



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

Aguirre, Jaime; Chejne, Farid; Darío Álvarez, Hernán
Una aproximación a los comportamientos caóticos en procesos químicos
Dyna, vol. 71, núm. 143, noviembre, 2004, pp. 111-124
Universidad Nacional de Colombia
Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614311>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

UNA APROXIMACIÓN A LOS COMPORTAMIENTOS CAÓTICOS EN PROCESOS QUÍMICOS

JAIME AGUIRRE

Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

FARID CHEJNE

Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

HERNÁN DARÍO ÁLVAREZ

Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

Recibido para revisar 1 de Junio de 2004, aceptado 24 de Septiembre de 2004, versión final Septiembre 30 de 2004

RESUMEN: En este trabajo se hace una presentación general acerca de la dinámica de sistemas no lineales y se recogen diferentes aspectos de los comportamientos caóticos que les son propios, centrandó la atención en aquellos que son típicos de la ingeniería química. Se muestra la importancia de introducir el estudio del caos como parte de los programas de pregrado, para facilitar la comprensión de muchos fenómenos hasta ahora mal explicados con las teorías clásicas.

PALABRAS CLAVES: Caos, sistemas complejos, proceso químico.

SUMMARY: In this paper a general presentation is made about the dynamics of non linear systems and different aspects of the chaotic behaviors are picked up that are they own, centering the attention in those that are typical of the chemical engineering. The importance is shown of introducing the study of the chaos like a part of the undergraduate programs, to facilitate the understanding of many phenomena up to now not well explained with the classic theories.

KEY WORDS: Chaos, complex systems, chemical process.

1. INTRODUCCIÓN

En ingeniería química son comunes los procesos con múltiples componentes que implican la presencia simultánea de fases líquidas, sólidas y gaseosas, además de la presencia de gradientes de presión, temperatura y/o concentración, y donde co-existen fenómenos de transporte, de transferencia y de transformación química o de generación de superficie (sólidos fraccionados, gotas, burbujas, ..). Este acoplamiento de dinámicas entrelazadas, generalmente no lineales, hacen que la complejidad sea algo intrínseco a los fenómenos físico-químicos.

De aquí que la dinámica no lineal está presente en casi todos las áreas de trabajo de la industria

química: procesos convectivos y difusivos en medios tortuosos (poros de adsorbentes, empaques de torres, granos de catalizador, filtros, lechos fluidizados); operaciones unitarias no convencionales como la separación con membranas (ultra-filtración, diálisis); la cinética de fenómenos controlados por mecanismos de reacción-difusión; las reacciones químicas y bio-químicas, al igual que del equipo de soporte para procesamiento (reactores CSTR, tubulares). La dinámica no lineal se presenta en los procesos termodinámicos alejados del equilibrio y en la modelación de procesos físico-químicos discretos, como la absorción y la destilación en multi-etapas, representados por ecuaciones de diferencias finitas tipo Riccati, entre otras.

El flujo turbulento y las reacciones químicas ejemplo, algunas de las áreas donde las leyes del caos prometen importantes avances para la industria de procesos químicos. El impacto causado por la comprensión cada vez mayor de los fenómenos caóticos ha inducido a los ingenieros de empresas químicas, como la Shell, a ser más cuidadosos en el momento de evaluar resultados reportados por sus asistentes de laboratorio y de planta.

El estudio del caos podría facilitar la respuesta a muchas inquietudes hoy vigentes en la ingeniería química. Por ejemplo :

- ¿Cómo predecir la estabilidad y la multiplicidad de puntos de trayectorias de reacción ?. Este tipo de comportamiento se encuentra, entre otros, en reactores fluidizados continuos y exotérmicos [Luss y Amundson, 1968].
- ¿Cómo responde el sistema ante pequeñas y grandes perturbaciones?. Sabemos bien las dificultades, de estabilidad y convergencia, que aparecen cuando se realizan análisis de sensibilidad en el diseño de plantas químicas [Elnashaie, 1977].
- ¿Cómo concebir dispositivos apropiados de mezcla turbulenta en el estudio de fluidos complejos? (pastas, suspensiones, dispersiones, emulsiones,...): ¿Es necesario hacer una descripción detallada de la textura de partículas y de las interacciones de fases?. ¿Se requiere definir medios pseudo-homogéneos con propiedades medias efectivas?.
- ¿Cómo influyen la forma de las partículas, los fenómenos de superficie, y la granulometría sobre las propiedades reológicas de las dispersiones sólidas finamente divididas?. ¿Cual es su efecto sobre el flujo, la facilidad de molienda?.
- En el caso de catalizadores (gran parte descubiertos fortuitamente y obtenidos empíricamente): ¿Hay medios racionales, como puede ser la teoría de fractales, de concebir nuevos catalizadores para una

sobre superficies catalíticas son, a título de reacción dada?. ¿Cómo prepararlos a escala industrial ?. En el caso de conocer la formulación a escala de laboratorio: ¿Cómo manejar su actividad, su selectividad, su resistencia al envejecimiento?

- ¿Es posible, conociendo el comportamiento atómico o molecular de las sustancias en interacción, preparar materia con información ?. ¿ Como hacer que dos o más moléculas entren en contacto, no por la aleatoriedad del movimiento browniano o por agitación forzada, sino por “emisión-recepción” de información ?. Se cambia una fuerte creación de “entropía energética” (en el sentido de Boltzmann) por una menor creación de “entropía de información” (en el sentido de Shannon) haciendo el contacto más eficiente y eficaz, en energía y en tiempo. En los mezcladores industriales la energía gastada es del orden 10^{10} veces la “energía mínima” (entendida a esta como la estrictamente necesaria para el rompimiento de los enlaces químicos). ¿Cómo disminuirla sustancialmente?.
- ¿Cómo garantizar el flujo de información? (¿Procesos de adsorción - desorción reversible de moléculas A y B?). ¿Cómo manejar la selectividad? (capacidad de reconocimiento entre moléculas afines?). Se necesita re-pensar las operaciones unitarias en términos de transferencia de información entre moléculas, “reconociéndose” unas con otras. Las operaciones con membranas, por ejemplo, son permo-selectivas, hay información auto contenida.

2. LOS SISTEMAS COMPLEJOS

Los sistemas, en relación con el caos, se dividen en dos (2) categorías: los disipativos, en los cuales hay degradación de energía, y los Hamiltonianos, en los que hay conservación de la energía mecánica. Sin embargo es la interacción entre sus componentes lo que los caracterizan, de ahí la importancia, por ejemplo, en el estudio de relaciones entre equipamientos

de una planta química.

2.1. SISTEMAS DINÁMICOS NO LINEALES

Los sistemas no lineales son la fuente del caos; se describen con una ecuación no lineal o por un conjunto de ecuaciones, de carácter no lineal, las cuales pueden ser algebraicas, integrales, diferenciales (ordinarias o parciales) o combinación de ellas.

El comportamiento asintótico de las ecuaciones diferenciales, de interés en la teoría del caos, sólo se abordó a finales del siglo XIX por Poincaré al introducir la visualización cualitativa de un fenómeno dinámico bajo el concepto de “espacio de fases”, en esta representación la interpretación es secundaria puesto que la ley de evolución es la misma, independientemente de que la variable sea un número de fluidización o una concentración de reactivos.

La no linealidad se presenta, por ejemplo, donde hay cambios en la magnitud de la respuesta para un mismo valor de la entrada (ganancia); o cambios direccionales de la ganancia, o en fenómenos de histéresis, estos fenómenos son típicos de los procesos irreversibles. Varios estados estacionarios aparecen, por ejemplo, al modelar la dinámica de un reactor catalítico en lecho fluidizado para una reacción irreversible, en fase gaseosa [Luss y Amundson, 1968].

Una iniciación a las ideas del caos requiere de la noción de estabilidad lo que implica conocer las funciones (f_i) que gobiernan la evolución de las variables de estado (x_i) y los parámetros de control (λ_j), que pueden modificar el proceso. Una ley de evolución disipativa puede ser escrita en la siguiente forma: $\frac{dx_i}{dt} = f_i(\Delta^2 x, \Delta x, x, I)$. El obtener toda la información posible de las soluciones de la ecuación a partir de las condiciones iniciales permite la caracterización del comportamiento asintótico de las trayectorias en el espacio de fases (o de estado).

Para el caso en que el sistema evoluciona en el tiempo, y de manera uniforme en el espacio, se tiene que a partir de un estado inicial $\mathbf{x}^{(0)}$, y para un valor de δ dado, se alcanzan los estados $\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}, \dots, \mathbf{x}^{(k)}$ mediante iteración de la función \mathbf{f} , esto es $\mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)}) = \mathbf{x}^{(k+1)}$. Este proceso continúa hasta alcanzar un cierto estado estacionario, cuya estabilidad depende de la no linealidad del sistema representado.

Cuando un sistema en estado estacionario y fuera del equilibrio, deja de ser estable, se reordena, muta estructuralmente, y su mantenimiento requiere de un suministro continuo de energía; de lo contrario evoluciona – para presión y temperatura constantes – a un mínimo de la energía de Gibbs.

¿Pero cuando puede desestabilizarse?. La termodinámica de procesos irreversibles permite deducir claramente que, siendo la producción de entropía la suma de productos de flujos (J_i) por fuerzas (X_i), para el caso de leyes fenomenológicas lineales ($J = L \cdot X$, con $L > 0$) la segunda derivada de la producción de entropía es positiva: los estados estacionarios siempre son termodinámicamente estables. No es igual si las leyes fenomenológicas son no lineales. La estabilidad del sistema depende de si la fuerza termodinámica sobrepasa o no un cierto “umbral crítico” [Prigogine, 1977]. El alejamiento del equilibrio conlleva una ruptura de simetría, se vuelve un factor estructurante; mientras mas se distancie del equilibrio la estructura emergente se hace mas compleja, hasta el punto que no es posible reconocer fácilmente ninguna organización, ni temporal ni espacial. Se alcanza el caos.

2.2. EL CAOS: UNA INTRODUCCIÓN

El término caos fue acuñado por Yorke (1973) en lugar de “aperiodicidad” usado por Lorentz. En el diccionario del caos hay conceptos como los de soluciones periódicas, ciclos límite, sumideros o pozos, fuentes, “sillas de montar”, atractores extraños, bifurcaciones, catástrofes y otras más, con los cuales hay que

familiarizarse si se desea emprender estudios sobre este tema.

Un sistema no necesita ser complejo, con ruido o de difícil medición experimental para mostrar comportamiento caótico. Pero si debe ser de tipo no lineal, y si evoluciona de manera continua en el tiempo, debe tener más de un grado de libertad. Al caos también lo caracterizan la sensibilidad a las condiciones iniciales, el paso de la unidad individual a la simetría recursiva entre niveles de escala y el poseer mecanismos de re-alimentación.

Un sistema dinámico es caótico si cumple las dos características siguientes [Devaney, 1993]: Sus puntos periódicos son densos (en todo subconjunto Y , del conjunto X , existe un punto “ y ” arbitrariamente cercano a un punto cualquiera “ x ”) y es transitivo (para cualquier par de puntos (x,y) y algún $\hat{\epsilon} > 0$, existe un tercer punto “ z ” dentro del $\hat{\epsilon}$ de “ x ”, cuya órbita cae en el $\hat{\epsilon}$ de “ y ”). Se acostumbra enunciar, además, la condición de ser altamente sensible a las condiciones iniciales, sin embargo se ha demostrado que si las dos primeras se cumplen, la tercera también.

Hay dos (2) enfoques básicos del caos [Hayles, 1993]: un primer enfoque es el caos como precursor y compañero del orden, centrado en el papel que juegan las estructuras disipativas en sistemas fuera del equilibrio como elementos de auto-organización, a través de un descenso ordenado al caos (Escuela de Prigogine); el segundo enfoque, de acuerdo a Feigenbaum, Mandelbrot, Shaw y otros, estudia el orden oculto en el caos, la estructura de los atractores extraños y la capacidad que hay en estos de generar información.

También se habla de rutas diferentes hacia el caos, las tres (3) más comunes son: la de Ruelle-Takens- Newhouse, la de bifurcación por doblamiento del período, propuesta inicialmente por Feigenbaum y típica en reacciones químicas, y la ruta de intermitencia (oscilaciones periódicas para ciertos intervalos de tiempo, combinadas con oscilaciones no periódicas de duración finita).

Para que un sistema dinámico sea caótico debe poseer, como ya se dijo, una alta sensibilidad a las condiciones iniciales de modo que, sin importar con que precisión se midan, la predicción de su futuro se vuelve radicalmente errónea luego de cierto tiempo.

Los sistemas lejos del equilibrio evolucionan hacia estados coherentes y auto-organizados, réplica de estructuras básicas y elementales, hasta alcanzar un punto de bifurcación [Nicolis, 1995]. A partir de éste punto el sistema elige de manera aparentemente aleatoria un camino, se comporta como un todo y se crean interacciones de largo alcance que garantizan globalmente la coherencia del sistema. Hay una alta comunicación entre cada elemento constitutivo del sistema, mostrando que el comportamiento colectivo está por encima del comportamiento individual.

Las soluciones de un sistema dinámico pueden corresponder a un estado único y estacionario descrito por un punto fijo en el espacio de fases. Este punto puede ser un pozo o atractor, si el estado es estable; o una fuente o repulsor, si el estado es inestable.

Si la solución de un sistema dinámico es un pozo, se cumple que cualquier perturbación del sistema alrededor del pozo no afecta el punto final del proceso y en un tiempo finito el sistema evoluciona hasta alcanzarlo nuevamente. Por tal motivo al pozo se le llama atractor de punto fijo.

En un sistema dinámico se pueden dar otras soluciones, como las periódicas, las cuales se aprecian en el espacio de fases como una curva cerrada, denominada ciclo límite si posee un período único (caso de ciclo de Van der Pol); doble ciclo, si posee dos períodos y así sucesivamente. Los ciclos límites son soluciones que se repiten por siempre; su observación es posible hacerla globalmente, analizando la totalidad de la región a través de los mapas de Poincaré que permiten una reducción de la dimensión por parte del observador. Esta característica la hace diferente de los otros tipos de soluciones, que pueden verse localmente.

Recordemos que las oscilaciones periódicas, como las generadas con el modelo de Lotka-Volterra (interacción presa-depredador), son comunes a muchas reacciones químicas del tipo oxidación-reducción y a procesos retroalimentados con estabilidad marginal [Ogata, 1983].

Las soluciones tipo silla [Stewart, 2002] son de punto fijo, con la característica de ser estables, al desplazarse en un sentido de la superficie de respuesta e inestable en cualquier otro.

Los sistemas en los que se presentan fenómenos como los de reacción-difusión [Petrovskii, 2003; Cooper, 2001; Berezowski, 2000] evolucionan hasta alcanzar estados estacionarios que no siempre corresponden a un estado homogéneo en el espacio y en el tiempo, sino que dependiendo del valor de uno de sus parámetros (ϵ) se rompe la simetría y se presenta un patrón de co-existencia repetitiva de zonas de alta y baja densidad. Estos sistemas pueden exhibir todo tipo de comportamiento caótico, incluyendo el punto fijo, la bifurcación de doble período de Feigenbaum, caos intermitente y caos meta-estable.

2.3. MÉTRICAS DEL CAOS

La caracterización del caos, con pocos grados de libertad, puede hacerse experimentalmente sin conocimiento previo de las ecuaciones de evolución del sistema, e incluso sin conocimiento previo de la dimensión del espacio de fases, con ayuda de métricas diferentes. La dimensión fractal (medida de la "densidad" con que el atractor llena el espacio de fases) y la dimensión de correlación (la cual incluye un concepto probabilístico, que no existe en la fractal). Ambas sirven para dar cuenta de la ordenación espacial - o de estructuración morfológica - a menudo no tenida en cuenta (supuestos de homogeneidad espacial como en el caso de reactores bien mezclados) pero de gran importancia si recordamos el trabajo sobre química del matemático Alan Turing, en el cual postula la

formación de patrones de concentración, a partir de sistemas inicialmente homogéneos, siempre y cuando los reactivos tengan velocidades de difusión diferentes.

Para la ordenación temporal - o ritmos - los exponentes de Lyapunov buscan medir la separación entre trayectorias del sistema que parten de estados iniciales separados una cota δ , de modo que se detecte algún comportamiento anómalo en la separación entre las trayectorias a medida que avanza el tiempo. En este sentido, lo más complicado es detectar el tiempo necesario para apreciar una separación apreciable entre las dos trayectorias.

Algunas métricas son fuertemente dependientes del grado de precisión del método que se utilice para hallar las trayectorias. En el caso de utilizar un método analítico, el cálculo de la separación entre dos trayectorias contiguas es mucho más certero que cuando el cálculo se da a través de una solución numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales que describen dinámicamente el sistema. Otra aproximación de interés es el uso de un modelo aproximado del proceso, usado como predictor; Un filtro de Kalman, por ejemplo, puede ayudar a diagnosticar en línea el comportamiento del sistema [Jiang, 1999].

2.4 EL CAOS DESDE EL FENÓMENO, EL MODELO Y LOS CÁLCULOS

Según "The Society for Computer Simulation" cualquier intento de modelamiento y simulación implica inicialmente proponer un "modelo conceptual" a partir de un análisis detallado de la situación física, y posteriormente realizar una actividad de programación para obtener el "modelo computacional", cuyos resultados se validan frente a la información experimental.

Lo anterior requiere de al menos seis (6) fases [Oberkampf, 2002], que para situaciones complejas son: Modelamiento conceptual, modelamiento matemático, discretización de las ecuaciones diferenciales y selección del algoritmo, programación computacional del

modelo discretizado, solución numérica, y representación de la solución. Todos ellos con posibilidad de contener incertidumbre, bien sea aleatoria (intrínseca a algunas de las variables) o epistémica (por desconocimiento de la real naturaleza del fenómeno, o por falta de información), o contener errores asociados a los procesos de conversión a la matemática discreta para el tratamiento por análisis numérico y a la representación de la solución a través de la visualización gráfica, la animación o a la realidad virtual, entre otras. Para el analista, todo ello introduce una incógnita sobre la fuente del caos que capta en sus análisis.

La mayor parte de las ecuaciones no lineales son no integrables - algunas excepciones son el péndulo simple y el problema de los dos cuerpos - y deben solucionarse numéricamente. Son precisamente estas últimas las que pueden generar caos para ciertos valores de los parámetros que las caracterizan, valores cuya determinación no siempre es fácil.

Imaginemos que existe un modelo suficientemente representativo de un fenómeno caótico y que deseamos calcular valores numéricos que representen la trayectoria seguida con la ayuda de un computador: ¿que garantía tenemos de que la trayectoria calculada represente a la trayectoria exacta?.

Si los cálculos implican mantener los valores con seis cifras significativas, cada vez que haya una multiplicación el valor resultante contendrá de once a doce cifras significativas, lo que implica que el computador debe eliminar las seis últimas cifras y esto incide obviamente sobre la dirección de la trayectoria, especialmente si esta es sensible a pequeñas perturbaciones, o lo mismo a pequeños cambios en los valores numéricos.

Resulta por lo tanto que tendríamos tres trayectorias diferentes para algo que consideramos como una sola: la trayectoria del fenómeno real, la trayectoria que representa el modelo matemático (sistema de ecuaciones y sus correspondientes condiciones límite), y finalmente la trayectoria calculada e

interpretada numéricamente por el computador.

Según lo reportan [Ekeland, 1995] y [Bradley, 1995] existe en matemáticas un lema de carácter técnico (conocido como “Shadowing lemma”) el cual, de cierta manera, permite concluir que las trayectorias antes mencionadas son próximas entre si, pues hay compensación entre la incertidumbre sobre la posición inicial y los errores de redondeo. Pero, ¿ cómo saber cuan próximas son estas trayectorias ?. ¿Cuál es el error que se está cometiendo?. Es algo de lo que actualmente no se conoce la solución.

Respecto al tratamiento del error recordemos para finalizar este numeral a John von Neumann: “Nuestro presente tratamiento del error es insatisfactorio y *ad hoc*. El autor está convencido, según ha enunciado hace muchos años, de que el error debe ser tratado por métodos termodinámicos y ser objeto de teoría termodinámica, al igual que lo ha sido la información, gracias a la labor de L. Szilard y C. E. Shannon” (Collected Works, vol. V, p. 329).

3. GENERADORES DE COMPORTAMIENTOS CAÓTICOS

¿Cómo abordar el estudio de fenómenos físico-químicos donde no hay orden aparente?. Una primera aproximación, para fenómenos en los que interviene un gran número de entidades con comportamiento mal conocido pero similar entre si, es aplicar el análisis estadístico el cual, sabemos, se basa en la ley de los grandes números.

La aleatoriedad asociada a un sistema físico, también puede evaluarse haciendo una medida de la “falta de información” de éste a través de la noción de entropía estadística [Haken, 1988].

Ahora bien, ninguna de las propuestas anteriores funciona cuando se trata del tipo de desorden originado por el comportamiento asintótico de sistemas dinámicos no lineales, sensibles a las condiciones iniciales, sean estos

conservativos o disipativos. En este último caso se enmarcan los sistemas termodinámicos, abiertos y lejanos del equilibrio, que intercambian materia y energía con los alrededores. Prigogine ha encontrado en estos sistemas una doble calidad: disipadores de energía de una parte, y auto-organizativos de otra. Son capaces de recuperar, en información, una parte de la entropía producida.

Para una mejor comprensión del tema que tratamos es bueno enfatizar que así como en todo intercambio de energía, algo de ésta se disipa en calor, también cierta información se pierde cuando hay un intercambio real de materia y que parte de esta información se retoma a través de la auto-organización.

La aparición de fenómenos auto-organizados, temporal o espacialmente, dan lugar a estructuras regulares como las observadas en reacciones químicas cuyos mecanismos cinéticos presentan recirculación. Es el típico proceso activación -inhibición: ¿ Caso de las reacciones de polimerización, donde el polímero se ramifica de manera no predecible?.

3.1. LA TURBULENCIA COMO REFERENTE: INTERACCIONES DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO, MASA Y ENERGÍA.

El flujo turbulento tiene acoplados muchos grados de libertad y por lo mismo, incluso para casos simples, es tremendamente complicado realizar los cálculos de solución de las ecuaciones de cambio que lo representan, aún usando computadores muy potentes.

Es por ello que la turbulencia requiere para su estudio de un enfoque diferente al convencional y se ha convertido en una de las áreas en las cuales el estudio del caos está dando resultados interesantes; puede explicar, por ejemplo, como un agitador hace juntar partículas lejanas y separar las muy cercanas. La importancia de ello radica en que la turbulencia está en la base

de todos los fenómenos de transporte de masa y de energía en las cuales se soporta la ingeniería química.

Fluidos poco viscosos, o sea con resistencias débiles al movimiento, son muy sensibles a pequeñas perturbaciones permitiendo la amplificación de las mismas y el desarrollo de sucesivas inestabilidades que conducen a una agitación desordenada y caótica, denominada turbulenta.

Generalmente la transición entre estados laminar y turbulento ocurre por bifurcaciones sucesivas que conducen a estructuras cada vez más complicadas. El flujo turbulento es según los estudiosos [Ottino et al., 1988] la superposición de zonas conformadas por estructuras disipativas, donde el fluido está mezclado caóticamente y la energía cinética de éste se disipa como calor, y de zonas de fluido relativamente calmas como si fueran islas de estabilidad. Es aquí donde aparece claramente el concepto de percolación tal como lo concibe el premio Nobel y químico De Gennes.

Es de señalar que un punto común que acostumbran ignorar las diferentes teorías estadísticas de la turbulencia es el de la intermitencia: La turbulencia no se reparte de manera uniforme en el espacio, sino en forma intermitente. Esta pérdida de información espacial y la morfología de las estructuras turbulentas limita el uso de las teorías a casos de turbulencia en medios reactivos o en combustión turbulenta, por existir en estos últimos cambios continuos de la estructura espacial.

Los problemas que se presentan en el estudio de la turbulencia no nacen de la ausencia de ecuaciones que la representen, sino de su estructura no lineal de tipo cuadrático, lo que implica que cada uno de los turbillones interactúan, a priori, con todos los otros – es el problema de los n-cuerpos, abordado por Poincaré para tres (3) cuerpos, y que en el presente caso es mucho más complicado por tratarse de sistemas no conservativos (energía cinética disipada por la fricción) y de un número inmenso de cuerpos.

Es debido a la gran complejidad de las estructuras fluidas en interacción por lo que el matemático no puede hallar la solución, pues necesita conocer completamente y de manera precisa, las posiciones, velocidades y presiones de todos los turbillones fluidos en un instante inicial, lo cual es propiamente inabordable.

Según la teoría de Hopf-Landau (1948) la turbulencia es una acumulación de movimientos cuasi-periódicos, sin embargo para Ruelle y Takens [Ruelle D., 1995] esta propuesta es incorrecta debido a lo poco probable de la simultaneidad de una serie de cambios topológicos. Ruelle –Takens, en el artículo “On the nature of the turbulence”, proponen la formación de un atractor extraño como explicación de la turbulencia.

Feigenbaum, intuyendo que la esencia del caos debía estar oculta en las ecuaciones de Navier-Stokes para altos valores del número de Reynolds, planteó como hipótesis la acumulación de duplicaciones de período como camino hacia la aparición de la turbulencia.

Muchos cálculos computacionales realizados con ecuaciones de la dinámica de fluidos comprobaron el supuesto de Feigenbaum. Sin embargo, la prueba definitiva ya la había dado, sin saberlo, el físico de bajas temperaturas Libchaber, al experimentar el comportamiento del helio líquido en fenómenos de convección. A muy baja escala espacial, los fenómenos convectivos forman rollos de fluidos girando en direcciones opuestas (tal como los espines de electrones que comparten el mismo orbital) y cuyas oscilaciones, bajo calentamiento moderado, se duplicaban sucesivamente. Experimentos posteriores, para muy diversas circunstancias, confirmaron la predicción de Feigenbaum [Stewart, 2001].

Lo anterior nos permite deducir que hay otros acercamientos al estudio de la turbulencia, que pueden facilitarnos la comprensión de los mecanismos como ocurren la transferencia de calor y de masa, tanto en reactores químicos con agitación, como en sistemas de separación bien sean empacados, pulsantes, de aspersión o

burbujeo, por no mencionar sino unos cuantos donde la turbulencia es vital para disminuir espesores de las capas limitantes del proceso.

3.2 EFECTOS DE REALIMENTACIÓN POR OPERACIONES EN LAZO CERRADO O PROCESO CONTROLADO

Una de las características inherentes a cualquier sistema que presenta superposición de dinámicas individuales es la de ser generadora de caos. En tal sentido, los sistemas de control, con su carácter externo al sistema natural son altamente susceptibles a crear comportamientos caóticos.

Es frecuente encontrar sistemas de recirculación y purga de materia y energía, en procesos químicos cuya reacción tiene limitaciones de conversión y selectividad, con el fin de aumentar su rendimiento. Tales recirculados pueden conducir a comportamientos caóticos bajo condiciones de operación particulares, siempre que aparezcan previamente comportamientos auto-oscilantes. En ese caso, ligeras variaciones en las condiciones iniciales del proceso (concentración de reactivos, temperatura del alimento, etc.) llevan la auto-oscilación a describir trayectorias sensibles a las condiciones iniciales. Todo esto puede ocurrir a expensas de la consideración de proceso autorregulado o controlado de manera indirecta, o incluso, controlado mediante un lazo propio pero con ajustes bastante relajados, aprovechando su característica auto-reguladora.

Si bien no todo reciclo de materia o energía produce auto-oscilación y por lo tanto propensión al caos, si facilita la aparición de comportamientos no deseados, que en determinadas circunstancias podrían convertirse en caóticos. Es por eso que deberían analizarse los posibles comportamientos auto-reguladores de ciertos procesos, antes de permitir que operen sin lazo de control o ajustados de manera laxa. Con frecuencia, pequeñas perturbaciones que

deberían ser atenuadas por la característica auto-reguladora del proceso, generan un atractor extraño en el espacio de estado de operación.

Cualquier lazo de control aplicado a un proceso no es más que una estructura externa de manejo de información, que permite mantener las variables del proceso en valores dados (regulación) o sobre trayectorias temporales especificadas (seguimiento). En tal sentido, el sistema de control aumenta artificialmente el orden dinámico del proceso que controla. Es a través de dicha acción del controlador que se genera el comportamiento de “auto-regulación”.

Como se dijo, la auto-regulación puede generar las condiciones adecuadas para la aparición de comportamientos caóticos. Lo más significativo de esta afirmación es que la robustez o tendencia del sistema de control a retornar a su punto de operación tras una perturbación, preserva al proceso en lazo cerrado de la mayoría de tales comportamientos caóticos. Sin embargo, cuando la robustez resulta insuficiente, bien sea por desplazamiento del punto de operación en el espacio de estado (cuando se hace control de regulación de la salida) o por inestabilidad en el lazo de control, el comportamiento caótico aparecerá [Fermat, 2000].

Tal comportamiento surge porque puede tomarse uno de los puntos iniciales, generando la trayectoria $y_1(t)$ dentro de la región de robustez, mientras que el otro punto generador para la segunda trayectoria $y_2(t)$ está muy cerca del anterior pero fuera de la región de robustez del sistema controlado. De este modo, la trayectoria $y_1(t)$ será convergente a un entorno del valor de estado estacionario y_{EE} en tiempo finito, mientras que la trayectoria $y_2(t)$ diverge a valores significativamente alejados del y_{EE} .

Esto no implica que dicho comportamiento persista siempre, puesto que la realimentación de materia o energía que efectúa el sistema de control intentando preservar el efecto de “auto-regulación”, ofrecerá limitaciones físicas a las

variables manipuladas, impuestas directamente por los intervalos fijos de los elementos finales de control (las válvulas o actuadores), [Qammar et al., 1996].

Cabe anotar aquí, que bajo ciertas condiciones de saturación estos elementos, bajo el comando del controlador, pueden introducir al proceso señales oscilatorias “todo-nada”. Como se opera con retroalimentación de la salida, es posible que las señales de respuesta del proceso ante saturaciones (aperturas o cierres totales del elemento final de control o válvula) y bajo la acción de un controlador de ganancia exagerada, sean también oscilatorias. De este modo, el acoplamiento entre las dos señales oscilatorias produce desfases y ganancias altamente dependientes del punto de operación del proceso y de los ajustes del controlador. Por lo tanto, dos trayectorias que se diferencien ligeramente en el punto de operación o en el ajuste del controlador, producirán trayectorias que delatan un comportamiento caótico pues cumplen perfectamente con el requisito necesario para que el proceso, en auto-oscilación, genere un atractor extraño.

Existen varios trabajos sobre control del caos en procesos continuos de la ingeniería química. Una buena recopilación aparece en [Fradkov and Evans, 2002], en la que los autores reportan varios métodos de control del caos, con aplicación a nivel teórico. Uno de estos es el control prealimentado de péndulos invertidos y sistemas mecánicos, excitados con señales de altas frecuencias. Tales supresores de comportamiento caótico se aplican en la reacción de Belousov-Zhabotinsky a través de señales de ruido blanco, que convierten caos en oscilaciones periódicas.

Todas las técnicas reportadas son postulaciones de mecanismos de prealimentación o lazo no realimentado manipulando una de las perturbaciones (“feedforward control”). Como ejemplos están la linealización del Mapa de Poincaré y la realimentación con retardo para procesos cuya representación matemática pueda separarse en una parte lineal y una no lineal. En este caso se busca hallar un tiempo de retardo fijo en la

parte lineal que ayude a convertir el comportamiento caótico en oscilatorio.

El reporte de Fradkov termina con una discusión breve sobre controlabilidad, identificación y “caotización” de sistemas a través de realimentación (también denominado síntesis de caos o generación de caos). Un dato interesante es que entre los años 1997 y 2000, se publicaron más de 200 artículos en revistas indexadas sobre el tema de control de caos en ingeniería química. Otros trabajos representativos son los de [Vallejo, 2003] y [Parmananda, 1998].

Un ejemplo simple de comportamiento, como los mencionados, se presenta en los sistemas reactivos en los que dos o más efectos dinámicos se interrelacionan. Es el caso de un reactor continuo y agitado en el que, en términos energéticos, la dinámica del enfriamiento se interrelaciona con la dinámica de la reacción química; de este modo, cualquier comportamiento oscilatorio en la dinámica del enfriamiento inducirá un comportamiento también oscilatorio en la temperatura de la masa reactiva. Si el mismo comportamiento oscilatorio de la temperatura del fluido refrigerante o calefactor se aplica en dos puntos muy próximos de la temperatura de la masa reactiva (estado considerado como característico para dicha dinámica de la energía), se obtendrán trayectorias que resultan caóticas siempre que se esté en el límite de robustez del lazo cerrado o en el límite de la energía de activación de la reacción química.

4. ALGUNOS CAMPOS DE INVESTIGACIÓN DEL CAOS EN INGENIERÍA QUÍMICA

De los campos de la ingeniería química citados en la introducción, se resaltan tres (3) que son de inmediato interés investigativo por sus aplicaciones prácticas, ellos son:

4.1 LAS REACCIONES QUÍMICAS

La reacción química, al igual que la difusión

térmica y másica, es uno de los fenómenos donde la irreversibilidad termodinámica permite la auto-organización para sistemas abiertos y lejos del equilibrio. La sola ley de “acción de masas” hace no lineales las ecuaciones de la cinética química, máxime si se introduce el factor exponencial de Arrhenius, para dar cuenta de los efectos de la temperatura.

Las reacciones químicas oscilantes, descubiertas a principios de siglo, solamente comenzaron a estudiarse a partir de los años 80. Después de la reacción de Belousov-Zhabotinsky, han sido reportadas un número importante de reacciones químicas y bioquímicas, especialmente en oxidación orgánica: una de ellas es la oxidación de *p*-xileno a ácido tereftálico; un grupo de científicos e ingenieros de la Du Pont ha mostrado que esta reacción es caótica, a menudo precedida por oscilaciones regulares [Perko, 1991].

Se enuncian a continuación algunas de las reacciones de los procesos químicos, [Pellegrini, 1994], que pueden presentar comportamiento caótico:

- Reacciones químicas genéricas: típicas de los sistemas forzados y de los sistemas controlados. Cuando, buscando mejorar el funcionamiento en estado estable, se aplican oscilaciones forzadas a un sistema químico cuya representación es dada por ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, las respuestas pueden ser cuasi - periódicas o caóticas, muchas de ellas dependiendo de las condiciones iniciales.
- Reacciones de oxidación en catálisis heterogénea: Cuando especies reactivas entran en contacto con una superficie catalítica, una gran variedad de fenómenos no lineales se observan, yendo desde la multi-estabilidad y las bifurcaciones hasta las oscilaciones caóticas [Shabunin, 2003]. Un caso estudiado, con ayuda de simulaciones de MonteCarlo, es el de la oxidación del CO sobre superficies de platino, paladio e iridio; igualmente el de la

reducción de NO con CO sobre platino [Zhdanov, 2002].

- Reacciones en fase gaseosa: en estas reacciones la temperatura hace el papel de auto-catalizador, como ocurre en los procesos de oxidación con O₂, donde la respuesta no lineal puede ser muy compleja.
- Reacciones electroquímicas: las reacciones anódicas, comunes en la electro-disolución de metales, generalmente presentan oscilaciones irregulares. Se ha encontrado comportamiento caótico en reacciones de corrosión de hierro en soluciones ácidas.
- Reacciones bioquímicas: el comportamiento oscilatorio es común en los sistemas bioquímicos como en la glicólisis y en las reacciones enzimáticas oxidasa-peroxidasa. Hay cada vez más argumentos, algunos de ellos basados en los “ritmos circadianos”, a favor de que un sistema biológico no sólo puede, sino que debe ser oscilatorio. Esto se aprecia en las oscilaciones de parámetros físicos como los de la actividad enzimática y las concentraciones de metabolitos.
- Reacciones de polimerización: El comportamiento dinámico de reactores CSTR para la polimerización de radical libre del vinil acetato ha permitido descubrir la presencia de caos por doblamiento de periodo e histéresis [Teymour, 1992].

4.2 LOS LECHOS FLUIDIZADOS

La hidrodinámica de fluidización se enmarca claramente en el contexto de los fenómenos dinámicos no lineales, según estudios con series de tiempo de las fluctuaciones de presión, entre otras, realizados por investigadores como [Schouten, 2001] y [Van der Bleek, 2002].

Las series de tiempo facilitan el análisis de las variaciones que continuamente presentan los lechos fluidizados líquido-gas y sólido-gas, y que se caracterizan por una banda amplia de

ruido de fondo, no caracterizable por el sólo espectro de potencia.

El estudio del caos facilita el escalado (“scale-up” y “scale-down”) basado en parámetros adimensionales. El ajuste de funcionamiento de un lecho ya existente respecto a otro de referencia, requiere del estudio cualitativo de similitud hidrodinámica, comparando los gráficos en el “espacio de estados” y los números invariantes relacionados con las propiedades de las partículas fluidizadas o con las condiciones de operación. Se pueden, además, obtener indicativos acerca de la relación entre los grados de libertad significativos y el número de parámetros adimensionales según el teorema de Vaschy-Buckingham.

Cuando es difícil o imposible dejar constantes, entre el piloto y el sistema industrial, todos los parámetros adimensionales, se escoge el conjunto más representativo de estos para mantener la invarianza; se espera de esta manera que el atractor, y por lo tanto el “número entrópico” adimensional sea el mismo en ambos reactores.

La sola posibilidad de escalar lechos fluidizados, por esta vía, es de gran importancia pues cualquier modelo fenomenológico que se proponga, por completo que sea, lleva implícito una cantidad de suposiciones que escasamente garantiza, para un tipo específico de fluidizador, una posibilidad de acercamiento a lo que realmente pasa.

La ocurrencia de bifurcación, inestabilidad y caos fue estudiada por [Elnashaie, 1993] en un reactor catalítico de lecho fluidizado, con reacciones químicas exotérmicas en serie, realizando cambios en los parámetros del sistema, la ganancia proporcional del controlador y la temperatura del alimento al reactor.

4.3 LA INGENIERÍA DE SISTEMAS DE PROCESOS

En ingeniería de procesos se trata con múltiples unidades y donde cada una de las

cuales por si misma puede ser fuente de caos. ¿ Qué pasa si tenemos todas las unidades integradas?. Especialmente si lo que queremos es modelar, diseñar, optimizar y controlar el proceso en conjunto.

Como lo ha demostrado [Berezowski, 2001] el solo efecto del retardo en el tiempo causado por la recirculación de materia a un reactor - algo corriente debido a que hay muchas reacciones con baja conversión - para equipamiento de tipo tubular, no adiabático y con dispersión longitudinal, puede ser fuente de cuasi-periodicidad y caos. Por lo tanto, la suposición bastante corriente en ingeniería de tomar este tiempo como cero (0) puede llevar a soluciones bastante diferentes en el cálculo y diseño de procesos.

Un buen ejemplo de la importancia de estudiar los comportamientos caóticos se aprecia en un conjunto de reactores CSTR, acoplados y desestabilizados: Es posible estabilizarlos si usamos un esquema de control de retro-alimentación negativa. La posibilidad de poder escoger una salida deseable, dentro de un número infinito de posibles salidas controladas, proporciona mucha flexibilidad al proceso y da origen al concepto de “operación caótica” propuesto por [Chien-chong, 1996].

Hay varios ejemplos de aplicaciones a la ingeniería de procesos presentados por [Suh, 1996], entre ellos el caos generado en el control de un CSTR y en el control de nivel de líquidos (ambos de parámetro globalizado); en el caso de sistemas de parámetro distribuido la dinámica es mas compleja, con posibilidad de caos espacial, y por lo tanto el análisis es mas delicado.

5. RECOMENDACIONES

A pesar de los progresos en caos y fractales al día de hoy, el ingeniero químico no ha tomado suficiente conciencia de ello como para incluirlo entre las herramientas de análisis y de esta manera disminuir el alto porcentaje de la heurística que acompaña las decisiones en diseño, operación y mantenimiento de procesos.

Es necesario por lo tanto introducir en los planes de estudio de pregrado de la ingeniería química los conceptos, la teoría y la metodología experimental necesarios para abordar el caos: Análisis de series de tiempo, construcción de gráficos en el “ espacio de estados “ y de “secciones de Poincaré”, y el cálculo de números invariantes que están asociados como la entropía de Rabi y los exponentes de Lyapunov, entre otros.

Igualmente, se requiere de una redefinición del enfoque de parte de los contenidos y de importantes complementos a los mismos - que involucren la teoría de sistemas dinámicos no lineales - para de esta manera facilitar el entendimiento de los fenómenos físico-químicos y mejorar en la obtención de resultados experimentales, muchos de los cuales se han explicado con ayuda de modelos poco convincentes.

Existen paquetes computacionales que facilitan la tarea docente, como son: APPROACH (Application Program for Research on Análisis of Chaos), APPACH (Application Program for Análisis of Chaos), INSITE (para análisis de caos en modelos matemáticos de dinámicas no lineales), CFAS (Chaos of Focal Accommodation System) y AUTO (Software for continuous and bifurcation problems in ordinary differential equations, de Caltech).

De esta manera se estaría ayudando a preparar las futuras generaciones de ingenieros químicos en consonancia con las teorías modernas de la ciencia. En la naturaleza, y por lo mismo en ingeniería, el caos parece ser la regla mas que la excepción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Abraham, R. H. and Shaw, C. D. “Dynamics”. Aerial Press, 1984.
- [2] Arango H. “El orden y el caos en los sistemas dinámicos”. Revista de Ciencias Humanas. N°. 21, p.11-26, 1995.

- [3] Arrighi G. y Silver B. J. "Caos y orden en el sistema del mundo moderno". España: Akal, 326 p., 2001
- [4] Berezowski M. "Chaos in tubular chemical reactors with the recycle of mass". *Chaos, Solitons and Fractals*. (11), pp.1197-1204, 2000.
- [5] Berezowski M. "Effect of delay time on the generation of chaos in continuous systems. One-dimensional model. Two dimensional model-tubular chemical reactors with the recycle". *Chaos, Solitons and Fractals*. (12), pp.83- 89, 2001.
- [6] Bradley E. "Causes and effects of chaos".
- [7] *Comput. and Graphics*. Vol. 19, N° 5, pp. 755-778, 1995.
- [8] Briggs J. y Peat F. D. "Espejo y reflejo: del caos al orden : guía ilustrada de la teoría del caos", Ed. Gedisa (Barcelona), 222 p., 1994.
- [9] Briggs J. y Peat F. D. "Las siete leyes del caos: las ventajas de una vida caótica". Ed. Grijalbo (España), 234 p., 1999.
- [10] Chieng-Chong C., Chun-Chong F. and Chong-Hung T. "Stabilized chaotic dynamics of coupled nonisothermal CSTRs". *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, N° 23, pp.5159-5169, 1996.
- [11] Cooper C. "Chaotic behavior in coupled Gierer-Meinhardt equations". *Computer and Graphics*. (25), pp. 159-170, 2001.
- [12] Davies P. y Gribbin J. "Los mitos de la materia". Ed. McGraw-Hill (España), 284 p., 1995.
- [13] Devaney R. L. "A first course in chaotic dynamical systems. Theory and experiment". Editorial Addison-Wesley Publishing Company, Inc; 302 p., 1993.
- [14] Ditto W. L.. "Chaos in biology and medicine: proceedings", *Spie Proceedings Series*; 334 p., 1993.
- [15] Ekeland, I. " Le Chaos". Ed. Flammarion (France), 128 p., 1996.
- [16] Elnashaie S. S. E. H. "Multiplicity of the steady state in fluidized bed reactors – III. Yield of the consecutive reaction A-B-C". *Chemical Engineering Science*. Vol. 32, pp.295-301, 1977.
- [17] Elnashaie S. S. E. H., Abashar M. E. and Teymour F. A. *Chaos, Solitons and Fractals*. 3, (1), p. 1, 1993.
- [18] Elnashaie S. S. E. H., Abashar M. E. and Teymour F. A. "Chaotic behaviour of fluidized-bed catalytic reactors with consecutive chemical exothermic reactors". *Chemical Engineering Science*. Vol. 50, N° 1, pp.49-67, 1995.
- [19] Fermat R. "Chaos in a class of reacting systems induced by robust asymptotic feedback". *Physica D.*, (136), pp. 193-209, 2000.
- [20] Fradkov, A. and Evans, R. "Control of Chaos. Survey 1997-2000". *Pleanery papers, survey papers and milestones*. Pp 143-154. IFAC 15th world congress, Barcelona, 2002.
- [21] Froyland J. "Introduction to chaos and coherence", IOP Publishing Ltd. UK, 1992.
- [22] Gleick, J. "Caos: La creación de una ciencia". Seix Barral (Barcelona), 358 p., 1994.
- [23] Haken H. "Information and self-organization: A macroscopic approach to complex systems". Ed. Springer-Verlag, 196 p., 1988.
- [24] Hayles K. "La evolución del caos: el orden dentro del desorden en las ciencias contemporáneas". Editorial Gedisa (Barcelona), 382 p., 1993.
- [25] Jiang J. and Hibbert D. "Diagnosis chaos in non-linear dynamical systems by trajectory predictions and innovations tests of the Kalman filter". *Chemometrics and intelligent laboratory systems*. (45) pp. 353-359, 1999.
- [26] Lewin R. "Complejidad: el caos como generador del orden". Editorial Tusquets (Metatemas). (España), 243 p., 1995.
- [27] Luss, D. and Amundson, N. R. "Stability of batch catalytic fluidized beds". *AICHE J.*, 14 (2), 211, 1968.
- [28] Mankiewicz R. "Historia de las matemáticas: del cálculo al caos". Ed. Paidós (España), 191 p., 2000.

- [29]Mora, A. C. "Aproximación a la ciencia de la ingeniería química desde la teoría del caos y la geometría fractal"; tesis de ingeniería química - Universidad Nacional de Colombia (Bogotá), 283 p., 1998.
- [30]Nicolis G. "Introduction to non-linear science". Cambridge University Press, 1995.
- [31]Doherty M. F. and Ottino, J. M. "Chaos in deterministic systems: Strange attractors, turbulence, and applications in chemical engineering". Chemical Engineering Series, vol. 43, N° 2 pp. 139-183, 1988.
- [32]Oberkampf, W. L., DeLand S. M., Rutherford B. M., Diegert K. V. and Alvin K.F. "Error and uncertainty in modeling and simulation". Reliability Engineering and System Safety, vol. 75, pp.333-357, 2002.
- [33]Ogata, K. Ingeniería de control moderno. Editorial Pearson Prentice-Hall, 1983.
- [34]Parmananda P. and Jiang Y. "Synchronization of spatiotemporal chemical chaos using random signals". Physical Letters A. (241), pp. 173-178, 1998.
- [35]Pellegrini, L. ; Biardi G. y Tablizo C. "Deterministic chaos in chemical engineering : State of the art and trends". Proceedings of the First National Conference; Italia, pp. 165-184, mayo 25-27 de 1994.
- [36]Perko L. Differential Equations and Dynamical Systems. Springer-Verlag, New York. 1991.
- [37]Petrovskii s., Bai-Lian L. and Malchow H. "Quantification of the spatial aspect of chaotic dynamics in biological and chemical system". Boletin of Mathematical Biology. (65), pp. 425-446, 2003.
- [38]Porter M. A. y Liboff R. "Caos en la escala cuántica". Investigacion y Ciencia. N° 319, pgs. 76-82, abril 2003.
- [39]Prigogine I. "Tan solo una ilusión?: Una exploración del caos al orden". Editorial Tusquets (España), 332 p., 1988.
- [40]Prigogine I. "Las leyes del caos". Editorial Crítica (España), 155 p., 1997.
- [41]Qammar K., Seshadry K., Gomatan R. and Venkatesan A. "Control of chaotic polymerization reaction using linear and nonlinear controllers". The Chem. Engng. Journal. (64), pp. 141-148, 1996.
- [42]Ruelle, D. y Takens, F. "On the nature of the turbulence," Commun. Matemáticas. Phys. 20 , 167-192; 23 , 343-344, 1971.
- [43]Ruelle, D. "Azar y caos". Alianza Editorial, 202 p., 1995.
- [44]Schouten J. C. and Van der Bleek C. M. "Chaotic hydrodynamics of fluidization: Consequences for scaling and modeling of fluid bed reactors" AIChE Symposium Series, N° 289, vol. 88, pp.70-84, 2001.
- [45]Shabunin A., Astakhov V., Demidov V., Provata A., Baras F., Nicolis G. and Anishchenko V. "Modeling chemical reactions by forced limit-cycle oscillator: Synchronization phenomena and transition to chaos". Chaos, Solitons and fractals (15), pp. 395-405, 2003.
- [46]Stewart I. "Juega Dios a los dados?: La nueva matemática del caos". Ed. Crítica (España), 445 p., 2001.
- [47]Taylor R. B. y Pollock J. "Orden en el caos de Pollock". Investigacion y Ciencia. N°. 317 pgs. 70-75, febrero 2003.
- [48]Teymour F. and Ray W. H. Chem. Engng. Science. (47), p. 4121, 1992.
- [49]Vallejo J. et al. "Controlling chaos in a fluid flow past a movable cylinder". Chaos, Solitons and Fractals". (15), pp. 255-263, 2003.
- [50]Van der Bleek C. M., Coppens M-O. and Schouten J. C. "Application of chaos analysis to multiphase reactors". Chemical Engineering Series, 57, pp. 4763-4778, 2002.
- [51]Yorke J. A. and Li T. Y. "Period three implies chaos". Amer. Math. Monthly, 82, 985, 1975.
- [52]Zhdanov V. P. "MonteCarlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions". Surface Science Reports (45), pp. 231-326, 2002.