



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química

**“Modelación matemática de reacciones
químicas oscilantes: Comportamiento
temporal y espacio-temporal”**

T E S I S

**Que para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA**

Jesús Andrés Arzola Flores

Director de tesis

Dr. Marco Antonio Morales Sánchez

Asesores

M.C. Ana María Cervantes Tavera.

Dr. Adrián Apolinar Hernández Santiago.

Puebla, Pue. a 21 de Febrero del 2015



Contenido

Capítulo I	4
Reacciones Oscilantes	4
1.1.-Breve historia de las reacciones oscilantes.	5
1.2.-Conceptos básicos de las reacciones oxidación-reducción.	6
1.3.-Reactores tipo Batch y CSTR: Características de la dinámica	7
1.3.1.-Reactores intermitentes (Batch)	9
1.3.2.-Reactores de flujo continuo	11
1.4.-Comportamiento de las reacciones químicas oscilantes	13
1.4.1.-Fenomenología y modelo químico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ).....	15
1.4.2.-Fenomenología y modelo químico de la reacción de Briggs-Rauscher (BR)	16
1.5.-Conceptos básicos para modelar la cinética química en las reacciones químicas oscilantes	17
1.6.-Ecuaciones de reacción difusión	18
Capítulo II	25
Modelación matemática de la Cinética Química	25
2.1.-Cinética y modelación matemática de la reacción BZ: Modelo del Oregonador modificado.	26
2.2.-Cinética y modelación matemática de la reacción BR	32
2.3.-Análisis de estabilidad lineal	34
2.4.-Método numérico de Runge Kutta.....	41
2.5.-Método numérico para ecuaciones de reacción difusión.	42
Capítulo III	44
Resultados teóricos y experimentales	44
3.1. Reproducción experimental de una variante de la reacción BZ	45
3.2.-Obtención del orden de la variante reacción BZ por el método de velocidades iniciales	46
.....	47
3.2.1.-Resultados experimentales del comportamiento temporal de la variante de la reacción BZ	54
3.2.2.-Resultados experimentales del comportamiento espacio-temporal de la variante de reacción BZ	55
3.3.-Reproducción experimental de la reacción BR: comportamiento oscilante temporal y formación de patrones espacio-temporales	57
3.4.-Análisis de estabilidad lineal de la dinámica temporal del Modelo del Oregonador modificado.	63

3.5.-Influencia de la temperatura en el modelo matemático del Oregonador modificado.	71
Capítulo IV	76
Aplicaciones de la Química no lineal	76
4.1.-Modelación matemática de reacciones de polimerización	77
4.2.-Oregonador modificado y la sincronización química cardíaca	84
4.3.-Analogía entre reacciones químicas oscilantes y procesos fisiológicos.....	87
4.3.1.- ¿Cómo mantiene las personas y otros animales “de sangre caliente” su temperatura interna?	89
4.3.2.- ¿Cómo los riñones ayudan a mantener la homeostasis?	90
4.4.- Analogía del Ciclo de Krebs y la reacción BZ.....	91
4.5.-Analogía del Ciclo de retroalimentación tiroidea con la reacción BR	96
4.6.- Analogía del Ciclo regulador de pH sanguíneo con la variante de la reacción BZ.....	105
Capítulo V	109
Conclusiones	109
Apéndice A	116
Apéndice B	120

Capítulo I

Reacciones

Oscilantes

1.1.-Breve historia de las reacciones oscilantes.

En el trabajo pionero de Alfred Lotka en 1910, descubrió y construyó un modelo matemático de una reacción química cuyo proceso auto-catalítico irreversible mostraba el comportamiento de cambios de color de oscuro a claro (oscilaciones) [1]. En la década de los 20's son publicados otros trabajos desarrollados por William C. Bray, quien mediante una reacción cuyo producto es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno bajo la influencia de iones yodato, también presentaba oscilaciones en cuanto al cambio de color [2]. En la década de los 30's, la cinética de las reacciones químicas oscilantes fué poco entendida y un poco menos estudiada. Un intento más por estudiar las reacciones oscilantes y tal vez el más importante históricamente, es el realizado por el ruso Boris P. Belusov, quien estaba interesado en investigar el proceso de la glucólisis, y logró hacer experimentalmente una reacción auto-catalítica de oxidación que era equivalente a dicho proceso [3]. Sin embargo, ninguno de estos trabajos ni los elaborados en las siguientes dos décadas posteriores lograron revelar el mecanismo subyacente de este tipo de comportamientos químicos. Inclusive cuando Belusov intentó publicar sus resultados, el jurado que revisó su trabajo le respondió que el experimento que proponía no podía existir en la realidad dado que violaba la segunda ley de la termodinámica. Esta confusión fue disuelta por Anatol M. Zhabotinsky 25 años después aproximadamente, quien también estaba interesado en estudiar la glucólisis. El logro de Zhabotinsky fué proponer otros reactivos químicos como el ácido malónico, bromato de cerio y bromato de cerio para encontrar que el mecanismo de las oscilaciones químicas consiste en la oxidación de los iones de cerio debido al bromato, y el decremento de los iones de cerio por la reducción del ácido malónico, esto es, existe un proceso de retroalimentación en la reacción auto-catalítica de oxidación reducción [4]. Debido a estos eventos históricos a esta última reacción química, se le ha nombrado reacción BZ (Belousov-Zhabotinsky). A partir de estos trabajos, muchas otras variantes de la reacción BZ han sido realizadas [5, 6]. El mismo Zhabotinsky propuso una variante del arreglo experimental encontrando que el proceso de oscilación química puede ser extendido a comportamientos espacio-temporales [7], así como una variante más es la

formación de patrones espacio-temporales en la reacción química [8]. En el año de 1973 el problema de las reacciones químicas oscilantes con el ion yodato fue explicado con los trabajos de Briggs y Rauscher [9,10]. Actualmente a esta reacción oscilante se le conoce como reacción Briggs-Rauscher (reacción BR), esta consiste en producir cambios de color en la solución compuesta por sulfato de manganeso, yodato de potasio, ácido malónico y almidón en un medio acuoso. Las implicaciones de estos comportamientos oscilantes espacio-temporales es que estos ayudan a entender la dinámica cardíaca así como otros relojes químicos relacionados con el ciclo circadiano en el cuerpo humano [11]. Las implicaciones de estos descubrimientos experimentales han sido llevadas al plano de la modelación matemática. Tomando como punto de partida otras reacciones oscilantes similares, se han desarrollado modelos matemáticos en base a la dinámica de la cinética química como el Brusselador [12] y el Oregonador [13], que incluso han sido extendidos y resueltos con métodos del área de la simulación computacional para reproducir los patrones espacio-temporales que presentan caos espacio-temporal [14]

1.2.-Conceptos básicos de las reacciones oxidación-reducción.

El término oxidación consiste en que un átomo puede perder electrones debido a su interacción con otro átomo más electronegativo.

Por otro lado, el término de reducción se refiere a la ganancia de electrones por un átomo, es decir un átomo más electronegativo interactúa con un átomo más electropositivo y obtiene sus electrones de él.

De forma general, se puede resumir de la siguiente manera:

- **OXIDACIÓN:** Pérdida de (disminución del número de electrones en la capa de valencia).
- **REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones (aumento del número de electrones en la capa de valencia).

Todo proceso de oxidación va acompañado de un proceso de reducción. Cada una de estas reacciones se denomina **semirreacción** [15].

1.3.-Reactores tipo Batch y CSTR: Características de la dinámica

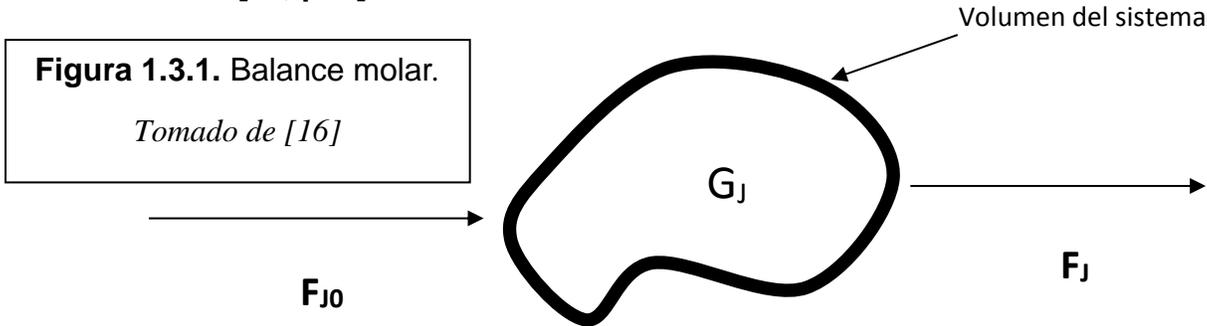
La velocidad de reacción nos indica con qué rapidez se consume cierta cantidad de moles de una especie química para formar otra especie química [16]. El término especie química se refiere a cualquier compuesto o elemento químico con una identidad dada. La identidad de una especie química la determinan el tipo, el número y la configuración de los átomos de una especie.

Decimos que una reacción química ha ocurrido cuando un número detectable de moléculas de una o más especies han perdido su identidad y han asumido una nueva forma, por un cambio en el tipo o número de átomos en el compuesto, o por un cambio en la estructura o configuración de dichos átomos. En este enfoque clásico del cambio químico, se asume que la masa total no se crea ni se destruye cuando sucede una reacción química. La masa a la que hacemos referencia es la masa total colectiva de las diferentes especies del sistema. Sin embargo, al considerar las especies individuales que intervienen en una reacción particular, hablamos de la velocidad de desaparición de una especie dada. La velocidad de desaparición de una especie, digamos la especie A, es el número de moléculas de A que pierden su identidad química por unidad de tiempo por unidad de volumen por la ruptura y subsecuente formación de enlaces químicos durante el curso de la reacción [16].

La ecuación de velocidad (es decir, la ley de velocidad de reacción) para r_i es una ecuación algebraica que es sólo una función de las propiedades de los materiales que reaccionan (es decir, concentración de las especies, la temperatura, la presión o el tipo de catalizado, si lo hay) en un punto del sistema. La ecuación de velocidad de reacción es independiente del tipo de reactor donde se lleva a cabo la reacción química [16, p. 7].

$$\begin{array}{l} \mathbf{A \rightarrow \text{Productos}} \\ -r_A = kC_A \end{array} \quad (1.3.1)$$

Para realizar el balance de moles en cualquier sistema, primero hay que especificar las fronteras del sistema. El volumen encerrado por dichas fronteras se conoce como volumen del sistema. Realizaremos un balance de moles para la especie j en un volumen del sistema, donde j representa una especie química específica de interés [16, p. 8].



Un balance de moles para la especie “ j ” en cualquier instante del tiempo, t , da la siguiente ecuación:

Velocidad de flujo de “ j ” que entra al sistema (moles/tiempo)	-	Velocidad de flujo de “ j ” que sale del sistema (moles/tiempo)	+	Razón de producción de “ j ” por reacción química (moles/tiempo)	=	Velocidad de acumulación de “ j ” por en el sistema (moles/tiempo)
F_{j0}	-	F_j	+	G_j	=	dN_j/dt

Dónde:

F_{j0} =Flujo de entrada de la especie j

F_j =Flujo de salida de la especie j

G_j =Razón de producción de la especie j

dN_j/dt = Acumulación de la especie j

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}, \quad (1.3.2)$$

de otra forma

$$F_{j0} - F_j + \int_{V_1}^{V_2} r_j dV = \frac{dN_j}{dt}.$$

1.3.1.-Reactores intermitentes (Batch)

Un reactor intermitente se emplea para operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos que aún no se ha desarrollado en su totalidad, para fabricar productos costosos y para procesos difíciles de convertir en operaciones continuas. El reactor se llena por los huecos de la parte superior (figura 1.3.1.1). El reactor intermitente tiene la ventaja de permitir una alta conversión, que puede obtenerse dejando el reactivo dentro del reactor por periodos prolongados, pero también cuenta con la desventaja del alto costo de mano de obra por lote, la variabilidad del producto de un lote a otro y la dificultad para producción a gran escala [16, p. 11].

Figura 1.3.1.1. Reactor tipo Batch

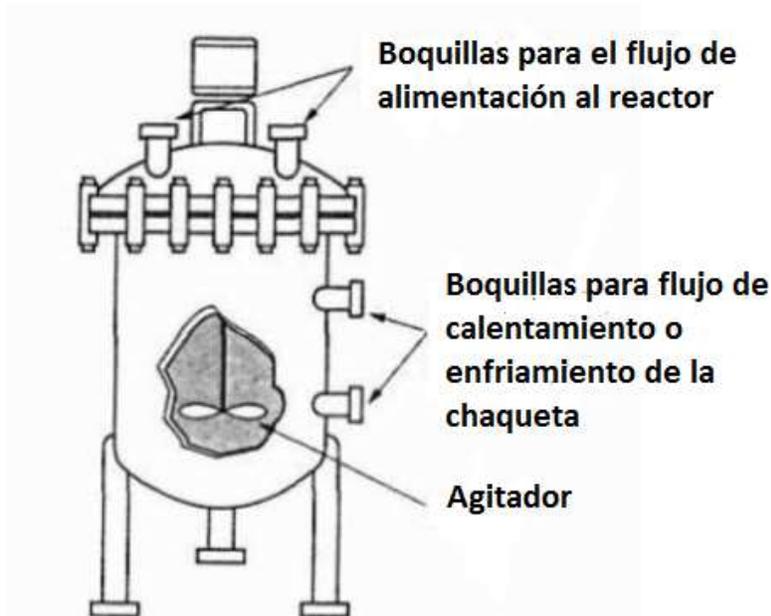


Figura 1.3.1.1. Reactor simple intermitente homogéneo. (Tomado de H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas) [16].

Un reactor intermitente no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras se efectúa la reacción: $F_{J0}-F_J=0$. El balance general de moles resultante para la especie "j" es [16, p. 11]:

$$r_j V = \frac{dN_j}{dt}. \quad (1.3.3)$$

Consideremos la isomerización de la especie A en un reactor discontinuo



A medida que la reacción se efectúa, el número de moles de A disminuye y el número de moles de B aumenta, como se muestra en la figura 2.

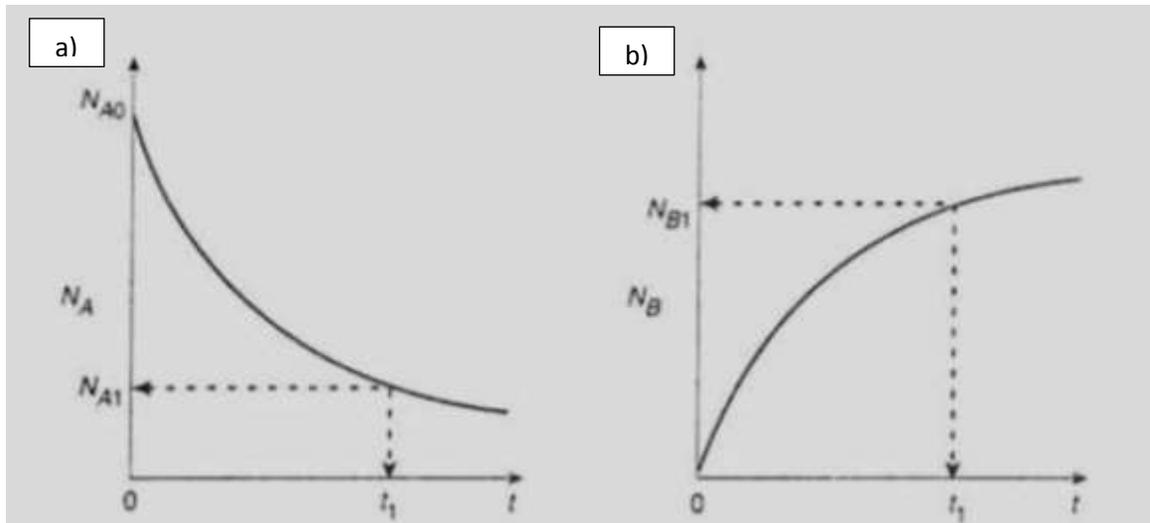


Figura 1.3.1.2. a) Se observa como el número de moles de la especie A disminuye con el paso del tiempo. b) Se observa como el número de moles de la especie B aumenta con el tiempo debido al avance de la reacción química. (Tomado de H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas) [16].

Es posible preguntarnos qué tiempo t_1 es necesario para reducir el número inicial de moles desde N_{A0} al número final deseado N_{A1} . Aplicando la ecuación:

$$r_j V = \frac{dN_j}{dt},$$

reordenando,

$$dt = \frac{dN_A}{r_A V}. \quad (1.3.4)$$

E integrando con los límites que en $t=0$, entonces $N_A = N_{A0}$ a N_{A1} y también para formar N_{B1} moles de B.

1.3.2.-Reactores de flujo continuo

Los reactores de flujo continuo casi siempre se operan en estado estacionario. Consideremos tres tipos: el reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR), el reactor de flujo tampón (PFR) y el reactor empacado (PBR). En esta tesis únicamente nos orientaremos a describir al reactor CSTR [16, p. 13].

Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es el reactor continuo de mezcla perfecta (figura 1.3.2.1). Se llama reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR) o reactor de retro mezcla (backmix), y se emplea sobre todo para reacciones en fase líquida. Normalmente se opera en estado estacionario y se asume que produce una mezcla perfecta, No hay dependencia del tiempo o de la posición en la temperatura, la concentración o de la velocidad de reacción dentro del CSTR. Es decir, todas las variables son iguales en todos los puntos del interior del reactor. Como la temperatura y la concentración son también idénticas en todo el interior del recipiente de reacción, son las mismas en el punto de salida. Por lo tanto, la temperatura y la concentración de la corriente de salida se toman en el modelo como si fueran iguales a aquéllas en el interior del reactor. Para sistemas donde el mezclado es altamente no ideal, este modelo de mezcla perfecta resulta inadecuado, por lo que debemos recurrir a técnicas de modelaje, como la distribución de tiempo de residencia, para obtener resultados significativos [16, p. 13].

Figura 1.3.2.1. Reactor de flujo continuo

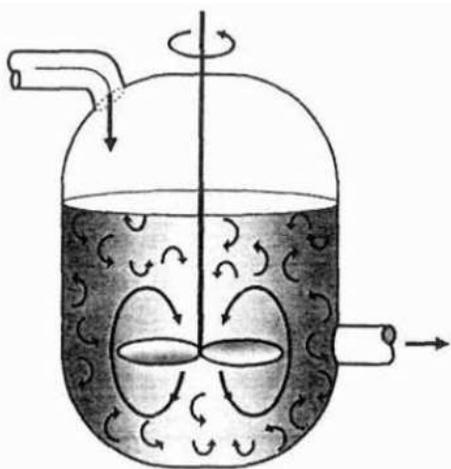


Figura 1.3.2.1. Patrones de mezclado en el reactor continuo de mezcla perfecta (Tomado de H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas) [16].

Cuando la ecuación general de balance de moles

$$F_{J0} - F_J + \int_{V_1}^{V_2} r_j dV = \frac{dN_J}{dt}. \quad (1.3.2.1)$$

Se aplica a un CSTR que opera en estado estacionario (es decir, las condiciones no cambian con el tiempo) [16, p. 13],

$$\frac{dN_J}{dt} = 0, \quad (1.3.2.2)$$

en el cual no hay variaciones espaciales en la velocidad de reacción (es decir, hay mezclado perfecto) [16, p. 14],

$$\int_{V_1}^{V_2} r_j dV = Vr_j. \quad (1.3.2.3)$$

La ecuación adopta la forma conocida como ecuación de diseño para un CSTR:

$$V = \frac{F_{J0} - F_J}{-r_j}. \quad (1.3.2.4)$$

La ecuación de diseño del CSTR da el volumen de reactor V necesario para reducir la velocidad de flujo de entrada de la especie j , desde F_{J0} a la velocidad de flujo de salida F_J , cuando la especie "J" desaparece a la velocidad de $-r_j$. Observamos que en el CSTR se modela de tal modo que las condiciones en la corriente de salida (por ejemplo, temperatura, concentración) son idénticas a las del interior del tanque. La velocidad de flujo molar, F_J , es simplemente el producto de la concentración de la especie, "j", y la velocidad de flujo volumétrico [16, p. 14].

$$F_J = C_J * v$$

$$\text{Moles/tiempo} = (\text{moles/volumen}) * (\text{volumen/tiempo})$$

En consecuencia, tendríamos que

$$V = \frac{vC_{J0} - vC_J}{-r_j}. \quad (1.3.2.5)$$

1.4.-Comportamiento de las reacciones químicas oscilantes

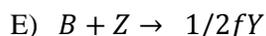
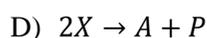
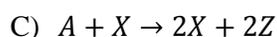
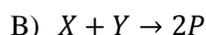
Las reacciones químicas oscilantes se llevan a cabo mediante mecanismos de oxidación reducción. En las reacciones químicas oscilantes existe un reactivo químico que actúa como activador o iniciador de la reacción y un reactivo químico que inhibe la reacción, pero al mismo tiempo favorece la formación del activador (retroalimentación química). Las reacciones químicas oscilantes se reproducen experimentalmente en reactores tipo Batch o CSTR [17,18]. Si la reacción química oscilante se reproduce en un reactor tipo Batch, entonces la reacción después de un tiempo llega a su fin.

Por otro lado, si la reacción se reproduce en un reactor CSTR, entonces la reacción continúa indefinidamente. Las reacciones químicas oscilantes se han reproducido en condiciones normales de temperatura y presión.

El primer proceso en una reacción oscilante hace referencia a la *oxidación de los iones Y* obtenidos a partir de los iones de la fuente química A, los cuales producen los intermediarios X, P y W. El segundo proceso de la reacción es un *proceso autocatalítico* debido a uno de los intermediarios, y la oxidación recurrente de la catálisis de la especie metálica Z. El tercero y último proceso, es la *oxidación del compuesto orgánico*, el cual en este caso es la fuente química B, nuevamente mediante la catálisis del intermediario W para producir Y. Estos tres procesos concatenados constituyen un único proceso químico de retroalimentación. El proceso de oxidación inicia cuando se produce un exceso de iones Y, que al reaccionar con la especie orgánica B, esto da origen a una nueva cantidad de iones Y. Por otro lado, el proceso de reducción ocurre cuando se da la reducción de los iones de la fuente A, producidos por el intermediario X. Simultáneamente en esta etapa la función del intermediario W es sustituido por el intermediario P, que está dada por la producción de iones Y al reaccionar con el derivado de la especie orgánica B en presencia del indicador de la especie metálica Z, la cual se reduce ocasionando un cambio de color de la disolución. El último proceso consiste de dos eventos: 1º) la producción del intermediario X, el cual se origina debido al aumento de concentración del derivado B, y que al ser reversible su reacción produce nuevamente la especie B y

Y, y 2^o) nuevamente la reducción de la especie Z, la cual en esta ocasión hace virar el color de la reacción al que tenía inicialmente. Esto implica la retroalimentación de la primera etapa, es decir la producción de las especies químicas: Y, X, Z y W a partir de las fuentes químicas A y B. El resultado de este proceso de retroalimentación es la oscilación temporal de las concentraciones químicas de los reactivos, y la cual se observa a través de los cambios de color de la disolución. Las ecuaciones estequiométricas generales que definen estos tres procesos se definen mediante el mecanismo de reacción genérico dado por las ecuaciones A)-E).

Mecanismo general de las reacciones químicas oscilantes [5,6].



A continuación, se resumen en la tabla 1.4.1, los reactivos químicos de las reacciones químicas oscilantes estudiadas en este trabajo, estableciendo los reactivos equivalentes entre una reacción y otra, por fila.

Tabla 1.4.1. Componentes químicos de las reacciones oscilantes						Variables
Belousov	Zhabotinsk y [4]	Field, Koros Noyes [6]	Variante de Rx BZ [20]	Briggs y Rauscher	Variante con Fluoreceína [19]	Propiedades de concentraciones
Bromato de potasio	Bromato de potasio	Bromato de potasio	Bromato de potasio	Yodato de potasio	Bromato de potasio	A=fuente, Y=iones X,W,P=intermediarios
Sulfato de Cerio	Sulfato de Cerio	Sulfato de manganeso	Bromuro de potasio	Sulfato de manganeso	Sulfato de manganeso	Catalizador
Ácido Cítrico	Ácido malónico	Ácido malónico	Ácido malónico	Ácido malónico	Ácido malónico	B=fuente de especie orgánica y su derivado
Medio acuoso	Medio acuoso	Medio acuoso	Medio Acuoso	Peróxido de hidrógeno	Medio Acuoso	Medio ácido
	Ferroína		Ferroína	Almidón	Fluoreceína	Z=indicador y/o catalizador

1.4.1.-Fenomenología y modelo químico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ)

Es bien conocido que el mecanismo subyacente de la reacción BZ es del tipo oxidación-reducción, y puede ser entendida básicamente por tres procesos relacionados entre sí [4,5,6]. El primer proceso hace referencia a la oxidación de los iones de bromo Br^- a partir de los iones bromato (BrO_3^-), los cuales producen ácido hipobromoso (HBrO) y bromo molecular (Br_2). El segundo proceso de la reacción es un proceso auto-catalítico debido al ácido bromoso (HBrO_2), y la oxidación recurrente de la catálisis del metal Fe. El tercero y último proceso, es la oxidación del compuesto orgánico: ácido bromomalónico ($\text{CHBr}(\text{COOH})_2$) mediante la catálisis para producir Br^- . Estos tres procesos concatenados constituyen un único proceso químico de retroalimentación. Las reacciones químicas de estos tres procesos se describen mediante las siguientes ecuaciones intermedias [4]:

1. $\text{H}^+ + \text{HBrO}_3 + \text{HBrO}_2 \leftrightarrow \text{HBrO}_2^+ + \text{BrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{BrO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2^+$
3. $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{HBrO}_2^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{HBrO}_2$
4. $\text{H}^+ + 2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{HBrO}_3 + \text{H}^+$
5. $\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}_2 \leftrightarrow 2\text{HOBr}$
6. $\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HOBr} \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}_3 \leftrightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$
8. $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{CBr}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+$
9. $\text{H}_2\text{O} + \text{CBr}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{COH}(\text{COOH})_2$
10. $\text{HOBr} + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CBr}_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{Br}_2 + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CBr}_2(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$
12. $\text{H}_2\text{O} + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CHOH}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$

El proceso de oxidación está dado por las reacciones 5)-7), el cual produce un exceso de Br_2 , que al reaccionar con el ácido bromo-malónico da origen a una nueva cantidad de iones Br^- (ver reacción 11)). Por otro lado, el proceso de reducción está dado por las reacciones 1)-4), las cuales muestran la reducción de los iones BrO_3^- a partir del HBrO_2 . También en esta etapa la función del bromo molecular es sustituida por el HBrO , que está dada por la producción de iones Br^- al reaccionar con el ácido bromomalónico en presencia del indicador ferroína, la cual se reduce ocasionando un cambio de color de la disolución de rojo a azul. El último proceso es descrito por las reacciones 7)-12), y consiste de dos eventos: la producción de

HBrO₂ y nuevamente la reducción de la ferroína. La producción de ácido bromoso se origina debido al aumento de concentración de ácido bromomalónico, el cual produce nuevamente ácido malónico e iones Br⁻ (ver reacciones 9)-12)). Esto implica la retroalimentación de la primera etapa, así como la reducción de la ferroína, la cual en esta ocasión hace virar el color de la reacción de azul a rojo (ver reacciones 7) y 8)). El resultado de este proceso de retroalimentación es la oscilación temporal de las concentraciones químicas de los reactivos, la cual se observa a través de los cambios de color de la disolución.

1.4.2.-Fenomenología y modelo químico de la reacción de Briggs-Rauscher (BR)

El mecanismo de reacción de la reacción de Briggs-Rauscher posee un comportamiento similar a la reacción BZ [9,10], es decir, un proceso de retroalimentación química y se presenta a continuación:

- a) $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HIO} + 2 \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{HIO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{ICH}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HIO}_2 + \text{HIO}$
- d) $\text{HIO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HIO}$
- e) $\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- f) $2\text{IO}_3^- + 2\text{HIO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 4\text{HIO}_2 + \text{O}_2$
- g) $\text{IO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HIO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})^{2+}$
- h) $\text{Mn}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$
- i) $2\text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- j) $2\text{HIO}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HIO} + \text{H}^+$
- k) $\text{I}^- + \text{HIO} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- l) $\text{I}_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{ICH}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{I}^-$

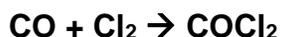
El proceso de oxidación está dado por las reacciones e)-g), el cual produce un exceso de Br₂, que al reaccionar con el ácido bromomalónico da origen a una nueva cantidad de iones Br⁻ (ver reacción k)). Por otro lado, el proceso de reducción está dado por las reacciones a)-d), las cuales muestran la reducción de los iones BrO₃⁻ a partir del HBrO₂. También en esta etapa la función del bromo molecular es sustituida por el HBrO, que está dada por la producción de iones Br⁻ al reaccionar con el ácido bromomalónico en presencia del indicador ferroína, la cual se reduce

ocasionando un cambio de color de la disolución de rojo a azul. El último proceso es descrito por las reacciones g)-l), y consiste en dos eventos: la producción de HBrO₂ y nuevamente la reducción de la ferroína. La producción de ácido bromoso se origina debido al aumento de concentración de ácido bromomalónico, el cual produce nuevamente ácido malónico e iones Br⁻ (ver reacciones i)-l)). Esto implica la retroalimentación de la primera etapa, así como la reducción de la ferroína, la cual en esta ocasión hace virar el color de la reacción de azul a rojo (ver reacciones g) y h)). El resultado de este proceso de retroalimentación es la oscilación temporal de las concentraciones químicas de los reactivos, la cual se observa a través de los cambios de color de la disolución.

1.5.-Conceptos básicos para modelar la cinética química en las reacciones químicas oscilantes

La dependencia de la velocidad de reacción, en las concentraciones de las especies presentes, $f(C_i)$, casi con excepción es determinada por observación experimental [16]. Aunque la dependencia funcional sobre la concentración puede postularse a partir de la teoría, se requieren experimentos para confirmar la forma propuesta. Una de las formas generales más comunes de esta dependencia es el modelo de la ley de potencia. Aquí, la ley de velocidad es el producto de las concentraciones de las especies individuales reaccionantes, cada una de ellas elevada a una potencia; por ejemplo, $-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$ [16]. Los exponentes de las concentraciones en la ecuación anterior conducen al concepto de orden de reacción [16]. El orden de reacción se refiere a las potencias a las cuales se elevan las concentraciones en la ley de velocidad cinética. Un gran número de reacciones homogéneas y heterogéneas son siguen las leyes de velocidad simples (elementales) [16].

Reacciones homogéneas. El orden de reacción global no tiene que ser un número entero respecto de algún componente individual. Por ejemplo,



En la cual la ley de velocidad cinética es

$$-r_{\text{CO}} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

Esta reacción es de primer orden con respecto al monóxido de carbono y de orden tres medios con respecto al cloro y de cinco medio de orden global [16].

Algunas veces las reacciones tienen expresiones de velocidad complejas que no se pueden separar en porciones que dependen únicamente de la temperatura, y de la concentración [16]. En la descomposición de óxido nitroso,



La ley de velocidad cinética es

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{N}_2\text{O}} / (1 + K' C_{\text{O}_2})$$

Cuando el orden de reacción no corresponde a un número entero se dice que la reacción química es no elemental [16].

1.6.-Ecuaciones de reacción difusión

De manera generalizada, el número de moléculas que atraviesan una superficie de una unidad de área por unidad de tiempo es linealmente proporcional a la pendiente local de la variación de concentraciones [21, 22]

$$j_x \propto \frac{[c(x + \Delta x, t) - c(x, t)]}{\Delta x} \quad (1.6.1)$$

Donde j_x es el flujo de moléculas por unidad de área por unidad de tiempo y $c(x, t)$ representa la concentración de moléculas.

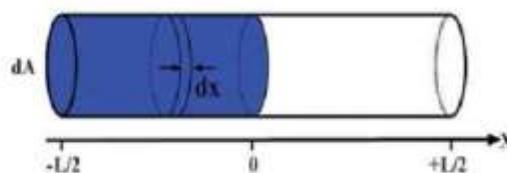


Figura 1.6.1. Un volumen cilíndrico donde tiene lugar el proceso de difusión de las moléculas. Tomada de [21].

Como se puede observar, el flujo es proporcional la variación de la concentración de una sustancia en un instante de tiempo determinado. Tomando el límite infinitesimal para x e introduciendo una constante de proporcionalidad D , la primera ley de difusión de Fick para un sistema de una sola dimensión se transforma en

$$j_x(x, t) = -D \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]. \quad (1.6.2)$$

En tres dimensiones, las sustancias pueden fluir en todas direcciones, y entonces la difusión del flujo se transforma en un vector **[21]**. Así que, en coordenadas cartesianas, puede ser escrita de la siguiente forma:

$$j(x, y, z, t) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} e_x + \frac{\partial c}{\partial y} e_y + \frac{\partial c}{\partial z} e_z \right) = -D \nabla c. \quad (1.6.3)$$

En un proceso puramente difusivo, las moléculas se redistribuyen en el espacio, pero su número permanece constante. Si tomamos una sección infinitesimal de x a $x + dx$ notaremos que la concentración de moléculas en esta región solo puede cambiar debido al arrastre difusivo a través de la frontera de la derecha $x+dx$ o la frontera de la izquierda en x . Específicamente, las moléculas que dejan el elemento de volumen cilíndrico por unidad de tiempo a través de la frontera de la derecha es $j_x(x+dx)dA$ y las que ingresan a través de la frontera izquierda es $j_x(x)dA$. Expandiendo el valor del flujo alrededor de $x+dx$ en serie de Taylor (a primer orden), la razón neta del flujo de salida será **[21]**:

(1.6.4)

$$(j_x(x + dx, t) - j_x(x, t))dA = \frac{\partial [j_x(x, t)]}{\partial x} dx dA.$$

Este flujo tiene que ser igual al negativo del cambio total en el número de moléculas dentro del elemento de volumen cilíndrico (ver figura 1.6.1), $-\partial N(x, t)/\partial t$, puesto que cuando cierta cantidad de moléculas abandonan el elemento de volumen la concentración dentro de este disminuye haciendo el cambio negativo. Al igualar estas dos expresiones y dado que

$$c(x, t) = \lim_{dx \rightarrow \infty} \left(\frac{N(x, t)}{dA dx} \right). \quad (1.6.5)$$

Encontramos la ecuación diferencial parcial que relaciona las variaciones espaciales del flujo con la variación temporal de las concentraciones.

$$\frac{\partial j_x(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.6.6)$$

Esta expresión puede ser extendida a tres dimensiones, usando el operador de divergencia, como:

$$\nabla * j(x, y, z, t) + \frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.6.7)$$

La forma final de la ecuación de difusión se obtiene mediante la sustitución de la primera ley de Fick por j [21]. En una dimensión:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right] + \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = 0, \quad (1.6.8)$$

y, suponiendo que los coeficientes de difusión son constantes, se tiene que:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (1.6.9)$$

De manera similar, en tres dimensiones y en coordenadas cartesianas, se tiene que

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (1.6.10)$$

La teoría de las ecuaciones de Reacción-Difusión resume la idea de Heráclito para quien toda creación de una forma es el producto del forcejeo entre dos principios. En su forma más simple esta teoría es ilustrada por una ecuación que puede ser escrita en lenguaje usual como:

***Variación de la especie A con el tiempo = Crecimiento de la especie A
(Reacción Química) + Difusión de la especie A (Difusión Espacial) +
Interacción de la especie A con otras especies***

Esta ecuación refiere a un punto del espacio en el que una ley de reacción, producción o crecimiento, integra la creación o desaparición de nuevos individuos,

moléculas, células, personas etc. El proceso de difusión restaura el equilibrio en un campo con gradientes y tiende a desaparecer las formas: tiende a volver el medio homogéneo. Esto no ocurre siempre si la difusión se encuentra acoplada a un proceso de crecimiento. En este caso las formas son creadas y mantenidas a causa de que el proceso de difusión está constantemente retroalimentado por el proceso de crecimiento. En su forma más general, localmente se tienen más de una sustancia, población, etc. o mezclas de estas y una ecuación similar más un término que representa las interacciones entre cada componente [21].

Variación de la especie A con el tiempo = Crecimiento de la especie A (Reacción Química) + Difusión de la especie A (Difusión Espacial) + Interacción de la especie A con otras especies
Variación de la especie B con el tiempo = Crecimiento de la especie B (Reacción Química) + Difusión de la especie B (Difusión Espacial) + Interacción de la especie B con otras especies.
Variación de la especie C con el tiempo = Crecimiento de la especie C (Reacción Química) + Difusión de la especie C (Difusión Espacial) + Interacción de la especie C con otras especies.

De manera formal puede pensarse que si se tiene, por ejemplo, en un volumen V cierta cantidad de sustancia $\int_V x_i(r, t) dv$ al tiempo t , siendo $x_i(r, t)$ la concentración de la sustancia i , entonces la variación temporal de esta sustancia solamente puede ser debida a flujos netos locales o a fuentes (o sumideros) [21]. De este modo se establece

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V x_i(r, t) dr = - \int_S J_i * dS + \int_V F_i(x_1, x_2, \dots, r, t) dr. \quad (1.6.11)$$

En esta expresión, J representa una densidad de corriente que está asociada con un gradiente de concentración por la Ley empírica de Fick (o de Fourier) $J_i \sim -\nabla x_i$. Aquí el signo negativo del término indica que el flujo va de regiones más densas a menos densas [21]. El signo negativo en la integral $-\int_S J_i * ds$ es de conservación: se refiere al flujo de sustancia a través de las paredes que encierran a V . Usando el teorema de la divergencia en la integral de superficie se tiene

$$(1.6.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V x_i(r, t) dr = - \int_V \nabla * J_i dr + \int_V F_i(x_1, x_2, \dots, r, t) dr.$$

Así que, para cada componente i del sistema, se cumple

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} = D_i \nabla^2 x_i + F_i(x_1, x_2, \dots; r), \quad (1.6.13)$$

En donde x_i representa la concentración adimensional de cualquier especie química, ∇^2 es la divergencia del gradiente, F_i es una función no lineal que depende de la cinética química y D_i es el coeficiente de difusión adimensional para la componente x_i del sistema, y se supone constante, τ es el tiempo adimensional **[21]**. Esto podría pensarse como una ampliación del formalismo de los sistemas dinámicos que consiste en agregar un término que permita, al resolver el sistema de ecuaciones, incluir el transporte de cada una de las variables involucradas. Este término está asociado con los procesos de difusión y consiste en un laplaciano operando sobre la variable correspondiente. En este sentido las ecuaciones de Reacción-Difusión pueden verse, también, como una generalización de la ecuación típica de difusión, pero ahora con términos reactivos, de finitud de recursos, de creación o muerte, retroalimentación, etc **[21]**.

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = F_1(x_1, x_2, \dots, x_m, \{\mu\}) + D_1 \nabla^2 x_1 \quad (1.6.14a)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial \tau} = F_2(x_1, x_2, \dots, x_m, \{\mu\}) + D_2 \nabla^2 x_2 \quad (1.6.14b)$$

⋮

$$\frac{\partial x_m}{\partial \tau} = F_m(x_1, x_2, \dots, x_m, \{\mu\}) + D_m \nabla^2 x_m \quad (1.6.14c)$$

En donde x_i representa la concentración adimensional de cualquier especie química, ∇^2 es la divergencia del gradiente, F_i es una función no lineal que depende de la cinética química y D_i es el coeficiente de difusión adimensional para la componente x_i del sistema, y se supone constante, τ es el tiempo adimensional, $\{\mu\}$ representa un conjunto de parámetros de control **[21]**.

Bibliografía.

- [1] A. J. Lotka, Analytical Note on Certain Rhythmic Relations in Organic Systems J. Phys. Chem. (1910), Vol. 14, p. 271.
- [2] W. C. Bray, The Catalytic Descomposition of Hydrogen Peroxide in a Bromine-Bromide Solution, And a Study of the Steady State, J. Am. Chem. Soc. (1921), Vol. 43, p. 1261.
- [3] B. P. Belousov, Instabilities of front patterns in reaction-diffusion Systems, *Mediats. Med.* (1958); *Medgiz, Moscow* (1959) pag. 145.
- [4] A. M. Zhabotinsky, A history of chemical oscillations and waves, *Chaos* (1991), Vol. 1, No. 4.
- [5] I.R. Epstein, K. Showalter, Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos, *J. Phys. Chem.* 1995, 100, p. 13132
- [6] F. Sagues, I. Epstein, Nonlinear chemical dynamics, *Dalton Trans.* (2003), p. 1202.
- [7] A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, Two-dimensional spectrophotometry of spiral wave propagation in the Belousov-Zhabotinskii reaction, *Nature* (1970), Vol. 225, February 7, p. 535.
- [8] A. M. Zhabotinsky, M. Dolnik, I. Epstein, Pattern formation arising from wave instability in a simple reaction-diffusion system, *Chaos* (1995), Vol. 1 p. 10307.
- [9] Briggs, T. S., Rauscher, W. C. "An Oscillating Iodine Clock". *J. Chem. Ed.* (1973), 50, p. 496.
- [10] T.S. Briggs and W.C. Rauscher, An oscillating iodine clock 2, *J. Chem. Educ.* (1973), 50, p. 496.
- [11] A. V. Holden, Virtual tissue engineering of cardiac muscle: computational aspects, *Nature* (1998), Vol.392, p. 20.
- [12] P. Glansdorff, I. Prigogine, Structure, stability and fluctuations, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- [13] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system, *J. Am. Chem. Soc.* (1972), Vol. 94, p. 8649.
- [14] I. R. Epstein, Coupled and forced patterns in reaction-diffusion systems, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2008), Vol. 366, p. 397.
- [15] fresno. (2014). Capítulo 5: Reacciones Redox. Octubre 2014, de fresno Sitio web: http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_5.htm
- [16] H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Cuarta edición. Prentice Hall. 2008. Michigan. EUA. ISBN: 978-970-26-1198-1

- [17] P. Gray, S. K. Scott., "Autocatalytic Reaction in the isothermal continius stirred tank reactor" Chemical Enginerring Scienc, (1984), Vol 39, No 6, p 1087.
- [18] P. Gray, S. K. Scott., "Autocatalytic Reaction in the isothermal continius stirred tank reactor" Chemical Enginerring Scienc, (1983), Vol 38, No 1, p 29.
- [19] M.A. Morales S., J.A. Arzola F., A.A. Hernandez S., A.M. Cervantes T., J.F. Rojas R., PhysChemBio., A novel variant BZ reaction: Oscillations and chemical patterns fluorescein. 2014.
- [20] M. A. Morales S., J. F. Rojas, E. Rosas F., A. M. Cervantes T., A. A. Hernández S, Simulation and Modeling of Nonlinear Spatiotemporal Chemical Dynamics: A variant of the BZ chemical reaction, PhysChemBio (Sevastopol, 2012), pag. 115, ISBN: 978-617-612-021-6.
- [21] M. G., Abraham (2011). Estudio de la dinámica de remodelación ósea. (Tesis de licenciatura). Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Puebla, Pue. México.
- [22] Bartosz A. Grzybowski. Chemistry in Motion: Reaction-Diffusión Systems for Micro-and Nanotechnology.WILEY, 2009

Capítulo II

Modelación matemática de la Cinética Química

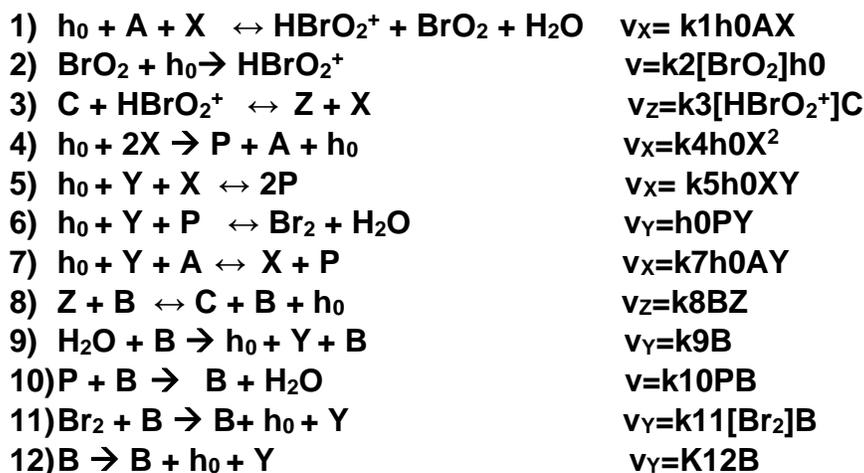
2.1.-Cinética y modelación matemática de la reacción BZ: Modelo del Oregonador modificado.

En las siguientes secciones se muestra a modo de ejemplo como construir modelos matemáticos a partir de la cinética de dos reacciones oscilantes: la variante de la reacción BZ y la reacción de Briggs-Rauscher. Una suposición para la validez en estos modelos consiste en mecanismos de reacción cuyas subreacciones son elementales. Sin embargo, existen reacciones oscilantes como la reacción de Bray-Liebafsky [1,2] (y la RX de Briggs-Rauscher en un sustrato especial [3]) cuyo mecanismo de reacción involucra sub-reacciones no elementales, lo cual no cambia la forma de construcción del modelo matemático y simplemente impone restricciones de estabilidad al sistema de ecuaciones (ver sección 2.3) para elegir correctamente los exponentes fraccionarios.

Retomando el modelo químico de la reacción BZ planteado por Zhabotinsky (ver sección 1.4.1) y realizando el siguiente cambio de variable [4,5]:

A= [HBrO₃⁻]; B= [Cualquier especie orgánica derivada del ácido malónico]; P= [HOBr]; X= [HBrO₂]; Y= [Br] y Z= [Fe(phen)₃³⁺]; C= [Fe(phen)₃²⁺]; h₀=H⁺

El modelo químico se reduce a [4,5]:



Se obtiene la ecuación de velocidad de reacción para cada una de las reacciones químicas del modelo de Zhabotinsky y se emplea ley de acción de masas para construir el modelo cinético.

Realizando el balance de materia global para la variable X y considerando las cinéticas elementales de las reacciones químicas 1, 4, 5 y 7 se obtiene la ecuación

diferencial no lineal que muestra el cambio de concentración con respecto del tiempo de la variable X:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 h_0 AX - k_5 h_0 XY + k_7 h_0 AY - 2k_4 h_0 X^2 \quad (2.1.1a)$$

Realizando el mismo procedimiento para las variables Y e Z se tiene **[4]**:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{f k_8 k_9 BZ}{k_8 h_0 (C-Z) + k_9} - k_5 h_0 XY + k_7 h_0 AY + k_{12} B \quad (2.1.1b)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_1 h_0 AX - \frac{k_8 k_9 BZ}{k_8 h_0 (C-Z) + k_9} \quad (2.1.1c)$$

Donde f es un factor estequiométrico que sirve como un parámetro de ajuste.

El modelo matemático es similar al propuesto por primera vez para estudiar las reacciones químicas oscilantes, el cual es conocido con el nombre del Oregonador, en honor a la ciudad donde fue estudiado por primera vez (Oregon USA 1972). Dicho modelo es una reducción del modelo original de Field, Kőros y Noyes **[6]**, modelo que resulta ser el comúnmente usado para interpretar el comportamiento de la reacción BZ. Sin embargo, no es el único modelo que explica comportamientos caóticos de ciertas reacciones químicas de oxidación reducción. A continuación, se propone un modelo matemático similar al Oregonador con la finalidad de considerar el efecto del catalizador ferroína y al cual se le nombra como Oregonador modificado **[4,6]**.

1.- Partiendo de las ecuaciones 2.1.1 e introduciendo el desarrollo de la serie geométrica en las ecuaciones (2.1.1b) y (2.1.1c) para el término $\left[\frac{k_8 k_9 BZ}{k_8 h_0 (C-Z) + k_9} \right]$, se obtiene el sistema de ecuaciones correcto.

Dividiendo numerador y denominador $\left[\frac{k_8 k_9 BZ}{k_8 h_0 (C-Z) + k_9} \right]$ entre k_9 se obtiene:

$$k_8 BZ \frac{1}{\frac{k_8 h_0}{k_9} (C-Z) + 1}; \text{ haciendo } x = \frac{k_8 h_0}{k_9} (C-Z), \text{ se reduce a: } k_8 BZ \frac{1}{\frac{k_8 h_0}{k_9} (C-Z) + 1}$$

Si $|x| = \left| \frac{k_8 h_0}{k_9} (C-Z) \right| < 1$ y al hacer un desarrollo en serie geométrica se tiene que:

$$k_8 BZ \frac{1}{\frac{k_8 h_0}{k_9} (C-Z) + 1} = k_8 BZ (1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n)$$

Despreciando términos de orden 1 y mayores en x, se deduce que:

$$k_8 B Z \frac{1}{\frac{k_8 h_0}{k_9} (C - Z) + 1} \approx k_8 B Z$$

Si $k_8 = k_c$, entonces el sistema de ecuaciones 2.1 se reduce a:

$$\frac{dX}{dt} = k_3[A][Y] - k_2[X][Y] + k_5[A][X] - 2k_4[X]^2 \quad (2.1.2a)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3[A][Y] - k_2[X][Y] + \frac{1}{2} f k_c [B][Z] + k_{12} B \quad (2.1.2b)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_5[A][X] - k_c [B][Z] \quad (2.1.2c)$$

2.-Se propone un cambio de variable adimensional. El cambio de variable adimensional permitirá resolver numéricamente el modelo.

$$x = \left[\frac{2k_4[X]}{k_5[A]} \right]; y = \left[\frac{k_2[Y]}{k_5[A]} \right]; z = \left[\frac{k_c k_4 [B][Z]}{(k_5[A])^2} \right]; t = k_c [B] \tau$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por el cambio de variable para "x" se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{2k_4}{k_5 A} \right) = \frac{2k_3 k_4 A Y}{k_5 A} - \frac{2k_2 k_4 X Y}{k_5 A} + \frac{2k_4 k_5 A X}{k_5 A} - \frac{(2k_4 X)^2}{k_5 A},$$

agrupando términos

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{2k_4}{k_5 A} \right) = \frac{2k_3 k_4 A}{k_2} \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) - 2k_4 \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) + k_5 A \left(\frac{2k_4 X}{k_5 A} \right) - \left(\frac{2k_4 X}{k_5 A} \right)^2,$$

sustituyendo las variables adimensionales en los términos reagrupados

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{2k_4}{k_5 A} \right) = \frac{2k_3 k_4 A}{k_2} y - k_5 A \left(\frac{2k_4}{k_5 A} \right) y + k_5 A x - x^2,$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_3 k_4 A}{k_2} y - k_5 A x y + k_5 A x - x^2,$$

multiplicando, factorizando y reduciendo $k_5 A$

$$\frac{dx}{dt} = k_5 A \left(\frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5} y - x y + x - x^2 \right),$$

se realiza el cambio de variable para t y se emplea la regla de la cadena

$$t = k_c [B] \tau,$$

$$k_c B \frac{dx}{d\tau} = k_5 A \left(\frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5} y - x y + x - x^2 \right),$$

donde:

$$q = \left(\frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5} \right),$$

sustituyendo el parámetro “q” en los términos reagrupados,

$$k_c B \frac{dx}{d\tau} = k_5 A (qy - xy + x - x^2),$$

obteniendo un nuevo parámetro de control

$$\frac{k_c B}{k_5 A} \frac{dx}{d\tau} = qy - xy + x - x^2,$$

donde el nuevo parámetro de control es:

$$\varepsilon = \left(\frac{k_c B}{k_5 A} \right),$$

sustituyendo el nuevo parámetro de control se obtiene

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = qy - xy + x - x^2,$$

Y por lo tanto

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{qy - xy + x - x^2}{\varepsilon}.$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por el cambio de variable para “y” y reagrupando términos, se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) = -\frac{k_3 k_2 A Y}{k_5 A} - \frac{k_2^2 X Y}{k_5 A} + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_c B Z}{k_5 A},$$

reagrupando términos se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) = -k_3 A \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) - k_2 X \left(\frac{k_2 Y}{k_5 A} \right) + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_4 k_c B Z}{k_4 k_5 A} + \frac{k_{12} B}{k_5 A},$$

sustituyendo la variable adimensional “y” se tiene

$$\frac{dy}{dt} = -k_3 A y - k_2 X y + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_4 k_c B Z}{k_4 k_5 A} + \frac{k_{12} B}{k_5 A},$$

reagrupando nuevamente para encontrar la variable adimensional “x”

$$\frac{dy}{dt} = -k_3 A y - \frac{k_2 k_5 A}{2 k_4} \left(\frac{2 k_4 X}{k_5 A} \right) y + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_4 k_c B Z}{k_4 k_5 A} + \frac{k_{12} B}{k_5 A},$$

sustituyendo las variables adimensionales encontradas

$$\frac{dy}{dt} = -k_3 A y - \frac{k_2 k_5 A}{2 k_4} x y + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_4 k_c B Z}{k_4 k_5 A} + \frac{k_{12} B}{k_5 A},$$

reagrupando términos para encontrar la variable adimensional “z”

$$\frac{dy}{dt} = -k_3 A y - \frac{k_2 k_5 A}{2 k_4} x y + \frac{1}{2} f \frac{k_2 k_5 A}{k_4} \left(\frac{k_4 k_c B Z}{(k_5 A)^2} \right) + \frac{k_{12} B}{k_5 A},$$

sustituyendo las variables adimensionales encontradas en los términos reagrupados

$$\frac{dy}{dt} = -k_3Ay - \frac{k_2k_5A}{2k_4}xy + \frac{1}{2}f\frac{k_2k_5A}{k_4}z + \frac{k_{12}B}{k_5A},$$

multiplicando k_5A

$$\frac{dy}{dt} = -k_5A\frac{k_3Ay}{k_5A} - k_5A\frac{k_2}{2k_4}xy + \frac{1}{2}fk_5A\frac{k_2}{k_4}z + k_5A\frac{k_{12}B}{k_5A},$$

factorizando k_5A

$$\frac{dy}{dt} = -k_5A\left(\frac{k_3Ay}{k_5A} - \frac{k_2}{2k_4}xy + \frac{1}{2}f\frac{k_2}{k_4}z + k_{12}B\right),$$

reagrupando términos para encontrar parámetros adimensionales

$$\frac{dy}{dt} = k_5A\left[\frac{k_2}{2k_4}\left(-\frac{2k_3k_4}{k_2k_5}\right)y - \frac{k_2}{2k_4}xy + \frac{1}{2}f\frac{k_2}{k_4}z + k_{12}B\right],$$

factorizando $\frac{k_2}{2k_4}$

$$\frac{dy}{dt} = k_5A\left[\frac{k_2}{2k_4}(-qy - xy + fz + \alpha)\right],$$

multiplicando por el factor $\frac{2k_4k_cB}{k_2k_5A}$

$$\frac{2k_4k_cB}{k_2k_5A}\frac{dy}{dt} = -qy - xy + fz + \alpha,$$

donde:

$$\varepsilon' = \left(\frac{2k_4k_cB}{k_2k_5A}\right),$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{-qy - xy + fz + \alpha}{\varepsilon'},$$

multiplicando ambos lados de la ecuación por el cambio de variable para “z” y reagrupando términos se tiene:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{k_c k_4 B Z}{(k_5 A)^2}\right) = \frac{2k_5 A k_c k_4 B X Z}{(k_5 A)^2} - \frac{k_c^2 k_4 B^2 Z}{(k_5 A)^2},$$

sustituyendo la variable adimensional “z” en los términos reagrupados

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_5 k_c B A}{k_5 A} \left(\frac{2k_4}{k_5 A}\right) - k_c B \left[\frac{k_c k_4 B Z}{(k_5 A)^2}\right],$$

$$\frac{dz}{dt} = k_c B \left(\frac{2k_4}{k_5 A}\right) - k_c B \left[\frac{k_c k_4 B Z}{(k_5 A)^2}\right],$$

sustituyendo las variables adimensionales encontradas

$$k_c B \frac{dz}{d\tau} = k_c B(x - z),$$

$$\frac{k_c B}{k_c B} \frac{dz}{d\tau} = (x - z),$$

finalmente se obtiene

$$\frac{dz}{d\tau} = (x - z).$$

El modelo se transforma en un sistema de 3 ecuaciones diferenciales no lineales con 3 incógnitas [7]

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{qy - xy + x - x^2}{\varepsilon}, \quad (2.1.3d)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{-qy - xy + fz + \alpha}{\varepsilon'}, \quad (2.1.3e)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = (x - z). \quad (2.1.3f)$$

Con parámetros:

$$\varepsilon = \frac{K_c B}{K_5 A}; \quad \varepsilon' = \frac{2K_4 K_c B}{K_2 K_5 A}; \quad q = \frac{2K_3 K_4}{K_2 K_5}.$$

El modelo se reduce al considerar que el parámetro ε' es muy grande, por lo tanto el cociente donde aparece dicho parámetro tiende a "0".

$$\varepsilon' = \frac{2K_4 K_c B}{K_2 K_5 A} \approx \frac{(10^4)(10^6)}{(10^2)(10^4)} = 10^4$$

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = x(1 - x) + (fz + \alpha) \frac{q - x}{q + x}, \quad (2.1.3g)$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z. \quad (2.1.3h)$$

donde: x , y , z son variables adimensionales las cuales están relacionadas con: $x = [\text{HBrO}_2]$, $y = [\text{Br}^-]$ y $z = [\text{Forma oxidada del catalizador}]$, respectivamente; ε , ε' y q son parámetros de control y f es un factor estequiométrico [7].

2.2.-Cinética y modelación matemática de la reacción BR

El mecanismo de la reacción BR de igual forma es del tipo oxidación-reducción (ver sección 1.4.2). El primer proceso hace referencia a la oxidación de los iones de yodo I^- a partir de los iones yodato, los cuales producen ácido yodoso y yodo molecular. El segundo proceso de la reacción es un proceso auto-catalítico debido al ácido yodoso HIO_2 , y la oxidación reducción del indicador. El tercero y último proceso, es la oxidación del compuesto orgánico: ácido yodomalónico nuevamente mediante la catálisis para producir iones yoduro. Estos tres procesos constituyen un único proceso químico de retroalimentación [8-12]. Las reacciones químicas de estos tres procesos se describen mediante las ecuaciones intermedias, mostradas en el mecanismo de reacción reducido de abajo, la cual explica la aparición del color blanco (reacciones 3 a 5), el color naranja ópalo se debe a la aparición del I_2 (reacción 11) y finalmente el color morado se debe a que el almidón atrapa al I^- (formado en la reacción 12) conformando así el complejo yodo-almidón el cual se precipita, lo que explica por qué la reacción se detiene, esto debido a que el I^- se agota [8-12].

Proponiendo un cambio de variable:



Se construye la cinética para cada una de las reacciones químicas y se emplea ley de acción de masas para construir el modelo.

Se obtiene:

1. $A + Y + 2h \rightarrow X + W$
2. $X + Y + h \rightarrow 2W$
3. $Y + W + h \rightarrow Z + OH^- + H^+$
4. $A + X + h \rightarrow 2X + 0.5O_2$
5. $2X + A + W + h$
6. $IO_2 + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow HIO_2 + Mn(OH)^{2+}$
7. $Mn(OH)^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + HO_2$
8. $HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2$
9. $Z + C \rightarrow ICH(COOH)_2 + h + Y$
10. $W + B \rightarrow Y + O_2 + 2h^+ + OH^-$

Sumando las ecuaciones químicas 6,7 y 8 se obtiene:

1. $A + Y + 2h \rightarrow X + W$
2. $X + Y + h \rightarrow 2W$
3. $Y + W + h \rightarrow Z + OH^- + H^+$
4. $A + X + h \rightarrow 2X + 0.5O_2$
5. $2X + A + W + h$
6. $IO_2 \rightarrow X + O_2$
7. $Z + C \rightarrow ICH(COOH)_2 + h + Y$
8. $W + B \rightarrow Y + O_2 + 2h^+ + OH^-$

Se construye el siguiente modelo matemático mediante un procedimiento similar al realizado para obtener las ecuaciones (2.1.2d), (2.1.2e) y (2.1.2f), y se obtiene que:

$$\frac{dX}{dt} = k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_4AhX - 2k_5X^2 + k_c[IO_2], \quad (2.2.1a)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_3hYW + k_9CZ + k_{10}BW, \quad (2.2.1b)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3hYW - k_9CZ, \quad (2.2.1c)$$

$$\frac{dW}{dt} = k_1AhY + 2k_2hXY - k_3hYW + k_5X^2 - k_{10}BW. \quad (2.2.1d)$$

De la ecuación química 6 se tiene:

$$k_c[IO_2] = k_c'[X][O_2], \quad (2.2.1e)$$

Al considerar $[O_2]=1$ debido a que el oxígeno creado en la reacción se desprende en forma de gas y aparentemente no existe equilibrio de fases, se obtiene:

$$k_c[IO_2] = k_c'[X], \quad (2.2.1f)$$

de lo cual se concluye

$$IO_2 = \frac{k_c'X}{k_c}.$$

Sustituyendo este resultado en las ecuaciones (2.2.1a), (2.2.1b), (2.2.1c) y (2.2.1d)

El modelo matemático para la reacción BR se reduce a lo siguiente:

$$\frac{dX}{dt} = k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_4AhX - 2k_5X^2 + k_c'X, \quad (2.2.2a)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_3hYW + k_9CZ + k_{10}BW, \quad (2.2.2b)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3 h Y W - k_9 C Z, \quad (2.2.2c)$$

$$\frac{dW}{dt} = k_1 A h Y + 2k_2 h X Y - k_3 h Y W + k_5 X^2 - k_{10} B W. \quad (2.2.2d)$$

2.3.-Análisis de estabilidad lineal

En un sistema dinámico 2D, existen dos variables dependientes y por lo tanto dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden **[13-15]**:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) = ax + by, \quad (2.3.1a)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y) = cx + dy. \quad (2.3.1b)$$

Donde a, b, c, y d son constantes. Nótese que si el sistema se encuentra en el origen (0, 0) el cambio de las variables en el tiempo es cero, $f(0, 0) = 0$ y $g(0, 0) = 0$, y por lo tanto no cambia su estado. En este caso, el origen es lo que se conoce como un punto fijo. Las ecuaciones 2.3.1 son lineales porque tiene las siguientes propiedades **[13-15]**:

1.- Si la solución obtenida para la condición inicial $x(0) = x_0$, $y(0) = y_0$ es $x(t)$ y $y(t)$ entonces cuando las condiciones iniciales son $x(0) = kx_0$, $y(0) = ky_0$, la solución es $kx(t)$ y $ky(t)$, donde k es cualquier constante.

2.- Si la solución obtenida para las condiciones iniciales x_{10} , y_{10} y x_{20} , y_{20} , son $x_1(t)$, $y_1(t)$ y $x_2(t)$, $y_2(t)$, respectivamente, entonces la solución para las condiciones iniciales $x_{10} + x_{20}$, $y_{10} + y_{20}$, son $x_1(t) + x_2(t)$ y $y_1(t) + y_2(t)$.

Siempre es posible transformar dos ecuaciones lineales de primer orden en una sola ecuación lineal **[13-15]**. Observemos que la segunda expresión de las ecuaciones 2.3.1 puede ser escrita como:

$$\left(\frac{d}{dt} - d\right)y = cx. \quad (2.3.2)$$

Si aplicamos $(d/dt - d)$ a la primera expresión de las ecuaciones 2.3.1 tendremos:

$$\left(\frac{d}{dt} - d\right)\frac{dx}{dt} = a\left(\frac{d}{dt} - d\right)x + b\left(\frac{d}{dt} - d\right)y,$$

y sustituyendo la ecuación 2.3.2:

$$\frac{d^2x}{dt^2} - (a + d)\frac{dx}{dt} + (ad - bc)x = 0. \quad (2.3.3)$$

Se puede observar que el coeficiente del término dx/dt es igual a menos la traza de la matriz.

$$(\lambda^2 - (a + d)\lambda + (ad - bc))(ce^{\lambda t}) = 0.$$

Que es cero solo cuando:

$$\lambda^2 - (a + d)\lambda + (ad - bc) = 0. \quad (2.3.5)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación característica la cual tiene dos raíces: λ_1 y λ_2 . **[13-15]**. Entonces ambas raíces son soluciones de la solución general y como el sistema es lineal, entonces

$$x(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t}. \quad (2.3.6)$$

Es la solución general. Las constantes c_1, c_2 , se obtienen de las condiciones iniciales y $y(t)$ tiene la misma forma pero con diferentes coeficientes.

Existe otra forma de resolver las ecuaciones 13; escribiéndolas en una matriz:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (2.3.7)$$

En notación vectorial, tenemos

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = M\mathbf{u}, \quad (2.3.8)$$

donde

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}; M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \quad (2.3.9)$$

Tenemos que encontrar la solución, la cual es un conjunto de funciones de t , y al mismo tiempo los eigenvectores de la matriz M **[13-15]**. Recordemos que el vector propio v_1 de la matriz M tiene la forma

$$M * v_1 = \lambda_1 v_1. \quad (2.3.10)$$

Esta propiedad se usa cuando una matriz opera sobre uno de estos vectores propios, el resultado es otro vector que apunta en la misma dirección que el vector propio. El vector resultante es más largo o más corto que el vector propio original, por un factor escalar λ_1 llamado valor propio (si λ_1 es negativo entonces el vector resultante apunta en la dirección opuesta a la del vector propio original; esto también es posible si λ_1 es un número complejo). Resulta que esta λ_1 es la misma cantidad que la λ_1 definida en la ecuación característica **[13-15]**.

Si el valor inicial de $x(t)$ es una constante de tiempo para uno de esos vectores propios v_1 , entonces inicialmente tenemos que:

$$\frac{dx}{dt} = M * ((constante)v_1) = (constante)\lambda_1 v_1. \quad (2.3.11)$$

Esto significa que dx/dt también apunta en la dirección del vector propio v_1 . Es importante aclarar que cuando x y la razón de cambio dx/dt apuntan en la misma dirección, entonces este vector continuara apuntando en esa misma dirección para todo tiempo, y la trayectoria, marcada por la punta del vector, será una línea recta. Por consiguiente si inicialmente $x(t)$ apunta en la dirección de un vector propio: ($x(0)=(constante)v_1$), entonces podemos estar seguros de que la solución tiene que ser de la forma $x(t) = f(t) v_1$ para alguna función escalar $f(t)$. Sustituyendo esta forma de la solución dentro de la ecuación anterior, se tiene que **[15]**:

$$\frac{df(t)}{dt} v_1 = M * (f(t)v_1). \quad (2.3.12)$$

También se puede usar la ecuación 2.3.10:

$$\frac{df(t)}{dt} v_1 = f(t)\lambda_1 v_1. \quad (2.3.13)$$

Podemos eliminar v_1 de ambos lados de la ecuación para obtener:

$$\frac{df(t)}{dt} = \lambda_1 f(t). \quad (2.3.14)$$

Hemos reducido nuestras ecuaciones bidimensionales en una sola ecuación unidimensional, de la cual conocemos la solución: $f(t) = f_1 e^{\lambda_1 t}$, donde f_1 es una constante que depende de las condiciones iniciales. Todo esto, también es aplicable a cualesquiera otros eigenvectores, los llamaremos v_1, v_2 .

Ahora hay dos eigenvectores apuntando en diferentes direcciones (lo cual generalmente es cierto), podemos escribir cualquier vector con condición inicial x_0 como una combinación lineal de estos eigenvectores **[15]**,

$$x_0 = f_1 v_1 + f_2 v_2. \quad (2.3.15)$$

Recordemos que dijimos que la solución de una suma de condiciones iniciales es la suma de las soluciones de las condiciones iniciales individuales. Como vimos la solución para el vector inicial $v_1 f_1$ es $f_1 e^{\lambda_1 t} v_1$; de manera similar si el vector inicial es $v_2 f_2$, entonces su solución es $f_2 e^{\lambda_2 t} v_2$. Entonces cuando la condición inicial esta expresada como en la ecuación 2.3.15, la solución es **[15]**:

(2.3.16)

$$x(t) = f_1 e^{\lambda_1 t} v_1 + f_2 e^{\lambda_2 t} v_2.$$

Este proceso no es solo un análisis del método de solución de vectores y valores propios, estas ecuaciones lineales de dos dimensiones en realidad solo tienen dos tipos de comportamientos, uno asociado a cada uno de sus dos vectores propios. Este sistema es ahora la suma matemática de esos dos tipos de comportamientos, pero más importante aún los dos comportamientos son independientes entre sí. Cuando ambos comportamientos tienen parte real negativa, entonces el par de exponenciales que aparecen en la ecuación 2.3.16 decrecen en magnitud, y en consecuencia $x(t)$ debe estar cayendo hacia el origen; se dice entonces que dicho comportamiento es estable, y que el sistema en si es estable **[15]**.

Si cualquiera de los tiene parte real positiva, entonces la exponencial correspondiente crece con el tiempo; en este caso, $x(t)$ crecerá en magnitud y se mueve lejos del origen (excepto f_1 o f_2 sea idénticamente cero), se dice que el comportamiento está en un lapso inestable **[15]**.

Es posible que tanto ambos valores propios como vectores propios sean complejos, cuando esto pasa, no podemos saber las direcciones de los vectores propios en el espacio fase real, y por lo tanto no somos capaces de encontrar ninguna trayectoria en línea recta. En este caso, las orbitas tienden a trazar espirales alrededor del origen, pero la noción de estabilidad aun es aplicable a este caso cuando las espirales crecen hacia adentro (al punto fijo); en un sistema inestable, los trazos en espiral crecen hacia afuera (se alejan del punto fijo).

Para poder resolver los vectores y valores propios, podemos escribir la ecuación 2.3.16 de la siguiente manera **[15]**

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \end{bmatrix} \quad (2.3.17)$$

el vector columna aparece en ambos lados y se fija para cualquiera de los vectores propios y λ también se fija para el correspondiente valor propio, reescribiendo estas ecuaciones como dos ecuaciones escalares, entonces podemos volver a escribir todo como una matriz, nuevamente encontramos que esta matriz puede ser escrita como:

$$\begin{bmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \end{bmatrix} = 0. \quad (2.3.18)$$

Esta ecuación solo tiene una solución distinta de cero para la columna de vectores v que es cuando el determinante de la matriz es cero; esto es: (2.3.19)

$$(a - \lambda)(d - \lambda) - bc = 0.$$

Nótese que nuevamente se tiene la ecuación característica, cuyas soluciones son justamente λ_1, λ_2 , descritas previamente **[15]**.

De algebra lineal sabemos que la solución del sistema es una combinación lineal de los vectores propios (eigenvectores), que en general tienen la forma:

$$x(t) = e^{\lambda t} v. \quad (2.3.20)$$

Donde $v \neq 0$ es un vector fijo por determinar y λ es un factor de crecimiento a ser determinado. Para encontrar los valores de v y λ se sustituye la expresión (2.3.20) dentro de $\dot{x} = Ax$

$$\lambda e^{\lambda t} v = A e^{\lambda t} v. \quad (2.3.21)$$

y dividiendo por el término exponencial nos queda que:

$$\lambda v = Av. \quad (2.3.22)$$

entonces se dice que la solución existe si v es un vector propio de A con su correspondiente valor propio λ . En general los valores propios de una matriz A están determinados por la ecuación característica $\det(A-\lambda I)=0$

En nuestro caso se analiza una A matriz 2×2 [15].

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}. \quad (2.3.23)$$

En este caso la ecuación característica toma la forma:

$$\det \begin{pmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{pmatrix} = 0. \quad (2.3.24)$$

Resolviendo la expresión:

$$\lambda^2 - T\lambda + \det(A) = 0, \quad (2.3.25)$$

donde:

$$T = \text{traza}(A), \quad (2.3.26)$$

entonces:

$$\lambda_{1,2} = \frac{T \pm \sqrt{T^2 - 4\det(A)}}{2}. \quad (2.3.27)$$

Pero de la teoría de sistemas lineales [13-15]:

- 1.- Si $\lambda_{1,2} = \pm ib$, el eigenvalor es un imaginario puro. Este caso genera trayectorias cerradas que oscilan alrededor del punto fijo.
- 2.- Si $T < 0$ y $\lambda_{1,2} = a \pm ib$; entonces el sistema es un atractor y oscila por trayectoria elípticas en torno al punto fijo.
- 3.- Si resulta que $\lambda_{1,2} \in \mathbb{R}$; es decir, que los valores propios son números reales, entonces el sistema puede ser un atractor o un repulsor.

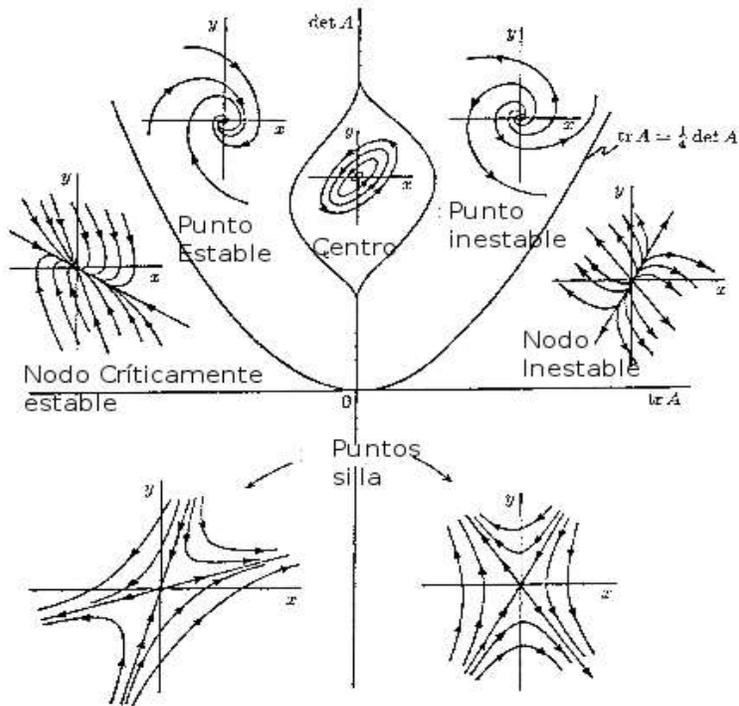


Figura 2.3.1. Diagrama de estabilidad. Donde “tr A” representa la traza de la matriz Jacobiana y “det A” el determinante de la matriz Jacobiana. Tomado de [16].

Para el caso en el cual el sistema experimenta una pequeña perturbación se tiene lo siguiente:

En general se tiene un sistema de dos ecuaciones:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y), \tag{2.3.28a}$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y), \tag{2.3.28b}$$

Donde estas funciones contienen términos no lineales que hacen que sea muy difícil encontrar sus soluciones analíticas. Supongamos que un punto fijo está en (x^*, y^*) , entonces f y g son cero en ese punto [13-15].

$$f(x^*, y^*) = 0; g(x^*, y^*) = 0, \tag{2.3.29a}$$

$$\tag{2.3.29b}$$

$$u = x - x^*, v = y - y^*.$$

Entonces, u , v representan pequeñas perturbaciones alrededor del punto fijo. Para saber si esta perturbación crece o decrece, necesitamos encontrar las expresiones para \dot{u} y \dot{v} . Vemos que:

$$\dot{u} = \dot{x}, \quad x^* = x - u. \quad (2.3.30)$$

Sustituyendo x^* y y^* en la expresión para f y g , haciendo una aproximación en serie de Taylor **[13-15]**:

$$\dot{u} = f(x^*, y^*) + u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + O(u^2, v^2, uv), \quad (2.3.31a)$$

$$\dot{v} = g(x^*, y^*) + u \frac{\partial g}{\partial x} + v \frac{\partial g}{\partial y} + O(u^2, v^2, uv), \quad (2.3.31b)$$

dado que f y g , evaluadas en el punto fijo, son cero, y truncando el desarrollo en serie a partir de los términos de segundo orden, obtenemos **[13-15]**:

$$\dot{u} = u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y}, \quad (2.3.32a)$$

$$\dot{v} = u \frac{\partial g}{\partial x} + v \frac{\partial g}{\partial y}. \quad (2.3.32b)$$

Donde un sistema de dos ecuaciones puede escribirse de la forma:

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (2.3.33)$$

Donde J es la matriz Jacobiana del sistema evaluada en el punto fijo. Observamos que ahora tenemos una aproximación lineal del sistema alrededor del punto fijo (x^*, y^*) , cuya solución se puede obtener de la misma forma que en el caso lineal, donde ahora $A=J$ **[13-15] [ver Ec. (2.4.22)]**.

2.4.-Método numérico de Runge Kutta.

Uno de los métodos más utilizados para resolver numéricamente problemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales es el método de Runge-Kutta de cuarto orden, el cual proporciona un pequeño margen de error con respecto a la solución real del problema y es fácilmente programable en un software

para realizar las iteraciones necesarias. Hay variaciones en el método de Runge-Kutta de cuarto orden pero el más utilizado es el método en el cual se elige un tamaño de paso Δt y un número máximo de iteraciones N tal que **[14-16]**:

$$k_1 = \Delta t * f(t_k, y_k), \quad (2.4.1a)$$

$$k_2 = \Delta t * f\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, y_k + \frac{k_1}{2}\right), \quad (2.4.1b)$$

$$k_3 = \Delta t * f\left(t_k + \frac{\Delta t}{2}, y_k + \frac{k_2}{2}\right), \quad (2.4.1c)$$

$$k_4 = \Delta t * f(t_k + \Delta t, y_k + k_3), \quad (2.4.1d)$$

$$y_{k+1} = y_k + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \quad (2.4.1e)$$

Para $k = 0, \dots, N-1$. La solución se da a lo largo del intervalo $(t_0, t_0 + \Delta t, N)$.

2.5.-Método numérico para ecuaciones de reacción difusión.

Para resolver numéricamente un sistema de ecuaciones de reacción difusión se emplea el método de Runge Kutta para la aproximar la parte temporal con un paso de tiempo dt , y se empleará una malla cuadrada de $n \times n$ puntos con longitud Δx de largo y Δy de ancho para una celda de la malla para discretizar el espacio, sobre la cual se aplica la aproximación de diferencias funcionales para calcular los laplacianos en las ecuaciones de reacción difusión a cuatro vecinos cercanos y que se expresan como **[15]**:

$$\nabla_{i,j}^2 u = \frac{1}{12(\Delta x)^2} [-u(i-2, j, t) + 16u(i-1, j, t) - 30u(i, j, t) + 16u(i+1, j, t) - u(i+2, j, t)] + \frac{1}{12(\Delta x)^2} [-u(i, j-2, t) + 16u(i, j-1, t) - 30u(i, j, t) - u(i, j+2, t)]. \quad (2.5.1a)$$

$$\nabla_{i,j}^2 u = \frac{1}{12(\Delta y)^2} [-u(i-2, j, t) + 16u(i-1, j, t) - 30u(i, j, t) + 16u(i+1, j, t) - u(i+2, j, t)] + \frac{1}{12(\Delta y)^2} [-u(i, j-2, t) + 16u(i, j-1, t) - 30u(i, j, t) - u(i, j+2, t)]. \quad (2.5.1b)$$

Donde los índices $i, j = 1, 2, 3, \dots, 512$ y cada pareja (i, j) representan el punto de la i -ésima columna y j -ésima columna sobre la malla **[15]**.

Bibliografía

- [1] R. Vilcu, T. Danciu, D. Bala, The study of Bray-Liebhafsky Reaction Over a Wide Range of Temperatures. II Modelling, *Discrete Dynamics in Nature and Society* (1998) Vol. 4, p. 55.
- [2] R. M. Noyes, L. V. Kalachev, R. J. Field, Mathematical Model of the Bray-Liebhafsky Oscillations, *J. Phys. Chem.* (1995) Vol. 99, p. 3514.
- [3] S. D. Furrow, R. Cervellati, G. Amadori, New Substrate for the Oscillating Briggs-Rauscher Reaction, *J. Phys. Chem.* (2002), Vol. 106, p. 5841.
- [4] A. M. Zhabotinsky, A history of chemical oscillations and waves, *Chaos* (1991), Vol. 1, No. 4.
- [5] D. Zhang, L. Györgyi, W. R. Peltier, Deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction: Experiments and Simulations, *Chaos* (1993), Vol. 3, p. 723
- [6] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system, *J. Am. Chem. Soc.* (1972), Vol. 94, p. 8649.
- [7] F. Ságues, I. Epstein, Nonlinear chemical dynamics, *Dalton Trans.* (2003), p. 1202.
- [8] S. D. Furrow, R. M. Noyes, The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 1. Examination of Subsystems, *J. Am. Chem. Soc.* (1982), Vol. 104, p. 38.
- [9] S. D. Furrow, R. M. Noyes, The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 2. Effects of Substitutions and Additions, *J. Am. Chem. Soc.* (1982), Vol. 102, p. 42.
- [10] R. M. Noyes, S. D. Furrow, The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 3. A Skeleton Mechanism for Oscillations, *J. Am. Chem. Soc.* (1982), Vol. 104, p. 45.
- [11] T. Turányi, Rate Sensitivity Analysis of a Model of Briggs-Rauscher reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.* (1991), Vol. 45, p. 235.
- [12] K. Kyoung-Ran, J. L. Dong, The Effect of an External Periodic Perturbation on a Burst Oscillation in a Simple Model for the Briggs-Rauscher Reaction, *Bull. Korean Chem.* (2008), Vol. 29, p. 2365.
- [13] Niels F. Otani. Two-dimensional dynamics. *Case Western Reserve University*, Department of Biomedical Engineering, EBME 309. 10 February 2003.
- [14] Steven H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. Perseus Books Publishing, L.L.C., 1994. Massachusetts, EUA. p. 123.
- [15] M. G., Abraham (2011). Estudio de la dinámica de remodelación ósea. (Tesis de licenciatura). Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Puebla, Pue. México.
- [16] Boyce, W. E., & Di Prima, R. C. (1977). Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera, Edit. Limusa, México.

Capítulo III

Resultados teóricos y experimentales

A continuación, se presentan los resultados experimentales y teóricos de la variante de la reacción de Belousov y Zhabotinsky (BZ) y la reacción de Briggs Rauscher (BR). En la sección 3.1 se describe la reproducción experimental de la reacción BZ. En La sección 3.2 se discutirán los resultados obtenidos al evaluar las velocidades de reacción de algunas de las reacciones intermedias de la reacción BZ, esto, con el fin de corroborar que efectivamente son del orden elemental. En la sección 3.2.1 y 3.2.2 se discuten los resultados experimentales obtenidos al estudiar el comportamiento temporal y espacio-temporal de la reacción BZ. La sección 3.3 discute los resultados experimentales y teóricos de la reacción BR, se estudian el comportamiento temporal y espacio-temporal de dicha reacción, con la finalidad de descubrir los mecanismos subyacentes que provocan la emergencia de fenómenos colectivos. En la sección 3.4 se realiza el estudio matemático del modelo del Oregonador modificado. En esta sección se estudia analíticamente las oscilaciones químicas y la aparición de criticalidad autoorganizada en los patrones espacio-temporales que emergen cuando una pequeña perturbación provocada por la difusión, genera inestabilidad en un sistema casi homogéneo. Finalmente, en la sección 3.5 se describe tanto teóricamente como experimentalmente, la influencia la temperatura en el mecanismo de reacción BZ, encontrándose una correlación entre experimento y el modelo matemático. Nuevamente se comprueba la existencia de fenómenos emergentes en la reacción BZ

3.1. Reproducción experimental de una variante de la reacción BZ

Se realizan dos eventos experimentales independientes entre sí, a condiciones normales de temperatura (25 grados centígrados aproximadamente) y presión (1atm). El material de laboratorio necesario, así como los reactivos para realizar la reacción están dados en la siguiente tabla:

Tabla 3.1.1. Material de laboratorio y reactivos químicos para la reacción BZ

Material de laboratorio	Reactivos químicos
Balanza gravimétrica	2 mL de ácido sulfúrico
Vidrio de reloj	67 mL de agua destilada
Cámara de video	1 g de ácido malónico

Espátula	5 g de bromato de potasio
Pipeta	1 g de bromuro de potasio
Vaso de precipitados	1 mL de ferroína
Parrilla eléctrica	1 mL de jabón
Agitador magnético	
Perilla	

Procedimiento Experimental 1: Se preparan las siguientes disoluciones, **disolución 1:** se agregan 5 g de bromato de potasio a 67 mL de agua destilada; **disolución 2:** se agrega 1 g de Bromuro de sodio a 10 mL de agua destilada; y **disolución 3:** agregar 1g de ácido malónico a 10 mL de agua destilada. A continuación, se realizan los siguientes pasos: **a)** Agregar 12 mL de la disolución del bromato de potasio en un vaso de precipitados y mantener en agitación la disolución. **b)** Agregar 2 mL del ácido malónico en solución en el vaso de precipitados donde se fue vertido el bromato de potasio. **c)** Agregar 1 mL de bromuro de potasio a esta solución. Esta mezcla tomará un color amarillo, hay que esperar a que desaparezca el color amarillo. **d)** Agregar 1 mL de Ferroína como indicador para la reacción química.

Procedimiento Experimental 2: Se preparan nuevamente las mismas disoluciones que en el procedimiento experimental 1, solamente que en este caso adicionalmente se disuelve una gota de jabón en 1 mL de agua destilada. El procedimiento experimental que se realiza son los pasos a)-d) que, en el caso anterior, pero se sustituye el vaso de precipitados por el reloj de vidrio, así mismo se suprime la agitación y se agregar la disolución del jabón a la mezcla final de reactivos, este paso es para facilitar el proceso de reacción de los componentes químicos.

3.2.-Obtención del orden de la variante reacción BZ por el método de velocidades iniciales

Se evaluaron los órdenes de reacción de algunas reacciones intermedias del mecanismo químico de la variante de la reacción BZ. La evaluación del orden de

reacción se llevó a cabo para comprobar que las reacciones químicas estudiadas son elementales. (ver referencias [4,5,13] de capítulo 1 y [4-9] del capítulo 2).

No es tan fácil determinar el avance de reacción y evaluar el orden de reacción, sin embargo, existen algunos métodos prácticos, tal es el caso del método de las **reacciones de reloj**, las cuales son reacciones con mayor rapidez que la reacción bajo estudio. Dichas reacciones transcurren al mismo tiempo que la reacción bajo estudio y que sirven para detectar en qué momento finalizó la reacción bajo estudio mediante un cambio brusco de coloración. (ver figura 3.2.1) [1].



El bromo aparece como producto de la reacción principal. El Br_2 en exceso colorea la disolución formando un complejo con el almidón.

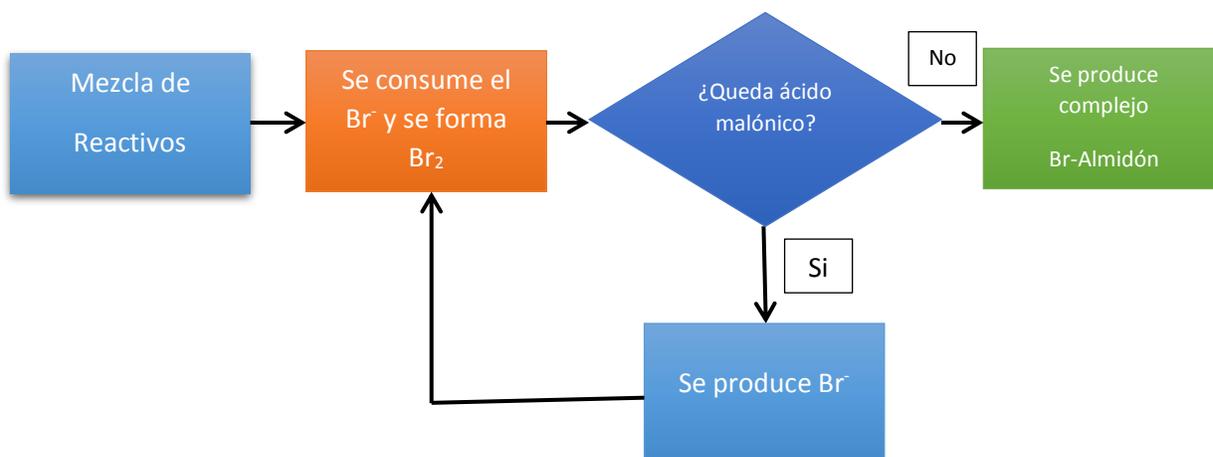


Figura 3.2.1. Algoritmo empleado para el acoplamiento de reacciones químicas para la obtención de la velocidad de reacción y constante de velocidad por el método de velocidades iniciales. Modificado de [1].

La ecuación o ley de velocidad de la reacción objeto de estudio puede escribirse como:

$$v = k[CH_3(COOH)_3]^m [KBrO_3]^n \quad (3.2.1)$$

Utilizando el **método de las velocidades iniciales** con la finalidad de evaluar el orden de reacción. En dicho método se busca determinar la velocidad de reacción al inicio de esta, es decir, cuando se ha consumido menos del 5-10% de los reactivos **[1]**. Para conseguir este objetivo pondremos siempre la misma y cantidad de ácido malónico en nuestros experimentos. Posteriormente, se mide el tiempo, t , necesario para la formación de una cantidad fija de bromo la cual produce la desaparición completa del ácido malónico; conociendo la estequiometría de las reacciones, entonces la velocidad será **[1]**:

$$\begin{aligned} v_i &= \frac{\Delta[\text{ácido malónico}]}{t} = -\frac{1\Delta[\text{ácido malónico}]}{2t} \\ &= -\frac{[\text{ácido malónico}]_{final} - [\text{ácido malónico}]_{inicial}}{2t} \\ &= \frac{[\text{ácido malónico}]_{inicial}}{2t} \end{aligned}$$

Entonces la constante de velocidad y los órdenes de reacción del proceso se encuentran manteniendo constante la concentración del ácido malónico en un grupo de experimentos y en otro la del bromuro. Por lo tanto, la velocidad de reacción se escribe como:

$$\begin{aligned} v_i &= k' [Br^-]^n \text{ Donde } k' = [\text{ácido malónico}]^m \\ v_i &= k'' [\text{ácido malónico}]^m \text{ Donde } k'' = [Br^-]^n \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Siendo k' y k'' las constantes aparentes de pseudo-orden **[1]**.

Tomando logaritmos en estas dos últimas expresiones y haciendo una representación de $\log v_i$ vs $\log [Br^-]$ y $\log v_i$ vs $\log [\text{ácido malónico}]$ se obtendrán los órdenes de reacción parciales p m y n al evaluar la pendiente de dichas curvas y, finalmente las constantes de velocidad mediante la identificación de la ordenada al origen de dichas curvas **[1]**. Este procedimiento se permite calcular la velocidad de reacción a la temperatura a la cual se llevan a cabo los mismos, por lo tanto, es importante recordad que la constante de velocidad de reacción es una función de la temperatura.

Tabla 3.2.1. Material y reactivos empleados para evaluar la velocidad de reacción y constante de velocidad por el método de velocidades iniciales.

Material de laboratorio	Reactivos químicos
Balanza gravimétrica	3.7 mL de ácido sulfúrico
6 matraz Erlenmeyer de 50 mL	100 mL de agua destilada
Cámara de video	0.45 g de ácido malónico
Espátula	0.4 g de bromato de sodio
Pipeta	0.009 g de sulfato de manganeso II
6 probetas de 50 mL	10 g de almidón
Parrilla eléctrica	
Agitador magnético	
Perilla	

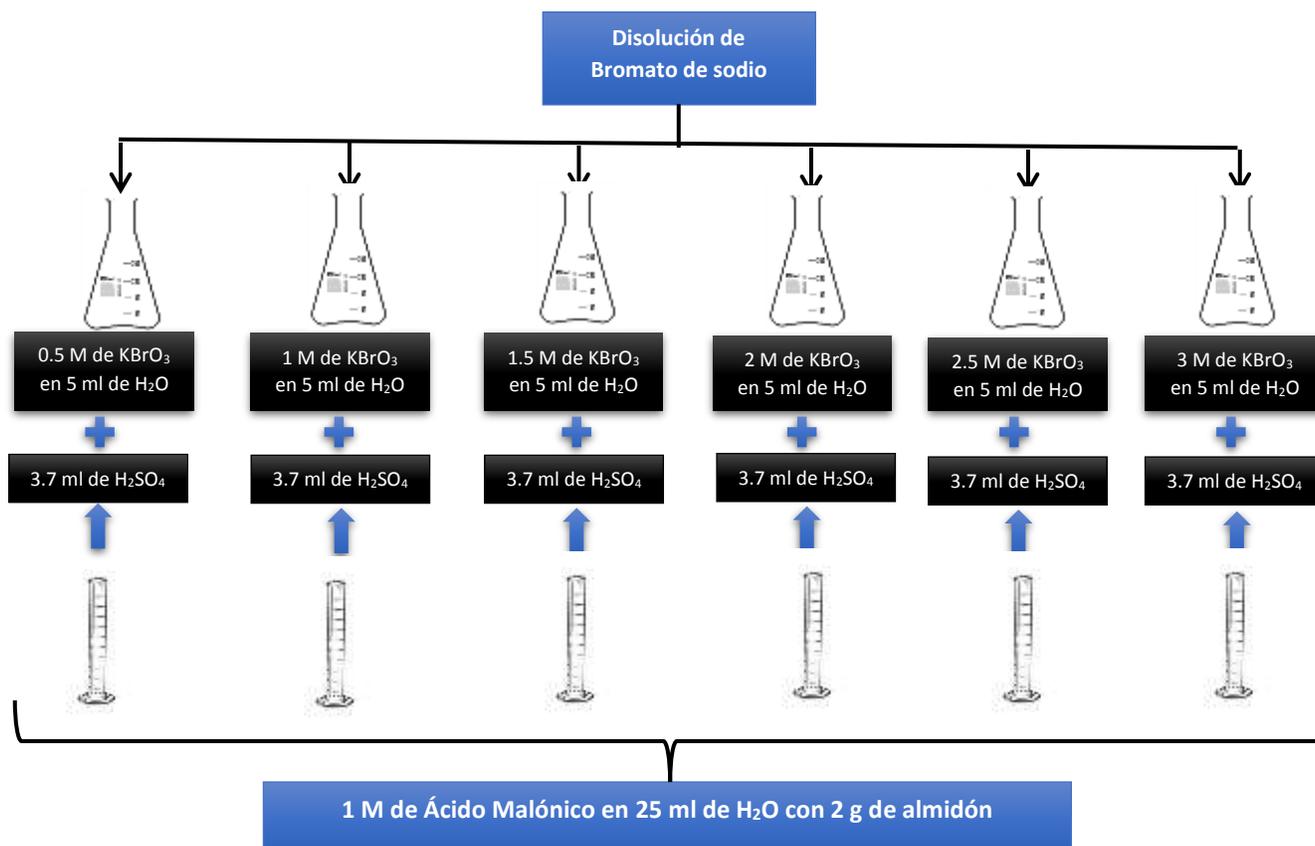


Figura 3.2.2. Procedimiento experimental para la evaluación de la velocidad de reacción y constante de velocidad por el método de velocidades iniciales.

Se construyó una tabla para los cinco experimentos, indicando la concentración de los reactivos (*KBr* y *ácido malónico*), sus logaritmos y el tiempo medido. Se calculó la velocidad de reacción para cada uno de los cinco casos.

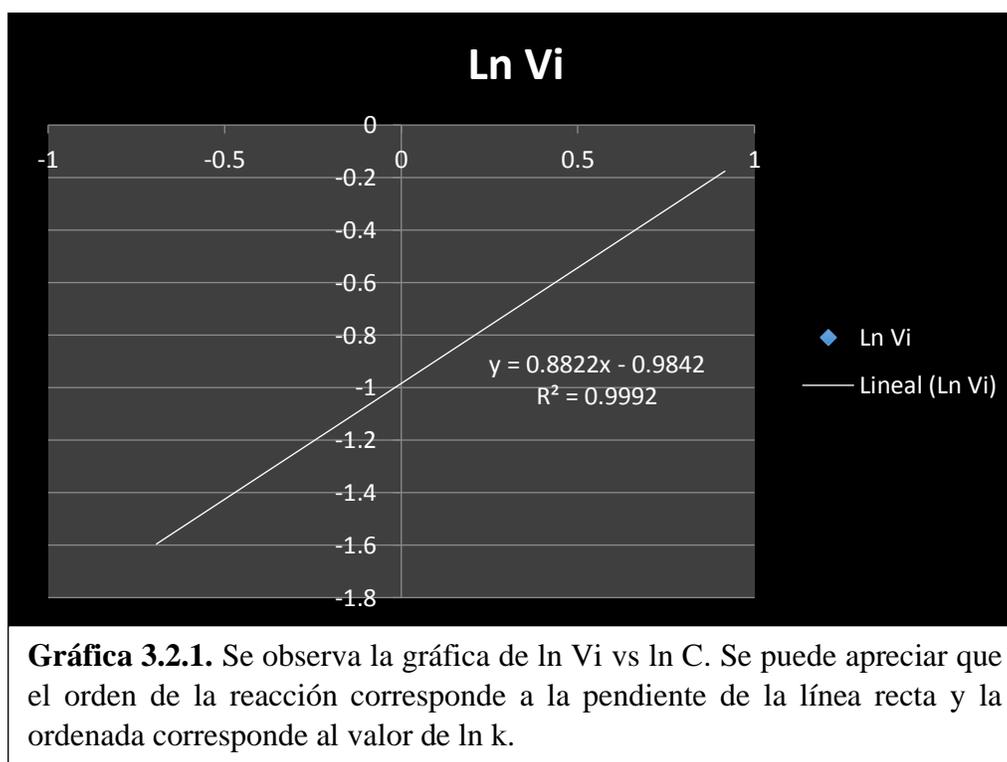
Se hizo la representación gráfica de la ecuación:

$$v_i = \ln k + n * \ln [KBrO_3]_{inicial} \quad (3.2.3)$$

Tabla 3.2.2. Resultados experimentales de la variación de la concentración de bromato de potasio

Concentración de KBrO3	t (s)	t(min)	Vi	Ln []	Ln Vi
0.5	75	1.25	0.2	-0.69314718	-1.60943791
1	79	1.31666667	0.37974684	0	-0.96825047
1.5	83	1.38333333	0.54216867	0.40546511	-0.61217812
2	87	1.45	0.68965517	0.69314718	-0.37156356
2.5	91	1.51666667	0.82417582	0.91629073	-0.19337139

Gráfica 3.2.1. Calculo del orden de reacción y constante de velocidad de reacción para los datos de la tabla 3.2.2

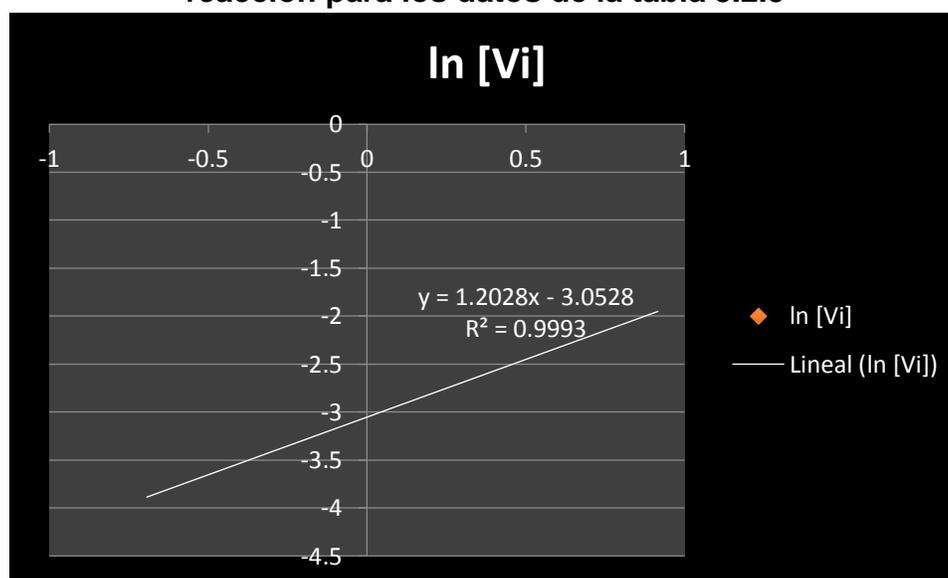


Se realizó el mismo procedimiento experimental para evaluar el orden de reacción con respecto al ácido malónico (ver figura 3.2.2) (se prepararon soluciones de ácido malónico a 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5M) y se mantuvo fija la concentración del $KBrO_3$ (1M).

Tabla 3.2.3. Resultados experimentales de la variación de la concentración de ácido malónico

Concentración de Ac. Mal.	t (s)	t(min)	V_i	$\ln[]$	$\ln [V_i]$
0.5	5	0.08333333	0.02083333	-0.69314718	-3.87120101
1	5.6	0.09333333	0.04666667	0	-3.06472515
1.5	6	0.1	0.075	0.40546511	-2.59026717
2	6.5	0.10833333	0.10833333	0.69314718	-2.22254239
2.5	7	0.11666667	0.14583333	0.91629073	-1.92529086

Gráfica 3.2.2. Calculo del orden de reacción y constante de velocidad de reacción para los datos de la tabla 3.2.3



Gráfica 3.2.2. Se observa la gráfica de $\ln V_i$ vs $\ln C$. Se puede apreciar que el orden de la reacción corresponde a la pendiente de la línea recta y la ordenada corresponde al valor de $\ln k$.

Empleando la siguiente ecuación se evaluó el orden de reacción global

$$v = k[CH_3(COOH)_3]^{0.822}[KBrO_3]^{1.2028} \quad (3.2.4)$$

Por lo tanto, el orden global de la reacción es:

$m+n$ = Orden global de reacción

$0.8222+1.2028=2.0248 \approx 2$ Por lo tanto el orden de reacción global aproximado es elemental.

Ahora evaluando:

$$v = k[CH_3(COOH)_3]^m[KBr]^n \quad (3.2.5)$$

Y graficando, la siguiente ecuación:

$$v_i = \ln k + n * \ln[KBr]_{inicial} \quad (3.2.6)$$

Variando la concentración de bromuro de potasio, se obtiene la tabla 3.2.4:

Tabla 3.2.4. Resultados experimentales de la variación de la concentración de bromuro de potasio

Concentración de KBr	t(s)	t(min)	Vi	Ln []	Ln Vi
0.5	9	0.15	1.66666667	-0.69314718	0.51082562
1	8	0.13333333	3.75	0	1.32175584
1.5	6	0.1	7.5	0.40546511	2.01490302
2	5	0.08333333	12	0.69314718	2.48490665
2.5	4	0.06666667	18.75	0.91629073	2.93119375

Gráfica 3.2.3. Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad de reacción para los datos de la tabla 3.2.4

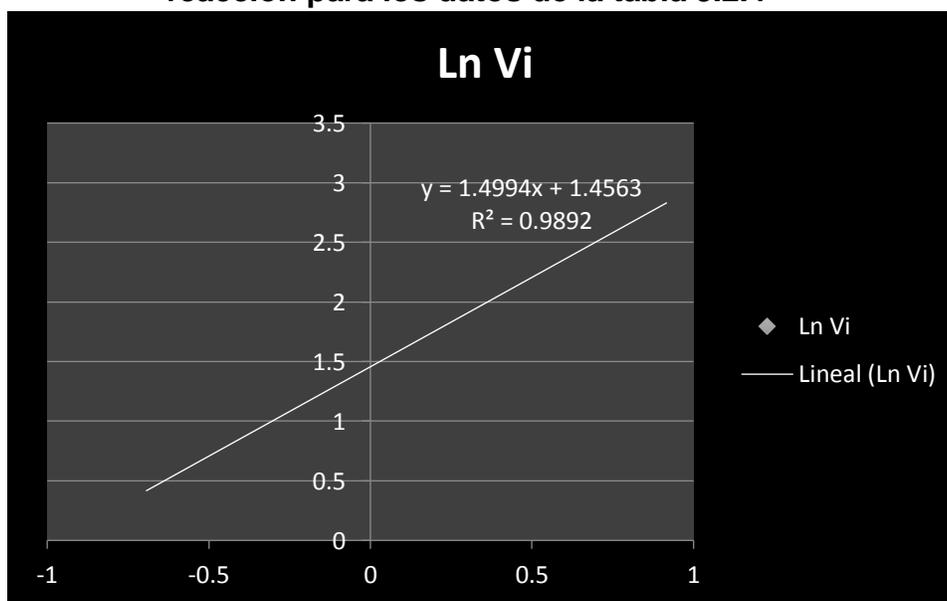


Figura 3.2.3. Se observa la gráfica de $\ln V_i$ vs $\ln C$. Se puede apreciar que el orden de la reacción corresponde a la pendiente de la línea recta y la ordenada corresponde al valor de $\ln k$.

Tabla 3.2.5. Resultados experimentales de la variación de la concentración de ácido malónico

Concentración de Ac Mal	t(s)	t(min)	Vi	ln[]	ln[Vi]
0.5	40	0.66666667	0.375	-0.69314718	-0.98082925
1	65	1.08333333	0.46153846	0	-0.77318989
1.5	90	1.5	0.5	0.40546511	-0.69314718
2	120	2	0.5	0.69314718	-0.69314718
2.5	150	2.5	0.5	0.91629073	-0.69314718

Gráfica 3.2.4. Calculo del orden de reacción y constante de velocidad de reacción para los datos de la tabla 3.2.5

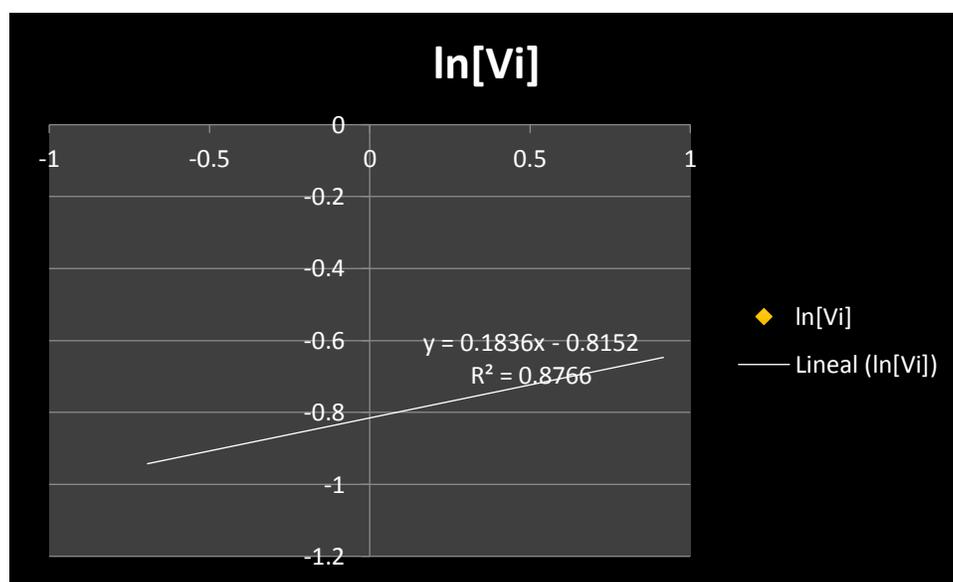


Figura 3.2.4. Se observa la gráfica de $\ln V_i$ vs $\ln C$. Se puede apreciar que el orden de la reacción corresponde a la pendiente de la línea recta y la ordenada corresponde al valor de $\ln k$.

Empleando la siguiente ecuación se evaluó el orden de reacción global

$$v = k[CH_3(COOH)_3]^{0.1836}[KBr]^{1.4994} \quad (3.2.7)$$

Por lo tanto el orden global de la reacción es:

m+n= Orden global de reacción

0.1836+1.4994= 1.6830 \approx 2 Por lo tanto el orden de reacción global aproximado es elemental.

3.2.1.-Resultados experimentales del comportamiento temporal de la variante de la reacción BZ

El tiempo de duración de las oscilaciones en la reacción BZ (figura 3.2.1.2) fue aproximadamente 35 minutos, y el periodo de tiempo que tarda en permanecer de color morado para luego cambiar a color azul fue 16 segundos.

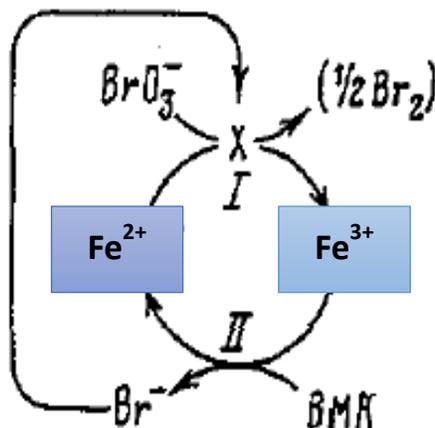


Figura 3.2.1.1. Mecanismo de retroalimentación química de la variante de la reacción BZ. Modificado de [2].

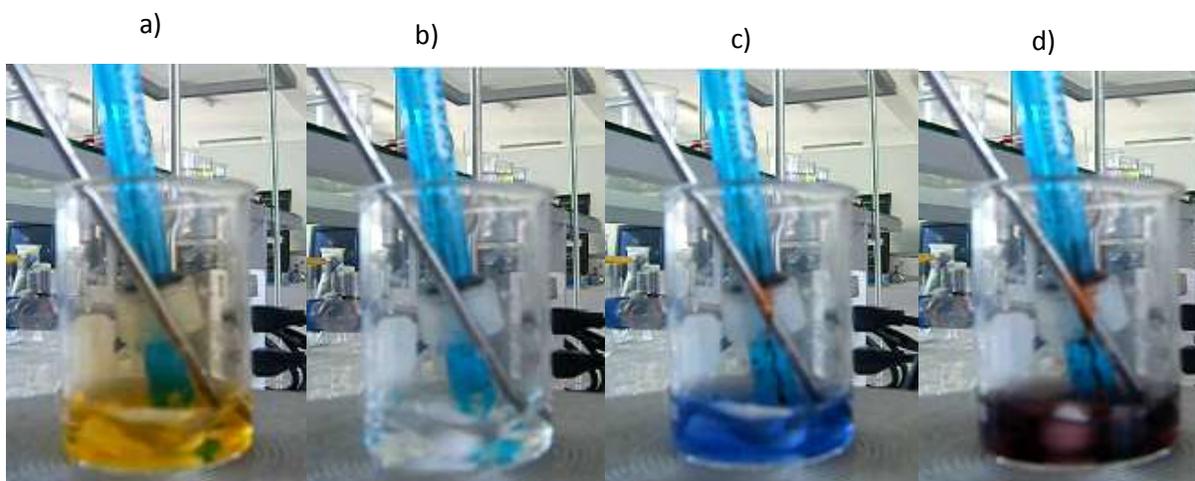
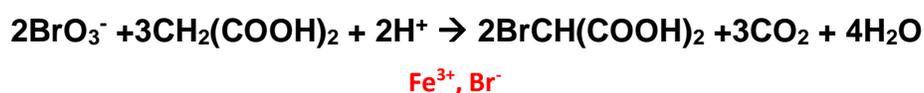


Figura 3.2.1.2. Resultados de la reproducción experimental de la variante de la reacción BZ. a) Estado inicial (liberación de bromo molecular) b) Desaparición del exceso de bromo molecular (etapa pre-oscilatoria). c) Oscilación química temporal de color azul. d) Oscilación química temporal de color morado. Las oscilaciones químicas se presentaron durante un tiempo aproximado de 35 minutos.

Se puede observar en los resultados experimentales que la oxidación del indicador (ferroína) se presenta cuando la reacción química se tiñe de color azul, debido a que el ion bromato cede electrones para dar lugar a la formación de bromo

molecular ($\text{Br}^{5+} \rightarrow \text{Br}^0$ oxidación), durante esa transferencia de electrones, el indicador (ferroína) sufre una reconfiguración electrónica lo que provoca su oxidación ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidación). El proceso de reducción surge cuando la reacción química se tiñe de color morado, debido a que el ácido bromo-malónico da lugar a la formación de iones bromuro ($\text{Br}^+ \rightarrow \text{Br}^-$ reducción), lo que provoca que el indicador sufra nuevamente una reconfiguración electrónica y de igual forma se reduzca ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ reducción). Es importante realzar que la principal función de la ferroína en la reacción química es la de catalizador, puesto que sirve como medio para la transferencia de electrones (ver figuras 3.2.1.1 y 3.2.1.2).

La reacción global es:

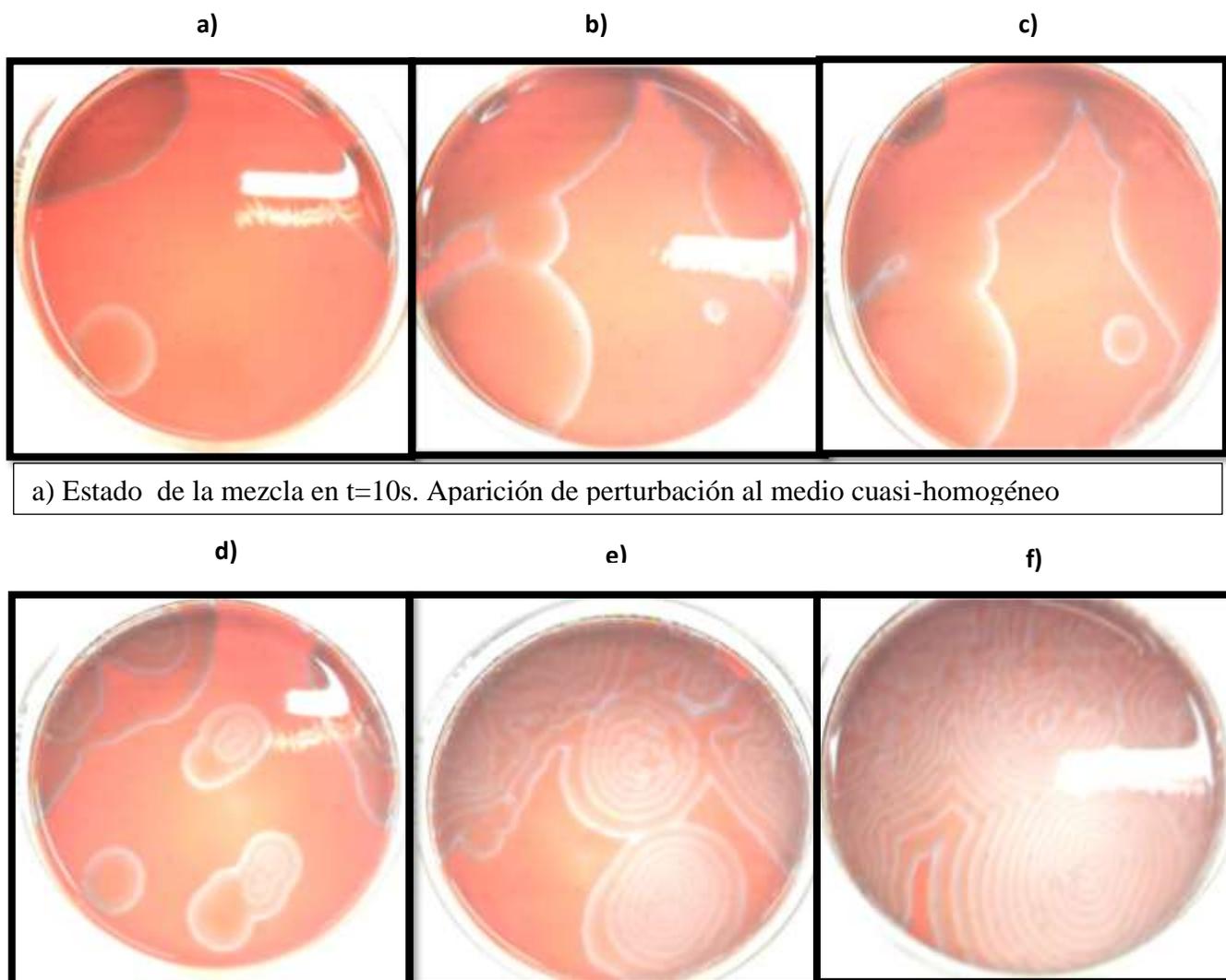


3.2.2.-Resultados experimentales del comportamiento espacio-temporal de la variante de reacción BZ

Retomando el mecanismo de reacción de la variante de la reacción BZ (ver sección 2.1) pero ahora considerando la parte espacial, podemos decir que la reacción química reproducida experimentalmente y sin agitación en la caja de Petri, al inicio de la reacción química presenta un color rojo, debido a que el estado reducido de la ferroína es más estable que el estado oxidado [cabe mencionar que el indicador ferroína es agregado tiempo después de que el color amarillo que aparece debido a la formación de bromo al mezclar los reactivos, desaparece (ver sección 3.1)]. Al considerar a nuestra reacción química como un medio cuasi-homogéneo, una pequeña perturbación externa provocada ya sea por una pequeña partícula de polvo que choca contra la superficie de la caja de Petri, o por una ligera agitación del medio [3], favorece la formación de patrones espacio-temporales. Los patrones espacio-temporales emergen cuando la perturbación provoca el gatillo de los mecanismos de oxidación-reducción (ver figura 3.2.2.1). Se puede observar que las ondas (ver figura 3.2.2.1) aparecen debido a la oxidación del indicador-catalizador ferroína, lo cual da lugar a un color azul que con el tiempo se torna blanco ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidación), las ondas desaparecen cuando la ferroína regresa a su estado

reducido, dando lugar nuevamente al color rojo ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ reducción), es por ello que concluimos que el estado reducido de la ferroína es más estable que el oxidado.

Existen otras reacciones químicas que de igual forma presentan formación de patrones espacio-temporales, un ejemplo de estas reacciones, es la reacción CIMA (Cloro-Iodo-Malonic Acid), la cual presenta patrones espacio-temporales muy similares a la reacción BZ [3-7].



a) Estado de la mezcla en $t=10\text{s}$. Aparición de perturbación al medio cuasi-homogéneo

Figura 3.2.2.1. a) Evolución del patrón químico a los 10'. b) A los 2'5''. c) A los 2'10''. d) A los 2'13''. e) A los 2'16''. f) A los 2'20''.

3.3.-Reproducción experimental de la reacción BR: comportamiento oscilante temporal y formación de patrones espacio-temporales

Se realizan dos eventos experimentales independientes entre sí, a condiciones normales de temperatura (25 grados centígrados aproximadamente) y presión (1atm). El material de laboratorio necesario, así como los reactivos para realizar la reacción están dados en la tabla 2. Procedimiento obtenido de [8].

Tabla 3.3.1. Material de laboratorio y reactivos químicos empleados en la reacción BR.

Material de laboratorio	Reactivos químicos BR
Balanza gravimétrica	4.3 g de Yodato potásico
Vidrio de reloj	310 mL de agua destilada
Cámara de video	1.6 g de ácido malónico
Espátula	40 mL de Agua oxigenada 40%
Pipeta	3 g de Almidón
Vaso de precipitados (o matraz Erlenmeyer)	0.34 g de Sulfato de manganeso
Parrilla eléctrica	0.43 mL de Ácido sulfúrico
Agitador magnético	
Perilla	

Procedimiento Experimental 1: Se preparan las siguientes disoluciones. **Disolución A:** Añada 40 mL de agua destilada a un vaso de laboratorio de 200 mL. Añada, con precaución 41 mL de agua oxigenada al 30 % en el agua. Diluya la solución para 100 mL con agua destilada. **Disolución B:** Pesar 4.3 g de yodato de potasio (KIO_3) y aproximadamente 80 mL de agua destilada en el segundo vaso de 200 mL. Adicione 0.43 mL de H_2SO_4 concentrado a esta mezcla. Caliente y bata la mezcla hasta que el yodato de potasio se disuelva. Diluya la solución para 100 mL con agua destilada. **Disolución C:** Disolver 1.6 g de ácido malónico y 0.34 g de sulfato de manganeso (hidrato) en aproximadamente 50 mL de agua destilada en el tercer vaso de laboratorio de 200 mL. Posteriormente se realiza lo siguiente: en un

vaso de precipitados de 10-ml calentar 5 mL de agua destilada a ebullición. En otro vaso, mezclar 3 g de almidón soluble con aproximadamente 1 mL de agua y bate la mezcla para formar una lechada (alternativamente el almidón puede ser suspendido en un poco de alcohol pero en este caso se debe poner especial cuidado al añadirlo en el agua hirviendo). Vierta la lechada en el agua hirviendo y manténgase calentando y agitando la mezcla hasta que el almidón se haya disuelto (1-2 minutos). Derrame esta solución de almidón en la solución del sulfato manganeso y ácido malónico, y diluya la mezcla con agua destilada hasta 100 mL. Las soluciones se mezclarán en el mismo orden A-B-C [8].

El tiempo de duración de las oscilaciones en la reacción BR (figura 3.3.2.) fue aproximadamente 5 minutos, y el periodo de tiempo que tarda en permanecer de color blanco para luego cambiar a color rosa fue 16 segundos, el tiempo que tarda en permanecer de color rosa para luego cambiar a color morado es de 5 segundos, el tiempo para cambiar de morado a blanco fue de 7 segundos.

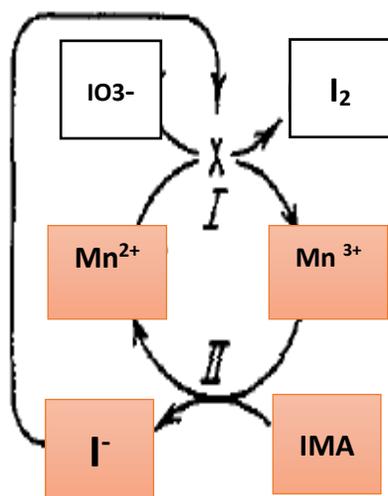


Figura 3.3.1. Mecanismo de retroalimentación química de la variante de la reacción BR. Modificado de [2].

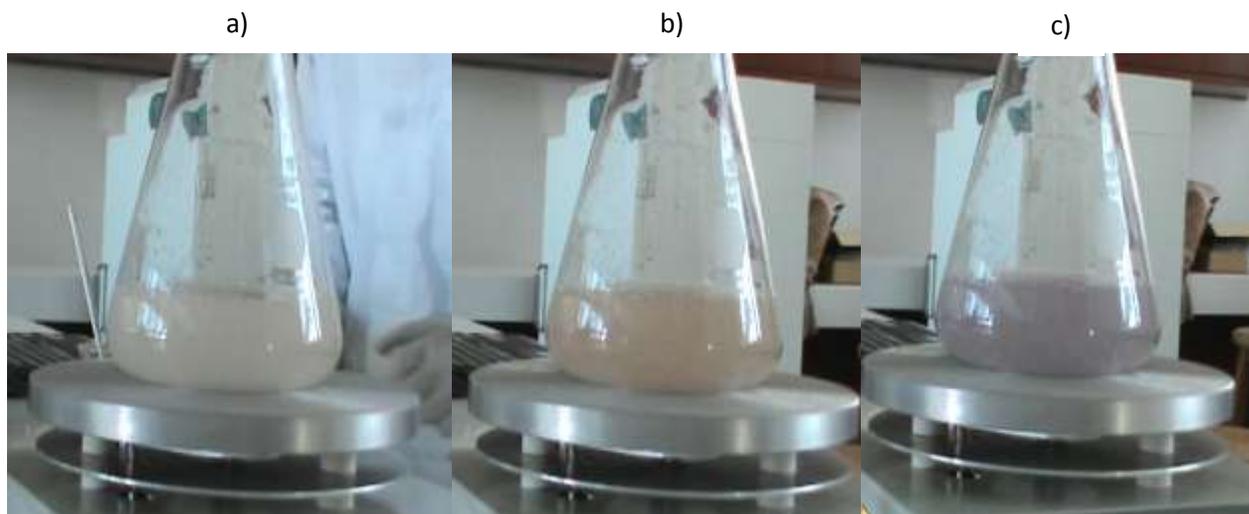


Figura 3.3.2. a) muestra el estado inicial, la figura b) y c) muestran la dinámica de la reacción donde se observan las oscilaciones (cambio de color) características de una reacción de retroalimentación química.

Se puede apreciar en los resultados experimentales que el color blanco aparece por la formación de yodo molecular debido a la reducción del yodo en el ion yodato ($I^{5+} \rightarrow I^0$ reducción). El mecanismo de oxidación es debido a la combinación de iones yoduro para formar yodo molecular ($I^- \rightarrow I^0$), en este intervalo de tiempo aparece el color rosa tenue (provocado por la presencia de iones yoduro). La aparición del color morado emerge por la presencia del indicador almidón, el cual al reaccionar con el yodo molecular forma un complejo químico que se precipita (razón por la cual aparece un precipitado color morado oscuro al final de la reacción). Los iones yoduro sobrantes en la reacción entre el yodo molecular y el almidón, reinician el ciclo de retroalimentación química. La reacción BR tiene un tiempo de vida corto debido a que cuando el yodo molecular (I_2) reacciona con el almidón, se descompone en dos átomos de yodo ($I_2 \rightarrow 2I^-$), uno de los átomos reacciona con el almidón y el otro reinicia el ciclo de retroalimentación química. Sin embargo, siempre irá disminuyendo la cantidad de yodo, puesto que el complejo yodo-almidón se precipita (ver figuras 3.3.1 y 3.3.2).

La reacción global es:



Procedimiento Experimental 2: Se preparan nuevamente las disoluciones del procedimiento experimental 1. Se sustituye el vaso de precipitados por el vidrio de reloj y se suprime la agitación. La formación de patrones en la reacción BR es posible. Sin embargo, durante la reacción, la producción de oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono es excesiva, lo que ocasiona que se inhiba la formación de patrones espacio-temporales (ver figura 3.3.3). Una vez que la concentración de dichos gases ha disminuido, la reacción casi a llegado a su fin, esto significa que el indicador (almidón) a captado casi en su totalidad al yodo, formando el complejo químico iodo-almidón, el cual se precipita (ver figura 3.3.4) [8].

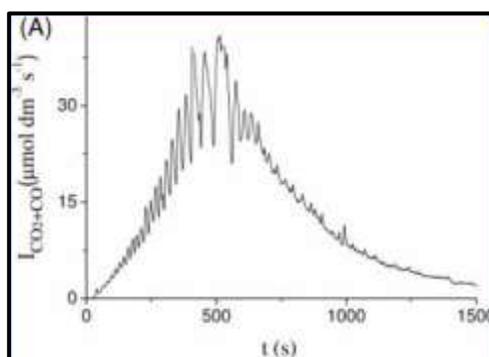


Figura 3.3.3. Velocidad de producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono durante el avance de la reacción BR. Podemos apreciar que entre $t=0$ y $t=600$ s la concentración de estos gases tiene su máximo [la reacción BR tiene un máximo de duración de 5 minutos que equivale a 300 segundos (ver sección 3.3)], esto significa que la reacción termina antes de que los gases se liberen en su totalidad y permitan la formación de patrones espacio temporales. Figura tomada de referencia [9].

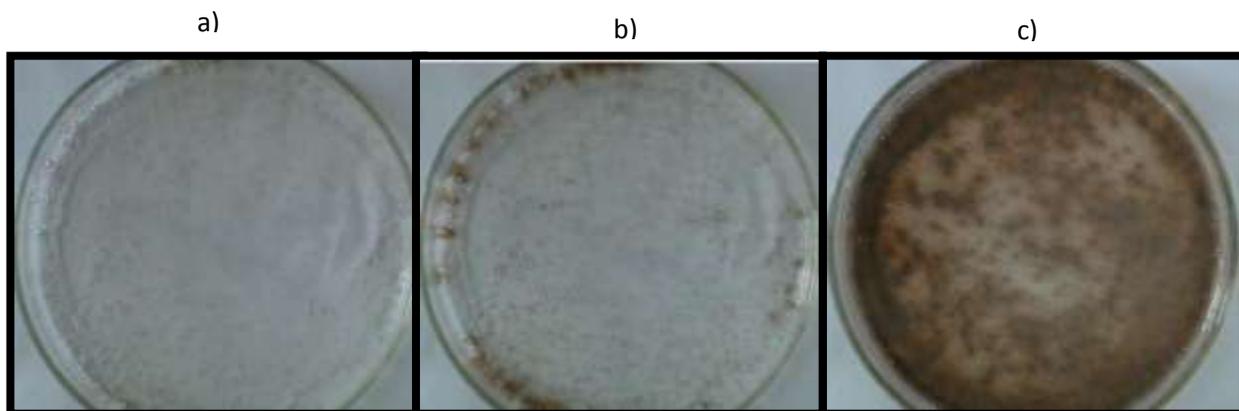


Figura 3.3.4. Resultados experimentales de la reacción BR. a) Estado inicial de la reacción $t=10$ s. b) Se observa la producción excesiva de oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. c) La reacción casi a llegado a su fin (precipitación de complejo iodo-almidón) y la producción de gases continúa. La producción de gases inhibe la formación de patrones espacio-temporales.

Se puede proponer un arreglo experimental para la obtención de patrones espacio-temporales en la reacción BR (ver figura 3.3.5), este arreglo experimental se describe brevemente a continuación [9,10]:

1. La reacción BR se llevará a cabo en un reactor continuo (con una entrada y una salida de flujo), usando las mismas concentraciones químicas que en el procedimiento experimental 2 de la sección 3.3.
2. En una de las entradas se instalará una manguera para la alimentación de N₂ con un flujo de 70 mL/ min a 40 mL/min.
3. En la salida del reactor se instalará otra manguera para la evacuación del N₂, CO, CO₂ y O₂.
4. La reacción se llevará a cabo en condiciones normales de temperatura y presión.

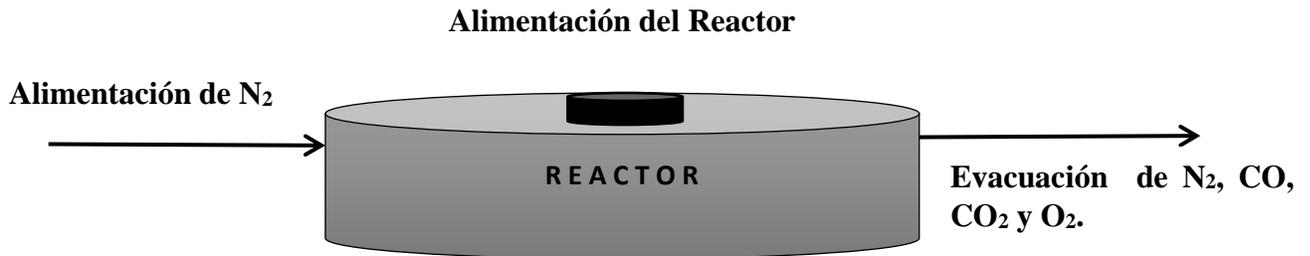


Figura 3.3.5. Esquema de prototipo para la obtención de patrones espacio-temporales en la reacción BR. El nitrógeno gaseoso facilitará la expulsión de los gases que inhiben la formación de patrones espacio-temporales.

1.- Partiendo del modelo obtenido al aplicar Ley de acción de masas a la reacción BR se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_4AhX - 2k_5X^2 + k_cX, \quad (3.9b)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1Ah^2Y - k_2hXY - k_3hYW + k_9CZ + k_{10}BW, \quad (3.8a)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3hYW - k_9CZ, \quad (3.9c)$$

$$\frac{dW}{dt} = k_1AhY + 2k_2hXY - k_3hYW + k_5X^2 - k_{10}BZ, \quad (3.9d)$$

donde $X=[\text{HIO}_2]$, $Y=[\text{I}^-]$, $Z=[\text{I}_2]$ y $W=[\text{HIO}]$.

2.-Se propone un cambio de variable adimensional. El cambio de variable adimensional permitirá resolver numéricamente el modelo.

$$X = \frac{2k_5x}{hAk_4}, \quad Y = \frac{k_2y}{Ak_4}, \quad Z = \frac{Ck_2k_9z}{h(Ak_4)^2}, \quad W = \frac{k_5k_3w}{hAk_4k_2}, \quad (3.10)$$

3.-Al realizar el mismo procedimiento matemático que en el modelo del oregonador modificado, el modelo matemático obtenido es el siguiente:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\epsilon} \left[qY - XY - X^2 + \left(1 + \frac{k_c}{hAk_4} \right) X \right], \quad (3.11a)$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{q'}{\epsilon} \left[-\frac{1}{2}qY - \frac{1}{2}XY - YW + \frac{Z}{q'} + pW \right], \quad (3.11b)$$

$$\frac{dZ}{dt} = q'YW - Z, \quad (3.11c)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{h}{2}qY + XY - YW + \frac{1}{4}X^2 - hpW \right], \quad (3.11d)$$

donde los parámetros de control están definidos como:

$$\epsilon = \frac{Ck_9}{hAk_4}, \quad q = \frac{2k_1k_5}{k_2k_4}, \quad \epsilon' = \frac{Ck_2k_9}{Ak_3k_4}, \quad q' = \frac{hk_2}{k_5}, \quad p = \frac{Bk_2k_{10}}{hAk_3k_4}.$$

Y calculando los valores de los parámetros de control a partir de los valores de las constantes de velocidad reportados en la literatura (ver referencias [5-10] del capítulo 2), se obtiene que: $\epsilon \approx 10^{-4}$, $q \approx 10^{-1}$, $\epsilon' \approx 10^{-8}$, $q' \approx 10^{-2}$, $p \approx 10^{-7}$. Despreciando los parámetros de control ϵ y p por tener el valor más pequeño, así como el efecto de la concentración de $[\text{OH}^-]$ ($k_c \approx 0$) en el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales, este se reduce a:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\epsilon} [qY - XY - X^2 + X],$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{q'}{\epsilon} \left[-\frac{1}{2}qY - \frac{1}{2}XY - YW + \frac{Z}{q'} \right],$$

$$\frac{dZ}{dt} = q'YW - Z,$$

$$\epsilon' \frac{dW}{dt} = \left[\frac{h}{2}qY + XY - YW + \frac{1}{4}X^2 \right] \approx 0,$$

y de la última ecuación puede ser obtenido el término YW en términos de X y Y. Por lo cual:

$$YW = \frac{h}{2}qY + XY + \frac{1}{4}X^2, \quad (3.11e)$$

y sustituyendo este término en el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales, se obtiene:

$$\epsilon \frac{dX}{dt} = X(1 - X) + (q - X)Y, \quad (3.11f)$$

$$\epsilon \frac{dY}{dt} = q' \left[-(h + 1) \frac{q}{2} Y - \frac{3}{2} XY - \frac{1}{4} X^2 + \frac{Z}{q'} \right], \quad (3.11g)$$

$$\frac{dZ}{dt} = q' Y \left(\frac{h}{2} q + X \right) - Z + \frac{q'}{4} X^2, \quad (3.11h)$$

Donde x, y, z son variables adimensionales que están relacionadas con $[HIO_2]$, $[I^-]$ y $[I_2]$ respectivamente. ϵ , q y q' son parámetros de control del sistema. La forma de estudiar el sistema de ecuaciones (3.11) es muy similar al tratamiento matemático desarrollado en la siguiente sección. Sin embargo, queda fuera de los alcances de esta tesis y el estudio detallado de este tipo de sistemas puede ser consultado en la referencia [11].

3.4.-Análisis de estabilidad lineal de la dinámica temporal del Modelo del Oregonador modificado.

El procedimiento para analizar de forma matemática el modelo del Oregonador modificado es la siguiente:

1.-Realizando la misma operación matemática empleada en el Oregonador, obtenemos los puntos fijos del sistema.

$$x^3 + (q + f - 1)x^2 + (fq + q - \alpha)x - \alpha q = 0 \quad (3.12)$$

Sabiendo que:

$$x = z$$

Entonces:

$$z^3 + (q + f - 1)z^2 + (fq + q - \alpha)z - \alpha q = 0 \quad (3.13)$$

Nótese que si $\alpha=0$ el sistema recupera el modelo del Oregonador.

Al observar la ecuación 3.12 notamos que posee tres raíces, por lo tanto, para resolver la ecuación hacemos que:

$$\mathbf{a}=1, \mathbf{b}=q+f-1, \mathbf{c}=f*q+q-\alpha, \mathbf{d}=-\alpha*q,$$

ahora

$$\mathbf{A}=b/a, \mathbf{B}=c/a, \mathbf{C}=d/a, \mathbf{P}=B-A^2/3, \mathbf{Q}=C-B*A/3+2(A/3)^3$$

Mientras que el discriminante de la ecuación cúbica es $(Q/2)^2 + (P/3)^3$

Por lo tanto, la solución a la ecuación 3.12 tiene la forma

$$v_i = -\frac{Q}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{Q}{2}\right)^2 + \left(\frac{P}{3}\right)^3}.$$

Para a cuál existen tres casos **[12]**:

1. Si $(Q/2)^2 + (P/3)^3 > 0$, entonces la ecuación tiene tres distintas raíces reales.
2. Si $(Q/2)^2 + (P/3)^3 = 0$, entonces la ecuación tiene raíces múltiples y todas sus raíces son reales (puede ser una raíz triple o una doble y otra triple).
3. Si $(Q/2)^2 + (P/3)^3 < 0$, Entonces la ecuación tiene una raíz real y dos raíces complejas conjugadas.

Para la ecuación 3.12 el caso obtenido es el caso 3.

Al graficar las soluciones de la ecuación 3.12 para diferentes valores del parámetro “q”, el diagrama de bifurcaciones obtenido es del tipo imperfecto de Pitchfork **[13, referencia 14, capítulo 2]**.

2.-Obteniendo la matriz Jacobiana y sus valores propios:

$$J = \begin{pmatrix} \frac{-2q(fz + \alpha)}{(q+x)^2} - 2x + 1 & f \left(\frac{q-x}{q+x} \right) \\ \varepsilon & \varepsilon \left(\frac{q-x}{q+x} \right) \\ 1 & -1 \end{pmatrix}_{x_0, z_0} \quad (3.14)$$

Por lo tanto, tenemos que el determinante del Jacobiano es:

$$\Delta = \frac{\frac{2q(fz+\alpha)}{(q+x)^2} + 2x - 1}{\varepsilon} - \left(\frac{f}{\varepsilon} \left(\frac{q-x}{q+x} \right) \right) \quad (3.15)$$

$$\Delta = \frac{1}{\varepsilon(q+x)} \left(2x^2 + (2q - f - 1)x - q \left(f + 1 - \frac{2(fz+\alpha)}{(q+x)} \right) \right) \quad (3.16)$$

Y la traza del Jacobiano es:

$$Tr = \frac{1}{\varepsilon} \left[1 - \varepsilon - 2x - \left(\frac{2q(fz + \alpha)}{(q+x)^2} \right) \right] \quad (3.17)$$

Se obtiene la ecuación característica y los valores propios:

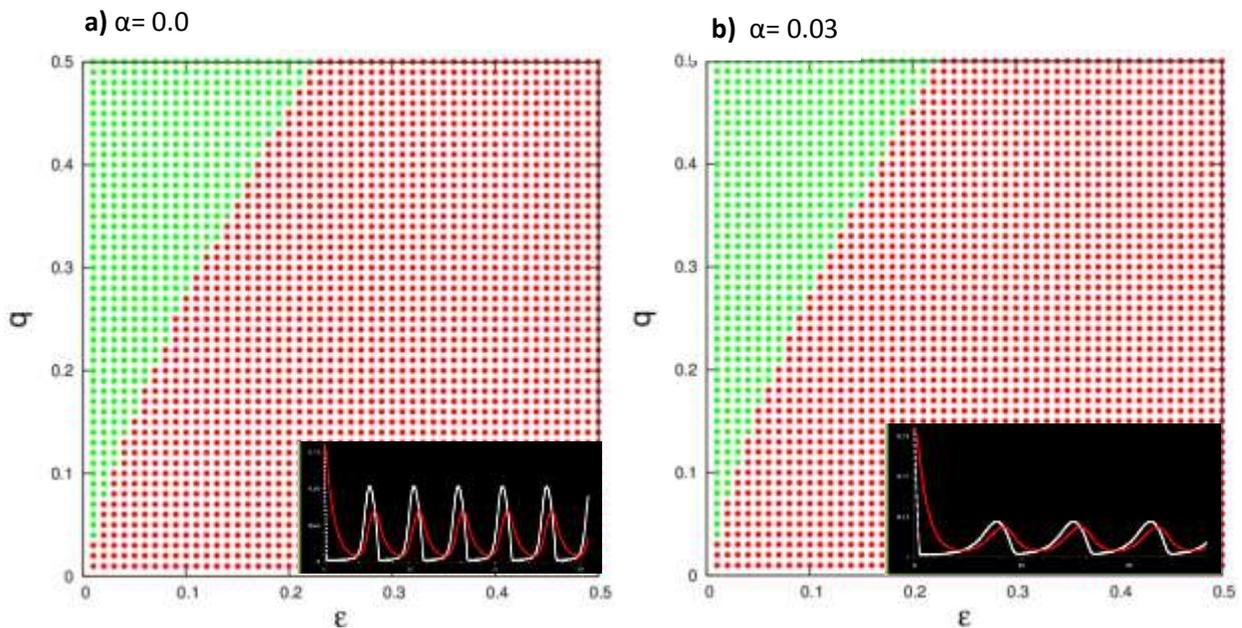
$$\Lambda(x_0, y_0) = Tr(x_0, y_0) \pm \sqrt{[Tr(x_0, y_0)]^2 - \Delta(x_0, y_0)} \quad (3.18)$$

3.-Conocer la estabilidad del sistema mediante la sustitución de los puntos fijos en los valores propios [Ecs. (3.18)].

De acuerdo con la teoría de sistemas lineales (ver sección 2.3) se concluye que los valores propios en la zona verde son $\lambda_{12} = a + ib$; entonces el sistema es un atractor y oscila por trayectoria elípticas en torno al punto crítico [17]. En la zona roja los valores propios son $\lambda_{12} \in \mathbb{R}$; es decir, que los valores propios son números reales, entonces el sistema es un atractor (ver figura 3.4.1) [17]. Cuando la reacción química posee un color morado, se encuentra en su punto crítico asintóticamente estable debido a que los eigenvalores poseen parte real negativa [13]. El color azul en la reacción química representa el punto crítico inestable.

4.-Resolver numéricamente el sistema: Se emplea el método numérico usual de Runge-Kutta con un paso de tiempo $dt=0.005$ y se realizaron 2400 iteraciones para obtener la solución, con condición inicial $(x_0, y_0) = (0.7, 0.3)$.

Variando el parámetro α



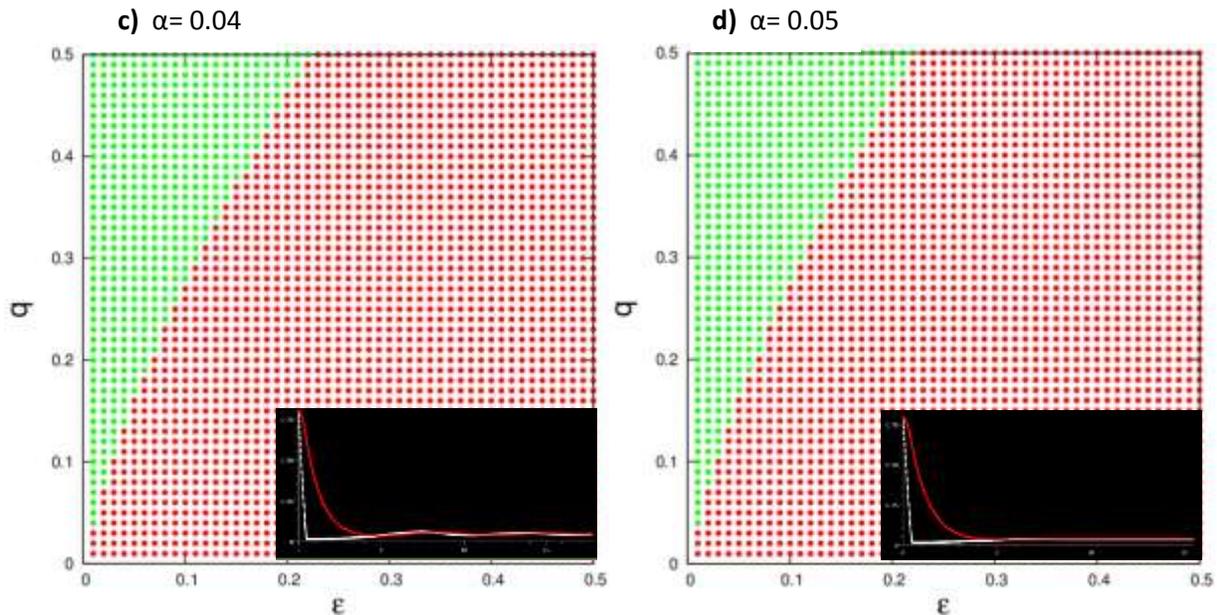


Figura 3.4.1. Resultados del análisis de estabilidad lineal del modelo del Oregonador modificado.

Se puede apreciar en la figura 3.4.1 que para diferentes valores del parámetro de control α , el espacio fase de parámetros q vs ϵ no se ve afectado por la variación de dicho parámetro. Con $\alpha=0$, las oscilaciones químicas permanecen inalteradas. $\alpha=0.03$, las oscilaciones químicas se ven disminuidas en amplitud. $\alpha=0.04$, las oscilaciones químicas han desaparecido casi en su totalidad. Con $\alpha= 0.05$ las oscilaciones químicas han desaparecido en su totalidad. La razón por la cual las oscilaciones químicas se ven disminuidas cuando el parámetro $0.01 < \alpha < 0.4$ se debe a que dicho parámetro se encuentra directamente relacionado con la concentración química del ácido malónico. Cuando $\alpha < 0.01$ la concentración de ácido malónico no es la adecuada para iniciar la reacción química. Cuando $\alpha > 0.04$ la concentración química de ácido malónico se encuentra en exceso y esto inhibe la reacción química.

Al observar el espacio fase de variables del modelo del Oregonador modificado, podemos concluir que dicho espacio es un ciclo límite (ver figura 5.1) corroborando así, que los valores propios son de la forma $\lambda_{12} = a + ib$, los cuales predicen oscilaciones elípticas en torno al punto crítico [13].

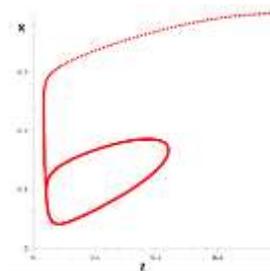


Figura 3.4.2. Ciclo límite del modelo del Oregonador modificado.

5.-Resolver el sistema de reacción-difusión asociado a la variante de la reacción BZ. El modelo matemático para la reacción BZ con difusión es el siguiente:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = x(1 - x) + (fz + \alpha) \frac{q-x}{q+x} + D_x \nabla^2 x, \quad (3.4.1a)$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z + D_z \nabla^2 z. \quad (3.4.1b)$$

Donde ε , q , α y f son parámetros de control del sistema. D_x y D_z son los coeficientes de difusión adimensionales para las variables x y z , respectivamente. ∇^2 es la divergencia del gradiente (Laplaciano).

Para lo cual se sigue el método numérico empleado descrito en el capítulo 2, expuesto en las secciones 2.4 y 2.5.

Tomando perturbación espacial, es decir una perturbación en el sistema de reacción difusión, con lo cual se busca estudiar los efectos de la difusión, la cual es de vital importancia para la formación de patrones espacio-temporales [14].

A continuación se describe la metodología planteada en [14].

Consideremos el vector

$$w = \begin{pmatrix} x - x_0 \\ z - z_0 \end{pmatrix}, \quad (3.4.2)$$

Donde $|w| \ll 1$. Entonces al sustituir w en la ecuación anterior y tomando la parte lineal obtenemos

$$w_t = J(x_0, z_0)w + D \nabla^2 w, \quad D = \begin{pmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_z \end{pmatrix}, \quad (3.4.3)$$

donde D es la matriz de difusión y donde $J(x_0, z_0)$ está dado nuevamente por la Ec. (3.14). Para resolver el sistema (3.4.3) consideremos la solución de la siguiente forma

$$w(x, t) = W(x)T(t), \quad (3.4.4)$$

donde $W(x)$ es una función escalar y $T(t)$ es una función de $\mathbb{R} \text{ a } \mathbb{R}^2$. Si encontramos funciones $W(x)$ y $T(x)$ que satisfagan (3.4.3), entonces tendremos resuelto nuestro problema [14].

Al sustuir (3.4.4) en (3.4.3) se obtiene

$$WT' = J(x_0, z_0)WT + DW''T. \quad (3.4.5)$$

Para resolver la ecuación anterior restringimos W a que satisfaga

$$\nabla^2 W(x) + k^2 W(x) = 0 \quad (3.4.6)$$

Con $(n \cdot \nabla)W(x) = 0$ para $x = 0$ o $x = p$. Esto garantiza cero flujo en la frontera. Entonces tenemos que

$$W''(x) = -k^2 W(x). \quad (3.4.7)$$

La solución general que satisface (3.4.7) es

$$W_k(x) = B\cos(kx) + C\sin(kx) \quad (3.4.8)$$

Considerando la condición de cero flujo en la frontera $x=0$ y $x=p$, obtenemos una familia de soluciones para $W(x)$ y los valores de k para los cuales tiene sentido $W(x)$

$$W_k(x) = B\cos(kx) \text{ con } k = \frac{n\pi}{p} \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (3.4.9)$$

El valor de k es llamado eigenvalor de la eigenfunción $W_k(x)$. A cada valor de k le corresponde una función W_k y cada una de estas es solución del sistema 3.4.7.

Por otro lado, sustituyendo (3.4.7) en (3.4.6)

$$W(x)T'(t) = J(x_0, z_0)W(x)T(t) - Dk^2W(x)T(t), \quad (3.4.10)$$

Esto implica que

$$W(x)[T'(t) - J(x_0, z_0)T(t) + k^2DT(t)] = 0. \quad (3.4.11)$$

Así

$$T'(t) = [J(x_0, z_0) - k^2D]T(t) \quad (3.4.12)$$

Dado que $[J(x_0, z_0) - k^2D]$ es constante, implica $T(t)$ de la forma

$$T(t) = Ve^{\lambda(k^2)t} \quad (3.4.13)$$

Donde V es un vector, y λ depende de k^2 .

Para cualquier solución de $W(x)$ ésta será una combinación lineal de eigenfunciones (3.4.9) [14].

$$W(x, t) = \sum_k W_k(x) \quad (3.4.14)$$

$$W(x, t) = \sum_k C_k \cos(kx),$$

se sigue que $w(x, t) = \sum_k W_k(x)T(t) \rightarrow w(x, t) = \sum_k C_k \cos(kx)e^{\lambda t}$, (3.4.15)

Donde los coeficientes C_k son vectores constantes y se determinan mediante expansión de Fourier. Luego, sustituyendo (3.4.12) en (3.4.13) implica que los valores de λ se determinan al resolver la siguiente ecuación [14]

$$0 = |\lambda I - J(x_0, z_0) + Dk^2|$$

$$0 = \left| \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{\varepsilon} \left(-\frac{2qfz}{(q+x)^2} - 2x - 1 \right) & \frac{f(x-q)}{\varepsilon} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} + k^2 \begin{pmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_z \end{pmatrix} \right|. \quad (3.4.16)$$

Desarrollando la ecuación anterior

$$\lambda^2 + \lambda\varphi_2(k^2) + \varphi_1(k^2) = 0, \quad (3.4.17)$$

donde

$$\varphi_1(k^2) = D_x k^4 - \left(-\frac{2qfz}{(q+x)^2} - 2x + 1 - D_z \right) k^2 + |A|, \quad (3.4.18)$$

$$\varphi_2(k^2) = k^2(D_x + D_z) - \left(-\frac{2qfz}{(q+x)^2} - 2x + 1 - D_z \right). \quad (3.4.19)$$

Donde las raíces de la ecuación (3.4.17) son

$$\Lambda(x_0, z_0, k^2) = T(x_0, z_0, k^2) \pm \sqrt{[T(x_0, z_0, k^2)]^2 - D(x_0, z_0, k^2)}. \quad (3.4.20)$$

Y mediante un procedimiento similar al del paso 3, se puede obtener una región de valores de coeficientes de difusión, para los cuales el sistema generará inestabilidad por difusión y provocará la formación de patrones espacio-temporales [14] (ondas químicas).

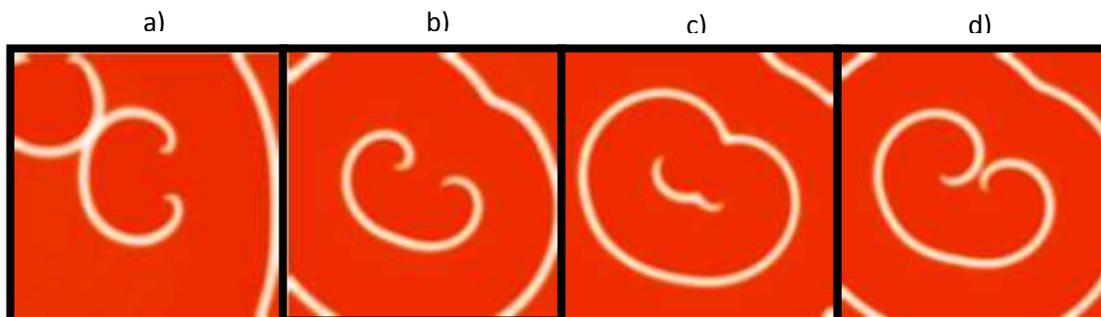


Figura 3.4.3. Solución numérica y simulación computacional de las ecuaciones (3.4.1a) y (3.4.1b). a) Simulación a 20 unidades de tiempo adimensional. b) Simulación a 30 unidades de tiempo adimensional. c) Simulación a 50 unidades de tiempo adimensional. d) Simulación a 65 unidades de tiempo adimensional. Valores

La condición inicial para el sistema es el punto fijo (0.0904, 0.0904) obtenido con los valores de los parámetros de control de la figura 3.4.2 (en color naranja de esta figura). Las condiciones iniciales de frontera son tomadas como flujo cero y se emplea una malla cuadrada de 128X128 nodos para discretizar el espacio y un paso de tiempo $dt=0.001$ [14]. Durante el transcurso de $t=5000$ iteraciones se induce una perturbación aleatoria con un pulso cuyo valor es (0.906, 1.0904), el cual es significativamente mayor, respecto de los valores que corresponden al punto fijo del sistema de ecuaciones [7]. Inclusive en la referencia [15] las ecuaciones (3.4.1) son asociadas a reacciones fotocatalíticas, mientras que en nuestro caso son obtenidas mediante el mecanismo de reacción para la ferroína con subreacciones del tipo elementales. La solución numérica y simulación computacional de las ecuaciones (3.4.1a) y (3.4.1.b) muestra similitud con la reproducción experimental de la variante de la reacción BZ, por lo que podemos decir que el modelo matemático planteado es una buena aproximación a los resultados experimentales (ver figura 3.4.3).

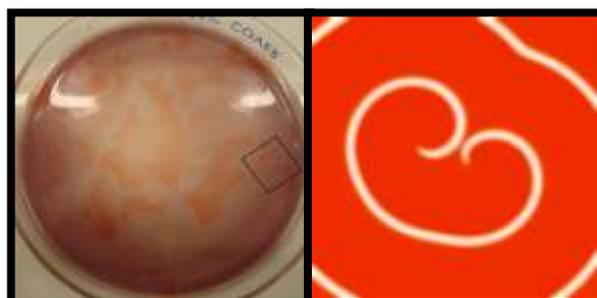


Figura 3.4.3. Similitud entre la reproducción experimental de la variante de la reacción BZ y la solución numérica y simulación computacional del modelo matemático del Oregonador modificado con difusión.

3.5.-Influencia de la temperatura en el modelo matemático del Oregonador modificado.

Es bien conocido que la forma de acoplar matemáticamente la influencia de la temperatura en una reacción química es empleando la ecuación de Arrhenius. Cabe aclarar que al acoplar la temperatura a un modelo cinético como el Oregonador modificado, implicaría que los parámetros de control se trataran ya no como constantes, sino como funciones **[10]**.

$$q(T) = \Lambda e^{\frac{1}{RT}[\sum_i^n(-Ea_i)]}, \quad (3.19)$$

por lo tanto

$$\Lambda e^{\frac{1}{RT}[\sum_i^n(-Ea_i)]} \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + (fz + \alpha) \left(\frac{\Lambda e^{\frac{1}{RT}[\sum_i^n(-Ea_i)]} - x}{\Lambda e^{\frac{1}{RT}[\sum_i^n(-Ea_i)]} + x} \right), \quad (3.20a)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z, \quad (3.20b)$$

donde:

$\Lambda =$ constante que depende de los factores de frecuencia y concentraciones iniciales

Una propuesta alternativa se deduce a continuación en base a la dinámica del sistema y el balance de energía.

Del balance de energía del reactor en donde se llevó a cabo la reacción BZ obtenemos **[10,16]**:

$$\frac{dT}{dt} = T - T_0 + Jr(x, z, T), \quad (3.21)$$

donde:

$$J = \frac{\Delta H_{Rx}}{C_p}. \quad (3.22)$$

Aplicando la regla de la cadena para adimensionalizar la ecuación tenemos que:

$$\frac{d\tau}{dt} \frac{dT^*}{dT} \frac{dT^*}{d\tau} = \frac{dT^*}{dT} \beta, \quad (3.23)$$

la ecuación se convierte en:

$$\frac{dT^*}{d\tau} = \frac{T^* - \beta}{\beta} + Jr(x, z, T), \quad (3.24)$$

desarrollando en serie de Taylor el término $r(x, z, T)$ se obtiene:

$$r(x, z, T) = r(x_0, z_0, T_0) + \frac{\partial r}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial r}{\partial z}(z - z_0) + \frac{\partial r}{\partial T}(T - T_0) + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}(x - x_0)^2 \dots \right],$$

y truncando hasta los términos de primer orden, $r(x_0, z_0, T_0) = 0$ y sabiendo que los coeficientes de la serie de Taylor $a_0 \dots a_n = 1$, tenemos:

$$r(x, z, T) = T + x + z, \quad (3.25)$$

la ecuación se convierte en:

$$\frac{dT^*}{d\tau} = \frac{T^* - \beta}{\beta} + J(T + x + z), \quad (3.26)$$

finalmente, esta ecuación se acopla al modelo del Oregonador modificado de la siguiente manera:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1 - x) + (fz + \alpha) \left(\frac{q-x}{q+x} \right) + \gamma(T^*x), \quad (3.27a)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z - \gamma(T^*z), \quad (3.27b)$$

$$\frac{dT^*}{d\tau} = \frac{T^* - \beta}{\beta} + J(T + x + z). \quad (3.27c)$$

Donde γ es un nuevo parámetro de control.

Tabla 3.5.1. Resultados experimentales de la influencia de la temperatura en las oscilaciones

T=25°C	T=35°C	T=59°C	T=68°C	Color de oscilación
Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	
5	4	3	1	Azul
16	10	5	inmediato	Morado
5	4	3	1	Azul
16	10	5	inmediato	Morado
5	4	3	1	Azul
16	10	5	inmediato	Morado
5	4	3	1	Azul

En la tabla 3.5.1 se puede apreciar como las oscilaciones químicas se hacen más frecuentes conforme la temperatura aumenta. La variante de la reacción BZ es una reacción exotérmica, por lo que esperaríamos que la Ley de Le Chatelier se cumpliera, esto es, que en una reacción exotérmica al seguir aumentando la temperatura, el avance de la reacción se desplazara al lado de los reactivos, recuperándose así el equilibrio químico. A 35°C las oscilaciones químicas aumentan y el equilibrio químico sigue desplazado hacia el lado de los productos, a 59°C de igual forma las oscilaciones químicas aumentan y el equilibrio químico aún sigue desplazado hacia el lado de los productos. Sin embargo, cuando la temperatura es de 68°C es claro que las oscilaciones químicas aumentan aún más, debido a que el equilibrio químico comienza a desplazarse hacia los reactivos puesto que en la

reacción BZ el estado más estable del indicador (ferroína) es su configuración en estado oxidado (color morado), es por ello que una vez que el indicador se encuentra en su estado reducido (color azul) cambia inmediatamente a su estado oxidado (color morado), en este momento la temperatura de reacción aún es alta y el equilibrio químico nuevamente se desplaza hacia los productos (color azul) y así sucesivamente. Esta es la razón por la que se puede apreciar que las oscilaciones químicas aumentan.

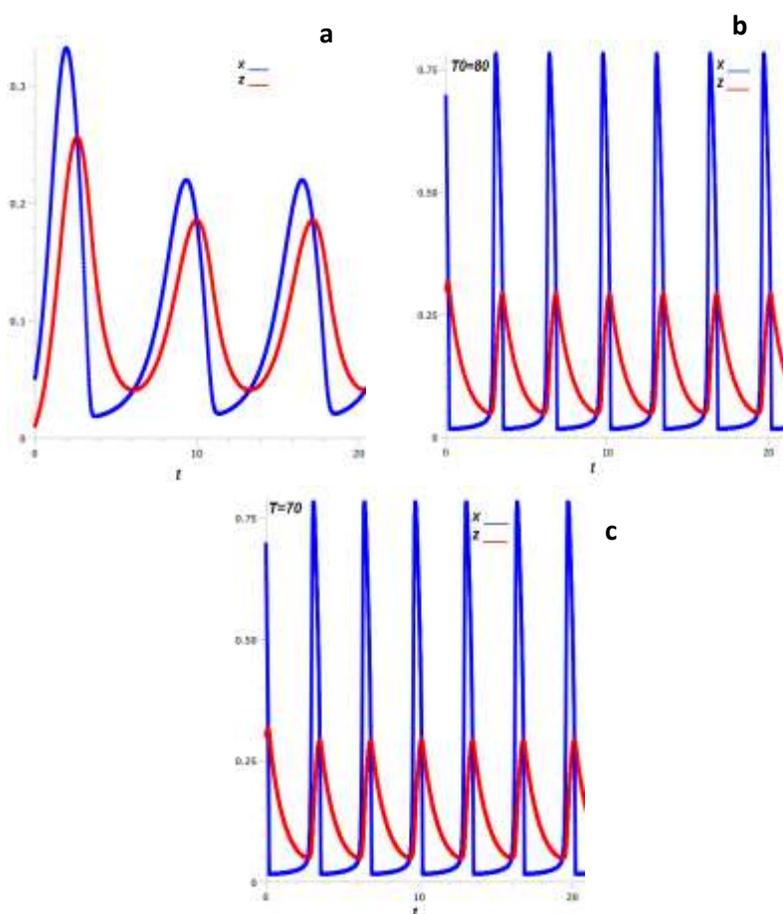


Figura 3.5.1. a) Solución numérica del modelo matemático del Oregonador modificado con valores fijos de $\epsilon=0.003$, $q=0.015$ y $f=1$ sin influencia de la temperatura en el mecanismo de reacción. b) Solución numérica de ecuaciones 3.27 con valores fijos de $\epsilon=0.003$, $q=0.015$ y $f=1$, se puede apreciar que a una temperatura adimensional de 80, las oscilaciones químicas aumentan en amplitud y frecuencia. c) Solución numérica de ecuaciones 3.27 con valores fijos de $\epsilon=0.003$, $q=0.015$ y $f=1$, se puede apreciar que de igual forma a una temperatura adimensional de 70, las oscilaciones químicas aumentan en amplitud y frecuencia. Las gráficas a), b), y c) confirman los resultados experimentales.

En la figura 3.5.1 se puede verificar que el sistema de ecuaciones 3.27 emula los resultados experimentales (ver tabla 3.5.1). Se puede apreciar que, al subir la temperatura, las oscilaciones químicas aumentan. Se observa que, a la temperatura adimensional de 80, emerge un fenómeno en el cual existe un forcejeo entre dos fuerzas, una debido al incremento de la temperatura y otra debido al restablecimiento del equilibrio químico (Ley de Le Chatelier) [17], razón por la cual a temperaturas altas se aprecia un aumento en la frecuencia de las oscilaciones químicas. En una reacción exotérmica convencional al aumentar la temperatura, el equilibrio químico se desplazaría hacia los reactivos, disminuyendo así, la conversión de reactivos a productos. Las oscilaciones químicas de la variante de la reacción BZ son un claro ejemplo de lo que actualmente se conoce como fenómenos emergentes y criticalidad autoorganizada, los cuales surgen por la interacción y cooperación de muchos individuos de la misma especie. En el caso de la reacción BZ son los átomos y moléculas de las distintas especies químicas, puesto que se sabe que en cada mol de materia existen 6.023×10^{23} átomos o moléculas.

Bibliografía

- [1] qaf uam. (2014). PRÁCTICA 11 CINÉTICA QUÍMICA I: DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN Y DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD. Septiembre 2014, de UAM Sitio web: <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica11.pdf>
- [2] A. M. Zhabotinsky, A history of chemical oscillations and waves, Chaos (1991), Vol. 1, No. 4
- [3] A. M. Turing, The Chemical Basis of Morphogenesis, Phil. Trans. R. Soc. Lon. B (1952), Vol. 237, p. 37.
- [4] I. Lengyel, Jing Li, I. R. Epstein, Systematic design of chemical oscillators. 82. Dynamical study of the chlorine dioxide-iodide open system oscillator. Phys. Chem. (1992), 96, 7032-7037.
- [5] I, Lengyel, Gyula Rábai, I. R Epstein, Turing Pattern Formation by the CIMA Reaction in a Chemical System, American Chemical Society (1990), 112, 9104-9110.
- [6] P. D. Kepper, I. R. Epstein, K. Kustin, M. Orbán, Coupled and forced patterns in reaction–diffusion systems, American Chemical Society (1982), 86, 170-171.
- [7] S. Shahed Riaz, D. Shankar Ray, Spiral pattern in chlorite-iodide-malonic acid reaction: A theoretical and numerical study, The Journal of Chemical Physics (2005), 123, 174506.
- [8] Buenas tareas. (2014). Reacciones Oscilante. Octubre 2014, de Buenas tareas Sitio web: <https://www.buenastareas.com/ensayos/Reacciones-Oscilante/56397294.html>
- [9] G. Szabó, A. Csavadári, L. Onel, G. Bourceanu, Z. Noszticzius, M. Wittmann, Periodic CO and CO₂ Evolution in the Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction, J. Phys. Chem. A (2007), Vol. 111, p. 610.
- [10] H. Scott Fogler., “Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas”., Cuarta edición., ISBN: 970-26-0079-0.
- [11] Shigefumi Hata, Hiroya Nakao, Alexander S. Mikhailov, Sufficient conditions for wave instability in three-component reaction-diffusion Systems, Nonlinear Sciences Author (2013), ArXiv: 1302.0637.
- [12] J. V. Uspensky: Teoría de ecuaciones. Limusa: Cap. 4. P. 95-106.
- [13] Steven H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. Perseus Books Publishing, L.L.C., 1994. Massachusetts, EUA. p. 123.
- [14] Chaidez Félix, J.M., (2010). Formación de patrones mediante el mecanismo de turing (Tesis de licenciatura). Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.
- [15] M. Perc, Noise-induced spatial periodic in excitable chemical media, Chemical Physical Letters (2005), Vol. 410, p. 49.
- [16] I Ferino, E. Rombi, Oscillating Reactions, Catalysis Today (1999), Vol. 52, p. 291
- [17] Quílez-Pardo, J. (1994). Una formulación para un principio: Análisis histórico del principio de Le Chatelier. Revista Mexicana de Física, 41(4), 586-598.

Capítulo IV

Aplicaciones de la Química no lineal

4.1.-Modelación matemática de reacciones de polimerización

A diferencia de reacciones químicas que presentan oscilaciones como la reacción BZ o la reacción CIMA [1,2], los mecanismos químicos de polimerización raramente presentan procesos tipo redox, por lo que su dinámica es comúnmente descrita por atractores, en lugar de ciclos límite [3,4]. Sin embargo, es posible que en ciertas reacciones de polimerización se presenten oscilaciones, lo que puede dar lugar a procesos de retroalimentación, es decir mecanismos de auto catálisis, los cuales son una condición necesaria para la existencia de dinámicas tipo ciclo límite [5,6].

Es bien conocido que el modelo del Brusselator puede presentar distintos tipos de inestabilidades, que van desde oscilaciones temporales hasta formación de patrones espacio temporales [7,8].

A continuación, se describe brevemente el modelo matemático del Brusselator (Brusselator) [3,7]. Este modelo fue propuesto por Prigogine, Lever y Nicolis [7].

Matemáticamente, su dinámica de la cinética de las reacciones química que involucra viene dada por las ecuaciones diferenciales [3,4]:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1A + k_2X^2Y - k_3BX - k_4X, \quad (4.1a)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -k_2X^2Y + k_3BX, \quad (4.1b)$$

o bien, con los cambios de variable [3,4]:

$$\tau = k_4t; x = X\sqrt{\frac{k_2}{k_4}}; y = Y\sqrt{\frac{k_2}{k_4}}; a = \frac{Ak_1}{k_4}\sqrt{\frac{k_2}{k_4}}; b = \frac{Bk_3}{k_4}, \quad (4.2)$$

Por lo tanto, al aplicar el cambio de variable descrito por las ecuaciones 4.2, es posible obtener el modelo del Brusselator en su forma adimensional:

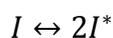
$$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2y - bx - x, \quad (4.3a)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -x^2y + bx, \quad (4.3b)$$

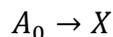
En el capítulo 2 se describió el proceso de modelación matemática de reacciones químicas oscilantes, por lo que en esta sección se aplicará el mismo procedimiento a reacciones de polimerización, las cuales pueden mostrar comportamientos tipo

reacción BZ o modelo químico tipo Brusselator, es decir, bajo cierto valor de sus parámetros de control, pueden mostrar oscilaciones periódicas sostenidas, es decir, un ciclo límite en el espacio de variables [5,6].

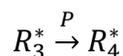
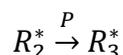
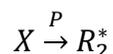
El primer caso consiste en inestabilidad inducida por dímero, el cual tiene la función de catalizar la reacción química [3], tal y como la hace la ferroína en el modelo químico de Zhabotinsky en la reacción BZ [4]. Las variables de estado son $X = R_t^*$, concentración del primer radical que inicia la reacción, e Y , una especie química similar a radical inicial [3]. Por ejemplo, en una polimerización clásica iniciada con un iniciador I (puede ser un peróxido orgánico), se forma R_t^* según



Donde M representa el monómero [3]. En este mecanismo químico simple, la concentración de M se considera prácticamente constante, que, en procesos reales, podría deberse a que dicha especie química se alimenta constantemente al reactor o que se encuentra en exceso, de modo que finalmente la iniciación de la reacción de polimerización es [3]:



Por lo tanto, la reacción de polimerización sería:



.....

.....

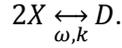
.....

En la constante P se encuentra incluida la concentración de M , el cual interviene en las etapas de propagación [3].

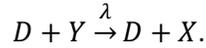
Donde el cambio de estructura química de X a Y es:



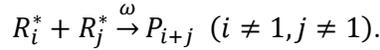
El proceso inverso de Y a X será en principio provocada por el dímero D, el cual puede formarse en una terminación **[3]**.



Mediante un proceso irreversible, y posteriormente:



Otras terminaciones para el proceso de polimerización podrán ser no reversibles, lo que daría lugar al polímero P_{i+j} **[3]**.



Denotando $R = \sum_2^{\infty} R_i^*$, como todos los radicales presentes en el proceso, por lo tanto el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales que describen el proceso de polimerización son **[3]**:

$$\frac{dX}{dt} = A_0 - pX - 2\omega X^2 - \beta X + \lambda DY + 2kD, \quad (4.4a)$$

$$\frac{dY}{dt} = \beta X - \lambda DY, \quad (4.4b)$$

$$\frac{dD}{dt} = \omega X^2 - kD, \quad (4.4c)$$

$$\frac{dR}{dt} = pX - \omega R^2 = pX - \omega R^2. \quad (4.4d)$$

Debido a que D representa la concentración del dímero, la cual al ser el precursor de la inestabilidad tiene la función de catalizar la reacción, por lo tanto, su concentración permanece constante, entonces suponiendo $D \dot{=} 0$, el modelo matemático se transforma en **[3]**:

$$\frac{dX}{dt} = A_0 - pX - \beta X + \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y, \quad (4.5a)$$

$$\frac{dY}{dt} = \beta X - \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y. \quad (4.5b)$$

Las cuales son ecuaciones tipo Brusselator si se denotan:

$$A_0 = k_1 A; p = k; \beta = k_3 B; \frac{\lambda \omega}{k} = k_2, \quad (4.6)$$

Entonces se obtiene

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A + k_2 X^2 y - k_3 B X - k_4 X, \quad (4.7a)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_3 B X - k_2 X^2 Y. \quad (4.7b)$$

Aplicando el siguiente cambio de variable para adimensionalizar el sistema:

$$\tau = k_4 t, x = X \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}, y = Y \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}, \quad (4.8)$$

Se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones, el cual ejemplifica la dinámica no lineal de un reactor Batch:

$$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2 y - bx - x, \quad (4.9a)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -x^2 y + bx. \quad (4.9b)$$

donde:

$$a = \frac{Ak_1}{k_4} \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}, b = \frac{Bk_3}{k_4}, \quad (4.10)$$

son parámetros de control. Este modelo matemático es del tipo Brusselador.

Acoplado la cinética química del modelo químico planteado para una reacción de polimerización por adición de radicales con el balance general de materia para un reactor CSTR se tiene:

$$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2 y - bx - x + c(x_0 - x), \quad (4.11a)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -x^2 y + bx + cy, \quad (4.11b)$$

donde $c = \frac{k_f}{k_4}$, $k_f = \frac{V}{v_0}$, V = volumen del reactor, v_0 = Caudal, x_0 = concentración del monómero a la entrada del reactor.

Para la reproducción de este modelo se siguió la metodología expuesta en [9-11].

Al realizar el análisis de estabilidad lineal convencional para sistemas dinámicos (ver sección 2.3) a las ecuaciones 4.9 se obtienen los puntos fijos del sistema [4], los cuales son:

$$x_0 = a \quad y_0 = \frac{b}{a} \quad (4.12)$$

Al linealizar el sistema se obtiene la matriz Jacobiana del sistema:

$$J_{x_0 y_0} = \begin{pmatrix} 2xy - b - 1 & x^2 \\ -2xy + b & x^2 \end{pmatrix}_{x_0 y_0} \quad (4.13)$$

Se obtiene el determinante de J como:

$$|J_{x_0 y_0}| = x^2. \quad (4.14)$$

Y se obtiene la traza de J tal que:

$$Tr J_{x_0 y_0} = x(2y - x) - b - 1. \quad (4.15)$$

Los valores propios se obtienen al resolver el determinante de J de tal manera que:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} Tr J_{x_0 y_0} \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2} Tr J_{x_0 y_0}\right]^2 - |J_{x_0 y_0}|}. \quad (4.16)$$

Al realizar el análisis de estabilidad lineal convencional para sistemas dinámicos a las ecuaciones 4.11 se obtiene que los puntos fijos del sistema son:

$$\begin{aligned} x_0^3(-c - 1) + x_0^2(cx_0 + a) - x_0(c^2 + c + cb) + (c^2 X_0 + ac), \\ y_0 = \frac{bx_0}{x_0^2 + c}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Al linealizar el sistema se obtiene la matriz Jacobiana del sistema:

$$J_{x_0 y_0} = \begin{pmatrix} 2xy - b - 1 - c & x^2 \\ -2xy + b & -x^2 - c \end{pmatrix}_{x_0 y_0} \quad (4.18)$$

Se obtiene el determinante de J como:

$$|J_{x_0 y_0}| = x^2(1 + c) - 2xyc + c(b + 1 + c). \quad (4.19)$$

Y se obtiene la traza de J tal que:

$$Tr J_{x_0 y_0} = x(2y - x) - b - 1 - 2c. \quad (4.20)$$

Los valores propios se obtienen al resolver el determinante de J de tal manera que:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} Tr J_{x_0 y_0} \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2} Tr J_{x_0 y_0}\right]^2 - |J_{x_0 y_0}|}. \quad (4.21)$$

El análisis de estabilidad lineal fue resuelto y programado únicamente para el sistema de ecuaciones 4.9, debido a que actualmente por cuestiones técnicas el

proceso de producción de polímeros se lleva a cabo reactores tipo Batch, ya que, en dichos procesos de polimerización, se busca un máximo de conversión de monómero a polímero. Los reactores tipo Batch otorgan una mayor conversión de reactivo y calidad del producto [9].

Figura 4.1.1. Espacio fase de parámetros

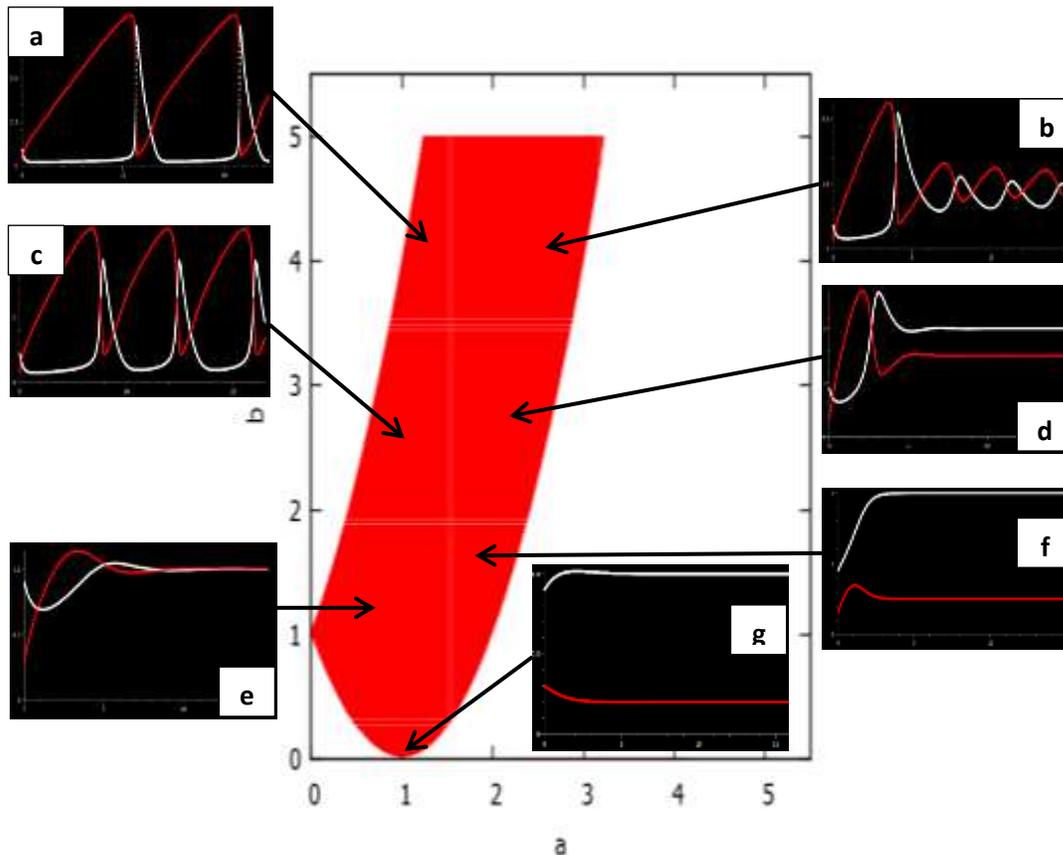


Figura 4.1.1. La zona roja indica el espacio fase de parámetros. a) Con parámetros $a=1$ $b=4.5$ se aprecian oscilaciones de gran amplitud de las concentraciones de monómero e isómero. El sistema de reacción es inestable. b) Con parámetros $a=2$ $b=5$ se aprecia una gran oscilación al principio de la reacción de polimerización, seguida de oscilaciones de pequeña amplitud. El sistema de reacción es inestable. c) Con parámetros $a=1$ $b=2.5$, se observan oscilaciones de gran amplitud. El sistema de reacción es inestable. d) Con parámetros $a=2$ $b=3$, se observan una única oscilación, lo cual indica que la activación de monómero e isómero son adecuadas. Sin embargo, su concentración permanece constante y existe una diferencia entre ellas. e) Con parámetros $a=1$ $b=1$, se observan oscilación amortiguadas, lo cual significa que la activación del monómero e isómero son adecuadas y además se asume que existe formación de polímero, debido a que las concentraciones de monómero e isómero se igualan. f) Con parámetros $a=2$ $b=1$, se aprecia activación de monómero e isómero y muestra estabilidad en la dinámica de la reacción. Sin embargo, las concentraciones de monómero e isómero no se igualan y permanecen constantes. g) Con parámetros $a=0.5$ $b=0.5$, se observa una mínima activación de monómero e isómero. El sistema es estable.

- 1.- Se demuestra que la dinámica de las reacciones de polimerización por adición de radicales posee un comportamiento periódico en ciertas regiones debido a los múltiples estados del sistema (ver figura 4.1.1).
- 2.- Se concluye que las condiciones iniciales para que exista mayor obtención de polímero dentro de un reactor tipo Batch, son las soluciones del tipo subamortiguado o amortiguadas (ver figura 2e).
- 3.- Al encontrar la región de parámetros en donde la concentración de monómero e isómero no oscila, se pueden encontrar las concentraciones adecuadas de monómero inactivo necesario para una máxima obtención de polímero.
- 4.- De acuerdo con los resultados, cuando los parámetros $a=1$ y $b=1$ (ver figura 2e) se encuentran la concentración inicial de monómero inactivo adecuada para una máxima obtención de polímero:

$$a = \frac{Ak_1}{k_4} \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \quad (4.22)$$

Sabiendo que $a=1$, se despeja la concentración A_0 de monómero inactivo, con esto se conocerá la concentración inicial indicada para el reactor Batch.

$$1 = \frac{Ak_1}{k_4} \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \rightarrow A_0 = \frac{k_4}{k_1 \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}} \quad (4.23)$$

Al observar las ecuaciones anteriores, se aprecia que la concentración de monómero inactivo A_0 adecuada para la obtención máxima de polímero es una función de las constantes de velocidad de reacción k_4 , k_1 y k_2 , las cuales dependen directamente de la temperatura.

- 5.- El análisis de estabilidad lineal para un reactor tipo Batch muestra dinámicas de sumo interés, las cuales están asociadas con las velocidades reacción y son motivo de estudios a futuro.

4.2.-Oregonador modificado y la sincronización química cardíaca

El modelo del oregonador modificado representa la interacción que existe entre dos especies químicas en la reacción química oscilante BZ. Sin embargo, el modelo parece ser un modelo matemático generalizado que puede emplearse para estudiar la dinámica de fenómenos químicos, físicos y biológicos, es ahí donde radica la importancia de su estudio.

$$\epsilon \frac{dx}{dt} = x(1-x) + (fz + \alpha) \frac{q-x}{q+x}, \quad (4.2.1a)$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z. \quad (4.2.1b)$$

Veamos como el modelo del oregonador modificado puede emplearse para el estudio de diversos fenómenos químicos, físicos y biológicos.

Tomando en cuenta el siguiente desarrollo en serie

$$\frac{q-x}{q+x} = \left(\frac{q-x}{q}\right) \left(1 + \left[\frac{x}{q}\right]\right)^{-1} = \left(\frac{q-x}{q}\right) \left(1 - \frac{x}{q} + \frac{x^2}{q^2} - \dots\right). \quad (4.2.2)$$

Considerando hasta términos de segundo orden, la ecuación 4.6.2 toma la siguiente forma

$$\frac{q-x}{q+x} \approx \left(\frac{q-x}{q}\right) \left(1 - \frac{x}{q} + \frac{x^2}{q^2}\right) = \left(1 - \frac{x}{q}\right) \left(1 - \frac{x}{q} + \frac{x^2}{q^2}\right).$$

Simplificando la ecuación (4.2.3), se obtiene que:

$$\frac{q-x}{q+x} \approx \left(1 - \frac{x}{q}\right)^2 + \left(\frac{x^2}{q^2} - \frac{x^3}{q^3}\right) = 1 - 2\frac{x}{q} + 2\frac{x^2}{q^2} - \frac{x^3}{q^3}. \quad (4.2.4)$$

Sustituyendo la ecuación (4.2.4) en la ecuación (4.2.1) y agregando los términos de difusión:

$$\epsilon \frac{\partial x}{\partial t} = x(1-x) + (fz + \alpha) \left(1 - 2\frac{x}{q} + 2\frac{x^2}{q^2} - \frac{x^3}{q^3}\right) + D_x \nabla^2 x. \quad (4.2.5)$$

Una vez más, dejando de lado los términos de orden primero y de orden mayor en “xz” en la última ecuación, se deduce que

$$\epsilon \frac{\partial x}{\partial t} = \alpha + \left(1 - \frac{2\alpha}{q}\right)x - \left(1 - \frac{2\alpha}{q}\right)x^2 - \frac{\alpha}{q^3}x^3 + fz + D_x \nabla^2 x. \quad (4.2.6)$$

Y si $x^2 \approx 0$ y $2\alpha/q \approx 0$ para conservar la simetría por inversión ($x \rightarrow -x$) entonces a ecuación (4.6.6) se transforma en:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\alpha + x - \frac{\alpha}{q^3} x^3 - fz \right) + D_x \nabla^2 x, \quad (4.2.7a)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \epsilon(x - z + \beta) + D_z \nabla^2 z. \quad (4.2.7b)$$

Dónde ϵ y β son parámetros de control del sistema que han sido introducidos para modular la velocidad de Z. Observando el sistema de ecuaciones (4.2.7) podemos apreciar que el modelo matemático obtenido, es el modelo matemático desarrollado por FitzHugh-Nagumo, el cual a su vez es una aproximación al modelo rápido-lento y una variante del modelo de Hodgking-Huxley [13, 14] y se representa generalmente de la forma

$$\frac{dx}{dt} = x - \frac{x^3}{3} - z + I_{ext}, \quad (4.2.8a)$$

$$\frac{dz}{dt} = x - bz + a. \quad (4.2.8b)$$

En donde, a, b son parámetros de control e I_{ext} representa un estímulo externo.

Realizando la analogía de parámetros en el sistema de ecuaciones (4.2.7) y (4.2.8) obtenemos la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Analogía entre parámetros de la variante del Oregonador modificado y el modelo de FitzHugh-Nagumo

Variante del Oregonador modificado	Modelo de FitzHugh-Nagumo
$\frac{\alpha}{\epsilon}$	I_{ext}
$\frac{\alpha}{\epsilon q^3}$	$\frac{1}{3}$
$\frac{f}{\epsilon}$	1
ϵ	1
β	a
1	b

Tabla 4.2.1. Analogía entre parámetros de control de la variante del Oregonador modificado y el modelo de FitzHugn-Nagumo.

Este modelo, aunque no describe de manera muy precisa la realidad biofísica de las células nerviosas, proporciona una idea matemática del mecanismo de excitabilidad neuronal. Para realizar la interpretación de la dinámica del sistema de FitzHugh-Nagumo (FHN) en términos biofísicos, se traduce la variable x como el voltaje a través de la membrana; el parámetro I_{ext} representa la corriente aplicada a la célula nerviosa, y la variable z como una variable de recuperación del sistema sin significado biofísico específico [13,14]. En cambio, una explicación cualitativa ofrece las ecuaciones (4.2.1) dado que la excitabilidad del medio celular está dada por el término “alfa”, mientras que el consumo del sustrato está dado por la ecuación (4.2.1b). En otras palabras, basta con que unas pocas células de tejido cardiaco emitan algún químico para que este se propague a través del tejido, y con el transcurso del tiempo se obtendría una sincronización adecuada que induciría una onda química similar a las presentadas en el caso de arritmia cardíaca. A este fenómeno se le nombra sincronización [14].

Este comportamiento se muestra en los patrones experimentales y numéricos presentados en las secciones 3.2.2 y 3.4. No obstante, por consistencia se resuelven numéricamente las ecuaciones (4.2.7a) y (4.2.7b) en forma similar al procedimiento empleado para obtener los patrones de la figura 3.4.2 del capítulo 3, el cual es similar al presentado en la referencia [15]. Los resultados de dicha referencia muestran la solución numérica de un modelo equivalente.



Figura 4.6.1. Dinámica espacio-temporal de la solución numérica de la ecuación (4.6.7a). Los valores de los parámetros de control son: $\epsilon=0.2$, $q=1.44$, $f=1.0$, $\beta=0.5$ y $\alpha=1.0$ para a) $t=1121$ y b) $t=1002$.

4.3.-Analogía entre reacciones químicas oscilantes y procesos fisiológicos

Bajo cualquier condición del medio ambiente, todas y cada una de las células que se encuentran en nuestro organismo, siempre se encuentran completamente aisladas del exterior, debido a que todos los seres vivos poseen un mecanismo de defensa que bloquea cualquier agente externo (piel). Sin embargo, en el medio local, es decir, el medio extracelular, posee una rica variedad de agentes químicos que permite la supervivencia celular manteniendo a las células bajo condiciones favorables [16,17,18].

El primer fisiólogo en reconocer la existencia de este medio local que permite la supervivencia celular, fue el francés Claude Bernard, posteriormente, en la década de 1920, Walter B. Cannon también reconoció la existencia de un mecanismo autónomo que permitía mantener el “equilibrio” en el medio celular, por lo cual, los nombro mecanismo de **homeostasis**. Sin embargo, dicha palabra se refiere a un estado en equilibrio o estático, qué pensando desde el punto de vista de los sistemas dinámicos, se refiere a un punto fijo o estado estacionario, que mantiene su estabilidad bajo perturbaciones del medio externo, es decir, estado tipo “ciclo límite”. Por lo que es importante renombrar a este estado como **homeodinámica**, el cual se encuentra relacionado con un estado dinámico estable bajo perturbaciones [16,17,18].

La capacidad que poseen los organismos celulares para mantener este estado de **homeodinámica**, se debe a complejos mecanismos de regulación, relacionados con procesos de retroalimentación química y física, tal y como sucede en la reacción BZ. Sin embargo, es importante mencionar que estos diversos mecanismos de retroalimentación pueden tener múltiples comportamientos dinámicos y escalas temporales.

Estos mecanismos complejos de retroalimentación pueden ser de tipo *retroalimentación negativa*, es decir, que responden a una perturbación interna o externa, disminuyendo la secreción o activación de una especie química, por otro lado, los de tipo *retroalimentación positiva*, que son menos comunes, tienen el efecto contrario [16,17,18].

La **retroalimentación negativa**, es el mecanismo más importante que regula la homeodinámica, ya que presenta un control o acción negativos de una variable de estado, bajo una perturbación interna o externa, es decir, si el sistema es perturbado, la retroalimentación negativa obliga al sistema a mantenerse en un estado estacionario estable. Dos ejemplos clave de retroalimentación negativa son, la termorregulación y la osmorregulación celular, de los cuales se hablará en más detalle posteriormente [16,17,18].

Por otro lado, **la retroalimentación positiva**, provoca el efecto contrario, es decir, si el sistema es perturbado, esta retroalimentación provocara una respuesta positiva, por ejemplo, aumentando la concentración de una variable de estado. Dicho de otra manera, la respuesta del sistema bajo una perturbación sucederá en la misma dirección que la perturbación, ya sea interna o externa [16,17,18].

Comúnmente los mecanismos de retroalimentación positiva suelen autolimitarse debido a que, por sentido común, si el sistema responde positivamente bajo una perturbación, esta respuesta no puede crecer indefinidamente. Un ejemplo claro de este tipo de retroalimentación se lleva a cabo durante el parto en mamíferos. Durante las contracciones del parto, la madre comienza a empujar la cabeza del bebé hacia el cuello del útero, esta presión que ejerce la madre obliga que el cuello de la matriz se dilate al grado que permita dejar pasar la cabeza del bebé.

Mecanismos neurológicos que se encuentran ubicadas en la región actúan bajo esta perturbación enviando una señal al cerebro, el cual responde activando la liberación de una gran cantidad de sustancias químicas, especialmente hormonas, entre ellas

la oxitocina, la cual entre sus bastas funciones, tiene el efecto de estimular las contracciones uterinas con la finalidad de aumentar su frecuencia.

Lo interesante es que estas contracciones provocan que cada vez se libere mayor cantidad de esta hormona lo que provoca a su vez más y más contracciones, por lo que el proceso de retroalimentación positiva claramente termina con la expulsión del bebé desde el útero **[16,17,18]**.

4.3.1.- ¿Cómo mantiene las personas y otros animales “de sangre caliente” su temperatura interna?

El mecanismo retroalimentación negativa de la **termorregulación**, es de suma importancia en animales de “sangre caliente”, su sistema de control posee una enorme exactitud, al grado que es capaz de regular la temperatura corporal bajo perturbaciones de hasta 1 °C, es decir, el sistema es capaz de autoregularse bajo cambios de temperatura mínimos o muy bruscos.

Todo este complejo mecanismo de retroalimentación negativa en humanos se lleva acabo debido a una extensa red de **biosensores** ubicados en distintas partes de nuestro cuerpo, esencialmente en la piel.

Cuando la temperatura corporal desciende, el cerebro a través del hipotálamo activa una gran diversidad de mecanismos esencialmente físicos y bioquímicos, que provocan un aumento de la temperatura corporal en cuestión de minutos, tal es el caso de un mayor gasto de glucosa, que provoca aumento de la temperatura corporal mediante la acción del metabolismo de los carbohidratos (mecanismo bioquímico).

Otro ejemplo son los temblores corporales, que, mediante la contracción muscular (mecanismo físico), provoca un aumento de la temperatura corporal mediante la transformación de energía mecánica a calor **[16,17,18]**.

Por lo contrario, cuando la temperatura corporal se eleva demasiado, se producen otros mecanismos bioquímicos y físicos. Por ejemplo, la piel comienza a expulsar líquidos con la finalidad de regular la temperatura corporal. Cuando la temperatura corporal adquiere un valor normal, los mecanismos de retroalimentación cesan.

4.3.2.- ¿Cómo los riñones ayudan a mantener la homeostasis?

El sistema urinario desempeña una gran cantidad de funciones que permiten mantener la homeodinámica del ser humano, ya que permite mantener un equilibrio dinámico de la cantidad de agua presente en la sangre. Si las acciones de este sistema no se llevaran a cabo, podría existir un exceso o disminución de agua en el medio extra e intracelular, provocando efectos nocivos. Por ejemplo, si existiera una gran cantidad de agua en la sangre, por mecanismo de difusión, el agua entraría al medio intracelular, provocando una dilución de las especies químicas (proteínas) involucradas en distintos procesos de la regulación celular [16,17,18].

El órgano de mayor importancia en el sistema urinario es el riñón. Cada mililitro de sangre en el cuerpo humano es filtrado varias veces al día por los riñones, con la finalidad de eliminar sustancias tóxicas producidas por el metabolismo celular, y además garantiza que la cantidad de agua en la sangre sea la adecuada para mantener la homeodinámica.

Cada riñón está conformado por distintas partes, entre ellas se encuentran las nefronas, las cuales se encuentran provistas de una gran cantidad de vasos sanguíneos. Estas **nefronas** tienen la importante función de devolver los nutrientes y la cantidad de agua adecuada a la sangre cada vez que esta última se filtra, sin embargo, retiene a las sustancias nocivas producto del metabolismo celular, los cuales son desechados en la orina [16,17,18].

Este importante mecanismo de retroalimentación positiva se conoce entre la jerga fisiológica como **osmorregulación**. Este proceso de retroalimentación involucra una gran cantidad de procesos bioquímicos, entre ellos, la acción de la **hormona antidiurética (ADH)**. Esta sustancia química, se produce esencialmente en el hipotálamo y es excretada a la sangre por la hipófisis [16,17,18].

La liberación de esta importante hormona por la hipófisis se regula o controla mediante células que actúan como biosensores, las cuales vigilan todo el tiempo la cantidad de agua en la sangre y el volumen de sangre que es bombeado en todo momento por el corazón. Por lo tanto, esta hormona participa activamente en el mecanismo de retroalimentación negativa, tal y como lo hace bromo en la reacción BZ.

Finalmente, en un estado de deshidratación intenso debido a un aumento considerable de la temperatura corporal, las células de la piel, comienzan a liberar fluidos para regular la temperatura, lo que da lugar a una disminución drástica del volumen de sangre y la cantidad de agua presente en la misma. Justo en ese momento, los receptores ubicados en el hipotálamo inmediatamente detectan la disminución de agua, lo que da lugar a una señal que es enviada directamente a la hipófisis, lo que provoca la liberación de la hormona ADH a la sangre, la cual tiene la función de aumentar la reabsorción de agua y nutrientes en las nefronas, con la finalidad de mantener la homeodinámica del cuerpo. Una vez, que se establece el equilibrio osmótico en la sangre, debido a un aumento de agua en la misma, los mecanismos de retroalimentación negativa cesan **[16,17,18]**.

4.4.- Analogía del Ciclo de Krebs y la reacción BZ

La glucólisis es una vía o ruta bioquímica encargada de obtener energía mediante la descomposición de glucosa con la finalidad de convertirla en ATP. Todos los organismos vivos realizan el proceso de glucólisis, es decir, es una vía metabólica que se conserva ya que se encuentra presente en organismos completamente diferentes **[17,18,19]**.

En esta vía pueden distinguirse esencialmente dos etapas:

Primera etapa: Activación de la vía de la hexosa mediante gasto de energía, es decir, involucra el uso de ATP.

Segunda etapa: Se realiza el proceso inverso, la glucosa da lugar a energía química en forma de ATP.

Durante la primera etapa, se consumen dos moléculas de adenin-trifosfato (ATP), con la finalidad de transformar la glucosa en dos moléculas de dihidroxicetona 3 P y gliceraldehído 3P). La segunda etapa, se obtienen 4 moléculas de ATP y la obtención de dos moléculas de piruvato. Todo este mecanismo de reacción ocurre en presencia de reacciones de tipo enzimática, las cuales catalizan distintas etapas del proceso [17,18,19].

La glucólisis es un mecanismo químico íntimamente ligado al ciclo de Krebs (otro mecanismo químico de retroalimentación), el primero fue la motivación de B. Belousov para el descubrimiento de las oscilaciones en la mezcla de ácido cítrico en medio ácido y en presencia de iones de cerio, por otro lado, el ciclo de Krebs, fue el motivo por el cual Zhabotinsky descubrió las oscilaciones químicas en la mezcla de ácido malónico en medio ácido y en presencia de iones de hierro. Por lo anterior, es clara la presencia de mecanismos y comportamientos no lineales en procesos bioquímicos [20]. Por otro lado, la glucólisis puede ser también modelada matemáticamente empleando las técnicas estándar de la cinética química [21].

Figura 4.4.1. Glucólisis

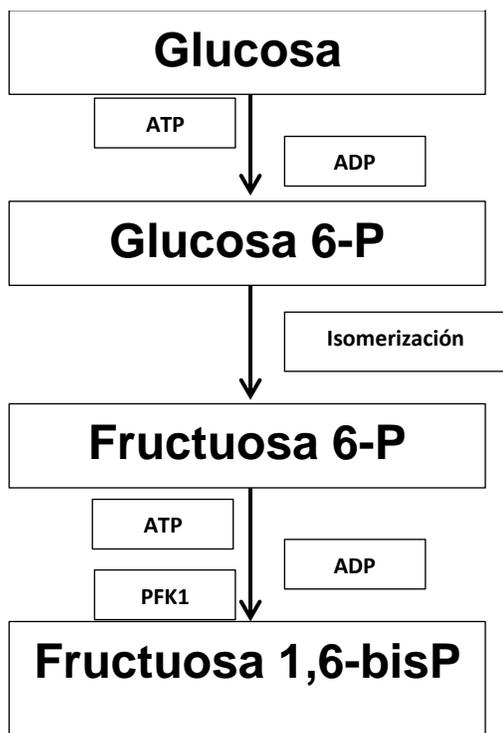


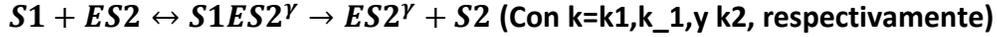
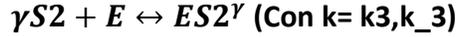
Figura 4.4.1. Glucólisis

Representación esquemática de la vía metabólica encargada de procesar la glucosa con la finalidad de obtener energía para la célula. Dicha vía consiste esencialmente en 10 reacciones químicas que convierten a la glucosa en dos moléculas de piruvatos, los cuales a su vez pueden seguir distintas vías de señalización con la finalidad de seguir produciendo energía para el organismo.



Cambio de variable:

$$E=[PFK1]; S1=[ATP]; S2=[ADP]$$



Haciendo que:

$$s1=[S1]; s2=[S2]; e=[E]; x1=[ES2^\gamma]; x2=[S1ES2^\gamma]$$

Y aplicando ley de acción de masas tenemos [21]:

$$\frac{ds1}{dt} = v_1 - k_1 s_1 x_1 + k_{-1} x_2, \quad (4.4.1a)$$

$$\frac{ds2}{dt} = k_2 x_2 - k_3 s_2^\gamma e + k_{-3} x_1 - v_2 s_2, \quad (4.4.1b)$$

$$\frac{dx1}{dt} = -k_1 s_1 x_1 + (k_{-1} + k_2) x_2 + k_3 s_2^\gamma e - k_{-3} x_1, \quad (4.4.1c)$$

$$\frac{dx2}{dt} = k_1 s_1 x_1 - (k_{-1} + k_2) x_2. \quad (4.4.1d)$$

La quinta ecuación diferencial no es necesaria porque la concentración de la enzima “e” permanece constante.

$$e + x_1 + x_2 = e_0. \quad (4.4.2)$$

Aplicando el siguiente cambio de variable:

$$\sigma_1 = \frac{k_1 s_1}{k_2 + k_{-1}}; \sigma_2 = \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} s_1; u_1 = \frac{x_1}{e_0}; u_2 = \frac{x_2}{e_0}; t = \frac{k_2 + k_{-1}}{e_0 k_1 k_2} \tau \quad (4.4.3)$$

Tenemos:

$$\frac{d\sigma_1}{d\tau} = v - \frac{k_2 + k_{-1}}{k_2} u_1 \sigma_1 + \frac{k_{-1}}{k_2} u_2, \quad (4.4.4a)$$

$$\frac{d\sigma_2}{d\tau} = \alpha \left[u_2 - \frac{k_{-3}}{k_2} \sigma_2^\gamma (1 - u_1 - u_2) + \frac{k_{-3}}{k_2} u_1 \right] - \eta \sigma_2, \quad (4.4.4b)$$

$$\varepsilon \frac{du_1}{d\tau} = u_2 - \sigma_1 u_1 + \frac{k_{-3}}{k_2 + k_{-1}} \left[\sigma_2^\gamma (1 - u_1 - u_2) - u_1 \right], \quad (4.4.4c)$$

$$\varepsilon \frac{du_2}{d\tau} = \sigma_1 u_1 - u_2. \quad (4.4.4d)$$

donde

$$\varepsilon = \frac{e_0 k_1 k_2}{(k_2 + k_{-1})^2}; v = \frac{v_1}{k_2 e_0}; \eta = \frac{v_2 (k_2 + k_{-1})}{k_1 k_2 e_0}; \alpha = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \right)^{\frac{1}{\gamma}}. \quad (4.4.5)$$

Se pueden considerar a u_1 y u_2 como variables rápidas, puesto que son intermediarios en el mecanismo de reacción, cuya vida media es despreciable. Se considera el estado estacionario de estas variables rápidas [21]:

$$u_1 = \frac{\sigma_2^\gamma}{\sigma_2^\gamma \sigma_1 + \sigma_2^\gamma + 1}, \quad (4.4.6a)$$

$$u_2 = \frac{\sigma_2^\gamma \sigma_1}{\sigma_2^\gamma \sigma_1 + \sigma_2^\gamma + 1} = f(\sigma_1, \sigma_2). \quad (4.4.6b)$$

Y el sistema se reduce a:

$$\frac{d\sigma_1}{d\tau} = v - f(\sigma_1, \sigma_2), \quad (4.4.7a)$$

$$\frac{d\sigma_2}{d\tau} = \alpha f(\sigma_1, \sigma_2) - \eta \sigma_2. \quad (4.4.7b)$$

Este sistema de ecuaciones podría acoplarse con el modelo matemático obtenido del Ciclo de Krebs. El ciclo de Krebs es un proceso celular de suma importancia para la supervivencia celular, ya que es importante para la espiración celular, dicho proceso se lleva a cabo en el medio intracelular, específicamente en las mitocondrias. Este mecanismo químico consiste en una serie de reacciones químicas acopladas, en las que la especie química Acetil coenzima A, al ser una molécula orgánica, se descompone esencialmente en moléculas de dióxido de carbono y átomos de hidrógeno. Este proceso es subsecuente a la glucólisis, ya que la descomposición de glucosa da lugar a dos moléculas de ácido pirúvico, las que a su vez reaccionan químicamente con la coenzima A para dar lugar finalmente a dos moléculas de acetil coenzima A. A continuación, se presenta el mecanismo químico general [17,18]:



La glucólisis como tal, es un proceso no tan eficiente desde el punto de vista de la termodinámica, sin embargo, cuando se acopla con el ciclo de Krebs, se vuelve un proceso altamente eficiente, ya que permite la producción de grandes cantidades de energía en forma de adenin-trifosfato. De hecho, Belousov descubrió su mezcla

oscilante al intentar reproducir en el laboratorio la glucólisis, lo que no sabía, era que en realidad estaba creando una mezcla química análoga al ciclo de Krebs, posteriormente, Zhabotinsky descubrió su mezcla oscilante y menciona que en realidad estaba estudiando el proceso oscilatorio del ciclo de Krebs [20]. Existe una enorme similitud entre este proceso bioquímico y la reacción BZ, debido que en el primero, el ácido oxalacético funciona como reactivo y al mismo tiempo como producto, es decir, se presenta un proceso de retroalimentación química, lo que mantiene el proceso oscilando alrededor de un punto fijo estable, sin violar la segunda ley de la termodinámica [1,7,20]. Dicho de otra manera, al inicio del ciclo de Krebs, el acetil coenzima A reacciona químicamente con el ácido oxalacético para dar como producto de la reacción ácido cítrico, la coenzima A al ser una enzima actúa como catalizador, es decir, al finalizar la reacción se libera para poder ser utilizada nuevamente para formar nuevamente acetil coenzima A al reaccionar con el ácido pirúvico proveniente de la glucólisis. Por otra parte, el radical acetil, pasa a formar parte del ácido cítrico. Posteriormente, en los siguientes pasos del ciclo, se añaden varias moléculas de agua y finalmente se libera adenin-trifosfato junto con moléculas de dióxido de carbono y agua [21]. Esta parte final, es de vital importancia para que el sistema se autoorganice en forma de oscilaciones periódicas tipo ciclo límite [5].

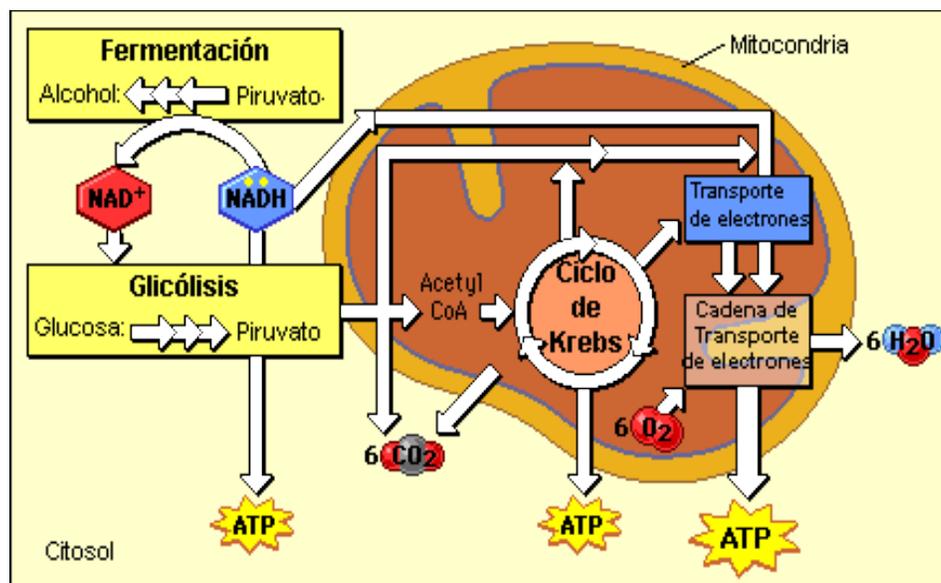


Figura 4.4.2. Ciclo de Krebs Se puede observar como la molécula de Acetil Coenzima A (CoA) reacciona dentro de la matriz mitocondrial con el piruvato obtenido de la glucólisis, obteniéndose dióxido de carbono e hidrógeno para continuar con la producción de ATP (energía para la célula). Tomada de [24].

Mecanismo de reacción del ciclo de Krebs

Acetil CoA + Ácido Oxalacético → Ácido Cítrico + CoA

CoA + Ácido pirúvico → Acetil CoA

Ácido Cítrico → Isocitrato

NAD/NADH

Isocitrato → alfa-cetoglutarato

NAD/NADH

Alfa-cetoglutarato → Succinil CoA

Succinil CoA → Succinato

Succinato → Fumarato

Fumarato → L-Malato

NAD/NADH

L-Malato → Ácido Oxalacético

4.5.-Analogía del Ciclo de retroalimentación tiroidea con la reacción BR

Síntesis de hormonas tiroideas

Al igual que en las reacciones oscilantes, algunas reacciones polimerización, la glucólisis y el ciclo de Krebs, la mayoría de los procesos hormonales presentan procesos de retroalimentación tanto positiva como negativa. En este caso particular, en este trabajo de tesis estamos interesados en estudiar el sistema de regulación de hormonas tiroideas ya que presenta una analogía con la reacción oscilante de Briggs-Rauscher [25].

En la glándula tiroides se llevan a cabo múltiples reacciones de síntesis, entre ellas las reacciones de síntesis de múltiples hormonas de suma importancia para el metabolismo, tal es el caso de la tiroxina (T4) y la triyodotironina (T3). Para que estas especies químicas orgánicas se sinteticen se requieren cuatro elementos esenciales: yodo en su estado ionizado (I⁻), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), Tiroglobulina y Tiroperoxidasa. Sin embargo, es importante mencionar que este importante mecanismo de síntesis es regulado por la hipófisis a través de la producción de la hormona liberadora de tirotrópina (TRH), por lo cual, este es un

ejemplo claro de retroalimentación negativa, he ahí su analogía con la reacción de Briggs-Rauscher [25].

El proceso de síntesis de hormonas tiroideas se lleva a cabo esencialmente en la unidad fundamental de la glándula tiroidea, el tirocito, el cual es un tipo celular sumamente especializado. Al inicio de la síntesis, el ion yoduro es transportado a través de la membrana al interior del tirocito, en esta etapa, el yodo se encuentra cargado negativamente, sin embargo, al ingresar al tirocito, el ion es oxidado adquiriendo una carga positiva, debido a la acción de la enzima peroxidasa. Posteriormente este átomo de yodo cargado positivamente reacciona con la tiroglobulina, si esta especie química durante la reacción adquiere un átomo de yodo, se transforma en monoyodotirosina, si adquiere dos, en diyodotirosina, si adquiere tres átomos de yodo se transforma en T3, y finalmente, si adquiere cuatro átomos, se transforma en T4. Este mecanismo de reacción es posible gracias a la acción de la enzima tiroperoxidasa. Posteriormente, entra en acción el mecanismo de retroalimentación negativa.

A continuación, se transcribe la acción del yodo, la tiroglobulina, la tiroperoxidasa y el peróxido de hidrógeno descrito por Brandan y col. [26].

Yodo: La formación de hormonas tiroideas en cantidades normales requiere de un adecuado aporte exógeno de yodo. De una manera algo arbitraria se considera que el requerimiento mínimo de yodo en la dieta es de 100 µg por día para evitar carencias. La vía principal de incorporación es a través de la ingesta provista por la dieta. El yodo es absorbido en el intestino delgado proximal tanto en forma orgánica como inorgánica [26, p. 3].

La vía principal de incorporación es a través de la ingesta provista por la dieta. El yodo es absorbido en el intestino delgado proximal tanto en forma orgánica como inorgánica. La liberación del yoduro tras hidrólisis enzimática se completa posteriormente en el hígado y riñón. Así, el yoduro forma parte del denominado pool del yoduro del fluido extracelular. Dicho yoduro a su paso por el torrente circulatorio se une a proteínas séricas, en especial a la albumina; es captado por el riñón, la tiroidea, las células gástricas, las glándulas salivales y la glándula mamaria lactante.

Esta última tiene importancia porque cataliza la transferencia de yoduro hacia la leche, poniendo de esta manera, el anión a disposición del recién nacido lactante, quien puede entonces sintetizar sus propias hormonas tiroideas.

De esta manera en la circulación sanguínea existe yodo orgánico e inorgánico. El 66% del yoduro circulante se excreta por el riñón, mientras que el 33% restante es captado por la tiroides en forma inorgánica, incorporándose luego en forma organificada a las hormonas tiroideas [26, p. 3].

Tiroglobulina (TG): es una glicoproteína constituida por dos subunidades, con un peso molecular total de 660 kDa. Posee 134 residuos de tirosina de las cuales 18 participan de la biosíntesis hormonal. El gen que codifica esta proteína se encuentra en el cromosoma 8 [26, p. 3].

La TG se forma en los ribosomas del retículo endoplásmico rugoso de las células foliculares de la tiroides. Durante su paso por el aparato de Golgi, es glicosilada progresivamente, llegando a contener un 10% en azúcares de su peso total. Las moléculas de TG glicosilada se empaquetan en vesículas exocíticas, saliendo así del aparato de Golgi. Estas vesículas se fusionan con la membrana apical que bordea a la luz folicular, liberando su contenido al mismo (hacia el coloide). La concentración sérica normal de TG es de 6 ng/mL [26, p. 3].

TG secretada hacia el coloide sufre un proceso de yodación, etapa necesaria en la formación de las hormonas tiroideas. De tal manera que la TG yodada, que contiene radicales, como la monoyodotirosina (MIT), diyodotirosina (DIT), y tetrayodotironina o tiroxina (T4) y triyodotironina (T3) incorporados por enlaces peptídicos en la cadena proteica de la TG, se almacena en el coloide constituyendo una importante reserva de las dos hormonas [26, p. 4].

Tiroperoxidasa (TPO): La peroxidasa tiroidea es una hemoproteína glicosilada (10% de hidratos de carbono), unida a la membrana apical del lado extracelular de los tirocitos, es decir del lado luminal, en relación con el material coloide. Esta proteína con actividad enzimática cataliza dos tipos de reacciones y en etapas sucesivas: primero la incorporación del yodo a los grupos tirosilos de la TG para la obtención de monoyodotirosina (MIT) y diyodotirosina (DIT). Segundo, es la

responsable del acoplamiento de un MIT y un DIT para originar la T3 o acoplamiento de dos DIT para formar T4 [26, p. 4].

El yoduro captado por la glándula tiroidea debe ser oxidado antes de poder actuar como agente yodante en la síntesis de estas hormonas. Esta oxidación la cumple la TPO utilizando **peróxido de hidrogeno** [26, p. 4].

Peróxido de hidrogeno (H₂O₂): Generado por las enzimas llamadas Oxidasas las enzimas llamadas Oxidasas Tiroideas 1 y 2 (ThOX1 y ThOX2; también conocidas como DUOX o LNOX). Estructuralmente son dos glicoproteínas con masas moleculares de 180.000 y 190.000 Da., pertenecientes a la familia de las **NADPH oxidasas** y que se encuentran localizadas mayoritariamente en el citoplasma celular y en una pequeña proporción en la superficie externa de la membrana plasmática apical del tirocito, cercanas a la tiroperoxidasa. **El H₂O₂, aceptor de electrones, facilita la oxidación del yoduro para su unión a la tirosina en forma de yodonio (I⁺) y el acoplamiento de los aminoácidos yodados merced a la acción de la TPO. El sistema enzimático de NADPH oxidasa utilizaría a los piridin nucleótidos reducidos como dadores de hidrogeno** [26, p. 4].

Cada una de las especies químicas descritas por Brandan y col., poseen una sustancia química análoga en el mecanismo de reacción de Briggs-Rauscher [25]. A continuación, transcribimos las siete etapas para el mecanismo de síntesis de hormonas tiroideas descrita por Brandan y col. [26, p. 5-6].

Etapas de la síntesis de las hormonas tiroideas

Captación: es el transporte del yoduro (I⁻), que concentra el yoduro en el interior de los tirocitos. Este yoduro transportado, proveniente del extracelular, constituye lo que se conoce como yodo del primer pool en el interior del tirocito [26, p. 5].

Transporte: del yoduro del primer y segundo pool desde la membrana basal a la membrana apical del enterocito, y la consiguiente salida del ion al coloide mediante la difusión a través de la membrana apical [26, p. 5].

Oxidación: el yoduro es oxidado (**donde participa el peróxido de hidrógeno**) mediado por la acción de la enzima tiroxidasa (Thox). Esta se ubica en la membrana

apical de la célula como se ha comentado, **y oxida el yoduro (I-) a yodonio (I+)** [26, p. 5].

Yodación: El yodonio se incorpora a la TG mediante la tiroperoxidasa (TPO), para producir las yodotirosinas hormonalmente inactivas. Se forman las monoyodotirosinas (MIT) y diyodotirosinas (DIT) [26, p. 6].

Acoplamiento: de las yodotirosinas para formar las yodotironinas hormonalmente activas, que son las T4 (acoplamiento dos DIT) y T3 (acoplamiento de DIT). En este proceso de acoplamiento también participa la TPO.

Las hormonas tiroideas formadas tras el acoplamiento se almacenan en el coloide presente en el lumen de los folículos tiroideos. Las hormonas para poder ser liberadas a la circulación sistémica la tiroglobulina internalizada hacia el interior del tirocito, y de aquí, luego se transporta a la sangre [26, p. 6]:

Captación: el coloide del lumen folicular es captado en pequeñas gotitas procesos: macropinocitosis a través de la formación de pseudopodos de la membrana apical (endocitosis de pequeñas vesículas que se forman en la superficie apical [26, p. 6].

Ruptura: seguido de la endocitosis, las vesículas endocíticas se fusionan con lisosomas, y se produce un proceso de proteólisis y degradación de TG. Mediante esta acción se liberan MIT, DIT, T4 y T3 de la TG de los enlaces peptídicos que mantienen estas yodotirosinas y yodotironinas TG. Las hormonas tiroideas, dentro del lisosoma, pasan luego al citosol y posteriormente al plasma. Aún permanece incierto, pero posiblemente esté involucrado el transportador MCT8 en la salida de estas hormonas desde los fagolisosomas al citosol y la circulación general [26,p6].

Las yodotirosinas MIT y DIT liberadas de la TG sufren un proceso de deshalogenación por la acción de enzimas deshalogenasas (Dhal), presentes en el citosol de los tirocitos (es importante hacer notar que estas enzimas son diferentes de las que actúan sobre el yodo unido a las yodotironinas T4 y T3), **de esta manera el yodo separado de las tirosinas es reciclado**, el cual constituye el yodo del segundo pool, este junto con el del primer pool comienzan un nuevo ciclo de síntesis hormonal. Este proceso de generación de yoduro intracelular mediante la deshalogenación es uno de los mecanismos desarrollados para ahorrar yodo,

siendo esto cuantitativamente importante en situaciones de carencia de yodo [26, p. 6].

Actualmente se sabe que no toda la TG internalizada es degradada, 10% pasa por transcitosis directamente al plasma, merced a la acción de la megalina, una proteína integral de membrana que actúa como receptor endocítico, que se expresa en la superficie apical del tirocito del lado del lumen folicular. Estructuralmente la megalina pertenece a la familia de las lipoproteínas de baja densidad, que contiene cuatro dominios de unión a ligando, consistentes en repeticiones ricas en cisteína, un dominio transmembrana y un dominio citoplasmático. Durante la transcitosis parte de la megalina complejada con la TG también pasa al plasma [26, p. 7].

La yodotironina secretada en mayor cantidad por la glándula tiroides es la T4, pero aquella T3 liberada desde esta glándula en parte proviene de la síntesis de esta hormona y en parte de la transformación, por desyodación de la T4 a T3, mediante la acción de las Desyodinasas tipo 1 y 2 [26, p. 7].

La glándula tiroides tiene la capacidad de regular la cantidad de yoduro que capta y la cantidad de hormona que sintetiza, incluso en ausencia de TSH. El objetivo principal de los mecanismos de autorregulación tiroidea es el de permitir la regulación de la secreción de hormonas tiroideas ante un aumento brusco de las disponibilidades de yodo. Si por administración aguda de este elemento las concentraciones circulantes se hacen de 10 las habituales, se reduce la formación de AMPc en respuesta a la TSH, **disminuyendo tanto la síntesis de TG como su yodación**. Este efecto se conoce como **Efecto Wolff- Chaikoff**, capaz de escapar de este efecto inhibitorio gracias a un servomecanismo negativo intratiroideo, que reduce el transporte activo del yoduro. Es muy probable que intervenga en ello un compuesto yodado orgánico aun no bien identificado. Como consecuencia, el yoduro intratiroideo disminuye por debajo de las concentraciones inhibitorias, y se alcanza una nueva situación de equilibrio en la que se secretan las mismas cantidades de hormona que con anterioridad al bloqueo. Por lo tanto, por el efecto Wolff – Chaikoff, **la glándula se autorregula** evitándose el hipertiroidismo inicial por un exceso de yodo, y por el mecanismo de escape se evita el hipotiroidismo que podría resultar de un bloqueo prolongado excesivamente [26, p. 7].

A continuación, se describe de forma general el mecanismo de retroalimentación mixto propuesto por Brandan y col. [26, p. 7].

Eje tirotopo (Un mecanismo más de retroalimentación positiva y negativa)

La hormona estimulante de la tiroides (TSH) es el regulador endocrino dominante de la función de glándula tiroides. Básicamente se encarga del trofismo glandular, del metabolismo del yodo, de la síntesis de hormonas tiroideas y su secreción a la circulación sanguínea [26, p. 9]. Realizando la analogía con la reacción de Briggs-Rauscher, la hormona TSH, posee una función análoga al ácido yodoso [25].

El eje tiroideo es un ejemplo clásico de un circuito de retroalimentación endocrino. En este eje se distinguen 3 escalones: hipotálamo, hipófisis y tiroides. La TRH hipotalámica estimula la producción hipofisaria de TSH, la cual, a su vez, estimula la síntesis y secreción de hormonas tiroideas. A su vez, las hormonas tiroideas por retroalimentación negativa inhibiendo la producción de TRH y TSH a nivel hipotalámico e hipofisario respectivamente. Como factor externo al sistema, los estrógenos aparecen estimuladores de la síntesis y secreción de TSH, hecho que puede servir para explicar la mayor incidencia de enfermedades de la tiroides en el sexo femenino. El “punto de ajuste” en este eje es el establecido por la TSH. Las células tirotropas hipofisarias actúan no solo como el locus de regulación, sino también como un comparador, pues el organismo considera que los niveles de hormonas tiroideas que recibe la hipófisis son “representativos” de los que están recibiendo otros tejidos periféricos. De esta forma, tejidos como el muscular o el adiposo no precisan emitir un mensaje propio sobre la recepción adecuada de T3 y/o T4 [26, p. 9]. Al igual que otras hormonas hipofisarias, **la TSH se libera de forma pulsátil** y presenta un ritmo diario alcanza su nivel máximo por la noche. Esta hormona hipofisaria posee receptores de membrana, y en consecuencia es empleo de segundos mensajeros biológicos como mecanismo de transducción de señal. Así la unión de la TSH a su receptor en la glándula tiroides estimula la vía de la proteína quinasa “A” (PKA), vía relacionada estrechamente con la proliferación celular a nivel glandular, controlando el trofismo tiroideo. Por otro lado, a través de la unión de la TSH al mismo receptor se activa quinasa “C” (PKC), siendo importante encontrarla en la síntesis de peróxido de hidrogeno [26, p. 9].

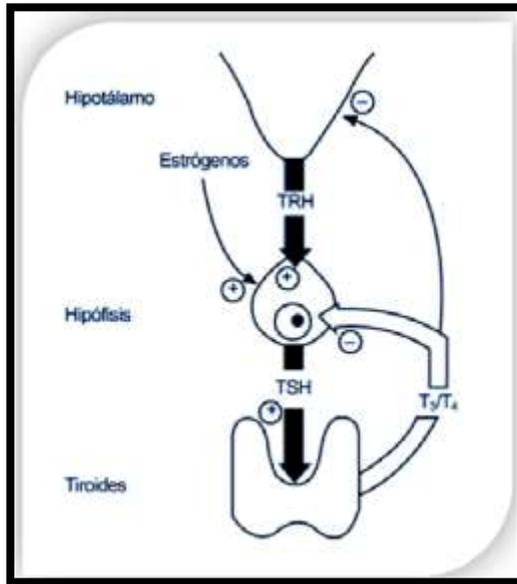


Figura 4.5.1.
 Autorregulación de la tiroides (eje tirotrópico).
 Tomado de [26].

Por tener una mejor comparación entre la funcionalidad de la célula tiroidea y el mecanismo químico de la reacción de Briggs-Rauscher (BR) se establece la analogía entre los dos procesos (ver tabla comparativa). Una consecuencia de ello, es que la funcionalidad del tirocito respetara el modelo matemático obtenido de la reacción BR así como sus mecanismos de retroalimentación.

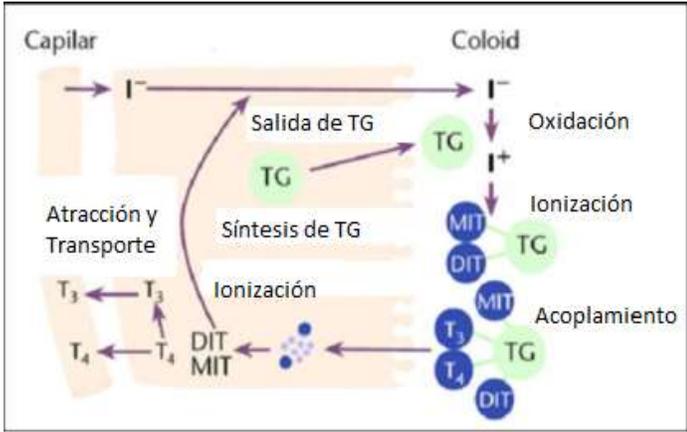


Figura 4.5.2. Analogía entre la funcionalidad de una célula tiroidea y la reacción de Briggs-Rauscher. Modificado de [26].

Analogía entre la síntesis de hormonas tiroideas y la reacción de Briggs-Rauscher (BR)

Tirocito	I ⁻	H ₂ O ₂	I ₂	Ácido-Malónico	HIO ₂	HIO	Complejo I-Almidón	H ⁺
Rx. BR	I ⁻	H ₂ O ₂	I ₂	Tiroglobulina-Tirosina	TSH	MIT, DIT	T3,T4	Thox 1 y 2

Se planteo un modelo matemático que ejemplifica la reacción BR y puede ser aplicado para describir la dinámica de la síntesis de hormonas tiroideas a nivel celular [25], el modelo matemático planteado es el siguiente (ver sección 3.3):

$$\epsilon \frac{dX}{dt} = X(1 - X) + (q - X)Y, \quad (4.5.1a)$$

$$\epsilon \frac{dY}{dt} = q' \left[-(h + 1) \frac{q}{2} Y - \frac{3}{2} XY - \frac{1}{4} X^2 + \frac{Z}{q'} \right], \quad (4.5.1b)$$

$$\frac{dZ}{dt} = q'Y \left(\frac{h}{2} q + X \right) - Z + \frac{q'}{4} X^2, \quad (4.5.1c)$$

donde x, y y z están relacionadas con la concentración de I⁻, I₂ y HIO₂ respectivamente en la reacción de Briggs-Rauscher y con I⁻, I₂ y TSH en el proceso de síntesis de hormonas tiroideas.

El modelo matemático planteado ejemplifica la dinámica intracelular de la tiroides debido a que existe una fuerte similitud con la reacción de Briggs-Rauscher, puesto que, existen especies y reacciones químicas similares entre ambos procesos. En ambos procesos se presenta un mecanismo de oxidación-reducción.

Este modelo matemático podría emplearse para estudiar la dinámica de la tiroides y encontrar en qué casos se puede presentar alguna anomalía o patología en dicha glándula [27].

4.6.- Analogía del Ciclo regulador de pH sanguíneo con la variante de la reacción BZ

A continuación, se transcribe el proceso de regulación del pH sanguíneo mediante el sistema regulador de bicarbonatos descrito por Guyton y col. [18] y al final describimos su analogía con una variante de la reacción BZ.

El sistema amortiguador de bicarbonatos consiste en una solución acuosa con dos componentes: 1) un ácido débil, H_2CO_3 Y 2) una sal bicarbonato por ejemplo $NaHCO_3$ [18, p. 385].

El ácido carbónico se forma en el organismo mediante la siguiente reacción:



Esta reacción es lenta y se forman cantidades de ácido carbónico muy pequeñas a menos que tenga lugar en presencia de la enzima anhidrasa carbónica. Esta enzima es especialmente abundante en las paredes de los alvéolos pulmonares, donde se libera dióxido de carbono; también se encuentra en las células epiteliales de los túbulos renales, donde el dióxido de carbono reacciona con el agua para formar ácido carbónico [18, p. 385].

El ácido carbónico se ioniza débilmente para formar pequeñas cantidades de H^+ y HCO_3^- :



El segundo componente del sistema, la sal bicarbonato, se encuentra principalmente en forma de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) en el líquido extracelular [18]. El $NaHCO_3$ se ioniza casi por completo, formando Na^+ y HCO_3^- :



Gracias a la débil disociación del ácido carbónico, la concentración de protones (H^+) es extraordinariamente pequeña. Cuando se añade un ácido fuerte como el HCl la solución amortiguadora de bicarbonato, el HCO_3^- amortigua a los iones hidrógeno liberados del ácido.



Como resultado se forma más ácido carbónico, con el consiguiente aumento en la producción de dióxido de carbono y agua. Cuando a la solución amortiguadora se le añade una base fuerte (NaOH), las reacciones que se producen son opuestas:



En este caso el OH^- procedente de la base se combina con el ácido carbónico para formar más HCO_3^- . Así la base débil NaHCO_3 sustituye a la base fuerte NaOH . Al mismo tiempo disminuye la concentración de H_2CO_3 lo que favorece la combinación de CO_2 y H_2O para formar más H_2CO_3 [18, p. 385].

Por lo tanto, por comparación, se establece la analogía entre el mecanismo de retroalimentación química del sistema regulador de pH sanguíneo por bicarbonatos, con la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) (ver tabla comparativa).

Tabla 4.6.1. Analogía entre sistema regulador de pH y la reacción BZ

S.R. pH	Reacción BZ
Ácido o Base fuerte	Ferroína
H_2O	HBrO_2
H_2CO_3	Br^-
HCO_3^-	Br_2
CO_2	A. Malónico
H^+	Ac. Sulfúrico

Tabla 4.6.1. Analogía entre el mecanismo de retroalimentación química del sistema regulador de pH sanguíneo por bicarbonatos y la reacción de Belousov-Zhabotinsky.

Se puede estudiar el ciclo regulador de pH sanguíneo mediante el modelo matemático del oregonador modificado (ver sección 2.1), puesto que existe una similitud con la reacción BZ. Ambas reacciones presentan mecanismos de oxidación-reducción [21].

Bibliografía

- [1] F. Sagues, I. Epstein, Nonlinear chemical dynamics, Dalton Trans. (2003), p. 1202.
- [2] Laidler KJ “Cinética de reacciones”, Editorial Alhambra, Madrid, 1971.
- [3] I. A. Katime Amashta, J.A. Pérez Ortiz. (2007). Modelos de tipo polibrusselator. Revista Iberoamericana de Polímeros, 8, 333-346.
- [4] Balsev I, Degn H, Two New Mechanism Generators of Chemical Instability in Polymerization Reactions, Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 233 (1974).
- [5] Steven H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. Perseus Books Publishing, L.L.C., 1994. Massachusetts, EUA. p. 123.
- [6] Poincaré H, Acta Math., 7, 259 (1885).
- [7] Nicolis G, Prigogine I, Self-organizations in non-equilibrium Systems, Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 7(1974).
- [8] Tyson JJ, Light JC, Properties of two-component bimolecular and trimolecular chemical reaction systems, J. Chem. Phys., 59(8), 4164 (1973).
- [9] H. Scott Fogler., “Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas”, Cuarta edición., ISBN: 970-26-0079-0.
- [10] P. Gray, S. K. Scott., “Autocatalytic Reaction in the isothermal continuous stirred tank reactor” Chemical Engineering Science Vol 39, No 6, pp 1087-1097, 1984
- [11] P. Gray, S. K. Scott., “Autocatalytic Reaction in the isothermal continuous stirred tank reactor” Chemical Engineering Science Vol 38, No 1, pp 29-43, 1983.
- [12] Levinson N, Smith O, On the qualitative behaviour of solutions of Liénard equation, Duke Math. J., 9, 382 (1942).
- [13] J. Cronin. Mathematical aspects of Hodgking Huxley neural theory. Number Isbn 0-521-33482-9. Cambridge-University Press, New York, 1987.
- [14] L. Lozano González. Dinámica cardiaca; un estudio basado en el modelo de FitzHugh-Nagumo. Tesis Presentada al Posgrado de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la BUAP. Septiembre 2014.
- [15] D. Barkley, A model for fast computer simulation of waves in excitable media, Physica D, 49 (1991) p. 61-70.
- [16] studylib. (2014). Homeostasis. Octubre 2014, de studylib Sitio web: <https://studylib.es/doc/204593/homeostasis---edumin-tgs>
- [17] Murray, R. K., & Gómez Saborio, J. E. (1997). Bioquímica de Harper.

[18] Guyton A. C., Hall J. E. // Textbook of Medical Physiology. — Edition eleven — ISBN: 0-7216-0240-1.

[19] Universidad César Vallejo. (2013). La glucólisis. Octubre 2014, de Universidad César Vallejo Sitio web: <https://es.slideshare.net/taitontitocantoral/la-gluclisis>.

[20] A. M. Zhabotinsky, A history of chemical oscillations and waves, Chaos (1991), Vol. 1, No. 4

[21] Keener, J. P., & Sneyd, J. (1998). Mathematical physiology (Vol. 1). New York: Springer.

[21] **Jesús Andrés Arzola Flores**, Marco Antonio Morales Sánchez, Adrián A. Hernández Santiago, Ana María Cervantes. Dinámica No-lineal en procesos bioquímicos, oscilaciones químicas, ciclo de Krebs y sistema regulador de pH sanguíneo. AMIDIQ 2013.

[22] Winfree AT, Adenylate cyclase activity oscillations as signals for cell aggregation in Dictyostelium discoideum, Science, 175, 634 (1975).

[23] Goodwin BC “Temporal organization in cells”, Academic Press, Londres, 1963.

[24] Metayosa. (2010). La célula. Septiembre 2014, de Docentes educación navarra. Sitio web: <http://docentes.educacion.navarra.es/metayosa/bach2/2biometab3.html>

[25] M.A. Morales S., **J.A. Arzola F.**, A.A. Hernandez S., A.M. Cervantes T., J.F. Rojas R., Similarity Between the Briggs-Rauscher Chemical Reaction and the Intracellular Functionality of the Thyroid. Modern problems of physics, chemistry and biology, Sebastopol. 2013.

[26] Brandan, N.C y col., (2010). Hormonas tiroideas. Septiembre 2014, de Facultad de Medicina. Universidad Nacional del Nordeste Sitio web: <https://med.unne.edu.ar/sitio/multimedia/imagenes/ckfinder/files/files/Carrera-Medicina/BIOQUIMICA/tiroideas.pdf>

[27] Cotran., Kumar., Robbins., “Patología estructural y funcional”., p 1225-1235., Quinta edición., McGraw Hill., ISBN: 84-486-0113-0.

Capítulo V

Conclusiones

1. Al analizar la reproducción experimental de la variante de la reacción de Belousov-Zhabotinsky y la reacción de Briggs-Rauscher en las secciones 3.1 y 3.3, concluimos que los mecanismos de oxidación-reducción son fundamentales para los procesos de retroalimentación química, en los cuales siempre existe una especie química que activa el reloj químico y otra que inhibe la reacción química.
2. Al evaluar el orden de reacción para algunas de las reacciones intermedias de la variante de la reacción de Belousov-Zhabotinsky en la sección 3.2, concluimos que dichas reacciones se comportan como reacciones químicas elementales.
3. Al reproducir la reacción BZ en una caja de Petri en la sección 3.2.2, observamos la formación de patrones espacio-temporales nuevamente debido a los mecanismos de oxidación-reducción. Concluimos que para que exista formación de patrones espacio-temporales es necesaria la existencia de una pequeña perturbación externa, la cual provoca una in-homogeneidad del sistema. Podemos suponer que, en nuestro experimento, esa perturbación fue provocada por una molécula de oxígeno o una partícula de polvo que choco con la superficie de la caja de Petri. Es importante recalcar que no se observó formación de patrones espacio-temporales en la reacción de Briggs-Rauscher debido al exceso de dióxido de carbono y monóxido de carbono, los cuales inhiben la formación de patrones espacio-temporales.
4. En el área de sistemas dinámicos, un punto estacionario, fijo o en equilibrio, puede entenderse como un estado en el cual la variable dinámica que describe al sistema bajo estudio deja de depender del tiempo. En el caso de la reacción BZ, vista como un sistema dinámico, puede alcanzar diversos estados estacionarios bajo ciertos valores de la concentración de las especies químicas precursoras y demás parámetros externos, es decir, un estado estacionario puede comportarse como un ciclo límite, que experimentalmente correspondería a las oscilaciones del viraje de color debido al cambio de estado de oxidación del indicador ferroína. Por otro lado, puede también mostrar un punto estacionario tipo atractor, que experimentalmente correspondería a la desaparición de las oscilaciones en el cambio de color de la mezcla. Sin embargo, experimentalmente el sistema puede mostrar un estado estacionario ciclo límite y luego cambiar a un estado estacionario tipo atractor. Lo anterior, puede entenderse como criticalidad autoorganizada, es decir, el sistema puede cambiar su estado sin controles externos, únicamente llevados por su dinámica interna, tal y como se describe en [1, p. 69-85].
5. Analizando los resultados de la sección 3.3 y 3.4 podemos inferir que siempre es posible llevar las reacciones químicas oscilantes al plano de la modelación matemática y, además, mediante el estudio analítico de dichos modelos matemáticos, descubrir la dinámica intrínseca de las reacciones químicas oscilantes. Mediante el estudio matemático de la dinámica no-lineal de las reacciones químicas, siempre es posible diseñar un experimento numérico

para el estudio de cualquier reacción química, esto, con la finalidad de realizar un estudio previo a la experimentación.

6. Al estudiar los resultados obtenidos en la sección 3.5 podemos inferir que la temperatura juega un papel importante en las oscilaciones químicas debido que un incremento de dicha observable aumenta las oscilaciones químicas. Mediante un acoplamiento de la temperatura con el modelo del Oregonador modificado se reprodujo cualitativamente el aumento de las oscilaciones químicas debido al incremento de la temperatura.
7. Mediante un análisis matemático similar al aplicado al modelo del Oregonador modificado pudo reproducirse un modelo matemático del tipo Brusselator (ver referencia 3 del capítulo 4), el cual describe reacciones químicas de polimerización por adición de radicales. Dicho modelo matemático tiene gran importancia en esta tesis debido a que es posible estudiar los procesos de producción de algunos polímeros mediante esta técnica matemática, aumentando así la capacidad de producción.
8. Al estudiar teóricamente los procesos fisiológicos del cuerpo humano podemos concluir que el sistema endocrino, el sistema inmunológico, y el sistema encargado del metabolismo basal, poseen mecanismos de oxidación-reducción, los cuales son los encargados de promover la retroalimentación química para mantener la homeodinámica del ser humano. Empleando las técnicas matemáticas expuestas en esta tesis, siempre es posible llevar dichos ciclos fisiológicos al plano de la modelación matemática. Al llevar los ciclos fisiológicos al plano de la modelación matemática podemos inferir que estas herramientas matemáticas ayudarán a replantear la forma en la que actualmente se estudia la Biomedicina.

A modo de resumen, en la siguiente tabla se exponen los modelos matemáticos estudiados en esta tesis, así como sus aplicaciones.

Tabla 5.1. Modelos matemáticos estudiados en este trabajo de tesis.

Nombre	Modelo matemático	Aplicaciones
Oregonador modificado	$\epsilon \frac{dx}{dt} = x(1-x) + (fz + \alpha) \frac{q-x}{q+x},$ $\frac{dz}{dt} = x - z.$	Descripción cualitativa de la variante de la reacción BZ
Oregonador modificado con difusión	$\epsilon \frac{dx}{dt} = x(1-x) + (fz + \alpha) \frac{q-x}{q+x} + D_x \nabla^2 x$ $\frac{dz}{dt} = x - z + D_z \nabla^2 z$	Descripción cualitativa de la formación de patrones espacio-temporales en la variante de la reacción BZ
MA1 (Morales-Arzola)	$\epsilon \frac{dX}{dt} = X(1-X) + (q-X)Y$ $\epsilon \frac{dY}{dt} = q' \left[-(h+1) \frac{q}{2} Y - \frac{3}{2} XY - \frac{1}{4} X^2 + \frac{Z}{q'} \right]$ $\frac{dZ}{dt} = q' Y \left(\frac{h}{2} q + X \right) - Z + \frac{q'}{4} X^2$	Descripción cualitativa de la reacción BR
Oregonador Termocinético	$\epsilon \frac{dx}{dt} = x(1-x) + (fz + \alpha) \left(\frac{q-x}{q+x} \right) + \gamma(T^*x)$ $\frac{dz}{dt} = x - z - \gamma(T^*z)$ $\frac{dT^*}{dt} = \frac{T^* - \beta}{\beta} + J(T + x + z)$	Influencia de la temperatura en el modelo del Oregonador modificado
A1 (Arzola 1)	$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2y - bx - x$ $\frac{dy}{d\tau} = -x^2y + bx$	Reacciones de polimerización en reactores tipo Batch
A2 (Arzola 2)	$\frac{dx}{d\tau} = a + x^2y - bx - x + c(x_0 - x)$ $\frac{dy}{d\tau} = -x^2y + bx + cy$	Reacciones de polimerización en reactores tipo CSTR
MA2 (Morales-Arzola)	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\alpha + x - \frac{\alpha}{q^3} x^3 - fz \right)$ $\frac{\partial z}{\partial t} = \epsilon(x - z + \beta)$	Dinámica cardiaca

Para finalizar esta tesis, deseamos abrir una discusión respecto a otra forma de estudiar sistemas que exhiben autoorganización y, por ende, comportamientos no lineales. Como se menciona en [1, p. 78-80], “Existe una clase de funciones en matemáticas, las funciones homogéneas $f(x) = cx^a$, que poseen la siguiente propiedad $f(ac) = f(a)f(x)$. Es decir, un cambio de escala en el eje de las abscisas se traduce en un cambio proporcional en la gráfica de la función y este cambio preserva el aspecto de la misma gráfica. Esta familia de funciones ocupa un lugar importante en el estudio y descripción de la naturaleza; con $a=1$ y $c<0$ se tiene la ley de Hooke para la fuerza de restitución de un resorte; con $a=2$ y $c<0$, la ley de la gravitación universal de Newton; si se elige $a=3$, obtenemos relaciones alométricas entre dimensiones lineales y volumétricas. A estas leyes se les denomina Leyes de potencias y tienen la propiedad, derivada de la invarianza en la forma de la función ante cambios de escala, de ser autosemejantes”. Lo anterior, puede trasladarse al estudio de la reacción BZ, debido a que en la formación de patrones espacio temporales se pueden obtener leyes de potencia relacionando el periodo de la formación de ondas y su longitud de onda [2].

Al observar los resultados del análisis fractal planteados en el Apéndice A, los cuales son obtenidos de las soluciones numéricas del modelo del Oregonador modificado, podemos concluir lo siguiente: **a)** Existe un mayor grado de complejidad en la variable x del modelo de Oregonador modificado, puesto que, los valores del exponente de Hurst y la dimensión fractal oscilan conforme crece el valor de la condición inicial. Es probable que estas oscilaciones del exponente de Hurst y la dimensión fractal para la variable x , son debidas al aumento y disminución de la concentración del HBrO_2 durante el proceso de retroalimentación química. **b)** Al observar los resultados del análisis fractal para la variable z (ferroína) podemos observar que los valores del exponente de Hurst aumentan conforme crece la condición inicial y la dimensión fractal disminuye conforme crece la condición inicial. Debido a este resultado, podemos concluir que la complejidad de dicha variable casi no cambia puesto que: la función de la ferroína es catalizar la variante de la reacción BZ y por lo tanto al tener la función de catalizador, su concentración no cambia con el tiempo. Además, sabemos que las diferencias del comportamiento del exponente de Hurst con respecto a la condición inicial muestra una posible ley de potencias de la forma $y = 1.3073x^{0.0084}$, es decir, que no importa la cantidad de ferroína que se agregue al experimento, está siempre tendrá la misma capacidad de catalizar la reacción.

Observando los resultados obtenidos en el Apéndice B podemos concluir también que existe una correlación entre la reproducción experimental de la variante de la reacción BZ, y el análisis fractal aplicado a las soluciones de las variables “ x ” y “ z ” del modelo del Oregonador modificado. Mediante el análisis fractal, podemos verificar que para valores del parámetro $\alpha > 0.4$ la complejidad de la reacción disminuye, provocando así la inhibición de las oscilaciones químicas, tanto en la solución numérica del modelo del Oregonador modificado como en la reproducción

experimental de la variante de la reacción BZ, puesto que, el parámetro α está directamente relacionado con la concentración de ácido malónico. En la variante de la reacción BZ el ácido malónico tiene la función de reactivo limitante.

Apéndice A

A las soluciones numéricas para las variables “x” y “z” del modelo del Oregonador modificado, se les aplicó la técnica matemática de análisis fractal mediante la evaluación del exponente de Hurst por el método de rango re-escalado (R/S), empleando la metodología descrita en [3], la cual se describe brevemente a continuación. Cada una de las series de tiempo obtenidas de la solución numérica de las ecuaciones diferenciales del Oregonador modificado, es dividida en un determinado número de subconjuntos, todos del mismo tamaño, posteriormente se calcula la diferencia entre cada elemento de la serie de tiempo y la media aritmética de toda la serie de tiempo, luego, se suman todas las diferencias. Subsecuentemente, se determina el rango de cada subconjunto, una vez obtenido el rango de todos los subconjuntos, se obtiene el promedio de estos. Finalmente, se obtiene la desviación estándar muestral y se estima el rango re-escalado. Una descripción más detallada del método del rango re-escalado puede encontrarse en la referencia [3,4,5].

De forma analítica, la diferencia entre cada elemento de la serie de tiempo y la media aritmética de dicha serie puede expresarse como:

$$r_k = \sum_{i=1}^k X_i - \frac{k}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

En la cual X_i representa cada uno de los valores de la serie de tiempo y, por otro lado $\frac{k}{n} \sum_{t=1}^n X_t$ es la media aritmética de los datos de cada serie de tiempo.

La desviación estándar muestral para cada una de las series de tiempo se describe cómo:

$$\sigma(n) = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(X_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Y entonces el rango re-escalado es:

$$\Lambda(n) = \frac{R(n)}{\sigma(n)} = \frac{\max\{0, r_i: i = 1 \rightarrow n\} - \min\{0, r_i: i = 1 \rightarrow n\}}{\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(X_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Entonces el exponente de Hurst puede relacionarse a través de una ley de potencia con el rango re-escalado de la siguiente manera [3,4,5]:

$$\Lambda(n) \propto n^H$$

Dónde n es el número de datos de la serie de tiempo y H es el exponente de Hurst [3,4,5].

Entonces se empleó el exponente de Hurst para describir el carácter auto afín o fractal de las soluciones numéricas del modelo del Oregonador modificado, ya que indica el grado de rugosidad de las curvas y mide la intensidad de dependencia a largo plazo de una serie de tiempo [3,4,5,6,7]. Se dice que el fenómeno analizado es aleatorio tipo movimiento browniano si $H=0.5$ y es persistente cuando $0.5 < H < 1$, es decir, un periodo de crecimiento es seguido de otro análogo. Por otro lado, si $0 < H < 0.5$, significa que un periodo de crecimiento es seguido de uno de decrecimiento [3,5,6,7]. (ver figura A1).

Figura A1. Exponente de Hurst

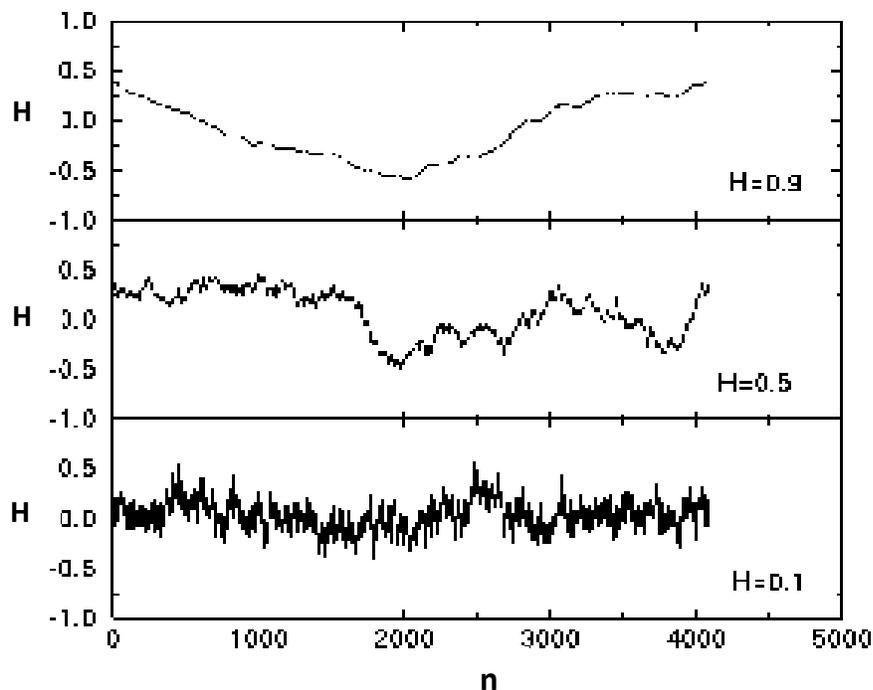


Figura A1. Gráfica de exponente de Hurst vs No de datos [3,4].

Resultados obtenidos del análisis fractal aplicado a las soluciones numéricas del modelo del Oregonador modificado.

Figura A2. Gráfica de la variación de la condición inicial vs la dimensión fractal para las soluciones numéricas de la variable “x” del modelo del Oregonador modificado.

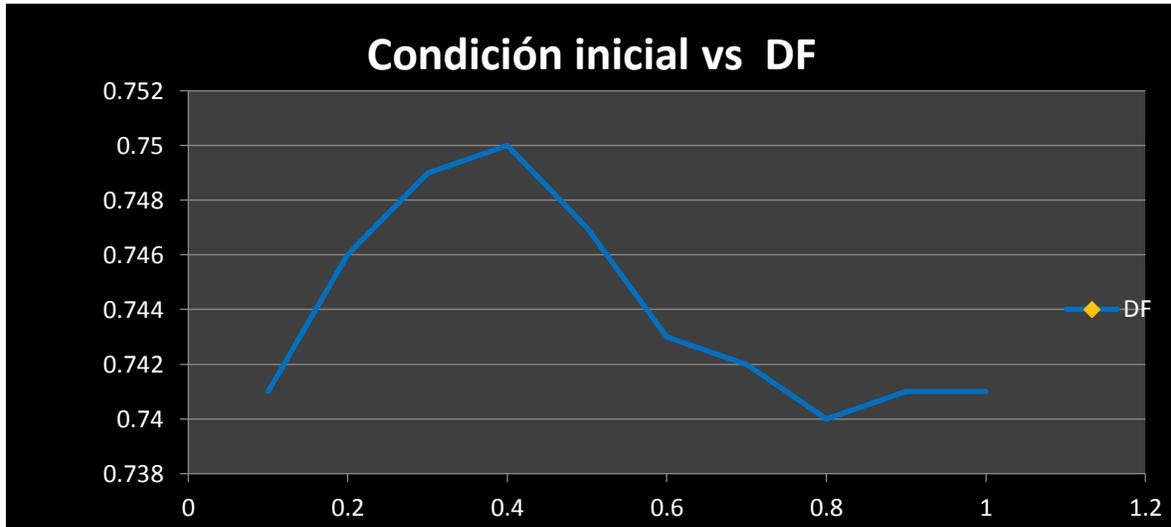


Figura A2. Se puede observar como la dimensión fractal posee un carácter oscilatorio conforme crece la condición inicial.

Figura A3. Gráfica de la variación de la condición inicial vs exponente de Hurst para las soluciones numéricas de la variable “x” del modelo del Oregonador modificado

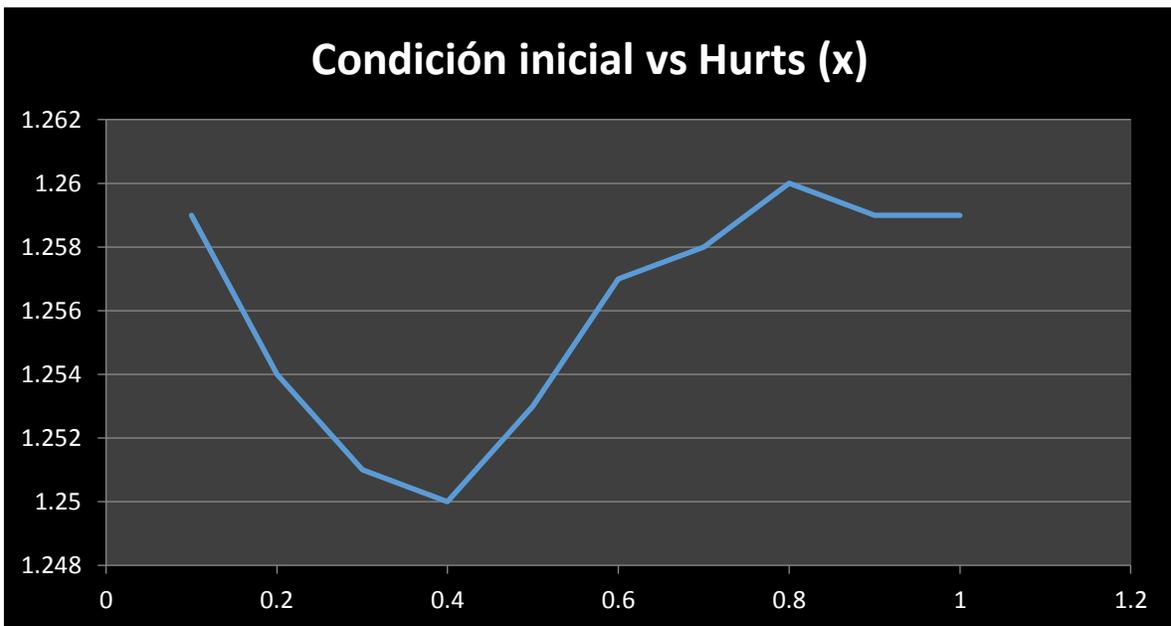


Figura A3. Se puede observar como el exponente de Hurst posee un carácter oscilatorio conforme crece la condición inicial.

Figura A4. Gráfica de la variación de la condición inicial vs la dimensión fractal para las soluciones numéricas de la variable “z” del modelo del Oregonador modificado.

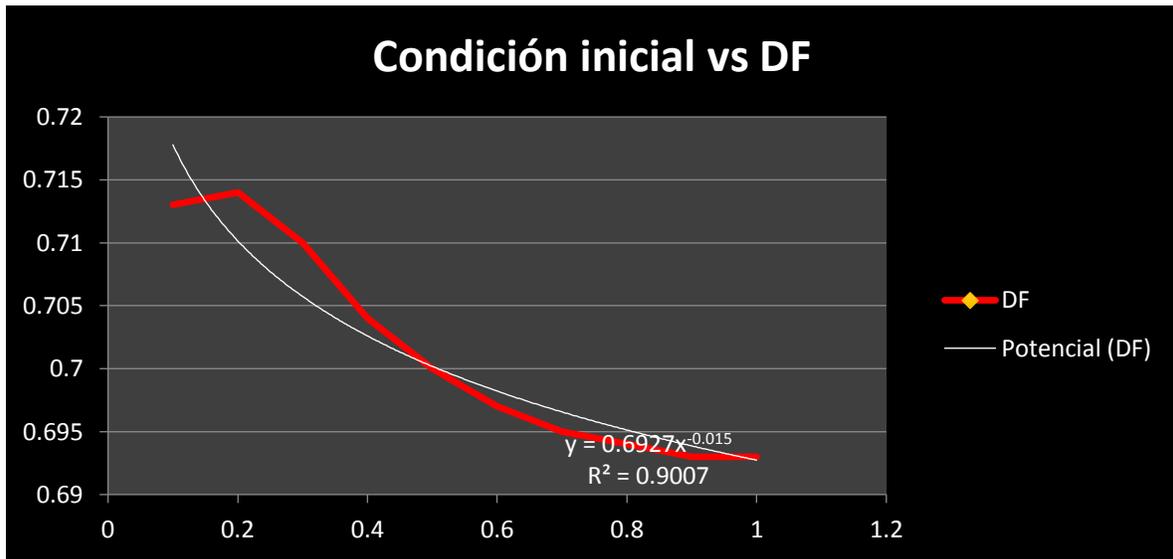


Figura A4. Se puede observar como la dimensión fractal disminuye conforme crece la condición inicial.

Figura A5. Gráfica de la variación de la condición inicial vs exponente de Hurst para las soluciones numéricas de la variable “z” del modelo del Oregonador modificado.

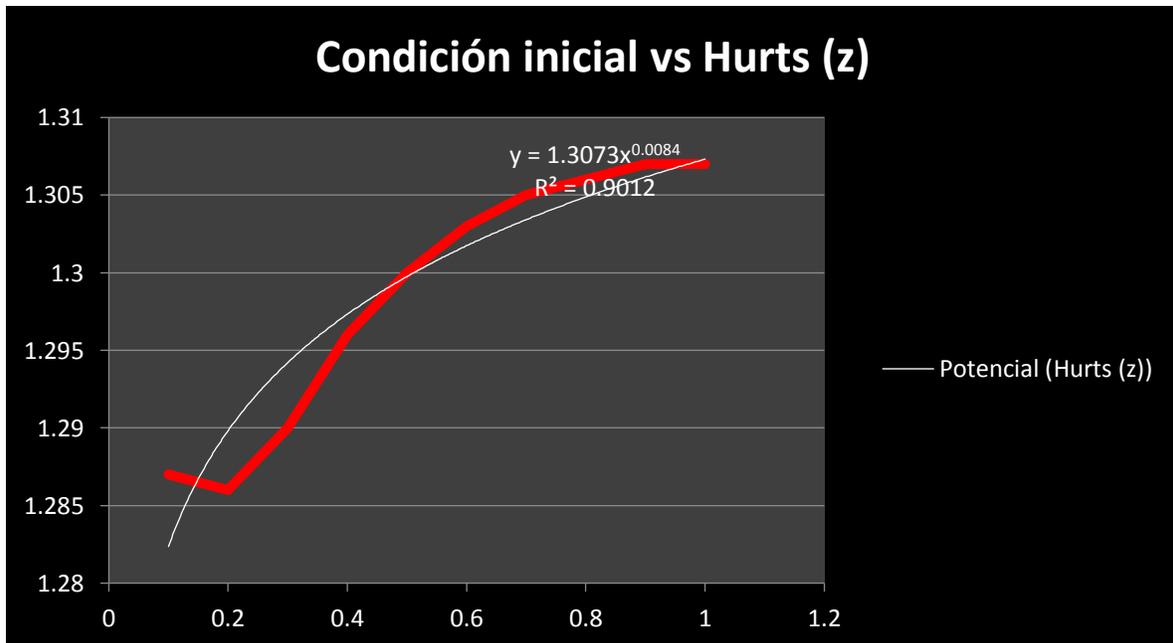


Figura A5. Se puede observar como el exponente de Hurst aumenta conforme crece la condición inicial, dando lugar a un posible ley de potencias invariante de escala.

Apéndice B

Resultados del análisis fractal para las soluciones numéricas de las variables “x” y “z” del modelo del Oregonador modificado para diferentes valores del parámetro alfa.

Figura B1. Gráfica de la variación del exponente de Hurst para variable “x” para diferentes valores del parámetro alfa.

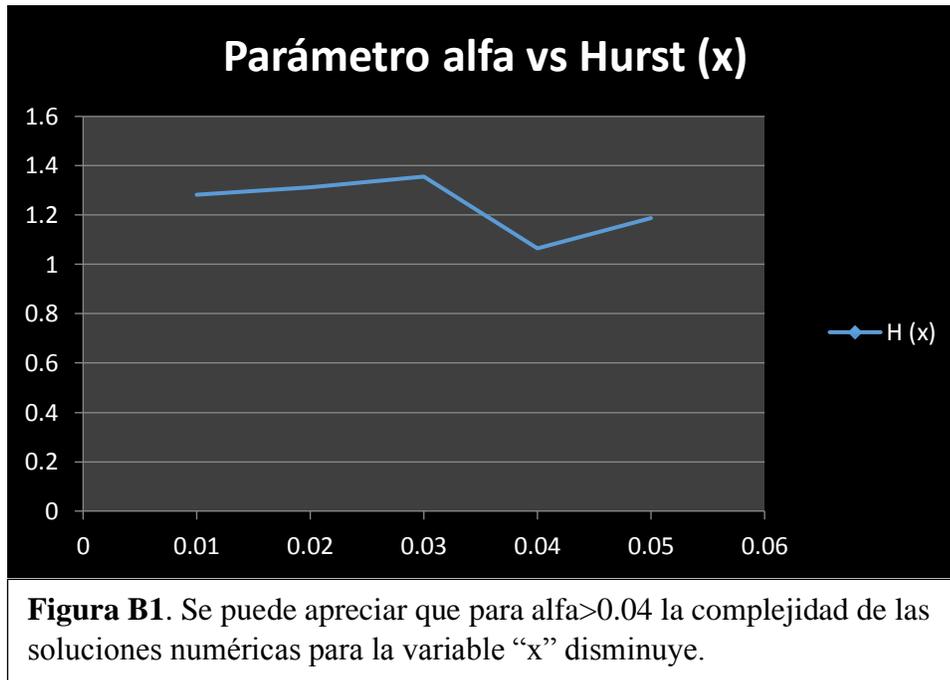


Figura B2. Gráfica de la variación de la dimensión fractal para variable “x” para diferentes valores del parámetro alfa.

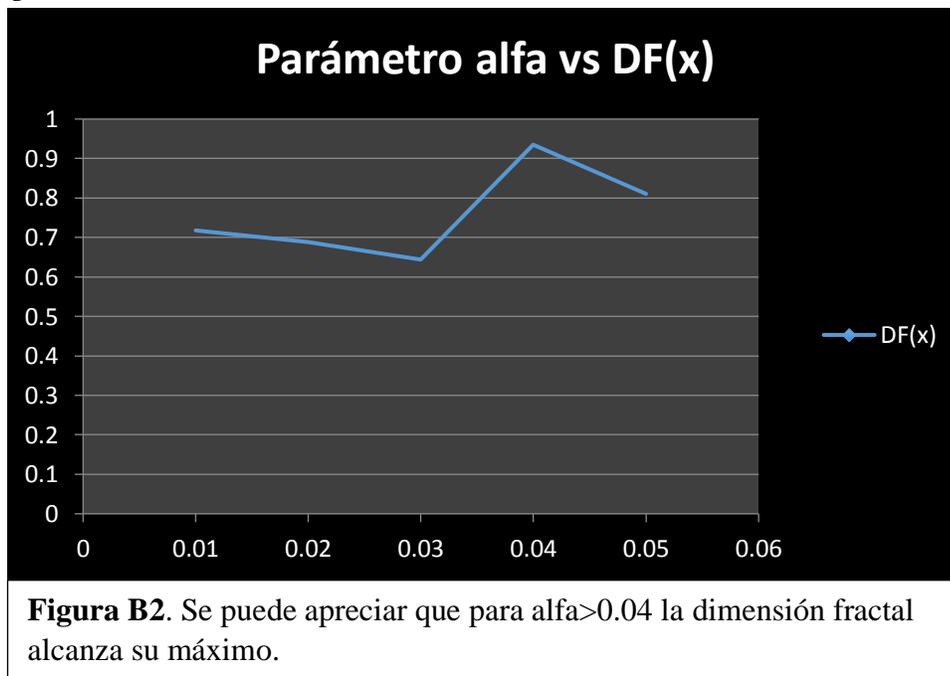


Figura B3. Gráfica de la variación de la desviación estándar para variable “x” para diferentes valores del parámetro alfa.

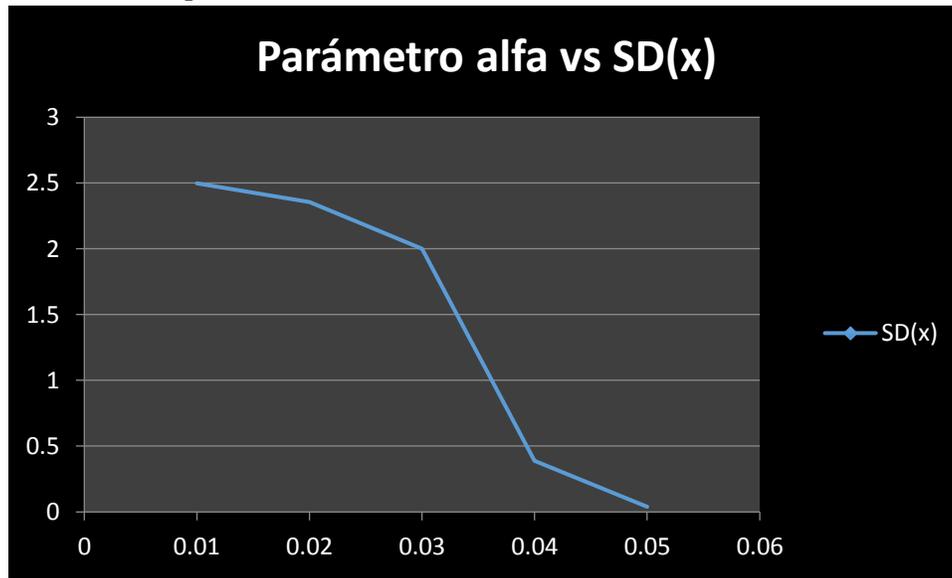


Figura B3. Se puede apreciar que para $\alpha > 0.04$ la desviación estándar disminuye drásticamente.

Figura B4. Gráfica de la variación del exponente de Hurst para variable “z” para diferentes valores del parámetro alfa.

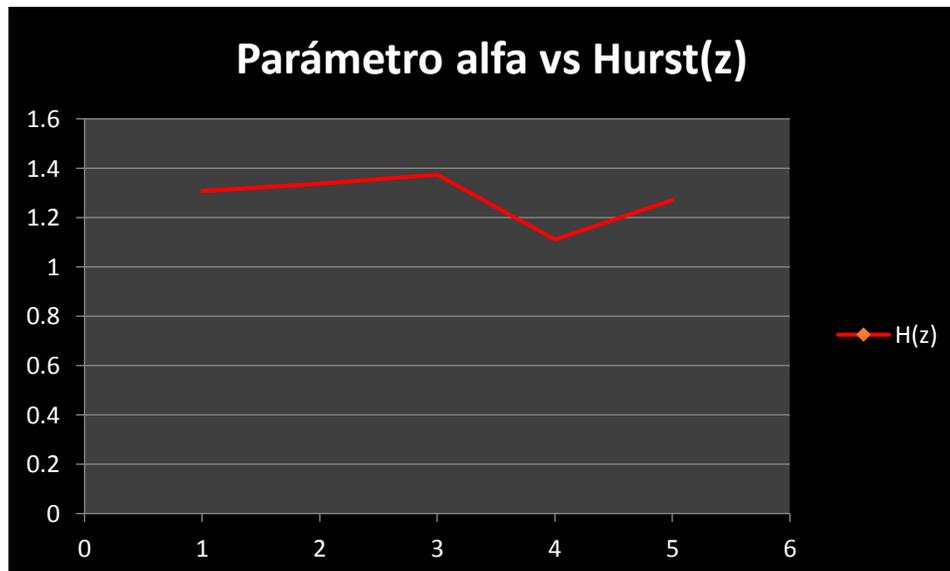


Figura B4. Se puede apreciar que para $\alpha > 0.04$ la complejidad de las soluciones numéricas para la variable “x” disminuye.

Figura B5. Gráfica de la variación de la dimensión fractal para variable “z” para diferentes valores del parámetro alfa.

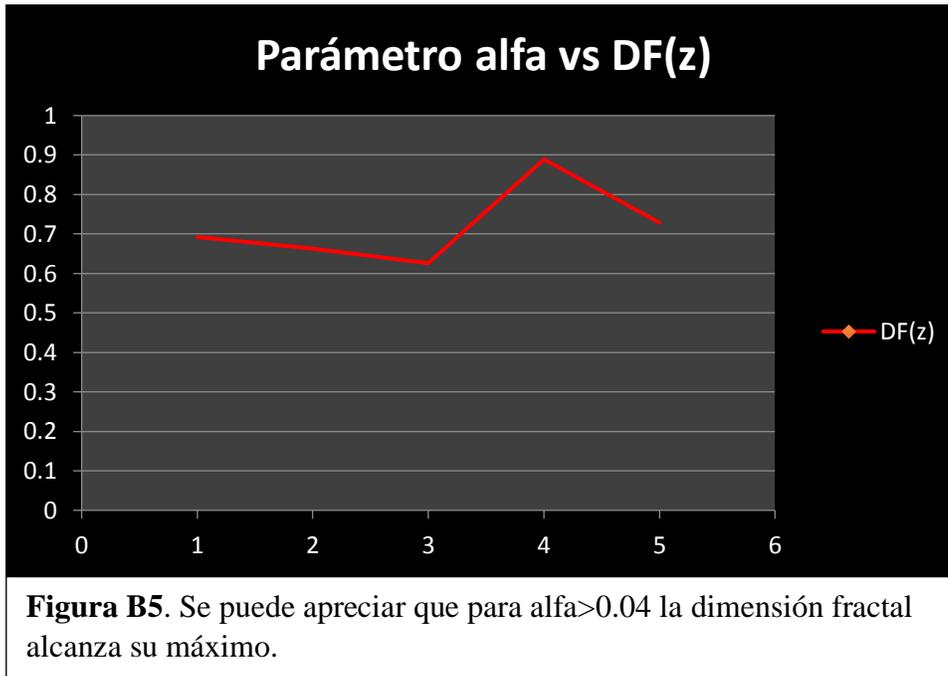
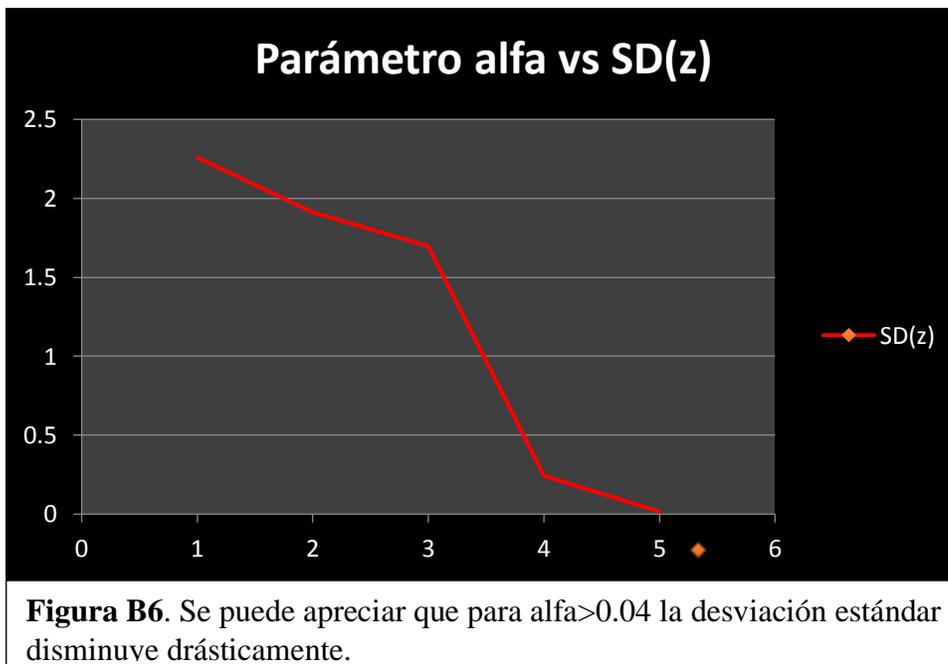


Figura B6. Gráfica de la variación de la desviación estándar para variable “z” para diferentes valores del parámetro alfa.



Bibliografía

- [1] Trueba, C. Matemáticas: la gramática de la naturaleza. El lenguaje de la complejidad y los fenómenos no lineales (2012). Vol. 2/Coordinado por César Carrillo Trueba (No. 510 C3.).
- [2] Li, Y., Bai, S., & Ouyang, Q. (2000). The power law relation of spiral waves in the Belousov–Zhabotinsky reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24), 11280-11283.
- [3] Contreras Troya T. I. (2007). Análisis fractal de un Sistema Complejo (Tesis de Maestría). Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, D.F. México.
- [4] Delgado, O. Y. Q., & Delgado, J. R. (2011). Estimación del exponente de Hurst y la dimensión fractal de una superficie topográfica a través de la extracción de perfiles. *UD y la geomática*, (5), 84-91.
- [5] Matamoros, O. M. (2004). Modelos mecánicos de la dinámica fractal del mercado petrolero (Tesis de Doctorado). Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, D.F. México.
- [6] Contreras-Troya, T. I., Morales-Matamoros, O., Trueba-Ríos, B., Tejeida-Padilla, R., & Balankin, A. (2009). Análisis fractal de la epilepsia. *Científica*, 13(2), 85-94.
- [7] Romero Badillo, N. A. (2009). Análisis fractal del flujo de información en el centro de atención a usuarios del banco IXE (Tesis de Maestría). Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, D.F. México.