

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



Tesis:

**Convección de Marangoni en ondas químicas:
efectos del inhibidor y activador**

Para obtener el grado de
Magíster en Física

Presentado por:
Rubén Alfredo Tupayachi Latorre

Asesores:

Desiderio Vasquez Rodriguez, Ph.D.
Dr. Pablo Martin Vilela Proaño

Lima-Perú
2019

Índice general

Agradecimientos	II
Dedicatoria	III
Resumen	IV
Introducción	1
1. Aspectos teóricos	5
1.1. Reacción-Difusión	5
1.2. Reacciones químicas autocatalíticas	8
1.3. Reacción Belousov-Zhabotinsky	9
1.3.1. Modelo del Oregonador	11
1.4. Métodos numéricos	12
1.4.1. Método de Diferencias finitas	12
1.4.2. Método de relajación	14
1.4.3. Método de mínimos cuadrados lineal	15
1.5. Hidrodinámica en BZ	17
1.5.1. Función de corriente	17
1.5.2. Vorticidad	17
1.5.3. Convección de Marangoni	18
2. Resultados	22
2.1. Solución del frente unidimensional	22
2.2. Efectos del activador (ácido bromoso) en la convección de Marangoni	27
2.3. Efectos del activador e inhibidor (Ce^{+4}) en la convección de Marangoni	33
2.3.1. Caso 1: $M_u > 0$ y $M_v > 0$	34
2.3.2. Caso 2: $M_u > 0$ y $M_v < 0$	42
2.3.3. Caso 3: $M_u < 0$ y $M_v > 0$	50
2.3.4. Caso 4: $M_u < 0$ y $M_v < 0$	58
3. Conclusiones	66
Bibliografía	68

Agradecimientos

Agradezco a Concytec-Fondecyt Convenio 233-2915-2 por otorgar el financiamiento para la beca de maestría en física en la Escuela de Posgrado de PUCP, gracias a esta beca es posible presentar esta tesis.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mi asesor de tesis Desiderio Vásquez, Ph.D. por guiarme con paciencia y diligencia en el camino de la investigación científica. Del mismo modo al Dr. Pablo Vilela por su constante asesoría, guía y consejo en la elaboración de esta tesis. Del mismo modo a mi amigo y colega Bryan Motta por todas las fructíferas conversaciones para esta tesis. Finalmente agradezco a los compañeros del Grupo de Sistemas Complejos y Dinámica No Lineal de PUCP por realizar las sugerencias necesarias para mejorar este trabajo.



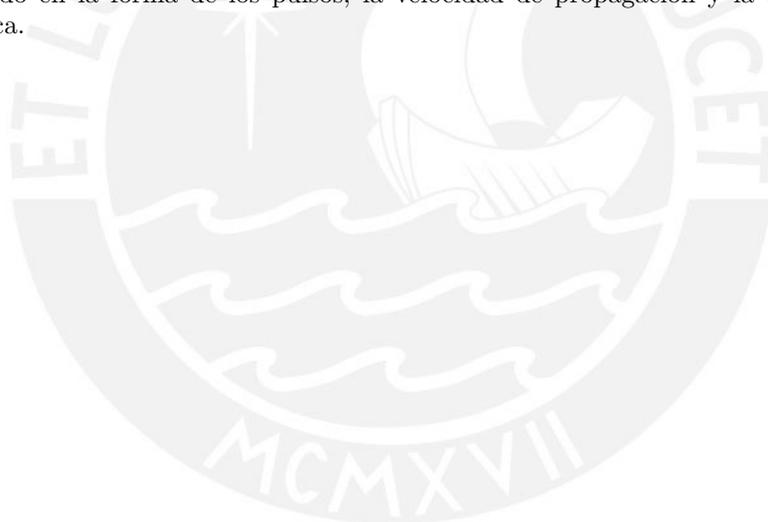
Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a:
Andrei Albert, Ana, Carmen y Annie



Resumen

Se estudian los efectos de la convección de Marangoni en los frentes de onda de la reacción de Belousov–Zhabotinsky (BZ) [1] en una región bidimensional rectangular con condiciones periódicas para diferentes dimensiones de dicha región rectangular. El modelo matemático utilizado en la descripción de BZ es el del Oregonador de dos variables [2], que describe la evolución de la concentración de las sustancias químicas involucradas, referidas como inhibidor y activador. Sin embargo, este modelo no toma en cuenta los cambios en las propiedades del fluido a causa de la propagación de la onda química, como es el caso de la densidad de masa o la tensión superficial. Es necesario incorporar al Oregonador las ecuaciones hidrodinámicas que describen el movimiento del fluido. En la presente tesis nos enfocaremos en los cambios referidos a la tensión superficial durante la reacción BZ. La convección de Marangoni depende del gradiente de tensión superficial. Esta puede ocurrir a favor o en contra del movimiento de la onda química, por lo que en la presente tesis se estudiarán ambos casos para diferentes dimensiones del dominio rectangular. Se espera que la tensión superficial generada por las diferentes contribuciones de las concentraciones del inhibidor y el activador de lugar a la convección de Marangoni. Esto se verá reflejado en la forma de los pulsos, la velocidad de propagación y la energía cinética.



Introducción

Diversos fenómenos en la naturaleza como la corrosión de un metal, la fotosíntesis, la digestión humana o la formación de cristales pueden ser explicados mediante reacciones químicas. Una reacción química es un proceso en el cual dos o más sustancias llamadas reactantes, se transforman, en otras sustancias llamadas productos [3, 4], estas son descritas simbólicamente mediante ecuaciones químicas. Por ejemplo, la corrosión de una placa de hierro se debe a su exposición con el oxígeno ambiental. La ecuación química correspondiente a esta reacción es: $2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO_2$. Esta ecuación muestra la interacción entre el hierro y el oxígeno, dando lugar a un nuevo producto llamado óxido de hierro [4], el cual es dañino para las estructuras de metal, de ahí que resulta importante su estudio para la industria con el fin de revertir o aminorar los efectos negativos que pueda producir. De modo similar ocurre con la fotosíntesis, la diferencia es que este es un proceso mucho más largo y complejo que involucra varias reacciones. Esto nos lleva a concluir que algunos fenómenos en la naturaleza serán más complejos que otros, pero de todos modos podrán ser descritos en forma aproximada mediante ecuaciones químicas [5].

En general, durante una reacción química la concentración de los reactantes decrecerá a medida que pasa el tiempo, mientras que la concentración de los productos aumentará hasta que la reacción química finalice [6]. Sin embargo, este no es el caso para todas las reacciones. Hay algunas reacciones en que la concentración de los reactantes y productos oscila en el tiempo, a estas reacciones se les denomina reacciones químicas oscilantes [6]. Una característica importante de estas reacciones es la autocatálisis [7], que es el proceso en que uno de los productos es uno de los reactantes, el caso más sencillo de este tipo es el de la autocatálisis cuadrática [7] y se representa mediante la siguiente ecuación química: $A + B \rightarrow B + B$. La presencia de una o más reacciones autocatalíticas en sistemas químicos da lugar a reacciones químicas oscilantes [8]. Un ejemplo de reacción química oscilante es la reacción de Briggs–Rauscher en la que se mezcla peróxido de hidrógeno, yodato de potasio, ácido sulfúrico, ácido malónico y sulfato de manganeso [7], el producto resultante cambia de color periódicamente [7]; otro ejemplo es la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) en la que se observa la formación de pulsos concéntricos periódicos en una placa de Petri [7]. Las reacciones químicas oscilantes fueron inicialmente recibidas con escepticismo debido a que aparentemente violaban las leyes de la termodinámica [9, 10, 11], pero lo que realmente sucede es que las oscilaciones ocurren en un estado cerca al equilibrio y hay reacciones intermedias durante las oscilaciones [7, 12]. Las oscilaciones presentes en estos sistemas no son perpetuas, esto si sería una clara violación a las leyes de la termodinámica; por el contrario, estas tienen un tiempo definido y eventualmente caen en un estado estacionario.

El descubrimiento de la reacción BZ se remonta a los años 50, cuando el biofísico Boris Belousov se encontraba en la búsqueda de un análogo inorgánico del ciclo de Krebs (el ciclo de respiración de las células) [9, 10, 11]. En sus experimentos mezcló bromato e iones de cerio con ácido cítrico en ácido sulfúrico y notó que el color de la mezcla oscilaba entre una tonalidad incolora hasta llegar a un amarillo pálido, fenómeno que se repetía una y otra vez durante 1 hora a temperatura ambiente [10]. Totalmente sorprendido por este descubrimiento, documentó el experimento e intentó publicarlo en una revista científica. Sin embargo, su trabajo fue recibido con escepticismo y rechazado al no ser capaz de

explicar el mecanismo químico detrás de este. Belousov intentó nuevamente publicar el trabajo incluyendo mediciones más elaboradas, pero recibió nuevamente una respuesta negativa, fue entonces cuando decidió abandonar el experimento. Los manuscritos de Belousov cayeron en manos del científico Anatol Zhabotinsky, quien reemplazó el ácido cítrico por ácido malónico logrando un cambio de color más notorio entre rojo y azul [9, 10, 11]. Además observó la formación de pulsos concéntricos y de espirales. Presentó su trabajo en el Simposio sobre Osciladores Biológicos y Bioquímicos en Praga en 1968. A partir de ese entonces la reacción se denomina reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Los pulsos concéntricos y espirales observadas en la reacción BZ son ondas químicas ^{1,2} [9, 10, 11]. Las ondas químicas son variaciones de concentración de las sustancias químicas que se propagan en un sistema [13]. El estudio de la reacción BZ ha tenido un impacto en diferentes áreas como la biología y la informática. Por ejemplo Davidenko et al. [14] encontraron pulsos eléctricos en la superficie del corazón similares a los patrones de espiral que aparecen en la reacción BZ, estos pulsos están relacionados con problemas de taquicardia y fibrilación. Ágota Tóth y Kenneth Showalter [15] elaboraron puertas lógicas con ondas químicas en el laboratorio utilizando tubos capilares de 50 micrómetros de diámetro en donde se tenía dos estados: pulso presente o ausencia de pulso, análogo a los estados de prendido y apagado que hacen funcionar los computadores clásicos. La combinación de estos pulsos son capaces de generar puertas lógicas como AND y OR. El trabajo de Eric R. Kandel et al. [16] explica que las neuronas serían generadores de ondas químicas que transmiten información a través de las redes neuronales.

El primer modelo para describir a las reacciones químicas oscilantes lo encontramos en el trabajo de Ilya Prigogine y sus colaboradores de la Universidad de Bruselas, ellos desarrollaron un modelo inicial llamado Bruselador (que viene de la combinación de la palabra Bruselas y oscilador)[7, 10], sin embargo este modelo no proporcionaba un explicación satisfactoria sobre las reacciones químicas involucradas [7, 17]. Field, Korös y Noyes [18] presentaron un modelo (denominado modelo FKN) más robusto en las que estaban involucradas 20 ecuaciones y 3 procesos importantes que describían correctamente las oscilaciones de las concentraciones y explicaban los procesos químicos que llevaban a cabo los cambios de color ³. En la búsqueda de un modelo más sencillo y realista, Field y Noyes, de la Universidad de Oregon, desarrollaron un modelo llamado Oregonador [19] (proveniente de las palabras Oregon y oscilador[9]) . Este modelo consiste en un sistema de 3 ecuaciones diferenciales de reacción el cual describe satisfactoriamente la evolución temporal de la concentración del ácido bromoso, el Ce^{+4} y el bromuro presentes en la reacción. El éxito del Oregonador reside en su capacidad de describir satisfactoriamente la formación de los pulsos concéntricos y los patrones de espiral con tan solo 3 variables [7, 10]. Basándose en mediciones experimentales, Tyson y Fife [2] lograron reducir a dos variables el modelo del Oregonador. Encontraron que la concentración del bromuro varía muy poco en el tiempo en comparación a la del ácido bromoso

¹Como se ve en la referencia [7], en la figura 1.7

²Una fotografía sobre los patrones en forma de espiral se encuentra en la referencia [5] en la Figura 26

³Un diagrama sobre los tres procesos se encuentra en Gray, Casey (2002) . An Analysis of the Belousov-Zhabotinskii Reaction, Rose-Hulman Undergraduate Mathematics Journal: Vol. 3 : Iss. 1 , Article 1.

y el cerio Ce^{+4} . Este modelo también describe los patrones como los pulsos concéntricos o las espirales [20, 21]. En este contexto, al ácido bromoso se le conoce como activador debido a que está involucrado en una reacción autocatalítica (las reacciones del ácido bromoso producen más del mismo) y al Ce^{+4} se le conoce como inhibidor, pues contrarresta esta acción [22] [23] ⁴.

A pesar de los logros del Oregonador, este no incluye los efectos que puedan tener la propagación de la onda química en el fluido. Estos efectos pueden ser cambios en la densidad de masa o en la tensión superficial. La tensión superficial de un líquido es la energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área, esto nos permite pensar en la superficie de un líquido como una membrana elástica. Se puede ver los efectos de la tensión superficial cuando vemos a un insecto caminando sobre el agua o en la acción de los detergente sobre la ropa, en donde el detergente disminuye la tensión superficial del agua permitiendo que penetre en los poros de las telas. Es posible que nos encontremos con el escenario en el que el fluido presente un gradiente de tensión superficial, por ejemplo en el caso del fenómeno llamado “lágrimas de vino” que fue estudiado por Carlo Marangoni en 1865 ⁵. En este fenómeno se produce un gradiente de tensión superficial debido a un gradiente de la concentración de alcohol, la tensión superficial será mayor en las zonas aledañas a las paredes de la copa. El gradiente de tensión superficial produce un movimiento en el líquido hacia las paredes de la copa (fuerzas de adhesión), pero estas fuerzas se ven contrarrestadas por las fuerzas de cohesión propias del líquido. Este movimiento se denomina convección de Marangoni. La razón entre las fuerzas de cohesión y adhesión se denomina número de Marangoni y es un número adimensional, puede tomar valores positivos o negativos [1]. El estudio de la convección de Marangoni es de interés tanto para las áreas científicas como industriales. La JAXA, Japan Aerospace Exploration Agency, desarrolla experimentos sobre la convección de Marangoni en entornos de microgravedad ⁶. La mejor comprensión de este fenómeno tiene importantes implicancias en las técnicas de soldadura [24] debido a que durante este procedimiento el metal llega al punto de fusión y deben tenerse en cuenta los efectos de la convección de Marangoni, estos estudios resultan útiles en la industria metalúrgica. Otro uso importante se encuentra en la producción de cristales que son utilizados en la elaboración de semi-conductores, materiales fotovoltaicos u ópticos [25, 26]. La convección de Marangoni aparece también en la propagación de las ondas químicas, pues como se dijo anteriormente, su propagación ocasiona un gradiente de tensión superficial. Sobre esto trata el trabajo de Rongy y De Wit [1] donde estudiaron los efectos de las ondas químicas bajo los efectos de la convección de Marangoni, exploraron los casos en que el número de Marangoni es positivo o negativo, y de diferentes magnitudes. Encontraron que la onda química se deforma de modo distinto para los diferentes signos del número de Marangoni, incrementando en ambos casos la velocidad de propagación de la onda. Desde el punto de vista experimental es muy complicado estudiar solamente los efectos de los gradientes de tensión superficial

⁴La ecuación que muestra la ecuación autocatalítica correspondiente al ácido bromoso se encuentra en la ecuación G de Target patterns in a realistic model of the Belousov-Zhabotinskii reaction, John J. Tyson and Paul C. Fife [2]

⁵Un diagrama de este efecto se ve en <https://www.comsol.com/blogs/tears-of-wine-and-the-marangoni-effect>

⁶La lista de los experimentos se encuentra en: <http://iss.jaxa.jp/en/kiboexp/theme/first/marangoni/index.html>

debido a que la gravedad contribuye con fuerzas de flotabilidad, dado que las ondas químicas también generan cambios de densidad. Es por esto que los experimentos deben realizarse en entornos de microgravedad. Esto se logra a bordo de cohetes sonda equipados con el arreglo experimental necesario, como es el caso del programa MASER (MAterial Science Experiment Rocket) de la Agencia Espacial Europea [27].

La presente tesis consiste en la inclusión de la convección de Marangoni en el modelo del Oregonador de dos variables con el objetivo de estudiar los efectos sobre las ondas químicas de la reacción BZ, de esto se tiene el antecedente del trabajo de Matthiessen et al. [28], sin embargo, nos enfocaremos exclusivamente en los efectos de tensión superficial aportados por el inhibidor y activador simultáneamente. Dado que las concentraciones del activador y del inhibidor varían, ambos afectan al gradiente de tensión superficial, por lo que será necesario asignarles un número de Marangoni al activador e inhibidor denotados por M_u y M_v respectivamente. Así, habrá 4 diferentes casos de estudio de acuerdo a los signos que presenten los números de Marangoni del activador e inhibidor. Se espera que en los diferentes casos de estudio las ondas químicas se deformen de modo distinto y que la velocidad también se vea afectada. Esto se lleva a cabo resolviendo las ecuaciones del Oregonador que incluyen los efectos de la convección de Marangoni mediante el método numérico de diferencias finitas.

La estructura de la tesis es como sigue: El capítulo 1 corresponde a los aspectos teóricos, que abarcan la descripción de los procesos de reacción-difusión, las reacciones químicas, la reacción BZ, el modelo del Oregonador, los métodos numéricos necesarios y los tópicos necesarios para desarrollar la hidrodinámica de la reacción BZ. El capítulo 2 corresponde al reporte de los resultados, el cual incluye los cambios en las ondas químicas y sus respectivas velocidades para cada uno de los casos de estudio. El capítulo 3 presenta las conclusiones producto de las simulaciones realizadas.

Capítulo 1

Aspectos teóricos

1.1. Reacción-Difusión

La difusión es un proceso causado por los movimientos aleatorios moleculares, los cuales ocasionan que las partículas colisionen unas con otras y producto de esto sean transportadas de un punto a otro. No es posible monitorear individualmente cada partícula por lo que se considera que cada una de estas realiza un camino aleatorio sin ninguna preferencia en alguna dirección. Este fenómeno se caracteriza mediante la ecuación diferencial parcial:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(x, t) \quad (1.1)$$

Donde C es una característica de naturaleza difusiva como la concentración química, temperatura o densidad poblacional y D es el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión D en general está en función de otras variables, pero es razonable considerarlo una constante. Posteriormente derivaremos la ecuación 1.1 a partir de las leyes de Fick.

El primer estudio experimental sobre difusión fue realizado por Thomas Graham, quién estudió la difusión de dos gases puestos en contacto [29]. En 1855, Adolf Fick se basó en la investigación de Graham para establecer sus leyes de difusión [29]. Las leyes de difusión de Fick describen matemáticamente la difusión, de la primera ley se deriva la segunda ley. Las observaciones y mediciones de Graham fueron estudiadas por James Clerk Maxwell, quién en 1867 estimó teóricamente el coeficiente de difusión de CO_2 en el aire con un 5 % de error [30]. Ludwin Boltzmann desarrolló los fundamentos teóricos necesarios para una explicación macroscópica de los fenómenos de transporte [29]. Los fenómenos de difusión, aunque estudiados por años por generaciones de físicos y matemáticos ha trascendido a otras áreas como la biología, química o sociología. Podemos considerar algunos ejemplos de difusión:

- En un vaso con agua se coloca una gota de colorante, este empezará a teñir algunas regiones del agua y después de cierto tiempo toda el agua estará uniformemente coloreada.
- Se calienta el extremo de una varilla metálica, el extremo opuesto también se calentará luego de un tiempo.

La difusión se describe matemáticamente mediante las leyes de Fick. En la primera ley de Fick se define el flujo difusivo J , el cual es la cantidad de sustancia que atraviesa en una unidad de área durante una unidad de tiempo; este flujo difusivo es proporcional al gradiente de concentración C . Esto es:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

Donde D es el coeficiente de difusión. Esta ley establece que el flujo va desde una región de alta concentración a una de baja concentración. Durante el proceso de difusión las partículas se conservan. Consideremos un punto P arbitrario con coordenadas (x, y, z) encerrado en un volumen Δx , Δy y Δz , para cada cara habrá un flujo difusivo J_x , J_y y J_z . De modo que la diferencia de los flujos que salen y entran deben dar como resultado la variación total del flujo. Un esquema se muestra en la figura 1.1

$$\begin{aligned} & [J_x(P) - J_x(P + \Delta x)]\Delta y\Delta z + \\ & [J_y(P) - J_y(P + \Delta y)]\Delta x\Delta z + \\ & [J_z(P) - J_z(P + \Delta z)]\Delta x\Delta y = \text{variación} \end{aligned}$$

Usando una expansión de Taylor y manteniendo sólo los términos lineales $J_x(P + \Delta x) \approx J(x) + (\frac{\partial J}{\partial x})\Delta x$, y del mismo modo para las demás componentes, la ecuación anterior resulta:

$$- \left[\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (1.3)$$

Que da como resultado la ecuación de continuidad:

$$- \nabla \cdot J = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.4)$$

Si se toma el gradiente a la primera ley de Fick (1.2), y el lado izquierdo se reemplaza con la ecuación (1.4) se obtiene la segunda ley de Fick.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot J &= -\nabla \cdot \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \\ -\frac{\partial C}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Considerando el caso unidimensional en x y asumiendo el coeficiente de difusión D constante, obtenemos la segunda ley de Fick que se expresa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Que establece la evolución temporal de la concentración C . Para el caso de 3 dimensiones la ecuación quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1.6)$$

El fenómeno de reacción consiste en la transformación de las partículas en unas diferentes mediante reacciones químicas, esta información queda representada en una función $f(C)$ y es diferente para cada sistema que se deba modelar.

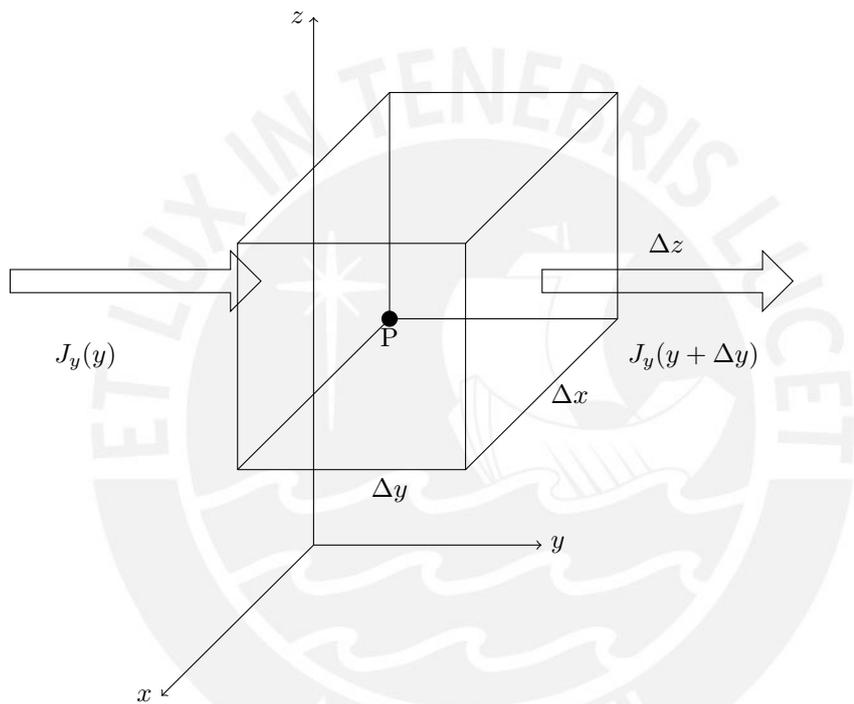


Figura 1.1: Elemento de volumen que rodea al punto P . El flujo difusivo que ingresa por una cara y sale por la otra se expresa con las flechas para el eje Y . Las otras componentes son análogas. Esquema adaptado de Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Helmut Mehrer. [31]

Cuando en un sistema están presentes ambos fenómenos se dice que hablamos de un sistema de reacción-difusión. En general, se puede caracterizar un sistema de reacción-difusión mediante una ecuación diferencial parabólica en derivadas parciales:

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x, t) = D\nabla^2C(x, t) + f(C) \quad (1.7)$$

En general, C puede ser un vector que incluiría la información de diferentes especies químicas. Debido a que $f(C)$ identifica el tipo de reacción se puede mencionar algunos ejemplos [32]:

- Si $f(C) = C(1 - C)$ da lugar a la ecuación de Fisher que se utiliza para describir poblaciones biológicas.
- Si $f(C) = C(1 - C^2)$ da lugar a la ecuación de Newell–Whitehead–Segel, que describe la convección de Rayleigh–Bénard.
- Si $f(C) = C(1 - C)(C - a)$ con $0 < a < 1$ da lugar a la ecuación de Zeldovich que es ampliamente utilizada en la teoría de la combustión.

Las ecuaciones de reacción-difusión modelan fenómenos de la naturaleza en diferentes áreas de la ciencia, desde fenómenos en la física o la química hasta en la ecología como en la dinámica de poblaciones o en la epidemiología en el estudio de la difusión de enfermedades.

1.2. Reacciones químicas autocatalíticas

Una reacción química es un proceso en la que se transforma a dos o más sustancias llamadas reactantes, en otras, llamadas productos, que tienen características diferentes a los reactantes. Una reacción química se inicia cuando los reactantes interactúan, cambian su estructura molecular y sus enlaces, a consecuencia de esto se obtiene el producto. Las reacciones químicas están presentes en nuestra vida cotidiana y han sido reconocidas desde la antigüedad, tales como en la fermentación, oxidación o putrefacción. El estudio de las reacciones químicas tuvo una inicial motivación en la alquimia, gracias a esto se desarrollaron métodos, teorías y técnicas que fueron empleadas para desarrollar la química. Una reacción química se representa simbólicamente mediante una ecuación química en la cual los reactantes se colocan en el lado izquierdo y los productos en el lado derecho. Por ejemplo, la siguiente reacción representa la oxidación de hierro:



En el lado izquierdo están los reactantes que son el hierro y el oxígeno. El producto es el óxido ferroso, con propiedades muy diferentes a la de los reactantes. Los productos de la reacción suelen ser distintos a los reactantes, pero existe el caso en que uno de los productos es uno de los reactantes. A este caso en particular se le llama autocatálisis. Un ejemplo es:



La ecuación (1.9) indica que si la sustancia A interactúa con B , esta se transforma en B , a resultado de esto se obtiene a este B más la sustancia B original. A esta reacción se le llama reacción autocatalítica cuadrática. Sin embargo, no

es la única, otra es la reacción química autocatalítica cúbica que corresponde a la siguiente reacción:



La evolución de las concentraciones de las sustancias A y B de la reacción anterior puede representarse mediante un sistema de ecuaciones diferenciales [33]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= D_\alpha \nabla^2 \alpha - \alpha \beta^2 \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} &= D_\beta \nabla^2 \beta + \alpha \beta^2 \end{aligned} \quad (1.11)$$

Donde α y β representan las concentraciones de las sustancias A y B , respectivamente. D_α y D_β corresponden a las constantes de difusión de las sustancias A y B , respectivamente. Dado que las concentraciones se conservan esto implica que $\alpha + \beta = 1$, esto es cierto para $D_\alpha = D_\beta$. Esto permite reescribir las ecuaciones anteriores como:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \nabla^2 \alpha - \alpha(1 - \alpha)^2 \quad (1.12)$$

Lotka desarrolló un sistema en que dos reacciones autocatalíticas producían oscilaciones en las concentraciones, y esto fue descubierto en el laboratorio por William Bray, en la que mezcló yodato, yodo y peróxido de hidrógeno. Bray encontró que la concentración de yodo variaba periódicamente, esto debido a que hay una serie de reacciones autocatalíticas involucradas. A este tipo de reacciones, en que las concentraciones oscilan se les llama reacciones oscilantes [7]. Del mismo modo ocurre con la reacción ácido arsenoso con yodo, las oscilaciones de las concentraciones se manifiestan con la propagación pulsos, que se denominan ondas químicas [7, 10]. Las ondas químicas son variaciones de concentración de las sustancias químicas que se propagan en un sistema [13]. Otro ejemplo es el de la reacción de Belousov-Zhabotinsky, en la que las ondas químicas son pulsos concéntricos o espirales. La propagación de las ondas químicas es un proceso complejo, pues a medida que se propagan realizan cambios en el fluido como puede ser cambios de densidad o tensión superficial [34].

1.3. Reacción Belousov-Zhabotinsky

A comienzos de los años 50, el biofísico soviético B. P. Belousov, a cargo del Laboratorio de Biofísica de la USSR del Ministerio de Salud, buscaba un análogo inorgánico del ciclo bioquímico de Krebs, el cual es el ciclo de respiración que realizan las células que utilizan oxígeno. Encontró que la mezcla de bromato e iones de cerio con ácido cítrico en ácido sulfúrico oscilaba periódicamente entre colores de amarillo a incoloro [9, 11]. Redactó un artículo acerca de esta reacción, pero fue rechazado por no ser capaz de explicar el mecanismo químico. En un segundo intento incluyó más mediciones, pero el artículo fue nuevamente rechazado, luego de esto Belousov desistió de publicar sus resultados. Anatol Zhabotinsky retomó el experimento de Belousov, cambió el ácido cítrico por ácido malónico y notó la formación de pulsos concéntricos y de espirales. [11]. Mantuvo informado a Belousov sobre los resultados que obtuvo e intentó concertar un encuentro con él, pero Belousov lo rechazó amablemente. Zhabotinsky presentó sus resultados en el Simposio sobre Osciladores Biológicos y Bioquímicos en Praga en 1968, la reacción pasó a denominarse como la

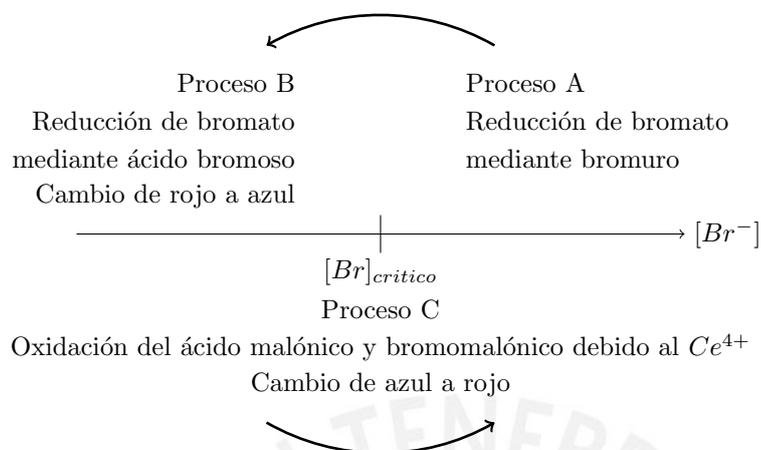


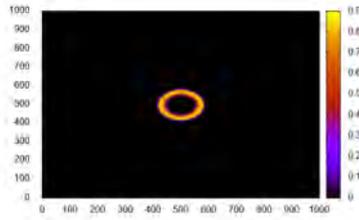
Figura 1.2: Esquema del mecanismo KFN. La recta horizontal representa la concentración de Br^- , si es mayor al valor crítico $Br^-_{critico}$ entonces se da lugar al proceso A, si es menor se da lugar al proceso B para pasar al proceso C. Adaptado de Gray, Casey (2002) An Analysis of the Belousov-Zhabotinskii Reaction. Rose-Hulman Undergraduate Mathematics Journal: Vol. 3 : Iss.1 , Article 1.

reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Belousov falleció en 1970, sin embargo recibió póstumamente el Premio Lenin en 1980 junto con A. M. Zhabotinsky, V. I. Krinsky, y G. R. Ivanitsky. Ilya Prigogine y sus colaboradores desarrollaron un primer modelo para describir la reacción BZ, llamado Bruselador. Posteriormente, Field, Korös, and Noyes desarrollaron el modelo FKN para la reacción BZ [18], este mecanismo constaba de 20 ecuaciones. En 1974, Field y Noyes lograron reducir el sistema FKN a un modelo de 3 variables, llamado Oregonator [19], que contenía la esencia del fenómeno de modo que se pueda trabajar analítica y numéricamente. El modelo FKN se puede dividir en 3 principales procesos:

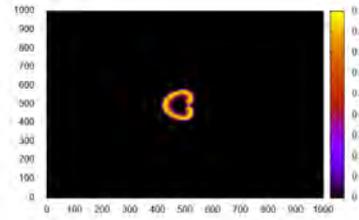
- Proceso A: Reducción de BrO_3^- (bromato) a Br_2 (bromo) mediante el agente Br^- (bromuro).
- Proceso B: El $HBrO_2$ (ácido bromoso) participa en la reducción de BrO_3^- , compitiendo con el Br^-
- Proceso C: Oxidación del ácido malónico y bromomalónico debido al Ce^{4+} , se genera Ce^{3+} y Br^- . Este proceso es el responsable del cambio de color de azul a rojo.

La reacción BZ es una reacción química oscilante en la que se ve la aparición de ondas químicas en forma de pulsos concéntricos y espirales [7, 10]. Para que los pulsos surjan es necesario generar una perturbación al medio, esto significa que BZ es un medio excitable [10]¹. El estudio de la reacción BZ ha sido aplicado en diversas áreas científicas [5, 9, 10]. Por ejemplo, se encontró que la

¹Los patrones de la reacción BZ pueden observarse en la figura 28 de Winfree, A. T. (1978). Stably Rotating Patterns of Reaction and Diffusion. Theoretical Chemistry, 1-51.



(a) Pulso concéntrico de la reacción BZ. Una serie de estos son producidos durante la reacción.



(b) Formación del patrón de espiral en un pulso durante la reacción BZ

Figura 1.3: A la izquierda un pulso concéntrico, a la derecha la simulación de la formación de espiral.

aparición de pulsos eléctricos en forma de espiral en la superficie del corazón está vinculado con problemas de fibrilación y taquicardia [14]. Las neuronas han sido modeladas como generadores de pulsos químicos que transmiten información a través de las redes neuronales [16]. Las ondas químicas de la reacción BZ en finos capilares han sido utilizados para elaborar puertas lógicas como AND y OR [15]. La propagación de las ondas químicas en la reacción BZ involucra cambios en la densidad de masa o tensión superficial de su medio [34], por lo que diversas investigaciones estudian condiciones diferentes. Por ejemplo, ondas químicas de la reacción BZ propagándose a favor o en contra de la aceleración de la gravedad [35].

1.3.1. Modelo del Oregonador

El Modelo del Oregonador es un modelo matemático desarrollado en 1974 por Field y Noyes para modelar la reacción BZ[19]. Su aporte radica en que redujo el número de ecuaciones del modelo FKN, de 20 a 3 ecuaciones. De este modo su estudio analítico y numérico resulta más práctico. Originalmente, el modelo del Oregonador fue propuesto con 3 sistemas de ecuaciones para 3 variables para describir la evolución temporal de la concentración de $HBrO_2$ (ácido bromoso), Ce^{4+} y Br^- :

$$\begin{aligned} \epsilon \frac{du}{dt} &= aw - uw + u - u^2 \\ \frac{dv}{dt} &= u - v \\ \epsilon' \frac{dw}{dt} &= -aw - uw + bv \end{aligned} \quad (1.13)$$

Donde u, v y w representan las concentraciones de $HBrO_2, Ce^{4+}$ y Br^- , respectivamente. ϵ y ϵ' son constantes. Sin embargo, Tyson y Fife [2] realizaron una reducción a dos variables argumentando que w varía muy poco en el tiempo en

comparación a los valores de u y v . Esto quiere decir que $\frac{dw}{dt} = 0$ y por lo tanto:²

$$w = \frac{bv}{u+a} \quad (1.14)$$

Lo que permite reducir el sistema de la siguiente manera, e incluyendo la difusión [2]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u + \frac{1}{\varepsilon}(u - u^2 - fv\frac{u-q}{u+q}) \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\nabla^2 v + u - v \quad (1.16)$$

Donde u es la concentración adimensional de $HBrO_2$ (denominado activador) y v de Ce^{4+} (denominado inhibidor). f , q , ε y D son constantes que dependen de la reacción y las concentraciones iniciales. Jahnke, Skaggs y Winfree [21] realizaron un escalamiento de parámetros para investigar los frentes BZ. Para esta tesis se usarán los valores de $f=0.01$, $\varepsilon=3.0$ y $q=0.002$ con $D=1$ [21]. El modelo logra describir el comportamiento oscilatorio y la formación de patrones [7].

1.4. Métodos numéricos

1.4.1. Método de Diferencias finitas

El método de diferencias finitas es un método numérico para resolver ecuaciones diferenciales. Consiste en discretizar con intervalos a las variables involucradas y aproximar las derivadas por ecuaciones en diferencias. Se debe partir de la serie de Taylor, donde h es el tamaño de paso en x :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + \dots \quad (1.17)$$

Se despeja la primera derivada:

$$f'(x) = \frac{1}{h}[f(x+h) - f(x) - \frac{h^2}{2}f''(x)] \quad (1.18)$$

Se obtiene la aproximación:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} + O(h) \quad (1.19)$$

En donde se ha despreciado términos pequeños. A la última expresión se le denomina *diferencia hacia adelante* porque se requiere la función f en el punto x y en un punto siguiente. Se puede encontrar otras expresiones de la derivada en diferencias finitas que requieren el punto anterior o los puntos vecinos. Se parte también de la serie de Taylor pero de la siguiente manera:

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + \dots \quad (1.20)$$

²Los detalles se encuentran en la ecuación 17 de la referencia [2]

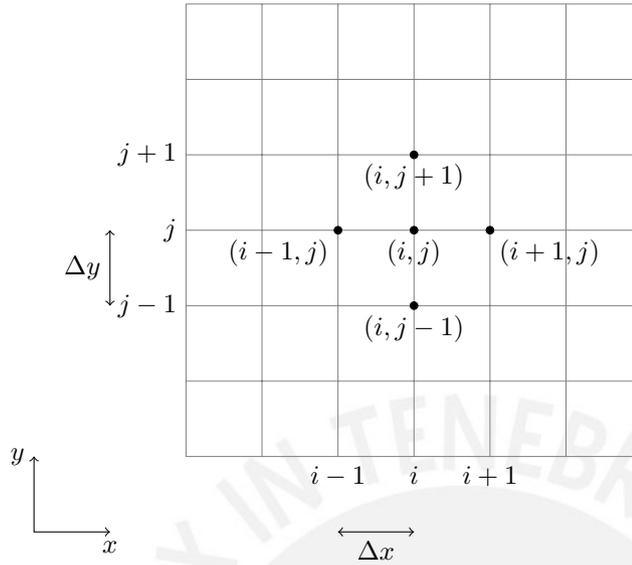


Figura 1.4: Grilla en la que están discretizadas las variables x e y . Un punto está caracterizado por sus coordenadas (i, j) y en la gráfica se puede ver a los vecinos. La evolución de un punto dependerá de sus vecinos cercanos. Cada coordenada (i, j) tendrá un valor asociado, este valor cambia en diferentes iteraciones de tiempo y permite obtener la evolución temporal de la solución.

Despejando la primera derivada y haciendo las aproximaciones se obtiene:

$$f'(x) = \frac{f(x) - f(x-h)}{h} + O(h) \quad (1.21)$$

A la que se le denomina *diferencia hacia atrás*. Que indica que es necesario evaluar la función f en el punto x y en el punto anterior para obtener la derivada. Por otro lado se tiene a la *diferencia centrada*.

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (1.22)$$

La cual requiere los puntos vecinos para determinar la derivada de f en el punto x . Para obtener derivadas de orden mayor, por ejemplo la de segunda orden, se obtienen sumando (1.17) y (1.20), despejando y despreciando términos pequeños:

$$f''(x) = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} + O(h^2) \quad (1.23)$$

Que indica que para calcular la segunda derivada de f se debe tener la función en el punto x y sus puntos vecinos. Si tenemos una función $u(x, t)$ se debe particionar cada una de las variables, por ejemplo se tendrá a la función en el punto x_i y t_n , es decir, $u(x_i, t_n)$ se representará con los índices u_i^n . Para resolver una ecuación de difusión con $D=1$ en una dimensión sería:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1.24)$$

En diferencias finitas se obtiene:

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = \frac{u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{\Delta x^2} \quad (1.25)$$

Δx y Δt son los pasos en x y t . Es necesario despejar u_i^{n+1} :

$$u_i^{n+1} = (1 - 2r)u_i^n + ru_{i-1}^n + ru_{i+1}^n \quad (1.26)$$

Donde $r = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}$. Para garantizar la convergencia y estabilidad del método, se debe cumplir que $r \leq 1/2$ [36]. Con u_i^n, u_{i+1}^n y u_{i-1}^n , es decir, la función u en posiciones distintas se obtiene la función u_i^{n+1} en un tiempo $t + \Delta t$.

Es de nuestro interés incorporar el movimiento del fluido a las ondas químicas descritas por las ecuaciones (1.15) y (1.16), para esto es necesario añadir términos de advección a cada una de las ecuaciones. La advección es el transporte de una sustancia o cantidad debido al flujo de un campo vectorial, en nuestro caso estudiaremos el transporte de la concentración a causa del campo vectorial de velocidad. Por ejemplo, la inclusión del término advectivo para la ecuación (1.16) en el caso unidimensional se logra añadiendo el término advectivo $V_x \frac{dv}{dx}$ [37]. Esto da lugar a la ecuación de reacción-difusión-advección:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\nabla^2 v + f(v) + V_x \cdot \frac{dv}{dx} \quad (1.27)$$

Resolver la ecuación 1.27 usando la aproximación a diferencias finitas da lugar a inestabilidades y errores, este es un problema para la ecuación de advección debido a que el término de velocidad puede ser hacia la derecha o izquierda. La mejor manera de modelar este problemas consiste en el método de “upwind” que consiste en alternar entre diferencias hacia adelante (1.19) y hacia atrás (1.21) dependiendo de la dirección de propagación del objeto de estudio [37].

V_x puede ser positivo o negativo, por lo que $\frac{dv}{dx}$ será expresado como diferencia hacia adelante si V_x es negativo o hacia atrás si es positivo. En diferencias finitas, esto queda expresado como:

Para $V_x < 0$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \left(\frac{v_{i+1}^n + v_{i-1}^n - 2v_i^n}{\Delta x^2} + f(v_i^n) + V_x \left(\frac{v_{i+1}^n - v_i^n}{\Delta x} \right) \right) \Delta t \quad (1.28)$$

Para $V_x > 0$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \left(\frac{v_{i+1}^n + v_{i-1}^n - 2v_i^n}{\Delta x^2} + f(v_i^n) + V_x \left(\frac{v_i^n - v_{i-1}^n}{\Delta x} \right) \right) \Delta t \quad (1.29)$$

Nótese como en las dos últimas ecuaciones la diferencia radica en el último término de la derecha. Ambas ecuaciones deben ser utilizadas alternadamente respetando el signo de V_x

1.4.2. Método de relajación

Es un método iterativo para resolver ecuaciones diferenciales parciales que involucra sistemas lineales en la que se cuenta con definidas condiciones de frontera del problema, de modo que con sucesivas iteraciones se obtiene la solución del dominio interior [37]. Este método es frecuente para resolver la ecuación

de Laplace $\nabla^2\varphi = 0$ [38]. Si se considera la ecuación de difusión (1.1) en dos dimensiones, considerando $D=1$. Luego de la discretización mediante el método de diferencias finitas:

$$\frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n + u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 4u_{i,j}^n}{\Delta x^2} \quad (1.30)$$

Despejando para $u_{i,j}^{n+1}$:

$$u_{i,j}^{n+1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2}(u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n + u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 4u_{i,j}^n) + u_{i,j}^n \quad (1.31)$$

Usando un valor Δt conveniente, la iteración debe converger a $u_{i,j}^{n+1} = u_{i,j}^n$, en este caso se satisface $u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n + u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 4u_{i,j}^n = 0$, la cual es la ecuación discretizada de Laplace. Ahora, si se toma $\Delta t = (\Delta x)^2/4$, que es el paso de tiempo más grande permitido [37] se obtiene:

$$u_{i,j}^{n+1} = \frac{1}{4}(u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n + u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n) \quad (1.32)$$

A este proceso se le llama relajación. Se observa que la solución en el tiempo siguiente $u_{i,j}^{n+1}$ en el punto (x_i, y_j) depende de sus puntos vecinos. Se hace una suposición de la solución, evidentemente esta no será la correcta pero sucesivas iteraciones eventualmente convergerán a la solución. Si iteraciones sucesivas proporcionan soluciones muy similares se considera que la solución llegó a la convergencia. Es importante notar aquí que *uno debe establecer claramente las condiciones de frontera del problema*, estas dependerán de la naturaleza del fenómeno a estudiar.

1.4.3. Método de mínimos cuadrados lineal

Es nuestro interés determinar la velocidad de la onda química, para esto serán generados datos de posición versus tiempo. La posición del frente será estimada a partir de la representación de la onda discretizada, por lo tanto contiene cierto error numérico. La velocidad será la pendiente de la recta que mejor se ajuste a estos datos, y para esto se utilizará el método de mínimos cuadrados lineal. Esta es una técnica que permite determinar la ecuación de la recta de la forma $y = mx + b$ que mejor se ajusta a un conjunto de datos x_i y y_i , de modo que minimiza el error de la suma de los cuadrados de los residuos (denotado como SSE). El residuo es la diferencia entre el dato proporcionado y el dato predicho [39]:

$$SSE = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum (y_i - b - mx_i)^2 \quad (1.33)$$

Derivando la ecuación (1.33) respecto a m , e igualando a cero se obtiene lo siguiente:

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad (1.34)$$

Ahora, derivando (1.33) respecto a b e igualando a cero:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (1.35)$$

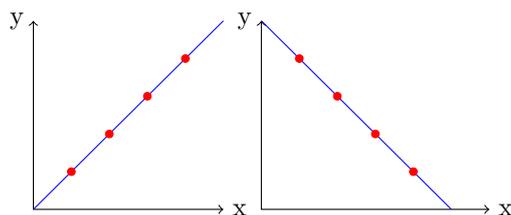


Figura 1.5: Dos casos de correlación positiva y negativa, los datos que son representados por los puntos rojos caen en la recta. Para este caso el coeficiente de Pearson es $+1$ y -1 , respectivamente para el caso positivo y negativo

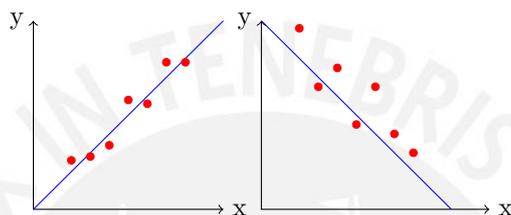


Figura 1.6: Los datos no caen en la recta que el método de mínimos cuadrados predice y los valores del coeficiente de Pearson estará entre $0 < r < 1$ (imagen izquierda) y $-1 < r < 0$ (imagen derecha)

Donde $i = 1, \dots, n$, es decir que abarca todos los datos. La sumatoria abarca desde el primer dato hasta en n ésimo dato, además \bar{x} y \bar{y} son las medias aritméticas de los datos x e y . Para saber en que medida los datos se aproximan a una recta es necesario determinar el coeficiente de Pearson. El coeficiente de correlación de Pearson mide el grado de relación lineal entre dos variables, es independiente de la escala de las variables. Se calcula de la siguiente manera:

$$r_{xy} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (1.36)$$

Varía desde -1 hasta 1 , y se interpreta de la siguiente manera:

- Si $r = 1$, hay una correlación positiva perfecta, son directamente proporcionales a razón constante.
- Si $0 < r < 1$, se tiene una correlación positiva.
- Si $r = 0$, no existe correlación y las variables son independientes.
- Si $-1 < r < 0$, se tiene una correlación negativa.
- Si $r = -1$, hay una correlación negativa perfecta, son inversamente proporcionales.

1.5. Hidrodinámica en BZ

1.5.1. Función de corriente

En un fluido incompresible con un campo de velocidad con dos componentes, cada una de las componentes se puede expresar como las derivadas de una función escalar, este concepto fue introducido por Joseph Louis Lagrange en 1781. Para el caso tridimensional con simetría en un eje, a la función de corriente se le denomina función de corriente de Stokes, llamado así en honor a George Gabriel Stokes ³. La diferencia entre dos valores en dos puntos de la función de corriente da el flujo volumétrico (razón de flujo de volumen) a través de la línea que conecta a los puntos.

Dado un fluido incompresible con un campo de velocidades $\vec{V} = (V_x, V_y)$ cumple $\nabla \cdot \vec{V} = 0$. Por lo tanto se puede introducir la función de corriente ψ que determinan V_x y V_y [40]:

$$\begin{aligned} V_x &= \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ V_y &= -\frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.37)$$

Cuando la función de corriente tiene un valor constante da como resultado a las líneas de corriente, esto se interpreta como la trayectoria que recorrería una partícula puntual. De modo alternativo, la función de corriente ψ se define para un campo de velocidades bidimensionales $\vec{V} = (V_x, V_y, 0)$ como:

$$\vec{V} = \nabla \times \vec{\psi} \quad (1.38)$$

En este caso $\vec{\psi} = (0, 0, \psi)$ es ahora un vector con una sola componente. Y es equivalente a la ecuación (1.37)

1.5.2. Vorticidad

La vorticidad mide la tendencia de giro en un punto del fluido como lo mediría un observador en un punto del fluido que se mueve con este. Lo que se expresa:

$$\vec{\omega} = \nabla \times \vec{V} \quad (1.39)$$

Donde \vec{V} es el campo de velocidad presente. Para un campo de velocidad bidimensional $\vec{V} = (V_x, V_y, 0)$, la vorticidad será perpendicular a \vec{V} y se expresa en términos de la función de corriente como:

$$\omega_z = \nabla^2 \psi \quad (1.40)$$

Que es la ecuación de Poisson. Para el caso bidimensional, la vorticidad es siempre perpendicular al plano del flujo por lo que en tal caso se le considera un campo escalar. Si la vorticidad es cero se dice que el fluido es irrotacional, si es diferente de cero se dice que el fluido es rotacional.

³Presentado en su trabajo On the steady motion of incompressible fluids en 1848.



Figura 1.7: Esquema que muestra un gradiente de tensión superficial que da origen a un flujo que va de la región de menor tensión superficial a la de mayor tensión superficial.

1.5.3. Convección de Marangoni

La tensión superficial es la resistencia que presenta un líquido a aumentar su superficie. Tiene su origen en las fuerzas intermoleculares. Si se tiene un líquido en un recipiente las fuerzas intermoleculares están presentes tanto en la superficie como en la profundidad. En la profundidad las fuerzas están en equilibrio, pero en la superficie las moléculas son atraídas hacia el interior, dando así a la superficie del fluido un carácter de membrana elástica.

Un líquido en contacto con la superficie de su recipiente experimenta fuerzas de carácter cohesivo y adhesivo, un ejemplo es el agua en contacto con las paredes interiores de un vaso de vidrio. Las fuerzas cohesivas intentarán mantener a las moléculas del agua juntas, mientras que las adhesivas intentarán adherir el agua al vidrio. En estas condiciones, el agua será atraído al vidrio y ascenderá un poco, dando lugar a lo que se denomina ángulo de contacto [40].

Del mismo modo ocurre con el vino en una copa, se formará un ángulo de contacto con las paredes de la copa, un poco de vino ascenderá por las paredes de la copa. El alcohol del vino que se encuentra en la parte más alta se evaporará y esto producirá un gradiente de concentración de alcohol, la concentración será mayor en las zonas alejadas de las paredes de la copa. Estas variaciones de concentración ocasionan un cambio en la tensión superficial, será mayor en la región con menor concentración de alcohol. El fluido se moverá de la región de menor a la de mayor tensión superficial, a este movimiento se le llama convección de Marangoni. La razón entre las fuerzas de cohesión y adhesión se denomina Número de Marangoni. Esta convección, en el caso particular del vino en una copa, lleva a acumular vino en la superficie de las paredes interiores de la copa, lo que conlleva a un goteo continuo y a este fenómeno se le denomina lágrimas de vino.^{4,5}

Siempre que esté presente un gradiente de tensión superficial se presenta la convección de Marangoni, si el gradiente de tensión superficial es ocasionado

⁴Fue observado por primera vez por James Thomson y lo reportó en *On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors*. Posteriormente, fue estudiado por Carlo Marangoni en su tesis doctoral en 1865.

⁵Un esquema gráfico del mecanismo del efecto Marangoni se encuentra en <https://www.comsol.com/blogs/tears-of-wine-and-the-marangoni-effect/>

por variaciones de temperatura se denomina fenómenos de termo-capilaridad y si es debido a una variación de concentración se denomina de fenómenos de soluto-capilaridad. Para el caso de termo-capilaridad se tiene el ejemplo del caso de la soldadura, ya sea la soldadura por arco (la más común) [24] o la soldadura por láser [41], en ambos casos se debe tener en cuenta los efectos de la convección de Marangoni en el metal fundido debido a que los cambios de la tensión superficial afectan la calidad de la soldadura [24, 41]. Para los fenómenos de soluto-capilaridad se tienen los ejemplos de las lágrimas de vino que fue explicado anteriormente, el ensamble ordenado de nanopartículas para su uso en la fabricación de sensores o dispositivos de almacenamiento de datos [42], y la fabricación de nanotubos [43].

Los gradientes de concentración en la propagación de frentes de reacción autocatalíticos generan gradientes de tensión superficial, este es un fenómeno de soluto-capilaridad. El parámetro que cuantifica el acoplamiento entre el movimiento del fluido y el proceso de reacción-difusión es el número de Marangoni solutal, para el caso de frentes de reacción autocatalíticos viene dado por [1]:

$$Ma = -\frac{1}{\mu\sqrt{Dk}} \frac{d\gamma}{dc} \quad (1.41)$$

Donde:

- γ : tensión superficial
- c : concentración
- D : coeficiente de difusión
- μ : viscosidad dinámica
- k : constante de velocidad de reacción

El número de Marangoni puede tomar valores positivos o negativos de acuerdo al gradiente de tensión superficial.

Los efectos de la convección de Marangoni deben tenerse en cuenta en la propagación de las ondas químicas. Cuando las ondas se propagan en soluciones que están en contacto con el aire producen flujos en la superficie debido a los gradientes de tensión superficial (convección de Marangoni) [1] [34]. El número de Marangoni representa la intensidad del acoplamiento entre los procesos hidrodinámicos y de reacción-difusión [1]. En su trabajo sobre frentes de onda, Rongy y De Wit [1] muestran que los valores positivos del número de Marangoni indican que la tensión superficial es menor detrás del frente, por otro lado, los valores negativos indican que la tensión superficial es mayor detrás del frente.

Para tomar en cuenta los efectos de la velocidad del fluido en la reacción BZ, las ecuaciones del Oregonator (1.15) y (1.16) deben ser modificadas de la siguiente manera:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla u = D\nabla^2 u + \frac{1}{\varepsilon} (u - u^2 - fv \frac{u - q}{u + q}) \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla v = D\nabla^2 v + u - v \quad (1.43)$$

Donde \mathbf{V} es la velocidad del fluido con componentes V_x y V_y , su relación con la función de corriente ψ :

$$\begin{aligned} V_x &= \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ V_y &= -\frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Los efectos de tensión superficial actúan en la interfaz aire-líquido, por lo que se debe aplicar la condición de Marangoni en esa interfaz y está dada por la siguiente ecuación [1]:

$$w = -M \frac{dc}{dx} \quad (1.45)$$

Donde c es la concentración en la superficie, ω la vorticidad y M el número de Marangoni. Dado que se trabaja con dos concentraciones la condición de Marangoni deberá contener la contribución solo en la superficie de las concentraciones u y v (del activador e inhibidor respectivamente). Esto se representa como:

$$w = -M_u \frac{du_{superficie}}{dx} - M_v \frac{dv_{superficie}}{dx} \quad (1.46)$$

La contribución de ambas concentraciones se coloca como combinación lineal de sus derivadas espaciales $\frac{du_{superficie}}{dx}$ y $\frac{dv_{superficie}}{dx}$, donde $u_{superficie}$ y $v_{superficie}$ son las concentraciones en u y v respectivamente pero solamente en la superficie. M_u y M_v son los números de Marangoni asociado a la concentración u y v , por lo que se pueden combinar valores diferentes, ya sean con el mismo signo o signos opuestos.

El movimiento del fluido está determinado por las ecuaciones de Navier-Stokes. El campo de velocidad obedece a [44]:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{V} - \frac{\rho}{\rho_0} g \hat{z} \quad (1.47)$$

Donde \mathbf{V} es el campo de velocidad, ρ_0 la densidad de masa del fluido que no reaccionó, P la presión, ν la viscosidad cinemática, ρ la densidad de masa del fluido, g la magnitud de la aceleración de la gravedad y \hat{z} el vector unitario en dirección del campo gravitacional. Considerando la ecuación de incompresibilidad del fluido $\nabla \cdot \mathbf{V} = 0$ y la función de corriente definida en (1.37), la ecuación (1.47) puede escribirse en términos de la función de corriente ψ y vorticidad ω como [44]:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{\partial(\psi, \omega)}{\partial(x, y)} + \nu \nabla^2 \omega + \frac{g}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (1.48)$$

Donde la vorticidad se ha definido como :

$$\omega = \nabla^2 \psi \quad (1.49)$$

Aquí definimos:

$$\frac{\partial(\psi, \omega)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial x} \quad (1.50)$$

Dado que no tomamos en cuenta los cambios de densidad y asumiendo que la viscosidad es muy grande (ver referencia [44]), obtenemos la ecuación de Stokes en términos de la vorticidad:

$$\nabla^2 \omega = 0 \quad (1.51)$$

Consideraremos las condiciones de ψ igual a cero en toda la región a resolver, la vorticidad ω también corresponde a cero en toda la región excepto en la interfaz con el aire, pues ahí obedece a la condición de Marangoni (1.46). Estas condiciones corresponden a las condiciones de frontera libre de estrés donde las velocidades normales a las fronteras son cero. Resolveremos las ecuaciones (1.49) y (1.51) mediante el método de relajación expuesto en la sección 1.4.2. Resolveremos las ecuaciones en unidades adimensionales en la forma como se describe en la referencia [1].

El estudio de la convección de Marangoni es de suma importancia para comprender el comportamiento completo de un fluido, como tal deben llevarse a cabo experimentos. Sin embargo, los efectos de la gravedad en un fluido complican el estudio por lo que se hace necesario estudiarlo en efectos de microgravedad. El programa MASER (MATERIAL Science Experiment Rocket) de la Agencia Espacial Europea se encarga de lanzar cohetes sondas para crear ambientes de microgravedad. Recientemente (2018) [27] se realizaron experimentos en donde se estudia la convección de Marangoni en frentes de reacción en microgravedad. Además, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) es la agencia aeroespacial de Japón que posee la división Fluid Physics Experiment Facility (FPEF) encargada de estudiar los fenómenos de fluidos en microgravedad y desarrollaron experimentos de la convección de Marangoni en contextos de microgravedad.⁶ La utilidad de los estudios en la convección de Marangoni conlleva a aplicaciones como lo son el diseño óptimos de caloductos (tubería que transfiere energía térmica), intercambiadores de calor, en la producción de cristales de alta calidad que son usados en la fabricación de semiconductores y en óptica; a su vez, beneficiaría a las técnicas que se manejan en el análisis de ADN y diagnóstico clínico.^{7,8}

⁶Se encuentran por ejemplo dos experimentos *Spatio-temporal Flow Structure in Marangoni Convection* y *Chaos, Turbulence and its Transition Process in Marangoni Convection*. Ambos enfocados en el estudio de la convección de Marangoni en microgravedad, el primero empezó en 2008 y concluyó en 2013; el segundo empezó en 2009 y continúa recolectando datos.

⁷Esta información se encuentra en la sección *Application* de : https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/experiments/272.html

⁸Esta información se encuentra en la sección *Application* de : https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/experiments/144.html

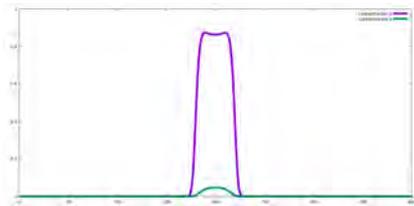
Capítulo 2

Resultados

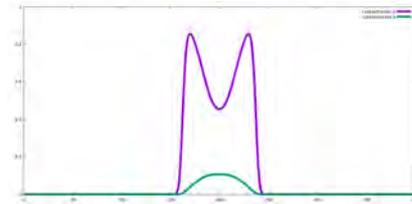
2.1. Solución del frente unidimensional

Primero vamos a obtener la solución del modelo del Oregonador en una dimensión considerando que la velocidad del fluido es cero ($\mathbf{V} = 0$). La geometría del problema corresponde a una tubería unidimensional que se ubicará sobre el eje x . Las fronteras están ubicadas en $x=0$ y $x=L$, las cuales consideraremos periódicas. Es decir, cuando el pulso llegue a $x=L$ este volverá a aparecer en $x=0$. En este caso no se presentan gradientes de tensión superficial. El sistema se encuentra inicialmente en el estado estacionario. Este estado se obtiene haciendo cero las derivadas espaciales y temporales de las concentraciones en las ecuaciones 1.15 y 1.16, luego de resolver el sistema de ecuaciones, usando los parámetros descritos en la sección 1.3.1, obtenemos valores iguales para las concentraciones $u = v = 0,00039984$. Este estado estacionario es estable, es decir que pequeñas perturbaciones decaerán nuevamente en el estado estacionario. Sin embargo, pequeñas perturbaciones finitas generan dos pulsos que viajan en direcciones opuestas. Estos pulsos son variaciones de concentración en u y v , que corresponden al ácido bromoso y al cerio Ce^{+4} . La variación de concentración del ácido bromoso (u) es visible experimentalmente. La evolución de estos pulsos se muestra en las figuras 2.1a, 2.1b y 2.1c. Es de nuestro interés estudiar solo uno de estos pulsos, escogeremos el que se propaga hacia la derecha por lo que el pulso izquierdo será reemplazado por el estado estacionario. Para medir la velocidad de propagación vamos a trabajar con el pulso que se mueve hacia la derecha (ver figura 2.2). En la figura 2.2a el pulso de color morado corresponde al ácido bromoso, el cual se propaga hacia la derecha como podemos observar en la figura 2.2b. Al llegar a la frontera ($x=L$) aparece por el lado izquierdo ($x=0$) y continúa moviéndose hacia la derecha (ver figura 2.2c). Esto se debe a que se ha impuesto condiciones periódicas de frontera. Para medir la velocidad de propagación de este pulso vamos a elegir un punto del pulso y registraremos la posición de este punto en función del tiempo. Para nuestro caso, hemos elegido el punto cuya concentración corresponde a $u=0.5$, tal como se muestra en la figura 2.3. Los resultados se presentan en la figura 2.4. Los datos de la figura 2.4 se obtuvieron discretizando la longitud de la tubería en 400 puntos y trabajando con un paso temporal de 10^{-5} . Debido a esto, el punto de concentración $u = 0.5$ no siempre estaría dentro de nuestro intervalo

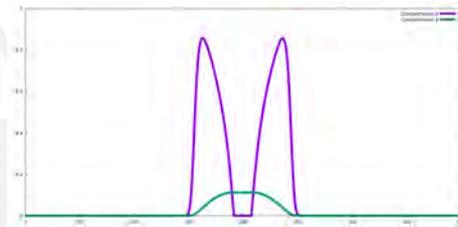
de medición, por lo que se aproxima al valor más cercano. Esto último es válido ya que al ser variaciones tan pequeñas no hay diferencia significativa entre esta aproximación y una interpolación. La pendiente de la gráfica de la figura 2.4 corresponde a la velocidad del pulso. Para verificar que el pulso se propaga a velocidad constante determinaremos la velocidad en función del tiempo. Para esto se halla la velocidad en intervalos de tiempo aplicando el método de mínimos cuadrados lineal a los datos de posición versus tiempo, en nuestro caso se usarán intervalos de 0.05 segundos. Los resultados se muestran en la figura 2.5. Este método es adecuado pues el coeficiente de Pearson para cada medición de velocidad oscila entre valores de 0.978 y 0.994 (ver figura 2.6), el cual idealmente debería ser 1 pero estos valores son bastante cercanos y aceptables. En la figura 2.5 se ve como la velocidad adimensional para los segundos iniciales es aproximadamente 17.41 o 8.95 mm/min en unidades convencionales, esto está acorde a los resultados obtenidos por D. Vasquez et. al. [35]. Sin embargo, se observa un descenso de la velocidad. Esto debido a las condiciones periódicas del sistema y las características de la concentración del ácido bromoso (u) y del cerio Ce^{+4} (v). La concentración u es pronunciada y abarca un rango corto en el eje x , por otro lado, v es baja y ocupa un rango largo en el eje x . A medida que el sistema evoluciona en el tiempo v abarca casi la totalidad de la tubería (ver imagen 2.2) y al propagarse el pulso, la parte delantera de u se encontrará en su camino con la cola de la concentración v debido a las condiciones periódicas del sistema, como se puede ver en la figura 2.2c. Esto es lo que le ocurre a un pulso cuando se encuentra en un tren de pulsos, pues interactúa con los pulsos vecinos. El encuentro del pulso correspondiente a u con la cola de la concentración v es la causa del descenso de velocidad. El frente correspondiente a u seguirá su propagación por lo que hay un incremento de velocidad y luego pequeñas oscilaciones de velocidad aproximadamente a partir de la unidad de tiempo 10 como se ve en la figura 2.5.



(a) Concentración de u (línea morada) y concentración de v (línea verde) a lo largo de la tubería ubicada en el eje x inmediatamente luego de iniciada la perturbación.

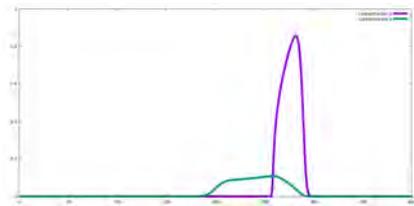


(b) Concentración u y v a lo largo del eje x . Los pulsos empiezan a formarse y viajar en diferentes direcciones

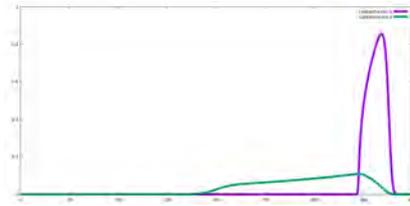


(c) Concentración de u y v . Se forman dos pulsos que viajan en direcciones opuestas.

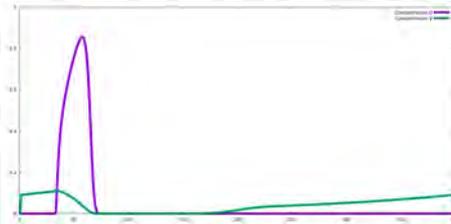
Figura 2.1: Formación de pulsos, estos viajan en direcciones opuestas.



(a) Pulso para la concentración de u y v propagándose por la tubería a lo largo del eje x , el pulso izquierdo fue reemplazado por el estado estacionario.



(b) Pulsos para la concentración u y v , evolucionan en el tiempo.



(c) Concentración u y v , aparecen por el lado izquierdo debido a las condiciones periódicas.

Figura 2.2: Un pulso unidimensional atravesando la frontera que contiene condiciones periódicas.

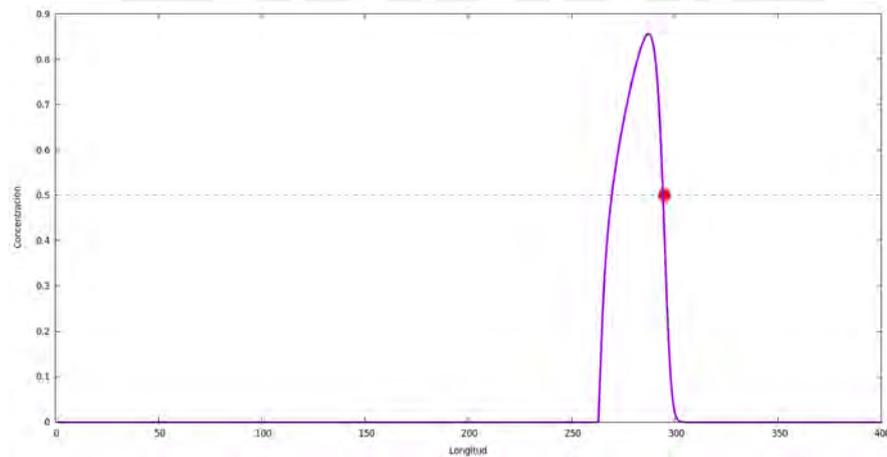


Figura 2.3: Pulso en una tubería unidimensional. El eje x representa a la tubería unidimensional y el eje y a la concentración del pulso. El punto rojo corresponde al punto de concentración $u=0.5$ al que se le hace seguimiento de su posición en el tiempo

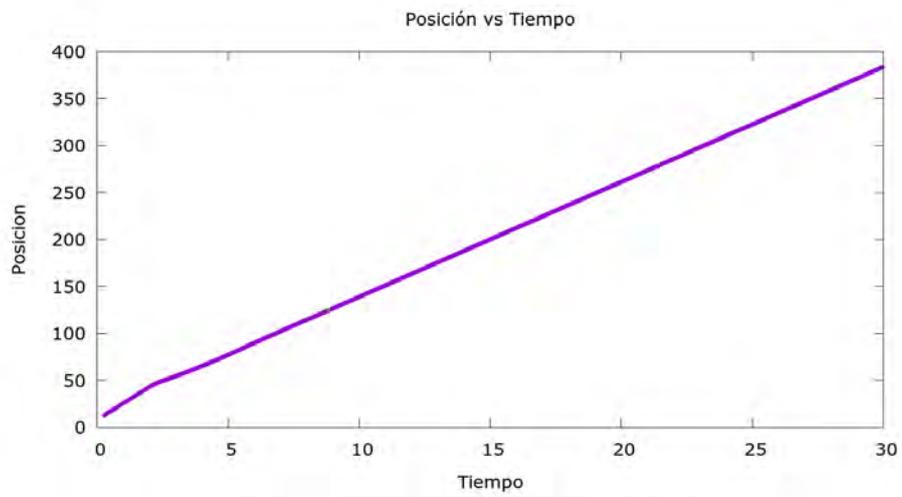


Figura 2.4: Gráfico de la posición en función del tiempo para un punto del frente con concentración 0.5

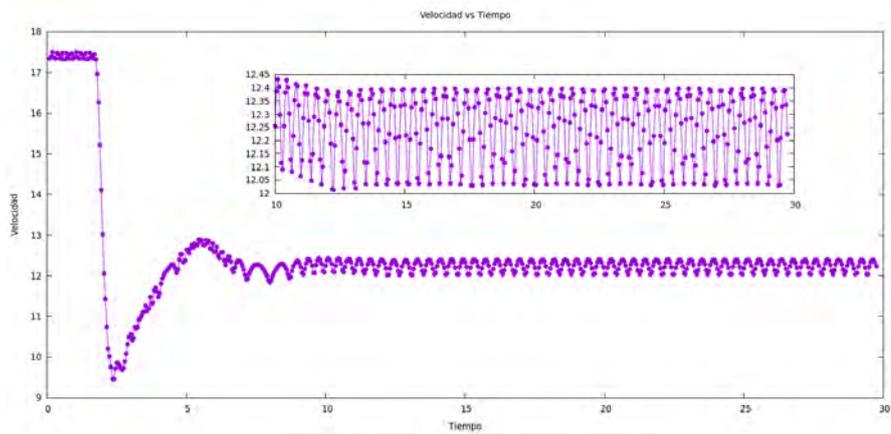


Figura 2.5: Velocidad en función del tiempo, zona ampliada muestra la velocidad en los últimos 20 segundos.

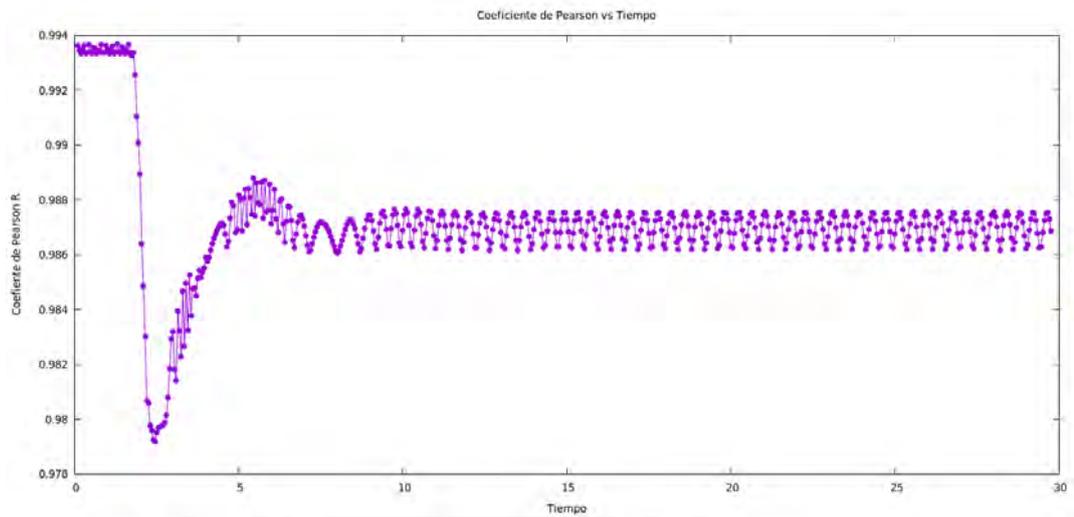


Figura 2.6: Coeficiente de Pearson en el tiempo

2.2. Efectos del activador (ácido bromoso) en la convección de Marangoni

En esta sección vamos a obtener la solución del modelo del Oregonator en dos dimensiones, al cual hemos incluido términos de advección originados por la convección de Marangoni. La propagación del pulso genera cambios en la tensión superficial a causa de los gradientes de concentración del ácido bromoso y del Ce^{+4} . Estudiaremos en esta sección las contribuciones solamente del ácido bromoso (u) a causa del gradiente de concentración en u . La geometría del problema consiste en una malla rectangular de largo L en dirección del eje x y altura H en dirección del eje y . Esta malla corresponde a una sección de corte vertical de una placa de Petri. Las fronteras verticales $x=0$ y $x=L$ se consideran periódicas. La frontera horizontal superior $y=H$ representa la interfaz con el aire en la que está presente la tensión superficial por lo que se le aplicará la condición de Marangoni (1.45). Un esquema de la geometría del problema se muestra en la figura 2.7.

El sistema se inicia en el estado estacionario sin considerar efectos de la convección de Marangoni es decir el número de Marangoni definido en (1.45) es cero. Se inicia una perturbación en una región rectangular de la malla, lo que producirá pulsos tanto en u y v que viajarán en direcciones opuestas. El pulso a estudiar corresponde a los cambios de concentración en u que se propaga hacia la derecha como se ve en las figuras 2.8 y 2.9. En ambas figuras se ve un corte vertical de la placa de Petri, la parte superior de la malla rectangular corresponde a la interfaz con el aire y la escala de color representa la concentración del activador u . La barra de colores ubicada a la derecha de la figura muestra el valor de concentración correspondiente a cada color, el color negro representa bajas concentraciones mientras que el color amarillo representa colores de altas concentraciones. El pulso que se propaga hacia la izquierda será reemplazado por el estado estacionario. Para la medición de la velocidad se hace el seguimiento a

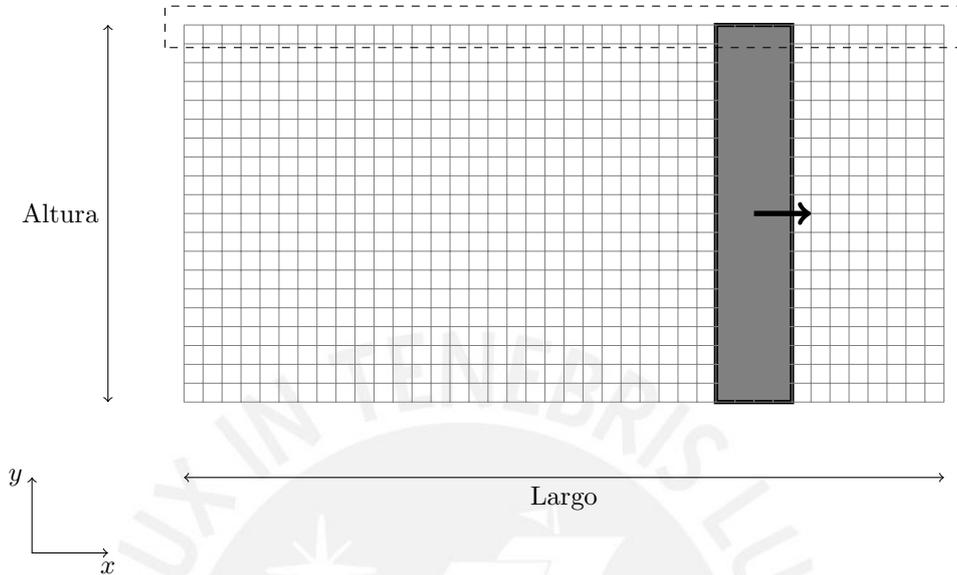


Figura 2.7: Esquema de la grilla discretizada para aplicar el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones del Oregonador. La grilla posee longitud L y altura H . La sección coloreada de plomo corresponde al pulso que se propagará de izquierda a derecha con condiciones periódicas en las paredes laterales. La fila superior señalada con líneas entrecortadas representa la interfaz con el aire y obedece a la condición de Marangoni.

un punto del pulso de concentración 0.5 y se procede del mismo modo que el caso unidimensional. Registraremos la velocidad del pulso por 30 unidades de tiempo, debido a que este es el tiempo que aproximadamente le toma al pulso en tener una velocidad casi constante. Luego de este tiempo, se incrementa el número de Marangoni para introducir los efectos de tensión superficial, y nuevamente se mide su velocidad por otras 30 unidades de tiempo. Este proceso se repite hasta que el pulso caiga en el estado estacionario, esto debido a que números altos de Marangoni producen intensas corrientes convectivas que no permiten la formación de pulsos estables, cualquier pulso que se forma en dichas condiciones es destruido y el sistema cae al estado estacionario. Los cambios en la forma de los pulsos para diferentes números de Marangoni se ven en las figuras 2.10a, 2.10b, 2.10c y 2.10d. Los resultados de la velocidad en función del tiempo para diferentes números de Marangoni se encuentran en la figura 2.11. Los descensos de velocidad y las pequeñas oscilaciones en la velocidad son consecuencia de las condiciones periódicas y de las características de la concentración de u y v , igual que en la sección anterior (ver figura 2.5). Para los diferentes números de Marangoni las velocidades presentan pequeñas oscilaciones en las últimas 20 unidades de tiempo, por lo que consideraremos el promedio aritmético de estos valores como un valor característico de velocidad para un determinado número de Marangoni. La figura 2.12 muestra la velocidad en función del número de Marangoni para diferentes longitudes de malla L .

Es de nuestro interés conocer el comportamiento de la energía cinética del pulso a causa de los gradientes de tensión superficial. La energía cinética E es proporcional a la velocidad:

$$E \sim V_x^2 + V_y^2 \quad (2.1)$$

Consideraremos a V_x y V_y como se define en (1.37), es decir en términos de la función de corriente. La figura 2.13 muestra la energía cinética en función del tiempo para diferentes números de Marangoni, esta se mantiene practicamente constante en el tiempo, pero aumenta a medida que el número de Marangoni se incrementa. Para obtener un valor característico se obtiene el promedio aritmético de la energía para un número de Marangoni dado. Los resultados de la energía cinética en función del número de Marangoni se muestran en la figura 2.14. Se observa como la energía cinética incrementa a medida que el número de Marangoni aumenta.

Los cambios en la tensión superficial a causa de los gradientes de concentración del ácido bromoso afectan la forma del pulso, además la velocidad y energía cinética de este. El flujo de Marangoni está en dirección del movimiento del pulso y estira al pulso en esta dirección, sobre todo en la región mas cercana a la superficie. El efecto es mas evidente si el número de Marangoni es mayor. La dirección del flujo propicia el movimiento del frente, incrementando su velocidad si es que el número de Marangoni se incrementa, además esto se refleja en la energía cinética.



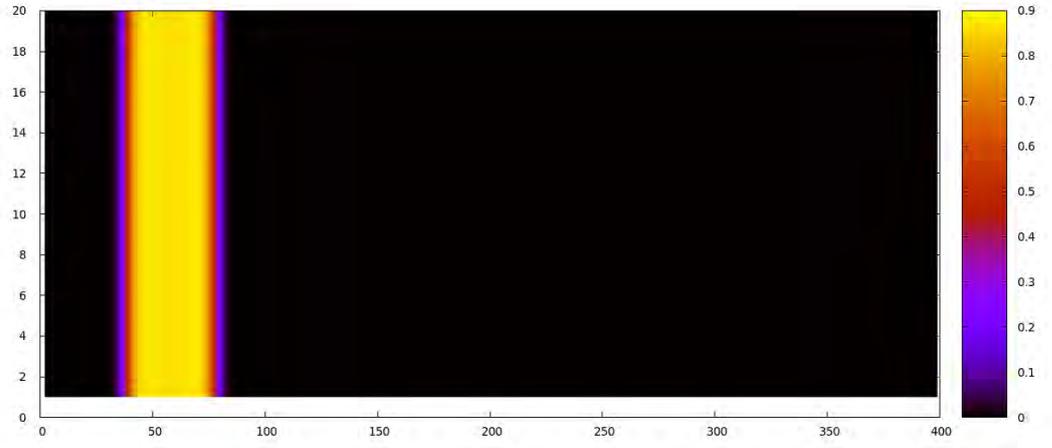


Figura 2.8: Pulso perturbado para una malla de 400×20 , representa un corte vertical de la placa de Petri. La escala de color corresponde a la concentración de u .

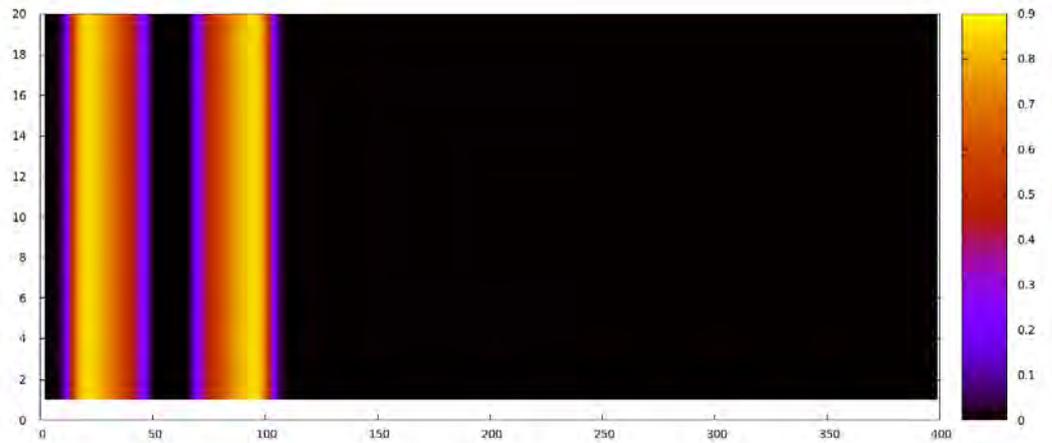
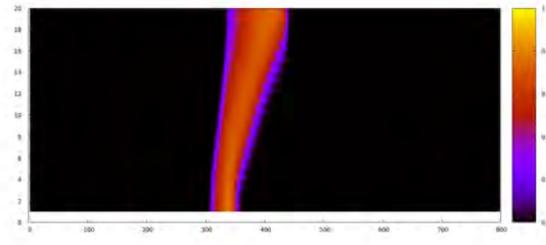
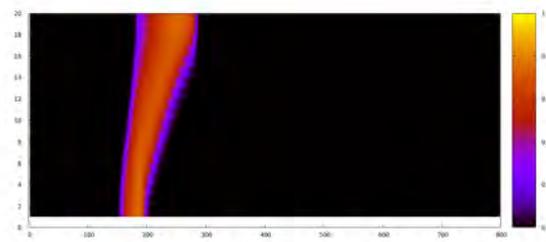


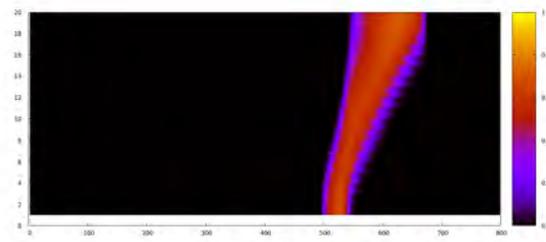
Figura 2.9: Dos pulsos propagándose en direcciones opuestas para una malla de 400×20 que representa un corte vertical de la placa de Petri. La escala de color representa la concentración del ácido bromoso.



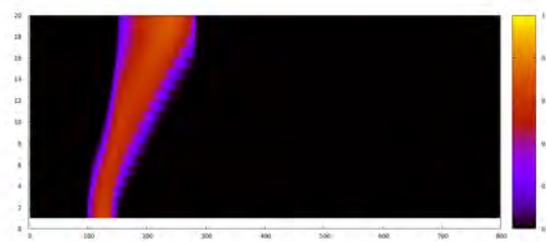
(a) Frente para $M=1000$



(b) Frente para $M=2000$



(c) Frente para $M=3000$



(d) Frente para $M=3200$

Figura 2.10: Pulsos para diferentes número de Marangoni. La escala de color corresponde a la concentración del activador u .

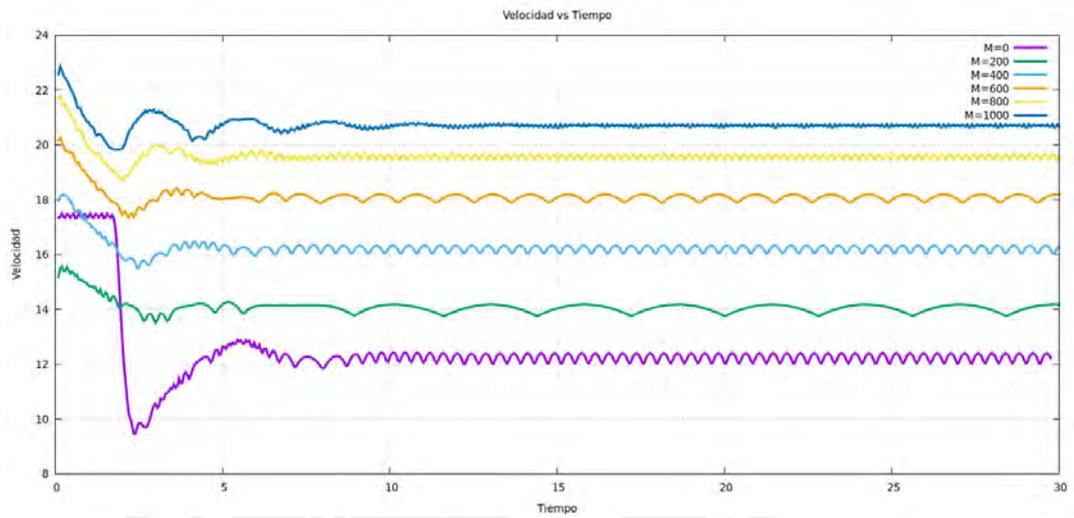


Figura 2.11: Velocidad vs Tiempo para una malla de 400 puntos de largo por 20 de largo para diferentes valores del número de Marangoni

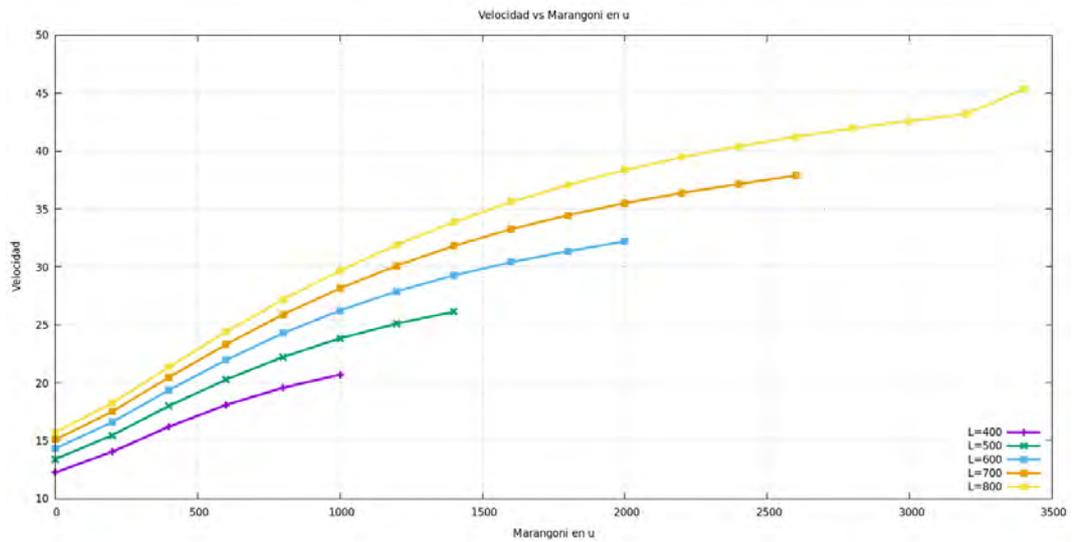


Figura 2.12: Velocidad vs Marangoni en u para diferentes longitudes de malla.

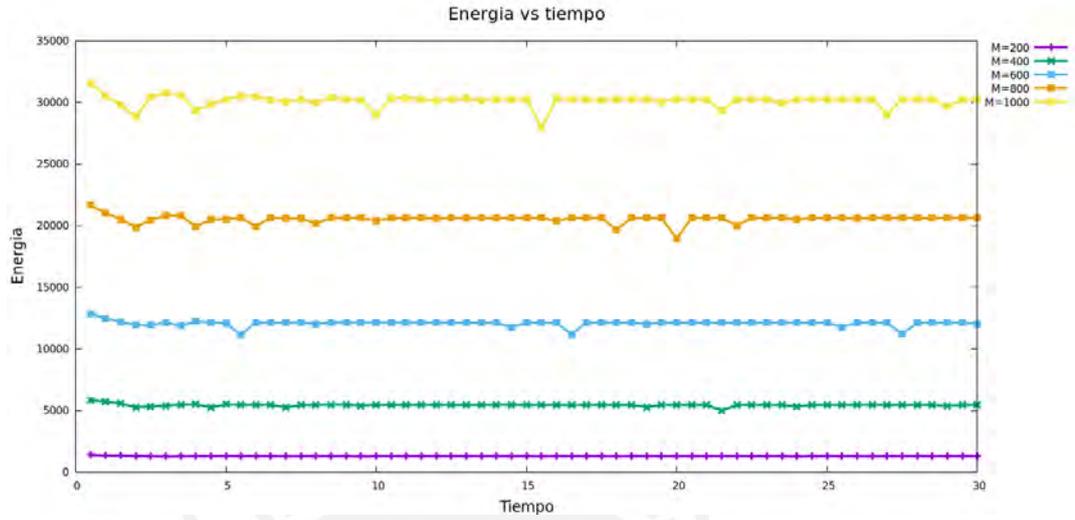


Figura 2.13: Energía vs Tiempo para malla de 400 puntos de largo para diferentes números de Marangoni

2.3. Efectos del activador e inhibidor (Ce^{+4}) en la convección de Marangoni

En esta sección resolveremos las ecuaciones del modelo del Oregonador que incluye el movimiento del fluido a causa de la convección de Marangoni debido a los gradientes de concentración del ácido bromoso (activador) y del cerio Ce^{+4} (inhibidor), esto corresponde al escenario más completo que estudiaremos, puesto que los cambios de tensión superficial en la propagación del pulso son ocasionados por las concentraciones del activador y del inhibidor. La geometría del problema es la misma que de la sección anterior. Se tienen condiciones de frontera periódicas para las paredes verticales en $x=0$ y $x=L$. La frontera horizontal superior $y=H$ representa la interfaz con el aire y obedece a la condición de Marangoni de la ecuación (1.46), que incluye los gradientes de concentración del activador (u) e inhibidor (v), a los cuales se les asignará números de Marangoni denotados por M_u y M_v , respectivamente. Habrá 4 casos de estudio para las diferentes combinaciones de los signos de M_u y M_v :

1. $M_u > 0$ y $M_v > 0$
2. $M_u > 0$ y $M_v < 0$
3. $M_u < 0$ y $M_v > 0$
4. $M_u < 0$ y $M_v < 0$

El mecanismo de generación de pulsos es el mismo de la sección anterior y el pulso a estudiar para todos los casos corresponde a la concentración en u que se propaga hacia la derecha. Igual que en la sección anterior, mostraremos los efectos del gradiente de tensión superficial en la forma del pulso, la velocidad y la energía cinética. Es importante recordar que los valores positivos del número de

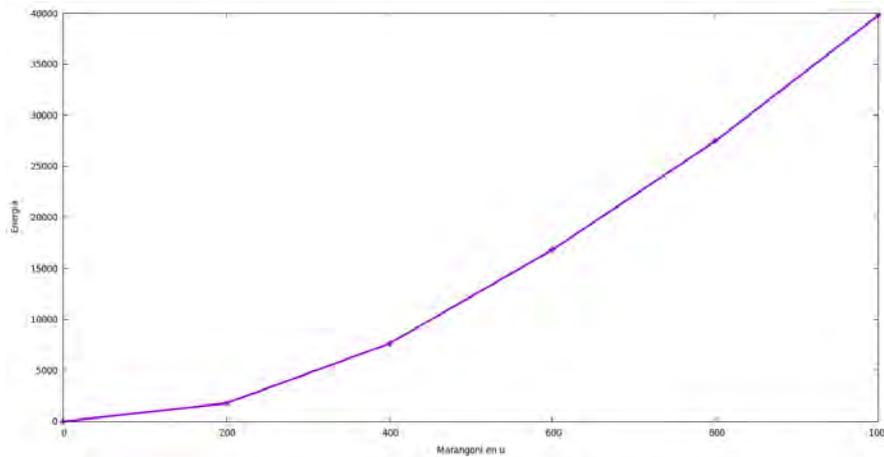


Figura 2.14: Energía vs Número de Marangoni

Marangoni indican un flujo en la superficie a favor de la dirección de propagación del pulso y los valores negativos indican un flujo en la superficie en contra [1].

2.3.1. Caso 1: $M_u > 0$ y $M_v > 0$

Las figuras 2.15a, 2.15b y 2.15c muestran las posiciones de los pulsos en el tiempo para diferentes número de Marangoni, las pendientes muestran que las velocidades son constantes. Para el caso de la figura 2.15d de 400 puntos de longitud y con números de Marangoni $M_v=500$ y $M_u = 1200$, el pulso cae en el estado estacionario antes que los otros casos, debido a que la convección es tan intensa que no permite la formación de pulsos estables. Los efectos en la forma de los frentes se ven en las figuras 2.16a, 2.16b, 2.16c y 2.16d, estos muestran que los gradientes de tensión superficial del activador e inhibidor deforman la parte superior del pulso a favor de la dirección de propagación, y el efecto es más evidente mientras mayor sea en magnitud los números de Marangoni. En la figura 2.16a solo se ven los efectos de $M_v=2500$ (con $M_u = 0$) que ocasiona una ligera deformación del frente, sin embargo, cuando se incluye los efectos combinados de $M_v=2500$ y $M_u=1000$, se hace más notoria la deformación del pulso como se ve en la figura 2.16b. El pulso se ve ensanchado casi en su totalidad como se ve en la figura 2.16d. Las figuras 2.17a, 2.17b, 2.17c, 2.18a y 2.18b muestran la velocidad de los pulsos en función del número de Marangoni M_u (representado en el eje horizontal) y M_v (representado por las líneas del mismo color) para mallas de diferentes longitudes. En todos los casos, el pulso incrementa su velocidad si los números de Marangoni son incrementados, y mientras más larga sea la malla a estudiar mayores magnitudes de los números de Marangoni serán permitidos, por ejemplo, el máximo valor permitido de M_u en la malla de 400 puntos de largo es de 1000 (ver figura 2.17a) mientras que en la malla de 800 puntos de largo es de 3200 (ver figura 2.18b). Los resultados de las mediciones de la energía cinética se muestran en las figuras 2.19a, 2.19b, 2.19c, 2.20a y 2.20b. Los gráficos muestran que mientras mayores sean en magnitud los números de Marangoni mayor será el valor de la energía cinética.

Los flujos de convección en la superficie para el caso de $M_u > 0$ y $M_v > 0$

están en la dirección de propagación del pulso, debido a esto los pulsos son deformados en esta misma dirección. La deformación es más intensa en la superficie, pues es aquí donde se aplica los efectos de tensión superficial. Los efectos también aparecen en las partes inferiores del pulso, pero con menor intensidad. M_u es el principal responsable de los cambios del frente, pues el efecto de solamente M_v con un valor de 2500 es una ligera deformación del pulso (ver figura 2.16a); mientras que un valor inferior de $M_u=2000$, como se puede ver en la imagen 2.10b, genera cambios más intensos y evidentes. En este caso, la convección de Marangoni favorece la propagación del pulso y es por esto que la velocidad incrementa para todos los casos, a consecuencia de esto, la energía también aumenta. Una comparación de como ambas magnitudes aumentan se ve en la figura 2.21

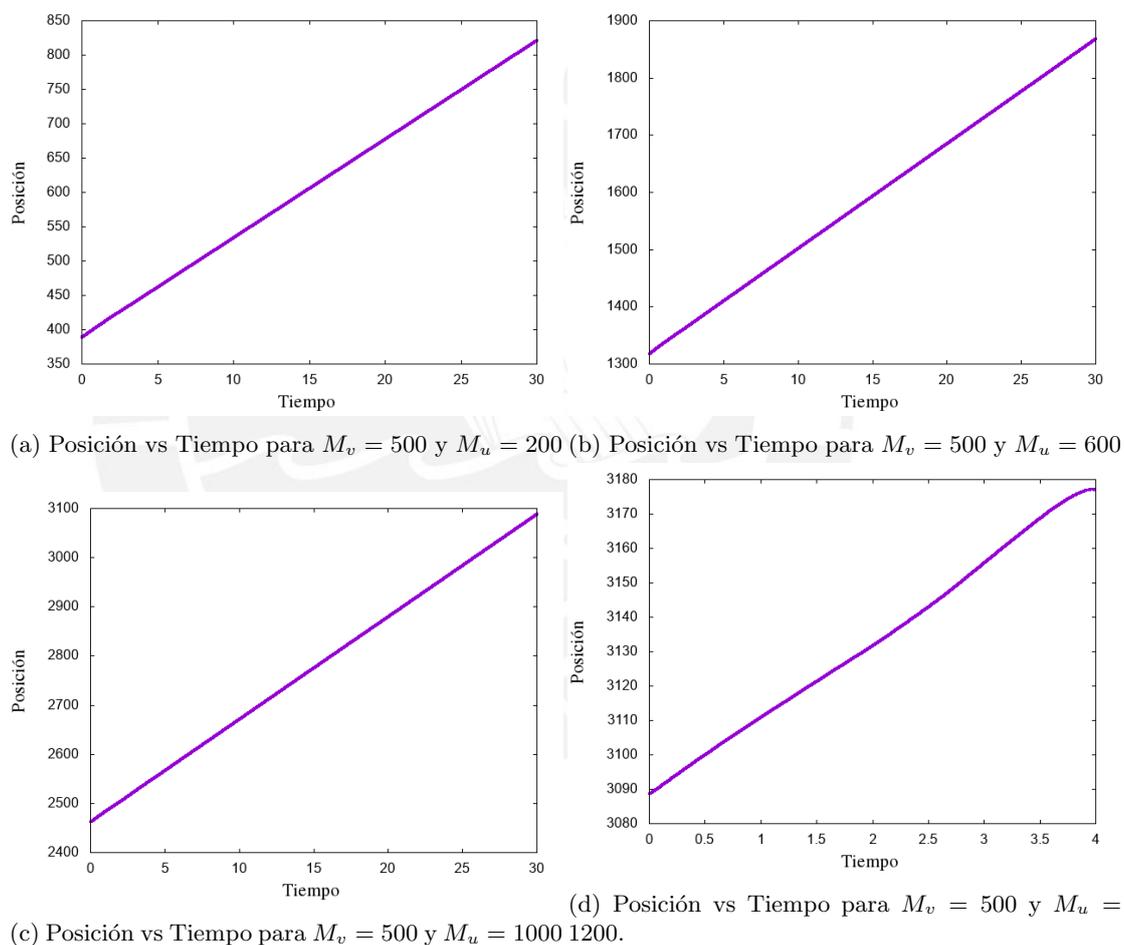
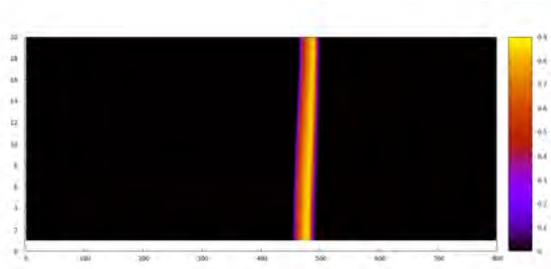
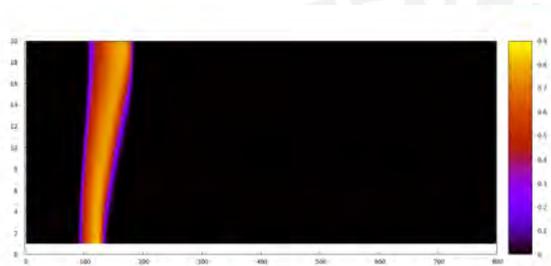


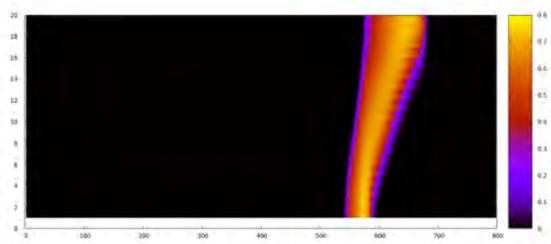
Figura 2.15: Posición vs tiempo



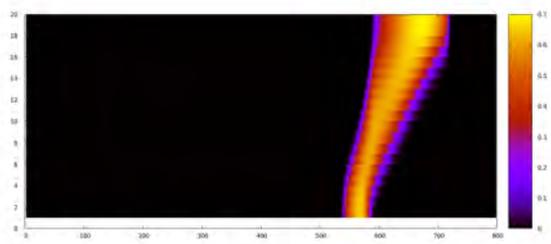
(a) $M_v=2500$ $M_u=0$



(b) $M_v=2500$ $M_u=1000$

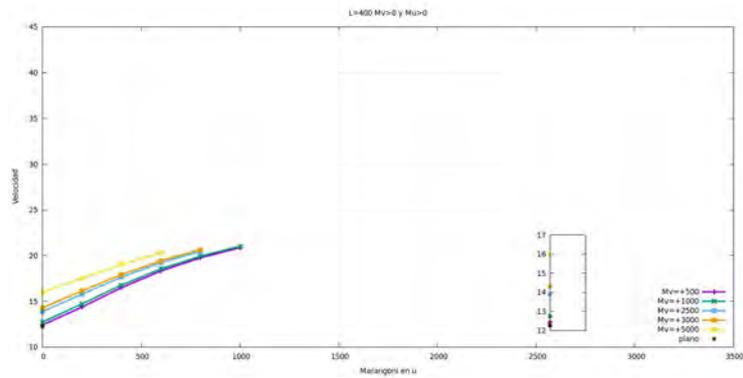


(c) $M_v=2500$ $M_u=2000$

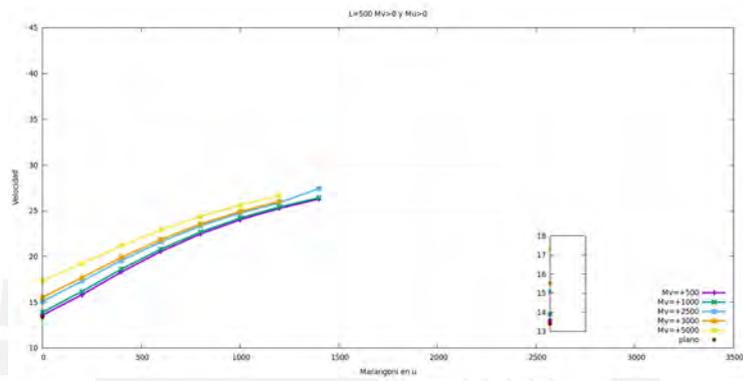


(d) $M_v=2500$ $M_u=3000$

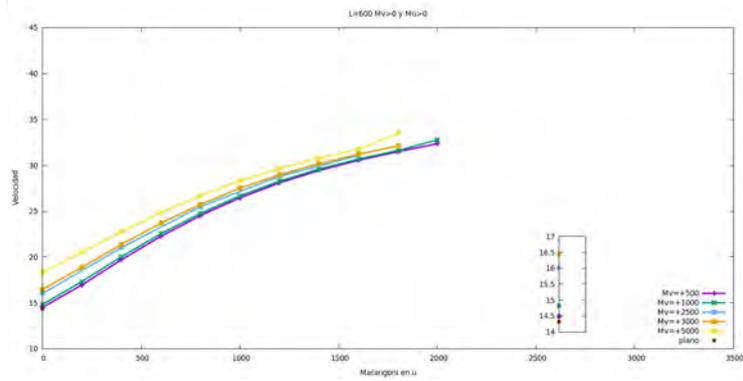
Figura 2.16: Frentes para el caso 1 $M_v=2500$ con diferentes M_u . La escala de color corresponde a la concentración del activador u .



(a) Malla de 400 x 20 puntos

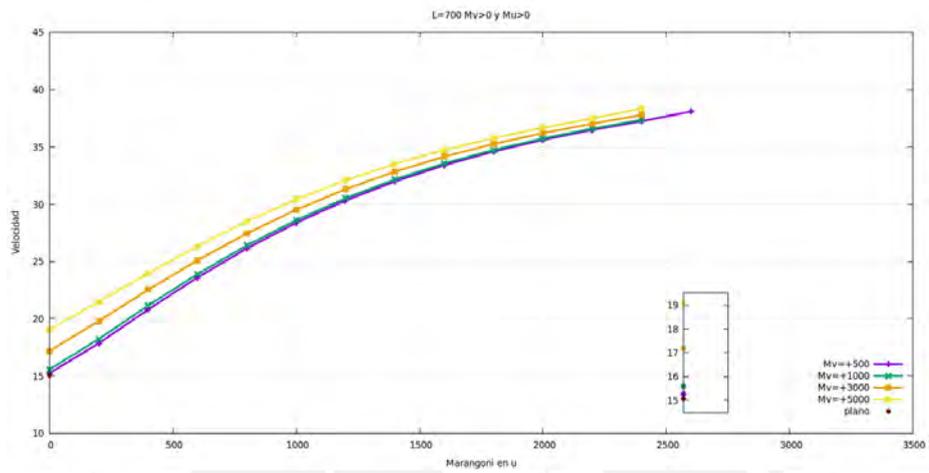


(b) Malla de 500 x 20 puntos

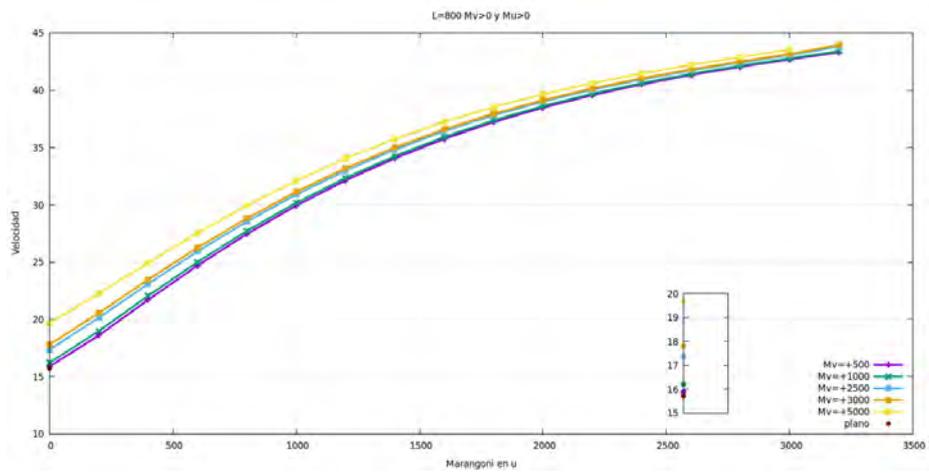


(c) Malla de 600 x 20 puntos

Figura 2.17: Velocidad para diferentes longitudes de malla para $M_u > 0$ y $M_v > 0$

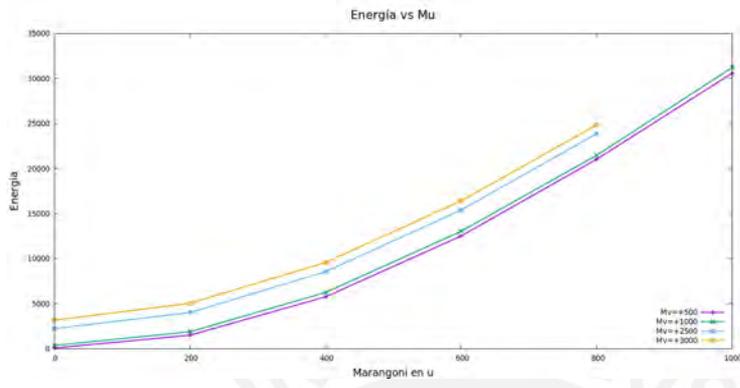


(a) Malla de 700 x 20 puntos

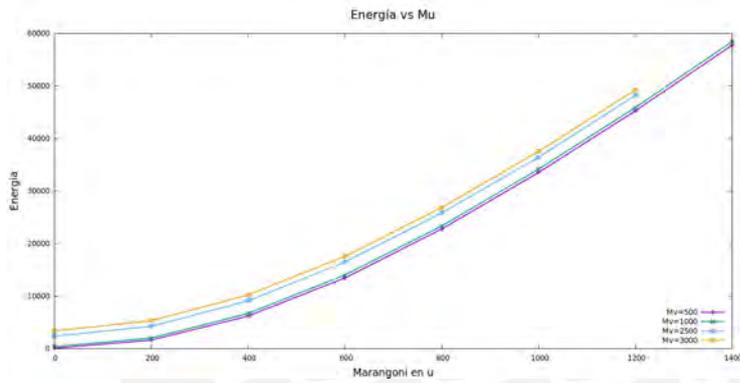


(b) Malla de 800 x 20 puntos

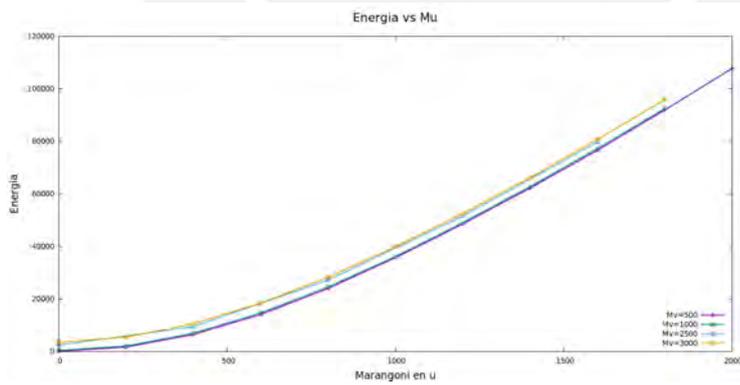
Figura 2.18: Velocidad para diferentes longitudes de malla para $M_u > 0$ y $M_v > 0$



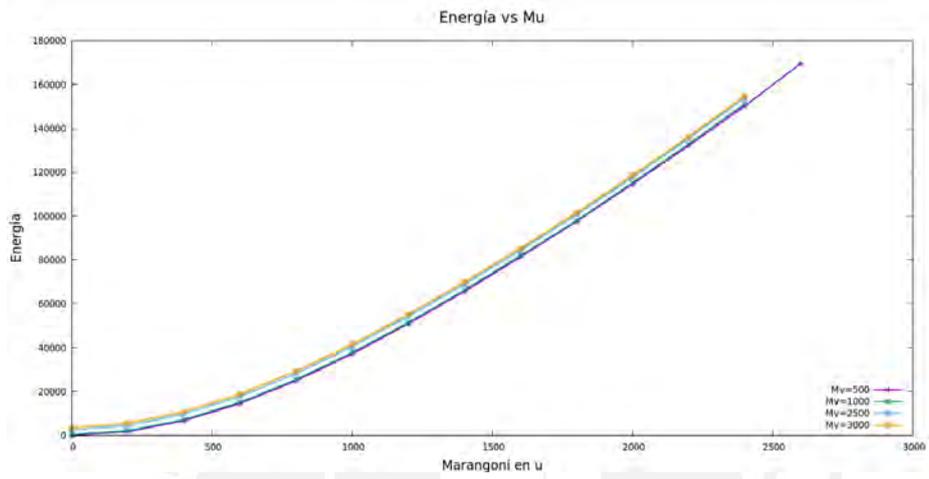
(a) Energia Malla de 400 x 20 puntos



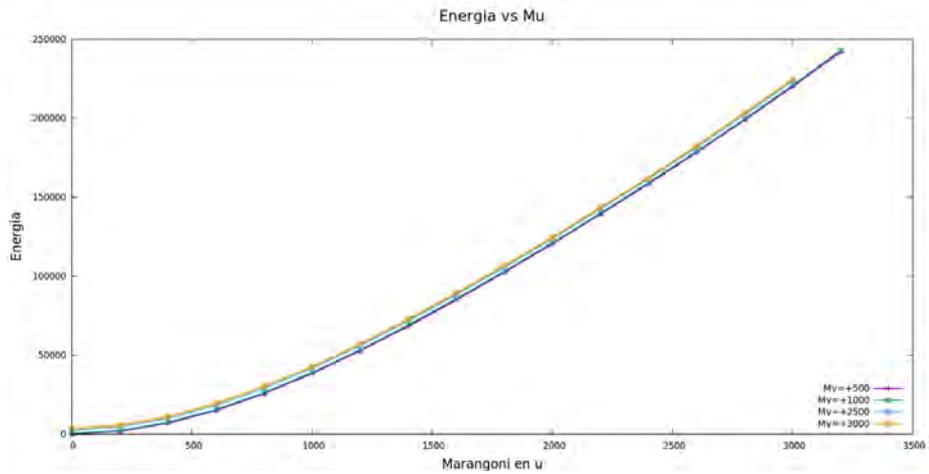
(b) Energia Malla de 500 x 20 puntos



(c) Energia Malla de 600 x 20 puntos



(a) Energía Malla de 700 x 20 puntos



(b) Energía Malla de 800 x 20 puntos

Figura 2.20: Energía para diferentes longitudes de malla. $M_u > 0$ y $M_v > 0$

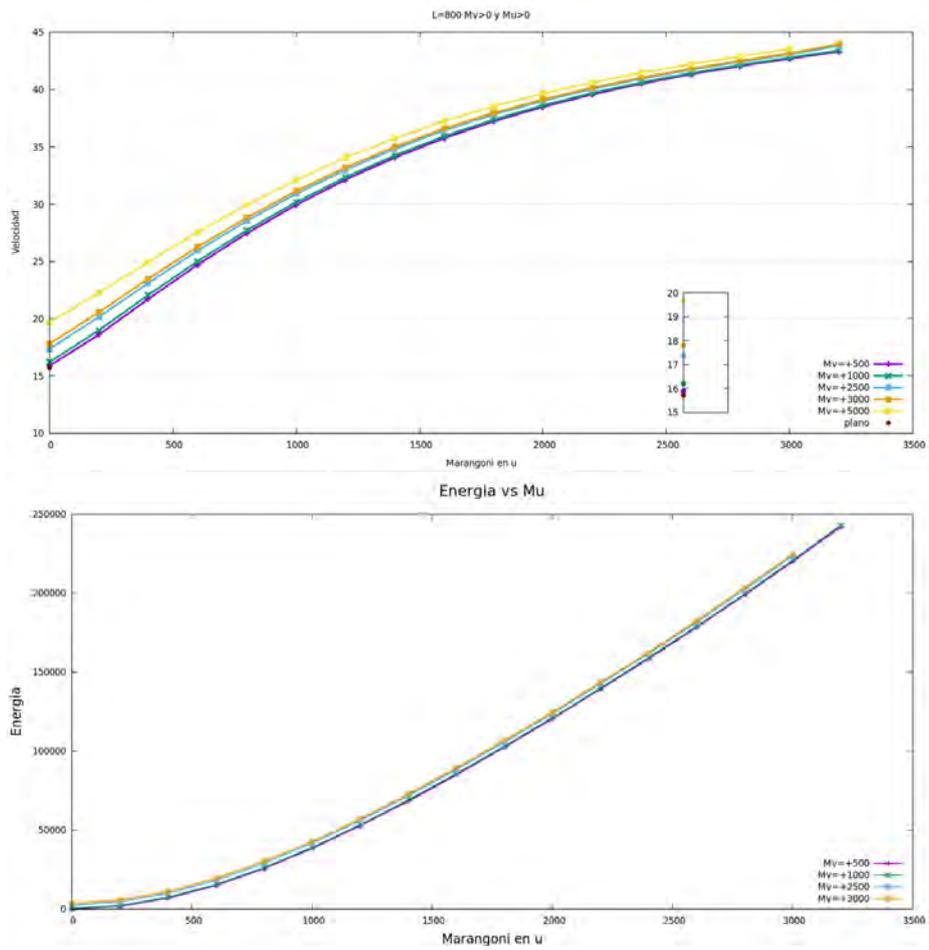


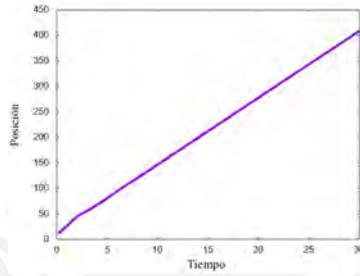
Figura 2.21: Comparación de la energía y la velocidad para una malla de 400 puntos para el caso 1

2.3.2. Caso 2: $M_u > 0$ y $M_v < 0$

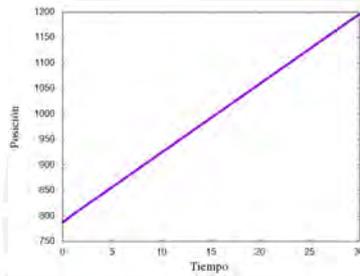
Las posiciones de los pulsos en el tiempo para este caso de estudio se muestra en los gráficos de las figuras 2.22a 2.22b 2.22c y 2.22d, estos muestran que la velocidad es constante para diferentes números de Marangoni. La forma de los pulsos se pueden ver en la figura 2.23. La figura 2.23a y 2.23b muestran una mayor deformación del pulso en la dirección opuesta de propagación en la parte superior, es decir, en la zonas cercanas a la superficie. Esto se debe a que el efecto del flujo en la superficie a causa de M_v negativo predomina sobre M_u , sin embargo para las figuras 2.23c y 2.23d el efecto del flujo producido por M_u , predomina y deforma el frente en la dirección de propagación, la deformación abarca toda la altura del frente para el caso $M_v=-25000$ $M_u=2000$, ver figura 2.23d. Los datos de velocidad para diferentes longitudes de malla se muestran en las figuras 2.24a, 2.24b, 2.24c, 2.25a y 2.25b.

El flujo en la superficie a causa de M_v es en contra del movimiento del pulso, este genera un rollo de convección delante del pulso en sentido antihorario y aumenta la velocidad del pulso si se incrementa M_v , como se puede ver en las figuras 2.24a, 2.24b, 2.24c, 2.25a y 2.25b para $M_u=0$. Si se mantiene constante M_v (diferente de cero) y se incrementa progresivamente la magnitud de M_u se encuentra que el efecto combinado de ambos es un decrecimiento de la convección total hasta llegar a un mínimo de velocidad debido a que el efecto de M_v domina sobre M_u , esto se manifiesta en la energía cinética, como se ve en las figuras 2.26a, 2.26b, 2.26c, 2.27a y 2.27b . Si se sigue incrementando M_u luego de alcanzado el mínimo encontramos que el rollo de convección que gira en sentido horario generado por M_u predomina sobre el generado por M_v , incrementando la convección total, esto también se refleja en la energía cinética del pulso.

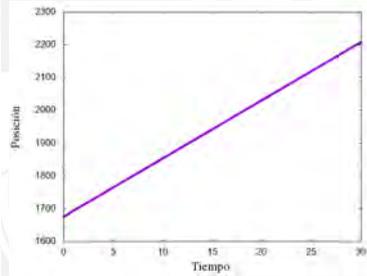
El caso $M_u > 0$ y $M_v < 0$ permite observar los efectos del flujo en la superficie en dirección contraria al movimiento (a causa de M_v) y a favor de este (a causa de M_u). Se encontró que diferentes combinaciones de M_u y M_v mostrarán efectos predominantes de M_u o M_v . Por ejemplo para el caso de lo figura 2.23b se ve como el flujo en la superficie debido a M_v deforma el frente en dirección opuesta a la propagación del pulso, de modo que los efectos del flujo en la superficie a favor del movimiento debido a M_u son mínimos. Pero la figura a 2.23d muestra como los efectos de M_u predominan, ocasionando deformaciones a favor del movimiento del pulso. Las curvas de velocidad confirman que en los descensos de velocidad, M_u no tiene efectos en el pulso. Por otro lado, hay otros valores en que sus efectos tomarán lugar tanto deformando el pulso e incrementando su velocidad. Este comportamiento, se ve reflejado en la energía cinética.



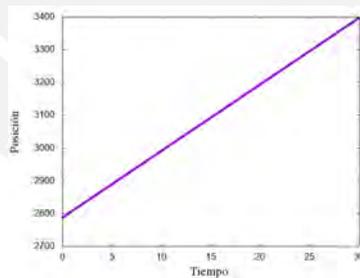
(a) $M_v=-5000$ $M_u=0$



(b) $M_v=-5000$ $M_u=400$

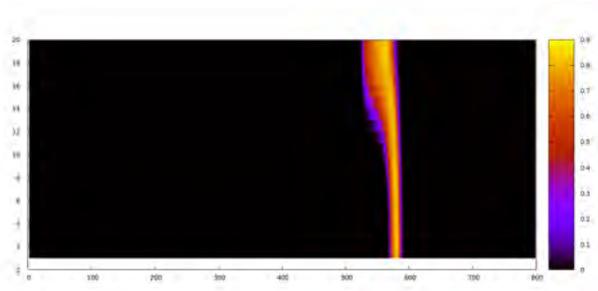


(c) $M_v=-5000$ $M_u=800$

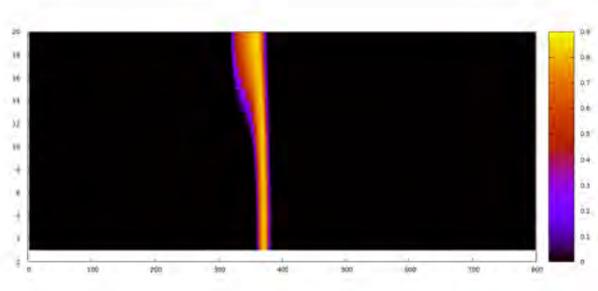


(d) $M_v=-5000$ $M_u=1200$

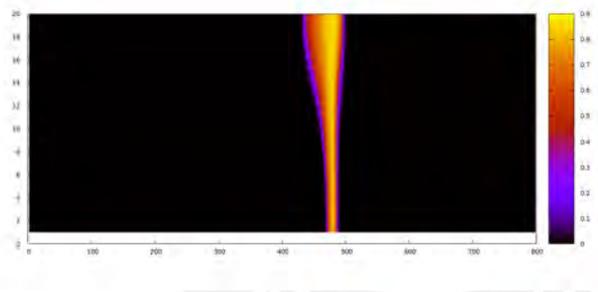
Figura 2.22: Posición vs tiempo para una malla de 400 puntos, $M_v=-5000$ y diferentes valores de M_u para el caso 2



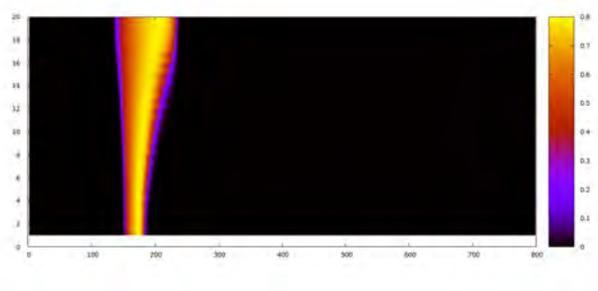
(a) $M_v=-25000$ $M_u=0$



(b) $M_v=-25000$ $M_u=600$

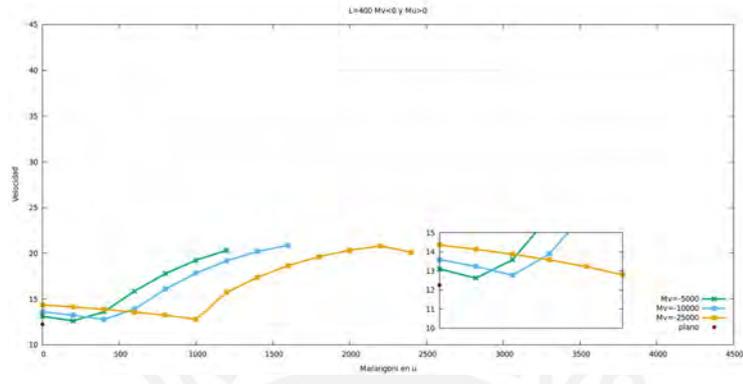


(c) $M_v=-25000$ $M_u=1000$

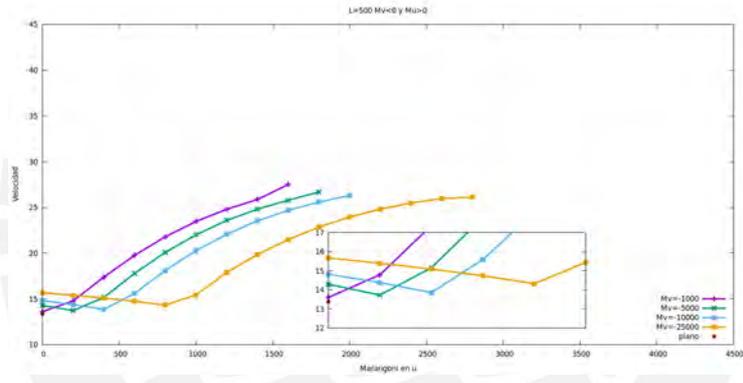


(d) $M_v=-25000$ $M_u=2000$

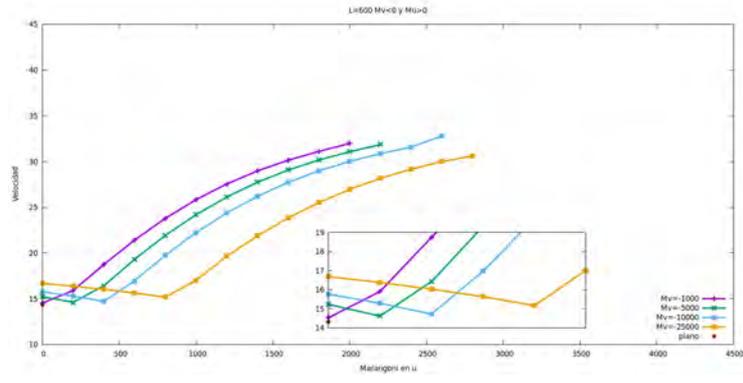
Figura 2.23: Pulsos para $M_v=-25000$ y diferentes M_u . La escala de color corresponde a la concentración del activador u .



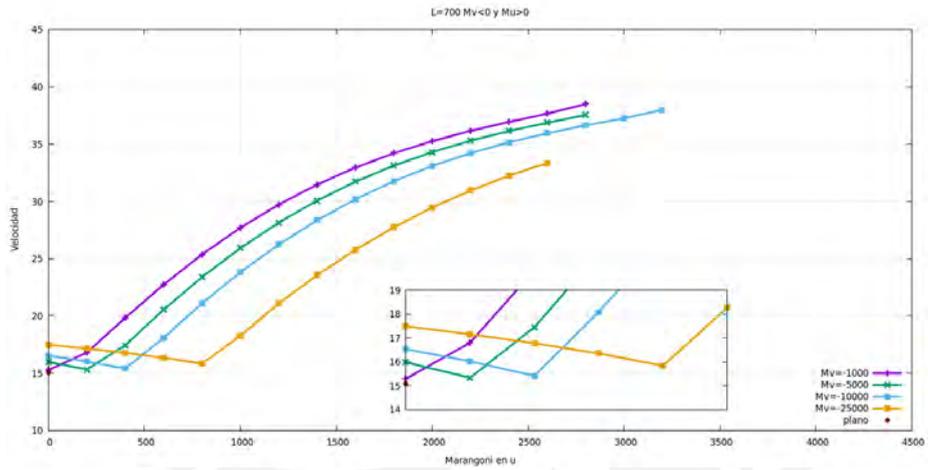
(a) Malla de 400 x 20 puntos



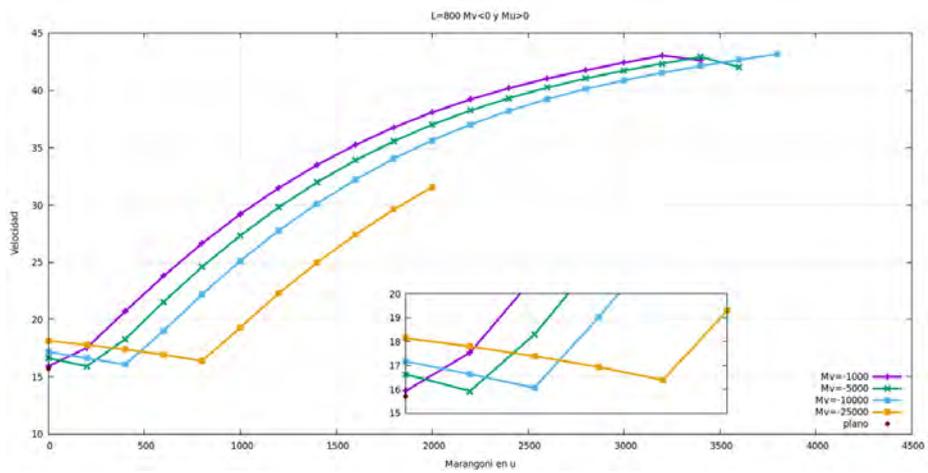
(b) Malla de 500 x 20 puntos



(c) Malla de 600 x 20 puntos

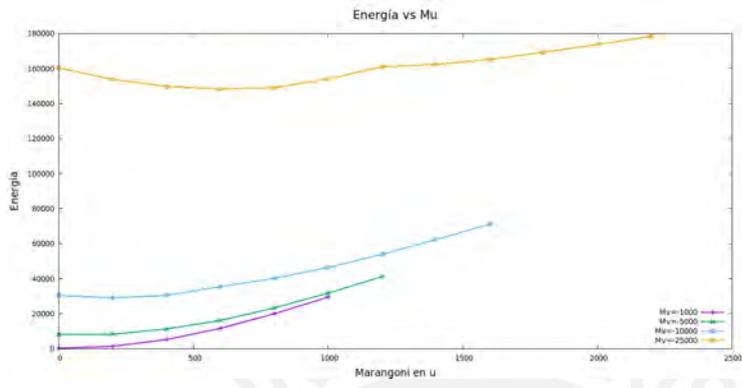


(a) Malla de 700 x 20 puntos

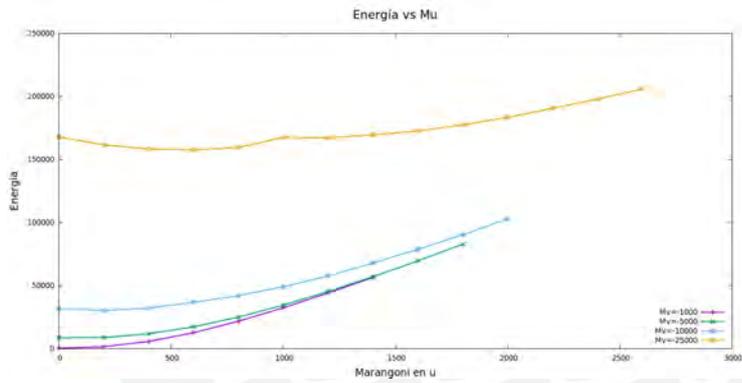


(b) Malla de 800 x 20 puntos

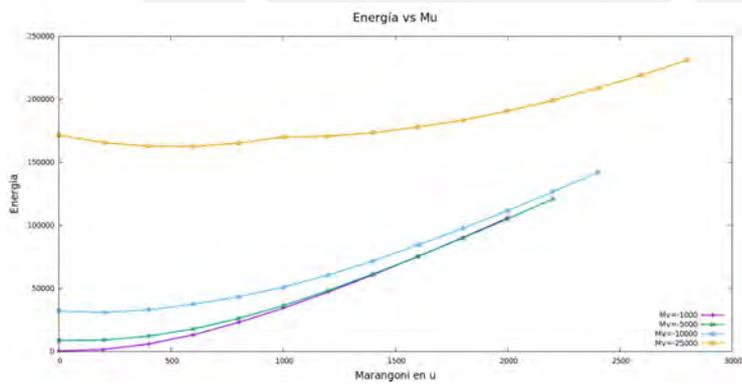
Figura 2.25: Mallas de diferentes largos y ancho constante, el eje X represente a los valores del número de Marangoni en u, los valores de los números de Marangoni en v son representados en las curvas por los mismos colores. $M_u > 0$ y $M_v < 0$



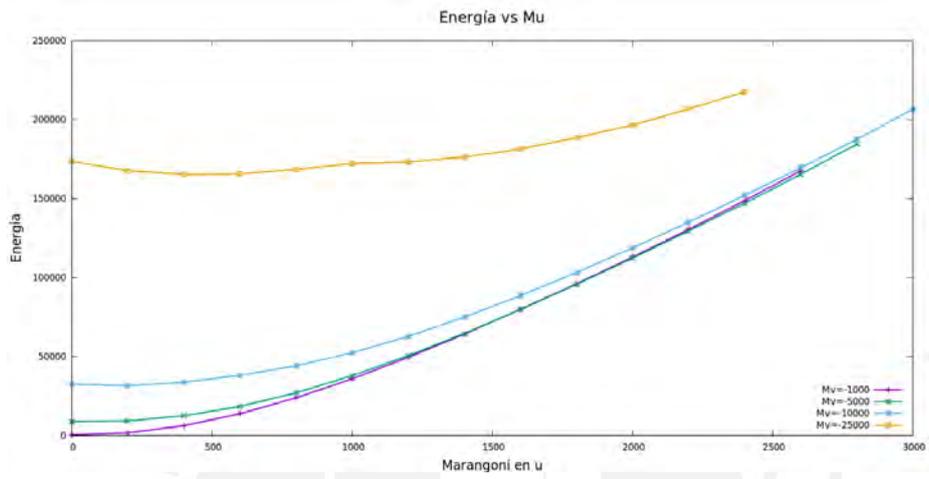
(a) Energia Malla de 400 x 20 puntos



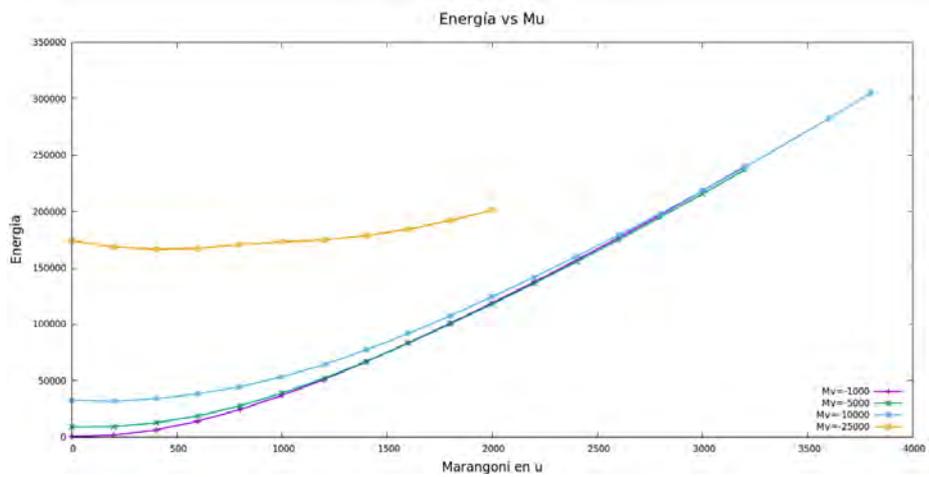
(b) Energia Malla de 500 x 20 puntos



(c) Energia Malla de 600 x 20 puntos



(a) Energía Malla de 700 x 20 puntos



(b) Energía Malla de 800 x 20 puntos

Figura 2.27: Energía para $M_u > 0$ y $M_v < 0$

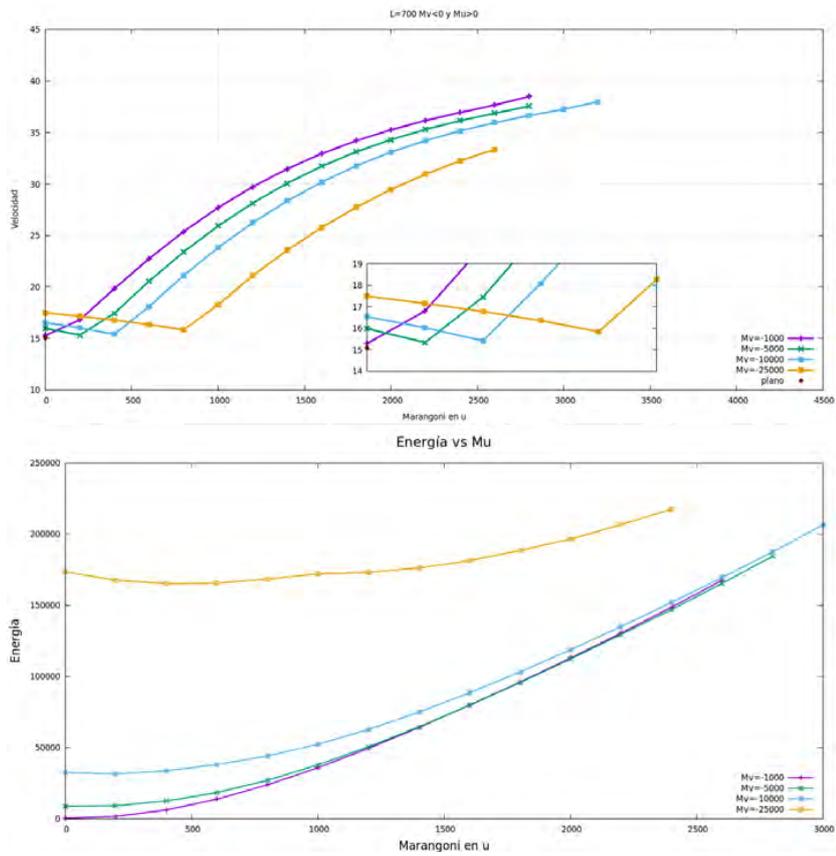


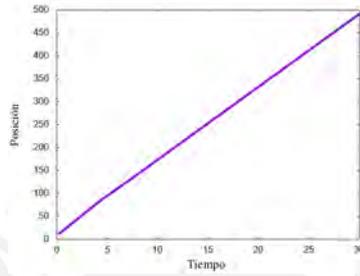
Figura 2.28: Comparación velocidad y energía para una malla de 700 para el caso 2

2.3.3. Caso 3: $M_u < 0$ y $M_v > 0$

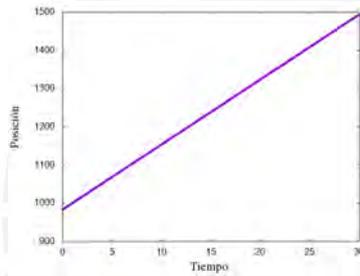
Las pendientes para el gráfico de posición en función del tiempo en las figuras 2.29a, 2.29b, 2.29c y 2.29d muestran que la velocidad del pulso es constante. Los cambios de tensión superficial deforman el frente de modo que el pulso tiende a desaparecer en la interfaz con el aire (ver figura 2.30) y es más evidente para la figura 2.30d con $M_v=500$ y $M_u=-8000$, esto debido a que los efectos del flujo a causa del número de Marangoni negativo predomina sobre el flujo del positivo y actúa con intensidad en la superficie. El pulso de la figura 2.30a muestra la contribución exclusiva de M_v y no muestra deformaciones notorias.

El flujo en la superficie debido a M_u es el contra del movimiento del pulso y genera un rollo de convección delante del pulso en sentido antihorario, mientras que el flujo en la superficie ocasionado por M_v genera un rollo de convección en sentido horario y genera un incremento de velocidad del pulso para $M_u=0$. Si se mantiene constante M_v (diferente de cero) y se aumenta progresivamente el valor absoluto de M_u se encuentra como el efecto combinado es la disminución de la convección total hasta alcanzar un mínimo de energía cinética (como se ve en las figuras 2.31a, 2.31b, 2.31c, 2.32a y 2.32b) debido al efecto dominante de M_v sobre M_u . Luego de alcanzado el mínimo, la convección total incrementa mientras incrementa el valor absoluto de M_u , esto debido a que los efectos de M_u dominan sobre los del M_v . La velocidad presenta un comportamiento asintótico a medida que el valor absoluto de M_u se incrementa, lo mismo sucede para la energía cinética.

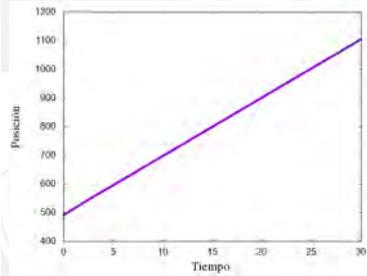
El caso $M_u < 0$ y $M_v > 0$ muestra a los pulsos deformados con un ensanchamiento y una tendencia a la eliminación del pulso en la superficie para el caso de valores de M_u grandes. Esto se debe al flujo en la superficie generado por M_u inhibe la formación del pulso en esta zona. La velocidad presenta un descenso al incrementar (en valor absoluto) los valores de M_u hasta llegar a un mínimo de velocidad. Luego de esto el incremento de velocidad presenta una tendencia asintótica. Estos cambios en la velocidad se ven reflejados en la energía del mismo modo.



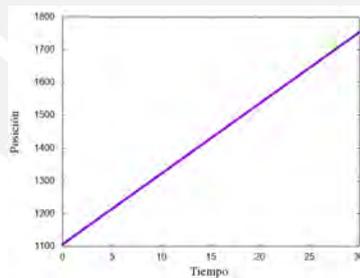
(a) $M_v=500$ $M_u=0$



(b) $M_v=500$ $M_u=-400$

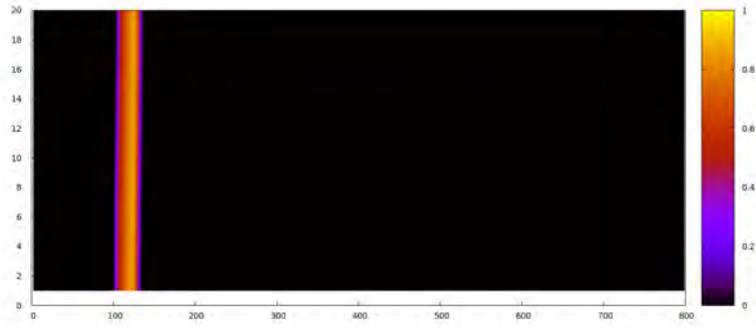


(c) $M_v=500$ $M_u=-4000$

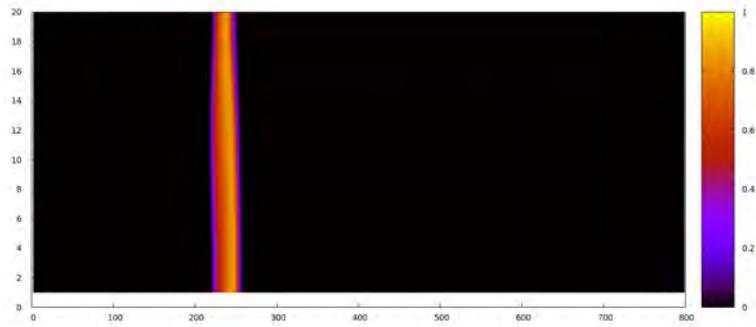


(d) $M_v=500$ $M_u=-8000$

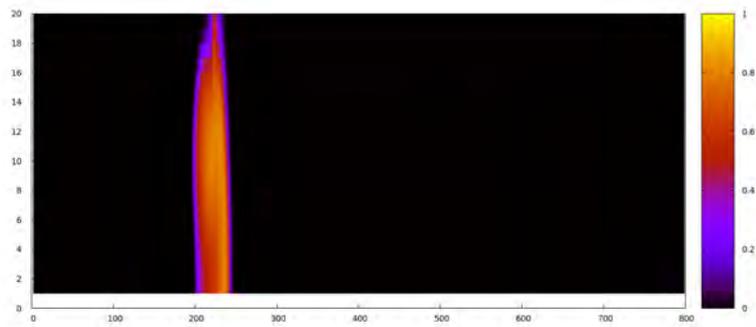
Figura 2.29: Posición vs tiempo para una malla de 800 puntos, $M_v=500$ y diferentes M_u para el caso 3



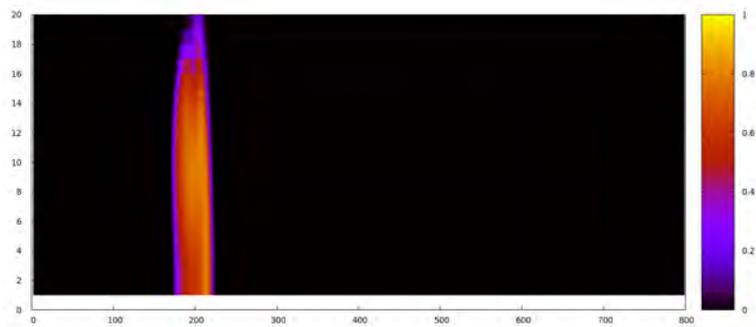
(a) $M_v=500$ $M_u=0$



(b) $M_v=500$ $M_u=-400$

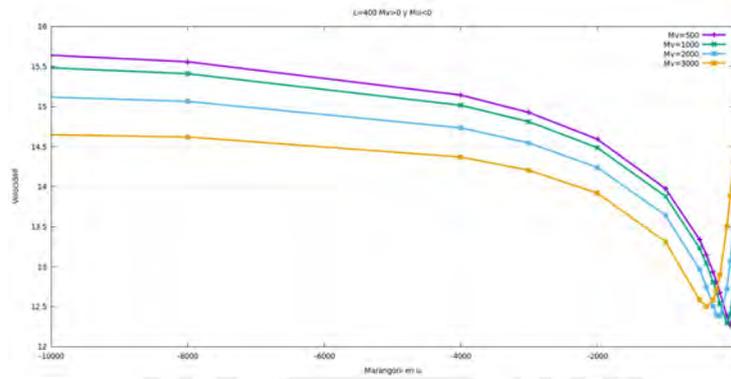


(c) $M_v=500$ $M_u=-4000$

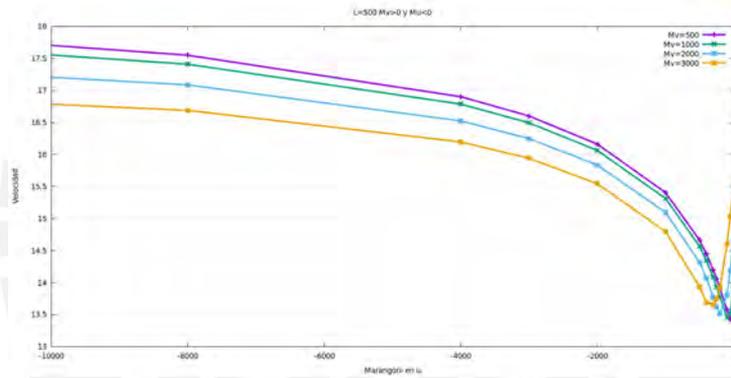


(d) $M_v=500$ $M_u=-8000$

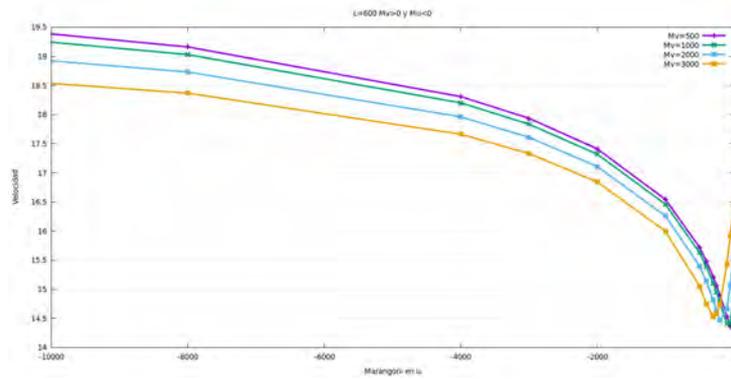
Figura 2.30: Pulsos para $M_v=500$ y diferentes M_u para el caso 3. La escala de color corresponde a la concentración del activador u .



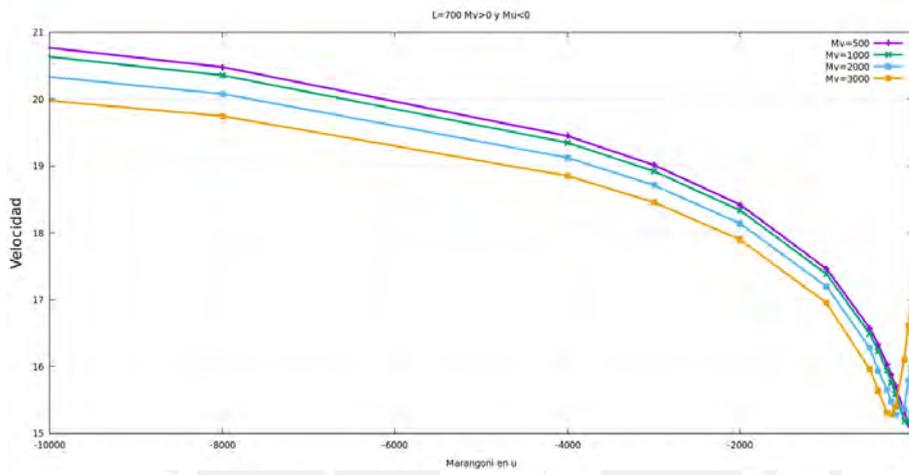
(a) Malla de 400 x 20 puntos



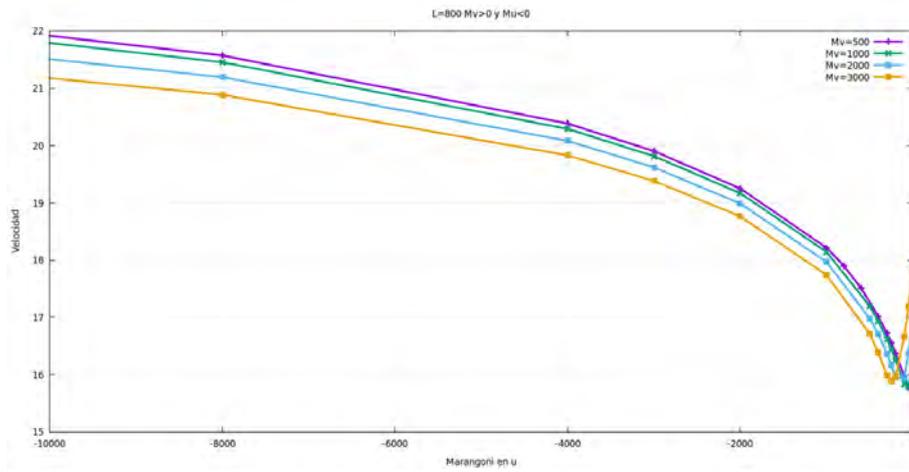
(b) Malla de 500 x 20 puntos



(c) Malla de 600 x 20 puntos

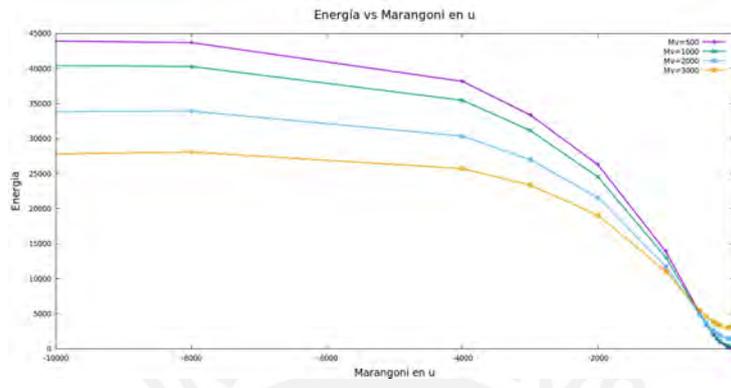


(a) Malla de 700 x 20 puntos

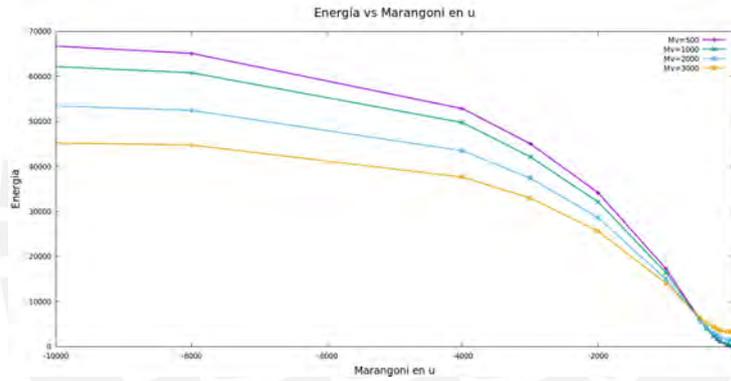


(b) Malla de 800 x 20 puntos

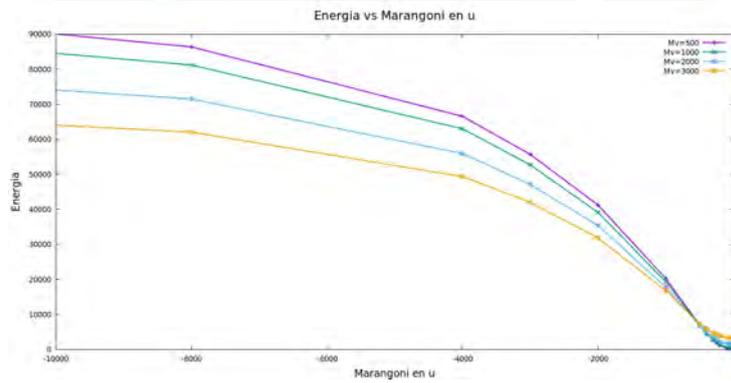
Figura 2.32: Velocidad para $M_u < 0$ y $M_v > 0$



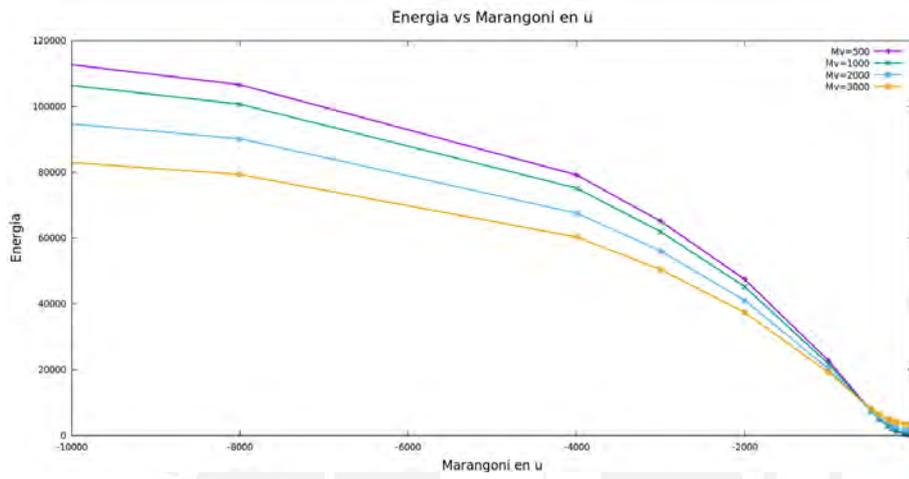
(a) Energía Malla de 400 x 20 puntos



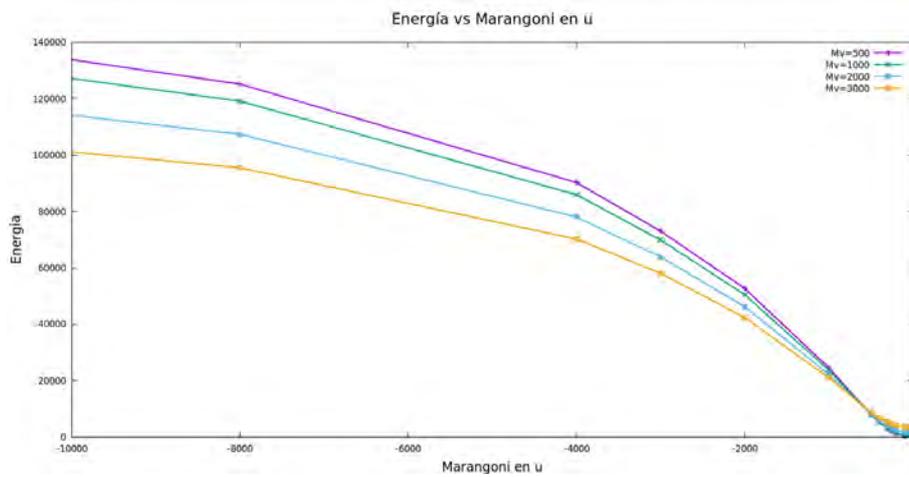
(b) Energía Malla de 500 x 20 puntos



(c) Energía Malla de 600 x 20 puntos



(a) Energía Malla de 700 x 20 puntos



(b) Energía Malla de 800 x 20 puntos

Figura 2.34: Energía para $M_u < 0$ y $M_v > 0$

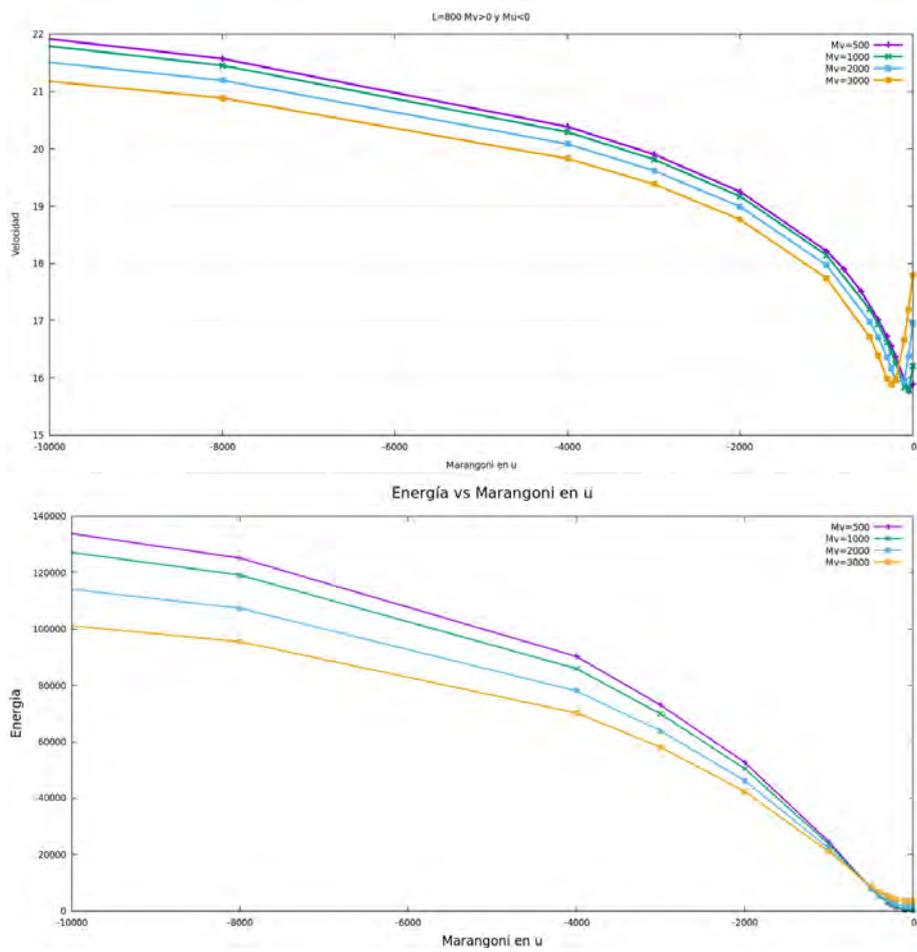
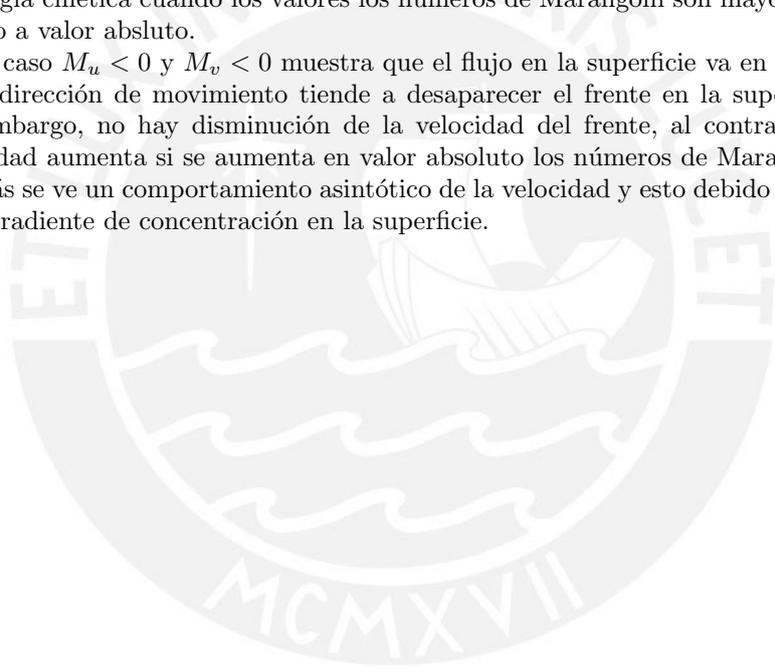


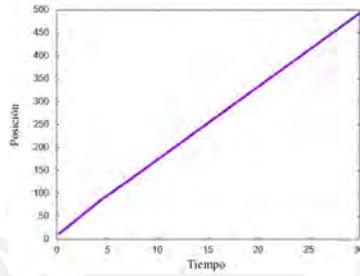
Figura 2.35: Comparación de la velocidad y energía para una malla de 800 puntos de largo para el caso 3.

2.3.4. Caso 4: $M_u < 0$ y $M_v < 0$

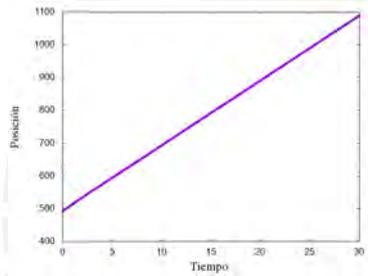
La figura 2.36 muestra una velocidad constante para los pulsos estudiados en este caso. La forma de los pulsos muestran como la concentración de la fila superior tiende a desaparecer y un ensanchamiento en el centro del pulso como se ve en la figura 2.37, debido a que los gradientes de concentración del activador e inhibidor aportan con un flujo en la superficie en contra de la dirección de propagación del pulso. Los resultados de la velocidad en función de M_u y M_v se muestran en las figuras 2.38a 2.38b 2.38c 2.39a 2.39b para diferentes longitudes de malla, no se observa ninguna disminución de velocidad a pesar de que el flujo va en contra de la propagación del frente, al contrario, la velocidad aumenta si los valores absolutos de los números de Marangoni aumentan. Del mismo modo se ve en la energía del pulso (ver figuras 2.40a 2.40b 2.40c 2.41a 2.41b). Una comparación del comportamiento de la velocidad y la energía se muestra en la figura 2.42, esta muestra que los pulsos incrementan su velocidad y energía cinética cuando los valores los números de Marangoni son mayores en cuanto a valor absoluto.

El caso $M_u < 0$ y $M_v < 0$ muestra que el flujo en la superficie va en contra de la dirección de movimiento tiende a desaparecer el frente en la superficie. Sin embargo, no hay disminución de la velocidad del frente, al contrario, la velocidad aumenta si se aumenta en valor absoluto los números de Marangoni, además se ve un comportamiento asintótico de la velocidad y esto debido al casi nulo gradiente de concentración en la superficie.

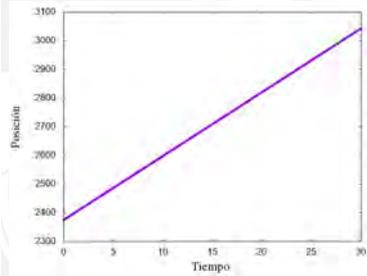




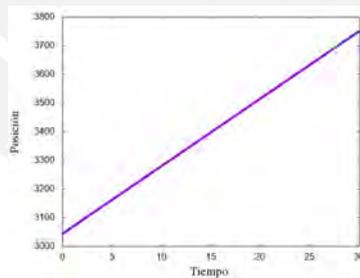
(a) $M_v=-1000$ $M_u=0$



(b) $M_v=-1000$ $M_u=-2500$

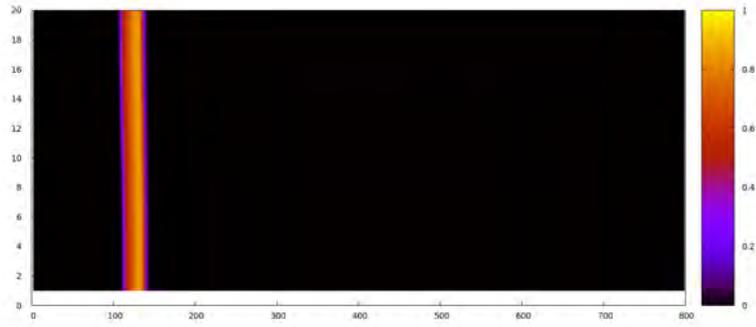


(c) $M_v=-1000$ $M_u=-10000$

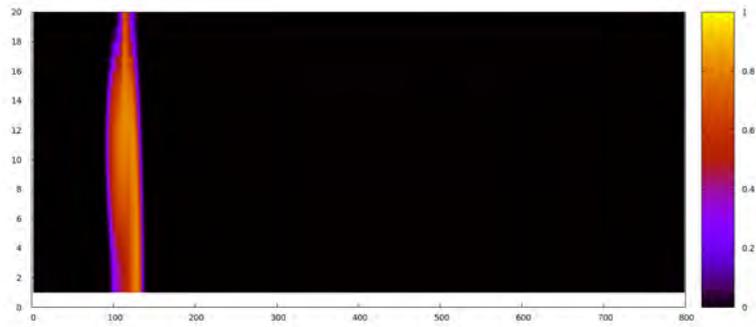


(d) $M_v=-1000$ $M_u=-20000$

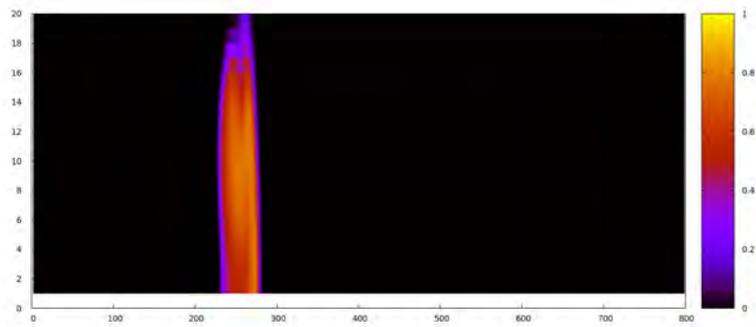
Figura 2.36: Posición vs tiempo para una malla de 800 puntos, $M_v=-1000$ y diferentes M_u para el caso 3.



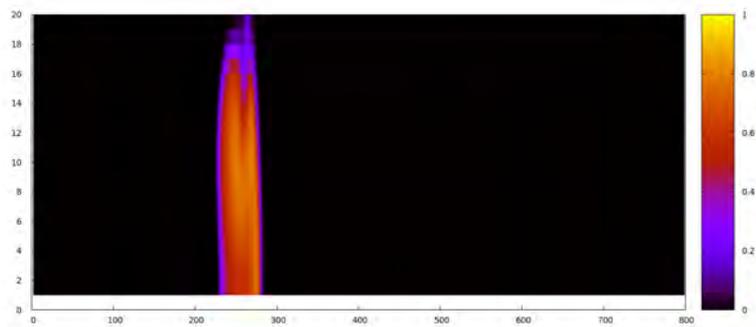
(a) $M_v=-1000$ $M_u=0$



(b) $M_v=-1000$ $M_u=-2500$

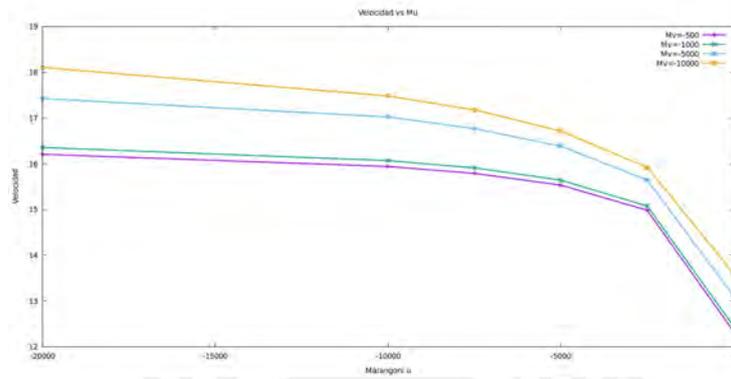


(c) $M_v=-1000$ $M_u=-10000$

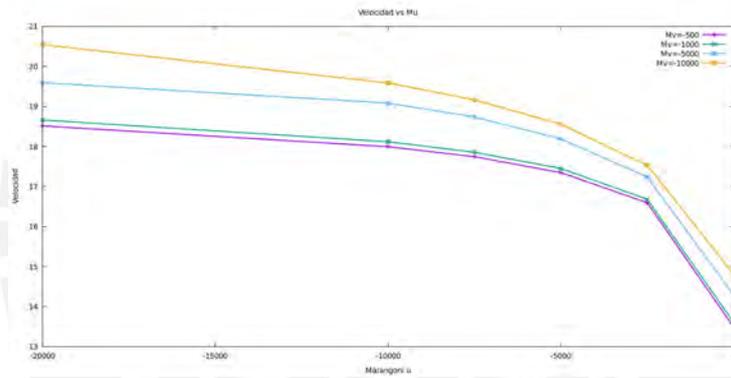


(d) $M_v=-1000$ $M_u=-20000$

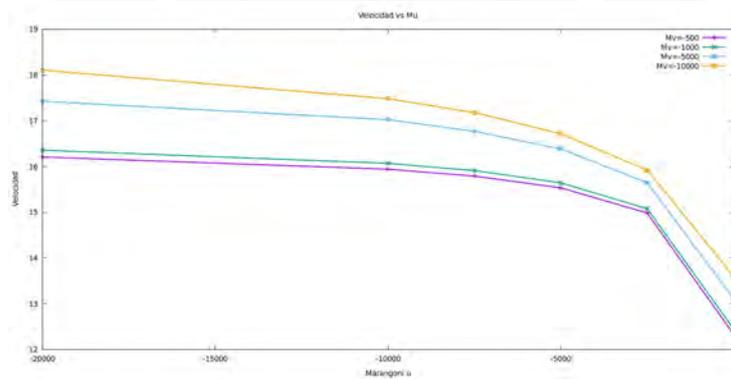
Figura 2.37: Pulsos para el caso $M_v=-1000$ con diferentes M_u . La escala de color corresponde a la concentración del activador u .



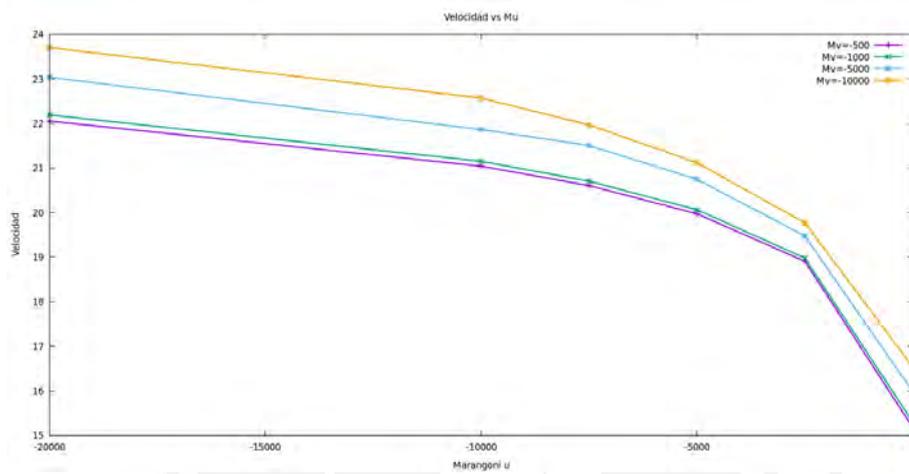
(a) Malla de 400 x 20 puntos



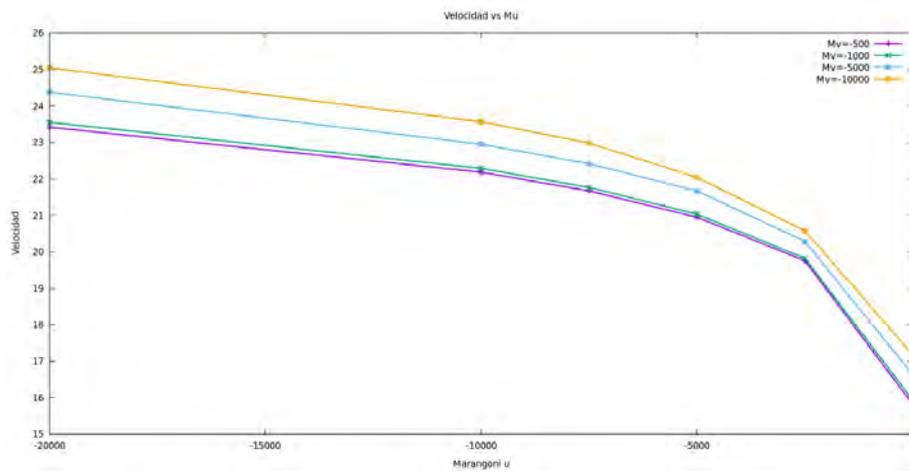
(b) Malla de 500 x 20 puntos



(c) Malla de 600 x 20 puntos

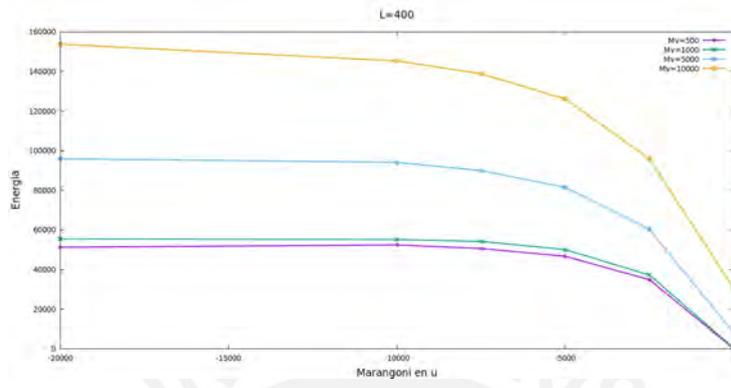


(a) Malla de 700 x 20 puntos

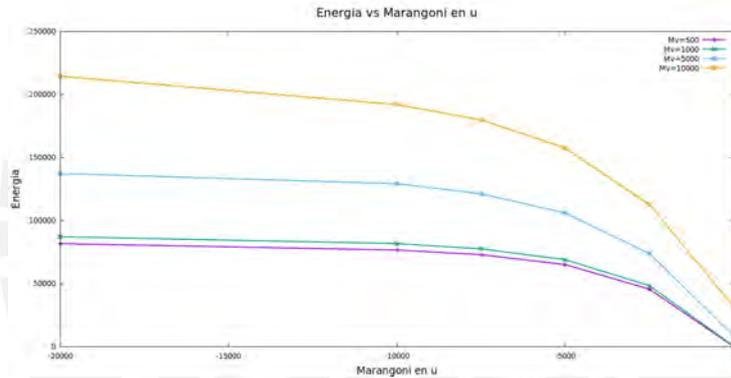


(b) Malla de 800 x 20 puntos

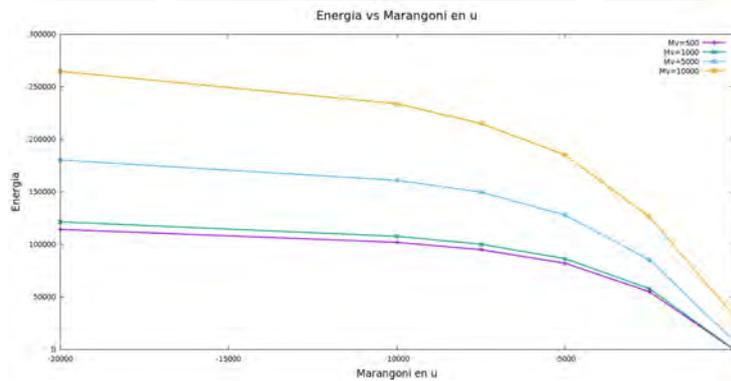
Figura 2.39: Velocidad para $M_u < 0$ y $M_v < 0$



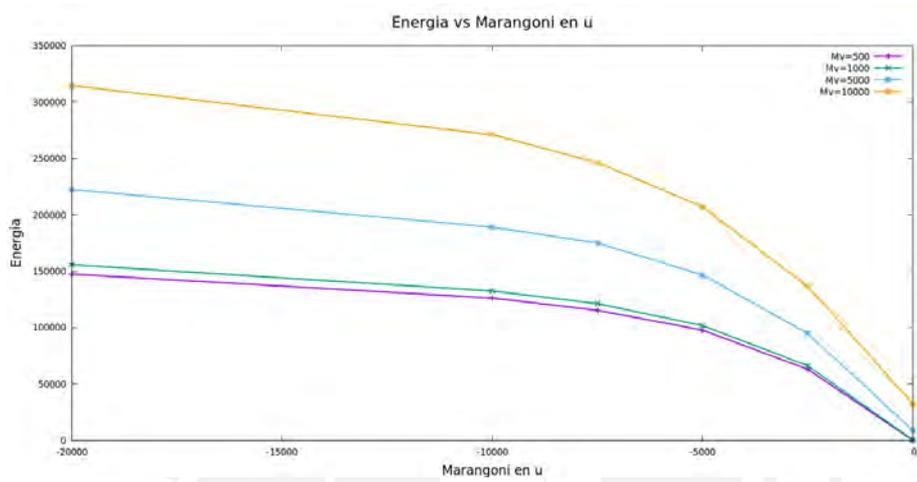
(a) Malla de 400 x 20 puntos



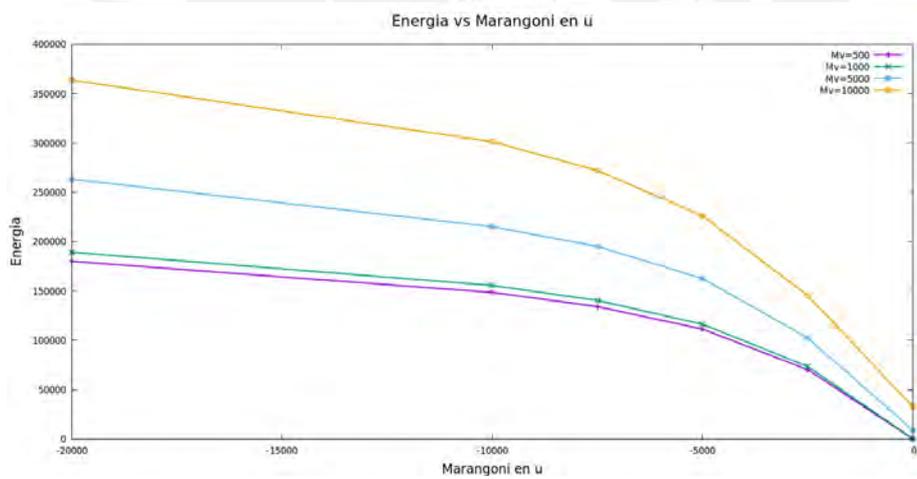
(b) Malla de 500 x 20 puntos



(c) Malla de 600 x 20 puntos



(a) Malla de 700 x 20 puntos



(b) Malla de 800 x 20 puntos

Figura 2.41: Energía cinética para $M_u < 0$ y $M_v < 0$

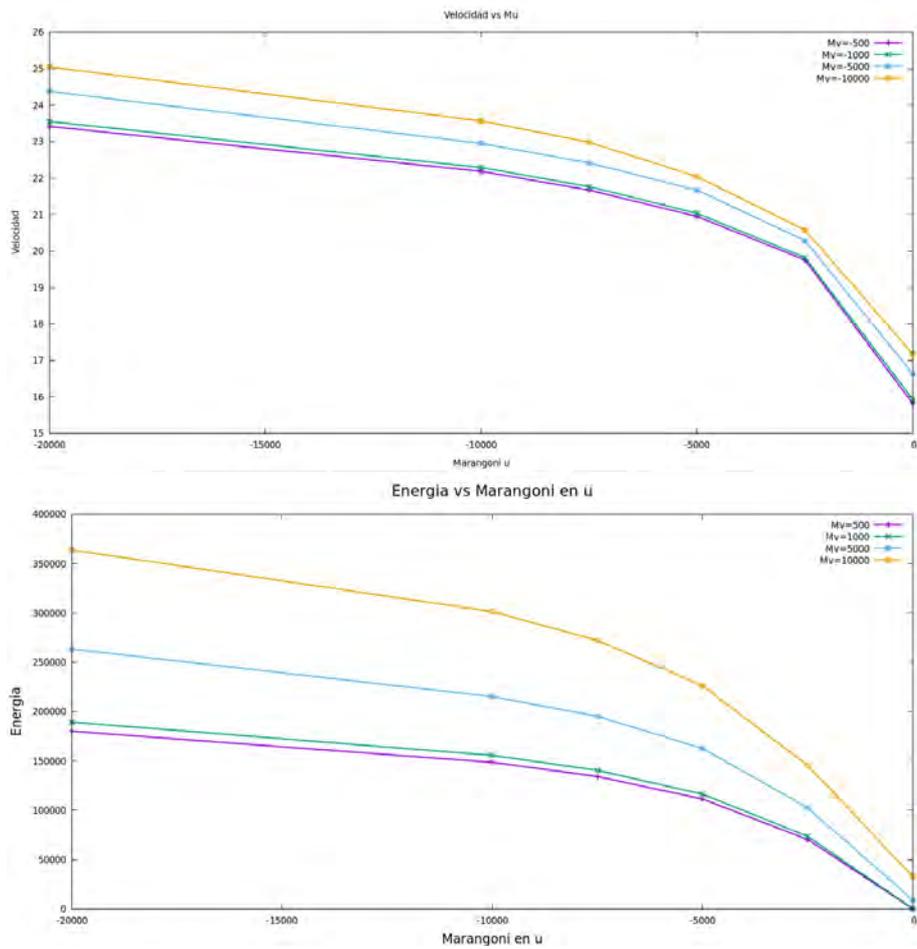


Figura 2.42: Comparación velocidad y energia para malla de 800 para el caso 4

Capítulo 3

Conclusiones

En esta tesis hemos utilizado el método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones del modelo del Oregonador de dos variables (acopladas a las ecuaciones hidrodinámicas) que incluyen los cambios en la tensión superficial del fluido debido a la propagación de la onda química en la reacción BZ con el objetivo de encontrar que efectos tiene la convección de Marangoni en la onda química, la velocidad y energía cinética de esta. Existen 4 casos de estudio que muestran como el ácido bromoso ($HBrO_2$, referido como activador) y el Ce^{+4} (referido como inhibidor) contribuyen a la convección de Marangoni. A continuación se enumeran las conclusiones:

1. Hemos realizado mediciones de velocidad para el pulso sin efectos de tensión superficial, el resultado se ajusta al obtenido por el trabajo de D. A. Vasquez et. al. [35]. Sin embargo, las mediciones de velocidad en el tiempo muestran una disminución de velocidad seguida de una estabilización de la velocidad, esto se debe a las condiciones periódicas del sistema y las características de las concentraciones del ácido bromoso y del cerio Ce^{+4} . Conforme pasa el tiempo, la concentración de Ce^{+4} (v) se extiende por el largo de la tubería. En su propagación el frente correspondiente al ácido bromoso (u) interactúa con la concentración v , lo que ocasiona la disminución de velocidad. El pulso correspondiente a u continúa con su movimiento hasta estabilizar su velocidad a un valor constante.
2. El caso estudiado en la sección 2.3.1 correspondiente a $M_u > 0$ y $M_v > 0$ muestra la contribución del flujo de Marangoni en la superficie hacia la dirección de propagación del pulso. Los pulsos son deformados en las zonas de la superficie hacia la dirección del movimiento, mientras más grandes sean estos número mayor será la deformación. La velocidad y energía pulso se ve incrementada, debido a que el flujo favorece el movimiento del pulso.
3. La sección 2.3.2 corresponde al caso en que $M_u > 0$ y $M_v < 0$. La concentración u crea un flujo en la superficie a favor del movimiento del pulso, mientras que v en la dirección opuesta. La combinación de valores de M_u y M_v proporciona escenarios en los que predomina el flujo convectivo en la superficie hacia la derecha o hacia la izquierda. M_u crea un rollo de convección horario en la parte delantera del pulso, mientras que M_v crea un rollo de convección antihorario. Para el caso de efectos combinado con

pequeños valores de M_u , será el rollo antihorario correspondiente a M_v el que predomine en la convección, por otro lado si M_u presenta valores grandes encontraremos como la convección total aumenta y predomina sobre M_v .

4. El caso de $M_u < 0$ y $M_v > 0$ se ve en la sección 2.3.3. Nuevamente muestra como los aportes en el flujo de convección en la superficie de M_u y M_v apuntan en direcciones opuestas y se generan rollos de convección que giran en sentidos opuestos. La deformación del frente se ve dominada por los efectos de M_u , la concentración del pulso en la superficie tiende a desaparecer debido al flujo en esta zona que va en dirección opuesta al movimiento. M_u genera un rollo de convección en la parte delantera del pulso en sentido antihorario mientras que M_v en sentido horario. Para valores pequeños (en valor absoluto) de M_u se observa que los efectos de M_v dominan, mientras que valores grandes (en valor absoluto) de M_u dominan, generando un incremento asintótico de velocidad y energía cinética.
5. El caso estudiado en la sección 2.3.4 corresponde a $M_u < 0$ y $M_v < 0$. El flujo de ambos en la superficie es en contra del movimiento del pulso. La deformación del pulso muestra como este tiende a desaparecer en la superficie. Mientras mayores sean, en valor absoluto, los números de Marangoni, la velocidad y energía cinética del pulso se incrementarán con una tendencia asintótica. Cuando ya no hay gradientes de concentración del pulso en la superficie no hay efectos del gradiente de tensión superficial, por lo que la velocidad y la energía ya no se verán afectados.

Bibliografía

- [1] L. Rongy and A. De Wit, “Steady Marangoni flow traveling with chemical fronts,” *The Journal of chemical physics*, vol. 124, no. 16, p. 164705, 2006.
- [2] J. J. Tyson and P. C. Fife, “Target patterns in a realistic model of the Belousov-Zhabotinskii reaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 5, pp. 2224–2237, 1980.
- [3] J. B. Gayé, *Curso sobre el formalismo y los métodos de la termodinámica*, vol. 2. Reverté, 1997.
- [4] R. Chang and K. Goldsby, *Química*. McGraw Hill Mexico, 2013.
- [5] A. T. Winfree, *The geometry of biological time*, vol. 12. Springer Science & Business Media, 2001.
- [6] P. L. Houston, *Chemical kinetics and reaction dynamics*. Courier Corporation, 2012.
- [7] I. R. Epstein and J. A. Pojman, *An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos*. Oxford University Press, 1998.
- [8] M. Sharma and P. Kumar, “Chemical oscillations,” *Resonance*, vol. 11, no. 7, pp. 61–69, 2006.
- [9] M. Martín-Sánchez, M. T. Martín-Sánchez, and G. Pinto, “Aportaciones de Alan Turing al ámbito de la química: Teoría de la morfogénesis e interpretación de algunas reacciones químicas,” in *Anales de Química*, vol. 108, 2012.
- [10] I. R. Epstein and K. Showalter, “Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns, and chaos,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 13132–13147, 1996.
- [11] A. T. Winfree, “The prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator,” *Journal of Chemical Education*, vol. 61, no. 8, p. 661, 1984.
- [12] J. H. Espenson, *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, vol. 102. Citeseer, 1995.
- [13] P. Foerster, S. C. Müller, and B. Hess, “Curvature and propagation velocity of chemical waves,” *Science*, vol. 241, no. 4866, pp. 685–687, 1988.

- [14] J. M. Davidenko, A. V. Pertsov, R. Salomonsz, W. Baxter, and J. Jalife, "Stationary and drifting spiral waves of excitation in isolated cardiac muscle," *Nature*, vol. 355, no. 6358, p. 349, 1992.
- [15] A. Tóth and K. Showalter, "Logic gates in excitable media," *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 6, pp. 2058–2066, 1995.
- [16] E. R. Kandel, J. H. Schwartz, T. M. Jessell, D. of Biochemistry, M. B. T. Jessell, S. Siegelbaum, and A. Hudspeth, *Principles of neural science*, vol. 4. McGraw-Hill New York, 2000.
- [17] P. Uslenghi, *Nonlinear electromagnetics*. Elsevier, 2012.
- [18] R. J. Field, E. Koros, and R. M. Noyes, "Oscillations in chemical systems. ii. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, no. 25, pp. 8649–8664, 1972.
- [19] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in chemical systems. iv. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 5, pp. 1877–1884, 1974.
- [20] A. Saul and K. Showalter, "Propagating reaction-diffusion fronts," *Oscillations and Traveling waves in chemical systems*, pp. 419–439, 1984.
- [21] W. Jahnke, W. Skaggs, and A. T. Winfree, "Chemical vortex dynamics in the Belousov-Zhabotinskii reaction and in the two-variable Oregonator model," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 2, pp. 740–749, 1989.
- [22] R. K. Herz, "Oregonator model of the Belousov-Zhabotinsky reaction." Disponible en http://reactorlab.net/resources-folder/ceng252/oregonator_description.pdf, 2015.
- [23] R. Field, "Oregonator." Scholarpedia 2, 1386. doi:10.1038/nphys1170, 2007.
- [24] K. Mills, B. Keene, R. Brooks, and A. Shirali, "Marangoni effects in welding," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 356, no. 1739, pp. 911–925, 1998.
- [25] P. Rudolph, "Handbook of crystal growth: Bulk crystal growth," Elsevier, 2014.
- [26] C.-W. Lan, C.-K. Hsieh, and W.-C. Hsu, *Czochralski silicon crystal growth for photovoltaic applications*, pp. 25–39. Springer, 2009.
- [27] P. Bába, L. Rongy, A. De Wit, M. Hauser, Á. Tóth, and D. Horváth, "Interaction of pure Marangoni convection with a propagating reactive interface under microgravity," *Physical review letters*, vol. 121, no. 2, p. 024501, 2018.
- [28] K. Matthiessen, H. Wilke, and S. C. Müller, "Influence of surface tension changes on hydrodynamic flow induced by traveling chemical waves," *Physical Review E*, vol. 53, no. 6, p. 6056, 1996.

- [29] H. Mehrer and N. A. Stolwijk, “Heroes and highlights in the history of diffusion,” *Diffusion Fundamentals*, vol. 11, no. 1, pp. 1–32, 2009.
- [30] M. Zubair, “Fractional diffusion equations and anomalous diffusion,” 2018.
- [31] H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, vol. 155. Springer Science & Business Media, 2007.
- [32] B. Gilding and R. Kersner, *Travelling waves in nonlinear diffusion-convection-reaction*. Faculty of Mathematical Sciences, University of Twente, 2001.
- [33] J. Billingham and D. Needham, “A note on the properties of a family of travelling-wave solutions arising in cubic autocatalysis,” *Dynamics and Stability of Systems*, vol. 6, no. 1, pp. 33–49, 1991.
- [34] D. Horváth, M. A. Budroni, P. Bába, L. Rongy, A. De Wit, K. Eckert, M. J. Hauser, and Á. Tóth, “Convective dynamics of traveling autocatalytic fronts in a modulated gravity field,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 47, pp. 26279–26287, 2014.
- [35] Y. Wu, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, and J. W. Wilder, “Convective chemical-wave propagation in the Belousov-Zhabotinsky reaction,” *Physical Review E*, vol. 51, no. 2, p. 1119, 1995.
- [36] J. Crank *et al.*, *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1979.
- [37] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in Fortran 90*, vol. 2. Cambridge University Press, 1996.
- [38] H. Jeffreys and B. Jeffreys, *Methods of mathematical physics*. Cambridge University Press, 1999.
- [39] R. E. Walpole, R. H. Myers, and S. L. Myers, *Probabilidad y estadística para ingenieros*. Pearson Educación, 1999.
- [40] G. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2000.
- [41] T. Fuhrich, P. Berger, and H. Hügel, “Marangoni effect in laser deep penetration welding of steel,” *Journal of laser applications*, vol. 13, no. 5, pp. 178–186, 2001.
- [42] Y. Cai and B.-m. Zhang Newby, “Marangoni flow-induced self-assembly of hexagonal and stripelike nanoparticle patterns,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 19, pp. 6076–6077, 2008.
- [43] W. C. Lee, Y. Fang, R. Kler, G. E. Canciani, T. C. Draper, Z. T. Al-Abdullah, S. M. Alfadul, C. C. Perry, H. He, and Q. Chen, “Marangoni ring-templated vertically aligned ZnO nanotube arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149, pp. 12–16, 2015.
- [44] D. A. Vasquez and D. I. Coroian, “Stability of convective patterns in reaction fronts: A comparison of three models,” *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 20, no. 3, p. 033109, 2010.