza.

### Comportamiento fractal del proceso de polimerización

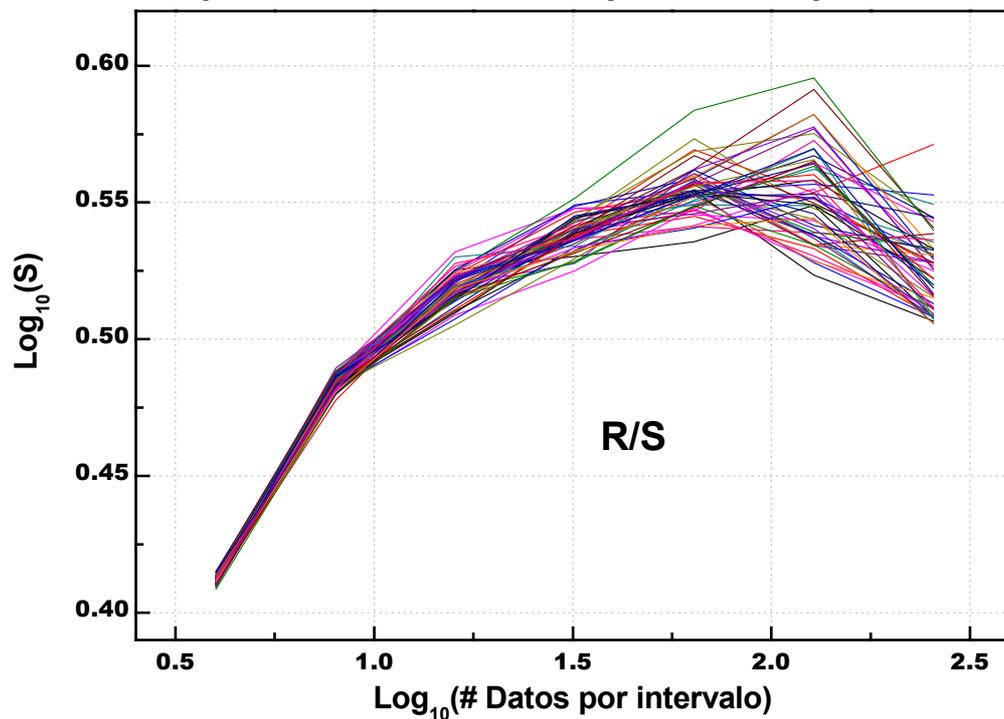
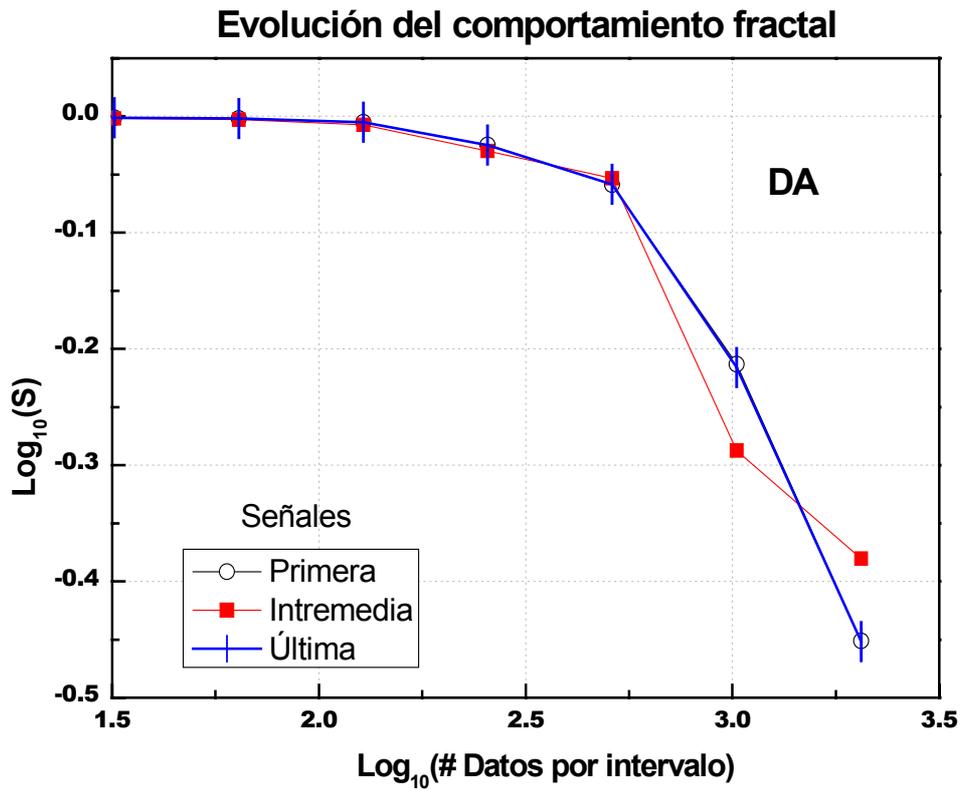


Figura 23. El método R/S también es sensible al proceso de polimerización.

En la figura 23 se observa el comportamiento fractal conforme avanza el proceso de polimerización haciendo uso del método R/S.



**Figura 24.** Evolución del comportamiento fractal

En la figura 24 se muestran tres curvas, en el gráfico, estas corresponden a la primera, última y a una señal intermedia.

Se observa que la inicial y la final se parecen mucho esto querría decir que el proceso de polimerización está estacionario, en cuanto a la señal intermedia se puede decir que se obtiene cuando la polimerización está en proceso.

## 6. RESULTADOS

En esta sección se da una breve descripción de los resultados obtenidos al aplicar ambos métodos a las 55 señales foto-acústicas.

### MÉTODO RE-ESCALAMIENTO DE RANGO, R/S

Como se menciona anteriormente (pagina 27) si se aplica el método R/S al primer intervalo de una señal entonces se obtiene un punto en una gráfica  $H$  vs. Tiempo (seg.), al proceder con el siguiente intervalo se obtiene un segundo punto en la misma gráfica y así sucesivamente con los restantes. Si ahora se hace el mismo procedimiento con las 55 señales obtendremos la figura siguiente.

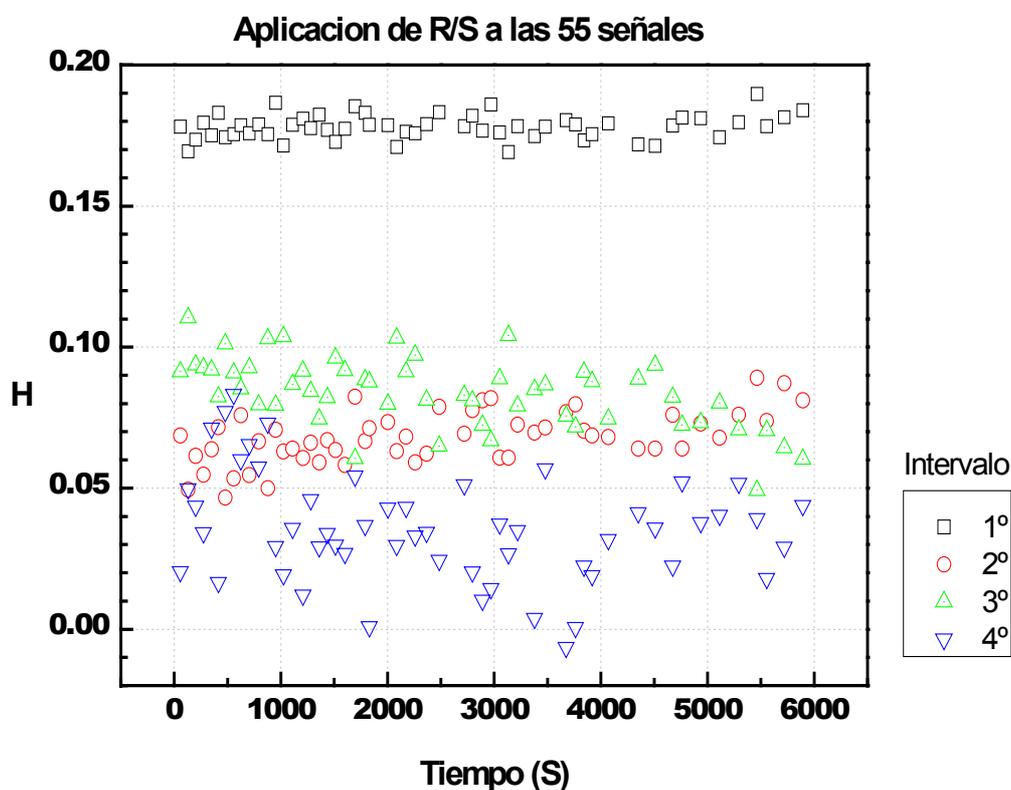


Figura 25. Aplicación de R/S a las 55 señales acondicionadas.

En la figura 25 se muestra la dispersión de puntos que corresponde a la aplicación del método R/S sobre los cuatro intervalos identificados de las 55 señales acondicionadas. El gráfico representa la variación de  $H$  durante todo el proceso de polimerización.

## MÉTODO ANÁLISIS DISPERSIONAL (DA)

Volviendo a la sección de la descripción de los métodos en lo que respecta a DA (pagina 28), se menciona que al aplicarlo al primer intervalo obtenemos el valor de  $H-I$  el cual se muestra en un gráfica  $H$  vs.  $t$ , seguidamente se hace lo mismo con los demás intervalos identificados esto significa tres puntos en la mencionada gráfica, si ahora se procede de igual manera con las 55 señales entonces estaremos teniendo como resultado la gráfica siguiente.

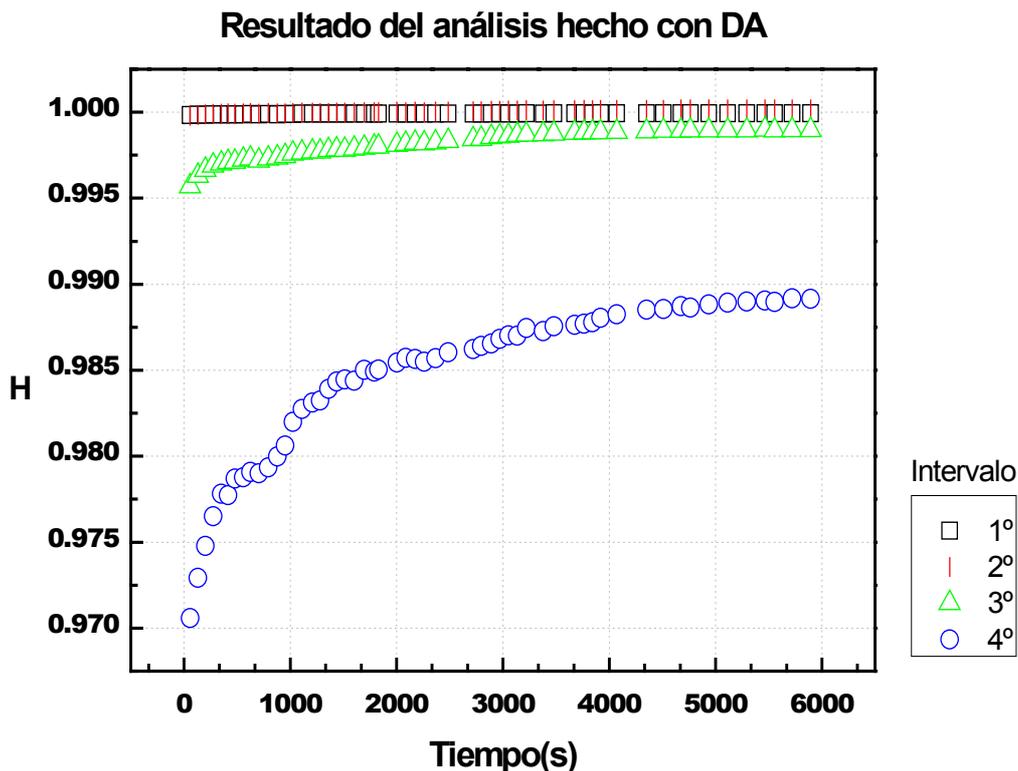


Figura 26. Análisis de  $H$  vs. Tiempo.

En la gráfica que corresponde a la figura 26 se muestra el resultado de aplicar el método DA a las 55 señales acondicionadas, se esperaba que fueran cuatro comportamientos – en principio distintos- sin embargo, los dos primeros prácticamente coinciden.

La gráfica nos muestra como va variando  $H$  conforme avanza el proceso de polimerización, el comportamiento mas drástico se observa en el que corresponde al cuarto intervalo.

Finalmente, a diferencia de los resultados obtenidos con R/S notamos que la disposición de los puntos no está tan dispersa para los cuatro intervalos.

## 7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se exponen los resultados obtenidos con ambos métodos

### *PERFILES DE COMPORTAMIENTO USANDO R/S*

Pese a que este método es ampliamente conocido, en el presente caso no es de utilidad dada la naturaleza de la información vertida por el.

Se observa que en la figura 27 (salvo los puntos que corresponden al primer intervalo) los puntos están bastante dispersos, aún así es posible obtener algo de información, para tal fin se ajusta una curva en cada intervalo con el fin de observar su comportamiento.

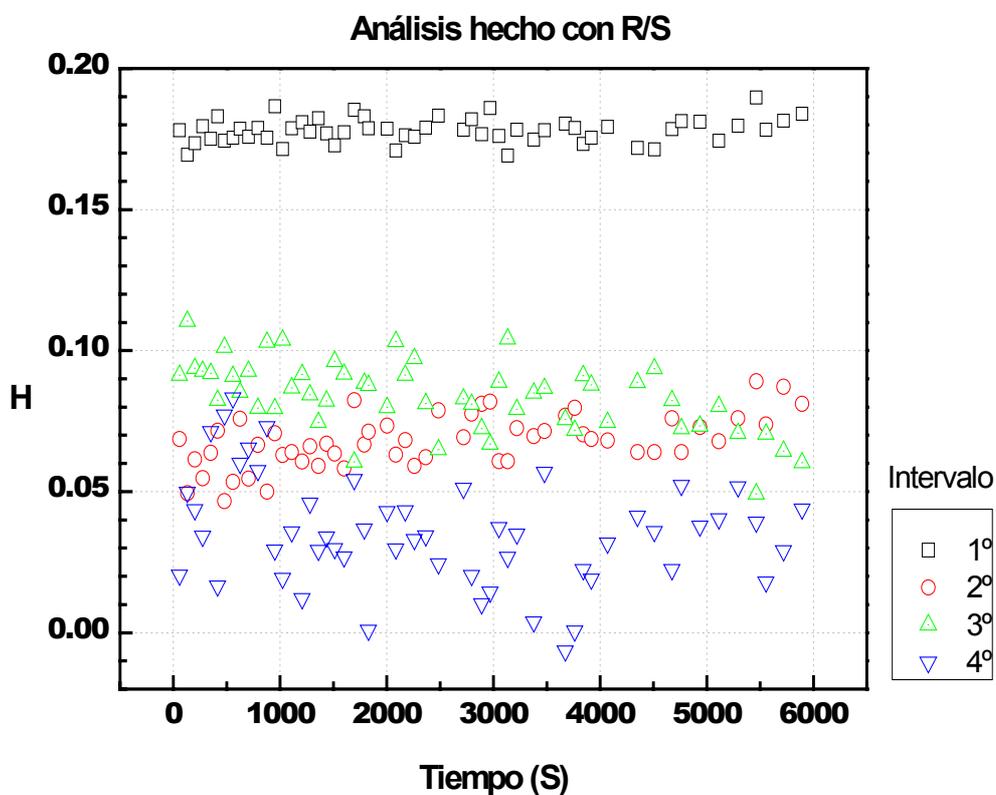


Figura 27. Resultado del análisis con R/S

En la figura 27 observamos el comportamiento del valor de  $H$  a lo largo de todo el proceso de polimerización. Para el primer intervalo vemos que el valor de  $H$  es casi constante, para el segundo  $H$  aumenta ligeramente conforme el tiempo avanza -pendiente positiva- y finalmente para el tercero y cuarto el valor de  $H$  disminuye ligeramente conforme avanza el tiempo -pendiente negativa- pero no obtenemos mayor información respecto a la fase no homogénea de la reacción debido a que parece no estar presente, incluso se podría decir que con R/S no es posible dilucidar dicha reacción.

Antes de finalizar lo referente al análisis R/S observamos que los valores de  $H$  están más cerca de 0 que de 0.5 esto nos dice que la tendencia del proceso es de corto alcance.

## PERFILES DE COMPORTAMIENTO USANDO DA

En la figura 28 observamos dos comportamientos uno lineal y el otro no lineal, el lineal lo asociamos con la fase homogénea del proceso de polimerización en este caso en particular los intervalos primero segundo y tercero dan cuenta de dicha fase, por otro lado la parte no lineal esta asociada con la fase no-homogénea del proceso de polimerización, en la gráfica identificamos esta fase con el cuarto intervalo.

En la misma gráfica observamos unas curvas continuas trazadas para resaltar más el comportamiento lineal o el no lineal según sea el caso.

Finalmente observamos los valores que toma  $H$  a lo largo de todo el proceso y notamos que todos estos valores están mucho más cerca de 1 que de 0.5 esto significa que la tendencia del proceso es persistente.

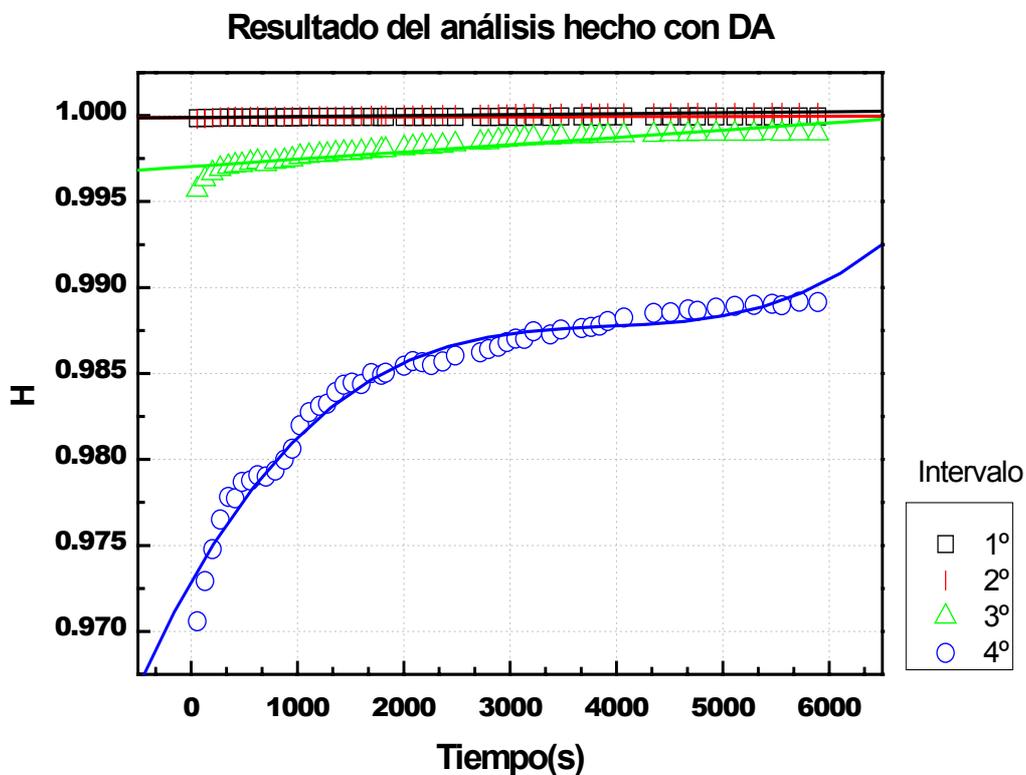


Figura 28. etapas homogénea y no-homogénea con DA

En base a los resultados obtenidos con ambos métodos concluimos que AD es el apropiado para los fines de este trabajo de tesis dado que muestra las etapas homogénea y no-homogénea del proceso de polimerización. Esta última se considera la más importante dado que en ella se ven reflejadas las fases por las cuales pasa la resina durante toda la polimerización, también es posible identificar las zonas de auto-aceleración y auto-desaceleración, es por este motivo que en este trabajo de tesis solamente se considera el uso de AD como el método apropiado para seguir la cinética de polimerización.

## 8. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DA y FTIR

En la figura 29 se hace una superposición de los valores de  $H$  obtenidos con DA en la parte que corresponde a la fase no homogénea y los correspondientes a la conversión de los dobles enlaces de FTIR,  $\eta$ , mediante la manipulación de las escalas en que estos resultados están graficados y esto con el solo el propósito de hacerlas coincidir espacialmente.

En esta figura podemos apreciar la notable similitud de los mencionados comportamientos, lo cual nos dice que al igual que FTIR también es posible usar DA para el seguimiento del proceso de polimerización de la resina dental. Observamos que en cada uno de los intervalos indicados la tendencia en ambos comportamientos viene siendo semejante, lo cual resulta ser benéfico dado que ahora contamos con una herramienta de análisis extra para llevar a cabo estudios similares.

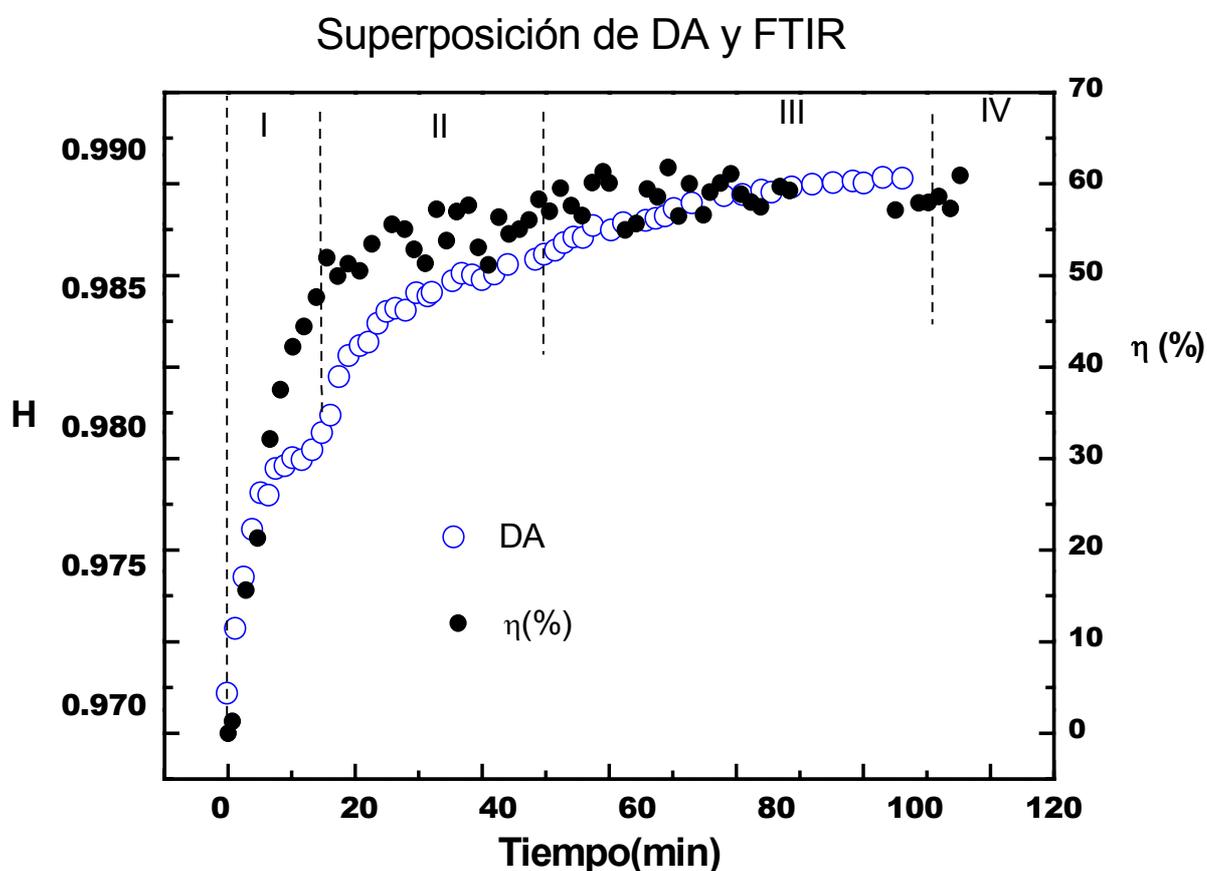


Figura 29. Imagen comparativa de los resultados de DA y FTIR.

Ahora bien, en esta misma figura observamos cuatro zonas etiquetada cada una con un número romano, estas zonas están identificadas [12] como:

- I. Fluido viscoso
- II. Fluido visco-elástico heterogéneo.
- III. Sólido visco-elástico homogéneo.
- IV. Sólido vítreo.

Antes de continuar es preciso indicar que la omisión de la fase homogénea en la figura 21 no es debido a que esta sea irrelevante en el presente estudio, por el contrario da información de la formación de micro-geles en toda la disolución.

La identificación de las zonas así como sus características ya han sido estudiadas y prácticamente en cualquier texto referente a la polimerización hará referencia dichas zonas.

## 8. CONCLUSIONES

Los métodos **R/S** y **DA** son empleados como técnicas alternativas para el seguimiento de la cinética de reacción de una resina dental a partir del procesamiento de las señales foto-acústicas obtenidas durante la foto-polimerización. Ambos métodos son aptos para dilucidar el carácter fractal (o multifractal según sea el caso) a partir del procesamiento de las series de tiempo que siguen el fenómeno haciendo uso del coeficiente de Hurst, **H**. Sin embargo, el método **DA** muestra ser de mayor utilidad ya que con este es factible identificar las partes homogénea y heterogénea del proceso (ver figuras 24 y 25).

En los resultados, el perfil de **H** del proceso heterogéneo obtenido aplicando el método **DA** (figura 25) se comparó con el perfil  $\eta$  obtenido con FTIR (figura 6) y encontramos que ambos perfiles muestran una clara similitud (ver figura 26) lo cual nos permite considerar el parámetro **H** como una opción para el seguimiento de la cinética de reacción al igual que  $\eta$ .

Ahora bien, la implementación en lenguaje C de ambos algoritmos ha dado como resultado un conjunto de programas útiles para el análisis de series de tiempo con características de auto-afinidad.

Finalmente, los resultados de este trabajo de tesis fueron utilizados para el desarrollo de dos trabajos de investigación presentados en:

a) XV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS / CANCÚN 2006.

**FRactal Characterization in Bis-GMA/TEGDMA System from Photo-Acoustic Signals.** Abstracts book p 100, Agosto 2006.

b) 14th International Conference on Photo-acoustic and Photo-thermal Phenomena Cairo EGYPT, Enero 2007.

**Fractal Characterization of Photo-Acoustic Signals from Polymerization Reaction [34].**

## 9. ALCANCES Y PERSPECTIVAS

En la próxima re-edición del programa se procurará implementar una interfaz gráfica a los programas de análisis a fin de presentar una cara más amigable al usuario, también se procurará implementar una interfaz gráfica para visualizar los resultados o implementar un enlace a programas diseñados para estos fines (labplot).

Cabe destacarse una nueva modificación al método DA que lleva por nombre ADs, la cual también será implementada con el solo propósito de hacer más robusto al programa.

Una nota adicional a considerar es el uso de estos programas en nuevos proyectos y que son el resultado de estudios hechos sobre distintas áreas donde nuevamente se obtienen series en el tiempo.

## APÉNDICE A FRACTALES

Fractal viene de la raíz latina *fractus*, que significa quebrado, este término hace alusión al aspecto quebrado que se observa en ciertas figuras. La primera definición que Mandelbrot dio al aspecto geométrico de estas figuras fue; un fractal es un conjunto de puntos que se caracteriza por cuatro propiedades:

- [A] presenta la misma relación de aspecto a cualquier escala de observación,
- [B] posee longitud infinita,
- [C] no es diferenciable y,
- [D] su dimensión es fraccional.

A. **El tener la misma relación de aspecto a cualquier escala de observación** abarca conceptos de auto-similitud y auto-afinidad.

Una transformación de auto-similitud es aquella, en la cual un conjunto de puntos  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  es transformado en el conjunto de puntos  $X' = (rx_1, rx_2, \dots, rx_n)$  donde  $r$  es un número real. [13].

Un conjunto  $S$  acotado es auto-similar respecto del real  $r$  si  $S$  es la unión de  $N$  conjuntos ajenos  $S_1, S_2, \dots, S_n$  cada uno de los cuales es congruente con el conjunto  $r(S)$  obtenido de  $S$  por la transformación de similitud y con  $0 < r < 1$ . Donde congruente significa que el conjunto de puntos “Si” es idéntico al conjunto de puntos  $r(S)$ , después de una traslación o rotación del conjunto.

El conjunto  $S$  es estadísticamente auto-similar cuando es la unión de  $N$  subconjuntos ajenos y cada uno de estos subconjuntos es obtenido del conjunto  $S$  por el factor de reducción  $r$  y es estadísticamente idéntico en todos los aspectos al conjunto  $r(S)$ .

Una transformación auto-afin es aquella que transforma el punto  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  en el punto  $X' = (r_1x_1, r_2x_2, \dots, r_nx_n)$  con  $r_1, r_2, \dots, r_n$  no todos iguales. Un conjunto  $S$  auto-afin acotado es auto-afin respecto del vector  $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_n)$  si  $S$  es la unión de  $N$  conjuntos ajenos  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , cada uno de los cuales es congruente con el conjunto  $r(S)$  obtenido de  $S$  por la transformación de similitud y con  $0 < r < 1$ . Aquí congruente significa que el conjunto de puntos es idéntico al conjunto de puntos  $r(S)$ , después de una traslación o rotación del conjunto.

El conjunto  $S$  es estadísticamente auto-afin cuando  $S$  es la unión de  $N$  conjuntos ajenos cada uno de los cuales es obtenido de  $S$  por medio del factor de reducción  $r$ , y es estadísticamente idéntico en todos los aspectos al conjunto  $r(S)$ .

B. **Longitud finita.** El concepto de medición puede llegar a ser tan vago o tan preciso como se desee, es decir, si medimos la longitud de algún conjunto dado esta puede, bajo ciertas condiciones, estar perfectamente bien definida y si medimos el mismo objeto bajo otras circunstancias puede tener una longitud muy distinta, por ejemplo, podemos tener un conjunto acotado y finito en algún momento dado y en otro instante podemos tener al mismo conjunto acotado pero ahora con una longitud mucho mayor, todo dependiendo de la escala que hayamos escogido para medir, y es más, conforme reduzcamos la escala de medición tendremos que la longitud aumenta inclusive al infinito (Figura A1). Un ejemplo de esto lo constituye la medición de la costa de Bretaña (una si-

tuación similar se produjo al medir la longitud de la frontera entre España y Portugal), sobre un mapa de la Gran Bretaña se toman mediciones usando un compás cuya abertura dará la longitud de algún segmento de la costa con la escala apropiada. Diferentes aberturas del compás darán mediciones distintas.

**C. No Diferenciable.** Se dice que una función es diferenciable cuando es diferenciable en cada uno de todos sus puntos, y puede no ser diferenciable aun cuando lo sea en un conjunto finito de estos puntos, es decir, puede no ser diferenciable globalmente pero si localmente. Intuitivamente vemos a un fractal como una curva llena de quiebres. De los resultados del calculo diferencial sabemos que en un vértice hay dos pendientes diferentes, por lo tanto la pendiente en ese punto no esta unívocamente definida, dicho de otra forma, podemos decir que la derivada en ese punto no esta definida (Figura A3)

**D. Dimensión fraccional.** La dimensión fractal o fraccional es por definición, aquella que excede estrictamente la dimensión de Hausdorff-Besicovitch [1] [13], intuitivamente esto quiere decir que la dimensión fractal surge a medida que algún conjunto sale de su dimensión topológica, y aumenta conforme va permeando la nueva dimensión. Un ejemplo claro de esto son las curvas de Peano y de Hilbert (Figura A2)

Cuando medimos algún objeto tenemos que usar alguna regla patrón que tenga la misma dimensionalidad que el objeto en cuestión, de otra forma obtendríamos mediciones erróneas, es decir;

$$M_D \rightarrow \infty \quad d > D$$

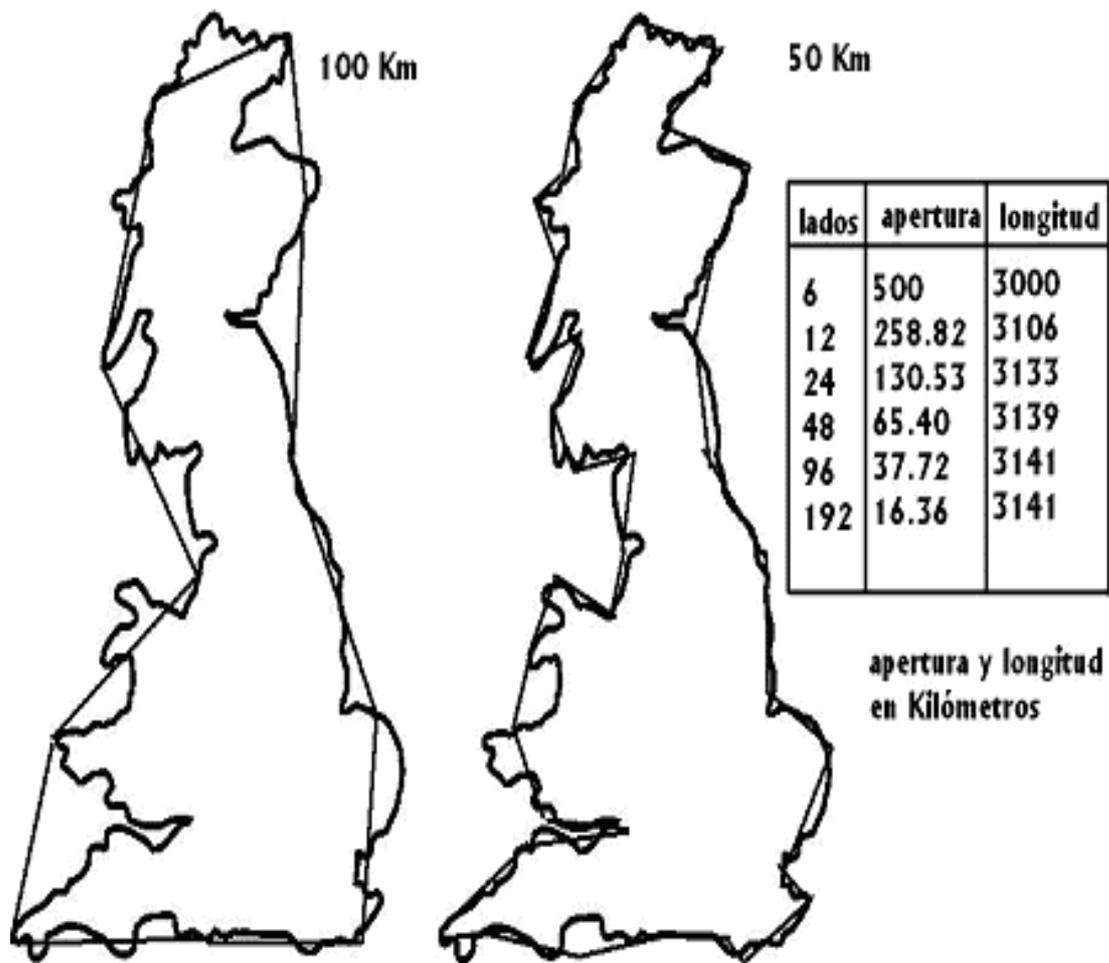
$$M_D \rightarrow 0 \quad d < D$$

$$M_D \rightarrow M_{real} \quad d = D$$

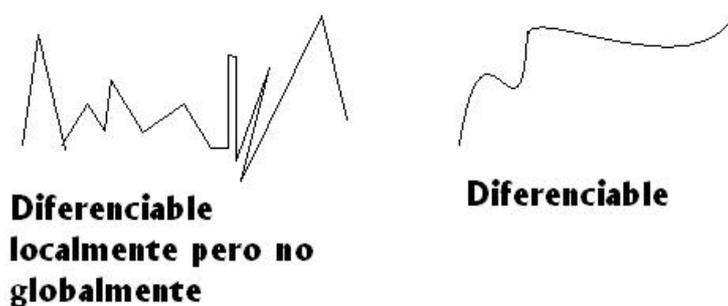
Si la regla con la cual medimos tiene la misma dimensión que el objeto a medir entonces estaremos aproximando a la medida real del objeto, si la regla es de una dimensión menor entonces la medida que obtendremos será cero y finalmente si la regla es de una dimensión mayor que la del objeto tendremos que la medida obtenida será infinito [6], donde  $M_D$  es la medida del objeto en cuestión,  $d$  es la dimensión de la regla y  $D$  la dimensión de el objeto que vayamos a medir.

Así pues si  $L$  es la longitud de algún objeto,  $N$  el número de partes que lo componen,  $r$  algún factor de escalamiento con  $0 < r < 1$ , entonces la dimensión de similitud  $D$  viene

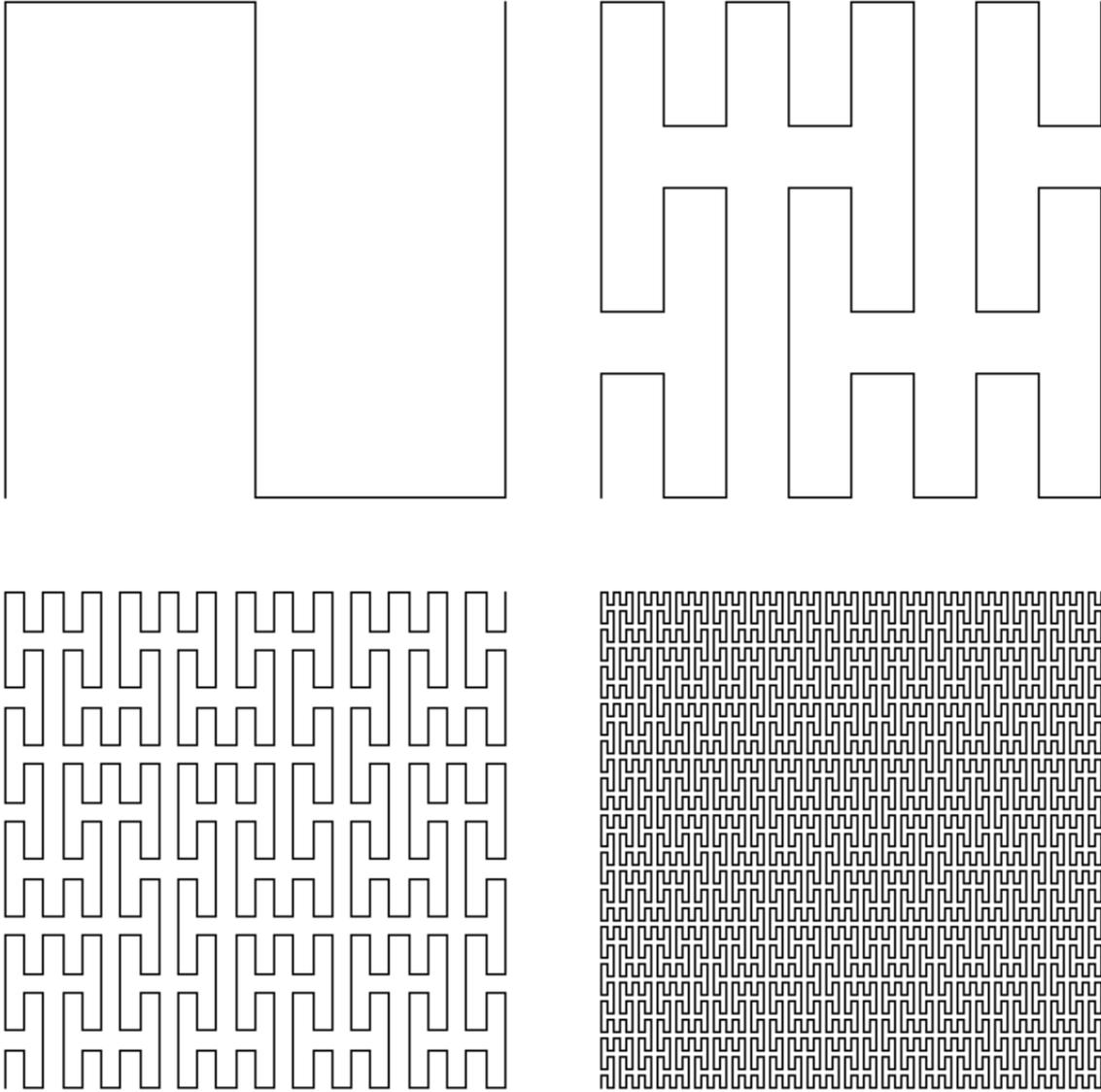
dada por:  $1 = Nr^D$  de donde  $D = \frac{\log(N)}{\log(1/r)}$ , para el caso auto-afin tenemos que  $D = 1 + E - H$  [6] [7].



**Figura A1.** Costa de bretaña, la longitud puede ser tan grande como se desee, dependiendo de la apertura de la escala con que se mida.



**Figura A2.** Una curva puede no se diferenciable globalmente pero si localmente



**Figura A3.** Las curva de Peano son un ejemplo de objetos cuya dimensión Euclidiana es 1 pero la dimensión fractal es  $>1$

## APÉNDICE B CORRELACIÓN

En la investigación científica es importante el uso de modelos matemáticos (ecuaciones matemáticas) para la descripción de fenómenos físicos, de esta forma se cuenta con una herramienta para la predicción comportamientos posteriores del fenómeno. Sin embargo, para la obtención de dichos modelos es menester contar con herramientas matemáticas que nos auxilien para tal fin. Una dupla de tales herramientas la constituyen la regresión lineal y el coeficiente de correlación.

### **Regresión lineal**

El modelo matemático más sencillo lo constituye la línea recta  $y = mx + b$  donde  $m$  representa la pendiente de la recta y  $b$  representa la ordenada al origen. Entonces el objetivo es de tratar de ajustar una recta a fin de que pase lo más cerca posible de todos los puntos obtenidos de algún experimento, muchas veces será difícil o incluso imposible tratar de ajustar una línea recta por todos los puntos, entonces será necesario recurrir a una transformación de datos, a fin de obtener la curva deseada. Una transformación de datos consiste en transformar los datos  $y$  de una pareja de la forma  $(x, y)$  en  $y'$  es decir  $y \rightarrow y^2, y \rightarrow \log_{10} y$ , etc., a fin de obtener el comportamiento ya mencionado. Llegado a este punto hacemos uso de métodos de regresión lineal a fin de obtener una línea recta que mejor ajuste a los datos(o datos transformados), aunado a esto recurrimos a métodos estadísticos a fin de obtener el coeficiente de correlación, el cual nos dirá que tanto se parece la recta ajustada con los datos obtenidos [21].

### **Coefficiente de correlación**

El coeficiente de correlación se ubica en el intervalo  $-1 < C < 1$  en donde:

- C esta próximo a -1 se dice que las variables involucradas están anticorrelacionadas y se refleja con una pendiente negativa
- C esta próximo a 1 se dice que las variables involucradas están correlacionadas y se refleja con una pendiente positiva
- C esta próxima a 0 se dice que las variables están magramente relacionadas ó que no tienen relación alguna entre ellas.



Figura A4 Coeficiente de correlación

Hay correlación entre dos variables cuando éstas cambian de tal modo que los valores que toma una de ellas son, hasta cierto punto, predecibles a partir de los que toma la otra.

## APÉNDICE C POLÍMEROS

En la literatura especializada es posible encontrar muchas formas de clasificar a los polímeros, estructura interna, mecanismos de polimerización, morfología externa etcétera, por simplicidad solo describiré brevemente tres.

Considerando la estructura interna hay dos formas de clasificar: condensación y adición, en la primera de estas la polimerización es llevada a cabo por la eliminación de ciertos componentes de los elementos primordiales –monómeros- y que al unirse entre sí, van formando objetos más grandes –polímeros-, en el segundo caso la adición de elementos primordiales se lleva a cabo sin pérdida alguna de componentes de estos elementos. Cuando consideramos el mecanismo de polimerización nos encontramos con dos tipos: por pasos y en cadena. El mecanismo de pasos estratifica la formación de polímeros de la siguiente manera:

**monómero + monómero → dímero**  
**dímero + monómero → trímero**  
**trímero + monómero → tetramero**  
**tetramero + monómero → pentamero**  
**tetramero + tetramero → octamero**  
**Etcétera.**

El mecanismo de polimerización en cadena es un poco más complicado y el cual consiste primeramente en un *iniciador* el cual da lugar, mediante algún mecanismo, a otro iniciador y a un “núcleo activo” o “centro reactivo” (este núcleo activo puede ser un anión, catión, radical libre etc.).

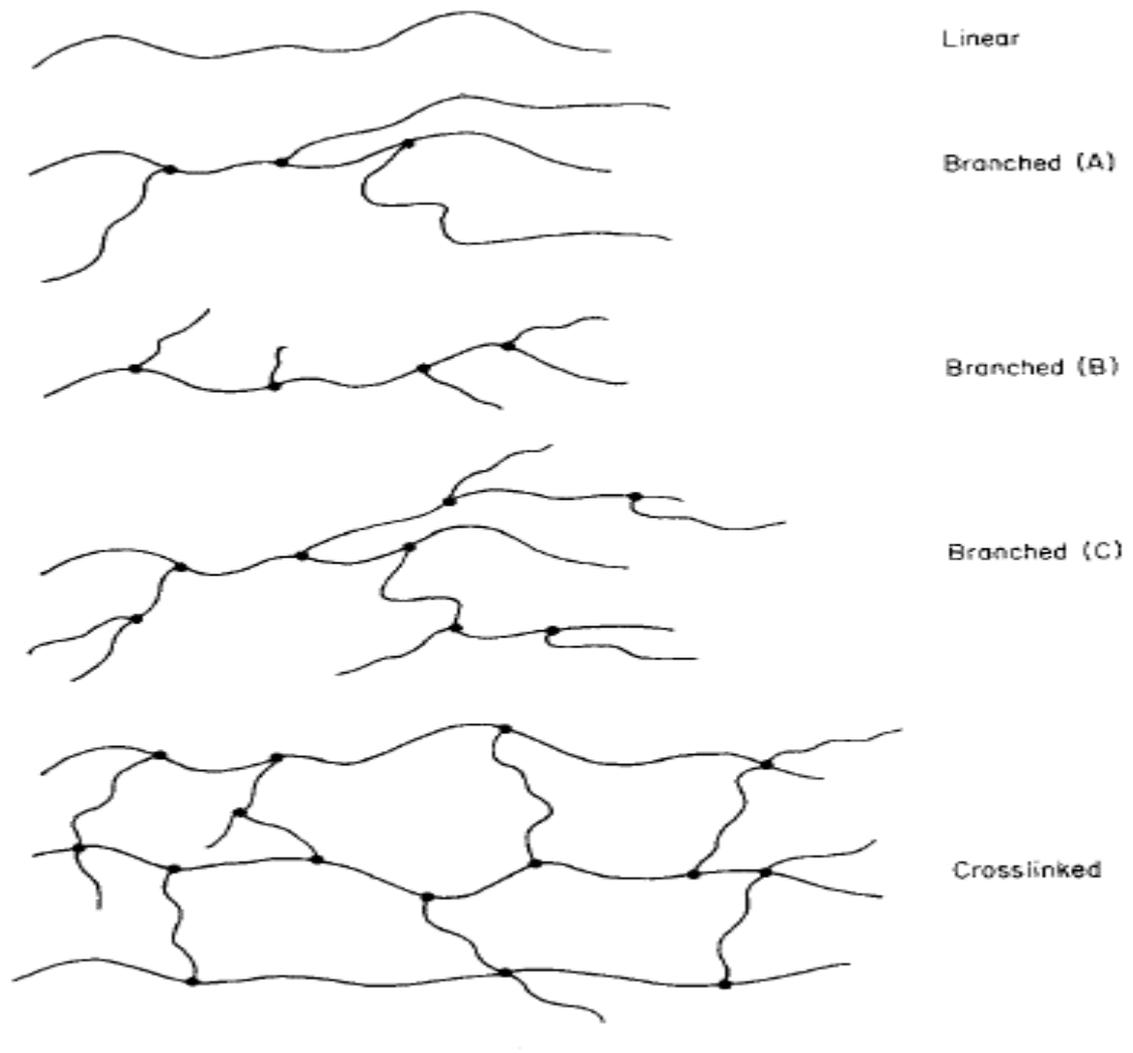
La polimerización es el resultado de la unión de este núcleo activo con monómeros y solamente este tipo de reacción es posible.

Finalmente la clasificación por morfología externa nos muestra tres maneras básicas: lineal (linear), ramificado (Branco), y entrecruzado: en la formación lineal los monómeros se van agrupando a lo largo de una sola dimensión, en los polímeros en rama tenemos situaciones en las cuales los monómeros se van uniendo –a manera de flagelo- en alguna parte de un polímero ya construido, la formación entrecruzada consiste cuando dos polímeros (principales) se unen -no en sus extremos- por otros de estos

Es posible tener muchos cientos o miles de estos polímeros (principales) en un plano –a manera de malla-, incluso muchas de estas mallas se unen a fin de formar un entramado tridimensional, hay que señalar que muchas características de estos tipos de formaciones se pueden manipular a fin de hacer compuestos poliméricos maleables, dúctiles, rígidos o con características especiales Figura A5 [15].

Dentro del tipo de polimerización “en cadena” encontramos una cuyo mecanismo de iniciación lo constituye una fuente luminosa, de ahí el nombre de foto-polimerización. En la foto-polimerización hay dos formas en que esta se lleva a cabo: absorción-emisión, absorción-reacción. El primero de estos medios de iniciación consiste en que una sustancia absorbe un cuanto de luz, posteriormente esta sustancia emite dos núcleos activos los cuales reaccionaran con otros elementos. El segundo de estos mecanismos de

iniciación consiste en que una sustancia absorbe un cuanto de luz esta sustancia excitada interacciona con otras sustancias (transferencia de energía o redox) y esta interacción dan como resultado núcleos activos.



**Figura A5** Estructura de polímeros

Una excelente definición del proceso de polimerización de bis-GMA es la dada por el doctor Alejandro Bertoldi Hepburn [22] la cual cito a continuación. “La *contracción en la polimerización (cp)* es la consecuencia del reordenamiento molecular en un espacio menor al requerido en la fase líquida. La transición de los monómeros (fase líquida) a polímero (fase sólida) implica un reordenamiento espacial de las moléculas que constituyen la resina. La reducción volumétrica de estos materiales es de aproximadamente del 2 al 7% de su volumen total.

El proceso de polimerización utilizado por las resinas compuestas se lleva a cabo por medio de una reacción de adición por radicales libres. El monómero contiene por lo menos un grupo acrílico (o grupo con doble enlace de carbono) que puede participar

en la reacción de polimerización. Con dos o más sitios activos en la molécula del monómero puede ocurrir un enlace cruzado dando como resultado un mayor modulo de elasticidad...

La molécula más comúnmente empleada a manera de monómero en la matriz de las resinas compuestas odontológicas es la de bis-GMA...

...para lograr una adecuada viscosidad de la resina, de tal forma que se pueda incorporar y aglutinar material de relleno, se agregan diluyentes. Los más habituales son el DEGMA Y TEGDMA.

Las moléculas de la matriz de una resina compuesta (monómeros) se encuentran antes de polimerizar alejadas las unas de las otras por una distancia promedio de 4nm. Al polimerizar y establecer enlaces covalentes entre sí, esa distancia se ha reducido a 1.5nm. La **cp** continua entonces una vez retirada la luz ultravioleta y alcanza su máximo a la hora, ocurriendo el 75% en los primeros 10 minutos.”

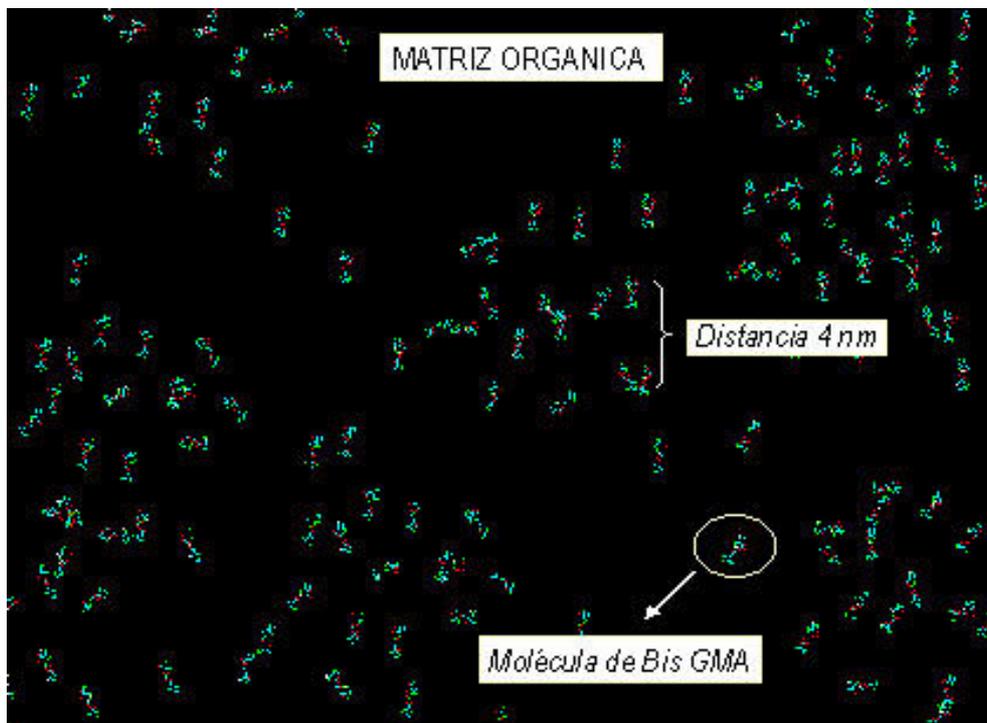


Figura A6.

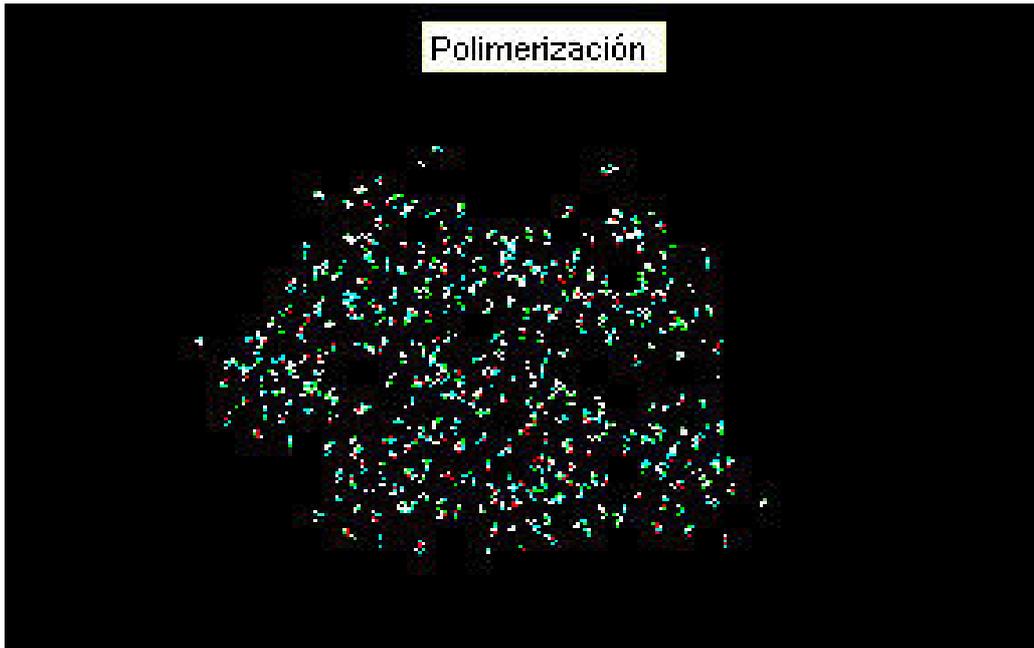


Figura A7.

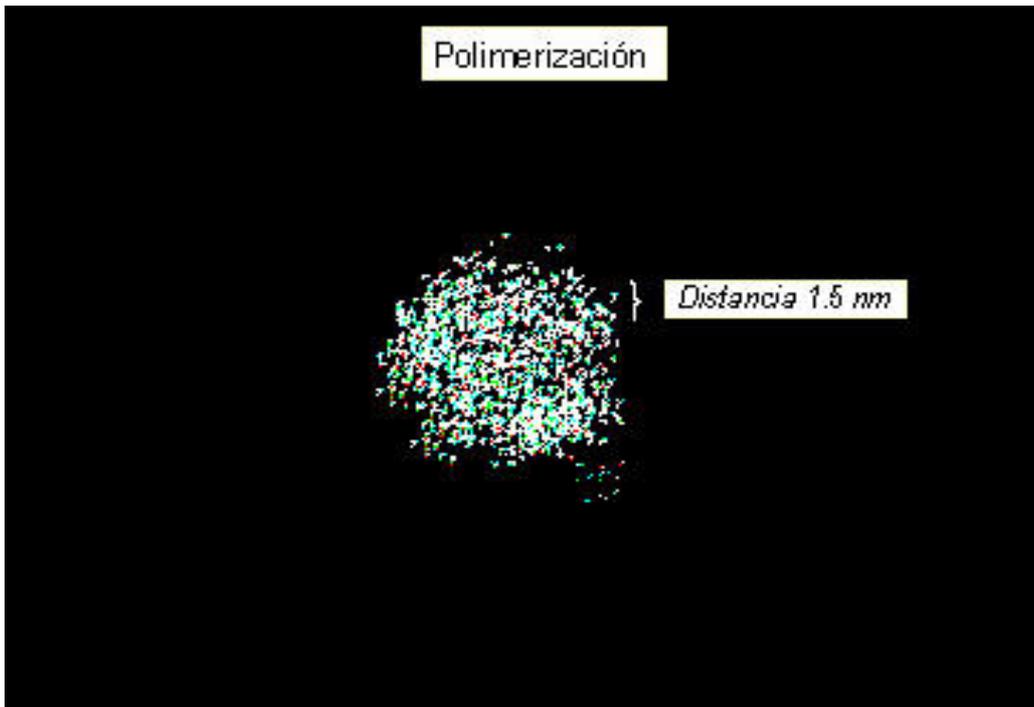


Figura A8.

El proceso de polimerización se muestra de manera esquemática en las figuras A5, A6, A7 anteriores. Comenzando con los monómeros cuyas separaciones son de 4nm y al final tenemos que la separación entre las moléculas es de 1.5nm.

## APÉNDICE D FTIR

**Espectroscopia infrarroja** (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran correspondientes a niveles de energía. Las frecuencias resonantes o **frecuencias vibracionales** son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, i.e. cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico basal puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado basal electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Las moléculas biatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos.

Para medir una muestra, un haz de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo. Sin embargo, esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros.

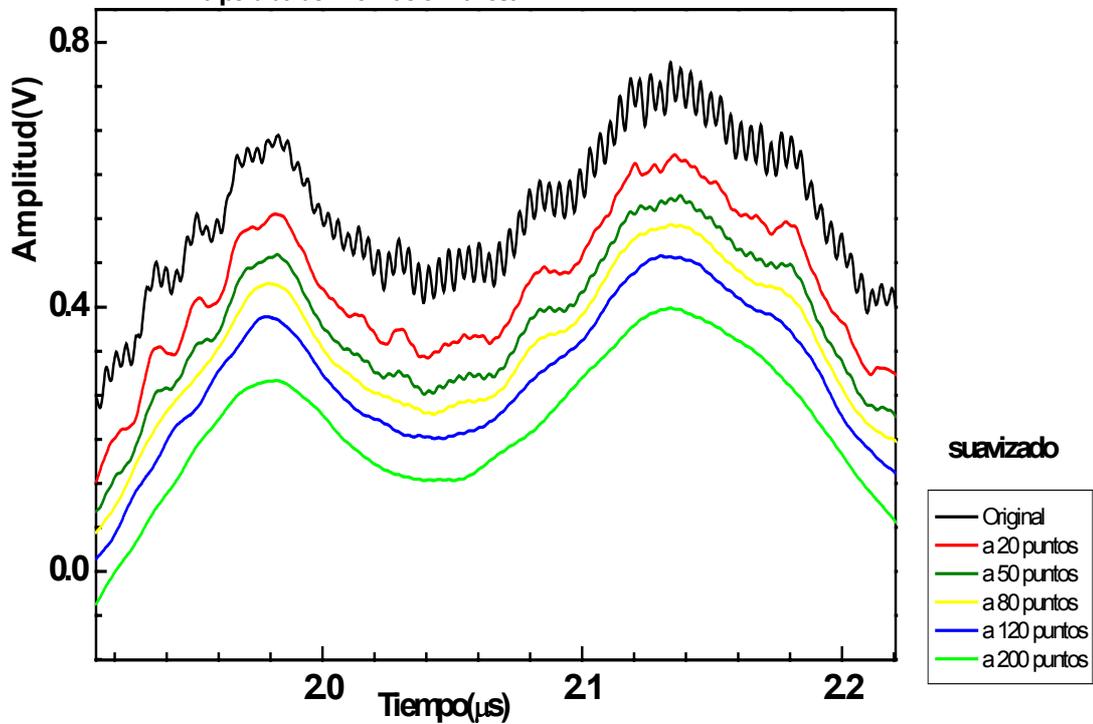
Espectroscopia de la transformada de Fourier en el infrarrojo: es una técnica de medición para recavar el espectro infrarrojo. En lugar de registrar la cantidad de energía ab-

sorbida, cuando el haz infrarrojo es cambiante, el haz es guiado hacia un interferómetro, después de que el haz pasa a través de la muestra lo que obtenemos es un interferograma. Obteniendo la transformada de Fourier de esta señal, se obtiene un espectro idéntico al que se hubiera obtenido por espectroscopia infrarroja convencional [23]

## APÉNDICE E SUAVIZADO (SMOOTHING)

En muchas ocasiones es necesario suavizar las curvas a fin de allanar fluctuaciones, ruido o información superflua que oculta la información del experimento, es el resultado de muchos factores tanto conocidos como desconocidos, por ejemplo el ambiente, las conexiones de los dispositivos que actúan en el proceso de recaudación de la información etcétera. Sin embargo, es recomendable no abusar de este procedimiento debido a la pérdida de información útil en el proceso.

Si bien el proceso de suavizado es recomendable a fin de observar más claramente el comportamiento de algún fenómeno, también el suavizado ocasiona la pérdida de información valiosa



## APÉNDICE F PROPAGACIÓN DE ONDAS

Para estudiar la transmisión de ondas es recomendable hacer una distinción entre aquellas que viajan por la superficie de una muestra y aquellas que viajan por el interior de la misma (a estas últimas se les conoce como ondas de cuerpo).

Dentro de las ondas de cuerpo hay dos tipos de bien definidos: las ondas de compresión ó longitudinales (designadas como P) y las de cizalla ó transversales (designadas como S); las primeras se caracterizan porque la perturbación del medio se lleva a cabo en la misma dirección en que se desplaza la onda – este tipo puede viajar por cualquier tipo de medio las segundas se caracterizan porque la perturbación es perpendicular al medio en que se propagan – este tipo solamente se puede desplazar por medios sólidos, además estas presentan mayor amplitud que las primeras (figura 4).

Las ondas superficiales (y las de interfase) se desplazan por la superficie de la muestra son más lentas que las ondas de cuerpo, en esta división se tienen muy diversos casos sin embargo las superficiales más conocidas son las ondas de Rayleigh y las ondas de Love. Las primeras se caracterizan por tener un movimiento similar al del agua, es decir, describiendo elipses, las segundas provocan cortes horizontales en el objeto de estudio. Es oportuno mencionar que hay muchas variantes de las ondas de Rayleigh (Rayleigh generalizada, Rayleigh leaky “agujerada”, Rayleigh perturbada), hay otras ondas que surgen en la interfase sólido-sólido (Stoneley) e interfase sólido-líquido (Scholte) [23].

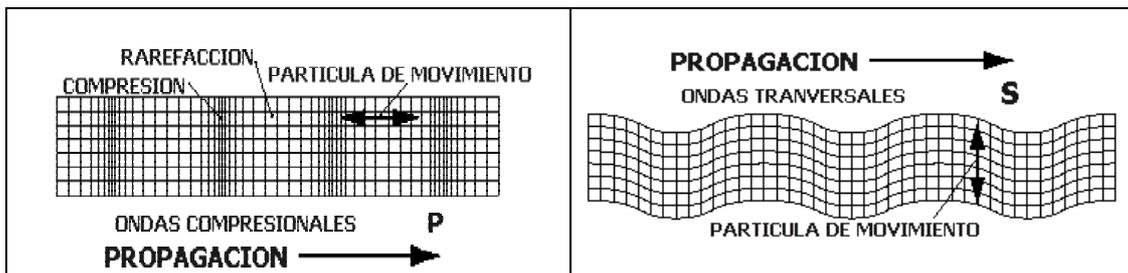


Figura 4. Ondas longitudinales y Transversales

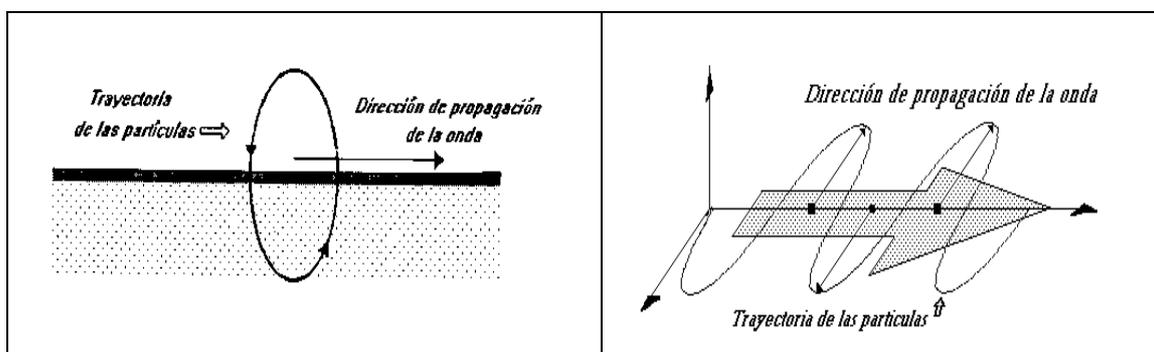


Figura 5. Ondas de Rayleigh y de Love

## APÉNDICE G PROGRAMACIÓN

En esta sección daré una descripción de todo lo referente al software utilizado para el análisis por medio de fractales. En la primera parte, se hace una descripción del ambiente de desarrollo, en la segunda, se describe lo que son propiamente los programas utilizados para el análisis.

### AMBIENTE UNIX

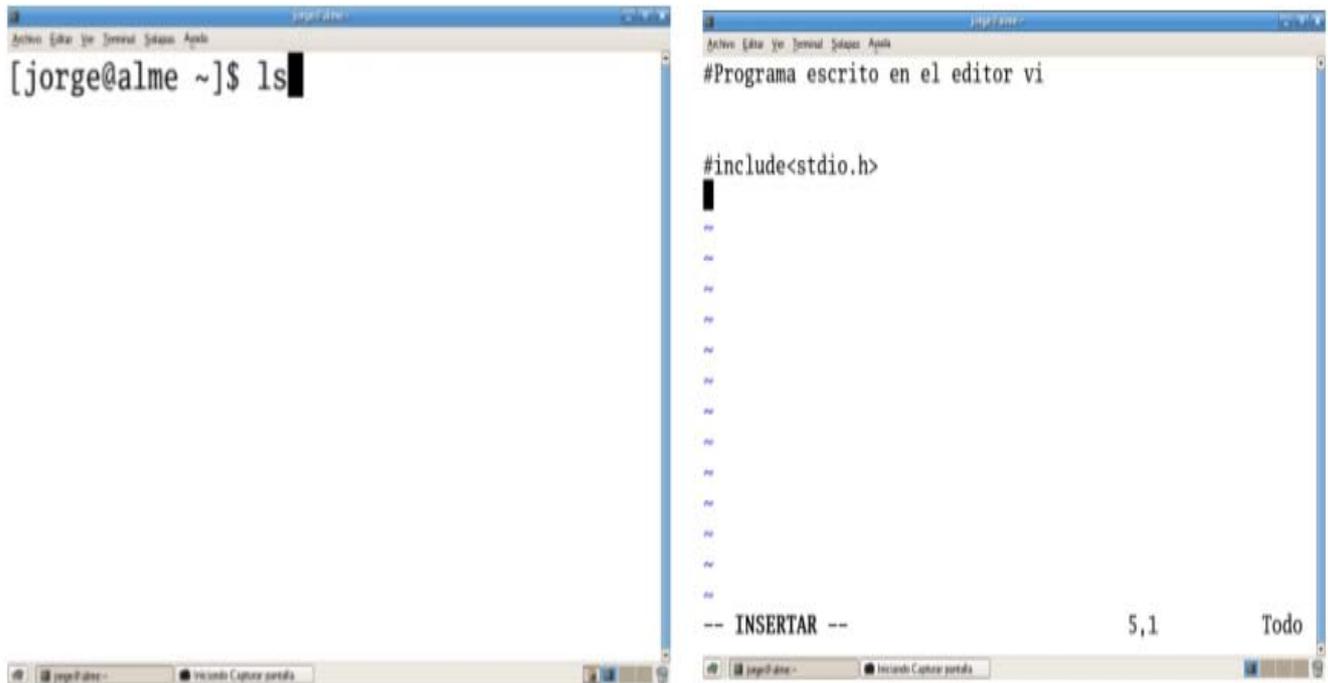
Todo el desarrollo del software de análisis fue realizado en ambiente UNIX, específicamente en GNU/Linux Debian versión Sarge con kernel 2.4, sin embargo el mismo software fue probado en otras distribuciones de Gnu/Linux finalizando con los mismos resultados, dicho software fue realizado en Lenguaje C estándar con lo cual se asegura su portabilidad, es decir, el mismo software fue probado en los sistemas operativos Windows 95 y Windows XP, y los resultados fueron los mismos, en este momento debo señalar que si bien los compiladores del Lenguaje C no fueron los mismos, el código generado por estos compiladores fue adecuado para nuestros propósitos. A pesar de esta portabilidad el desarrollo del software fue realizado primordialmente en Gnu/Linux (de aquí en adelante solo lo llamare Linux), esto debido al mejor manejo de la memoria, a la facilidad para trabajar en la línea de comandos, al desarrollo multitarea que ofrece esta plataforma respecto a la plataforma Windows además hay que mencionar que el cluster donde se creó el software está en Linux, por tal motivo solo haré referencia al desarrollo de los programas en Linux.

En Gnu/Linux los compiladores usados en Linux fueron gcc versión 3.3 y versión 4.0, estos compiladores que en esencia son los mismos salvo algunas mejoras de uno respecto al otro, en cuanto a funcionalidad en otras plataformas y que en nada afectan al desempeño de los códigos ejecutables generados, de aquí en adelante solo haré referencia al compilador mediante gcc sin hacer hincapié en la versión. Si bien en Linux el compilador por excelencia es gcc existen otros más no nativos como

Para la creación de un programa en Linux son necesarios un editor de texto (vi, gedit, emacs etc.), un compilador y propiamente un shell.

Un shell es una terminal donde se escriben las instrucciones que queremos que el kernel realice, dicho de otra forma el shell es el mediador entre el operador de la computadora y el kernel que es el coordinador del sistema operativo. Existen muchos tipos de shells unos difieren de otros en características muy particulares pero en esencia son lo mismo, en el presente caso el shell utilizado fue la versión "bash". Un último punto a tratar es la línea de comandos, la cual está constituida por el "prompt" y en algún momento dado por las instrucciones que vamos ingresando, una instrucción puede ir seguida de argumentos y/u opciones que producirán un especial desenvolvimiento. El "shell" tiene muchas características que lo hacen particularmente útil por ejemplo el uso de meta-caracteres hace mucho más fácil la referencia a archivos en el momento de ejecutar un programa (el propósito descrito en este breve párrafo es para indicar algunas de las características del "shell", si se desea ahondar más en la programación del shell el libro de Kernighan [24] es un buen comienzo.

Un editor de texto es un programa que sirve –precisamente- para escribir texto y mostrarlo en pantalla, hay muchos editores de texto que van desde los más sencillos y simples hasta los más sofisticados, pero muchos de estos editores requieren de un ambiente grafico más complejo, por tal motivo yo use el editor de texto, que es el más sencillo de uso.



Shell

Editor Vi

**Figura A8.**

El compilador, nuevamente al igual que con el caso del editor de texto, el más sencillo es el compilador Gnu C Compiler o simplemente gcc, para compilar un programa mediante gcc en Linux se procede como sigue:

```
$> gcc programa.c -lm -I ruta a las librerías -o prog -O3
```

El compilador gcc reconoce programas para ser compilados aquellos cuya extensión sea .c, -lm incluye la librería matemática -o le pondrá un nombre propio al programa compilado y O3 optimiza el código.

## SOFTWARE DE ANÁLISIS

Para el análisis de las señales PA utilice 5 programas, el programa *rynse* para cortar las señales, *rsh* y *adh* para el análisis mediante las técnicas Rescaled range analysis (*R/S*) y análisis dispersional (*DA*) y finalmente *a\_rs* y *a\_ad* para la regresión lineal de los métodos anteriormente descritos.

El programa *rynse* toma un archivo de parejas tipo  $(x, y)$  de alguna señal cuyos datos son de la forma *###e-##,###e-##* (donde # significa que ahí va un dígito decimal) y los transforma en un archivo cuyas parejas tienen ahora el formato *##.#####*  
*##.#####*. El objetivo fundamental de este programa es cortar las primeras *n* parejas  $(x, y)$  esto es debido a que estas parejas de datos corresponden a la respuesta del sensor y no a la del material, guardando las restantes parejas en archivos cuyos nombres son *lista\_##*.

La forma en que se ejecuta este programa es la siguiente:

```
./rynse Archivo*.dat
```

El programa *rsh* toma un archivo de parejas tipo  $(x, y)$  y cuyo formato es *##.#####* *##.#####* (donde # significa que ahí va un dígito decimal), y lo transforma en un archivo cuyas parejas están en el mismo formato y las guarda en archivos cuyos nombres son *drs\_##*, análogamente al caso del programa *adh* y cuyas salidas ahora serán *dad\_##*.

La forma en que deben ejecutarse estos programas es la siguiente:

```
./rsh lista*  
./adh lista*
```

Los programas *a\_rs* y *a\_ad* toman archivos de parejas tipo  $(x, y)$  y cuyo formato es *##.#####* *##.#####* (donde # significa que ahí va un dígito decimal), y los transforman en archivos cuyas parejas están en el mismo formato y las guarda en archivos cuyos nombres son *hvslg\_r* y *hvslg\_a* respectivamente.

La forma en que deben ejecutarse estos programas es la siguiente:

```
./a_ad dad*  
./a_rs dad*
```

# CÓDIGOS FUENTE DEL SOFTWARE DE ANÁLISIS Y DIAGRAMAS DE FLUJO

## DIAGRAMAS DE FLUJO

Los diagramas de flujo de los códigos fuente de los programas son expuestos en esta sección, para tal fin es necesario dar una breve explicación de ciertas características del lenguaje C.

La columna vertebral del lenguaje C es el concepto de función. Una función es un pequeño programa que en sí mismo tiene como propósito realizar una tarea específica, dentro de un programa escrito en lenguaje C es posible tener múltiples funciones que en conjunto llevan a cabo las tareas requeridas. La estructura de una función es la siguiente:

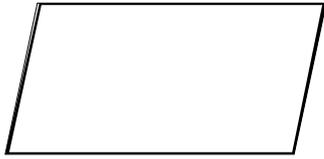
```
tipo de dato nombre de la función( parámetros)  
{  
  
    return tipo de dato  
}
```

Donde tipo de dato puede ser cualquiera de los tres tipos básicos -entero, carácter, real ó nulo (en términos del lenguaje C; int, char, float, void)-, este tipo de datos define el tipo de valor que la función regresa. El nombre de la función puede ser cualquier nombre permitido por el lenguaje C (no palabras usadas por el lenguaje C como operadores, identificadores etc., así como símbolos no permitidos tales como: %, “ ), etc. Los parámetros son una lista de variables incluidos los tipos de estas mismas y que serán usadas por la función. Finalmente la instrucción **return** regresa un valor del tipo de la función.

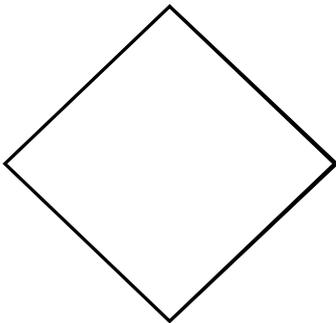
Un diagrama de flujo es una representación pictórica de los pasos que se siguen en un proceso, para tal fin se hace uso de símbolos cuyos funcionamientos son previamente definidos.



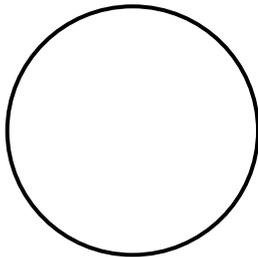
**Este símbolo es usado para representar procesos muy específicos, como operaciones aritméticas, asignaciones etc.**



**Este símbolo es utilizado para ingresar datos desde la entrada estándar**



**Este símbolo es usado para la toma de decisiones**



**Este símbolo es usado para conectar procesos**



**Este símbolo es usado para representar la salida estándar**



**Este símbolo es usado para representar subrutinas, funciones etc.**

Este código fuente corresponde al programa *rynse* el cual, como ya se menciono, corta las primeras *n* parejas del tipo  $(x, y)$ , y guarda las restantes parejas en un archivo de nombre lista\_##, donde cada # simboliza un dígito decimal.

Los componentes de este programa son las funciones ubicadas en las librerías *stdio.h*, *math.h* que se encuentran en todos los compiladores del lenguaje *C* y las librerías *f\_h.h* y *vu2.h* que se desarrollaron como requerimientos tanto para este programa como para los otros programas que se usan para el análisis, estas dos últimas bibliotecas serán definidas más adelante.

Otros componentes de este código fuente son las funciones *main()*, *fgd()*, *fdes()* y *fma()*; La función *main()* es la función principal de todo programa en *C*, el propósito para esta función es para leer todos los archivos de datos que se vayan a analizar. La función *fgd()* es básicamente la función principal ya que se encarga del control de todos los procesos, es decir, esta función lee cada archivo de datos y guarda todos sus componentes como vectores, de esta forma es mucho más fácil manipular cada dato individual, además esta función manda a llamar a las funciones *fdes* y *fma* que sirven para calcular la desviación estándar y la media de la serie de datos en cuestión, esto a fin de normalizar la serie de datos y. Así mismo la función *fgd* guarda los datos normalizados o no, pero si cortados en el archivo correspondiente.

```
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include"f_h.h"
#include"vu2.h"
void fgd(char **,int,char,int);
double fdes(int ,double*,double);
double fma(int,double*);

main(int na, char **nar)
{
    int i,nd;
    char uc;

    if(na<2)
    {
        printf("faltan argumentos\n");
        exit(1);
    }
    for(i=1;i<na;i++)
    {
        printf("trabajando en %s\n",*(nar+i));
        uc=coe(*(nar+i));
        nd=fnd(*(nar+i),uc);
        fgd(nar,nd,uc,i);
    }
    return 0;
}/*fin de main*/
```

```

void fgd(char **nar,int nd,char uc,int in)
{
double *af,*of,*ud;
double ft,oft;
double me,des;
char ec;
char pps[]="lista_";
int i=0,nd2=14200;
FILE *par,*par2;

if( (par=fopen>(*nar+in,"r"))==NULL )
{
printf("No se pudo leer el archivo\n");
exit(1);
}/*fin de fopen*/
strcat(pps,no(in+9));
if( (par2=fopen(pps,"w"))==NULL )
{
printf("No se pudo crear el archivo\n");
exit(1);
}/*fin de fopen*/
if( (af=(double*)calloc(nd2,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
if( (of=(double*)calloc(nd2,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}/*fin de calloc*/
if( (ud=(double*)calloc(nd2,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
if(uc=='c')
{
while( fscanf(par,"%lf",&ft)!=EOF, fscanf(par,"%c",&ec)!=EOF,
fscanf(par,"%lf",&oft)!=EOF )
{
if(i>=800)
{
*(af+(i-800))=ft, *(of+(i-800))=oft;
i++;
}
else i++;
}/*fin de while*/
}/*fin de if*/
else

```

```

{
while(fscanf(par, "%lf", &ft) != EOF , fscanf(par, "%lf", &oft) != EOF )
{
if(i >= 800)
{
*(af+(i-800))=ft; *(of+(i-800))=oft;
i++;
}
else i++;
}/*fin de while*/
}/*fin de else*/
me=0;
des=1;
for(i=0; i<nd2; i++) *(ud+i)=(*(of+i)-me)/des;
for(i=0; i<nd2; i++) fprintf(par2, "%3.16lf\t%3.16lf\n", *(af+i), *(ud+i));
free(af);
free(of);
fclose(par);
fclose(par2);
}/*fin de fgd*/

double fma(int nd, double *af)
{
int i;
double su=0;

for(i=0; i<nd; i++) su+=*(af+i);
su=su/nd;
return su;
}/*fin de fma*/

double fdes(int nd, double *af, double me)
{
int i;
double ft=0;

for(i=0; i<nd; i++) ft+=(*(af+i)-me)*(*(af+i)-me);
ft=sqrt(ft/nd);
return ft;
}/*fin de fdes*/

```

El siguiente código corresponde al programa **rs.c**, el cual calcula  $\text{Log}_{10}(\text{RS})$  y  $\text{log}_{10}(\text{No. datos})$  de todos los archivos que se van analizar. Este es el programa principal de todo el análisis mediante RS, este programa está compuesto por cinco funciones.

La función **main** se encarga de cargar todas las señales desde la Terminal, y va introduciendo una a una para su análisis.

La función **desi** se encarga de contar las parejas **(x,y)** de cada archivo.

La función **pp** se encarga de dividir las señales en sus componentes **x, y**

La función **fdi** es la columna vertebral del programa debido a que es la encargada de coordinar otras funciones para el cálculo de **R/S**, así también coordina a las funciones encargadas de guardar en archivos externos los resultados de las señales analizadas.

La función **calh** se encarga de transferir los resultados del análisis de cada señal a un archivo externo.

La función **fcrs** se encarga de calcular la desviación estándar y/o la media de un conjunto de datos específico.

```
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include"vu2.h"
#include"f_h.h"
void pp(char **,int,int,int,char);
void fdi(int,int,double*);
double fcs(double*,int);
void calh(double,int,int);
void fdesi(char**,int,int);
double fcrs(double*,int);
int j=0;

int main(int na,char **lc)
{
    int di,nua=1;
    int li=4,ls=3550,p=1;

    system("clear");
    if(na<2)
    {
        printf("Faltan argumentos\n");
        exit(1);
    }/*fin de if*/
    printf("Son %d archivos\n",na-1);
    while(nua<na)
    {
        printf("Trabajando en el archivo %s\n",*(lc+nua));
        printf("Espere...\n");
        for(di=li;di<=ls;di+=p) fdesi(lc,di,nua);
        nua++;
        j++;
    }/*fin de while*/
    return 0;
}/*fin main()*/
void fdesi(char **nar,int n,int i)
{
    int r,nda;
    char uc;

    uc=coe(*(nar+i));
    nda=fnd(*(nar+i),uc);
```

```

pp(nar,i,nda,n,uc);
}/*fin de fdesi*/
void pp(char **nar,int c,int nd,int in,char uc)
{
FILE *par;
double *un,*on;
register int i=0;
double uns,ons;
char ec;

if( (par=fopen(*(nar+c),"r"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
fclose(par);
exit(1);
}
if( (un=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("Memoria insuficiente\n");
fclose(par);
free(un);
exit(1);
}
if( (on=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("Memoria insuficiente\n");
fclose(par);
free(on);
exit(1);
}
while(fscanf(par,"%lf",&uns)!=EOF,fscanf(par,"%lf",&ons)!=EOF)
{
*(un+i)=uns;*(on+i)=ons;
i++;
}/*fin de while*/
fdi(nd,in,on);
fclose(par);
free(un);
free(on);
}/*fin pp*/
void fdi(int dt,int di,double *pa)
{
int ni,oi=0,it;
double *us,*rs;
register int i,i2;
double RS=0.0,crs=0.0,ip=0.0;

ni=dt/di;
i2=ni;
if( (us=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )

```

```

{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
if( (rs=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
for(i=1;i<=ni;i++)
{
it=0;
while(oi<i*di)
{
*(us+it)=*(pa+oi);
oi++;
it++;
}/*fin de while*/
ip=fcrs(us,di);
if(ip!=4444) *(rs+i-1)=ip;
else i2--;
}/*fin de for*/
for(i=0;i<ni;i++)RS+=*(rs+i);
crs=RS/i2;
printf("fin de ciclo particion %d ni:::%d i2**%d valor rs: %2.16lf\n",di,ni,i2,crs);
calh(crs,ni,di);
free(us);
free(rs);
}/*fin de fdi*/
double fcrs(double *sa,int i)
{
double vmi=*sa,vma=*sa,des=0.0,prev=0.0;
register int j;

for(j=0;j<i;j++)
{
if(vma>*(sa+j));
else vma=*(sa+j);
if(vmi<*(sa+j));
else vmi=*(sa+j);
}/*fin de for*/
des=fcs(sa,i);
if (des==0) return 4444;
prev=(vma-vmi)/des;
return prev;
}/*fin de fcrs*/
double fcs(double *sa,int i)
{
register int in;
double su=0.0,pr=0.0,des=0.0;

```

```

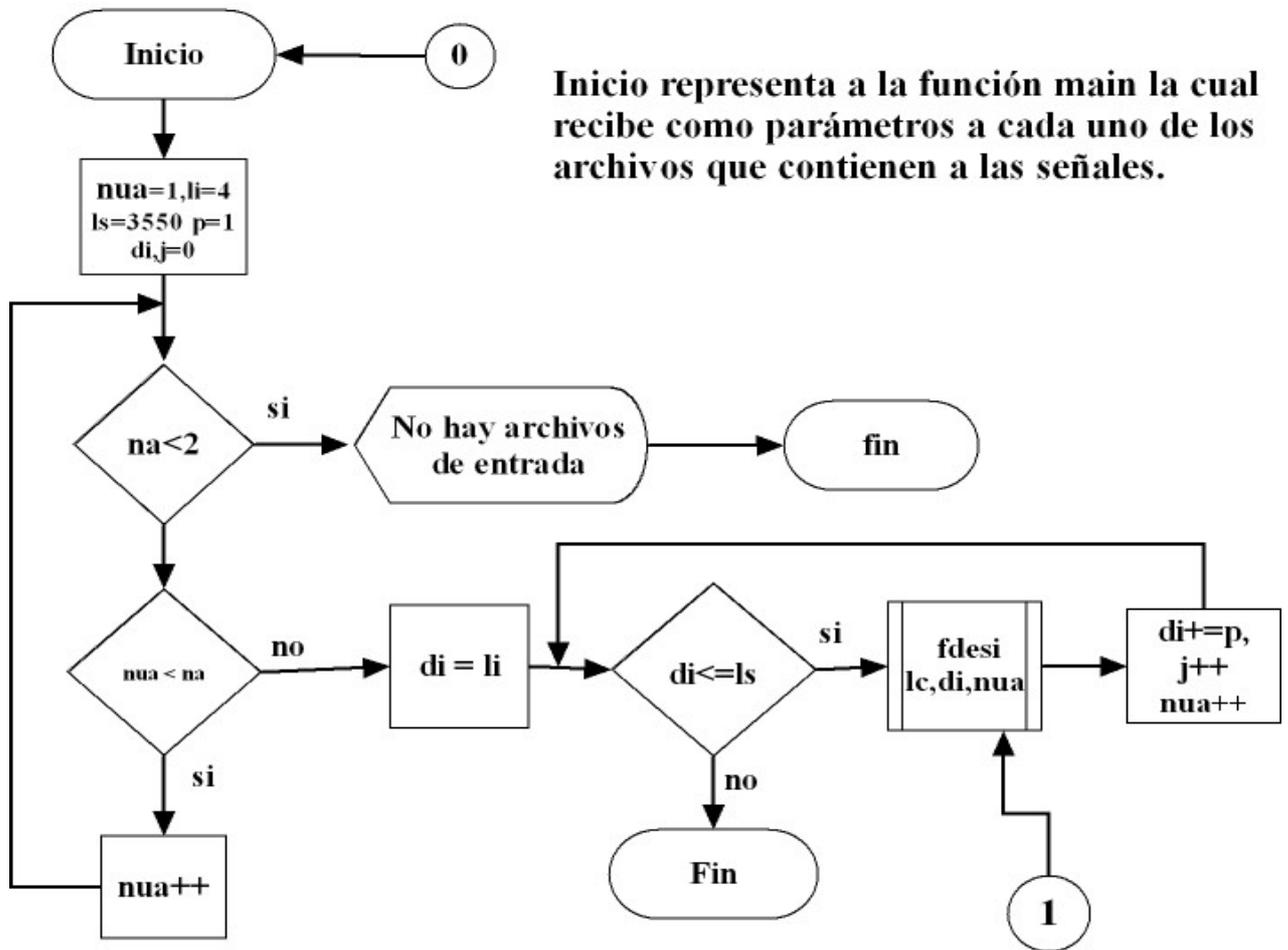
for(in=0;in<i;in++) su+=sa[in];
pr=su/i;
su=0.0;
for(in=0;in<i;in++) su+=*(sa+in)-pr)**(sa+in)-pr);
des=sqrt(su/i);
return des;
}/*fin de fcm*/
void calh(double rs,int ni,int di)
{
register int i;
FILE *par2;
char n2[]="dlrr_";
int in;

strcat(n2,no(j+10));
if( (par2=fopen(n2,"a+"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
exit(1);
}
fprintf(par2,"%2.16lf\t%2.16lf\n",log10(di),log10(rs));
fclose(par2);
}/*fin calh*/

```

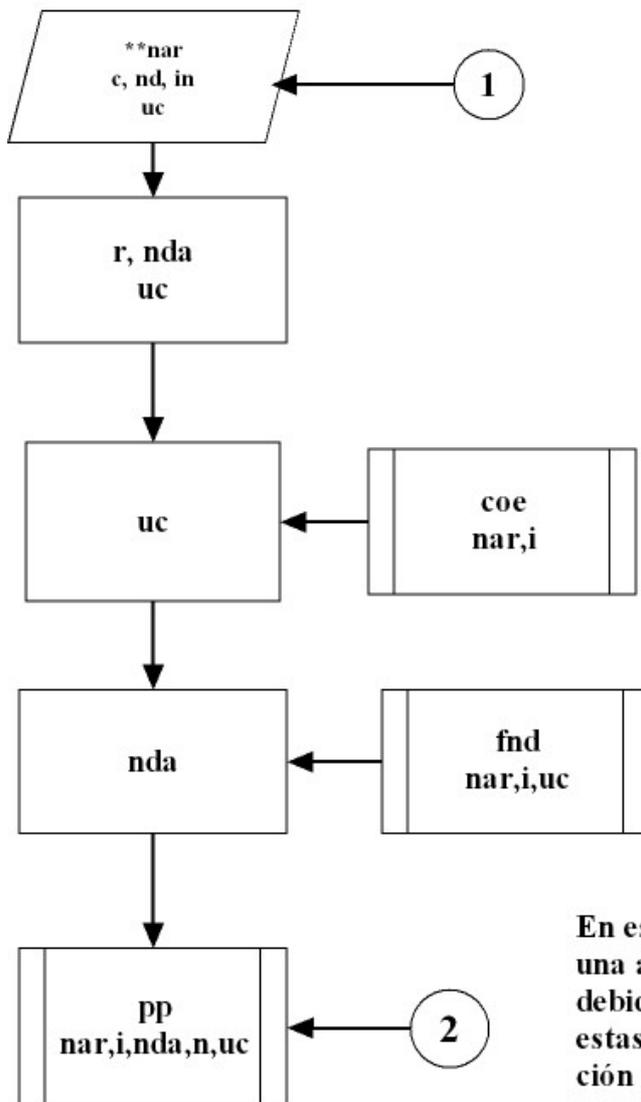
A continuación se muestran los diagramas de flujo del programa *rs.c*

## Diagrama de flujo del programa rs.c



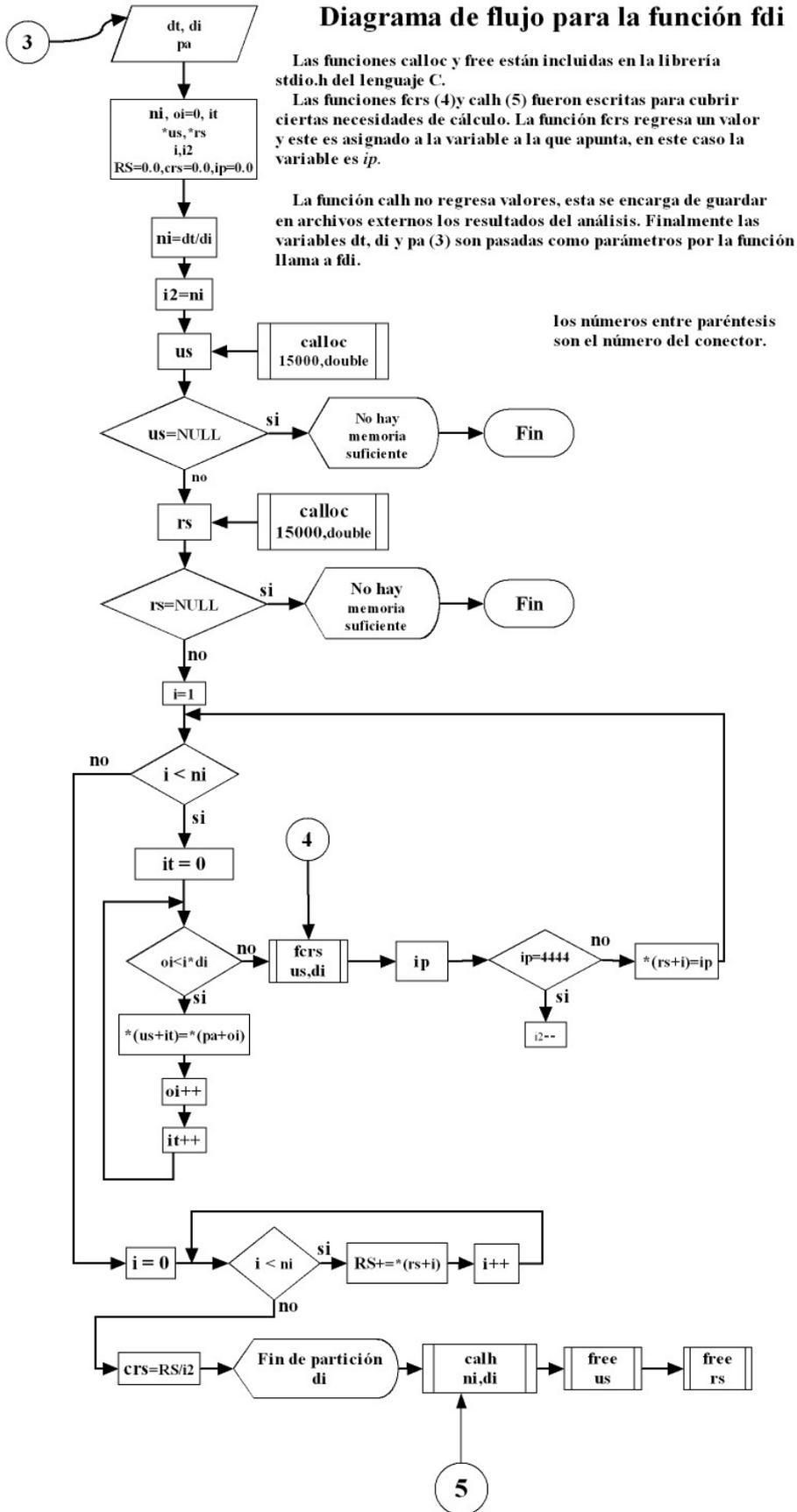
La función fdesi lleva como parámetros a la cadena lc , a los enteros di y nua que representan respectivamente a el número de datos por intervalo y al número de archivo

## Diagrama de flujo para la función fdesi

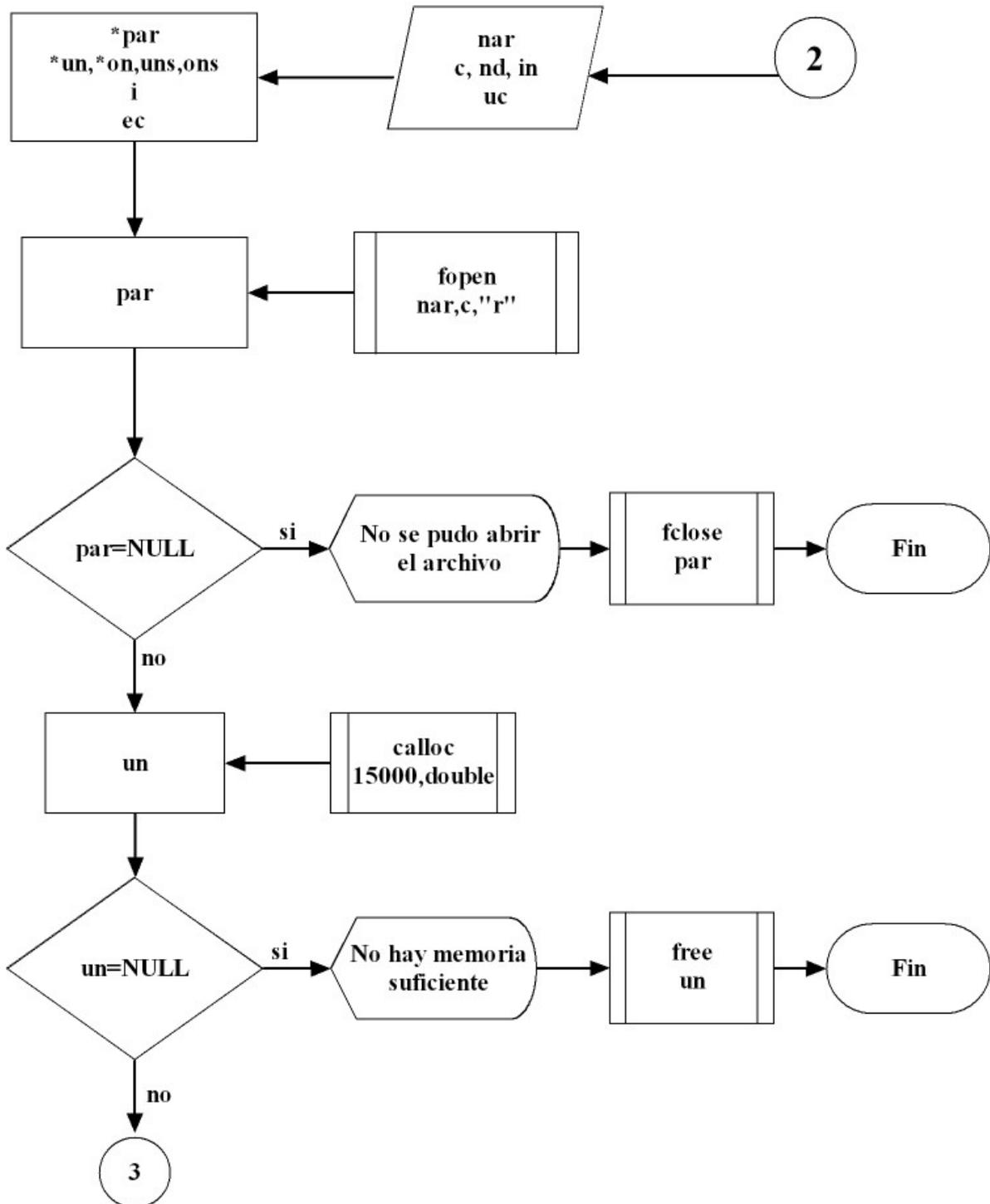


En este diagrama de flujo estoy haciendo una asignación no del todo estandarizada debido a que no hay un tratamiento para estas situaciones, me refiero a la asignación del valor que regresa una función. Así pues la asignación antes referida es la flecha que parte de una función (o subrutina) y va a dar a la variable, como es el caso de las variables uc y nda.

## Diagrama de flujo para la función fdi

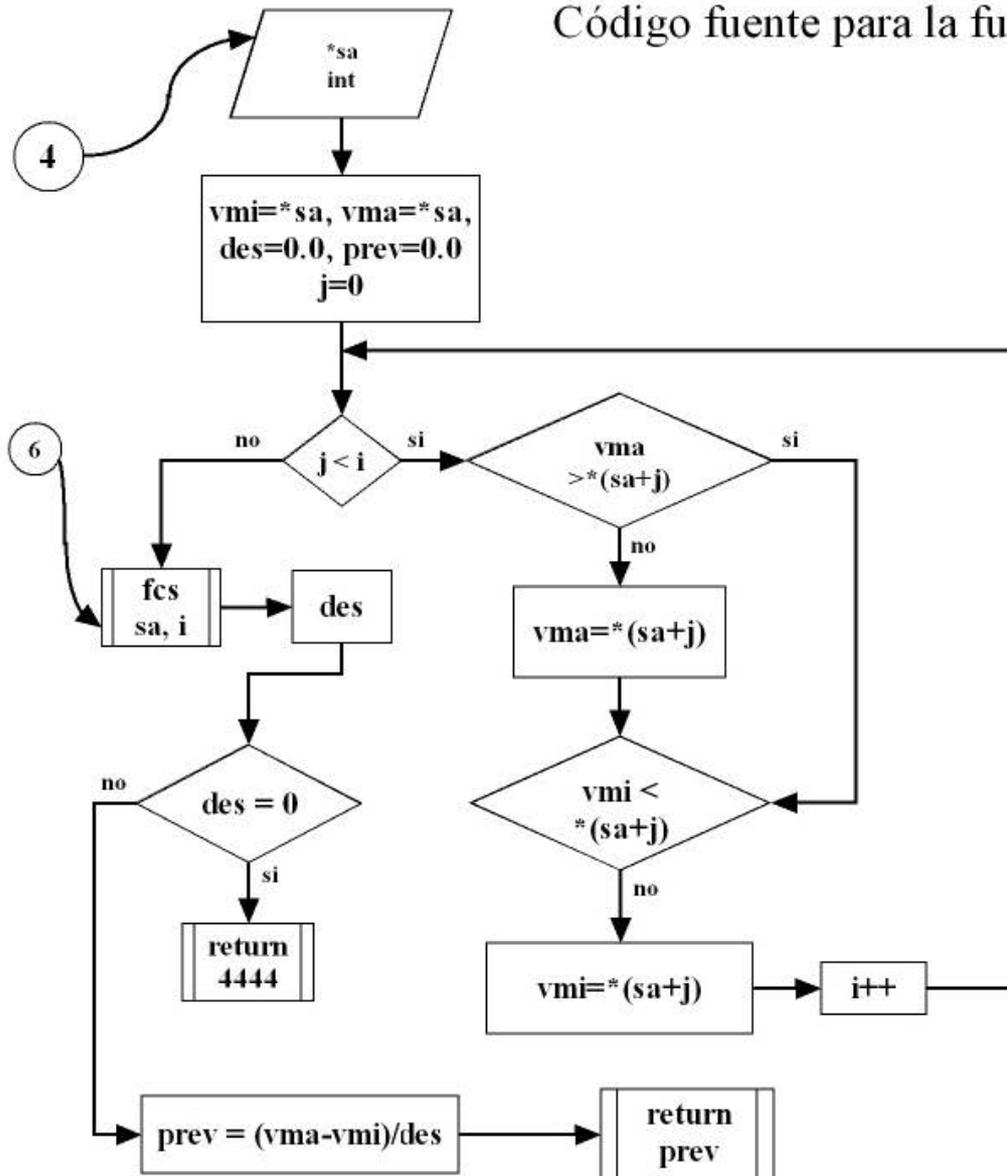


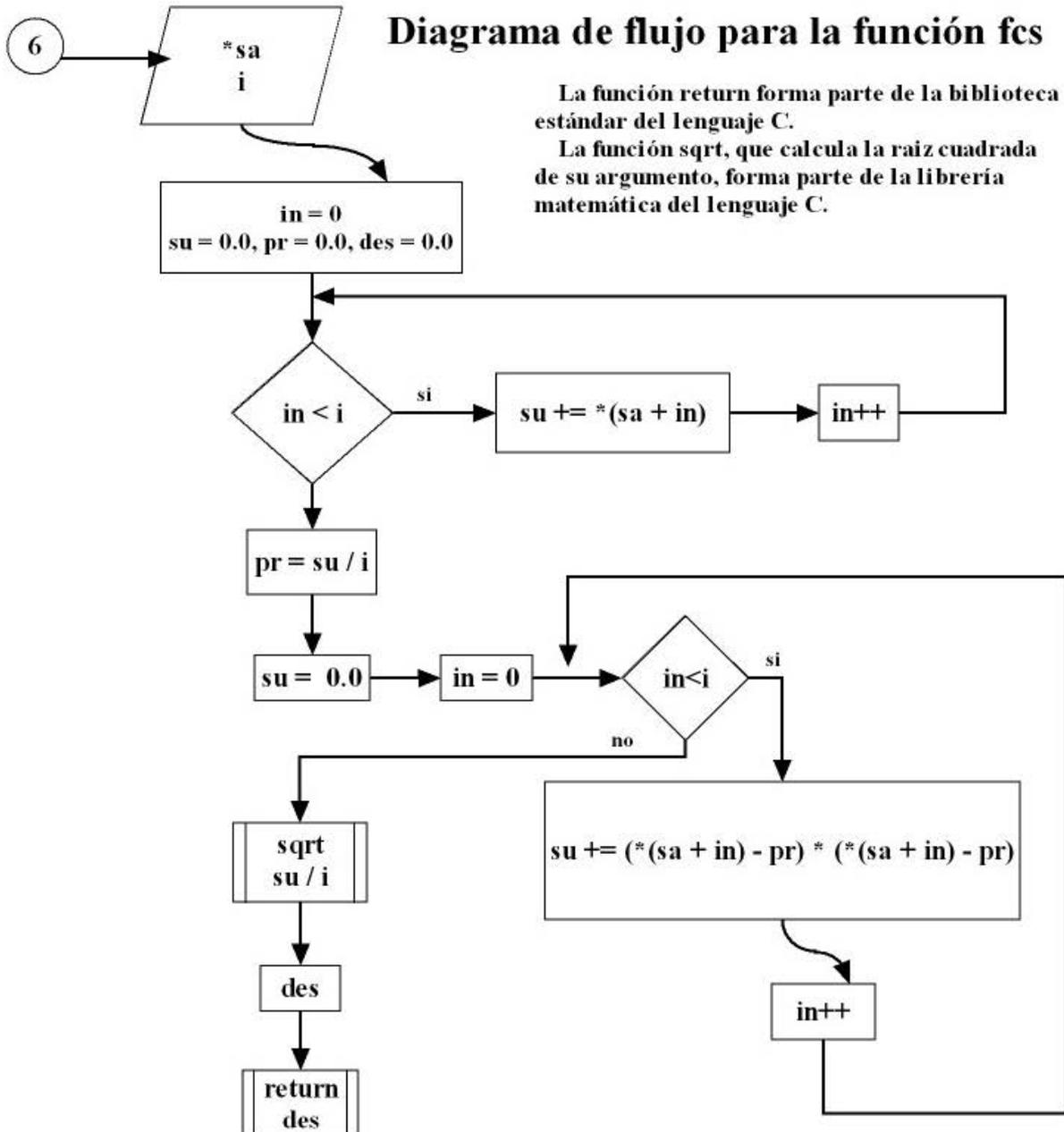
## Diagrama de flujo para la función pp



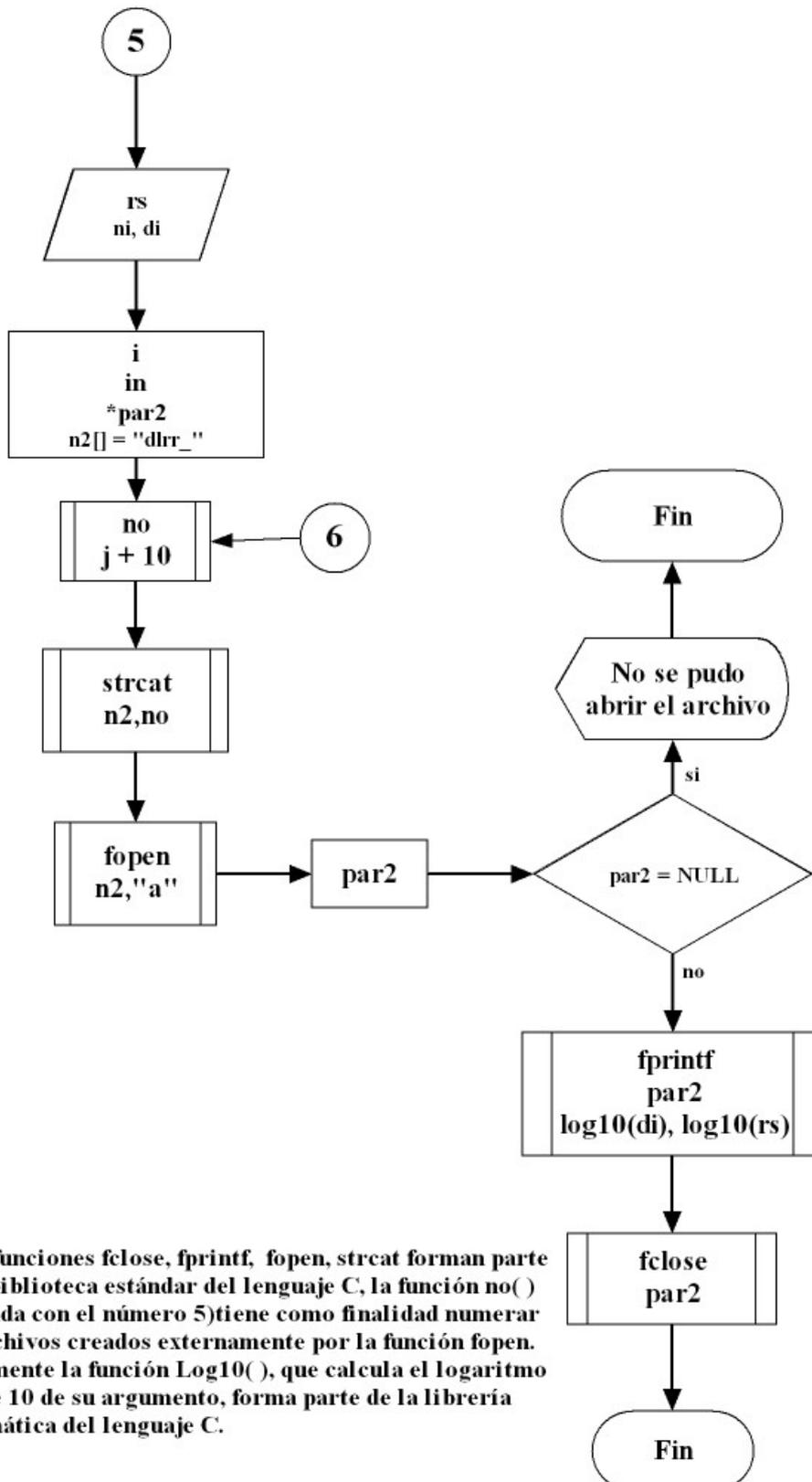


## Código fuente para la función fers





## Diagrama de flujo para la función calh



Las funciones `fclose`, `fprintf`, `fopen`, `strcat` forman parte de la biblioteca estándar del lenguaje C, la función `no()` (marcada con el número 5) tiene como finalidad numerar los archivos creados externamente por la función `fopen`. Finalmente la función `Log10()`, que calcula el logaritmo en base 10 de su argumento, forma parte de la librería matemática del lenguaje C.

El siguiente código corresponde al programa *ars*, el cual calcula *H*, *D* y los guarda en archivos separados para su posterior visualización. Básicamente este programa ajusta una recta por medio del método de mínimos cuadrados a los datos cuyo contenido son los correspondientes al programa *rsh* y cuyo formato es  $\text{Log}_{10}(\text{RS})$  y  $\text{log}_{10}(\text{No. datos})$ . Los componentes de este programa son, nuevamente, la función *main* (la cual ya fue discutida en el código anterior), las funciones *fco*, *fcm* y *fm2*. En este programa la función central la constituye *fm2* la cual mantiene el control de todos los procesos, las funciones *fco* y *fcm* se encargan de calcular la pendiente y la ordenada al origen respectivamente

```
#include<stdio.h>
#include<string.h>
#include"vu2.h"
int cud(char**,int);
double fcm(double*,double*,int);
double fco(double*,double*,int);
void fm2(char**,int);

int main(int na,char **nar)
{
    int i;

    if(na<2)
    {
        printf("Faltan argumentos\n");
        exit(1);
    }/*fin de if*/
    for(i=1;i<na;i++) fm2(nar,i);
    return 0;
}/*fin de main*/
void fm2(char **nar,int na)
{
    double uf,of;
    double m=0,o=0;
    double *af,*ad;
    int nd=0;
    register int i=0,i2=0;
    FILE *par,*p2ar,*df;
    /*char fn[]="fix_";*/

    /*strcat(fn,no(na+9));*/
    if( (par=fopen(*(nar+na),"r"))==NULL )
    {
        printf("No se pudo abrir el archivo\n");
        exit(1);
    }/*fin de if fopen*/
    /*if( (p2ar=fopen(fn,"w"))==NULL )
    {
        printf("No se pudo abrir el archivo\n");
        exit(1);
    }*/
}
```

```

}fin de if fopen*/
if( (df=fopen("hvsnd", "a+"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
exit(1);
}/*fin de if*/
nd=cud(nar,na);
if( (af=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay suficiente memoria");
exit(1);
}/*fin de if calloc*/
if( (ad=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay suficiente memoria");
exit(1);
}/*fin de if calloc*/
while(fscanf(par, "%lf", &uf)!=EOF && fscanf(par, "%lf", &of)!=EOF)
{
*(af+i)=uf;
*(ad+i)=of;
i++;
}/*fin de while*/
printf("i vale %d\n",i);
m=fcm(af,ad,i);
o=fco(af,ad,i);
printf("La pendiente es: %lf y la ordenada al origen es: %lf\n",m,o);
printf("La dimension fractal es: %lf\n",2-m);
/*for(i2=0;i2<i;i2++)
{
fprintf(p2ar, "%1.10lf\t%1.10lf\n", *(af+i2),m*(*(af+i2))+o);
}fin de for*/
fprintf(df, "%d\t%2.10lf\n",na,2-m);
free(af);
free(ad);
fclose(par);
fclose(p2ar);
fclose(df);
}/*finaliza fm2*/
int cud(char **nar,int na)
{
FILE *par;
int i;
float uf,of,af,ad;

if( (par=fopen(nar[na], "r"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
exit(1);
}/*fin de if fopen*/

```

```

while(fscanf(par, "%lf", &uf) != EOF && fscanf(par, "%lf", &of) != EOF)
{
    af=uf;
    ad=of;
    i++;
} /*fin de while*/
fclose(par);
return i;
} /*fin de cud*/
double fcm(double *x, double *y, int n)
{
    register int i;
    double sx=0.0, sy=0.0, sxy=0.0, sxc=0.0;
    double pe;

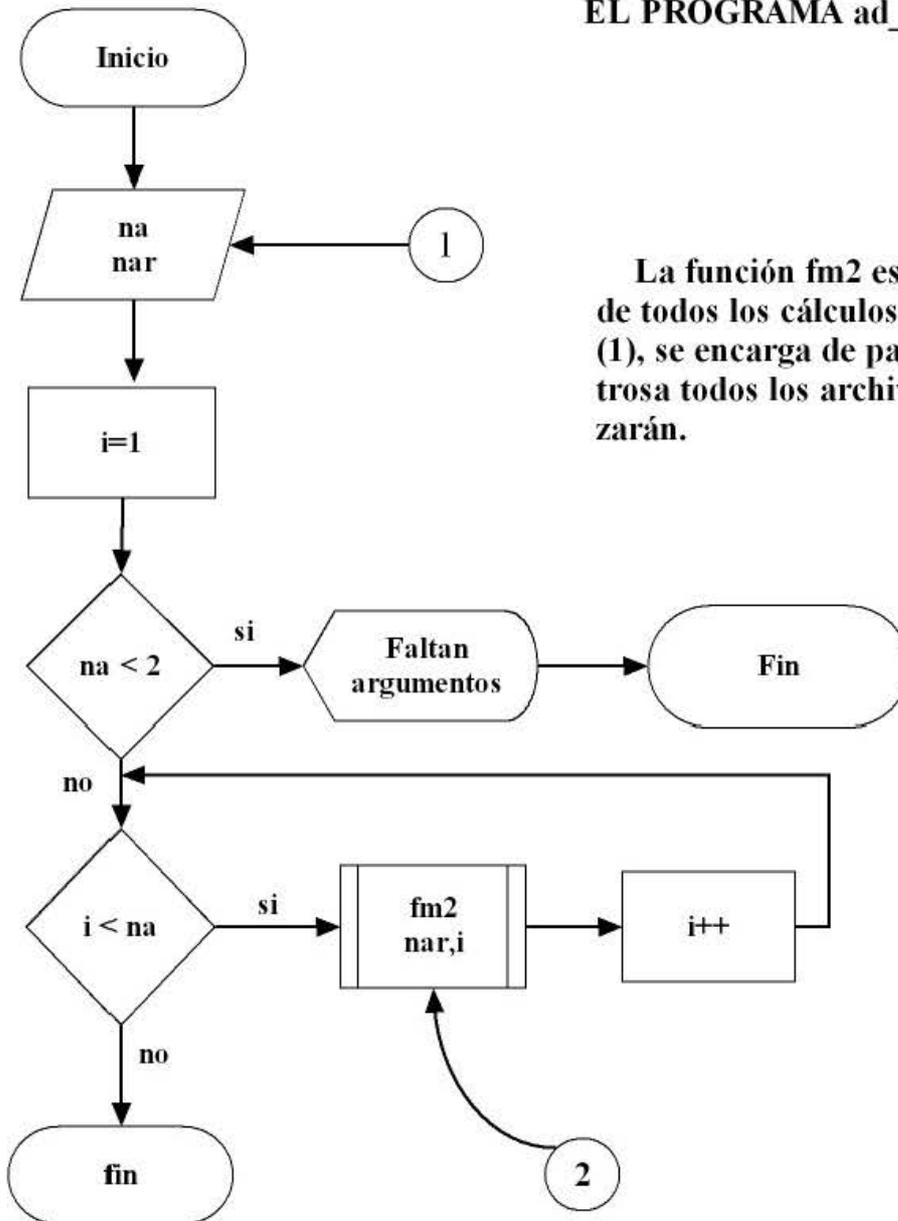
    for(i=0; i<n; i++)
    {
        sx+=x[i]; sy+=y[i]; sxy+=x[i]*y[i]; sxc+=x[i]*x[i];
    } /*fin de for*/
    pe=(n*sxy-sx*sy)/(n*sxc-sx*sx);
    return pe;
} /*fin de fcm*/
double fco(double *x, double *y, int n)
{
    register int i;
    double sx=0.0, sy=0.0, sxy=0.0, sxc=0.0;
    double o=0.0;

    for(i=0; i<n; i++)
    {
        sx+=x[i]; sy+=y[i]; sxy+=x[i]*y[i]; sxc+=(*x+i)*(*x+i);
    } /*fin de for*/
    o=(sxc*sy-sxy*sx)/(n*sxc-sx*sx);
    return o;
} /*fin de fco*/

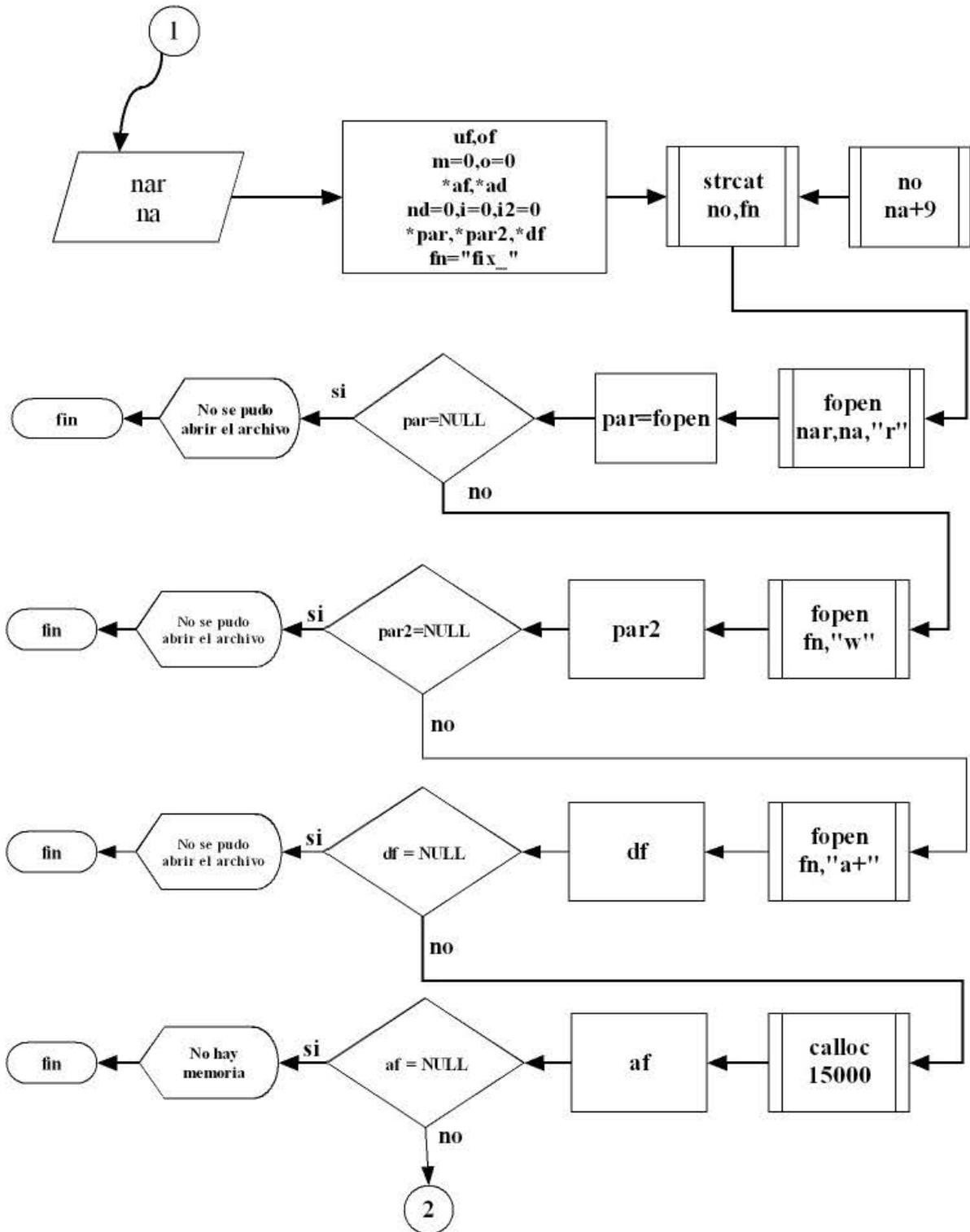
```

El siguiente diagrama de flujo corresponde al programa **ad\_r**

## DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROGRAMA ad\_r.



La función fm2 es quien se encarga de todos los cálculos, la función main (1), se encarga de pasar como parámetros todos los archivos que se analizarán.



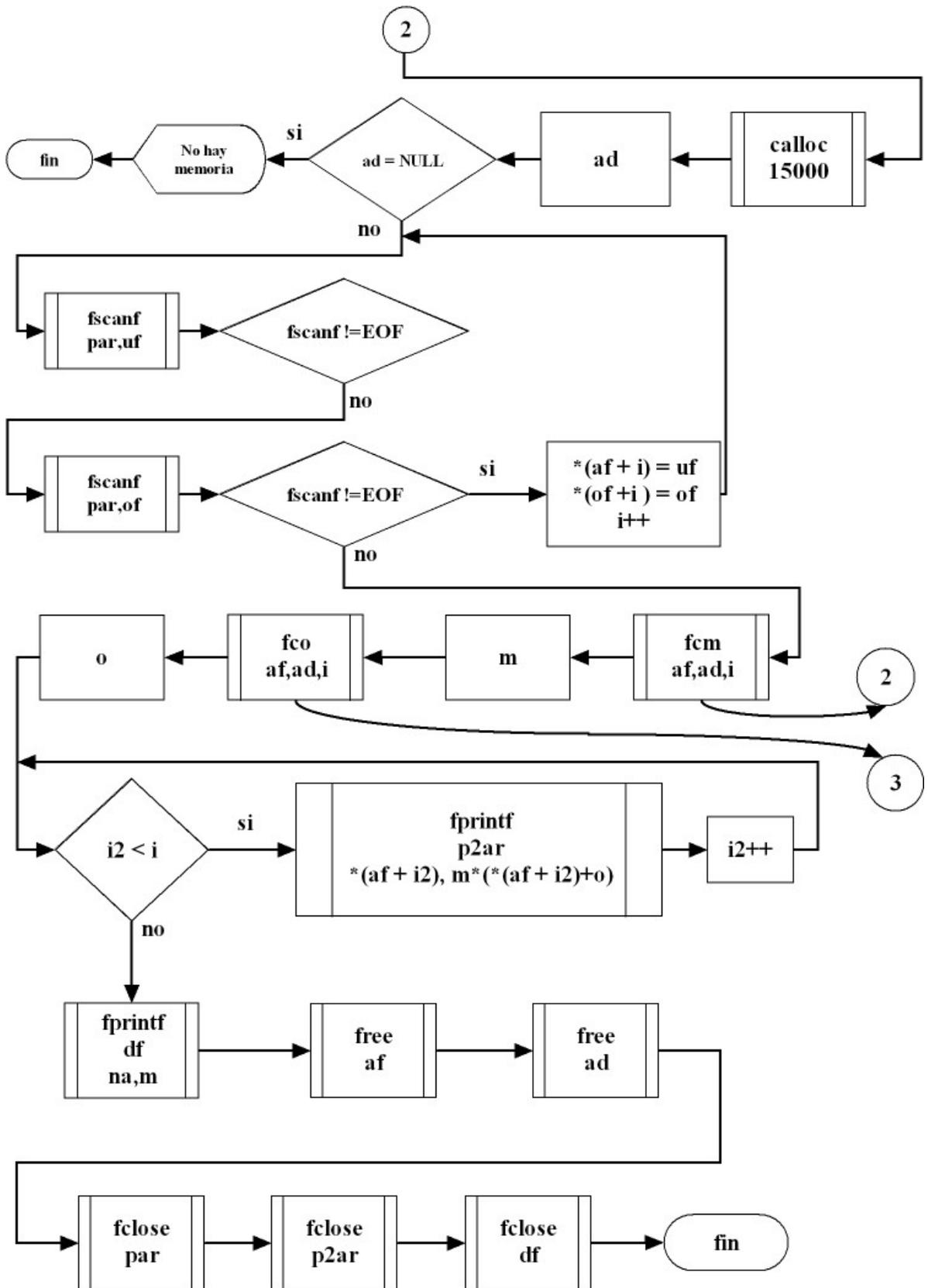


DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA FUNCIÓN fco

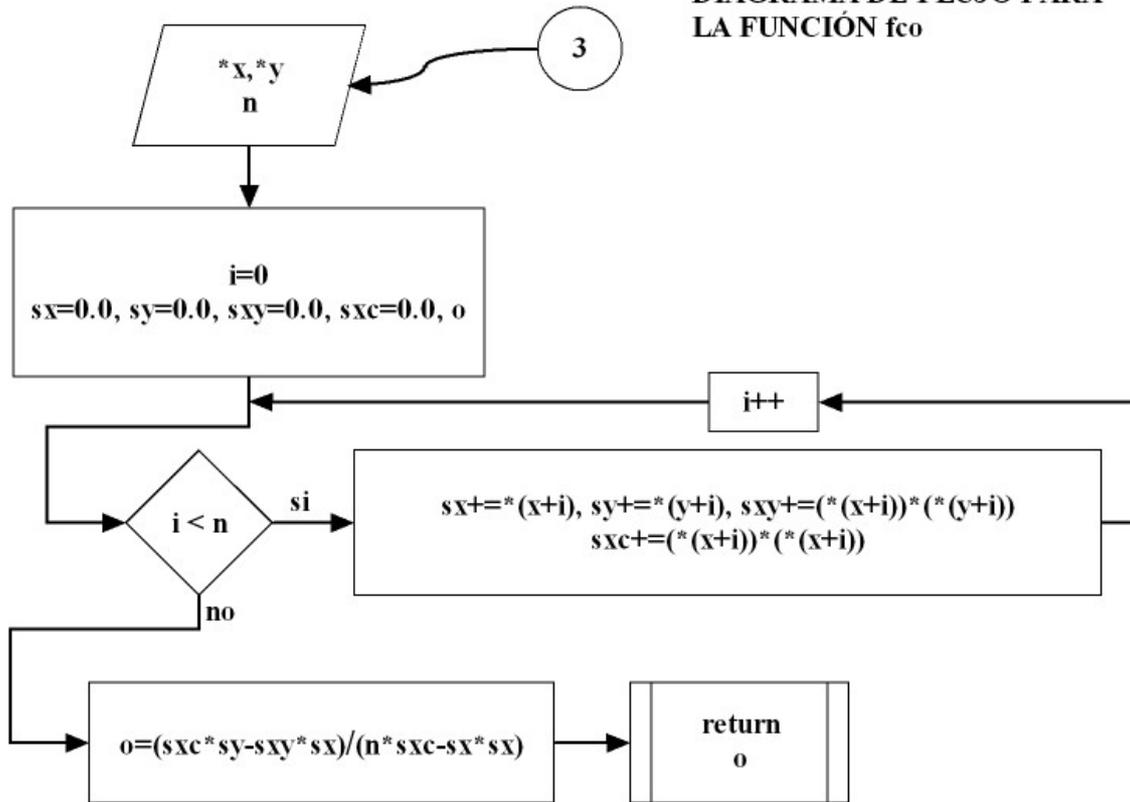
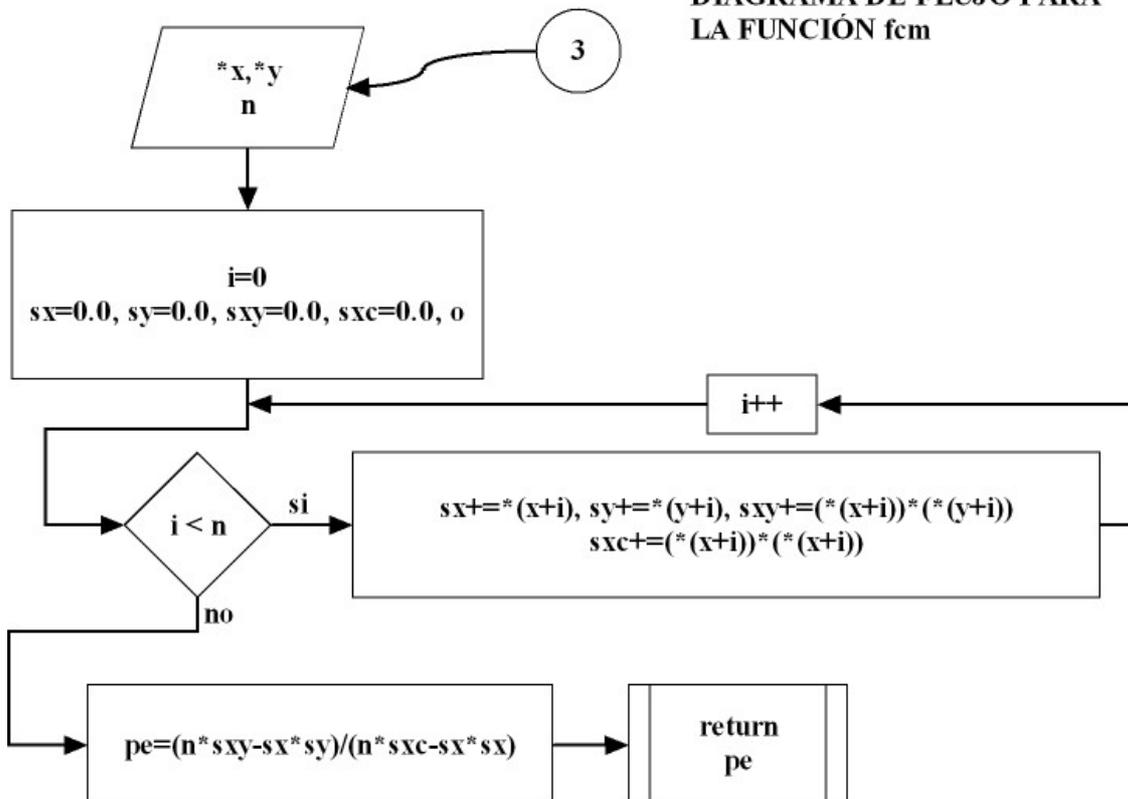


DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA FUNCIÓN fcm



## Código fuente de la librería **vu2.h**

Esta librería esta constituida por la función `no()` la cual se encarga de transformar números en cadenas de caracteres y se utiliza para numerar cada uno de los archivos de salida creados por los programas que la utilicen.

```
char *no(int n)
{
    char *nar;

    switch(n)
    {
        case 0: return "0";
                break;
        case 1: return "1";
                break;
        case 2: return "2";
                break;
        case 3: return "3";
                break;
        case 4: return "4";
                break;
        case 5: return "5";
                break;
        case 6: return "6";
                break;
        case 7: return "7";
                break;
        case 8: return "8";
                break;
        case 9: return "9";
                break;
        case 10: return "10";
                break;
        case 11: return "11";
                break;
        case 12: return "12";
                break;
        case 13: return "13";
                break;
        case 14: return "14";
                break;
        case 15: return "15";
                break;
        case 16: return "16";
                break;
        case 17: return "17";
                break;
        case 18: return "18";
                break;
    }
}
```

```
case 19: return "19";
        break;
case 20: return "20";
        break;
case 21: return "21";
        break;
case 22: return "22";
        break;
case 23: return "23";
        break;
case 24: return "24";
        break;
case 25: return "25";
        break;
case 26: return "26";
        break;
case 27: return "27";
        break;
case 28: return "28";
        break;
case 29: return "29";
        break;
case 30: return "30";
        break;
case 31: return "31";
        break;
case 32: return "32";
        break;
case 33: return "33";
        break;
case 34: return "34";
        break;
case 35: return "35";
        break;
case 36: return "36";
        break;
case 37: return "37";
        break;
case 38: return "38";
        break;
case 39: return "39";
        break;
case 40: return "40";
        break;
case 41: return "41";
        break;
case 42: return "42";
        break;
case 43: return "43";
        break;
```

*case 44: return "44";  
break;  
case 45: return "45";  
break;  
case 46: return "46";  
break;  
case 47: return "47";  
break;  
case 48: return "48";  
break;  
case 49: return "49";  
break;  
case 50: return "50";  
break;  
case 51: return "51";  
break;  
case 52: return "52";  
break;  
case 53: return "53";  
break;  
case 54: return "54";  
break;  
case 55: return "55";  
break;  
case 56: return "56";  
break;  
case 57: return "57";  
break;  
case 58: return "58";  
break;  
case 59: return "59";  
break;  
case 60: return "60";  
break;  
case 61: return "61";  
break;  
case 62: return "62";  
break;  
case 63: return "63";  
break;  
case 64: return "64";  
break;  
case 65: return "65";  
break;  
case 66: return "66";  
break;  
case 67: return "67";  
break;  
case 68: return "68";  
break;*

```

    case 69: return "69";
            break;
    case 70: return "70";
            break;
    case 71: return "71";
            break;
    case 72: return "72";
            break;
    case 73: return "73";
            break;
    default: break;
} /*fin de switch*/
} /*fin de no*/

```

### **Código fuente para el análisis dispersional**

El código fuente para el análisis dispersional esta constituido por siete funciones, las cuales describiré continuación.

La función **main**, como en todo programa de **C**, se encarga de cargar todas las señales desde el exterior.

La función **pp** se encarga de dividir las señales en sus componentes **x** y **y**.

La función **desi**, es prácticamente el núcleo del programa en conjunto, esto es debido a que esta función se encarga de llevar a cabo el análisis dispersional sobre cada una de las señales.

La función **fcm** se encarga de calcular la media ó la desviación estándar de un conjunto de datos que recibe.

La función **calh** se encarga de guardar los resultados del análisis en archivos externos para su posterior utilización.

Mucho del código usado en **RS** es también utilizado por el **DA**, de ahí que los diagramas de flujo sean los mismos salvo en las partes que corresponden a los análisis propiamente dichos, por tal motivo solo mostraré el diagrama de flujo que corresponde a dicha fase del análisis en el programa **DA**.

```

#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include"vu2.h"
#include"f_h.h"
void pp(char **,int,int,int,char);
void fdi(int,int,double*);
double fcm(double*,int,char);
void calh(double,int,int);
void micu(float*,int,float*);
void fdesi(char**,int,int);
int j=0;

int main(int na,char **lc)
{
    int di,nua=1;

```

```

int li=4,ls=3550,p=1;

system("clear");

if(na<2)
{
printf("Faltan argumentos\n");
exit(1);
}/*fin de if*/
printf("Son %d archivos\n",na-1);
while(nua<na)
{
printf("Trabajando en el archivo %s\n",*(lc+nua));
printf("Espere....\n");
for(di=li;di<=ls;di+=p) fdesi(lc,di,nua);
nua++;
j++;
}/*fin de while*/
return 0;
}/*fin main()*/
void fdesi(char **nar,int di,int i)
{
int r,nda;
char uc;

uc=coe(*(nar+i));
nda=fnd(*(nar+i),uc);
pp(nar,i,nda,di,uc);
}/*fin de fdesi*/
void pp(char **nar,int c,int nd,int di,char uc)
{
FILE *par;
double *un,*on;
register int i=0;
double uns,ons;
char ec;

if( (par=fopen(*(nar+c),"r"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
fclose(par);
exit(1);
}
if( (un=(double*)calloc(20000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("Memoria insuficiente\n");
fclose(par);
free(un);
exit(1);
}
}

```

```

if( (on=(double*)calloc(20000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("Memoria insuficiente\n");
fclose(par);
free(on);
exit(1);
}
while(fscanf(par,"%lf",&uns)!= EOF ,fscanf(par,"%lf",&ons)!=EOF )
{
*(un+i)=uns;*(on+i)=ons;
i++;
}/*fin de while*/
fdi(nd,di,on);
fclose(par);
free(un);
free(on);
}/*fin pp*/
void fdi(int dt,int di,double *pa)
{
int ni,ip;
double *us,*rs;
register int i,oi=0,it;
double des=0.0;
char uc='k';

ni=dt/di;
if( (us=(double*)calloc(20000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
if( (rs=(double*)calloc(20000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay memoria suficiente\n");
exit(1);
}
for(i=1;i<=ni;i++)
{
it=0;
while(oi<i*di)
{
*(us+it)=*(pa+oi);
oi++;
it++;
}/*fin de while*/
*(rs+i-1)=fcm(us,di,'m');
}/*fin de for*/
des=fcm(rs,ni,'s');
printf("fin particion %d des:%2.6lf\n",di,des);
calh(des,ni,di);

```

```

/*} fin de if*/
free(us);
free(rs);
}/*fin de fdi*/
double fcm(double *sa,int i,char mos)
{
register int in;
double su=0.0,pr=0.0,des=0.0;

for(in=0;in<i;in++)
{
su+=*(sa+in);
}
pr=su/i;
if(mos=='m')return pr;
else
{
su=0.0;
for(in=0;in<i;in++) su+=(*(sa+in)-pr)*(*(sa+in)-pr);
}/*fin de else*/
des=sqrt(su/i);
return des;
}/*fin de fcm*/
void calh(double des,int ni,int di)
{
char a1[]="dadh_";
FILE *par;

strcat(a1,no(j+10));
if( (par=fopen(a1,"a+"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
exit(1);
}
fprintf(par,"%2.12lf\t%2.12lf\n",log10(di),log10(des));
fclose(par);
}/*fin calh*/

```

### **Código fuente para el programa a\_ad**

Este programa calcula la mejor recta que se puede ajustar a un conjunto de puntos por medio del método de mínimos cuadrados, para tal efecto este programa hace uso de cuatro funciones cuyas tareas describiré a continuación.

La función **cul** se encarga de contar el numero de parejas (**x**, **y**) que se hayan en un archivo.

Las funciones **fcm** y **fco** se encargan de calcular la pendiente y la ordenada al origen del conjunto de datos que haya recibido por medio de mínimos cuadrados.

La función **fc<sub>m</sub>2** es la que se encarga de coordinar a las funciones anteriores, así mismo esta función guarda en un archivo el coeficiente de Hurst para el análisis dispersional y en otro archivo guarda la dimensión fractal. El código es prácticamente el mismo que el código correspondiente al análisis con **RS**, salvo por la adición de una constante, por tal motivo no mostrare el diagrama correspondiente.

```

#include<stdio.h>
#include<string.h>
#include"vu2.h"
int cud(char**,int);/*función cuenta datos*/
double fcm(double*,double*,int);/*funcion calcula pendiente*/
double fco(double*,double*,int);/*funcion calcula ordenada*/
void fm2(char**,int);

int main(int na,char **nar)
{
    int i;

    if(na<2)
    {
        printf("Faltan argumentos\n");
        exit(1);
    }/*fin de if*/
    for(i=1;i<na;i++) fm2(nar,i);
    return 0;
}/*fin de main*/
void fm2(char **nar,int na)
{
    double uf,of;
    double m=0,o=0;
    double *af,*ad;
    int nd=0;
    register int i=0,i2=0;
    FILE *par,*p2ar,*df;

    if( (par=fopen(*(nar+na),"r"))==NULL )
    {
        printf("No se pudo abrir el archivo\n");
        exit(1);
    }/*fin de if fopen*/
    if( (p2ar=fopen("dimfra","a+"))==NULL )
    {
        printf("No se pudo abrir el archivo\n");
        exit(1);
    }/*fin de if fopen*/
    if( (df=fopen("hvsnd","a+"))==NULL )
    {
        printf("No se pudo abrir el archivo\n");
        exit(1);
    }/*fin de if*/
}

```

```

nd=cud(nar,na);
if( (af=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay suficiente memoria");
exit(1);
}/*fin de if calloc*/
if( (ad=(double*)calloc(15000,sizeof(double)))==NULL )
{
printf("No hay suficiente memoria");
exit(1);
}/*fin de if calloc*/
while(fscanf(par, "%lf",&uf)!=EOF && fscanf(par, "%lf",&of)!=EOF)
{
*(af+i)=uf;
*(ad+i)=of;
i++;
}/*fin de while*/
m=fcm(af,ad,i);
o=fco(af,ad,i);
printf("La pendiente es: %2.10lf y la ordenada al origen es: %2.10lf\n",m,o);
printf(" El coeficiente de Hurst es %2.10lf la dimension fractal es: %2.10lf\n",m+1,2-(m+1));
fprintf(p2ar, "%d\t%1.10lf\n",na,2-(m+1));
fprintf(df, "%d\t%2.10lf\n",na,m+1);
free(af);
free(ad);
fclose(par);
fclose(p2ar);
fclose(df);
}/*finaliza fm2*/
int cud(char **nar,int na)
{
FILE *par;
int i;
float uf,of,af,ad;

if( (par=fopen(nar[na],"r"))==NULL )
{
printf("No se pudo abrir el archivo\n");
exit(1);
}/*fin de if fopen*/
while(fscanf(par, "%lf",&uf)!=EOF && fscanf(par, "%lf",&of)!=EOF)
{
af=uf;
ad=of;
i++;
}/*fin de while*/
fclose(par);
return i;
}/*fin de cud*/

```

```

double fcm(double *x,double *y, int n)
{
    register int i;
    double sx=0.0,sy=0.0,sxy=0.0,sxc=0.0;
    double pe=0.0;

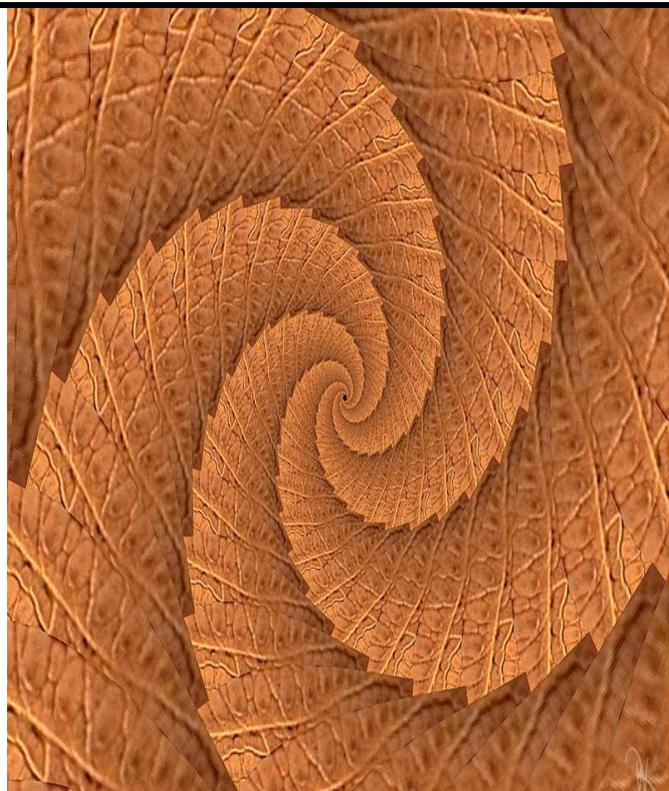
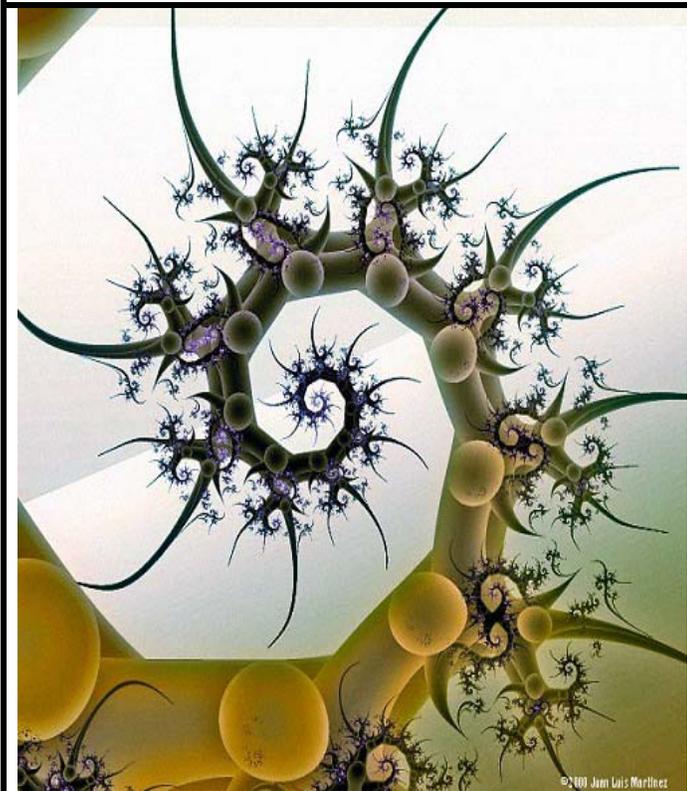
    for(i=0;i<n;i++)
    {
        sx+=x[i];sy+=y[i];sxy+=x[i]*y[i];sxc+=x[i]*x[i];
    }/*fin de for*/
    pe=(n*sxy-sx*sy)/(n*sxc-sx*sx);
    return pe;
}/*fin de fcm*/

double fco(double *x,double *y, int n)
{
    register int i;
    double sx=0.0,sy=0.0,sxy=0.0,sxc=0.0;
    double o=0.0;

    for(i=0;i<n;i++)
    {
        sx+=x[i];sy+=y[i];sxy+=x[i]*y[i];sxc+=*(x+i)**(x+i);
    }/*fin de for*/
    o=(sxc*sy-sxy*sx)/(n*sxc-sx*sx);
    return o;
}/*fin de fco*/

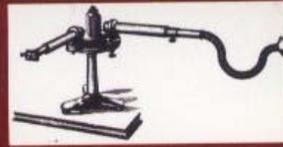
```

# APÉNDICE H GALERÍA





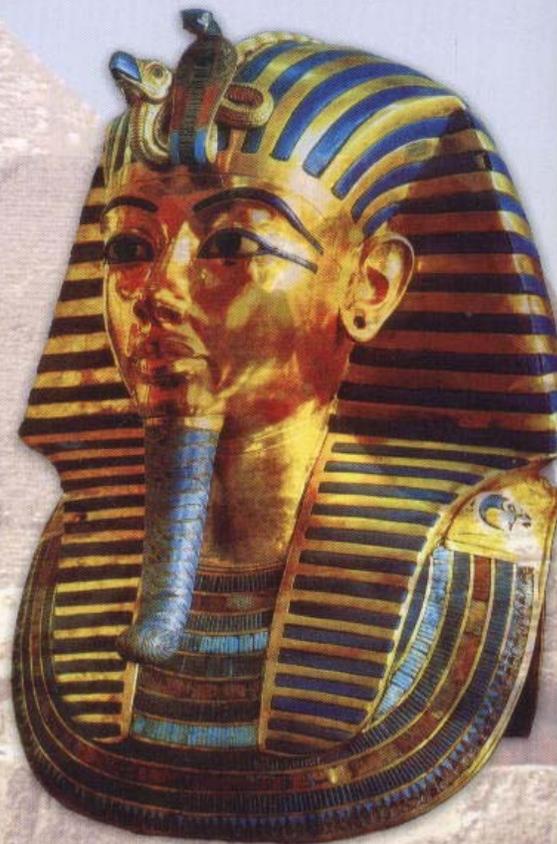
**14<sup>th</sup> ICPPP**



**International Conference on  
Photoacoustic and Photothermal  
Phenomena**

**Cairo, Egypt, January 6 - 9, 2007**

**Abstracts**



**Joint with the US-Egyptian Workshop**

<b>P3.2</b>	<b>Lanthane Deficiency Effects on the Electrical and Thermal Properties of <math>\text{La}_{0.7-x}\text{Ca}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3</math> Perovskite Manganite.....</b>	<b>65</b>
	Taher Ghrib, Imed Kammoun, Noureddine Yacoubi and Abdelwaheb Cheikhrouhou - <i>Nabeul</i>	
<b>P3.3</b>	<b>Determination of Thermal Conductivity and Diffusivity of Soaked Steels using the “Mirage Effect” Method.....</b>	<b>66</b>
	Taher Ghrib and Noureddine Yacoubi - <i>Nabeul</i>	
<b>P3.4</b>	<b>Optical Band Gap of <math>\text{ZnO-TiO}_2</math> and <math>\text{CdO-TiO}_2</math> Films Prepared by the Sol Gel Method.....</b>	<b>67</b>
	S. A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, A. Cruz-Orea, J. G. Mendoza-Alvarez and O. Zelaya-Angel - <i>Mexico</i>	
<b>P3.5</b>	<b>Photoluminescence and Photoacoustic Characterization of Porous Silicon Layers Prepared on p and n-type Silicon Substrates .....</b>	<b>68</b>
	Chan Kok Sheng, W. Mahmood Mat Yunus, Wan Md. Zin Wan Yunus, Zainal Abidin Talib, Anuar Kassim Mohd Maarof Moksit - <i>Malaysia</i>	
<b>P3.6</b>	<b>Photothermal Deflection Measurement of Effective Gas Diffusion Coefficient of a Porous Medium.....</b>	<b>69</b>
	J. H. Rohling, J. Shen, C. Wang, J. Zhou, C. E. Gu - <i>Canada/China</i>	
<b>P3.7</b>	<b>Alternative Photopyroelectric Method for Thermal Effusivity Measurement of Liquids: the Sample’s Thickness Scan of the Amplitude of the Signal.....</b>	<b>70</b>
	D. Dadarlat, C. Neamtu, N. Houriez, S. Delenclos, S. Longuemart, A. H. Sahraoui - <i>Romania/France</i>	
<b>P3.8</b>	<b>Investigation of Residual, External and Technological Stresses Influence on Photoacoustic Effect in Vickers Indentated Solids.....</b>	<b>71</b>
	K. L. Muratkov, A. L. Glazov - <i>Russia</i>	
<b>P3.9</b>	<b>Characterization of Continuously Inhomogeneous Media with Arbitrary Thermo-Physical Profile Using Photothermal Technique.....</b>	<b>72</b>
	Zhuying Chen, Hong Qu, and Chinhua Wang - <i>China</i>	
<b>P3.10</b>	<b>Characterization of Hardened Cylindrical Samples using Photothermal Radiometry.....</b>	<b>73</b>
	Chinhua Wang and Andreas Mandelis - <i>China/Canada</i>	
<b>P3.11</b>	<b>Fractal Characterization of Photoacoustic Signals from Polymerization Reaction .....</b>	<b>74</b>
	M. Navarrete, R. Vera-Graziano, J. Pineda, M. Villagrán-Muniz - <i>Mexico</i>	
<b>P3.12</b>	<b>Thermal Diffusivity of Al-Mg Based Metallic Matrix Compounds Reinforced with Ceramic Particles of <math>\text{SiC}</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> and <math>\text{TiB}_2</math>.....</b>	<b>75</b>
	Juan E. Morales, M. Paulraj, Renato Saavedra, Claudia Carrasco, Alfredo Cruz-Orea - <i>Chile/Mexico</i>	
<b>P3.13</b>	<b>Photopyroelectric Detection of Molecular Associations in Binary Liquids by High Precision Measurements of Thermal Effusivity.....</b>	<b>76</b>
	C. Neamtu and D. Dadarlat - <i>Romania</i>	
<b>P3.14</b>	<b>Study for the Physical Properties of <math>\text{Ge}_{7.5}\text{As}_x\text{Te}_{92.5-x}</math> Glass Samples on the Basis of Thermal Diffusivity using Photothermal Beam Deflection Spectroscopy .....</b>	<b>77</b>
	Pulok Pattanayak, M. Paulraj, S. Asokan and Renato Saavedra - <i>Chile</i>	



## Fractal Characterization of Photoacoustic Signals from Polymerization Reaction

M. Navarrete<sup>1</sup>, R. Vera-Graziano<sup>2</sup>, J. Pineda<sup>3</sup>, M. Villagrán-Muniz<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D. F.

<sup>2</sup> Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, México, D. F.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias, UNAM, México, D. F.

<sup>4</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM, México, D. F.

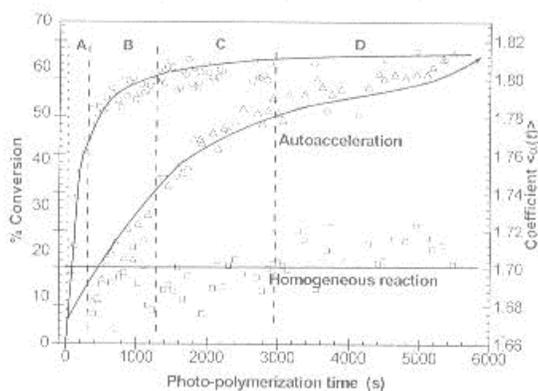
Ultrasonic velocity and attenuation in plane parallel samples are obtained by using a pulsed-echo and photoacoustic (PA) techniques, that measure the amplitude variations as a function of the transit time. The acquired information has been widely used for materials characterization [1-2] but is limited and specific. When an acoustic signal propagates inside the material it is scattered by the microstructure and the resultant signal is very noisy. However, these scattered signals certainly contain useful information of the microstructure and its spatial distribution. They show a highly irregular structure and in order to analyze them, attempting to characterize materials, it is needed non-conventional statistical methods. Traditional approaches such as power spectrum analysis present some difficulties to precisely quantify long range correlations in non-stationary signals.

In this work, the concept of fractal geometry has been introduced to characterize discrete time domain PA signals acquired during the photo-polymerization reaction (PPR) of a dental resin (co-polymer Bis-GMA/TEDGMA), using the pulsed PA method, in order to investigate the fractal nature of their microstructure formation. It has been shown, by using fractal analysis methods, that there are two types of the cross-linking reactions: homogeneous and non-homogeneous. The first is characterized by constant value of the fractal dimension; the second shows a monotonous growth of the fractal dimension.

This behavior was evaluated by three methods: the classical rescaled range analysis (RS) [3], detrended fluctuation analysis (DF) [4] and dispersion analysis (DA) [5]. The results show a scenario with three distinct regions whose parameters can be used to estimate the cross-linked reaction, see fig 1. The self-similarity coefficients,  $\alpha$  (DFA), and H coefficient (RS and DA) during the polymerization reaction are calculated from the PA signals and compared with the reaction conversion degree obtained by FTIR under similar conditions.

### References

1. Villagrán M, Navarrete M, Mejía I.V. *Rev. of Sci. Instrum.* **74**(1) (2003)732-734.
2. Navarrete M, Rivera F, Vera R, Villagrán M. *J. de Phys. II* **125**(2005)749-753.
3. Matos JMO, de Moura EP, and *et al. Chaos, Solitons and Fractals* **19**(2004) 55-60.
4. Barat P, *Chaos, Solitons and Fractals*. **9**(11)(2004) 1827-1834.
5. Kozlov GV, Zaitov GE. *Fractals and local order in polymeric materials* (Nova Science Publishers, Inc, Huntington, New York 2001) Chapter 5, p38.



**Fig.1** Evolution of conversion rate of double bonds (%) and  $\langle\alpha\rangle$  parameter, calculated by DFA method during the PPR process, four stages are depicted, of A to D.

In this non-homogeneous reaction two ways of describing the kinetic curves  $\alpha(t)$  are possible **a)** homogeneous reaction and **b)** autoacceleration.



## BIBLIOGRAFÍA

1. B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature, (W. H. Freeman, New York 1983)
2. H. Peitgen, J Hartmut, S. Dietmar, Chaos and fractals: new frontiers of science (Springer, New York 2004).
3. H. E. Hurst, Long-term storage capacity of reservoirs, Trans. Am. Soc. Civ. Eng., 116, 770, (1951).
4. L. Bodri, V. Cermak, Multifractal analysis of temperature time series: data from boreholes in Kamchatka Fractals, Vol. 13, No. 4 (2005) 299-310, World Scientific publishing company.
5. T. Lan, J. Lin, Rescaled range analysis applied to the study on intracellular  $Ca^{2+}$ , Pakistan Journal of Biological Sciences 6 (10): (2003) 925-931.
6. F. Pallikari, E. Boller, A rescaled range analysis of random events, Journal of Scientific Exploration vol. 13, No. 1, pp. 25-40 1999.
7. J. Bassingthwaighte, D. Caccia, D. Percival, Analysing exact fractal time series: evaluating dispersional and rescaled range methods, Physica A 246 (1997) 609-632.
8. J. B. Bassingthwaighte, G. M. Raymond, Evaluation of the dispersional analysis method for fractal time series, Ann. Biomed. Eng. 22 (1994) 432.
9. H.E. Schepers, J.H.G.M. van Beek, J.B. Bassingthwaighte, IEEE, ENG. MED. BIOL., 11(1992 ) 57.
10. R. F. Voss, Scaling phenomena in disordered systems, (Plenum, New York 1985).
11. Y. Fisher, Fractal image compression: theory and application (Springer, New York 1996).
12. C. A. R., Análisis de señales opto-acústicas por medio de fractales para la caracterización de materiales, Facultad de Ingeniería UNAM, Febrero 2006.
13. J. Feder, Fractals, (Plenum Press, New York 1988)
14. G. E. P. Box, G. M. Jenkins, Time series analysis forecasting and control, (Prentice-Hall, EUA 1994).
15. G. Odian, Principles of polymerization, (Wiley, New Jersey 2004).
16. F. Rivera, M. Navarrete, F. Vera-Graziano, H. Sobral, In-situ photopolymerization study of Si-(bis-GMA)/TEGDMA by correlations of PA signals, j. Phys. IV France 125 (2005) 761-763.
17. [http://en.wikipedia.org/wiki/infrared\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/infrared_spectroscopy)
18. G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, Fractals and local order in polymeric materials (Nova Science Publishers, New York 2001).
19. G. V. Kozlov, A. A. Bejev, Yu S. Lipatov, The fractal analysis of curing processes of epoxy resins, Journal of Applied Polymers Science, Vol. 92, 2558-2568 (2004).
20. J. Schmittbuhl, J. Vilotte, S. Roux, Reliability of self-affine measurements, Physical Review E, Vol 51, No. 1, 1995
21. <http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation>
22. <http://www.red-dental.com/ot004401.htm>

23. P. Hess, Surface acoustic waves in materials science, *Physics Today*, March 2002 pp 42-47.
24. B. W. Kernighan, *El entorno de programación UNIX* (Prentice-Hall Iberoamericana, México 1987)
25. B. O'Shaughnessy, Autoacceleration in free radical polymerization, *ACS Macromolecules* 1994, 27, 5067-50-78.
26. J. V. Crivello, Z. Mao, Preparation and cationic photo-polymerization of organic-inorganic hybrid matrixes, *ACS Chem. Mater* 1997,9, 1562-1569.
27. J. Beran, Statistical method for data with long-range dependence, *JSTOR Statistical Science*, Vol. 7, Issue 4 (Nov 1992), 404-416.
28. C. S. Scruby, *Laser ultrasonics*, (Adam Hilger USA 1990).
29. M. J. Cannon, D. B. Percival, Evaluating scaled windowed variance methods for estimating the Hurst coefficient of time series, *Physica A* 241 (1997) 606-626.
30. M. Navarrete, R. Vera-Graciano, J. Pineda, M. Villagrán, Fractal characterization of photo-acoustic signals from polymerization reaction, 14<sup>TH</sup> ICPPP, Cairo Egipto 2007.