

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Computación

Presencia de la convección sobre el transporte
iónico en electrodeposición en celdas delgadas

Por

Pablo Martín de la Puente

Directores

Guillermo Marshall
Alejandro Soba

Marzo 2007
~~Diciembre 2006~~

Resumen

La formación de patrones de crecimiento (GPF), esto es, el crecimiento inestable de interfases, es un fenómeno común a una amplia gama de problemas de la física a la biología, y fue extensivamente estudiada en el contexto de los fenómenos fuera del estado de equilibrio [1]. La electrodeposición en celdas planas (ECD) es un ejemplo paradigmático de GPF. Consiste en dos placas planas de vidrio que encierran dos electrodos paralelos y un electrolito que contiene una sal metálica. Una diferencia de potencial aplicada entre electrodos produce un depósito ramificado por reducción de los iones metálicos. Las variaciones de la concentración, el espesor de la celda, o el voltaje, pueden hacer que la forma de estos depósitos varíe en geometrías fractales, densas o dendríticas. Estas variaciones de morfología aun no han sido totalmente elucidadas.

En este trabajo se introduce un nuevo modelo numérico para la descripción de un problema de ECD consistente en la resolución numérica de las ecuaciones de Nernst-Planck para el transporte iónico, la ecuación de Poisson para el potencial electrostático, las ecuaciones de Navier-Stokes para el movimiento del fluido, y la ecuación de calor para el cálculo de temperatura del fluido. El aporte original consiste en el acoplamiento de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson con las ecuaciones de Navier-Stokes escritas en variables primitivas. Una de las ventajas de este método en relación a modelos basados en las ecuaciones de Navier-Stokes escritas en términos del potencial vectorial de velocidades y función vectorial de corriente, es que se hace un mejor tratamiento de las condiciones de borde del campo de velocidades y por ende de la convección en ECD. Otra ventaja es que permite reducir el error sobre el cálculo del campo de velocidades. Asimismo, la utilización en este modelo de diferencias finitas en mallas desfasadas (staggered grid) para la aproximación numérica del campo de velocidades y presiones, reduce notablemente las oscilaciones en el cálculo de presión y conduce a un modelo más estable y robusto.

El modelo numérico propuesto simula un problema de ECD con tres especies iónicas diferentes: aniones, cationes y protones, en celdas en posición horizontal o vertical, sin gravedad primero para después considerar los efectos de la misma. Asimismo, la ecuación de temperatura permite una mejor aproximación al estudio del problema y deja abierto un camino en el estudio teórico del problema. El código des-

arrollado es testado contra resultados clásicos de la mecánica de fluidos, como el problema de la cavidad cuadrada, y en particular, en problemas de ECD bidimensionales donde la convección es relevante. Se muestra por primera vez en la literatura la relevancia de la presión como variable de control en el transporte iónico en ECD.

Asimismo, se muestra el alcance actual del simulador para tratar campos térmicos y se presentan sus posibles extensiones a tres dimensiones.

Agradecimientos

A mi director Alejandro, por su gran ayuda en la física del problema.

A Patricia Borensztein quien me facilitó las máquinas para las simulaciones.

A los integrantes del laboratorio de sistemas complejos, quienes aportaron datos para contrastar los resultados.

A mis seres queridos – los que están y los que ya no – que siempre estuvieron cerca ayudándome a seguir.

Índice General

Resumen.....	2
Introducción.....	7
Capítulo 1.....	9
Conceptos físicos.....	9
Electrodeposición química en celdas delgadas (ECD).....	9
Alcance, aplicaciones y resultados.....	16
Modelos en una dimensión.....	17
Modelos en dos dimensiones y modelos de crecimiento de depósitos.....	18
Discusión.....	20
Capítulo 2.....	22
Descripción matemática.....	22
Descripción matemática de un problema de ECD bidimensional.....	22
Ecuaciones que componen el sistema.....	23
Tratamiento de Bordes.....	28
Adimensionalización del sistema.....	31
Adimensionalización de las ecuaciones de Navier-Stokes.....	32
Adimensionalización de la ecuación de temperatura.....	35
Adimensionalización de la ecuación de Nernst-Planck.....	35
Adimensionalización de la ecuación de campo eléctrico.....	36
Apéndice: Listado de números adimensionales.....	37
Capítulo 3.....	38
Tratamiento Numérico.....	38
El método de diferencias finitas.....	38
Aproximación de derivadas de funciones de una variable.....	38
Discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes.....	43
Discretización de las ecuaciones de temperatura y Nernst-Planck.....	48
Discretización de la ecuación de campo eléctrico.....	48
Condiciones de borde.....	49
El cálculo del residuo y condiciones de estabilidad.....	51
Capítulo 4.....	53
Presentación del programa.....	53
Detalles de implementación.....	53
Restricciones.....	54
Uso del programa.....	54
Visualización de la salida.....	55
Casos de estudio.....	56
Primer caso: el problema de la cavidad cuadrada.....	56
Segundo caso: el problema de Rayleigh.....	58
Tercer caso: el problema de Nernst-Planck.....	60
Capítulo 5.....	65
La convección en ECD.....	65
Primer caso: sistema electroconvectivo dominante.....	66
Segundo caso: sistema gravitoconvectivo dominante.....	70
Capítulo 6.....	75
Comportamiento del sistema frente al crecimiento de depósitos.....	75
Modelo de una rama.....	77
Modelo de dos ramas.....	82
Capítulo 7: Conclusiones.....	87

Apéndice: introducción al modelo en tres dimensiones	90
Bibliografía	93

Introducción

La electrodeposición química (o Electrochemical Deposition ECD) juega un rol importante en una gran variedad de problemas físicos, químicos, biológicos y tecnológicos. Las aplicaciones actuales de la ECD van desde experimentos de construcción de nanocables o nanotubos construidos mediante deposición electroquímica de metales de transición, hasta el estudio de tratamientos electroquímico de tumores en donde se utilizan dos o más electrodos de platino insertados en el tumor por los que se hace circular una corriente continua. Muchos de los fenómenos involucrados en ECD son conocidos desde hace siglos aunque el comportamiento colectivo del sistema – sobre todo lo que hace al crecimiento de patrones, la interacción entre la convección y migración, y la interrelación entre las fuerzas eléctricas y gravitatorias en la celda – hacen que una descripción teórica del sistema completo presente puntos aún no totalmente elucidados. A través de la simulación numérica se puede avanzar en el conocimiento de los procesos fundamentales involucrados y explicar así, algunas de las situaciones que se observan en los experimentos.

La ECD consiste en la aplicación de un campo eléctrico a dos electrodos (por Ej. de cobre) que están colocados en forma paralela e inmersos en un electrolito (por Ej. sulfato de cobre en agua destilada). Bajo estas condiciones dentro de la solución se produce una reacción química por la cual hay una migración de sales metálicas al cátodo en donde se depositan. Por otro lado se produce la electrodisolución del ánodo por lo que la sal metálica se incorpora a la solución. Las variaciones en la densidad del electrolito dan lugar a gradientes de concentración y a la generación de fuerzas de empuje que producen la convección del fluido. Concomitantemente, las fuerzas eléctricas generan movimiento de fluido denominado electroconvección.

Los análisis teóricos y experimentales del problema se abocan a la descripción de los efectos de la concentración de las especies entre los electrodos dependiendo de la composición química de la solución, los campos eléctricos, la geometría de la celda, y las variaciones en viscosidad del fluido dentro de la solución y dentro del depósito formado. La concentración y el Ph caracterizan la composición química dentro de la celda, mientras que el avance de frentes de concentración brinda una idea de la dinámica de la composición química espacio-temporal en la celda.

Los experimentos se realizan sobre celdas especialmente diseñadas y los crecimientos se analizan usando técnicas de imágenes digitales. Por otro lado la simulación numérica del problema permite aproximarse a los fenómenos electroquímicos en detalle, bajo cierto número de aproximaciones, para analizar el comportamiento del sistema en forma controlada, poniendo atención en detalles particulares del mismo. Situación que no es posible alcanzar en un experimento de laboratorio.

En esta tesis se desarrolla un código computacional bidimensional aplicado a la simulación de ECD en celdas delgadas. El código resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que describen teóricamente el problema. Estas son las ecuaciones que gobiernan la mecánica de fluidos (Navier-Stokes), las ecuaciones diferenciales que gobiernan la electrodeposición química (Nernst-Planck), la ecuación de Poisson que describe el comportamiento del campo electrostático dentro de la celda y la ecuación de calor, que describe la variación de temperatura dentro de la celda. En el capítulo uno describiremos los aspectos experimentales involucrados en ECD y su relación con el código desarrollado. En el capítulo dos se dará una descripción matemática de todo el modelo acoplado e introduciremos a la teoría de modelos de crecimiento. En el capítulo tres nos ocuparemos de los modelos numéricos que serán programados en el código. El capítulo cuatro es la presentación del programa creado, su alcance y posibilidades de ampliación. Los capítulos cinco y seis se presentan casos de estudio simples y avanzados, donde se observa cómo funcionan los sistemas de ecuaciones por separado e integrados, exponiéndolos a diversas pruebas, así como la respuesta del sistema frente a los modelos de agregación. Finalmente, en el capítulo siete, se expondrán las conclusiones y en un anexo presentaremos un modelo en tres dimensiones junto a varias extensiones al modelo.

Capítulo 1

Conceptos físicos

El presente capítulo introducirá a los conceptos teóricos utilizados para explicar el fenómeno de electro deposición química en celdas delgadas. Dada la extensión y complejidad del tema, este capítulo sólo intentará aproximar una idea clara de la teoría empleada a lo largo de esta tesis, sobre todo la relacionada concretamente a las simulaciones que se llevarán a cabo más adelante.

Electrodeposición química en celdas delgadas (ECD)

En ECD, la celda electrolítica consiste básicamente de dos placas planas de vidrio entre las cuales se colocan dos alambres (que pueden ser de zinc o cobre) en forma paralela a una distancia de unos pocos centímetros. La celda se llena con una solución acuosa de sulfato de zinc ($ZnSO_4$) o sulfato de cobre ($CuSO_4$) en concentraciones que varían desde 0,01 a 0,5 M/l. Al cerrar el circuito entre ambos electrodos, una corriente de partículas se genera dentro de la celda, haciendo que las partículas con carga negativa, viajen hacia el ánodo y las partículas con carga positiva, viajen hacia el cátodo.

En cada electrodo se producen procesos electroquímicos particulares, que en el caso del ánodo, resultan en la disolución y generación de cationes, mientras que en el caso del cátodo el proceso electroquímico es de reducción, generando el crecimiento de un depósito que tomará una morfología particular dependiendo de la *concentración de la solución*, el *voltaje* o *corriente* aplicados y el *espesor de la celda*¹. Cuando alguno de estos tres parámetros varía, la forma del depósito puede ser fractal, densamente ramificada o dendrítica [42]. En particular en el caso de la ECD de celda delgada se producirán diversos tipos de depósitos de compleja estructura que dependerán fuertemente del espesor de la celda, la cual generará que el transporte de iones dependa en mayor o menor medida de *la migración*, *la difusión* o *la convección* según sea el caso. Así, podemos notar que para experimentos en donde el espesor de la celda es mayor a 50 micrones, la convección es dominante por sobre la migración y la difusión, lo cual

¹ Entendemos por concentración de la solución como la cantidad de partículas que hay de un soluto en una solución dada y al voltaje aplicado como la diferencia de potencial existente.

no sucede con experimentos cuyos espesores son menores a 50 micrones [31,59]. Son estos últimos mecanismos – la migración y la difusión – son los que gobiernan el movimiento de los iones y determinan el tipo y aspecto del depósito generado.

La figura 1.1 y 1.2 muestran un esquema experimental de celda electrolítica en posición horizontal, y un esquema experimental de una celda electrolítica en posición vertical con el cátodo en la parte superior, arriba del ánodo.

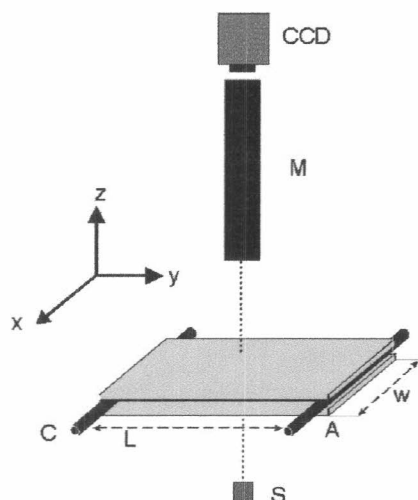


Fig. 1.1: Esquema experimental de celda electrolítica en posición horizontal [59]

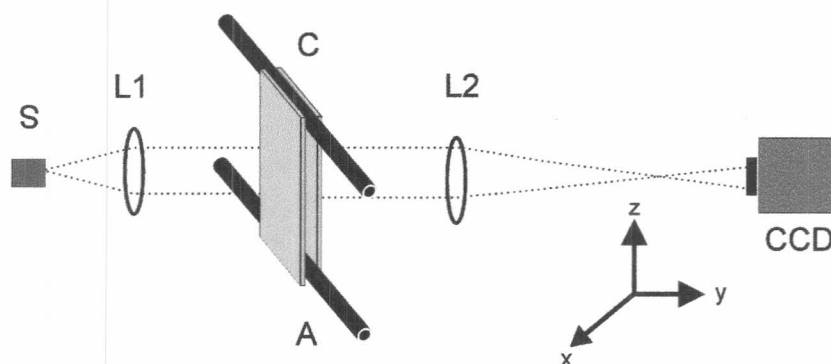


Fig. 1.2: Esquema de una celda electrolítica con electrodos en posición vertical [59].

Cuando se establece un campo eléctrico entre dos electrodos, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo con una velocidad proporcional al campo aplicado. De esta forma los cationes se depositan sobre el cátodo y, debido a las fuerzas eléctricas sobre éste, los aniones son repelidos generándose una zona de baja concentración aniónica. Esta movilidad iónica produce diferencias relativas de concentraciones sobre cada electrodo. En el ánodo se forma una zona de alta concentración debida a los aniones que llegan por migración y a los que se producen por di-

solución; en el cátodo, la concentración de iones disminuye por la reducción de los iones de metal que se depositan y por los aniones que se alejan. Estas variaciones conducen a modificaciones en la densidad, lo que produce la formación de *vórtices* sobre los depósitos de crecimiento así como la movilidad de frentes *gravito-convectivos* desde cada electrodo [60,61 y 62]. El estudio de la movilidad e interacción de estos frentes es una parte sustancial de los estudios en deposición electroquímica debido a que su análisis involucra a todas las variables relevantes que determinan su comportamiento. El potencial eléctrico, concentración y velocidad del fluido tienen estrecha relación con la morfología del depósito. La figura 1.3 muestra algunas morfologías características de electro depósitos obtenidos con la celda en posición vertical.

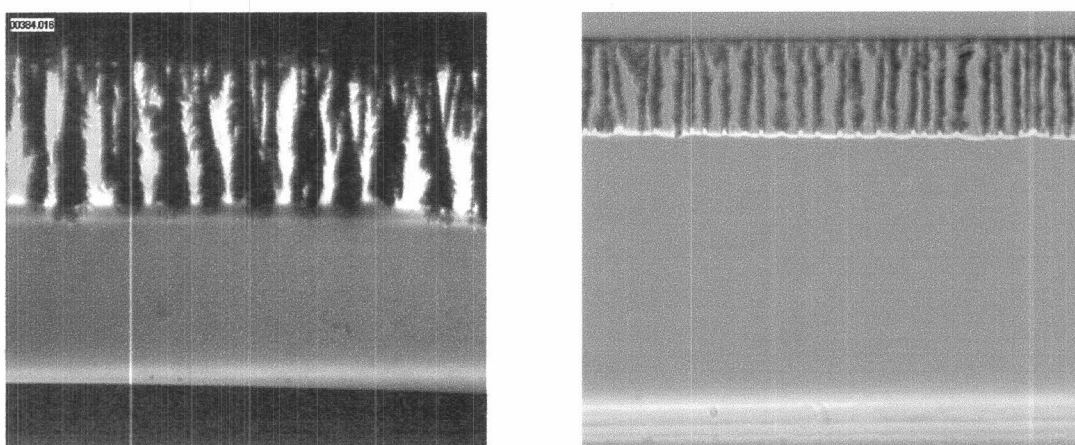


Fig. 1.3: Ej. De depósito ramificado de cobre sobre el cátodo de la celda electrolítica. [59]

Antes de la aparición del depósito, las concentraciones catódica y anódica y los frentes convectivos son paralelos a los electrodos. El desarrollo de las ramas del depósito modifica la dinámica de estos frentes, el frente catódico se subordina al frente del depósito y ambos siguen la misma ley de crecimiento. Como resultado de esta interacción, el depósito crece al mismo tiempo que se desplaza la zona despejada de aniones. Se observa experimentalmente que la velocidad de ambos frentes sigue la misma ley [59]. La descripción en término de las concentraciones dentro de la celda puede hacerse como sigue: dentro de la zona invadida por las ramas no hay iones de ningún tipo, porque los cationes formaron el depósito y los aniones fueron repelidos. En la zona comprendida entre las puntas de los depósitos y el ánodo, la concentración es prácticamente constante para ambos tipos de iones, mientras que directamente por

encima de las ramas dos flujos de dirección opuesta se entrecruzan, uno de aniones y otro de cationes. En la región anódica, se observa una capa delgada de alta concentración formada por los aniones acumulados y los cationes disueltos. Las siguientes imágenes grafican la evolución de estos frentes en el tiempo.

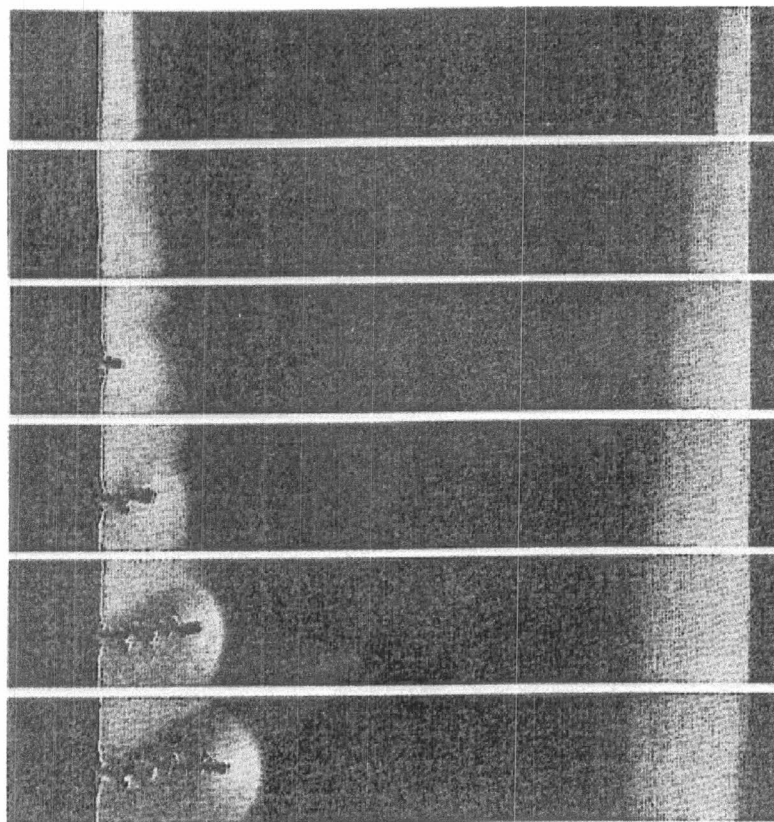


Fig. 1.4 [34]: Evolución de los frentes catódicos y anódicos (izquierda y derecha respectivamente) y el crecimiento del depósito sobre el cátodo a los 20, 40, 65, 90, 115 y 135 segundos. La vista es de un sector reducido de la celda; la concentración es $c=1,0 \text{ mol/l}$, y la distancia entre los electrodos es 12 mm.

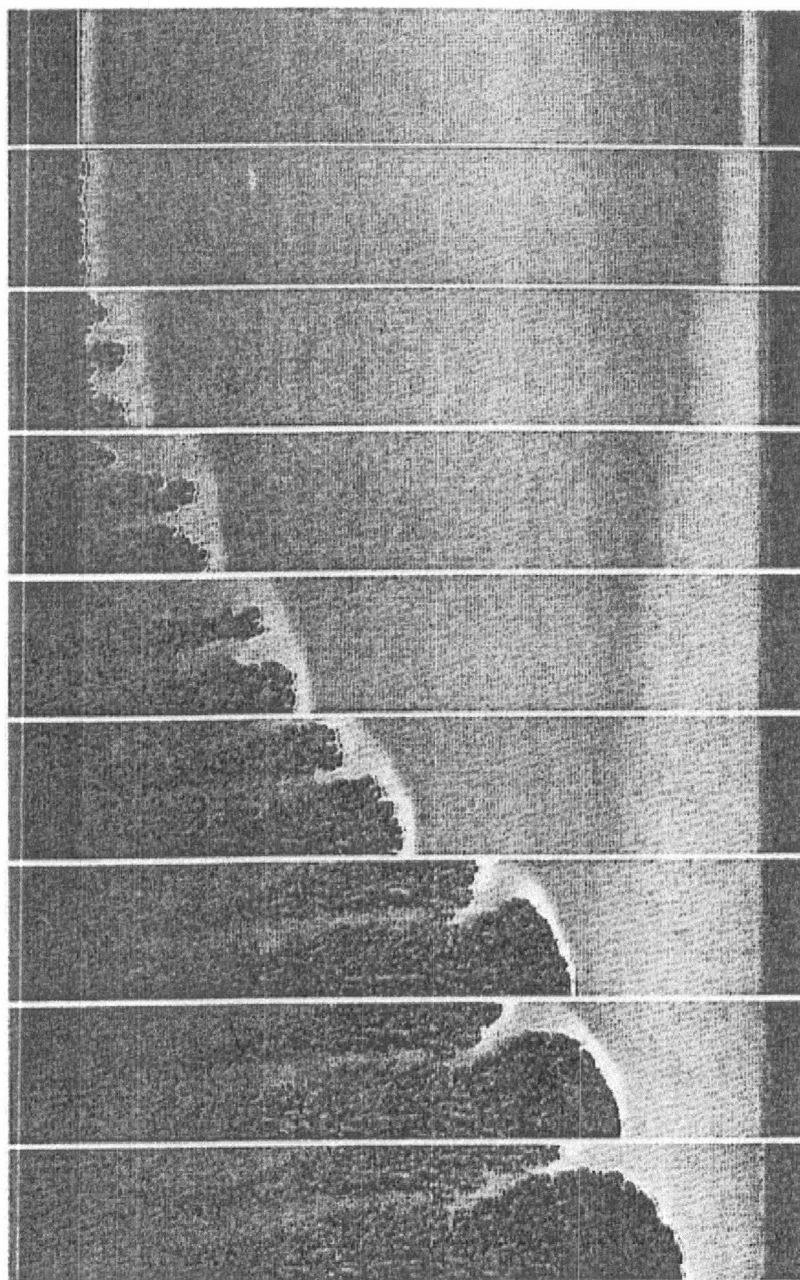


Fig. 1.5 [34]: Evolución de los frentes catódicos (izquierda) y anódicos (derecha); la concentración es $c = 0,3 \text{ mol/l}$. Los tiempos son, de arriba hacia abajo, 10, 30, 80, 130, 190, 250, 330, 350 y 390 segundos.

En las puntas de estos crecimientos, las fuerzas eléctricas provocan el desplazamiento de los aniones por convección e inducen el movimiento del fluido que, de acuerdo con su intensidad, puede alcanzar a separar las ramas del depósito. Si la velocidad de crecimiento fuera alta, la simetría se altera y se produce un cambio en la morfología por la ruptura del extremo de la rama. Un esquema de las líneas de corriente generadas en una rama pueden observarse en la figura 1.6, donde se ven un par

de vórtices en contrarrotación que desplazan los iones de los extremos de la rama. Si las fuerzas convectivas fueran lo suficientemente grandes, podrían provocar la ruptura de la rama en dos secciones.

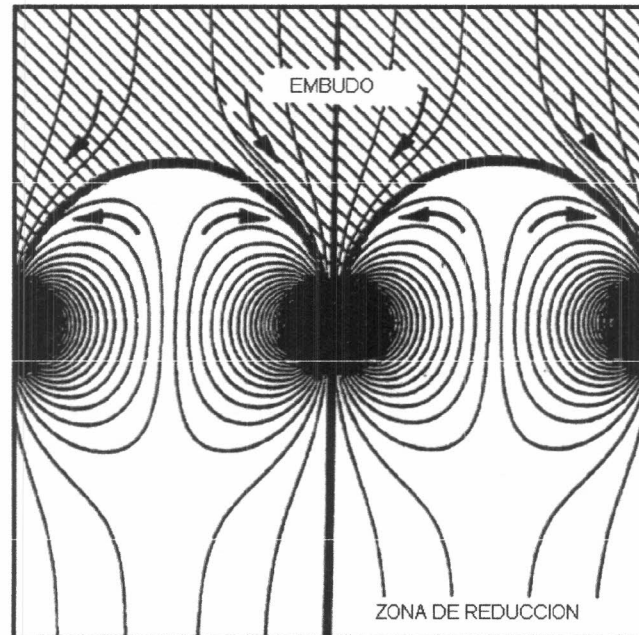


Fig.1.6: Esquema idealizado del potencial sobre el crecimiento del depósito. (Reproducida de [3])

A bajas velocidades de crecimiento el movimiento del fluido y la ramificación sobre la punta son pequeños y el sector entre las ramas por donde se encauza el fluido es amplio. Bajo estas condiciones es posible generar nuevas ramas porque éstas se mueven y crecen en forma independiente y simétrica. Las fuerzas convectivas en las puntas son de magnitud comparable y no alteran la simetría generada por el crecimiento. Con una velocidad de crecimiento más alta, las fluctuaciones en la zona activa son mayores y la generación de nuevas ramas es más dificultosa, ya que esas fluctuaciones dejan las ramas incipientes dentro de zonas de baja concentración y el crecimiento se detiene. El efecto final será que a altas velocidades de crecimiento, hay un cambio en la morfología: las ramas son más rectas y exhiben muy pequeños filamentos, que podrían ser ramas secundarias que no alcanzaron a desarrollarse [3].

La concentración dentro de la celda es también crucial en este fenómeno. Para altas concentraciones (1 mol/l) las ramas generadas son dendríticas y definidas, mientras que para bajas concentraciones (0.3 mol/l) la estructura es densa y ramificada [5].

Las perturbaciones químicas, por ejemplo el oxígeno molecular y álcalis disueltos en un electrolito de ZnSO_4 , ejercen una gran influencia en la formación de los patrones de crecimiento en ECD. Otero et al. [4] muestran la transición desde una estructura cristalina compacta a una rugosa por la influencia de oxígeno molecular sobre el agregado de cobre, obtenidos en una celda bajo condiciones galvanostáticas.

La Fig.1.7, reproducida de [4] muestra las variaciones sobre el depósito de cobre producido por la presencia de oxígeno molecular en el electrolito.

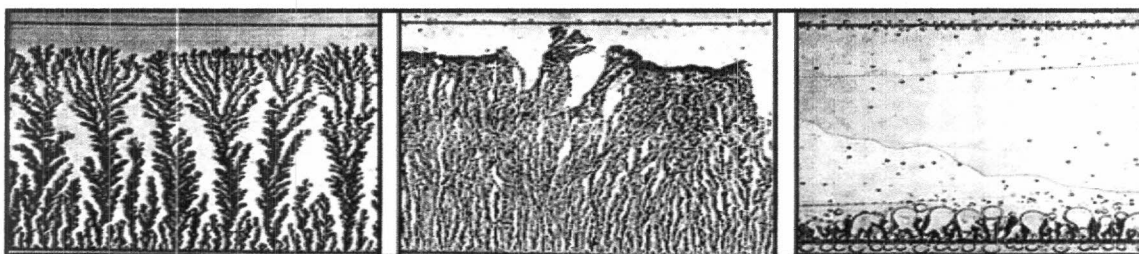


Fig.1.7: De izquierda a derecha: depósitos obtenidos para concentraciones de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0; 0,3 y 4,0, (Reproducida de [4])

Se observa que al variar la concentración relativa de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, la ramificación experimenta un cambio continuo hacia una morfología densa cuando el cobre alcanza el punto de saturación de oxígeno. También se observan variaciones en la morfología cuando la concentración permanece constante. La primera de ellas se observa a un quinto de la distancia entre los electrodos y se supuso en un primer momento que era debido al denominado efecto Hecker [4], transición que se produce cuando un frente ácido que migra desde el ánodo se encuentra con el frente del depósito.

Alcance, aplicaciones y resultados

Desde la década de los 80, la electrodeposición en celda delgada se ha popularizado como paradigma del fenómeno de formación de patrones de crecimiento lejos del estado de equilibrio. Los resultados de la ECD son particularmente pertinentes en los casos de electro deposición bipolar en el campo de macrocableado (en el cual la aplicación de un campo eléctrico puede ser aprovechada para crear el crecimiento de depósitos de cobre entre partículas de cobre que no están conectadas a un circuito externo), y en microcableado (en el ensamble de una nueva clase de microcables por di-electroforesis de suspensión de nanopartículas metálicas).

Hoy en día la ECD también se aplica en el estudio de tratamiento de tumores. Existe un tratamiento llamado EChT (ElectroChemical Treatment) en el que la ECD es el principio de base. Diferentes experimentos han obtenido resultados satisfactorios durante los últimos 30 años y consisten básicamente en la inserción de electrodos sobre el tumor sobre el que se hace circular una corriente determinada produciendo zonas de alta concertación de Ph que termina necrosando la zona cercana a dichos electrodos. Sobre distintos tipos de tumores se consiguen diferentes resultados en base a la cantidad de electrodos utilizados (un cátodo y un ánodo, un cátodo y varios ánodos, varios cátodos y un ánodo, y varios cátodos y ánodos), las distancias entre cátodo(s) y ánodo(s), los materiales de los electrodos (generalmente de platino pero hay otros materiales), la corriente aplicada, la cantidad y duración de la sesiones, y la ubicación de los electrodos (el cátodo en el tumor y el ánodo en la periferia, o al revés). Estos experimentos han tenido buenos resultados sobre neoplasmas en el pulmón reduciendo la velocidad de crecimiento e incluso, en varios casos, se han obtenido reducciones significativas. [18, 19, 20, 21, y 22]. Otros experimentos sobre melanomas, hematoma carcinomas también sobre el pulmón han también demostrado ser efectivos. [23, 24, 25, 26, y 27]. Si bien estos resultados son alentadores, tanto como tratamiento único así como en combinación con quimioterapia o radioterapia [28,29] todavía se desconoce el efecto total de la EChT sobre las células tratadas con él [43, 44, 45], lo que lo convierte en un campo de estudio permanente.

Modelos en una dimensión

La simulación del fenómeno de ECD es un problema eminentemente tridimensional, pero bajo ciertas restricciones, es posible en la instancia numérica reducir el número de dimensiones del problema permitiendo un tratamiento unidimensional. En el laboratorio se han realizando todas las etapas de simulación numérica que van desde los modelos unidimensionales que solo contemplan como dimensión significativa la distancia entre electrodos, hasta modelos tridimensionales que describen el sistema completo de ecuaciones del sistema [60,61]. Actualmente, los modelos de una y dos dimensiones se siguen utilizando dependiendo del problema físico a resolver.

El modelo unidimensional simula el movimiento del fluido entre las placas y utiliza solamente los términos difusivos y de movilidad dada por el campo eléctrico. De este modo el problema se reduce a las ecuaciones de Nernst-Planck para el transporte iónico y la ecuación de Poisson para el campo eléctrico, sin tenerse en cuenta la convección generada en el movimiento del fluido. La descripción unidimensional del fenómeno considera la interacción de la difusión, la migración y el campo eléctrico y presenta especial cuidado en el análisis de las capas límites que se forman tanto en el ánodo como en el cátodo [61]. El transporte de iones en ECD se da por la combinación de migración, difusión y gravito-convección que juega un papel sumamente importante en el crecimiento del depósito con lo que una descripción completa del transporte de iones es complicada. Algunos resultados experimentales rescatan el papel de la migración en el desarrollo de los fenómenos de ECD: muchas investigaciones han mostrado que en muchos casos la velocidad de crecimiento del depósito es igual o similar a la velocidad de los aniones en la solución no perturbada alejada del depósito en crecimiento [60].

Del mismo modo el análisis unidimensional se vuelve más complejo al permitir que el frente del cátodo crezca. Ese crecimiento que supone una similitud con el crecimiento del depósito electrolítico en un experimento real, termina siendo igualmente un modelo extremadamente simple y permite predecir tiempos y velocidades del frente acordes con los resultados experimentales.

Modelos en dos dimensiones y modelos de crecimiento de depósitos

La extensión de este modelo a dos dimensiones debe tener en cuenta no solo el agregado de las componentes en dirección transversal y longitudinal en el sentido de la celda de las concentraciones y el potencial eléctrico, sino que además debe tenerse en cuenta la distribución del campo de velocidades que ahora sí tiene sentido. El estudio de los fenómenos convectivos y la inclusión dentro del modelo de los forzantes gravitatorios, acerca el problema a la realidad que se pretende simular. Otro detalle interesante es que sobre un modelo bidimensional es posible incluir un crecimiento del depósito en forma efectiva y analizar la interacción del electro depósito con los campos de velocidades y eléctricos. Existen numerosos modelos de crecimiento aplicados a la ECD [1,2] como el modelo de crecimiento de rotura dieléctrica (*Dielectric Breakdown Model*, DBM) [2] propuesto por Niemeyer, Pietronero y Weismann en 1983. Físicamente, se propone una analogía con la electrostática al suponer que la celda actúa como un dieléctrico que, al ser sometido a una diferencia de potencial que supera cierto umbral, produce el crecimiento de un depósito conductor que unirá los dos electrodos. La velocidad, dirección y forma del crecimiento será proporcional a un parámetro del modelo que implica la mayor o menor importancia de la diferencia de potencial [1]. El movimiento de la interfase es aleatorio en el tiempo. El modelo DBM propone la superposición de una descripción determinística para la distribución del campo en la celda con una estocástica para el crecimiento del depósito. En las figuras 1.8 y 1.9 se puede apreciar la similitud entre los resultados de un experimento de laboratorio y un modelo de simulación utilizando DBM.

La esencia de este modelo determinístico-estocástico es que la probabilidad de crecimiento depende del campo eléctrico local (E), determinado por el equipotencial sobre la punta del depósito.

$$E = (-\nabla\phi)^\eta$$

Si bien se desconoce el significado físico del parámetro η , Chang et al [2] proponen una relación entre éste y la constante dieléctrica del medio. Los cambios en este parámetro se manifiestan en una variación no trivial de la dimensión fractal, lo que hace que el modelo sea particularmente interesante desde el punto de vista teórico.

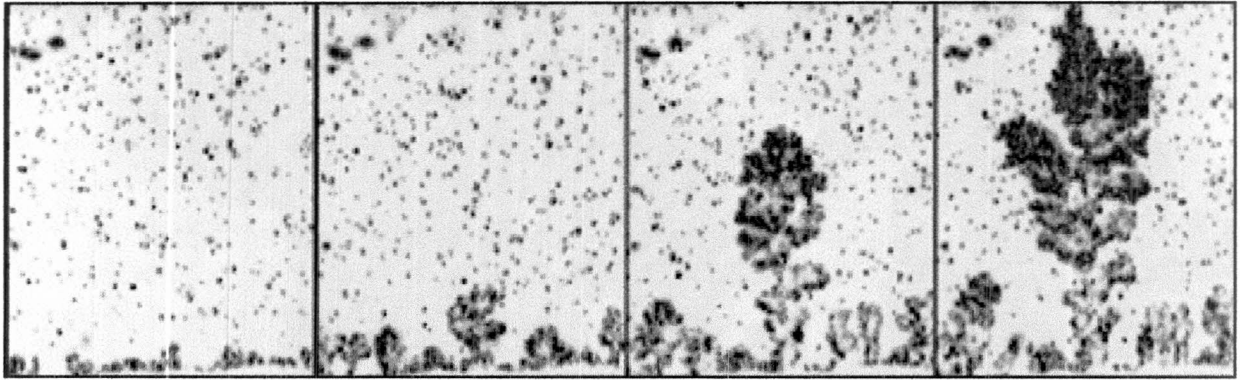


Fig.1.8: Experimento de SCBE; las imágenes corresponden a una secuencia que finaliza cuando el depósito alcanza el disco opuesto. La separación entre los discos es de 1mm. El medio es H_2SO_4 0.1mM. El campo aplicado fue de $37 V cm^{-1}$. [4])

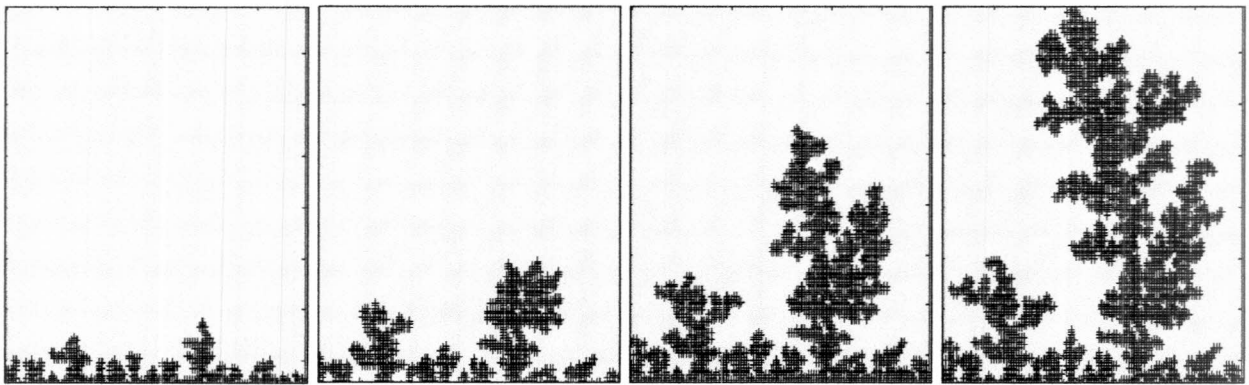


Fig.1.9: La simulación del fenómeno de crecimiento se realizó sobre una matriz de 100x100. Se necesitaron 2123 iteraciones para que se alcance el disco opuesto. Parámetro $\eta = 0.8$

Cuando η es alto, la forma del depósito representa una punta de crecimiento y el análisis se restringe a una única rama permitiendo simular el perfil de concentraciones, campo eléctrico y movimiento de fluido alrededor de una porción singular del depósito. En la fig. 1.10 se observa el fuerte potencial eléctrico que bordea la punta de un crecimiento. Esta particularidad del DBM y las características del proceso físico experimental que representa será utilizada en nuestro programa cuando introduzcamos una rama para analizar los campos convectivos que se generan a su alrededor

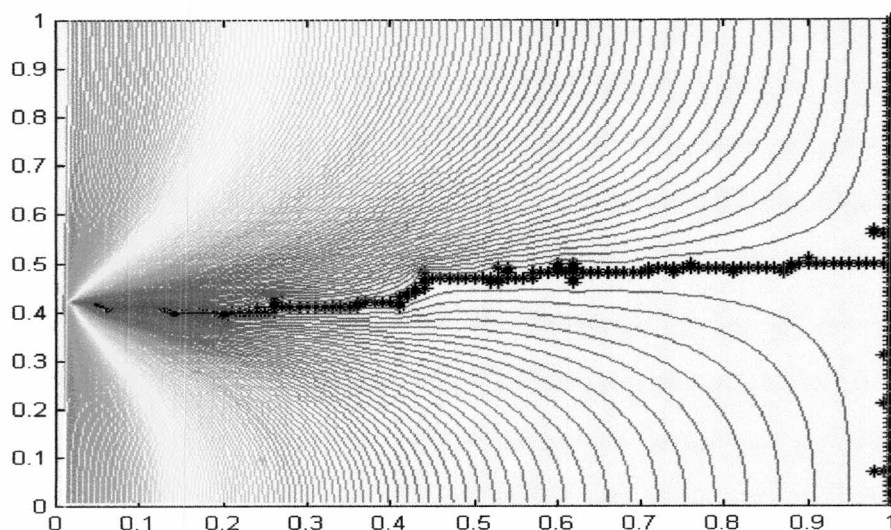


Fig.1.10: La figura muestra el depósito para $\eta=10$. [62]

Discusión

Se ha realizado una breve descripción cualitativa del fenómeno de ECD y algunos resultados experimentales conocidos. En ellos pudo observarse la importancia del movimiento hidrodinámico en el transporte electroquímico en celdas delgadas en la cercanía de los electrodos. El movimiento del fluido se produce fundamentalmente por la convección debido a la acción de fuerzas eléctricas, a la convección natural debida al campo gravitatorio². Es por ello que para analizar los procesos electroquímicos bajo condiciones lejos del estado de equilibrio y más cercanos a los experimentos, se hace necesario desarrollar modelos numéricos y analíticos más completos [15]. Por otro lado la complejidad de la morfología de los crecimientos si bien se reproduce mediante modelos estocásticos relativamente simples por separado, al incluirlos en los modelos de ECD se introduce una dificultad extra que requerirá de algunas simplificaciones, por ejemplo considerar crecimientos o depósitos del tipo de los obtenidos con η grandes en DBM.

Por otra parte el avance acelerado del poder de cómputo de los procesadores modernos permite hoy simular modelos hidrodinámicos de gran complejidad y magnitud, impensadas hasta hace unos pocos años atrás. Dichas simulaciones necesitan basarse en un modelo matemático consistente que interprete el problema de manera

² En menor grado también participa la convección debida al calor disipado por las reacciones químicas sobre los electrodos.

apropiada, por lo que la correcta formulación de éste, validando sus resultados con los experimentales, es un paso fundamental en el desarrollo del modelo numérico. Este modelo matemático se introducirá en el siguiente capítulo.

Capítulo 2

Descripción matemática

De aquí en adelante desarrollamos el modelo matemático que describe el comportamiento de las ecuaciones de electrodeposición bidimensional acopladas a las de Navier Stokes para fluidos incompresibles. Realizaremos luego varias operaciones algebraicas hasta obtener el sistema de ecuaciones que serán utilizadas dentro del programa así como también las condiciones de borde impuestas al sistema. Luego se presenta la adimensionalización que se lleva a cabo sobre el sistema de ecuaciones y que facilita enormemente el análisis de los resultados.

Descripción matemática de un problema de ECD bi-dimensional

Desde el punto de vista hidrodinámico existen básicamente dos maneras de obtener las ecuaciones que gobiernan el movimiento de un fluido. Una de estas aproxima el problema desde el punto de vista molecular, que trata al fluido como consistente de moléculas cuyo movimiento se gobierna por leyes de la dinámica, y otra es utilizando el concepto de continuo. En esta aproximación las moléculas individuales se ignoran y se supone que el fluido es continuo. En cada punto – del llamado campo – de este fluido continuo se supone que hay valores únicos de velocidad, presión y densidad entre otras cosas. Este fluido continuo deberá obedecer varias leyes, como la de conservación de masa, el momento y la energía, las cuales dan lugar a un conjunto de ecuaciones diferenciales que gobiernan los distintos campos. La solución a estas ecuaciones diferenciales define la variación de campo y cada uno de estos valores corresponde a un valor promedio de la magnitud molecular en cada posición y tiempo. En este trabajo nos quedaremos con la aproximación de fluido continuo, que es un modelo simple y que se comporta de manera precisa cuando trabajamos con fluidos laminares e incompresibles.

La descripción de las ecuaciones puede hacerse desde dos sistemas de coordenadas posibles:

- **Coordenadas Lagrangianas:** donde se trata de rastrear cada partícula en forma individual. Cada partícula es independiente de la otra con su posición y propiedades termodinámicas como variables dependientes (fijas en la partícula).
- **Coordenadas Eulerianas:** en este caso las variables independientes son la posición y el tiempo, y se enfoca en el fluido que pasa a través de un volumen fijo de control en el espacio. Este es el sistema más utilizado y es el que mejor se amolda al planteo de ecuaciones hecho anteriormente.

Existe la posibilidad de combinar ambos modelos y realizar un modelo mixto en donde las partículas ajustan los valores de las celdas. Esto se ha probado con mucho éxito en simulación de gases, pero ha demostrado ser muy inestable cuando se simulan fluidos laminares e incompresibles [11]. Pasemos ahora a describir las funciones que participarán en nuestro sistema de ecuaciones diferenciales

Ecuaciones que componen el sistema

Dado el flujo de un fluido en una región $\Omega \in \mathbb{R}^2$, a través de un tiempo $t \in [0, t_{final}]$, definimos:

$\vec{u} : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow \mathbb{R}^2$, el campo de *velocidad* que representa la variación de la posición del fluido en el tiempo y se mide en unidades de distancia sobre unidades de tiempo.

$p : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow \mathbb{R}$, la *presión*, que se define como el cociente entre el módulo de la componente normal de la fuerza (F_n) sobre una superficie (S) y el área de dicha superficie y es medida en Pascales ($\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$) $p = \frac{F_n}{S}$. La fuerza que ejerce un fluido en equilibrio sobre un cuerpo sumergido en cualquier punto es perpendicular a la superficie del cuerpo. Por otro lado, la presión es una magnitud escalar y es una característica del punto del fluido en equilibrio, que dependerá únicamente de sus coordenadas.

$\rho : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow \mathbb{R}$, la *densidad* del fluido, que se define como el cociente entre la masa y el volumen que ocupa y se mide en unidades de masa sobre unidades de volumen.

$T : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow R$, la temperatura del fluido, que se mide en grados Kelvin.

$C_i : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow R$, la concentración de la i -ésima especie presente en el fluido, que representa la cantidad de partículas de un soluto en una solución dada. En este trabajo utilizaremos concentraciones de aniones, cationes y protones.

$\phi : \Omega \times [0, t_{final}] \rightarrow R$, el potencial electrostático, que representa la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo caracterizado dentro de la celda.

Como ya dijimos con anterioridad, los fluidos incompresibles tienen la propiedad de que la densidad permanece constante en el tiempo (en realidad los cambios que sufren son tan pequeños que pueden considerarse despreciables), por lo que podemos considerarla como constante: $\rho(\vec{x}, t) = \rho_0 = cte$. Un fluido de estas características se puede describir básicamente mediante un sistema de dos ecuaciones diferenciales denominadas ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{u} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \nabla p = \nu \nabla^2 \vec{u} + \vec{H} \quad 2.1$$

llamada ecuación de momentos y la segunda,

$$\text{div}(\vec{u}) = \frac{\partial}{\partial x} u + \frac{\partial}{\partial y} v = 0 \quad 2.2$$

llamada ecuación de continuidad.

Explicemos un poco cual es la idea de cada parte de la ecuación. La ecuación de continuidad es la más simple y nos dice que no hay pérdida de masa en el sistema. La ecuación de momentos nos describe las fuerzas que participan en el sistema. Básicamente intervienen tres tipos de términos: convectivos, difusivos y fuerzas, y se expresan en diferentes términos. El término $(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u}$ mide la *convección* en el sistema. En la *convección* o *advección*³ el transporte de materia se realiza gracias al movimiento de las partículas en el sistema como la fuerza del movimiento de vórtices (remolinos) en el campo de velocidad. Así, definimos a la *vorticidad* ζ como la *fuerza del movimiento de vórtices (remolinos) en el campo de velocidad*.

³ Cabe aclarar que convección y advección son prácticamente sinónimos: convectivo, implica que la vorticidad es arrastrada con el fluido, mientras que advectivo implica que la vorticidad es transportada por el mismo fluido [11].

Para tener una idea precisa de esto veamos las siguientes situaciones en dos dimensiones

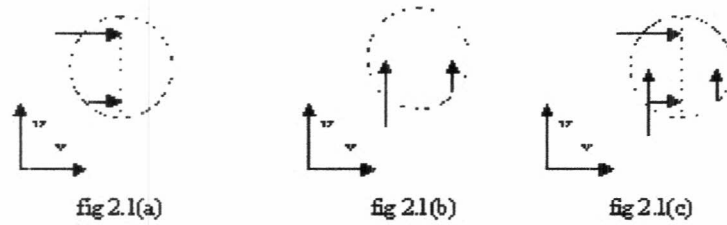


Figura 2.1: formación de vórtices en un campo de velocidades [16]

Notemos que en la figura 2.1, una rueda imaginaria fue insertada en el campo de velocidad. En la figura a), la velocidad u se incrementa en la dirección y , teniendo que $\partial u / \partial y > 0$, provocando que la rueda gire en sentido de las agujas del reloj. En el caso b), también se producirá la misma rotación, pero en este caso será por un decremento en la velocidad v sobre x , o sea: $\partial v / \partial x < 0$. Para ver el efecto de rotación total, combinamos los casos a) y b) en el caso c) y así obtenemos la vorticidad del sistema $\zeta = \partial u / \partial y - \partial v / \partial x$.

Por otro lado, el término $\nu \nabla^2 \vec{u}$ mide la difusión en el sistema. En este término, ν denota la viscosidad del fluido. A diferencia de la convección, en la difusión el transporte no se realiza por el movimiento de la materia, sino por intercambio de energía sin movimiento. Podemos citar como un simple ejemplo un sistema constituido por un vaso de vidrio al que se le acaba de agregar agua muy fría. Inicialmente el vaso está a temperatura ambiente, pero después de un rato el vaso también se enfría, a pesar de que no se mezclaron las partículas de agua con las del vaso (o no hubo movimiento de las partículas del vaso).

Finalmente, el vector $\vec{H} \in R^2$ es el forzante del sistema y denota la acción de fuerzas externas (como la gravedad, electricidad, temperatura u otros fluidos de distinta densidad) que participan en el movimiento del fluido. Cada forzante externo utilizado en el sistema se expresará por medio de un término adicional que podrá ser computado gracias a la adición al sistema de un nuevo conjunto de ecuaciones que determinen el comportamiento de la fuerza agregada. En este caso particular existen tres forzantes que representan la acción de las fuerzas de Coulomb y gravitatorias producidas por la electrodeposición calculada por la ecuación de Nernst-Planck, y la variación de temperatura en el sistema calculada por la ecuación de temperatura. Descom-

pondremos entonces el término $\vec{H} \in R^2$ en tres subtérminos y explicaremos el rol de cada uno de ellos.

$$\vec{H} = \frac{\rho(T)\vec{g}}{\rho_0} + \frac{f_e}{\rho_0} + \frac{f_g}{\rho_0} \quad 2.3$$

El primer término de 2.3 es el forzante de temperatura que mide la difusión dentro del sistema producidos por diferencias térmicas dentro del fluido. Es claro ver que en este forzante la variación de temperatura afecta a la densidad del fluido y genera la difusión debido a la acción de la gravedad entre las distintas densidades. El segundo término es el forzante eléctrico

$$f_e = eE \sum_i z_i C_i \quad 2.4$$

que se encargará de medir la interacción eléctrica entre las partículas del fluido provocada por la diferencia de potencial existente en el sistema. El tercer término

$$f_g = -\rho g \quad 2.5$$

es el forzante gravitatorio del sistema, encargado de medir la variación de energía que provoca la gravedad sobre las especies del sistema.

Finalmente la ecuación de Navier Stokes con todos los forzantes que utilizaremos resulta ser

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \nabla p = \nu \nabla^2 \vec{u} + \frac{\rho(T)\vec{g}}{\rho_0} + \frac{f_e}{\rho_0} + \frac{f_g}{\rho_0} \quad 2.6$$

Acoplado al sistema de ecuaciones de Navier Stokes, tenemos todos los sistemas de ecuaciones correspondientes a los forzantes externos que el sistema de Navier Stokes utiliza. Estos son la ecuación de temperatura

$$\frac{\partial \vec{T}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{T} = \zeta \nabla^2 \vec{T} \quad 2.7$$

que mostrará las variaciones de la densidad del fluido en función de los cambios de temperatura, y el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck, que modelará los cambios en las concentraciones de las especies durante el proceso de electro deposición. Este último se compone de dos ecuaciones. La primera es la ecuación de concentración de especies dentro del sistema

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad 2.8$$

donde

$$J_i = -\mu C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{u} \quad 2.9$$

la segunda ecuación corresponde al potencial eléctrico, que impulsa al movimiento a las especies recién mencionadas.

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} (z_C C + z_{Pr} Prot - z_A A) \quad 2.10$$

Básicamente la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos de un circuito es la causa de un flujo de corriente. Para explicar un poco mejor este fenómeno imaginemos un tubo en el cual es introducido un gas. Así como la diferencia de presión en el tubo provoca el movimiento del gas, la diferencia de potencial provoca el movimiento de la corriente en el fluido para lograr estabilidad.

Si reemplazamos el J_i de la segunda ecuación en la primera arribamos a:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mu \nabla (C_i \nabla \phi) + D_i \nabla^2 C_i - \nabla (C_i \vec{u}) \quad 2.11$$

Notemos que en esta última ecuación además de un término convectivo $\nabla (C_i \vec{u})$ y uno difusivo $D_i \nabla^2 C_i$, aparece un nuevo término que en el sistema de Navier Stokes no aparecía. Este es el término de *migración* $\mu \nabla (C_i \nabla \phi)$. La migración básicamente sería el movimiento de iones bajo la influencia de una diferencia en el potencial eléctrico, o sea mide el movimiento de la corriente debido a la diferencia de potencial del sistema. Como observación vale destacar que el fenómeno de la convección, la migración y la difusión influyen en el fluido a diferentes escalas: los efectos de la convección suelen apreciarse a simple vista. Los efectos de la migración se aprecian a nivel microscópico, mientras que los efectos de la difusión se observan solo a nivel atómico. A diferencia de los sólidos, los fluidos tienen la propiedad de que estas tres fuerzas pueden interactuar a la vez complementándose o anulándose según las magnitudes y direcciones de cada una.

Tratamiento de Bordes

Matemáticamente las condiciones de borde pueden describirse como:

- Aproximación de primera especie o Dirichlet: que consiste en suponer conocido el valor de la función incógnita en la frontera.
- Aproximación de segunda especie o Newman: que consiste en suponer conocido el valor de la derivada de la función incógnita en la frontera.
- Aproximación de tercera especie o Fourier: que es una combinación de las dos anteriores

Con estas condiciones vamos a analizar físicamente tres posibles casos de acuerdo al comportamiento del fluido en las fronteras:

- Primer caso: un fluido tal que su velocidad estuviera condicionada sobre el borde del dominio con una condición de primera especie homogénea. Esto diría que la velocidad del fluido sobre el borde es nula y por lo tanto el fluido no se mueve. A esta condición la llamamos *condición sin deslizamiento*.
- Segundo Caso: un fluido tal que su velocidad estuviera condicionada sobre el borde del dominio con una condición de primera especie no homogénea. A diferencia del caso anterior este fluido si se mueve sobre el borde a velocidad constante. Esto se podría interpretar como si el fluido estuviera entrando a velocidad constante en el sistema y por eso la llamamos *condición de flujo entrante*.
- Tercer Caso: un fluido cuyas condiciones de borde son homogéneas pero de segunda especie. Esto implicaría que no hay fricción actuando sobre el fluido en el borde. A esta condición la llamamos *condición de deslizamiento libre*.

En ECD aparecerán las siguientes condiciones dependiendo de la ecuación característica de nuestro sistema

- Sobre el Potencial eléctrico: se asume que los electrodos se comportan según la ley de Nernst, por lo tanto como condición de contorno usaremos la fórmula de potencial de equilibrio de Nernst sobre las paredes

donde se ubicarían los electrodos. En el resto de las paredes, las condiciones de borde serán Newman homogéneas.

- Sobre la concentración de aniones: hay que tener en cuenta que los aniones se conservan en la celda, sin que se produzcan más ni se consuman los que hay. Físicamente esta condición de preservación sería equivalente a pedir que el flujo sea nulo sobre los electrodos (recordemos que matemáticamente el flujo se describe como la parte derecha de la ecuación de Nernst-Planck). En el resto de las paredes, las condiciones de borde serán Newman homogéneas.

- Sobre la concentración de cationes: a diferencia de los aniones, los cationes se producen en el ánodo y se depositan en el cátodo, por lo tanto, podríamos pedir que sobre el ánodo se cumpla una condición de electroneutralidad, lo que sería equivalente a pedir que el nivel de concentración sea igual a la concentración de aniones en dicho punto. En el cátodo la situación es un poco más complicada ya que se produce un efecto de capa límite (donde en el fluido cambia sus propiedades debido a la migración de partículas) con un campo eléctrico muy elevado. Una condición razonable es suponer que la difusión es despreciable frente a la convección y la migración. Esta misma condición la pediremos sobre todas las paredes restantes en el sistema.

- Sobre la Velocidad: las condiciones de borde para la velocidad varían según el problema a resolver. En este trabajo se utilizarán las condiciones deslizamiento libre (Newman homogéneas) para todo el sistema sobre todas las componentes del vector velocidad.

- Sobre la Presión: las condiciones de borde para la presión son Newman homogéneas para todo el sistema.

- Sobre la Temperatura: las condiciones de borde para la temperatura son Newman homogéneas para todo el sistema.

En la tabla 2.1 que se muestra a continuación se presenta un resumen de las condiciones de borde del sistema, tanto para la velocidad, presión y temperatura, como para el potencial eléctrico y las especies (aniones, cationes y protones). En ella se nota como U al valor del potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y el cátodo duran-

te el experimento, T_r a la temperatura de referencia del sistema y k_b es la constante de Boltzman.

Borde	ϕ	C	A	$Prot$	u	P	T
Cátodo	$-\frac{kT}{zce} \ln(\frac{z_c C}{C_0})$	$\frac{\partial C}{\partial y} = 0$	$J_A = 0$	$\frac{\partial Prot}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial \vec{u}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$
Ánodo	$U - \frac{kT}{zce} \ln(\frac{z_c C}{C_0})$	$C = \text{teta} A$	$J_A = 0$	$Prot = (1 - \text{teta}) A$	$\frac{\partial \vec{u}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$
Izquierda	$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial A}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial Prot}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial \vec{u}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$
Derecha	$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial A}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial Prot}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial \vec{u}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$

Tabla 2.1: Resumen de valores de frontera para las distintas variables del sistema.

Adimensionalización del sistema

A los efectos de reducir la cantidad de parámetros físicos introduciremos una serie de números adimensionales en el problema. Esto permite que los cálculos sean independientes de las unidades de trabajo y utilizables para cualquiera de ellas. Un ejemplo claro de esto es el tiempo, que no está medido en segundos sino en unidades de tiempo. El modelo de adimensionalización presentado para las ecuaciones de Nernst-Planck y de Poisson para el campo eléctrico fue tomado de [46], mientras que para las ecuaciones de Navier-Stokes el modelo de adimensionalización planteado se toma de [16]. Para el proceso de adimensionalización usaremos convección libre y las siguientes reglas:

1. Sean x, t argumentos. Si se cambia x por t tal que $x = f(t)$ entonces

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial(f(t))} = \frac{1}{f'(t)} \frac{\partial y}{\partial t} \quad 2.12$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{f'(t)^3} \left(f'(t) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - f''(t) \frac{\partial y}{\partial t} \right) \quad 2.13$$

2. Sean y, u funciones. Si se cambia y por u tal que $y = f(u)$ entonces

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial(f(u))}{\partial x} = f'(u) \frac{\partial u}{\partial x} \quad 2.14$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2(f(u))}{\partial x^2} = f'(u) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f''(u) \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \quad 2.15$$

Adimensionalización de las ecuaciones de Navier-Stokes

Las variables adimensionales utilizadas son:

$$\vec{x}^* = \frac{\vec{x}}{L}, \vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{u_0} \quad 2.16$$

donde L es la longitud de referencia, y u_0 es la velocidad de referencia

$$\frac{\partial}{\partial x^*} \vec{u}^* + \frac{\partial}{\partial y^*} \vec{u}^* = 0 \quad 2.17$$

La ecuación de Navier Stokes tendrá los siguientes números adimensionales:

$$\vec{x}^* = \frac{\vec{x}}{L}, t^* = \frac{u_0 t}{L}, \vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{u_0}, p^* = \frac{p - p_0}{\rho_0 u_0^2} \quad 2.18$$

donde L es la longitud de referencia, y u_0 y ρ_0 son la velocidad y la densidad de referencia. Obteniéndose finalmente:

$$\frac{\partial \vec{u}^*}{\partial t^*} + (\vec{u}^* \cdot \nabla) \vec{u}^* + \nabla p^* = \frac{1}{Re} \nabla^2 \vec{u}^* + \frac{L}{u_0^2} \frac{\rho(T) \vec{g}^*}{\rho_0} + \frac{L}{u_0^2} \left(\frac{f_e}{\rho_0} + \frac{f_g}{\rho_0} \right) \quad 2.19$$

Recordemos que el movimiento de un fluido está regido por dos propiedades que son la viscosidad y la inercia. La magnitud relativa entre estas dos propiedades da como resultado un número adimensional llamado número de *Reynolds* que depende de la velocidad del fluido, su viscosidad, y de una longitud característica del sistema

$$Reynolds = \frac{\rho_0 u_0 L}{\mu} \quad 2.20$$

El número de Reynolds muestra la magnitud relativa de las fuerzas inerciales y viscosas: si $Re < 1$, las fuerzas inerciales son despreciables comparando con la viscosidad, mientras que para Re grandes (10^{10} o más grandes), la viscosidad es despreciable.

Para adimensionalizar los forzantes de la ecuación deben tomarse en cuenta varias aproximaciones. En el de la temperatura se utiliza una aproximación de tipo Boussinesq

$$\rho(T) = \rho_0 (1 - \xi(T(x, t) - T_0)) \quad 2.21$$

con $\xi = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ así resulta el forzante de temperatura de la forma

$$\frac{L}{u_0^2} (1 + \xi(T(x, t) - T_0)) \quad 2.22$$

Consideremos ahora las siguientes variables adimensionales adicionales:

$$\vec{x}^* = \frac{\vec{x}}{L}, t^* = \frac{u_0 t}{L}, \vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{u_0}, T^* = \frac{T - T_0}{T\Delta}, Gr_T^* = T\Delta\xi \quad 2.23$$

se obtiene:

$$1 + Gr_T^* T^*(x, t) \quad 2.24$$

Este número adimensional Gr_T es el número de Grashof, que expresa el cociente entre las fuerzas que generan movimiento en el fluido y las fuerzas viscosas.

Para el caso del forzante gravitatorio:

$$\frac{L}{u_0^2} \frac{fg}{\rho_0} \quad 2.25$$

con

$$fg = -\rho \vec{g} \quad 2.26$$

Utilizando nuevamente una aproximación de tipo Boussinesq

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 (1 + \alpha \Delta C + \beta \Delta A + \gamma \Delta Pr) = \\ &= \rho_0 (1 + \alpha(C - C_0) + \beta(A - A_0) + \gamma(Pr - Pr_0)) \end{aligned} \quad 2.27$$

en donde α , β y γ tienen los siguientes valores:

$$\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}, \beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial A} \text{ y } \gamma = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial Pr} \quad 2.28$$

y los números adimensionales:

$$g^* = \frac{L}{u_0^2} g \text{ y } C^* = \frac{C - C_0}{\Delta C_0} \quad 2.29$$

se arriba a la siguiente expresión:

$$-g^* - Gg_C C^* - Gg_{Pr} Pr^* - Gg_A A^* \quad 2.30$$

donde

$$Gg_C = \frac{L^3 \Delta C_0}{u_0^2}, Gg_A = \frac{L^3 \Delta A_0}{u_0^2} \text{ y } Gg_{Pr} = \frac{L^3 \Delta Pr_0}{u_0^2} \quad 2.31$$

son los *números de Grashof*⁴ gravitatorio para las tres especies. Los números de Grashof gravitatorio representan la relación entre las fuerzas gravitatorias y las viscosas.

Por ultimo el forzante eléctrico

$$\frac{L}{u_0^2} \frac{fe}{\rho_0} \quad 2.32$$

recordando que.

$$fe = eE(z_C C + z_{Pr} Pr - z_A A) \quad 2.33$$

Adimensionalizando:

$$E^* = \frac{E}{E_0} \text{ y } C^* = \frac{C - C_0}{\Delta C_0} \quad 2.34$$

obtenemos:

$$E^*(Ge_C C^* + Ge_{Pr} Pr^* - Ge_A A^*) \quad 2.35$$

Aquí,

$$Ge_C = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta C_0}{u_0^2 \rho_0}, Ge_A = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta A_0}{u_0^2 \rho_0} \text{ y } Ge_{Pr} = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta Pr_0}{u_0^2 \rho_0} \quad 2.36$$

son el número de Grashof eléctrico que relaciona la viscosidad al potencial electrostático y a la concentración. Un incremento de este número produciría un aumento en la electroconvección del sistema debido a que se incrementan la densidad y la viscosidad dinámica.

Incluyendo los forzantes la ecuación de Navier-Stokes adimensionalizada tomará la siguiente forma

$$\frac{\partial \vec{u}^*}{\partial t^*} + (\vec{u}^* \cdot \nabla) \vec{u}^* + \nabla^* p^* = \frac{1}{Re} \nabla^2 \vec{u}^* + (1 + Gr_T^* T^*(x, t)) \vec{g}^* + Ge E^* (C^* + Pr^* - A^*) - g^* - Gg_C C^* - Gg_{Pr} Pr^* - Gg_A A^* \quad 2.37$$

En el apéndice de este capítulo resumiremos los números adimensionales que se utilizarán para todo el sistema.

⁴ Por analogía al número adimensional de la ecuación de temperatura, los números adimensionales en el forzante eléctrico y el gravitatorio se llaman también números de Grashof eléctricos y gravitatorios.

Adimensionalización de la ecuación de temperatura

Para la adimensionalización de la ecuación de temperatura utilizaremos la misma técnica que en la ecuación anterior.

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \cdot \nabla T^* = \frac{1}{\text{Re}} \frac{1}{\text{Pr}} \nabla^2 T^* \quad 2.38$$

Notemos que además del número de Reynolds, aparece un nuevo número llamado *número de Prandtl*. El número $\text{Pr} = \frac{\mu c}{\lambda}$ o número de Prandtl, describe la difusión por la variación de calor. Esta es una propiedad del fluido, y su rango de valores para fluidos incompresibles es entre 3 y 300.

Adimensionalización de la ecuación de Nernst-Planck

Para la adimensionalización de la ecuación de Nernst-Planck utilizaremos la misma técnica:

$$\vec{x}^* = \frac{\vec{x}}{L}, t^* = \frac{u_0 t}{L}, \vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{u_0}, C_i^* = \frac{C_i - C_{i0}}{\Delta C_{i0}}, \phi^* = \phi / \phi_0 \quad 2.39$$

con los que tomara la forma:

$$\frac{u_0 \Delta C_0}{L} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{u_0 \phi_0 \Delta C_0}{L^2} \nabla(C_i \nabla \phi) + \frac{D_i \Delta C_0}{L^2} \nabla^2 C_i + \frac{u_0 \Delta C_0}{L} \nabla(C_i \vec{u}) \quad 2.40$$

Si multiplicamos ambos miembros por $\frac{L}{u_0 \Delta C_0}$ obtenemos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{M_i} \nabla(C_i \nabla \phi) + \frac{1}{Pe_i} \nabla^2 C_i + \nabla(C_i \vec{u}) \quad 2.41$$

con la ecuación adimensionalizada aparecen dos nuevos números adimensionales: número de migración y número de Péclet. El número de migración

$$M_i = \frac{L u_0}{\mu_i \phi_0} \quad 2.42$$

es el que relaciona el movimiento en respuesta a la imposición del campo eléctrico. Incrementando este número se incrementaría el transporte por migración. El número de Péclet

$$Pe_i = \frac{Lu_0}{D_i} \quad 2.43$$

representa la relación que existe entre la fuerza convectiva del sistema y la conducción de calor del mismo. En este caso representaría la relación entre la convección del sistema y el transporte eléctrico provocado por la diferencia de potencial.

Adimensionalización de la ecuación de campo eléctrico

La ecuación de campo electrostático tiene las siguientes variables adimensionales

$$\vec{x}^* = \frac{\vec{x}}{L}, t^* = \frac{u_0 t}{L}, \vec{u}^* = \frac{\vec{u}}{u_0}, C_i^* = \frac{C_i - C_{i0}}{\Delta C_{i0}}, \phi^* = \phi / \phi_0 \quad 2.44$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{Po_c} C - \frac{1}{Po_{Pr}} Pr + \frac{1}{Po_A} A \quad 2.45$$

Realizando la adimensionalización de esta última aparecen tres variables adimensionales más:

$$Po_c = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_C}{\phi_0 \epsilon \epsilon_0}, Po_A = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_A}{\phi_0 \epsilon \epsilon_0} \text{ y } Po_{Pr} = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_{Pr}}{\phi_0 \epsilon \epsilon_0} \quad 2.46$$

que representan a los números de Poisson eléctrico. Esta variable tiene una gran importancia sobre la perturbación del sistema. Un aumento en este número incrementaría la curvatura del potencial eléctrico, y reduciría la capa límite ya que rige el acoplamiento entre el potencial eléctrico y el transporte.

En el siguiente apéndice se adjunta una tabla con los números adimensionales utilizados sobre el sistema completo.

Apéndice: Listado de números adimensionales

Número de Reynolds	$\frac{\rho_0 u_0 L}{\mu}$
Número de <i>Prandtl</i>	$Pr = \frac{\mu c}{\lambda}$
Número de Grashof	$Ge_T = \frac{ \vec{g} \beta (T_2 - T_1) L^3}{\nu^2}$
Número de Grashof eléctrico para cationes	$Ge_c = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta C_0}{u_0^2 \rho_0}$
Número de Grashof eléctrico para aniones	$Ge_A = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta A_0}{u_0^2 \rho_0}$
Número de Grashof eléctrico para protones	$Ge_{Pr} = \frac{L^3 E_0 z_c e \Delta Pr_0}{u_0^2 \rho_0}$
Número de Grashof gravitatorio para cationes	$Gg_c = \frac{L^3 \Delta C_0}{u_0^2}$
Número de Grashof gravitatorio para aniones	$Gg_A = \frac{L^3 \Delta A_0}{u_0^2}$
Número de Grashof gravitatorio para protones	$Gg_{Pr} = \frac{L^3 \Delta Pr_0}{u_0^2}$
Número de migración para cationes	$M_c = \frac{Lu_0}{\mu_c \phi_0}$
Número de migración para aniones	$M_A = \frac{Lu_0}{\mu_A \phi_0}$
Número de migración para protones	$M_{Prot} = \frac{Lu_0}{\mu_{Pr} \phi_0}$
Número de Peclet para cationes	$Pe_c = \frac{Lu_0}{D_c}$
Número de Peclet para aniones	$Pe_A = \frac{Lu_0}{D_A}$
Número de Peclet para protones	$Pe_{Prot} = \frac{Lu_0}{D_{Prot}}$
Número de Poisson eléctrico para cationes	$Po_c = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_c}{\phi_0 \in \in_0}$
Número de Poisson eléctrico para aniones	$Po_A = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_A}{\phi_0 \in \in_0}$
Número de Poisson eléctrico para protones	$Po_{Prot} = \frac{L_2 e \Delta C_0 z_{Prot}}{\phi_0 \in \in_0}$

Capítulo 3

Tratamiento Numérico

Para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones presentadas en el capítulo anterior se utiliza el método de diferencias finitas. Se describe aquí dicho método aplicado al problema de ECD y su implementación en un programa computacional.

El método de diferencias finitas

Básicamente, el término discretización significa pasar de un problema continuo a un problema discreto considerando solo una cantidad finita de puntos. Existen varios métodos de discretización para resolver problemas no lineales. Entre los más utilizados podemos encontrar el método de diferencias finitas, el método de elementos finitos [48], el de volúmenes finitos [49] y métodos espectrales [50] siendo el más simple de todos ellos el de diferencias finitas. Sin embargo la complejidad de un método no hace que sea mejor que métodos más simples en determinados problemas. El método de diferencias finitas presenta varias ventajas con respecto a los otros métodos: su facilidad de programación, un menor uso de memoria, aproxima muy bien en la simulación de geometrías simples presentando resultados comparables con métodos más complejos, y finalmente consume menos tiempo de procesamiento. Básicamente el método consiste en aproximar las derivadas de una función en un punto por cocientes en diferencias sobre un intervalo pequeño [51].

Aproximación de derivadas de funciones de una variable

Sea $\Omega = [0, \alpha] \in \mathbb{R}$ un intervalo unidimensional, sobre el cual se resolverá la ecuación diferencial, dividiremos este intervalo en i_{max} subintervalos de igual tamaño. Se construye así una grilla consistente en los puntos $x_i = i$, con $i = 0, \dots, i_{max}$ como fronteras de los subintervalos.

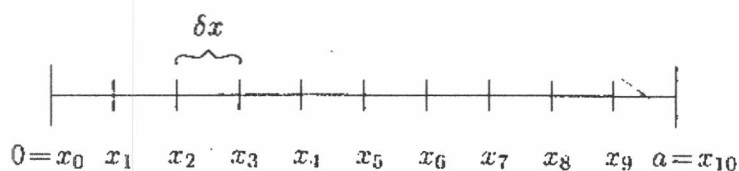


Figura 3.1

Recordando la definición de derivada:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{\partial x \rightarrow 0} \frac{u(x + \partial x) - u(x)}{\partial x} \quad 3.1$$

donde $u: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ es una función diferenciable. De esta manera, podemos aproximar su operador diferencial continuo en una grilla por el operador discreto

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_i^d = \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{dx} \quad 3.2$$

en donde básicamente aproximamos la tangente con una secante como se muestra en la figura 3.2(a)

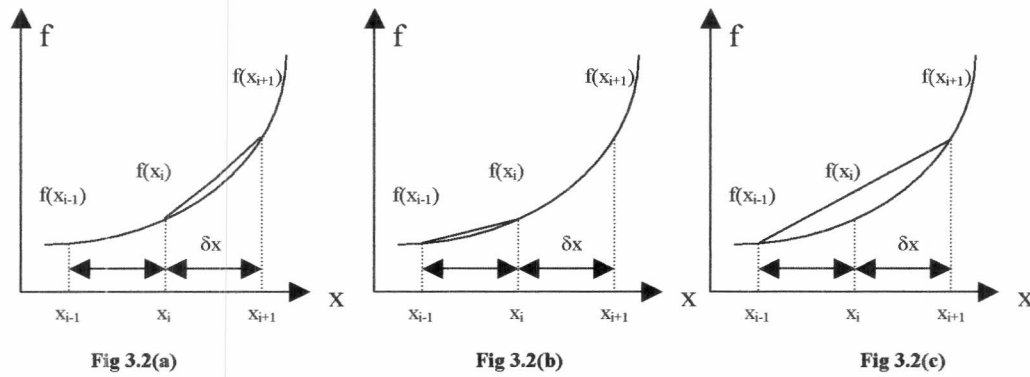


Figura 3.2: Métodos de discretización de derivadas.

A este tipo de discretización se lo llama diferencia por adelanto. También se pueden utilizar las diferencias por atraso (figura 3.2 (b)) o diferencias centradas (figura 3.2(c)). Es fácil ver que esta última es una mejor aproximación que las dos anteriores, ya que la pendiente de la secante tiene una menor diferencia con la pendiente de la tangente en el punto a calcular. Demostremoslo matemáticamente: tomemos el esquema de la figura 3.2(c) y desarrollemos el polinomio de Taylor para $f(x_{i-1})$ y para $f(x_{i+1})$ alrededor de $f(x_i)$

$$f(x_{i-1}) = f(x_i) - \frac{\delta x}{2} f'(x_i) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^2 f''(x_i) - \frac{1}{3!} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^3 f'''(t_{i1}) \quad 3.3$$

con $x_{i-1} \leq t_1 \leq x_i$ para $f(x_{i-1})$ y

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + \frac{\delta x}{2} f'(x_i) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^2 f''(x_i) + \frac{1}{3!} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^3 f'''(t_{i2}) \quad 3.4$$

con $x_i \leq t_2 \leq x_{i+1}$ para $f(x_{i+1})$

restando estos dos polinomios y dividiéndolos por δx resulta

$$\frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{\delta x} = f'(x_i) + \frac{1}{3!} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^3 \delta x^2 (f'''(t_{i1}) + f'''(t_{i2})) \quad 3.5$$

Si tomáramos los módulos y reemplazamos $f'''(t_{i1}) + f'''(t_{i2})$ por $2 \max |f'''(x)|$ se

obtiene

$$\left| \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{\delta x} - f'(x_i) \right| = \frac{1}{24} \delta x^2 \max(f'''(x)) \quad 3.6$$

Si $f'''(x)$ estuviera acotada entre los puntos x_{i-1} y x_{i+1} , el error de reemplazo de con diferencias centradas estaría acotado por $f'''(x)$ (que está acotada) multiplicada por δx^2 , o sea que el error sería de δx^2 y se escribe $O(\delta x^2)$. No está de más aclarar que con este error, reduciendo δx a la mitad, reducimos el error en un factor de 4.

Ahora busquemos el error en el esquema de diferenciación por adelante (el esquema por atraso es análogo):

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + \delta x f'(x_i) + \frac{1}{2!} \delta x^2 f''(t) \quad 3.7$$

y en consecuencia

$$\left| \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\delta x} - f'(x_i) \right| = \frac{1}{2} (\delta x) \max(f''(x)) \quad 3.8$$

de lo que se concluye que en el esquema por adelante el error es de $O(\delta x)$ siempre que $f''(x)$ esté acotada entre x_{i-1} y x_{i+1} . A diferencia del esquema centrado, reduciendo δx^2 a la mitad se reduce la cota del error en un factor de 2. Está claro que para que estas aproximaciones sean válidas la función u debe ser suficientemente suave.

Para aproximar la segunda derivada $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ de una función u en un punto x_i de la

grilla, formamos las diferencias centradas de las primeras derivadas en los puntos $x_{i+1/2} = x_i + \delta x/2$ y $x_{i-1/2} = x_i - \delta x/2$, usando la mitad del paso. Estas primeras derivadas se vuelven a aproximar por diferencias centradas con la mitad del paso. Así, aproxi-

mamos la derivada segunda de u $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ como sigue:

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_i = \frac{1}{\delta x} \left(\left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{i+1/2} - \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{i-1/2} \right) = \frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{\delta x} \quad 3.9$$

Como ya expresamos anteriormente, el problema a resolver se completa con las condiciones de borde. Si utilizamos para simplificar condiciones de borde de Dirichlet en los extremos del segmento discretizado ($u(0)=u_0$ y $u(a)=u_{imax}$) estaríamos en condiciones de reemplazar las derivadas de la ecuación por sus respectivos cocientes diferenciales en cada punto x_i de la grilla, alcanzar el sistema algebraico derivado y resolver todo el problema. Sin embargo para ciertos sistemas existe una dificultad a analizar dada esencialmente por la relación entre el espaciado de la grilla elegida. Sea una ecuación

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + K \frac{\partial u}{\partial x} = f \quad 3.10$$

con la siguiente discretización

$$\frac{(-u_{i+1} + 2u_i - u_{i-1}))}{\delta x^2} + k \frac{(u_{i+1} - u_{i-1}))}{2\delta x} = f(x_i), \quad i = 1, 2, \dots, i_{\max} - 1 \quad 3.11$$

que en notación matricial se leería

$$A.u = f$$

donde $a_{ii} = 2/\delta x^2$, $a_{ii-1} = k/2\delta x + 2/\delta x^2$, $a_{ii+1} = k/2\delta x - 2/\delta x^2$ y $a_{ij} = 0$ para $|i-j| > 1$ y $f = (f(x_1), \dots, f(x_n))$

Cuando en un problema de convección-difusión el término convectivo es dominante (k grande), y se discretiza utilizando diferencias centradas con un espaciado de grilla muy grande, surgen serios problemas de estabilidad que dan por resultado oscilaciones en la solución numérica. La razón de esto yace en el hecho de que, para δx grandes, ciertas propiedades de la ecuación continua no son correctamente capturadas por la ecuación discreta. Matemáticamente el hecho de obtener $\delta x > 2/|k|$ hace que los autovalores de la matriz A comiencen a presentar partes reales no positivas lo que significa inestabilidades en el sistema.

De este modo para mantener la estabilidad en problemas fuertemente convectivos se deben adoptar espaciados pequeños, conduciendo a sistemas de ecuaciones muy grandes, especialmente en dos y tres dimensiones. Para solucionar esta dificultad utilizaremos dos métodos:

Método upwind: Interpolación cuadrática aguas arriba para convección cinemática

Básicamente el método upwind reemplaza las diferencias centradas por diferencias por adelante o por atraso según corresponda

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_i^{up} = \frac{(1+\epsilon)(u_i - u_{i-1}) + (1-\epsilon)(u_{i+1} - u_i)}{2\delta x} \quad \text{con } \epsilon = \text{sig}(k) \quad 3.12$$

De esta manera, todos los autovalores de la matriz A tendrían parte real positiva para cualquier elección de δx . El precio a pagar por esta discretización, es una caída en el orden de aproximación de $O(\delta x^2)$ a $O(\delta x)$ [52]. Una solución al orden de convergencia sería sacar un promedio ponderado entre las diferencias centradas y las diferencias upwind para mayor exactitud

2. Método de celdas donantes (donor-cell)

Otra posibilidad es el método de celdas donantes, que también tiene un menor orden de convergencia. Básicamente el método de celdas donantes resuelve el problema de la siguiente manera

$$\left[\frac{d(ku)}{dx} \right]_i^{dc} = \frac{k_r u_r - k_l u_l}{\delta x} \quad 3.13$$

donde k_l y k_r son puntos intermedios entre u_{i-1} con u_i , y u_i con u_{i+1} respectivamente, mientras que u_l y u_r se componen dependiendo del signo de k_l o k_r de la siguiente manera:

$$u_r = \begin{cases} u_i & \text{si } k_r > 0 \\ u_{i+1} & \text{si } k_r < 0 \end{cases} \quad u_l = \begin{cases} u_i & \text{si } k_l > 0 \\ u_{i-1} & \text{si } k_l < 0 \end{cases} \quad 3.14$$

pasándolo la ecuación en términos de u_j , u_{j-1} y u_{j+1}

$$\left[\frac{d(ku)}{dx} \right]_i^{dc} = \frac{1}{\delta x} ((k_r - |k_r|)u_{i+1} + (k_r + |k_r| - k_l + |k_l|)u_i + (-k_l + |k_l|)u_{i-1}) \quad 3.15$$

Así, si el signo de k indica la dirección del flujo, el esquema siempre elegirá el valor tal que el flujo apunte en dirección corriente arriba. Una tercera opción, es un promedio ponderado entre los esquemas de diferencias centradas y el de celda donante similar a lo que hicimos con el método upwind [53, 54, 55 y 56]. Esto último es como aproximaremos el problema.

Discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes

Tratamiento de las derivadas espaciales

Para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes, utilizaremos la técnica de grillas alternadas (staggered grid) de uso frecuente en estos casos, en la cual las diferentes variables incógnitas no están ubicadas en el centro de la celda sino que están en distintas caras de la misma. La razón por la que se utiliza esta técnica es para obtener promedios de velocidades en el cálculo de la presión en vez de sus valores de celda. La ventaja de los promedios es que suavizan errores de medición, sobre todo en donde la diferencia entre valores de dos celdas contiguas puede ser muy grandes, y así evitar posibles oscilaciones que suelen aparecer cuando la velocidad y la presión están ubicadas en el mismo punto [16]. Para este problema, solo la presión, la temperatura y las variables de electro-deposición estarán en el centro. Con respecto a la velocidad (ver figura 3.3), la componente horizontal de la velocidad u quedará ubicada sobre el eje derecho de la celda, mientras que la componente vertical de la velocidad v quedará ubicada en el borde de arriba de la celda. Cabe aclarar que las componentes de la velocidad coinciden con las componentes del dominio solo para simplificar las ecuaciones.

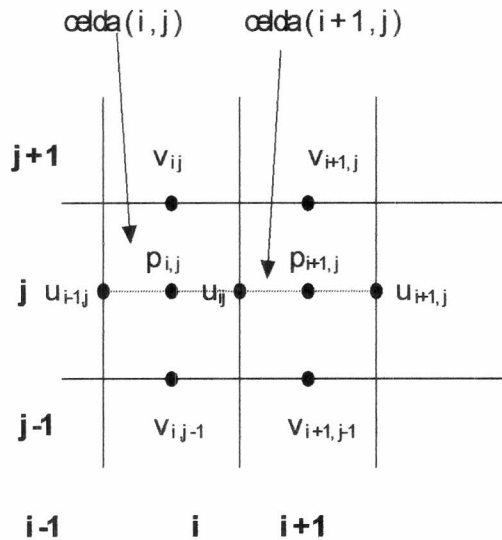


Figura 3.3: celdas alternadas en 2d

Con esta técnica la celda (i, j) ocupa la región espacial $[(i-1)\delta x, i\delta x] \times [(j-1)\delta y, j\delta y]$ mientras que el correspondiente índice (i, j) es asignado a la presión en el

centro de la celda así como a las componentes de la velocidad en las posiciones que previamente describí.

Si bien la técnica de grillas alternadas resuelve – o intenta resolver – el problema de oscilaciones en la presión, aparece otro problema adicional: el cálculo de bordes se realiza sobre los centros de las celdas, y ahora con las celdas desplazadas no todos los valores de la velocidad caen dentro de la frontera del dominio. Las fronteras verticales, por ejemplo, no llevan velocidades de valor v , así como las laterales no tienen velocidad en u . Una solución a este problema es el agregar una franja fronteriza extra en las dos dimensiones tal que las condiciones de borde puedan ser aplicadas promediando los valores en los nodos más cercanos a cada lado de la franja. Más adelante ampliaré este tema en la sección de tratamiento de bordes.

Retornemos a la discretización sobre celdas alternadas sobre la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial x} \bar{u} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{v} = 0 \quad 3.16$$

la discretizamos en el centro de cada celda (i,j) , $i=1,...,i_{máx}$, $j=1,...,j_{máx}$, sustituyendo las derivadas mediante un esquema por diferencias centradas como vimos al comienzo del capítulo

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_i^c + \left[\frac{dv}{dy} \right]_j^c = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\delta x} + \frac{v_{i,j+1} - v_{i,j-1}}{2\delta y} = 0 \quad 3.17$$

Por otro lado, la ecuación de cantidad de movimiento para u

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{u} + \frac{\partial}{\partial x} P = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial u^2}{\partial x} - \frac{\partial uv}{\partial y} + \bar{H} \quad 3.18$$

es discretizada en los centros de las caras laterales de las celdas. H_x representa a los forzantes del sistema

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \bar{u} \right] + \left[\frac{\partial}{\partial x} P \right]_i^c = \frac{1}{\text{Re}} \left(\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_i^c + \left[\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right]_j^c \right) - \left[\frac{\partial u^2}{\partial x} \right]_i^c - \left[\frac{\partial uv}{\partial y} \right]_j^c + \bar{H} \quad 3.19$$

Las derivadas segundas que forman el término difusivo pueden ser sustituidas por sus contrapartes discretas (e.d. la discretizadas con el método de espaciado variable) como ya mostramos en el ejemplo del operador laplaciano, mientras que la derivada espacial de la presión puede ser tratada usando diferencias centradas con la mitad de ancho de la celda.

Con la discretización de los términos convectivos (derivadas segundas convectivas), en cambio, no resulta tan directo: si se quisiera calcular $\partial vu/\partial y$ en el punto medio del lado derecho de la celda (i,j), se necesitan usar de promedios de u y v en el punto en cuestión. Esto es por tener las celdas de las componentes de la velocidad desfasadas. La siguiente discretización corresponde al término $\partial vu/\partial y$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} uv \right]_{ij} = \frac{v_{i,j} v_{i+1,j} - u_{i,j} u_{i,j+1}}{2\delta y} \quad 3.20$$

Tratamiento de las derivadas temporales

Para discretizar las derivadas respecto al tiempo dividimos al intervalo temporal $[0, t_{final}]$, en subintervalos $[n\delta t, (n+1)\delta t]$, con $n = 0, 1, \dots, t_{final} = t-1$. Esto significa que los valores de u y v son considerados solo en el tiempo $n\delta t$. Para discretizar la derivada temporal en el tiempo t_{n+1} , voy a utilizar el método de Euler, que utiliza cocientes diferenciales de primer orden

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} u \right]^{n+1} = \frac{u^{n+1} - u^n}{\delta t} \quad 3.21$$

Este método se puede resolver por medio de sistemas explícitos o por medio de sistemas implícitos. Si los restantes términos de la ecuación diferencial en un instante de tiempo t_n fueran evaluados en dicho tiempo para conseguir directamente el valor de la solución en t_{n+1} , estaríamos utilizando un método explícito. En oposición, si los términos de la ecuación diferencial – las derivadas espaciales – fueran evaluados por adelante en t_{n+1} , se obtiene un método implícito. Los métodos implícitos permiten adoptar intervalos de tiempo más largos sin afectar la estabilidad del problema. Sin embargo, estos métodos requieren la solución de sistemas lineales, y aún no lineales, de ecuaciones, y por ende, su cálculo es más complejo. A continuación desarrollaremos el tratamiento de la derivada temporal utilizando un método explícito.

Comenzamos nuestra descripción del lazo temporal efectuando la discretización temporal de los términos, y de las ecuaciones de cantidad de movimiento, obteniendo

$$\begin{cases} u^{n+1} = F^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial x} \\ v^{n+1} = G^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial y} \end{cases} \quad 3.22$$

con

$$F^n = \vec{u}^n + \frac{1}{\text{Re}} \left(\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_i^c + \left[\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right]_j^c \right) - \left[\frac{\partial u^2}{\partial x} \right]_i^c - \left[\frac{\partial uv}{\partial y} \right]_j^c + \overline{H_x} \quad 3.23$$

$$G^n = \vec{u}^n + \frac{1}{\text{Re}} \left(\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_i^c + \left[\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right]_j^c \right) - \left[\frac{\partial v^2}{\partial y} \right]_j^c - \left[\frac{\partial uv}{\partial x} \right]_i^c + \overline{H_y} \quad 3.24$$

donde H_x y H_y son los forzantes de la ecuación. Más adelante reemplazaré en dichos términos los forzantes eléctricos, gravitatorios y de temperatura.

Cabe notar que la presión está siendo calculada en el paso de tiempo t_{n+1} mientras que F y G son calculadas en el paso t_n . Esta forma de discretización puede caracterizarse como explícita en las velocidades e implícita en la presión, y el campo de velocidades puede evaluarse en el paso $n+1$ una vez que la presión es conocida en ese paso de tiempo y así minimizar el error numérico. Un proceso análogo se hará posteriormente con el campo electroestático para el cálculo temporal de las ecuaciones de Nernst-Planck.

Antes de pasar a la discretización de los forzantes de electro-deposición, falta-ría ver la discretización del cálculo de la presión. Para esto, sustituyamos las ecuaciones de la discretización temporal dentro de la ecuación de continuidad:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial v^{n+1}}{\partial y} &= \frac{\partial \left(F^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial x} \right)^{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial \left(G^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial y} \right)^{n+1}}{\partial y} = \\ &= -\frac{\partial^2 p^{n+1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p^{n+1}}{\partial y^2} + \frac{1}{\delta t} \left(\frac{\partial F^n}{\partial x} + \frac{\partial G^n}{\partial y} \right) = 0 \end{aligned} \quad 3.25$$

entonces, como el término de la derecha tiene que cumplir la condición de continuidad nos queda que

$$\frac{\partial^2 p^{n+1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p^{n+1}}{\partial y^2} = \frac{1}{\delta t} \left(\frac{\partial F^n}{\partial x} + \frac{\partial G^n}{\partial y} \right) \quad 3.26$$

que es la ecuación de Poisson para la presión. La discretización de esta ecuación queda de la forma

$$\frac{p(x_{i+1}) - 2p(x_i) + p(x_{i-1}))}{\delta x^2} + \frac{p(x_{j+1}) - 2p(x_j) + p(x_{j-1}))}{\delta y^2} = \frac{1}{\delta t} \left(\frac{\partial F^n}{\partial x} + \frac{\partial G^n}{\partial y} \right) \quad 3.27$$

Para calcular este laplaciano, voy a utilizar el método iterativo SOR, cuya explicación la podrán encontrar en [57].

Realizaremos ahora el cálculo discreto de los forzantes de la ecuación. Comenzamos con el forzante de temperatura. Este se puede traducir como:

$$-\beta \frac{\delta t}{2} (T_{i,j}^{(n+1)} + T_{i+1,j}^{(n+1)}) g_x \quad 3.28$$

Recordemos que la temperatura esta desfasada con respecto a u y a v y necesita calcularse en promedio para tener su valor en el punto. Análogo a esta ecuación podemos deducir como será el forzante sobre y. Pasemos ahora al forzante eléctrico y el forzante gravitatorio. Como vimos en el capítulo anterior el forzante eléctrico tiene la forma

$$GeE(C_{i,j}^{n+1} + Pr_{i,j}^{n+1} - A_{i,j}^{n+1}) \quad 3.29$$

mientras que el forzante gravitatorio tiene la forma

$$Gg_C C_{i,j}^{n+1} - Gg_{Pr} Pr_{i,j}^{n+1} - Gg_A A_{i,j}^{n+1} \quad 3.30$$

Así como vimos en el forzante de temperatura, podemos ver que sobre y los forzantes se comportarán de manera análoga.

Para finalizar con los forzantes, extendemos a F y a G

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{i,j}^n = F_{i,j}^n - \xi \frac{\delta t}{2} (T_{i,j}^{n+1} + T_{i+1,j}^{n+1}) g_x + \\ + GeE(C_{i,j}^{n+1} + Pr_{i,j}^{n+1} - A_{i,j}^{n+1}) - g_x - Gg_C C_{i,j}^{n+1} - Gg_{Pr} Pr_{i,j}^{n+1} - Gg_A A_{i,j}^{n+1} \end{aligned} \quad 3.31$$

y

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{i,j}^n = G_{i,j}^n - \xi \frac{\delta t}{2} (T_{i,j}^{n+1} + T_{i,j+1}^{n+1}) g_y + \\ + GeE(C_{i,j}^{n+1} + Pr_{i,j}^{n+1} - A_{i,j}^{n+1}) - g_y - Gg_C C_{i,j}^{n+1} - Gg_{Pr} Pr_{i,j}^{n+1} - Gg_A A_{i,j}^{n+1} \end{aligned} \quad 3.32$$

Junto a las ecuaciones 3.31 y 3.32, podemos reescribir la ecuación de momentos de 3.22 de la siguiente manera.

$$\begin{cases} u^{n+1} = \tilde{F}^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial x} \\ v^{n+1} = \tilde{G}^n - \delta t \frac{\partial p^{n+1}}{\partial y} \end{cases} \quad 3.31$$

De esta manera obtenemos el sistema de Navier Stokes junto con sus forzantes ya discretizado.

Discretización de las ecuaciones de temperatura y Nernst-Planck

La discretización de la ecuación de temperatura se resuelve de manera similar a las de Navier Stokes:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{i,j}^{n+1} + \left[\frac{\partial(uT)}{\partial x} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial(vT)}{\partial y} \right]_{i,j} = \frac{1}{\text{Re}} \frac{1}{\text{Pr}} \left(\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right]_{i,j} \right) \quad 3.32$$

Para el caso de Nernst-Planck el único término que no se asemeja a términos de otras ecuaciones ya discretizados es el término de migración. Para ello vamos a aplicar la regla del producto para las derivadas:

$$\frac{1}{Mc} \nabla(C_i \nabla \phi) = \frac{1}{Mc} (\nabla C_i \nabla \phi + \nabla C_i \nabla^2 \phi) \quad 3.33$$

Esta equivalencia representa dos derivadas primeras separadas y una derivada segunda. Esta última se resuelve como resolvimos el laplaciano anteriormente, mientras que las primeras simplemente se resuelven por diferencias centradas. La ecuación queda finalmente de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial C_i}{\partial t} \right]_{i,j}^{n+1} = & \frac{1}{Mc} \left(\left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right]_{i,j} \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial C_i}{\partial y} \right]_{i,j} \left[\frac{\partial \phi}{\partial y} \right]_{i,j} \right) + \\ & + \frac{1}{Mc} \left(\left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right]_{i,j} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial C_i}{\partial y} \right]_{i,j} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right]_{i,j} \right) - \\ & - \frac{1}{Pe} \left(\left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right]_{i,j} \right) + \left(\left[\frac{\partial(uC_i)}{\partial x} \right]_{i,j} + \left[\frac{\partial(vC_i)}{\partial y} \right]_{i,j} \right) \end{aligned} \quad 3.34$$

Discretización de la ecuación de campo eléctrico

La ecuación de campo electrostático es análoga a la ecuación de presión y resulta discretizada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \frac{\phi(x_{i+1}) - 2\phi(x_i) + \phi(x_{i-1}))}{\delta x^2} + \frac{\phi(x_{i+1}) - 2\phi(x_i) + \phi(x_{i-1}))}{\delta y^2} = \\ & = -\frac{1}{Po_c} C_{i,j} - \frac{1}{Po_{Pr}} Pr_{i,j} + \frac{1}{Po_A} A_{i,j} \end{aligned} \quad 3.35$$

Condiciones de borde

Vale recordar que la formulación discreta de las condiciones de borde están dadas aquí para una región rectangular $\Omega = [0, a] \times [0, b] \in \mathbb{R}^2$, es decir que dentro de este dominio un fluido puede ser vecino solamente de una, de dos o de tres celdas de borde dependiendo en que parte del borde se encuentre.

Como mencionamos anteriormente, si bien la técnica de grilla desfasada reduce las oscilaciones en el cálculo de la presión, acarrea un problema sobre los bordes del dominio. Este aparece debido a que ahora se necesitan dos valores de velocidad (p.e. el u_i y u_{i+1}) para formar el valor de velocidad en el centro de la celda sobre esa componente; sin embargo, los valores sobre el extremo derecho (p.e. el u_{imax}) carecen de un valor a la derecha para poder devolver un promedio. Esto se soluciona agregando una nueva fila de nodos por cada una de las componentes de la velocidad. La figura 3.4 muestra como queda el nuevo dominio.

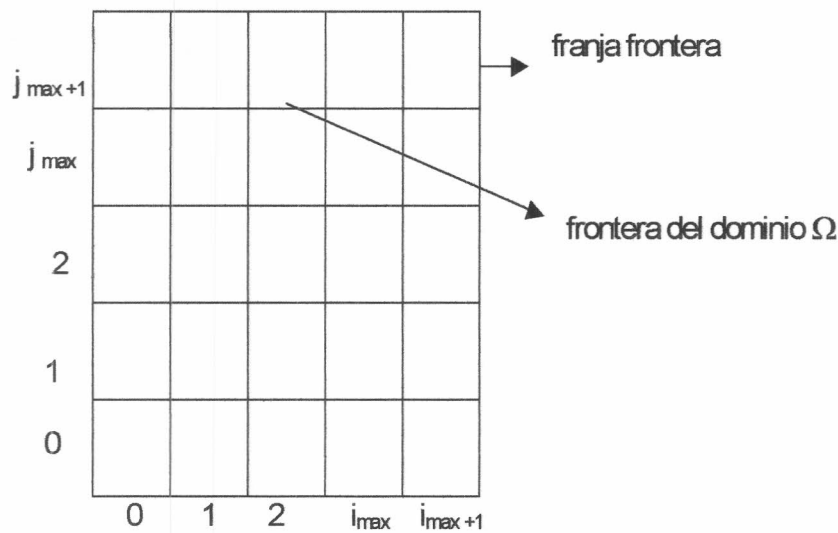


Figura 3.4: tratamiento de la frontera del dominio

En total, se requieren sobre la frontera:

$u_{0,j}$ y $u_{imax,j}$ para $j = 1, \dots, jmax$ y $k = 1, \dots, kmax$

$v_{i,0}$ y $v_{i,jmax}$ para $i = 1, \dots, imax$ y $k = 1, \dots, kmax$

y en el exterior del dominio

$u_{i,0}$ y $u_{i,jmax+1}$ para $i = 1, \dots, imax$

$v_{0,j}$ y $v_{imax+1,j}$ para $j = 1, \dots, jmax$

Estos valores de velocidad son obtenidos de la discretización de los valores de frontera del problema continuo. A pesar de que el programa soporte varias condiciones de borde, solo veremos dos en el problema simulado, siendo la condición sin deslizamiento y con deslizamiento libre. Pasemos ahora a discretizar los dos casos de borde que encontraremos en nuestro problema.

Condición de borde sin deslizamiento: Recordemos que para satisfacer esta condición las velocidades deberán anularse sobre el borde. Es fácil ver que para determinados valores alcanza con ponerlos en cero

$$u_{0,j} = 0 \text{ y } u_{imax,j} = 0 \text{ para } j=1, \dots, j_{max} \text{ y } v_{i,0} = 0 \text{ y } v_{i,j_{max}} = 0 \text{ para } i=1, \dots, i_{max}, \quad 3.36$$

Sin embargo, debemos considerar el problema de las celdas desfasadas para los otros bordes. Tomemos como ejemplo el borde sobre $i=imax$ para la componente v : ¿Cuál será el valor de v sobre el borde? Siguiendo la condición de borde $v_{borde} = 0$ podemos obtener el valor de $v_{imax+1,j}$ para todo valor de j .

$$v_{borde} = (v_{imax,j} + v_{imax+1,j})/2 = 0 \Rightarrow v_{imax+1,j} = -v_{imax,j} \quad 3.37$$

De esta manera obtenemos que:

$$\begin{aligned} v_{0,j} &= -v_{1,j} \text{ y } v_{imax+1,j} = -v_{imax,j} \text{ para } j = 1, \dots, j_{max} \text{ y} \\ u_{i,0} &= -u_{i,1} \text{ y } u_{i,j_{max}+1} = -u_{i,j_{max}} \text{ para } i = 1, \dots, i_{max}. \end{aligned} \quad 3.38$$

Condición de deslizamiento libre: Esta es la segunda de las condiciones de borde que veremos en el problema. En este caso y al igual que el caso anterior, la componente normal de la velocidad al borde se anula, obteniendo el mismo sistema que las ecuaciones 3.36; sin embargo, la componente tangencial se mantiene constante, lo que equivaldría a decir que la derivada de la componente tangencial se anula. Tomando nuevamente el caso para $v_{imax+1,j}$, obtenemos que

$$(v_{imax+1,j} - v_{imax,j})/\delta x = 0 \Rightarrow v_{imax+1,j} = v_{imax,j} \quad 3.39$$

Obteniendo así el resto del sistema:

$$\begin{aligned} v_{0,j} &= v_{1,j} \text{ y } v_{imax+1,j} = v_{imax,j} \text{ para } j = 1, \dots, j_{max} \text{ y} \\ u_{i,0} &= u_{i,1} \text{ y } u_{i,j_{max}+1} = u_{i,j_{max}} \text{ para } i = 1, \dots, i_{max}. \end{aligned} \quad 3.38$$

El cálculo del residuo y condiciones de estabilidad

Para mantener la estabilidad del sistema es necesario mantener el error por debajo del valor de la máxima de sus normas matriciales. Es por eso que para el cálculo del residuo se tomará la norma 2 para todo el sistema. La norma 2 no difiere de otras normas y su cómputo es sencillo.

Describiremos a continuación las condiciones de estabilidad que necesita respetar el algoritmo para que su ejecución sea exitosa, recordando que se está trabajando con un algoritmo explícito en donde dichas condiciones son mucho más restrictivas que en un algoritmo implícito. Para que el sistema de Navier Stokes sea estable se debe cumplir que [11]:

$$|u_{max}|\delta t < \delta x \quad 3.39$$

$$|v_{max}|\delta t < \delta y \quad 3.40$$

$$\frac{2\delta t}{Re} < \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1} \quad 3.41$$

Además de estas condiciones, debemos agregar aquellas referidas a los forzantes de la ecuación, que de no ser consideradas, podrían desequilibrar el sistema. Veamos la condición que debe cumplir el sistema a causa del forzante de temperatura.

$$\frac{2\delta t}{RePr} < \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1} \quad 3.42$$

Para los forzantes eléctrico y gravitatorio se tienen dos condiciones: una sobre el número de Peclet y otra sobre el número de migración. Dado que tenemos un número de migración y un número de Peclet para cada una de las especies, debemos considerar el más restrictivo. Ese será el mínimo número entre las especies en cada caso.

$$\frac{2\delta t}{\min(Pe_{C_i})} < \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1} \quad 3.42$$

$$\frac{2\delta t}{\min(Mi_{C_i})} < \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1} \quad 3.43$$

El algoritmo debe correr, por supuesto, con un paso temporal que satisfaga la condición de estabilidad para todos los pasos temporales. Por lo tanto el paso de tiempo será menor o igual al mínimo paso de tiempo propuesto por las condiciones recién mencionadas.

$$\delta t = \tau * \min \left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta x}{|u_{\max}|}, \\ \frac{\delta y}{|v_{\max}|}, \\ \frac{Re}{2} < \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1}, \\ \frac{Re Pr}{2} \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1}, \\ \frac{\min(Pe_{C_i})}{2} \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1}, \\ \frac{\min(Mi_{C_i})}{2} \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{1}{\delta y^2} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad 3.44$$

El factor $\tau \in [0,1]$ es el factor de seguridad. Claro está que a estas condiciones se les suma en el programa, la condición de estabilidad impuesta por el usuario.

Capítulo 4

Presentación del programa

En el presente capítulo describiremos algunos detalles de la implementación y el funcionamiento del sistema utilizado para la simulación el sistema NaSt2DECD. NaSt2DECD (o Navier Stokes 2D con electrodeposición química) es una implementación en C para simular en el tiempo fluidos incompresibles según las ecuaciones de mecánica de Navier-Stokes y está basado en NaSt2D[64] que fue desarrollado en la universidad de Bonn que resuelve el sistema de Navier-Stokes. NaSt2DECD utiliza diferencias finitas y sistema de grillas alternadas. Además de calcular los efectos de la electrodeposición química en el sistema, NaSt2DECD calcula la temperatura como forzante del sistema y es capaz de resolver sistemas en diferentes tipos de dominios. Otra diferencia que existe entre NaSt2D y NaSt2DECD, es la salida de datos: a diferencia del primero, NaSt2DECD guarda la historia completa de la simulación a medida que transcurre y guarda cada variable en un archivo diferente con un formato Standard. Esto incrementa notablemente la capacidad de datos a almacenar en función de programas de visualización, que pueden utilizarse con un costo de programación mínimo, y brinda la posibilidad de realizar seguimientos en tiempo real una vez calculado el proceso. NaSt2DECD provee además una interfaz en texto sencilla para describir la geometría y/o varios parámetros de los problemas. Esta interfase también provee la capacidad de importar o exportar los resultados numéricos.

Detalles de implementación

NaSt2DECD contiene una función inicial cuyo objetivo es la lectura de la entrada de datos. En dicha entrada la primera línea siempre corresponde al tipo de problema que se simulará. Esta función agregará a las condiciones iniciales especificadas en el archivo, las condiciones iniciales privativas del programa. Posteriormente se encuentra el ciclo inicial el cual llamará primero a los forzantes de Navier-Stokes y luego computará la ecuación de velocidad, la ecuación de presión y finalmente computa las condiciones de borde del sistema de Navier-Stokes. Tanto las ecuaciones de velocidad, presión y forzantes tienen la capacidad de detectar obstáculos dentro del dominio de cálculo. De esta manera, se pueden tener obstáculos dentro del dominio y el

sistema calculará el movimiento alrededor de dichos obstáculos según la condición de contorno asignada a los mismos.

Restricciones

El sistema NaSt2DECD no tiene actualmente la capacidad de calcular dominios que posean bordes libres. Si bien esta funcionalidad existía dentro del sistema NaSt2D, no fueron programadas aún dichas condiciones de contorno para las ecuaciones de Nernst-Planck, por lo que solo se podrá computar el simulador con este tipo de forzante en dominios cerrados.

Uso del programa

El uso del programa es extremadamente simple: su correcta ejecución requiere solamente del nombre del archivo de valores de coeficientes como parámetro. Dentro de este archivo encontrará todos los datos que necesita para correr. Este archivo tiene la forma

Dato	Coeficiente:	Comentario
------	--------------	------------

A continuación describiremos el uso de los parámetros más importantes en el sistema:

<i>Problem</i>	Esta variable describe el tipo del problema a simular. El programa internamente contiene condiciones iniciales para cada tipo de problema. Esta rutina esta dentro del archivo init.c del código fuente.
<i>Infile</i>	Archivo del cual se leen los valores iniciales.
<i>Xlength</i>	Tamaño del dominio sobre la dirección x. Esta variable junto con la cantidad de puntos – o celdas – determina el grado de discretización sobre el eje x.
<i>Ylength</i>	Tamaño del dominio sobre la dirección y. Esta variable junto con la cantidad de puntos – o celdas – determinan el grado de discretización sobre el eje y.
<i>Imax</i>	Cantidad de celdas sobre el eje x
<i>Jmax</i>	Cantidad de celdas sobre el eje y
<i>t_end</i>	Tiempo final de la simulación

<i>Delt</i>	Intervalo de tiempo propuesto. El sistema tratará de utilizar dicho intervalo de tiempo como una cota en caso de que el sistema sea estable. En caso de que el sistema se inestabilice, el sistema tomará el intervalo en función de las condiciones de estabilidad descritas en el capítulo 3.
<i>Tau</i>	Factor de seguridad para el cálculo del intervalo de tiempo. Este coeficiente fue descrito en la función de estabilidad del capítulo 3.
<i>del_vec</i>	Intervalo de tiempo para la escritura de la salida. Se escribirán en este instante de tiempo todas las variables que participan en la simulación: velocidad, presión, temperatura, potencial eléctrico y especies. A su vez se escribirán la corriente y la vorticidad.
<i>Itermax</i>	Cantidad máxima de iteraciones para la presión.
<i>Eps</i>	Factor de error para la presión.
<i>Omg</i>	Parámetro de relajación para el método SOR en el cálculo de la presión.
<i>Gamma</i>	Factor para el cálculo upwind [0,1]
<i>Re</i>	El número de Reynolds descrito en el capítulo 2.
<i>Pr</i>	El número de Prandtl descrito en el capítulo 2.
<i>GX, GY</i>	Fuerzas externas sobre x y sobre y. Generalmente la gravedad del sistema.
<i>UI, VI</i>	Valores de velocidad iniciales. Estos valores afectarán a todo el dominio sobre <i>U</i> o <i>V</i> según sea el caso.
<i>TI</i>	Valor inicial de la temperatura del sistema. Al igual que con la velocidad inicial. Este valor afectará a todo el dominio.
<i>wW, wO, wN, wS</i>	Condiciones de borde: 1 = deslizamiento libre o 2 = sin deslizamiento.

Visualización de la salida

Básicamente el formato de salida de programa NaSt2DECD es el texto con tabulaciones. Cada matriz del sistema tiene un archivo asociado en donde se depositan todos sus datos por cada instante de tiempo en el que se decidió guardar. Si bien este formato aumenta el tiempo de entrada - salida del programa, tiene varios puntos favorables: su fácil interpretación hace posible el desarrollo de programas de visualización o bien el uso de cualquier tipo de software comercial, reduce los errores que surgen de la mala interpretación de los datos o de la información auxiliar que estos adjuntan ya

que no es necesario – en una primera aproximación – de un software de visualización para comprender los resultados, permite que los conjuntos de datos puedan ser compartidos o transportados entre computadores de distintas plataformas y/o arquitecturas, facilita el uso de la salida de una aplicación como entrada de la otra y facilita el compartir datos entre varias aplicaciones. A su vez, la decisión de mantener los vectores separados en distintos archivos hace posible el trabajar con un subconjunto de resultados, y permite que se puedan almacenar mayor cantidad de datos, dado el límite máximo que cumplen los archivos en los sistemas operativos actuales. El programa de visualización es un script desarrollado en Matlab, que permite visualizar dentro de un marco todas las variables en cada instante de tiempo. Además, el script combina valores de los distintos vectores de datos para mostrar variables derivadas (como la vorticidad) que son de gran utilidad para el estudio del fluido.

Casos de estudio

En primer lugar se realizaron pruebas obtenidas a partir de la adaptación de cada uno de los componentes de software por separado para validar su correcto funcionamiento.

Primer caso: el problema de la cavidad cuadrada

Como primer problema se simuló un ejemplo clásico de la mecánica de fluidos llamado problema de la cavidad cuadrada, que básicamente consiste en un fluido encerrado en un cuadrado unitario en donde el que el único forzante del sistema se encuentra sobre uno de los bordes del cuadrado. Para simular este experimento solo se utiliza el sistema de Navier-Stokes sin otro sistema acoplado. Los parámetros utilizados para la simulación fueron los siguientes:

Xmáx	1
Ymáx	1
Cant de puntos sobre x	128
Cant de puntos sobre y	128
Tiempo final	100
Delta t propuesto	0,02
Factor de seguridad propuesto (tau)	0,5
Cant. máx de iter para poisson (presión)	10.000
Factor de corte por error de con-	10^{-4}

vergencia

Parámetro SOR de la presión	1,7
Gamma (parámetro upwind)	0,9
Número de Reynolds	1.000
Número de Prandl	1
Forzantes externos sobre x	0
Forzantes externos sobre y	0
Velocidad u inicial del sistema	0
Velocidad v inicial del sistema	0
Presión inicial	0
Temperatura inicial	293K
Condiciones de borde	sin deslizamiento sobre todos los bordes, a excepción del borde $u_{máx}$ = 2

Los resultados obtenidos para dicha simulación pueden presenciarse a continuación en las figuras 4.1 y 4.2, donde se observan la función de corriente y la vorticidad para diferentes estadios de simulación.

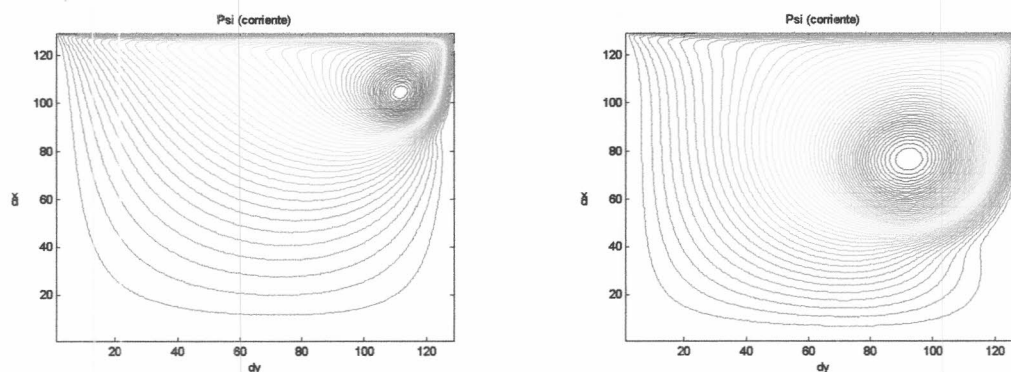


Figura 4.1(a) Función de corriente en los tiempos 10 y 30. Escala: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$

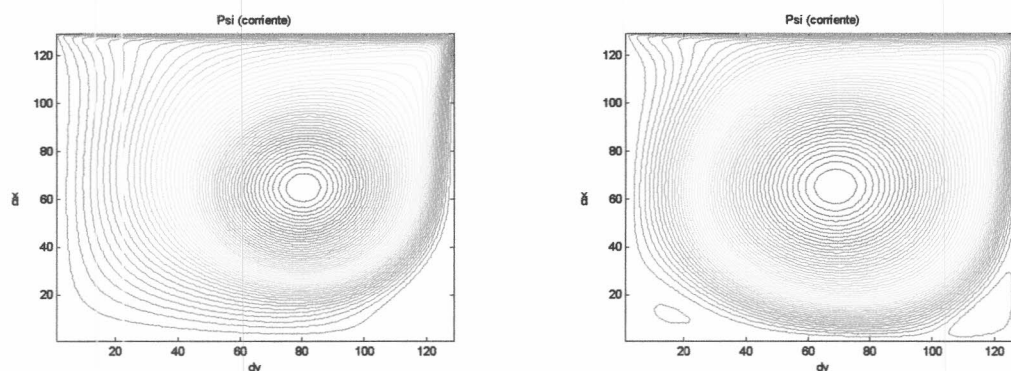


Figura 4.1 (b) Función de corriente en los tiempos 50 y 80. Escala: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$

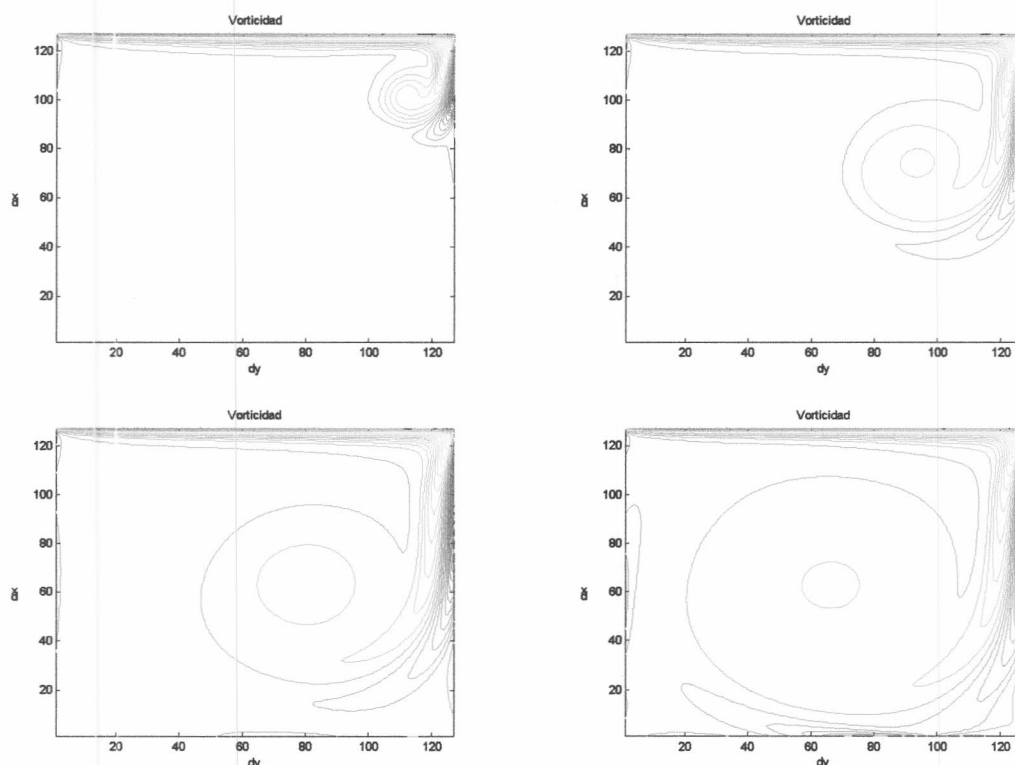


Figura 4.2 Función de vorticidad en los tiempos 10, 30, 50 y 80 (Misma escala que la figura 4.1).

La fuerza sobre el borde afecta a la velocidad del sistema de manera que comienza a generarse un vórtice en el centro. Este vórtice crece hasta ocupar la mayoría de la cavidad cuadrada y alcanza finalmente el estado estacionario. Estos resultados son comparables con resultados de la literatura [16] y respeta los resultados obtenidos antes de la adaptación del código.

Segundo caso: el problema de Rayleigh.

En este caso introduciremos el comportamiento de un sistema de Navier-Stokes pero con un forzante termoconvectivo. Para este caso de prueba el modelo a correr será el experimento termoconvectivo de Rayleigh, que básicamente consiste en aislar un líquido en una celda rectangular o cilíndrica creando una diferencia de temperatura (gradiente) entre las capas superiores e inferiores, pudiendo así analizar las propiedades que adquiere el fluido y las formas del flujo de temperatura a través del líquido entre ambas superficies limitantes. Con esto esperamos ver el comportamiento del sistema de Navier-Stokes en presencia de la termoconvección. Si bien este forzan-

te no tiene gran aplicación en los experimentos que estamos intentando simular, en donde la electroconvección y/o la gravitoconvección son dominantes en el sistema, da lugar a modelos de tipo teórico en donde pueden combinarse varios forzantes, sean modelos más específicos, con distintos fluidos que los tomados en la presente tesis, o simplemente de carácter teórico.

Las condiciones del sistema son las siguientes:

X _{máx}	4.0
Y _{máx}	1.0
Cant de puntos sobre x	40
Cant de puntos sobre y	10
Tiempo final	6.0e3
Delta t propuesto	0.0125
Factor de seguridad propuesto (tau)	0.5
Cant. máx de iter para poisson (presión)	500
Factor de corte por error de convergencia	1e-5
Parámetro SOR de la presión	1.7
Gamma (parámetro upwind)	1.0
Número de Reynolds	4365.0
Número de Prandl	0.72
Forzantes externos sobre x	0
Forzantes externos sobre y	0
Velocidad u inicial del sistema	0
Velocidad v inicial del sistema	0
Presión inicial	0
Temperatura inicial	293K
Condiciones de borde	Sin deslizamiento sobre todos los bordes.
Forzante	sobre el borde $Temp_{min} = 50$

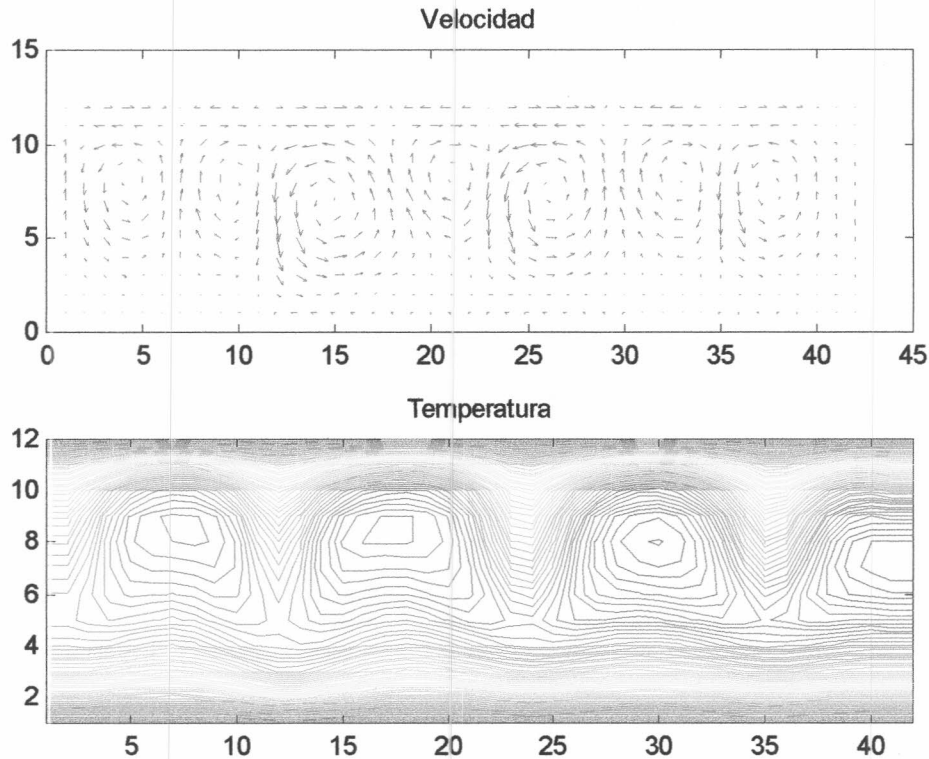


Figura 4.3. Gráficos de velocidad y temperatura para el experimento de Raileigh en un sistema 4:1. Escala: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$

Como se puede observar, los resultados en el problema de Rayleigh coinciden con la bibliografía [16]. Como hemos descrito al comienzo de este caso, este experimento no tiene grandes aplicaciones en los experimentos a tratar, pero vale mostrarlo para ver el alcance del simulador en futuros experimentos. Para aquellos lectores interesados en el experimento de Raileigh en particular puede consultar la bibliografía [58].

Tercer caso: el problema de Nernst-Planck

Estudiaremos ahora el problema de Nernst-Planck ya descrito en el capítulo 1 sobre un cuadrado unitario. Cabe aclarar que el modelo utilizado es el de generación de cationes sobre el ánodo – y por ende reducción de protones – a medida que el sistema busca el estado de equilibrio. La opción por este modelo fue para aprovechar la existencia de protones en el modelo y poder realizar un experimento diferente de las bibliografías [10], [13] y [15] que suelen utilizar un modelo de reducción de cationes. Otro dato importante dentro de este experimento es que en este problema no se considerará la convección del sistema y por ende tampoco se simulará el crecimiento de

depósitos. De esta manera podemos analizar los resultados del simulador de Nernst-Planck sin el aporte del sistema de Navier-Stokes simplificando así el problema como primera aproximación.

Los valores de las variables adimensionales utilizadas para este experimento fueron:

Cant de puntos sobre x	50
Cant de puntos sobre y	100
Tiempo final	5.000
Delta t propuesto	0,001
Error de conv. (diferencia de potencial)	10^{-6}
Parám. SOR de la diferencia de potencial	0,8
Distancia entre electrodos	1.0
Concentración inicial	1^{-10}
Potencial inicial	1.0
Potencial en el ánodo	1.0
Constante dieléctrica del agua	80,0
Const. de permitividad	0,0796
Carga de los aniones	2.0
Carga de los cationes	2.0
Carga de los protones	1.0
Constante de Boltzmann	$1,38E-16$
Carga del protón	$4,8E-10$
Mov. iónica sulfato aniones	$8,29E-4$
Mov. iónica cobre cationes	$5,37E-4$
Mov. iónica cobre protones	$36,23E-4$

En las figuras 4.4 a 4.7 se observa la evolución de las concentraciones de aniones, cationes protones y potencial eléctrico sobre la celda para los tiempos 10, 20, 90 y 250. Los protones evolucionarán hasta su desaparición de la celda ya que se consumen en las reacciones catódicas y no se generan en las anódicas. El potencial alcanza su forma característica en el estacionario [15] al igual que la distribución de cationes y aniones sobre todo el dominio.

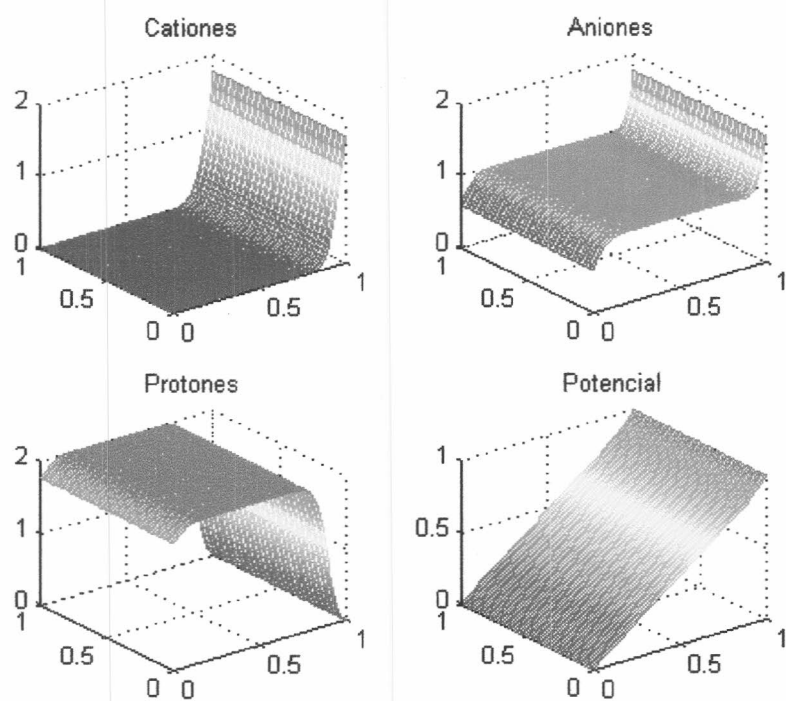


Figura 4.4 Concentración de aniones, cationes protones y potencial para el tiempo = 10.

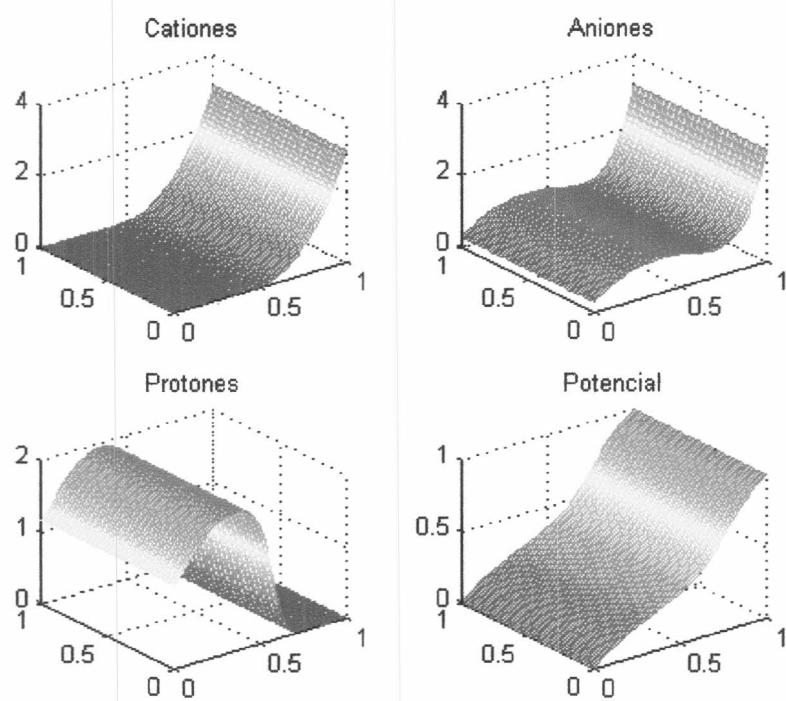


Figura 4.5 Concertación de aniones, cationes protones y potencial para el tiempo = 20.

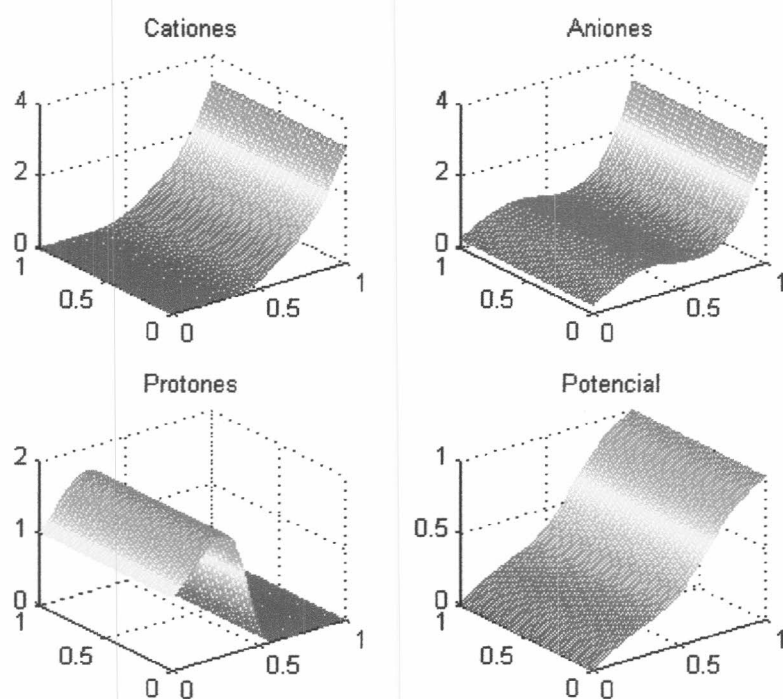


Figura 4.6 Concertación de aniones, cationes protones y potencial para el tiempo = 90.

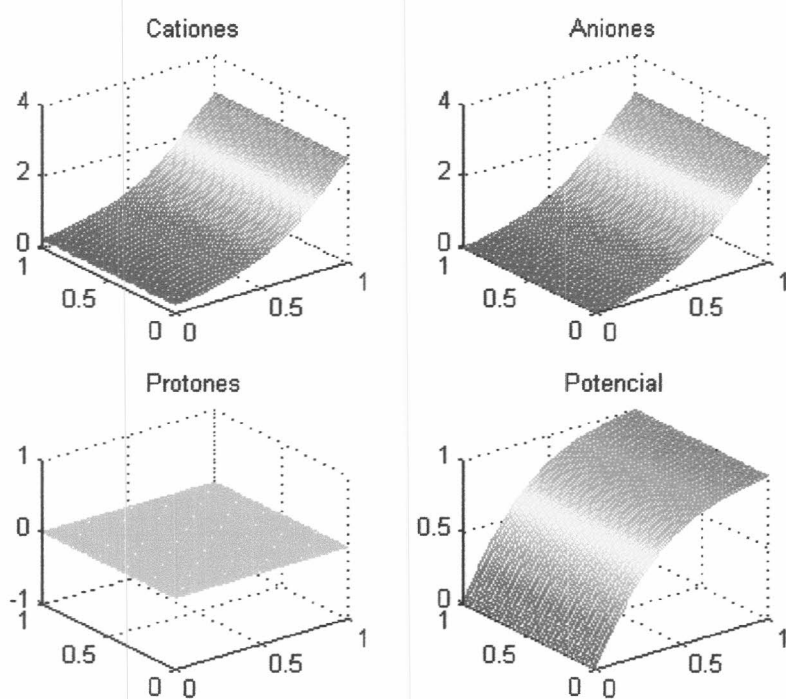


Figura 4.7 Concertación de aniones, cationes protones y potencial para el tiempo = 250.

Podemos observar en la figura 4.4 un estado inicial con las tres especies – aniones, cationes y protones – y el potencial eléctrico, y como los protones empiezan

a disolverse en el cátodo, al mismo tiempo que comienzan a generarse los cationes, buscando el equilibrio del sistema. Por esto mismo vemos como en la figura 4.5 el potencial eléctrico se concentra sobre el ánodo, al igual que como sucede en los modelos de [10] y [13].

En la figura 4.6 podemos ver que los protones ya comienzan a desaparecer y los cationes continúan generándose en el cátodo. A medida que esto sucede el modelo lentamente toma cada vez más parecido con el modelo clásico [13]. La diferencia de potencial comienza a cambiar su curva hacia el cátodo. Finalmente en la figura 4.7 los protones ya desaparecieron y el sistema está casi en estado estacionario.

A pesar de ser este un modelo ideal de comportamiento del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck, hay que notar que el comportamiento que tienen las densidades de las especies es muy similar al comportamiento observado en los experimentos de [15].

Capítulo 5

La convección en ECD

En los siguientes dos capítulos expondremos los casos de estudio realizados con el programa presentado en el capítulo 4, casos en donde ambos sistemas ya están acoplados y por ende la convección entra en juego en el sistema.

El sistema a resolver consiste en las ecuaciones detalladas en 2.37, 2.41 y 2.45 con las condiciones de contorno listadas en la tabla 2.1, para un sistema compuesto por tres especies con las siguientes condiciones iniciales: una distribución uniforme de aniones, cationes y protones en la celda y una rampa pura en el potencial eléctrico que une cátodo y ánodo.

En los casos que analizamos en este capítulo no consideraremos la presencia de crecimientos en el cátodo debidos a la electro deposición, analizando solamente la migración, difusión y convección de las especies hasta alcanzar un estado estacionario. Vale destacar que los valores de las variables adimensionales utilizadas en los distintos casos de estudio son las mismas que las presentadas en las tablas 4.1, 4.3 y 4.4 del capítulo 4, a las cuales agregamos los valores de los números adimensionales correspondientes a los forzantes electro y grávitococonvectivos:

Nro. Admimensional	Valor
Nro. Grashof para la temperatura:	0
Nro. Grashof eléctrico en los cationes:	1×10^{-3}
Nro. Grashof eléctrico en los aniones:	1×10^{-3}
Nro. Grashof eléctrico en los protones:	1×10^{-3}
Nro. Grashof gravitatorio en los cationes:	5×10^{-3}
Nro. Grashof gravitatorio en los aniones:	5×10^{-3}
Nro. Grashof gravitatorio en los protones:	5×10^{-3}

Tabla 5.1: valores de los números adimensionales correspondientes a los distintos forzantes.

Como ya expresamos en capítulos precedentes una de las formas de analizar numéricamente la ECD consiste en utilizar dos modelos bidimensionales, uno tomando la celda horizontal mirada desde el plano z para trabajar sobre el plano x - y . Otra forma consiste en tomar una corte transversal generando una vista desde el eje y y tomando así una celda longitudinal que se considera simétricamente trasladable en la dirección y . De esta forma el efecto de la gravedad y el campo eléctrico afectarán a la celda en direcciones distintas y perpendiculares permitiendo un tratamiento simplifi-

cado del conjunto. En el caso de la celda horizontal, los modelos bidimensionales muestran además un comportamiento similar a las curvas del modelo unidimensional analizadas en [62,63].

Primer caso: sistema electroconvectivo dominante.

Consideramos una vista superior de la celda en el plano del depósito (el plano conteniendo a los electrodos con celda horizontal); de este modo la diferencia de potencial metal-solución depende de la posición en la interfase electrodo-solución. En experimentos realizados en el laboratorio, el rango de campo eléctrico aplicado fue entre 5,7 y 50 Vcm^{-1} , siendo el mínimo valor de 2,8 Vcm^{-1} entre los lados de la solución a lo largo de los electrodos suficiente para producir las reacciones electroquímicas. Dado que las reacciones involucradas (disolución de cobre y evolución de hidrógeno sobre cobre) son relativamente rápidas, los sobrepotenciales de transferencia deben ser pequeños. Por lo tanto, éstos pueden ser omitidos en un primer cálculo de los perfiles de potencial, suponiendo que la corriente fluye reversiblemente a través de la interfase metal-solución. El campo eléctrico actúa sobre los iones en el electrolito generando efectos convectivos y migratorios. Los efectos de la electroconvección a bajas concentraciones de electrolito, son relevantes en el fenómeno físico-químico y el modelo refleja este comportamiento [15].

En este primer caso resolvemos el modelo que corresponde al experimento mostrado en la fig 1.1. Este es un modelo sencillo y es una buena primera aproximación a modelos más complejos. Para esta simulación utilizaremos un sistema de disolución de protones sobre el ánodo y generación de cationes, y supondremos que no se genera un depósito de cobre sobre el cátodo. Las condiciones iniciales las de concentraciones serán uniformes a lo largo de la celda y lineales para la diferencia de potencial sobre el eje Y. Con estas simplificaciones se podrá notar que si realizáramos un corte longitudinal en las concentraciones o en la diferencia de potencial, obtendríamos los mismos resultados que los obtenidos en las figuras 1.8 a 1.12 en el capítulo 1, sin embargo y a diferencia del modelo unidimensional, este modelo presenta a la electroconvección como dominante en el sistema, lo cual lo vuelve un interesante modelo de estudio. En la figuras 5.1 a 5.4 graficaremos la concentración de las distintas especies (cationes, aniones y protones) y la diferencia de potencial dentro de la celda para los tiempos = 10, 100, 250, y 450. Estos tiempos son considerados significativos en estos

experimentos por representar los instantes iniciales, la evolución de las concentraciones, la desaparición de los protones en la celda, y finalmente la convergencia en estado estacionario. Dentro de las mismas figuras, también se podrá observar la evolución de la velocidad, la presión y la función de corriente, que son vitales para el estudio de la convección en el sistema.

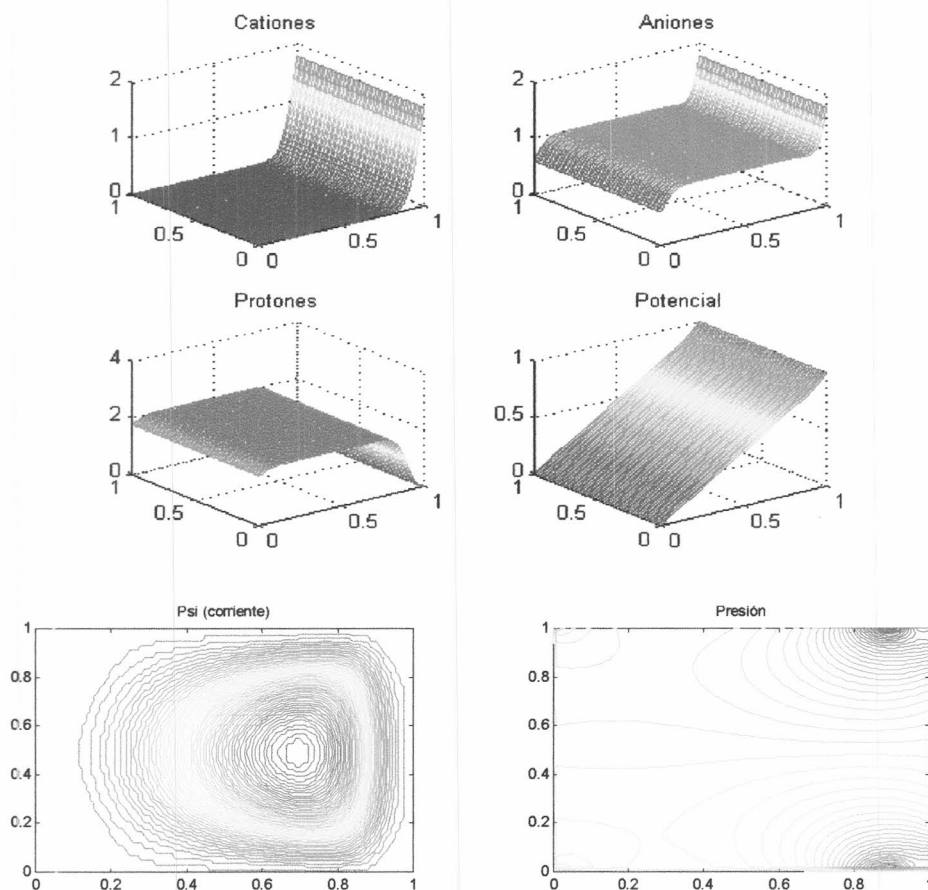


Figura 5.1 Sistema electroconvectivo en el paso de tiempo =10.
Escala: corriente: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ a $1e^{-3}$

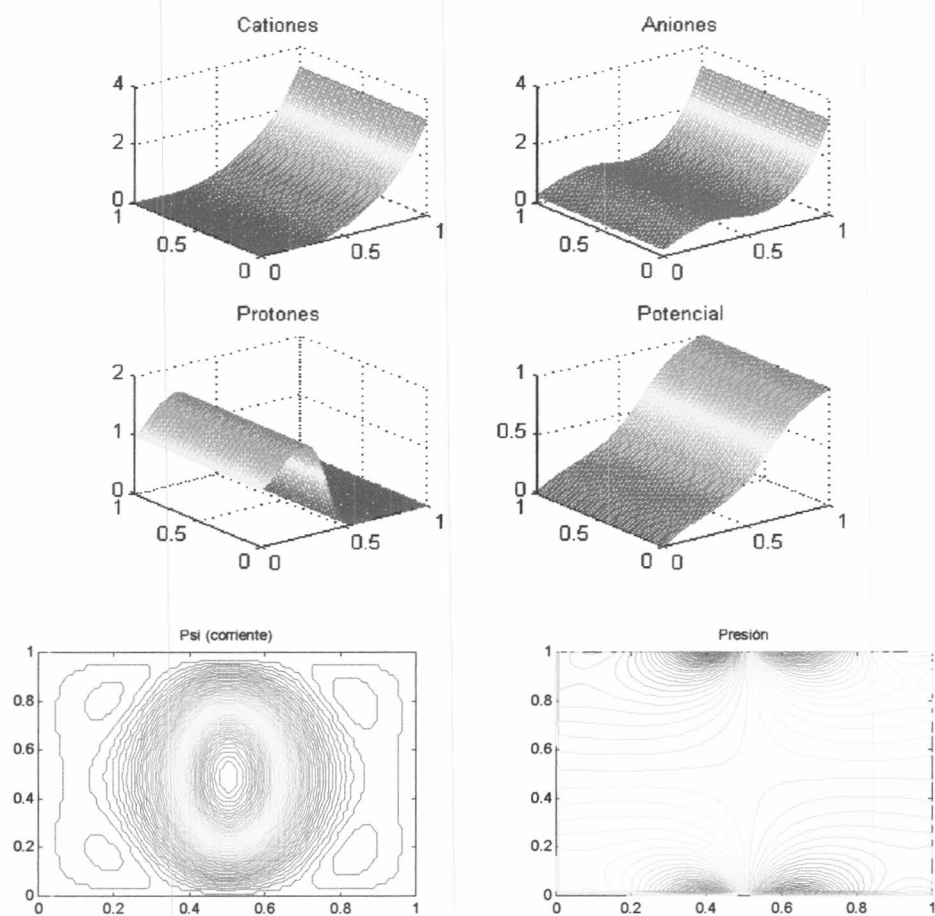


Figura 5.2 Sistema electroconvectivo en el paso de tiempo =100.

Escalas: corriente: $1e^{-5}$ $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ $1e^{-3}$

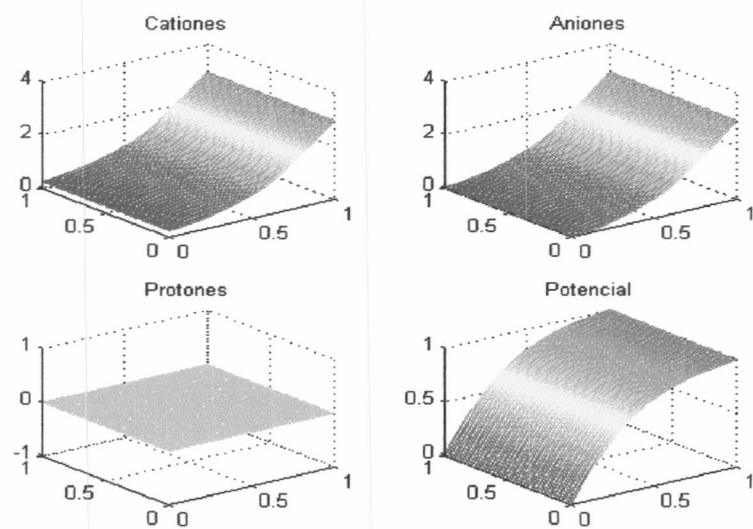


Figura 5.3 (a) Sistema electroconvectivo – especies y potencial - en el paso de tiempo =250.

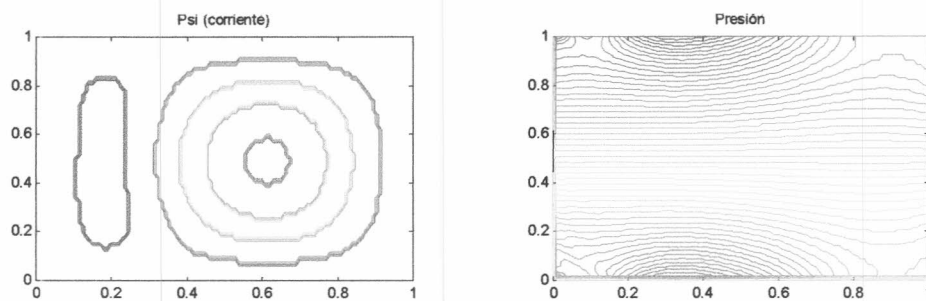


Figura 5.3 (b) Sistema electroconvectivo – corriente presión - en el paso de tiempo =250.

Escalas: corriente: $1e^{-5}$ $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ $1e^{-3}$

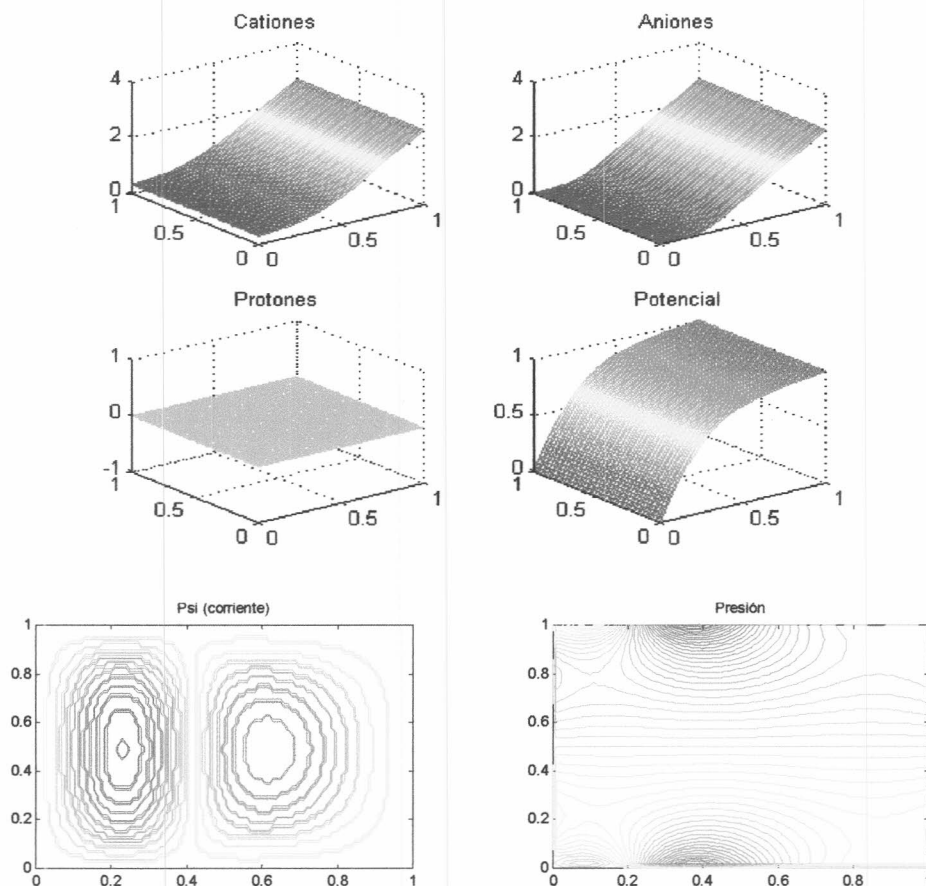


Figura 5.4 Sistema electroconvectivo en el paso de tiempo = 450.

Escalas: corriente: $1e^{-5}$ $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ $1e^{-3}$

En las figuras 5.1-5.4 se grafican en cuatro tiempos representativos, las evoluciones respectivas de concentraciones de Cationes, aniones y protones, el potencial eléctrico sobre la celda y las curvas de nivel correspondientes a la función de corriente y presión sobre la celda. En primer lugar se observa que a medida que transcurre el tiempo, la concentración de protones disminuye en la zona del ánodo mientras comienzan a generarse cationes. Para el paso de tiempo 250, los protones ya han desaparecido.

recido del sistema, evolucionando hacia un estado estacionario que se alcanza para el tiempo final (~ 450).

En estos gráficos se ve como los cationes y los aniones dejan la zona del cátodo y se acumulan en el ánodo, pero cada especie a una velocidad de migración propia con lo cual se producirá una zona de desbalance de carga curvando el potencial eléctrico a medida que la misma avanza a través de la celda. Las fuerzas eléctricas alteran el estado del sistema, generando el movimiento de los iones de un polo hacia el otro y convección forzada sobre la celda. Así las fuerzas electroconvectivas impactan fuertemente sobre el campo de la velocidad y la presión formando una diferencia entre el cátodo y el ánodo consecuencia de la deposición de partículas sobre el cátodo y de la disolución de partículas sobre el ánodo.

El movimiento de partículas también genera en el sistema variaciones de la presión. Dicha variación de presión, si bien tenue, contribuye como forzante al campo de velocidades produciendo la vorticidad a través de la celda. Esta situación, propia del modelo numérico, es difícil de determinar experimentalmente para casos de estudio de electroconvección dominante (ya que los movimientos de fluidos presentes son muy pequeños). El modelo numérico sí lo hace ya que las condiciones de borde del sistema, la presencia del mencionado forzante de presión y la consideración de soluciones diluidas y poco viscosas son generadoras de vorticidad. Por otro lado, debemos destacar que en modelos numéricos en variables vorticidad-función de corriente, en donde no se contemplan gradientes de presiones sobre la celda, solo se observa vorticidad en presencia de crecimientos de depósitos que funcionan como generadores de vórtices contracorrientes, como veremos en el capítulo 6.

Segundo caso: sistema gravitoconvectivo dominante

El modelo gravitoconvectivo considera una celda vertical en donde la gravedad influye sobre el comportamiento de la ECD y no considera el forzante eléctrico que aparece en la ecuación 2.41. Así como en el caso anterior, el modelo presenta las mismas simplificaciones con la diferencia de tratarse ahora de un modelo de celda vertical como el mostrado en la figura 1.2 del capítulo 1. De esta manera, los cationes que migran hacia el cátodo, no solo se ven afectadas por la migración, sino que también se ven afectadas por la acción de la gravedad en el sistema, haciendo que el mo-

vimiento de las partículas sea diferente que en el modelo anterior. Las siguientes figuras – 5.5 a 5.8 – presentan un caso de simulación con un modelo de celda vertical en el cual se puede apreciar la gravitoconvección. Al igual que en el experimento anterior, mostraremos el comportamiento de las distintas especies – cationes, aniones y protones – junto con el potencial eléctrico para distintos tiempos: 10, 100, 250 y 450. También graficaremos la función de corriente, la presión y la velocidad para ver los efectos de la gravitoconvección en el sistema.

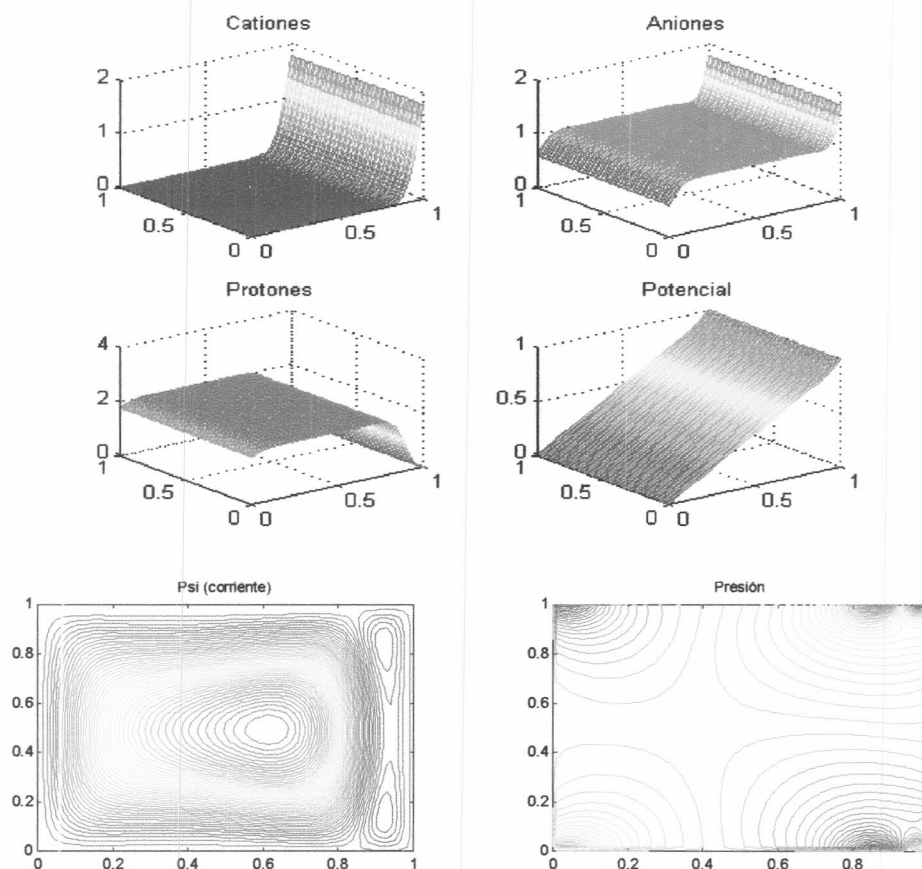


Figura 5.5 Sistema gravitoconvectivo puro para tiempo = 10.
Escala: corriente: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ a $1e^{-3}$

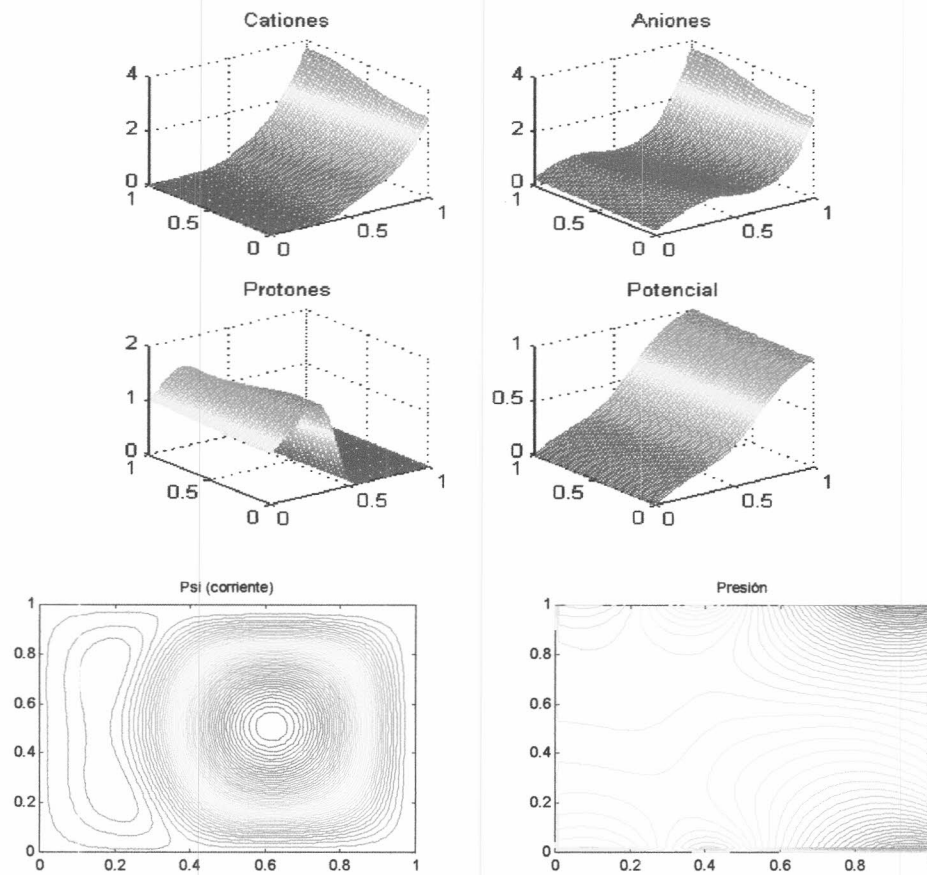


Figura 5.6 Sistema gravitoconvectivo puro para tiempo = 100.
Escala: corriente: $1e^{-5}$ a $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$ a $1e^{-3}$

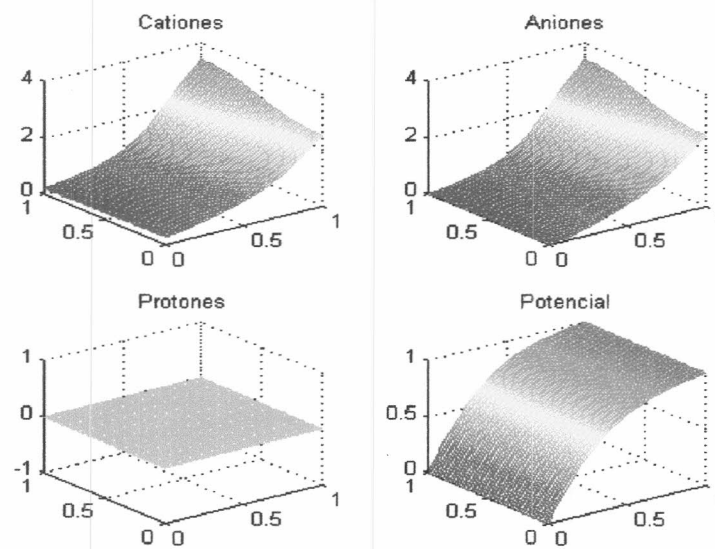


Figura 5.7 (a) Sistema gravitoconvectivo puro – especies y potencial - para tiempo = 250.

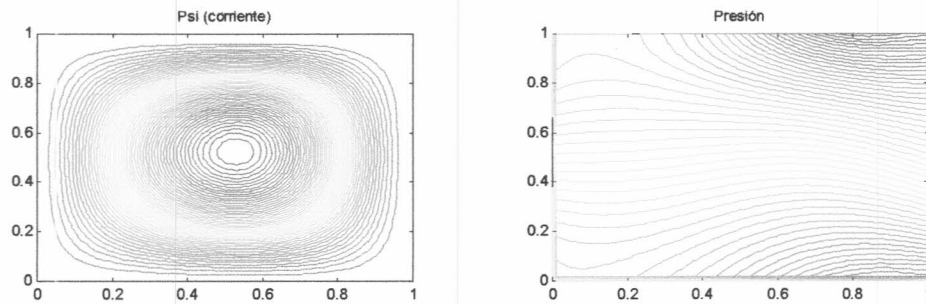


Figura 5.7 (b) Sistema gravitoconvectivo puro – corriente y presión - para tiempo = 250.

Escalas: corriente: $1e^{-5}$  $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$  $1e^{-3}$

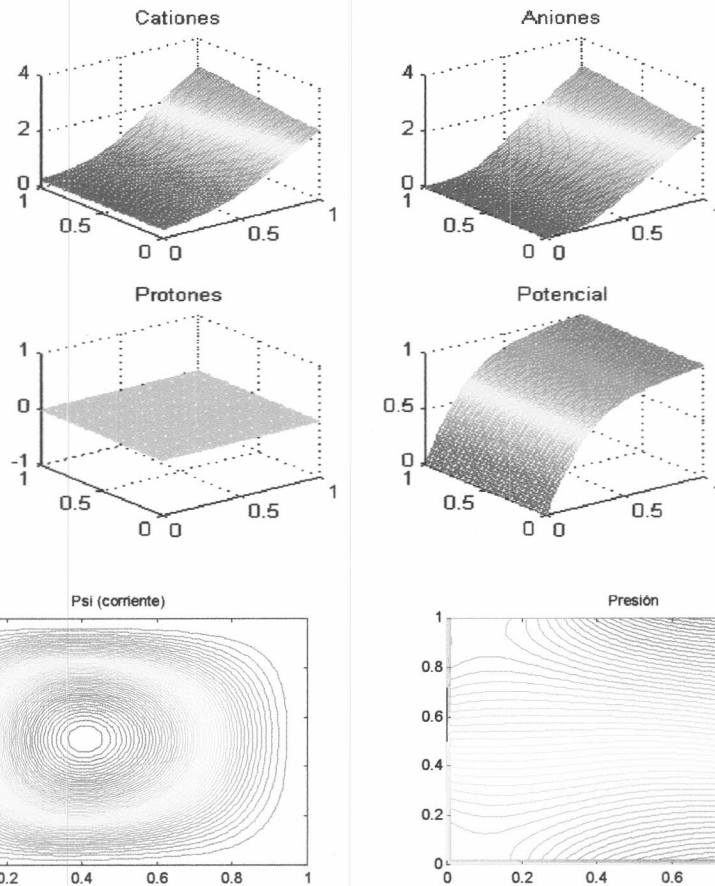


Figura 5.8 A Sistema gravitoconvectivo puro para tiempo = 450.

Escalas: corriente: $1e^{-5}$  $1e^{-3}$ y presión: $-1e^{-3}$  $1e^{-3}$

En las figuras 5.5 a 5.8 se grafican las concentraciones de cationes, aniones y protones, el potencial eléctrico y las curvas de nivel de la función de corriente y presión para determinados tiempos en los que se puede apreciar la evolución del sistema para el caso de un problema gravitoconvectivo dominante. La evolución de los perfiles de concentración es similar a la observada en el caso electroconvectivo dominante a menos de la asimetría que se observa en el eje paralelo al electrodo y al campo gravitatorio. Este desbalance de concentración es generador de la vorticidad sobre cada

electrodo. Notamos que para tiempo = 250 desaparecen los protones del sistema y se alcanza un estado estacionario a tiempo = 450 en forma análoga a lo estudiado en el caso electroconvectivo dominante.

A pesar de la necesidad, por razones de estabilidad numérica, de reducir en varios ordenes de magnitud los números adimensionales correspondientes a esta clase de experimentos en relación con los experimentales descriptos [13, 33 y 34], los resultados numéricos concuerdan cualitativamente con dichos experimentos, por lo cual, podemos deducir que el modelo tiene en cuenta los fenómenos físicos más relevantes de la ECD gravitoconvectiva.

En este caso nuevamente el programa da valiosa información sobre el comportamiento de la presión sobre el sistema. Se observa que la presión es tres ordenes de magnitud mayor que en el caso electroconvectivo, situación extremadamente razonable porque la gravedad ejerce una influencia mayor que la producida por el simple movimiento de las partículas, lo que también produce valores de velocidades mucho más altas. Además las curvas de nivel de la presión presentan valores más altos en la zona en donde la velocidad tiene el mismo sentido que la gravedad lo que genera una fuerza mayor.

Capítulo 6

Comportamiento del sistema frente al crecimiento de depósitos

En ECD de celdas delgada se producen crecimientos de depósitos de diversa estructura, que puede ir desde una fina línea hasta una compleja ramificación de variada densidad. Las variables experimentales que influyen en la formación de dichos patrones son la corriente aplicada, la composición de la solución y especialmente el espesor de la celda. Dichos parámetros también tienen gran influencia sobre el tipo de mecanismo de transporte de iones que se produce en la celda. Vimos en capítulos anteriores que dicho transporte se produce por una combinación de difusión, convección y migración. El tipo de transporte que resulte dominante también está relacionado a la forma del electrodepósito [59, 60, 62].

Si se consiguen bajas velocidades de crecimiento, el movimiento del fluido y el despliegue de la punta del depósito son pequeños y el sector entre las ramas por donde se encauza el fluido es amplio. Bajo estas condiciones se generan nuevas ramas entre las existentes porque éstas se mueven y crecen en forma independiente. Si la velocidad de crecimiento aumenta, las fluctuaciones en la zona que alimenta al depósito de iones es mayor y la generación de nuevas ramas resulta más dificultosa, ya que esas fluctuaciones dejarían las ramas incipientes dentro de zonas de baja concentración y el crecimiento se detendría. El efecto final es que a altas velocidades de crecimiento, la morfología del depósito es diferente: se observan ramas rectas con escasos filamentos secundarios, incipientes ramificaciones que no alcanzaron a desarrollarse [3].

La concentración de iones dentro de la celda resulta también de crucial importancia en este fenómeno. Para altas concentraciones (1 mol/l) se obtienen ramas mayormente dendríticas y bien definidas, mientras que para bajas concentraciones (0.3 mol/l) la estructura presenta una mayor densidad con ramificaciones abundantes [5]. Por otro lado las perturbaciones químicas en el interior de la celda, ejercen una gran influencia en la formación de los patrones de crecimiento en ECD. Algunos autores [4] muestran la transición desde una estructura cristalina compacta a una rugosa por la

influencia de oxígeno molecular sobre el agregado de cobre, obtenidos en una celda bajo condiciones galvanostáticas.

En base a estos antecedentes experimentales es que es posible establecer condiciones sobre las cuales los crecimientos de depósitos varían en densidad y forma desde una estructura densa, que ocupa prácticamente todo el espacio entre los electrodos para transformarse simplemente en una línea única y fina que une los electrodos. Si bien no existe una correlación analítica entre el valor de dichos parámetros y la forma de los depósitos, es posible establecer una relación empírica entre la estructura de depósitos y la intensidad del campo eléctrico aplicado. Es posible también correlacionarlo en menor medida con la cantidad de especies existentes en solución y con el tipo de reacciones químicas que se producen en el medio, pero dicha dependencia no está probada experimentalmente.

De modo que suponiendo que las condiciones estén dadas para producir depósitos ramificados y que esas ramas se establecen en forma suficientemente separada (por ejemplo una separación entre ramas de una altura dos veces mayor a la altura de la rama considerada figura 6.1) es posible utilizar el programa aquí desarrollado para analizar las variaciones en la celda sobre las puntas del depósito.

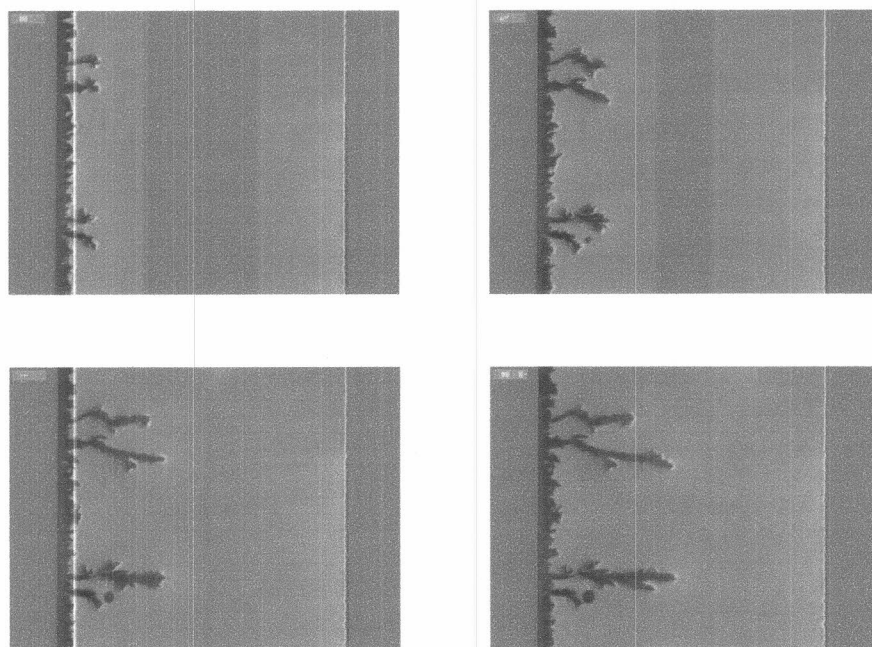


Figura 6.1: secuencia de fotogramas que establece un crecimiento ramificado y poco denso.

Modelo de una rama

Considerando una situación experimental similar a la descrita anteriormente en donde es posible establecer las condiciones como pasa obtener ramificaciones aisladas sobre el cátodo se propone introducir en el modelo numérico el análisis de la influencia de una serie de ramas ya crecidas sobre la celda electrolítica sobre el comportamiento del sistema. Considerando una ramificación dendrítica similar a las presentadas al final del capítulo 1, y que se observa en los experimentos a potencial y dilución altas (figura 6.1) es posible utilizar NAST2dECD con un obstáculo en forma de rama de altura predeterminada en una situación de electroconvección dominante. Además de obtener el perfil de concentraciones a lo largo de la celda con una punta crecida, pueden estudiarse los campos de velocidad, vorticidad y función corriente. En estos últimos se observan los conocidos vórtices contracorriente en la punta del depósito y como las curvas de nivel de los cationes alrededor de los vórtices son envolventes (figuras 6.2, 6.3 y 6.4). Esta situación medida y observada experimentalmente confirma la buena predicción del código desarrollado [33,59]. A lo largo de las curvas de nivel graficadas en las figuras 6.2, 6.3 y 6.4 para distintos estadios de la evolución del programa se aprecia claramente un gradiente de concertación de cationes que se desarrolla por delante de la rama en crecimiento para los parámetros numéricos utilizados. El perfil de este gradiente es equidistante a la punta de la rama y se va deformando a medida que esta crece. Dentro del envolvente de este perfil la concentración es mucho menor y se desarrollan dos vórtices electroconvectivos que alimentan la punta de la rama en crecimiento llevando una solución rica en cationes a la rama frente al perfil (figura 6.6 y 6.7). De este modo la rama en crecimiento se alimenta de los cationes próximos, provocando un defecto en la solución. A medida que la solución se empobrece alrededor de las puntas, los fuertes campos eléctricos locales favorecen la electroconvección y dos vórtices gobiernan la hidrodinámica del fluido en una escala cercana a las puntas de las ramas en crecimiento. La distancia entre el frente de concertación y la rama variará con la concertación de la solución, la intensidad del campo eléctrico global y la geometría de la celda, magnitudes que están presentes en el modelo a través de los números adimensionales. Nótese que la dependencia es similar a la mencionada para el parámetro η de la rama de crecimiento en el modelo de DBM (capítulo 1) [62].

Por otro lado a medida que se desarrolla el electrodepósito entre los electrodos, el campo eléctrico dentro de la celda sufre intensas modificaciones. En particular, la diferencia de potencial es mayor en la zona comprendida entre las puntas del agregado y el ánodo, generando una mayor velocidad de crecimiento preferentemente sobre dichos extremos, favoreciendo el crecimiento ramificado en detrimento de la morfología fractal. Puede observarse cómo el campo se distorsiona a medida que el electrodepósito ingresa en el medio: un típico caso de efecto punta entre conductores, a causa de lo cual aumenta la velocidad de crecimiento. En la simulación numérica ese aumento de velocidad está representado por una mayor probabilidad de que el próximo punto se pegue en las puntas pues ella depende del campo eléctrico.

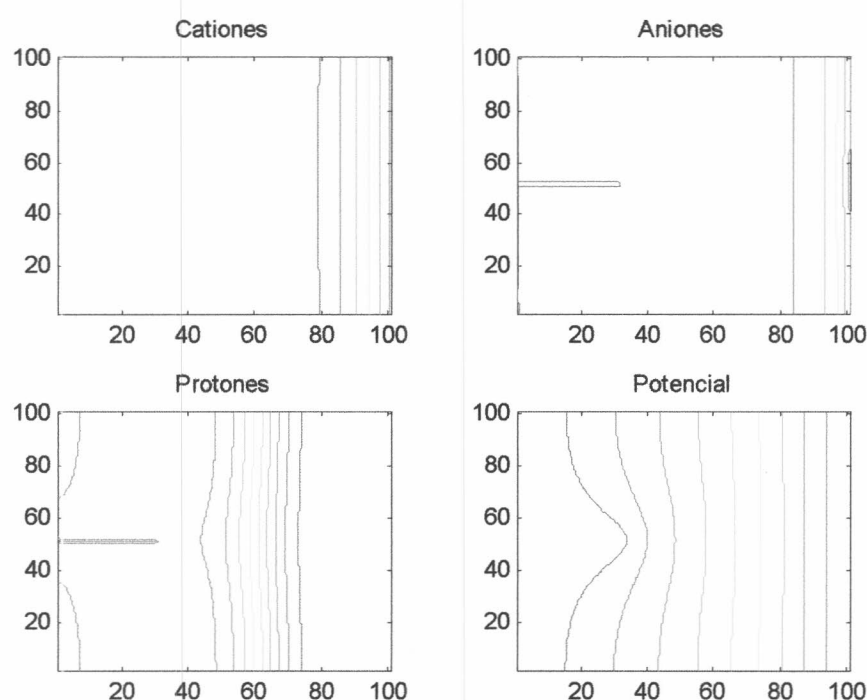


Figura 6.2 Perfil de concentraciones y potencial para tiempo = 10

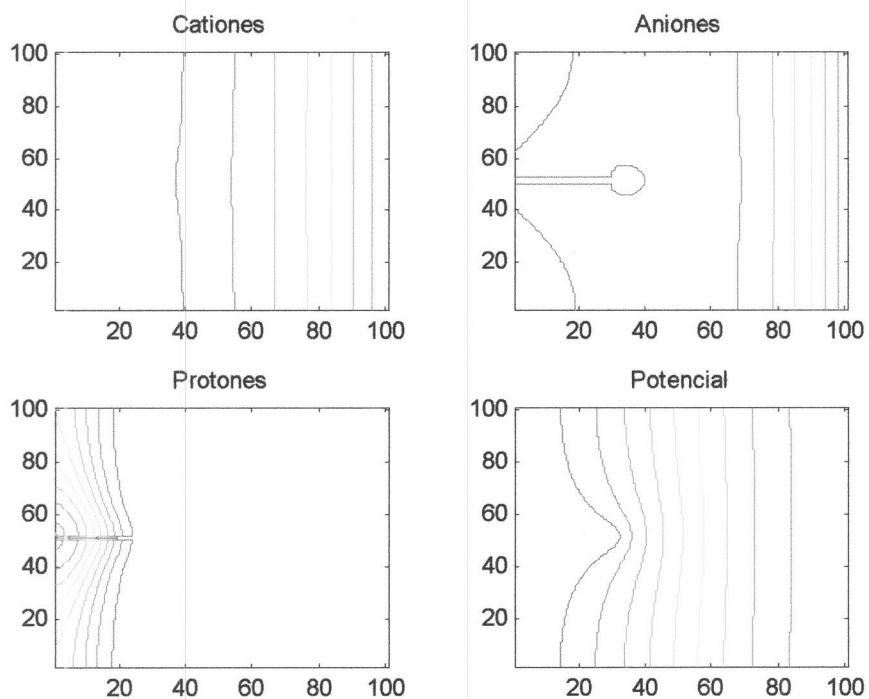


Figura 6.3 Perfil de concentraciones y potencial para tiempo = 40

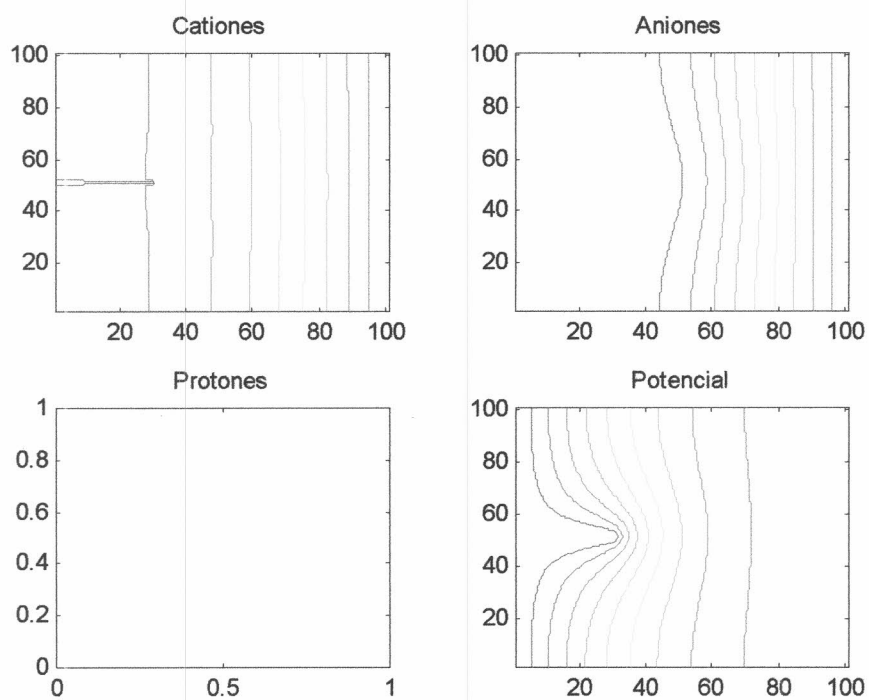


Figura 6.4 Perfil de concentraciones y potencial para tiempo = 330

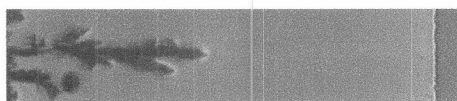


Figura 6.5: fotografía de un experimento real

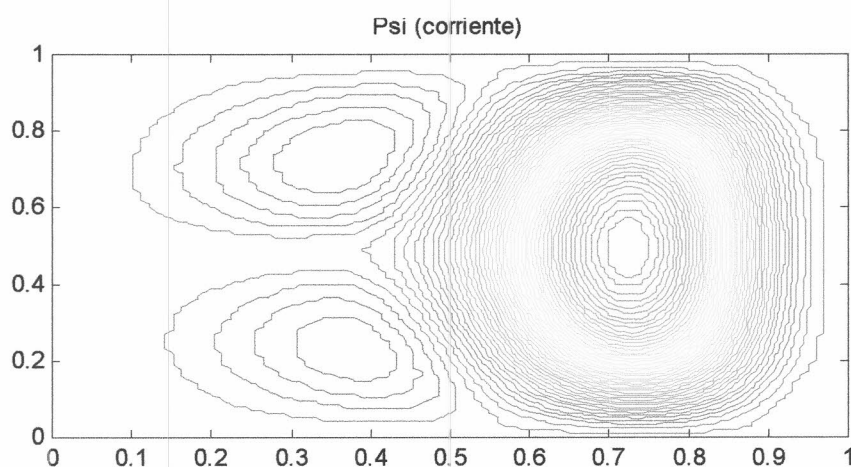


Figura 6.6 función de corriente: modelo simulando una rama en el electrodeposito.

Escala: $1e^{-5}$ $1e^{-3}$

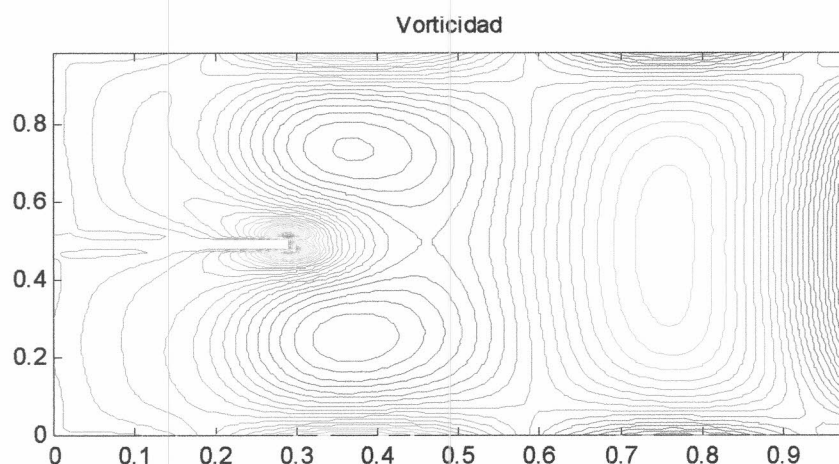


Figura 6.7: función vorticidad. Modelo simulando una rama en el electrodeposito.

Escala: $1e^{-5}$ $1e^{-3}$

La figuras 6.6 y 6.7 grafican la función de corriente y vorticidad sobre una rama del depósito en donde se observan los clásicos vórtices contracorriente próximos a la punta. En la figura 6.5 se observa una parte de un experimento de laboratorio en donde puede apreciarse el crecimiento de un depósito aislado, utilizándose a modo comparativo con los trabajos realizados con el simulador. Es necesario destacar que esos vórtices solo se aprecian experimentalmente por medio de técnicas de partículas

trazadoras. Estos vórtices alimentan la punta de la rama en crecimiento llevando solución rica en cationes de las zonas más alejadas frente al perfil. De este modo la rama en crecimiento se alimenta de los cationes más próximos, provocando un importante defecto en la solución. A medida que la solución se empobrece alrededor de las puntas, los fuertes campos eléctricos locales favorecen la electroconvección y dos vórtices gobiernan la hidrodinámica del fluido en una escala cercana a las puntas de las ramas en crecimiento.

La figura 6.8 muestra las curvas de nivel correspondientes a la presión a lo largo de la celda. En la misma se observa que la presión acompaña al movimiento del campo de velocidades y es máxima cuando el fluido se mueve contracorrente (por “encima” del crecimiento) y mínima en el otro caso. Esto muestra que el depósito no solo produce la ruptura en el campo de velocidades generando vorticidad (lo que es esperado por ser un obstáculo al movimiento) sino que también genera un pequeño salto de presión sobre la celda. Este salto se produce debido a la acción sobre el electrodepósito del movimiento general, ya observado en el capítulo 5, que las condiciones de borde imponen al fluido.

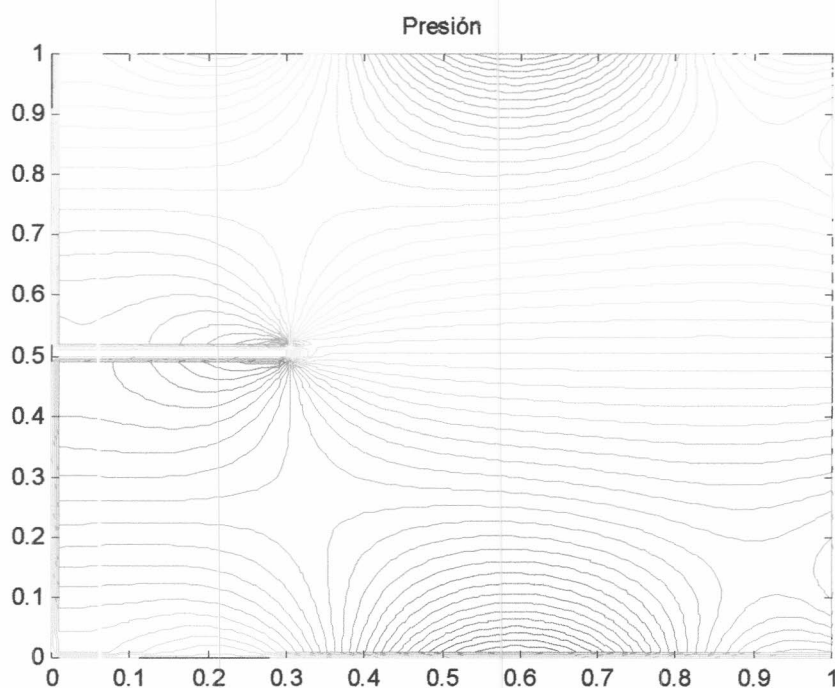


Figura 6.8: presión del sistema. Modelo simulando una rama en el electrodepósito..

Escala: $-1e^{-3}$  $1e^{-3}$

Modelo de dos ramas

Continuando con la serie de simulaciones de ramificaciones poco densas, se propone analizar en este caso un modelo que contemple la presencia de dos ramas separadas sobre el cátodo. En la figura 6.9 puede observarse un conjunto de fotogramas tomados con la técnica de Schlieren, referenciada en [15] Allí se analiza para un depósito ramificado de baja densidad de ramas como se modifican los perfiles de concentración (al analizar la densidad a lo largo de la celda) en forma paralela al electrodo (cátodo en este caso). Tomando como base esta situación experimental, se generan dentro de NAST2dECD dos obstáculos sobre el cátodo asemejando la situación descrita.

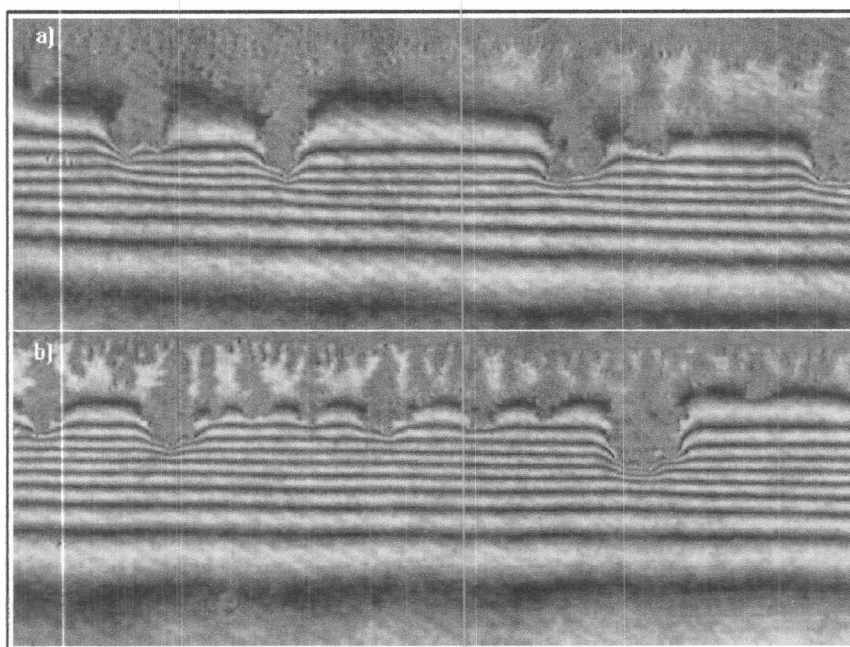


Figura 6. 9 Dos vistas de electrodepositos y perfiles de densidades [15]

En las figuras 6.10, 6.11 y 6.12 se observan las curvas de nivel de los perfiles de concentración y el potencial sobre la celda obtenidos numéricamente en presencia de dos ramas paralelas crecidas sobre el depósito. La evolución de estos perfiles toma una forma similar a la observada experimentalmente por las técnicas de Schlieren generándose las deformaciones por las puntas de los crecimientos

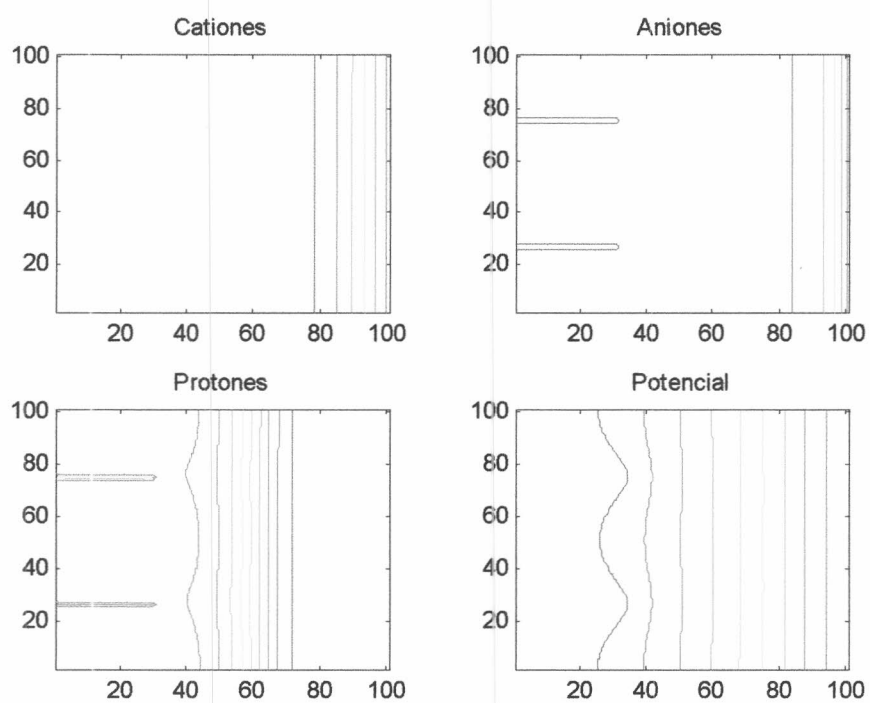


Figura 6.10: Perfiles de concentración y potencial para tiempo = 10

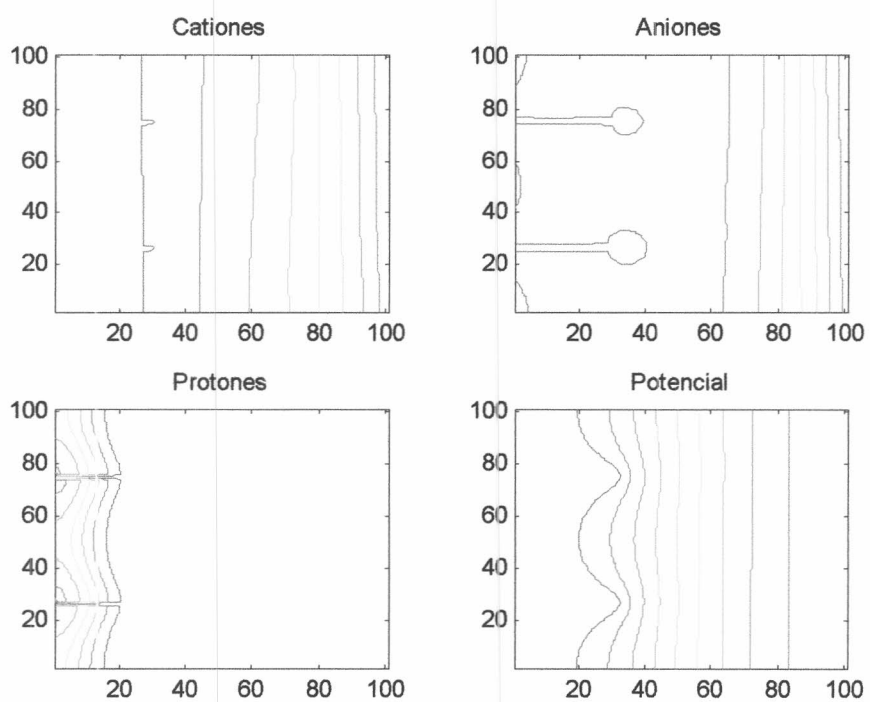


Figura 6.11: Perfiles de concentración y potencial para tiempo = 50

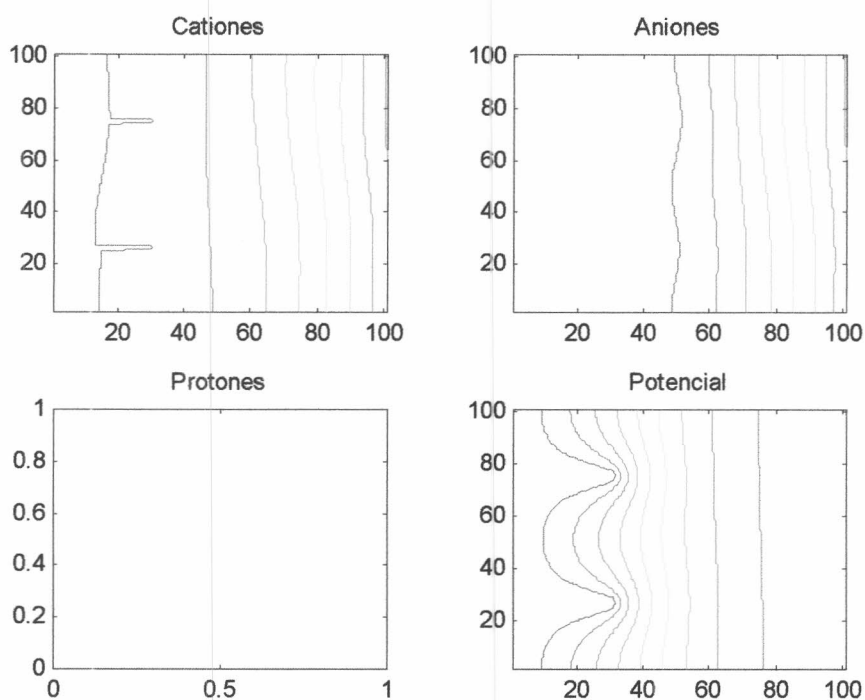


Figura 6.12: perfiles de concentración y potencial para tiempo = 220

La simetría que caracteriza a los perfiles de concentración próximos al depósito representa la situación hallada en los experimentos reales cuando estos crecen en forma aislada debido a la competencia por las partículas, generando un vacío en los alrededores de la punta [15, 59, 61]. En las figuras 6.14 y 6.15 se observan la función de corriente, vorticidad para el caso de un depósito con dos ramas simuladas. La figura 6.13 muestra una foto de un experimento de laboratorio nuevamente puesta de manera comparativa. El vórtice generado en la zona intermedia dentro de las ramas, situación también medida y observada experimentalmente[59], provoca el movimiento de las partículas generando una zona de baja densidad de cationes que impiden nuevos crecimientos dentro de la zona y retroalimentando los depósitos ya formados.



Figura 6.13: resultado de dos depósitos obtenidos en el laboratorio

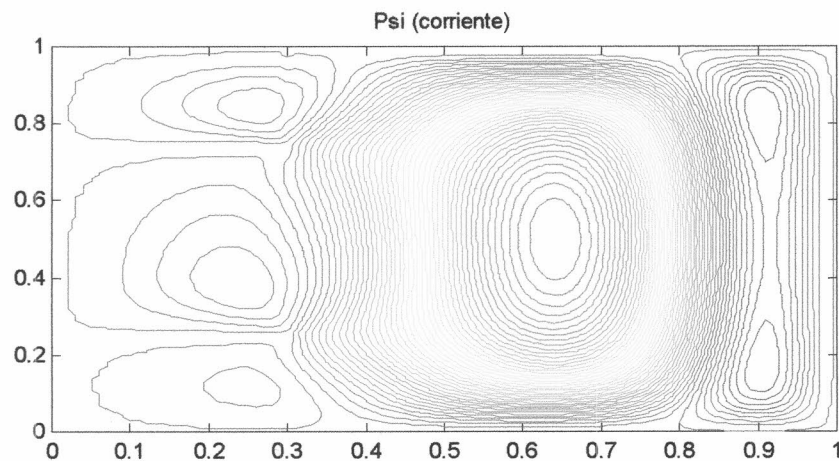


Figura 6.14: función de corriente para un depósito simulado de 2 ramas.

Escala: $1e^{-5}$  $1e^{-3}$

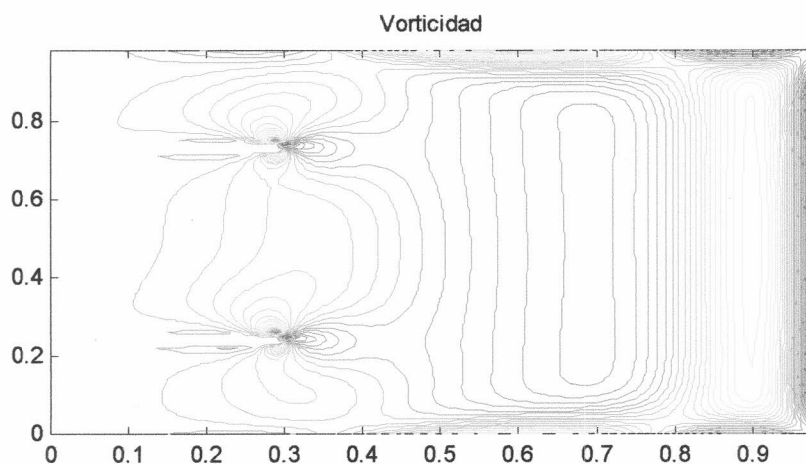


Figura 6.15: función vorticidad para un depósito simulado de 2 ramas.

En la figura 6.16 se presenta nuevamente las curvas de nivel correspondientes a la presión sobre la celda y en particular puede observarse esta vez un salto sobre cada rama. Que divide a la celda en tres zonas bien diferenciadas. Nuevamente el campo de presión presenta una coherencia física con lo que ocurre en el campo de velocidades sobre la celda.

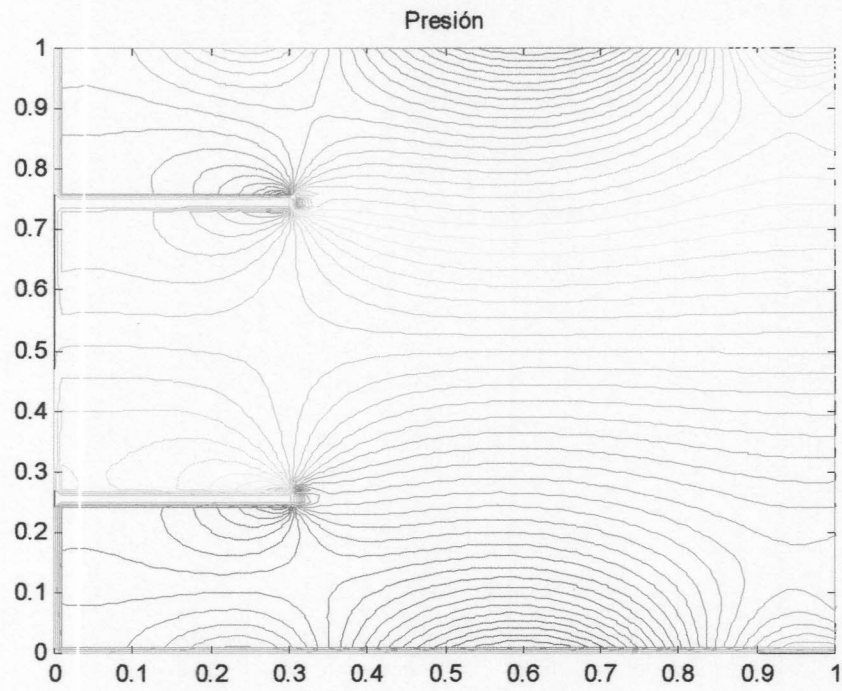


Figura 6.16 Presión obtenida para un depósito simulado de 2 ramas.

Escala: $-1e^{-3}$   $1e^{-3}$

Capítulo 7: Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos desarrollado un sistema de simulación para el fenómeno de la electrodeposición química en celdas delgadas que puede contener hasta tres especies móviles. En ECD, el transporte de iones está sujeto a difusión, migración y convección. La convección se produce mayormente por fuerzas gravitatorias y eléctricas. En esta tesis se ha desarrollado un modelo que permite considerar la generación de cationes o protones en el ánodo productos de las reacciones químicas de disolución típicas que se producen en experimentos electroquímicos. Para esto hemos desarrollado un modelo basado en tres sistemas de ecuaciones acopladas (Nernst-Planck para el transporte iónico, Poisson para el potencial eléctrico y Navier-Stokes para el fluido) que representan los fenómenos interactuantes dentro de la celda. En particular y a diferencia de otros modelos numéricos, este trabaja en variables primitivas permitiendo analizar el comportamiento de la presión sobre la celda, en especial sobre los depósitos crecientes sobre el cátodo. La información obtenida al utilizar variables primitivas además de novedosa en el contexto de los modelos de electrodeposición es corroborada al comparar la vorticidad y la función de corriente (esta vez calculadas como variables secundarias) con las obtenidas directamente con otros programas.

La orientación de los forzantes eléctricos y gravitatorios y el peso que se le otorga a cada uno de ellos permite modelar las orientaciones de celdas delgadas más utilizadas en los experimentos, el denominado celda vertical “side view” (utilizadas para analizar sistemas gravito convectivos) y la celda horizontal “top view” (de mayor importancia para analizar electro convección), por otro lado los números adimensionales propios del modelo y en especial los Grashof eléctricos y gravitatorios, resultaron críticos no solo para la estabilidad del modelo, sino también para estudiar el tipo de convección dominante establecida sobre el sistema.

El programa construido en base al NAST2D también posibilita la inclusión del comportamiento térmico dentro de la celda, situación que será analizada en próximos experimentos en el laboratorio.

En particular la forma de los perfiles de concertación de aniones, cationes y protones, el potencial eléctrico y los campos de velocidades en su evolución espacio temporal es cualitativamente similar a las observadas experimentalmente.

Un resultado numérico adicional se observa al simular la ecuación de Navier-Stokes sobre el sistema de grillas desfasadas que permitió mayor estabilidad al modelo logrando simular con precisión un experimento a pesar de ser un modelo simplificado en dos dimensiones.

Otra alternativa del programa facilitada por las posibilidades dentro del sistema NAST2D es la de incluir obstáculos al movimiento. Esos obstáculos bien pueden ser los electrodepositos que se generan en las celdas. Así tratados, como obstáculos, ya impuestas las condiciones de contorno adecuadas, el programa permitió analizar la interacción de los perfiles de contracción y las deformaciones en el potencial eléctrico en presencia de dendritas que simulaban dichos crecimientos. Sabiendo que en ciertas condiciones experimentales sobre ECD se observa que es posible que un número acotado de ramas del depósito crezcan en forma ordenada y relativamente distantes, impidiendo mediante la convección generada en la punta de esta rama, el crecimiento de las demás, es posible considerar en forma estática dichas ramificaciones para analizar la forma de los flujos hidrodinámicos en sus inmediaciones. Un resultado similar se consigue al utilizar modelos estocásticos para analizar el depósito como el DBM. En base a estas suposiciones se pudo realizar un análisis sobre dedos de crecimiento, estudiar los distintos modos de transporte en el modelo (difusión, migración y convección) y su influencia sobre el crecimiento de depósitos en el sistema. El comportamiento del fluido así como el de las curvas de nivel de contracción acuerda cualitativamente con lo obtenido experimentalmente en los trabajos ya referenciados.

Si bien el modelo no ha sido contrastado con experimentos de laboratorio aún, se ha observado su concordancia cualitativa con resultados previos, tanto numéricos como experimentales, hallados en las referencias mencionadas, cabe destacar que el objetivo principal de este trabajo consistió en la implementación de un modelo numérico, y que con el solo hecho de que converja, dada su complejidad, ya es en si mismo un objetivo cumplido. En este sentido, los números adimensionales utilizados, por ejemplo, son muy distintos a los resultantes al utilizar los parámetros físicos reales de los experimentos. Esta situación no presenta disimilitudes con otros modelos numéricos similares siendo, dada la inestabilidad y rigidez del problema, una forma de tratar numéricamente este tipo de sistemas. Se espera en breve someter el modelo a contrastaciones experimentales especialmente diseñadas para ello.

El modelo así desarrollado permite una solución alternativa para un problema ya estudiado con anterioridad. Una mejora sustancial sería utilizar la herramienta NAST3D y acoplarla con las ecuaciones de Nernst Planck y Poisson tridimensionales. Los dominios en tres dimensiones aproximan en mejor forma lo que sucede en una celda electroquímica además de permitir una visualización mucho más detallada del problema. Sin embargo este tipo de dominios tiene un costo computacional muy alto y se haría necesario tomar dos medidas fundamentales para aminorar este costo:

1. *Discretización temporal con sistemas implícitos*: los sistemas implícitos tienen una mayor estabilidad numérica para pasos de tiempo más grandes. En oposición son mucho más complejos. Sin embargo, vale recordar que las condiciones de estabilidad sobre el espaciado de la grilla son muy restrictivas en tres dimensiones.
2. *Paralelizar el sistema*: Actualmente el sistema se resuelve de manera serial. Esto hace que sistemas pequeños (con alrededor de 10000 celdas) tomen tiempos muy grandes (150 horas máquinas para 1000 pasos de tiempo). Esto muestra la necesidad de paralelismo a la hora de correr sistemas grandes en tres dimensiones.

Apéndice:

Introducción al modelo en tres dimensiones

Si bien en esta tesis se presentó un modelo simplificado en dos dimensiones, está en este momento en etapa de testing un programa extendido en tres dimensiones: NaSt3dECD. En el presente apéndice se darán algunos detalles de todo lo ya avanzado con dicho programa. Basado en NaSt3DGP, NaSt3dECD (o Navier Stokes 3D with Electro Chemical Deposition) es una implementación en C++ para simular en el tiempo fluidos incompresibles según las ecuaciones de mecánica de Navier-Stokes, la ecuación de Nernst-Planck, la ecuación de Poisson, y la ecuación de temperatura como ya pudimos ver a lo largo de esta tesis. Además del sistema de grillas alternadas que utiliza el sistema en dos dimensiones, el sistema NaSt3dECD posee otras grandes cualidades que reducen el error de cómputo y perfeccionan el nivel de procesamiento del programa. Presentaremos algunos de estos factores y daremos una breve descripción de los mismos:

Sistema de diferencias finitas con tamaño de celda variable

Además de los problemas de estabilidad que surgen con la discretización de un problema continuo surge otro problema que radica en que generalmente la evolución de un problema en el tiempo no evoluciona a la misma velocidad en todo el dominio o que simplemente se quiere estudiar un determinado sector del dominio en mayor profundidad que el resto. Si quisiéramos afinar el espaciado de la grilla para obtener mayor precisión en una determinada parte del dominio tendríamos que pagar el precio de una mayor precisión en todo el problema resultando más tiempo de cálculo desperdiciado. Una solución a este problema es que el espaciado entre cada x_i sea variable.

La idea del método de diferencias finitas con espaciado variable es muy simple. Volvamos a calcular las derivadas de primer orden

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_i^{der} = \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{\delta x_{i+1}}, \quad \left[\frac{du}{dx} \right]_i^{cen} = \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{\delta x_{i+1} + \delta x_i}, \quad \left[\frac{du}{dx} \right]_i^{izq} = \frac{u(x_i) - u(x_{i-1}))}{\delta x_i}$$

donde $\delta x_i = x_i - x_{i-1}$

y las de segundo orden

$$\left[\frac{d^2 u}{dx^2} \right]_i = \frac{1}{\delta x_i} \left(\frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{\delta x_{i+1/2}} - \frac{u(x_i) - u(x_{i-1}))}{\delta x_{i-1/2}} \right)$$

donde $\delta x_{i+1/2} = \frac{\delta x_{i+1} - \delta x_i}{2}$ y $\delta x_{i-1/2} = \frac{\delta x_i - \delta x_{i-1}}{2}$

El sistema VONOS

El método VONOS (siglas de Variable-Order Non-Oscillatory Scheme) es un sistema de basado en el método QUICK de tipo upwind pero de mayor orden con la ventaja de que no oscila sobre la solución y de ser más rápido de calcular que otros métodos de su mismo orden. A pesar de que es el método que el software utilizará por defecto, no extenderé la explicación de este algoritmo debido a su gran complejidad, sin embargo, aquellos interesados podrán referirse a la bibliografía [12].

Cálculo de la ecuación de Poisson mediante Bigstab

La técnica del gradiente biconjugado estabilizado, Bigstab, para el cálculo de los laplacianos, difiere de los métodos iterativos como el SOR, ya que es un método más eficaz que los iterativos porque se basa en propiedades sobre los autovalores de una matriz no simétrica y una matriz preconditionada a partir de las matrices del sistema. Para aquellos interesados sobre el método pueden consultar en la bibliografía [14].

Paralelismo

NaSt3dECD fue diseñado de manera que el programa puede ejecutarse de forma paralela, dividiendo los dominios entre las distintas máquinas. La biblioteca utilizada para paralelizar al sistema fue MPI, y dado que el sistema fue desarrollado mediante clases, el paralelismo se encuentra en el nivel más bajo del programa, permitiendo la formulación de ecuaciones de manera transparente.

El formato de salida

NaSt3dECD guarda la historia de la simulación a medida que transcurre y guarda cada variable en un archivo diferente con un formato estándar llamado NetCDF. Esto incrementa notablemente la capacidad de los programas de visualización que pueden utilizarse con un costo de programación mínimo, además de la capacidad de datos a almacenar, y brinda la posibilidad de realizar seguimientos en tiempo real una vez calculado el proceso.

El paquete NetCDF proporciona un formato de almacenamiento estándar y funciona como una biblioteca de entrada - salida, que puede ser llamada desde programas C, C++, Ada, FORTRAN, y Perl, entre otros lenguajes, lo que hace que sea fácilmente utilizable por varios programas. Esta biblioteca almacena y recupera datos en archivos que son independientes de la plataforma y que son autodescriptivos. Cada archivo puede contener variables multidimensionales identificadas por un nombre único, el tipo de cada variable, y datos auxiliares como unidades, un texto descriptivo o información específica para el programa que se encargará de utilizarlo.

Además, ya está implementada una interfaz de visualización basada en el software OpenDX. OpenDX consiste en un ambiente de visualización que da al usuario la habilidad de aplicar técnicas avanzadas de visualización y análisis de sus datos. Estas técnicas pueden ser aplicadas para ayudar a los usuarios a obtener nuevas perspectivas y conocimiento a partir de los datos generados por sus aplicaciones en un amplio campo de conocimiento como, por ejemplo, ciencia, ingeniería, medicina y negocios.

El sistema Navsetup

El sistema NaSt3dECD está dividido en dos programas *navsetup*, encargado de generar las condiciones en las cuales correrá el sistema y *navcalc*, encargado de correr la simulación generada por *navsetup*. Esto hace que el software pueda acomplejarse permitiendo su fácil desarrollo. NaSt3dECD provee además una interfaz en texto muy fácil de usar para describir la geometría y/o varios parámetros de los problemas. Esta interfase también provee la capacidad de importar o exportar los resultados numéricos.

Bibliografía

- [1] T.Vicsek, Fractal Grow Phenomena (World Scientific, 1989).
- [2] F.Chang, H.Li, D.Liu, L.Lin, Phase transition for dielectric breakdown model, Communications in nonlinear science & numerical simulations, vol.2, N°4(1997) 201- 204
- [3] V. Fleury, J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, Mechanism of a morphology transition in ramified electrochemical grow, Letters to nature, vol. 367(1994)435-438.
- [4] D. Otero, G. Marshall and S. Tagtachian, From a compact to rugged border in ramified copper electrodeposits, Fractals, vol. 4, N°1 (1996) 7-16
- [5] J. Huth, H. Swinney, W. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul, Phys. Rev. E 51, 3444 (1995).
- [6] G. Marshall, Solución numérica de ecuaciones diferenciales. Tomos 1 y 2. Editorial Reverte (1985)
- [7] E. Mocskos, F. Daffara, La naturaleza tridimensional del transporte iónico de la electrodeposición en celda delgada. Tesis del depto de computación de la universidad de Bs. As. (2003)
- [8] D. J. Tritton, Physical fluid dynamics, 2nd edition Claredon press. Oxford (1988)
- [9] P. Mocskos, Simulación y análisis de sistemas complejos. Tesis de la fac. de ingeniería de la universidad de Bs. As. (1996)
- [10] G. Marshall, P. Mocskos, Growth model for ramified electrochemical deposition in the presence of diffusion, migration, and electroconvection. Physical Review E vol. 55 number 1 (jan 1997)
- [11] P. Roache, Computational fluid dynamics. Aerodynamics Research Department, Albuquerque, New Mexico N.M 87108 (1972).
- [12] Varonos, G. Bergeles. Development and asseessment of a variable order non-oscillatory scheme for convection term discretization Laboratory of AerodynamicsFluids Section, Department of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens, Int. J. Numer. Meth. Fluids, 26: 1-16 (1998)
- [13] G.Marshall, P. Mocskos, H. Swinney, J. Huth.Buoyancy and electrically driven convection models in thin-layer electrodeposition. Physical review E feb 1999 vol 59, number 2

- [14] Peláez, J. Salas, G. Larrazábal, P. Guillén. Análisis de Técnicas de Precondicionamiento para los sistemas lineales provenientes del simulador SEMIYA de INTEVEP (Junio, 2002).
- [15] Estudios experimentales y teóricos del transporte iónico en electrodeposición en celdas delgadas. Tesis doctoral de la Lic. Silvina Dengra. Departamento de computación. Facultad de ciencias exactas y naturales. Agosto 2004.
- [16] M. Griebel, T. Dornseifer, Neunhoffer. Numerical Simulation in Fluid Dynamics. A Practical Introduction. SIAM 1997
- [17] Ver referencia [50].
- [18] Y.L. Xin, Organisation and spread of electrochemical therapy (ECT) in China, Eur. J. Surg. Suppl. 574 (1994) 25-30.
- [19] Y.L. Xin, The clinical advance in application of EChT within the past ten years. Preprints from the 2 nd international symposium on electrochemical treatment of cancer, Beijing, 27-30 Sep., 1998, p. 81-92.
- [20] Y.L. Xin, Advances in the treatment of malignant tumours by electrochemical therapy (ECT), Eur. J. Surg. Suppl. 574 (1994) 31-35.
- [21] Y.L. Xin, F. Xue, B. Ge, F. Zhao, B. Shi and W. Zhang, Electrochemical treatment of lung cancer, Bioelectromagnetics 18 (1997) 8-13.
- [22] L.A.G. Ries, C.L. Kosary, B.F. Hankey, B.A. Miller, L. Clegg and B.K. Edwards, SEER Cancer Statistics Review, 1973-1996, National Cancer Institute, Bethesda, MD, USA, 1999.
- [23] M.K. Schauble, M.B. Habal and H.D. Gullick, Inhibition of experimental tumor growth in hamsters by small direct currents, Arch. Pathol. Lab. Med. 101 (1977) 294-297.
- [24] M.B. Habal, Effect of applied dc currents on experimental tumor growth in rats, J. Biomed. Mat. Res. 14 (1980) 789-801.
- [25] M.B. Habal and M. K. Schauble, Clinical device note: an implantable DC power unit for control of experimental tumor growth in hamsters, Med. Instrum. 7 (1973) 305-306.
- [26] L. Samuelsson, Electrolysis and surgery in experimental tumours in the rat, Acta Radiol. 22 (1981) 129-131.
- [27] L. Samuelsson, L. Jönsson and E. Ståhl, Percutaneous treatment of pulmonary tumors by electrolysis, Radiologie 23 (1983) 284-287.

- [28] L. Samuelsson, L. Jönsson, I.-L. Lamm, C.-J. Lindén and S.-B. Ewers, Electrolysis with different electrode materials and combined with irradiation for treatment of experimental rat tumours, *Acta Radiol.* 32 (1990) 178-181.
- [29] L. Samuelsson, I.-L. Lamm, C.E. Mercke, E. Ståhl and L. Jönsson, Electrolytic tissue destruction and external beam irradiation of the lung, *Acta Radiol.* 26 (1985) 521-524.
- [30] J. Huth, H. Swinney, W. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul, *H Phys, Rev. E* 51, 3444 (1995)
- [31] V. Fleury, M. Rosso and J. N. Chazalviel, in *Fractal aspects of materials*, ed. By F. Family, P. Meakin, B. Sapoval and R. Wool, *MRS Symposia Proc* 367 (Material Research Society, Pittsburg, 1995) 183
- [32] Kuhn, and F. Argoul, *Fractals*, 1, 451 (1993)
- [33] G. Marshall and P. Mocskos, *Phys, Rev. E* 55, 549 (1997)
- [34] S. Dengra, G. Marshall and F. Molina, *J. Phys. Soc. Japan* 69, 963 (2000)
- [35] G. Gonzalalez, G. Marshall and F. Molina, S. Dengra and M. Rosso, *J. Electrochem. Soc.* 148 C479 (2001)
- [36] J. N. Chazalviel, *Coulomb Screening by Mobile Charges Applications to Material Science, Chemistry, and Biology*, Birkhauser Verlag. (1999).
- [37] R. Bruisma y S. Alexander. *J. Chem Phys* 92,3075 (1990)
- [38] Suzuki, Sawada, *Phys Rev. A* 27, 478 (1983)
- [39] McKinney, *GroundWater lecture Notes*, CE 3851, Texas 2000
- [40] E. Scannapiego, F. H. Harlow, Los Alamos Nat. Lab. September. (1995)
- [41] R. L. Burden and J. D. Faires, *Numerical Analysis*, PWS Boston (1985)
- [42] J. M. Bockris, K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum/Rosetta, N.Y. (1977)
- [43] S.L. David, D.R. Absolom, C.R. Smith, J. Gams and M.A. Herbert, Effect of low level direct current on in vivo tumor growth in hamsters, *Cancer Res.* 45 (1985) 5625-5631.
- [44] A.A. Marino, D. Morris and T. Arnold, Electrical treatment of Lewis lung carcinoma in mice, *J. Surg. Res.* 41 (1986) 198-201.
- [45] D.M. Morris, A.A. Marino and E. Gonzalez, Electrochemical modification of tumor growth in mice, *J. Surg. Res.* 53 (1992) 306-309.
- [46] H. Fujikawa and M. Matsushita, *J. Phys, Soc. Japan* 58, 387 (1989)

- [47] Penny Smith, Immortal Smooth Solution of the Three Space Dimensional Navier-Stokes System, 5 Oct 2006
- [48] Ciarlet, P. (1978). The finite Element Method for Elliptic Problems. Amsterdam: North-Holland.
- [49] Patankar, S. (1980). Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. N.Y.: McGraw-Hill
- [50] Canuto, C., Hussaini, M., M.Quarteroni, A., & Zang, T. (1988), Spectral Methods in Fluid Dynamics. Berlin: Springer-Verlag.
- [51] Jorge Amador del Prado, revista Episteme de la universidad de Méjico. nro 7 año 2 enero-marzo 2006.
- [52] Hackbusch, W., (1992). Elliptic Diferencial Equations, Theory and Numerical Treatment. Berlin: Springer-Verlag.
- [53] Babuska, I., Zienkiewicz, O., Gago, L., & Oliviera, E, Eds. (1986). Accuracy Estimates and Adaptative Refinement in Finite Element Computations. N.Y. John Wiley.
- [54] Bank, R. (1994). PLTMG: A Software Package for Solving Elliptic Partial Differential Equations, Users Guide 7.0 Philadelphia. SIAM
- [55] Johnson, C. (1987) Numerical Solutions of Partial Differential Equations by the Finite Element Method. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- [56] McCormick, S. (1989) Multilevel Adaptative Methods for Partial Differential Equations, Philadelphia: SIAM
- [57] Templates for the Solution of Linear Systems: Building Bloks for Iterative Methods. Richard Barrett, Michael Berry, Tony Chan, James Demmel, June Donato, Jack Dongarra, Victor Eijkhout, Roldan Pozo, Charles Romine, and Henk van der Vorst.
- [58] Kessler, R. (1987) Nolinear transition in three dimensional convection. J. Fluid Mech, 174, 357-379.
- [59] G. González, Transporte iónico y patrones de crecimiento en electrodeposición ramificada, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [60] G. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina and S. Dengra Phys. Rev E 65, 051607 (2002).
- [61] G. Marshall, E. Mocskos, F. V. Molina and S. Dengra. Phys. Rev E 68, 021607 (2003).

- [62] Marta Monfort. Tesis de Lic. "Estudio del crecimiento de depósitos en electroquímica bipolar espacialmente acoplada". 2006
- [63] G. González , A. Soba, G. Marshall, F. V. Molina. "Dense branched morphology in electrochemical deposition in a thin cell vertically oriented", 4th Int. Symp. Electrochemical Processing of Tailored Materials, 3-5 Oct. 2005, Kyoto University, Japan (to appear in *Electrochimica Acta*).
- [64] El programa NaSt2D puede obtenerse de <ftp.lrz-muenchen.de> en el directorio /pub/science/fluidynamics/cfd/NaSt2D