



ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE DINÂMICA CAÓTICA EM REATORES CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES EM SOLUÇÃO

Nayher Andrés Clavijo Vallejo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Jose Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo
Junior

Rio de Janeiro

Março de 2017

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE DINÂMICA CAÓTICA EM REATORES
CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES EM SOLUÇÃO

Nayher Andrés Clavijo Vallejo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. Marcelo Amorim Savi, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2017

Clavijo Vallejo, Nayher Andrés

Análise e caracterização de dinâmica caótica em reatores contínuos de polimerização via radicais livres em solução/Nayher Andrés Clavijo Vallejo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXX, 225 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Jose Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 211 – 223.

1. Comportamento caótico. 2. Polimerização via radicais livres. 3. Análise de bifurcações. I. Costa da Silva Pinto, Jose Carlos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*To my mother, Luz Marina
Clavijo... The brightest light in
the darkest night..*

Agradecimentos

À primeira metade da minha vida: Amigos e família, mais de 4000 quilômetros de distancia e 753 dias nós separaram de aquele abraço eterno.

Em uma parede do meu quarto está escrita a frase com que eu acordava toda manha "Somos los dos contra el mundo". A minha mãe que esteve comigo em todos os momentos e situações da minha vida. Agradeço pelo seu apoio, sacrifícios, lágrimas, esforços e priorizar meus objetivos, sonhos e felicidade por encima dos de ela. Já chegarão de novo aquelas tardes em que bebíamos e escrevíamos juntos.

À minha irmã, Katha, por toda uma vida compartilhada, por uma infância cômplice, por descobrir o mundo junto comigo.

À minha avó por uma educação com valores e cheia de humanidade.

Aos meus tios, por acreditar, pelo apoio, pelos ensinamentos. À meu tio Norvey, para quem só posso dizer o eternamente agradecido que estou com ele e para quem envio meus melhores desejos de recuperação.

Aos meus amigos cujo compromisso comigo foi incondicional e para quem devo tudo. Camilo e Oscar, o tempo vai nos juntar e seremos crianças de novo.

À segunda metade da minha vida: "As vezes espero com impaciência esse sonho, sonhar que era uma criança, e sentir-me feliz sabendo que tenho tudo por diante, que ainda tudo é possível, que um novo mundo é tão possível como o mundo anterior" Obrigado ao Brasil por devolver-me essa sensação.

Aos meus orientadores José Carlos e Príamo pelos valiosos ensinamentos, paciência e confiança depositada em meu trabalho.

Aos meus amigos colombianos no Brasil que foram minha família durante todo este tempo: Reinaldo, Leonardo, Eyleen, Johanna...

Aos meus amigos no PEQ, da G130: Vocês foram fundamentais durante toda esta experiência, obrigado por aparecer no meu caminho.

Marcel Guimarães, obrigado por me aceitar como seu irmão e amigo.

Camila Motta, ainda existe um sem fim de historias por escrever - "Cada pessoa que passa por nossas vidas deixa um pouco de si e se leva um pouco de nos. Existirão os que se levem muito de nos, mas não existirão os que não nós deixem nada. Essa é a prova evidente de que duas almas não se encontram por casualidade"

A todos os professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE.

A CAPES pelo financiamento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE DINÂMICA CAÓTICA EM REATORES CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES EM SOLUÇÃO

Nayher Andrés Clavijo Vallejo

Março/2017

Orientadores: Jose Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

Apresenta-se um estudo detalhado sobre a dinâmica caótica em reatores contínuos de polimerização via radicais livres. Nesta dissertação de mestrado observou-se numericamente, que esta classe de reatores pode apresentar uma diversa quantidade de comportamentos dinâmicos complexos não lineares. Foi mostrado que grande parte dessas dinâmicas encontra-se em faixas paramétricas onde são operados reatores industriais. Os resultados obtidos, a partir das simulações do reator, utilizando um modelo matemático genérico para representar esse sistemas, possibilitaram a realização de uma análise geral dos fenômenos dinâmicos encontrados. Durante o estudo foram consideradas dois modelos: o primeiro representava o comportamento de uma reação de polimerização sem dinâmica no sistema de resfriamento, enquanto o segundo modelo representava o comportamento do reator considerando a dinâmica de uma camisa de resfriamento. Ao longo do trabalho foi mostrada a influencia da dinâmica da camisa do reator no surgimento do comportamento caótico. Os comportamentos caóticos encontrados foram localizados no espaço paramétrico e caracterizados. Finalmente, o trabalho discute as condições mais favoráveis operacionalmente para encontrar o comportamento caótico experimentalmente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF CHAOTIC DYNAMICS IN
CONTINUOUS FREE-RADICAL SOLUTION POLYMERIZATION REACTORS

Nayher Andrés Clavijo Vallejo

March/2017

Advisors: Jose Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

A detailed study about the chaotic dynamics of continuous free-radical solution polymerization reactors is presented. In this dissertation, it was found numerically that this class of reactors can show highly complex nonlinear behavior. It has been shown that most of these dynamic features are found in parametric regions where industrial reactors can be operated. Results obtained from reactor simulations using a generic mathematical model for this particular polymerization system made it possible to carry out a general analysis of the reactor dynamics. During this work, two models were considered: the first model represents the polymerization reactor dynamics operated without cooling system, while the second model represents the reactor dynamics when the dynamics of a cooling jacket is also considered. Throughout this work, it was shown that the cooling jacket dynamics influences on the emergence of the chaotic behavior. The chaotic behavior was located in the parametric space and characterized. Finally the work discusses the most experimental systems favorable operation conditions for finding the chaotic behavior.

Sumário

| | |
|--|--------------|
| Lista de Figuras | xiv |
| Lista de Tabelas | xxiii |
| Lista de Símbolos | xxv |
| Lista de Abreviaturas | xxix |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Importância da dinâmica caótica nos processos de polimerização . . . | 3 |
| 1.2 Motivação | 6 |
| 1.3 Objetivos | 11 |
| 1.4 Estrutura | 12 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 14 |
| 2.1 Estado da arte da dinâmica não linear em sistemas de polimerização . | 15 |
| 2.2 Séries temporais não lineares | 25 |
| 2.3 Técnicas para a busca de soluções periódicas e aperiódicas em sistemas dinâmicos | 26 |
| 2.4 Considerações finais | 29 |
| 3 Metodologia e Fundamentos teóricos | 31 |
| 3.1 Modelagem matemática | 32 |
| 3.2 Fundamentos teóricos preliminares | 37 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.2.1 | Definição de sistemas dinâmicos | 37 |
| 3.2.1.1 | Classificação de órbitas | 40 |
| 3.2.2 | Transporte de vizinhanças pelo fluxo | 43 |
| 3.2.2.1 | Matriz A | 43 |
| 3.2.2.2 | Matriz J | 44 |
| 3.2.3 | Estabilidade local | 46 |
| 3.2.3.1 | Equilíbrio | 47 |
| 3.2.3.2 | Órbita periódica | 47 |
| 3.2.4 | Mapeamento de Poincaré | 50 |
| 3.2.4.1 | Secção de Poincaré | 50 |
| 3.2.4.2 | Borda da Secção | 52 |
| 3.2.4.3 | Escolha da melhor secção de Poincaré | 53 |
| 3.2.4.4 | Cálculo da secção de Poincaré | 53 |
| 3.2.4.5 | Informação nos mapas de Poincaré | 54 |
| 3.2.5 | Definição de caos | 56 |
| 3.2.6 | Expoentes de Lyapunov | 59 |
| 3.2.6.1 | Espectro de Lyapunov | 61 |
| 3.2.7 | Bifurcações | 63 |
| 3.2.7.1 | Bifurcações de codimensão 1 | 64 |
| 3.2.7.2 | Bifurcações de codimensão 2 | 65 |
| 3.3 | Continuação paramétrica | 67 |
| 3.4 | Análise não linear de séries temporais | 68 |
| 3.4.1 | Parâmetros de imersão | 70 |
| 3.4.1.1 | Função de autocorrelação | 70 |
| 3.4.1.2 | Informação mútua | 70 |
| 3.4.1.3 | Falsos vizinhos | 71 |
| 3.4.1.4 | Componentes Principais | 72 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.4.1.5 | Mapas ou secções de Poincaré | 73 |
| 3.4.1.6 | Mapas de recorrência | 73 |
| 3.4.1.7 | Expoentes de Lyapunov a partir da serie temporal | 75 |
| 3.4.1.8 | Dimensão de correlação | 75 |
| 3.4.1.9 | Entropias | 76 |
| 3.5 | Algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas | 77 |
| 3.6 | Metodologia | 80 |
| 3.6.1 | Simulações dinâmicas | 80 |
| 3.6.2 | Procura de soluções não lineares | 81 |
| 3.6.3 | Procura de órbitas periódicas curtas | 81 |
| 3.6.4 | Continuação paramétrica | 83 |
| 3.6.5 | Construção de diagramas da árvore | 86 |
| 3.6.6 | Caracterização da dinâmica | 86 |
| 3.6.6.1 | Cálculo matriz de estabilidade A | 86 |
| 3.6.6.2 | Cálculo das secções de Poincaré | 87 |
| 3.6.6.3 | Cálculo matriz Jacobiana J | 88 |
| 3.6.6.4 | Expoentes de Lyapunov | 88 |
| 3.6.7 | Análise não linear de séries temporais | 88 |
| 3.7 | Considerações finais | 89 |
| 4 | Resultados e Discussões | 91 |
| 4.1 | Validação do modelo | 92 |
| 4.2 | Dinâmica complexa no reator de polimerização | 92 |
| 4.2.1 | Dinâmica complexa no modelo Polym3 | 93 |
| 4.2.1.1 | Comportamento periódico:Caso 7 | 94 |
| 4.2.1.2 | Comportamento quase-periódico:Caso 5 | 97 |
| 4.2.1.3 | Comportamento aperiódico:Caso 13 | 98 |
| 4.2.2 | Dinâmica complexa no modelo Polym4 | 102 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.2.2.1 | Comportamento periódico:Caso 4 | 103 |
| 4.2.2.2 | Comportamento quase-periódico:Caso 11 | 106 |
| 4.2.2.3 | Comportamento aperiódico:Caso 16 | 108 |
| 4.2.2.4 | Comportamento aperiódico:Caso Polym4 reduzido . . | 111 |
| 4.3 | Caracterização dos comportamentos caóticos | 112 |
| 4.3.1 | Análise da estabilidade local de equilíbrios: Matriz A | 113 |
| 4.3.2 | Análise da dinâmica discreta: Mapas de Poincaré | 120 |
| 4.3.3 | Sensibilidade às condições iniciais: Expoentes de Lyapunov . . | 129 |
| 4.3.4 | Análise da estabilidade local de trajetórias: Matriz J | 139 |
| 4.4 | Continuação paramétrica | 143 |
| 4.4.1 | Bifurcações codimensão 1: AUTO | 143 |
| 4.4.2 | Bifurcações codimensão 2: MATCONT | 148 |
| 4.5 | Análise não linear de series temporais | 157 |
| 4.5.1 | Autocorrelação | 157 |
| 4.5.2 | Informação mútua | 159 |
| 4.5.3 | Falsos vizinhos | 161 |
| 4.5.4 | Reconstrução dos espaços de fases de imersão | 162 |
| 4.5.4.1 | Espaços de fases de imersão do atrator Polym3 . . . | 163 |
| 4.5.4.2 | Espaços de fases de imersão do atrator Polym4 . . . | 163 |
| 4.5.4.3 | Reconstrução por PCA | 166 |
| 4.5.5 | Efeito do ruído sobre as series temporais | 166 |
| 4.5.6 | Mapas de Poincaré | 169 |
| 4.5.7 | Mapas de recorrência | 172 |
| 4.5.8 | Espectro de Lyapunov | 173 |
| 4.5.9 | Dimensões e entropias | 174 |
| 4.6 | Localização de regiões caóticas | 175 |
| 4.6.1 | Regiões caóticas no atrator Polym3 | 176 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.6.2 | Regiões caóticas no atrator Polym4 | 179 |
| 4.6.3 | Análise de sensibilidade das janelas caóticas no sistema Polym4189 | |
| 4.7 | Metodologias de cálculo para a busca de soluções oscilatórias periódicas e aperiódicas | 195 |
| 4.7.1 | Cálculo de órbitas periódicas pelo método de propagação e fechamento | 195 |
| 4.7.2 | Novo algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas . | 197 |
| 4.8 | Considerações finais | 201 |
| 5 | Conclusões | 204 |
| 5.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 209 |
| | Referências Bibliográficas | 211 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Esquema do reator CSTR | 33 |
| 3.2 | Trajectoria traçada pela lei de evolução f^t . Começando desde um ponto x no espaço de estados, depois de um tempo t , o ponto esta em $f^t(x)$ | 38 |
| 3.3 | Fluxo: A evolução da lei f^t pode ser usada para mapear a região \mathcal{M}_i do espaço de estados dentro da região $f^t(\mathcal{M}_i)$ | 39 |
| 3.4 | Por um tempo finito a base local formada pelos vetores característicos é transportado ao longo da órbita e deformado pela matriz Jacobiana J^t . Como J^t não é auto-adjunta, uma base ortogonal é mapeada em uma base não ortogonal. Adaptado de CVITANOVIĆ <i>et al.</i> (2016) | 45 |
| 3.5 | Para um ciclo primário p , a matriz Jacobiana é chamada de <i>matriz de Floquet</i> e representa a vizinhança esférica infinitesimal $x_0 \in \mathcal{M}_p$ esticado dentro de um elipsoide sobreposto ao longo do vetor característico e^j de $J_p(x)$ dado pelo <i>multiplicador de Floquet</i> $ \Lambda_j $. A magnitude do raio do elipsoide é invariante sob reparametrizações não lineares das coordenadas do espaço de estados e é uma propriedade intrínseca do ciclo p | 48 |
| 3.6 | Uma trajetória $x(t)$ que intersecta uma seção de Poincaré \mathcal{P} nos tempos t_1, t_2, t_3 e fecha um ciclo em $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$, $\hat{x}_k = x(t_k) \in \mathcal{P}$ de longitude topológica 3 em relação à seção. Em geral, as intersecções não são normais à seção. Observe-se também que a intersecção z não conta, já que está na direção oposta às outras intersecções (CVITANOVIĆ <i>et al.</i> , 2016). | 51 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.7 | (Esquerda) Sequência de secções de Poincaré do atrator estranho do sistema de Rossler. Os planos foram definidos através do eixo z , orientados a: (a) -60° , (b) 0° , (c) 60° e (d) 120° no plano (x-y). (Direita) Vistas das trajetórias típicas do fluxo de Rossler com as secções de Poincaré superpostas. (CVITANOVIĆ <i>et al.</i> , 2016) | 54 |
| 3.8 | Mapas de retorno $r_n \rightarrow r_{n+1}$ para distância radial das secções de Poincaré da Figura 3.7. (CVITANOVIĆ <i>et al.</i> , 2016) | 55 |
| 3.9 | O fluxo $x(t)$ representado por um mapa de retorno de Poincaré da forma $x_{n+1} = f(x_n)$. Observa-se que a órbita de \hat{x}_1 é periódica e contém quatro pontos periódicos ($\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_4$) (CVITANOVIĆ <i>et al.</i> , 2016). | 56 |
| 3.10 | Ilustração esquemática da transformação do padeiro no atrator de Rossler | 57 |
| 3.11 | A dinâmica de um sistema caótico é (a) em qualquer lugar localmente instável e (b) com fluxo globalmente misturado (CVITANOVIĆ <i>et al.</i> , 2016). | 58 |
| 3.12 | O cálculo do expoente de Lyapunov representativo para um tempo determinado requer que se mantenha a separação das órbitas próximas dentro do intervalo do fluxo linearizado | 60 |
| 3.13 | Deformação da esfera de condições iniciais através do fluxo linearizado | 63 |
| 3.14 | Ilustração do método de predição-correção. SEYDEL (2009) | 68 |
| 3.15 | Algoritmo de busca de soluções especiais (RODRIGUES, 2011). | 79 |
| 4.1 | Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 18 do sistema Polym3 obtido por RODRIGUES (2011) | 92 |
| 4.2 | Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 77 do sistema Polym3 obtido por RODRIGUES (2011) | 93 |
| 4.3 | Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 109 do sistema Polym3 obtido por RODRIGUES (2011) | 94 |
| 4.4 | Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sistema Polym3 | 95 |
| 4.5 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 7 do sistema Polym3 | 96 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.6 | Séries temporais da simulação do caso 7 do sistema Polym3 | 96 |
| 4.7 | Espaço de fases da simulação do caso 7 do sistema Polym3 | 97 |
| 4.8 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 5 do sistema Polym3 | 97 |
| 4.9 | Espaço de fases da simulação do caso 5 do sistema Polym3 | 98 |
| 4.10 | Séries temporais da simulação do caso 5 do sistema Polym3 | 99 |
| 4.11 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 13 do sistema Polym3 | 99 |
| 4.12 | Espaço de fases da simulação do caso 13 do sistema Polym3 | 100 |
| 4.13 | Séries temporais da simulação do caso 13 do sistema Polym3 | 100 |
| 4.14 | Espaços de fases dos atratores dos casos: 1 (4.14a), 3 (4.14b), 8 (4.14c), 9 (4.14d), 10 (4.14e) e 11 (4.14f). | 101 |
| 4.15 | Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sis- tema Polym4 no espaço A-D. | 103 |
| 4.16 | Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sis- tema Polym4 no espaço C1-C2. | 104 |
| 4.17 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 4 do sistema Polym4 | 104 |
| 4.18 | Espaços de fases dos atratores do casos 4: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y, T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T | 105 |
| 4.19 | Series temporais da simulação do caso 4 do sistema Polym4 | 105 |
| 4.20 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 11 do sistema Polym4 | 106 |
| 4.21 | Espaços de fases dos atratores do caso 11: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y, T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T | 107 |
| 4.22 | Séries temporais da simulação do caso 11 do sistema Polym4 | 107 |
| 4.23 | Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 16 do sistema Polym4 | 108 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.24 | Espaços de fases dos atratores do caso 16: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y, T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T | 109 |
| 4.25 | Séries temporais da simulação do caso 13 do sistema Polym4 | 109 |
| 4.26 | Espaços de fases dos atratores dos casos: 6 (4.26a),7 (4.26b),8 (4.26c),13 (4.26d),14 (4.26e)e 15 (4.26a) | 110 |
| 4.27 | Séries temporais da simulação do sistema Polym4 reduzido | 112 |
| 4.28 | Espaço de fases da simulação do sistema Polym4 reduzido | 112 |
| 4.29 | Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo Polym3 | 114 |
| 4.30 | Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo Polym4 | 115 |
| 4.31 | Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo do atrator de Rossler | 117 |
| 4.32 | Estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym3 em função do parâmetro D | 118 |
| 4.33 | Estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym4 em função do parâmetro D | 119 |
| 4.34 | Comparação da estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym4(vermelho) e Polym3(preto) em função do parâmetro D | 120 |
| 4.35 | Atrator de Rossler (azul) com os pontos de Poincaré(vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z | 121 |
| 4.36 | Mapeamento de Poincaré do atrator de Rossler, que indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré | 122 |
| 4.37 | Mapa de retorno do atrator de Rossler, a linha diagonal auxilia a visualização do ponto periódico do primeiro iterado | 123 |
| 4.38 | Atrator do sistema Polym3 (azul) com os pontos de Poincaré (vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z | 124 |
| 4.39 | Mapeamento de Poincaré do sistema Polym3 que indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré | 125 |
| 4.40 | Mapa de retorno do atrator Polym3 | 125 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.41 | Atrator do sistema Polym4 (azul) com os pontos de Poincaré(vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z | 127 |
| 4.42 | Mapeamento de Poincaré do sistema Polym4 o qual indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré | 127 |
| 4.43 | Mapa de retorno do atrator de Polym4 | 128 |
| 4.44 | Comportamento dos expoentes de Lyapunov do sistema Polym3 ao longo do tempo | 131 |
| 4.45 | Comportamento dos expoentes de Lyapunov do sistema Polym4 ao longo do tempo | 131 |
| 4.46 | Máximo expoente de Lyapunov do sistema Polym3 numa malha paramétrica bidimensional | 133 |
| 4.47 | Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym3 numa malha paramétrica bidimensional | 135 |
| 4.48 | Máximo expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional | 136 |
| 4.49 | Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional | 138 |
| 4.50 | Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional $C1 - C2$ | 138 |
| 4.51 | Vetores característicos da matriz Jacobiana numa órbita periódica do sistema Rossler | 140 |
| 4.52 | Vetores característicos da matriz Jacobiana na trajetória caótica do sistema Polym3 | 141 |
| 4.53 | Vetores característicos da matriz Jacobiana na trajetória caótica do sistema Polym4 | 141 |
| 4.54 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3:Soluções estacionárias | 143 |
| 4.55 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3:Soluções periódicas | 144 |
| 4.56 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3:Soluções periódicas ramificadas | 145 |
| 4.57 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4:Soluções estacionarias | 146 |
| 4.58 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4:Soluções periódicas | 147 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.59 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4: Soluções periódicas por duplicação | 147 |
| 4.60 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4 via MATCONT: Soluções estacionárias | 148 |
| 4.61 | Diagrama de bifurcação estendido para o sistema Polym4 via MATCONT: Soluções estacionárias | 149 |
| 4.62 | Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4 via MATCONT: Curva de Hopf | 150 |
| 4.63 | Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação das bifurcações de Hopf : (4.63a) corresponde à primeira bifurcação de Hopf; e (4.63b) corresponde à segunda bifurcação de Hopf | 151 |
| 4.64 | Espaços de fases dos ciclos limites obtidos por simulação dinâmica : (4.64a) corresponde à primeira bifurcação de Hopf; e (4.64b) corresponde à segunda bifurcação de Hopf | 151 |
| 4.65 | Ramos estacionários do sistema Polym4 para $C1 = 0.5$ (preto) e $C1 = 1.5$ (azul) | 152 |
| 4.66 | Distância do intervalo de Hopf como função do parâmetro $C1$ do sistema Polym4. | 153 |
| 4.67 | Ramos estacionários do sistema Polym4 tomando $C1$ como parâmetro de bifurcação | 154 |
| 4.68 | Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação do ciclo limite na bifurcação de Hopf | 155 |
| 4.69 | Ramos estacionários do sistema Polym4 tomando $C2$ como parâmetro de bifurcação | 155 |
| 4.70 | Curva de Hopf para o sistema Polym4 tomando $C2$ e D como parâmetros de bifurcação | 156 |
| 4.71 | Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação do ciclo limite na bifurcação de Hopf localizada em $C2=0.246$ | 157 |
| 4.72 | Função de autocorrelação da série temporal T do sistema Polym3 | 158 |
| 4.73 | Função de autocorrelação da série temporal T do sistema Polym4 | 159 |
| 4.74 | Função de informação mútua da série temporal T do sistema Polym3 | 160 |
| 4.75 | Função de informação mútua da série temporal T do sistema Polym4 | 160 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.76 | Análise de falsos vizinhos da série temporal T do sistema Polym3 . . . | 161 |
| 4.77 | Análise de falsos vizinhos da serie temporal T do sistema Polym4 . . . | 162 |
| 4.78 | Espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 reconstruídos com: $\tau = 215$ (4.78a) e (4.78b), $\tau = 31$ (4.78c) e (4.78d), $\tau = 5$ (4.78e) e (4.78f) | 164 |
| 4.79 | Espaços de fases dos atratores do sistema Polym4 reconstruídos com: $\tau = 215$ (4.78a) e (4.78b), $\tau = 31$ (4.78c) e (4.78d), $\tau = 5$ (4.78e) e (4.78f) | 165 |
| 4.80 | Espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 (4.80a)e Polym4 (4.80b) reconstruídos por PCA | 167 |
| 4.81 | Efeito do ruído sobre os espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 reconstruídos (4.81a) sem ruído, (4.81b) com ruído, (4.81c) com filtro linear e (4.81d) com filtro não linear | 168 |
| 4.82 | Efeito do ruído sobre os espaços de fases dos atratores do sistema Polym4 reconstruídos (4.82a) sem ruído, (4.82b) com ruído, (4.82c) com filtro linear e (4.82d) com filtro não linear | 170 |
| 4.83 | Mapa de Poincaré obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym3 | 171 |
| 4.84 | Mapa de Poincaré obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym4 | 171 |
| 4.85 | Diagrama de recorrência obtido via análise não linear da série tem- poral T do sistema Polym3 | 172 |
| 4.86 | Diagrama de recorrência obtido via análise não linear da série tem- poral T do sistema Polym4 | 173 |
| 4.87 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3 | 177 |
| 4.88 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3 - Zoom1 | 177 |
| 4.89 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3 - Zoom2 | 178 |
| 4.90 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 | 179 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.91 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom1 | 180 |
| 4.92 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom2 | 181 |
| 4.93 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom3 | 181 |
| 4.94 | Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom4 | 182 |
| 4.95 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C1 como parâmetro de bifurcação | 183 |
| 4.96 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C1 como parâmetro de bifurcação-Zomm1 | 184 |
| 4.97 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C1 como parâmetro de bifurcação Zoom1 | 185 |
| 4.98 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C1 como parâmetro de bifurcação Zoom2 | 185 |
| 4.99 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C1 como parâmetro de bifurcação Zoom3 | 186 |
| 4.100 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação | 187 |
| 4.101 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação Zoom1 | 187 |
| 4.102 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação-Zoom2 | 188 |
| 4.103 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação Zoom3 | 188 |
| 4.104 | Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação Zoom4 | 189 |
| 4.105 | Subcaso 1:Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.105a)e seu respectivo zoom (4.105b).(vermelho D=40,217;azul D=40,218;preto D=40,220;laranja D=40,222 e verde D=40,225) . . . | 189 |
| 4.106 | Magnificação da figura 4.105a | 190 |

| | |
|---|-----|
| 4.107Subcaso 2: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4. (vermelho D=40,218;preto D=40,220; azul D=40,221 e laranja D=40,223) | 191 |
| 4.108Magnificação da figura 4.107 | 191 |
| 4.109Subcaso 3: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.107). (azul D=40,190;preto D=40,220 e vermelho D=40,250) . . . | 192 |
| 4.110Magnificação da Figura 4.107 | 192 |
| 4.111Subcaso 4: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.107). (azul D=40,120;preto D=40,300 e vermelho D=40,250) . . . | 193 |
| 4.112Órbita periódica encontrada para o atrator de Rossler | 196 |
| 4.113Órbita periódica encontrada para o atrator de Polym3 | 196 |
| 4.114Diagrama de fluxo do novo algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas | 198 |
| 4.115Distribuição das condições paramétricas oscilatórias encontradas pelo algoritmo novo | 203 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|---|-----|
| 3.1 | Malha multidimensional de parâmetros | 78 |
| 3.2 | Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym3 . . . | 80 |
| 3.3 | Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym4 . . . | 81 |
| 4.1 | Valores paramétricos dos casos com dinâmica oscilatória obtidos para o sistema Polym3 | 95 |
| 4.2 | Valores paramétricos dos casos com dinâmica oscilatória obtidos para o sistema Polym4 | 102 |
| 4.3 | Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym4 reduzido | 111 |
| 4.4 | Valores característicos dos fluxos de estudo avaliados nos correspondentes pontos de equilíbrio | 114 |
| 4.5 | Expoentes de Lyapunov dos fluxos de estudo | 130 |
| 4.6 | Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres-caso Polym3 | 132 |
| 4.7 | Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres, caso Polym3 | 134 |
| 4.8 | Monômeros que podem ser usados no estudo da dinâmica não linear RODRIGUES (2011) | 134 |
| 4.9 | Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres, caso Polym4 | 137 |
| 4.10 | Multiplicadores de estabilidade da matriz J dos fluxos de estudo . . . | 142 |
| 4.11 | Espectros de Lyapunov obtidos via análise não linear de séries temporais para os sistemas Polym3 e Polym4 | 174 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.12 | Entropias e dimensões obtidos via análise não linear de series temporais para os sistemas Polym3 e Polym4 | 175 |
| 4.13 | Intervalo de complexidade em função do tempo de residência do reator para os principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres caso Polym3 | 179 |
| 4.14 | Intervalo de complexidade em função do tempo de residência do reator para os principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres caso Polym4 | 182 |
| 4.15 | Pontos periódicos e período para ciclos encontrados pelo método de propagação e fechamento | 195 |
| 4.16 | Desempenho dos algoritmos estudados | 200 |
| 1 | Casos com dinâmica oscilatória encontrados para o modelo POLYM3 | 224 |
| 2 | Casos com dinâmica oscilatória encontrados para o modelo POLYM4 | 225 |

Lista de Símbolos

| | |
|---------------|---|
| $-\Delta E_1$ | Parâmetro relativo à energia de ativação de polimerização (K), p. 34 |
| $-\Delta E_2$ | Parâmetro relativo à energia de ativação de composição do iniciador (K), p. 34 |
| $-\Delta E_d$ | Energia de ativação da etapa de decomposição de iniciador (J/mol), p. 35 |
| $-\Delta E_p$ | Energia de ativação da etapa de propagação de cadeias (J/mol), p. 35 |
| $-\Delta E_t$ | Energia de ativação da etapa de terminação de cadeias (J/mol), p. 35 |
| $-\Delta H_r$ | Calor de reação (cal/gmol), p. 33 |
| A | Parâmetro relativo à concentração de iniciador na alimentação , p. 35 |
| A_T | Área de troca térmica do reator (cm^2), p. 33 |
| A_{ij} | Matriz de estabilidade, p. 44 |
| B_1 | Parâmetro relativo à capacidade de troca térmica , p. 35 |
| $C(\epsilon)$ | suma de correlação, p. 74 |
| $C(\tau)$ | Medida de correlação linear, p. 68 |
| C_1 | Parâmetro relativo à relação do tempo de residencia do reator e o tempo de residencia da camisa , p. 35 |
| C_2 | Parâmetro relativo à capacidade de troca térmica da camisa, p. 35 |
| C_{ij} | Matriz de covariância, p. 71 |

| | |
|------------------|--|
| C_p | Capacidade calorífica da mistura (cal/gK), p. 33 |
| D | Parâmetro relativo ao tempo de residência do reator, p. 35 |
| F_j | Vazão volumétrica na camisa do reator (L/s), p. 33 |
| G | Parâmetro relativo à medida da exotermicidade da reação (K), p. 35 |
| $H(X)$ | Entropia de informação da variável X, p. 69 |
| $I(X, Y)$ | Informação mutua, p. 69 |
| Im_j | Parte imaginária do valor j, p. 45 |
| J^t | Matriz Jacobiana, p. 45 |
| K_1 | Velocidade específica da etapa de iniciação (1/s), p. 32 |
| K_d | Velocidade específica da etapa de decomposição do iniciador (1/s), p. 32 |
| K_p | Velocidade específica da etapa de propagação (L/gmol/s), p. 32 |
| K_{tc} | Velocidade específica da etapa de terminação de cadeia por combinação (L/gmol/s), p. 32 |
| K_{tc} | Velocidade específica da etapa de terminação de cadeia por desproporcionamento (L/gmol/s), p. 32 |
| K_t | Velocidade específica total da etapa de terminação com o efeito gel (L/gmol/s) , p. 34 |
| M_{ij} | Matriz de recorrência, p. 72 |
| R_i | Fração de falsos vizinhos, p. 70 |
| Re_j | Parte real do valor j, p. 45 |
| $S_{(\Delta n)}$ | Fator de estreitamento, p. 73 |
| T | Temperatura no reator (K), p. 33 |
| T_0 | Temperatura de alimentação no reator (K), p. 33 |
| T_{j0} | Temperatura de alimentação na camisa do reator (K), p. 33 |
| T_j | Temperatura de referencia (K), p. 33 |

| | |
|----------------|---|
| T_j | Temperatura na camisa do reator (K), p. 33 |
| T_p | Período de uma órbita periódica, p. 41 |
| U | Coefficiente de transferência de calor (cal/K/s), p. 33 |
| Ux | Função de Poincaré, p. 52 |
| α | Fração volumétrica de monômero na alimentação, p. 35 |
| \hat{x} | Ponto de Poincaré, p. 51 |
| λ | Expoente de Lyapunov (Bits/s), p. 59 |
| λ^j | Expoente de estabilidade, p. 45 |
| \mathbb{R}^d | Espaço d-dimensional dos números reais, p. 39 |
| \mathcal{M} | Espaços de fases, p. 38 |
| \mathcal{P} | Função de Poincaré, p. 51 |
| ρ | Masa específica da mistura (g/L), p. 33 |
| τ | tempo adimensional , p. 34 |
| θ | tempo de residencia do reator (s) , p. 34 |
| \tilde{H}_q | Entropia de Renyi, p. 75 |
| Γ | Molécula de polímero morto, p. 32 |
| Λ | Parâmetro do efeito gel, p. 35 |
| Λ_j | Multiplicador de estabilidade, p. 45 |
| Ω | Conjunto não errante, p. 41 |
| ε | Coefficiente de contração volumétrica , p. 35 |
| $\det J^t$ | Determinante da matriz Jacobiana, p. 45 |
| f | fator de eficiência do iniciador, p. 33 |
| f^t | Lei de velocidade, p. 38 |
| q | Vazão volumétrica na saída do reator (L/s), p. 33 |
| q_0 | Vazão volumétrica na entrada do reator (L/s), p. 33 |

| | |
|--------|--|
| s_n | Serie temporal de tamanho n , p. 67 |
| t | tempo (s), p. 33 |
| $v(x)$ | Campo de velocidades, p. 42 |
| x | conversão do monômero , p. 34 |
| xt | Ponto no espaço de estados, p. 38 |
| y | concentração adimensional do iniciador , p. 34 |
| y | concentração adimensional do monômero , p. 34 |
| I | Molécula de Iniciador, p. 32 |
| M | Molécula de monômero, p. 32 |
| P | Molécula de Polímero, p. 32 |
| R | Fragmento de iniciador, p. 32 |
| V | Volume do reator (L), p. 33 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|--------|--|
| ANN | Artificial Neural Network, p. 19 |
| CSBR | Continous Stirred Bed Reactors, p. 16 |
| CSTRs | Continous Stirred Tank Reactors, p. 3 |
| DTR | Distribuição de tempo de residencia, p. 24 |
| EDOs | Equações diferenciais ordinárias, p. 65 |
| Eq | Equação, p. 45 |
| FLC | Fuzzy Logic Controllers, p. 24 |
| HBM | Harmonic Balance Method, p. 28 |
| HBs | Pontos de bifurcação de Hopf, p. 82 |
| LPs | Pontos limites, p. 82 |
| MMA | Metacrilato de metila, p. 15 |
| MTonne | , p. 6 |
| NLPC | Nonlinear Predictive Control, p. 19 |
| OGY | Ott, Grebogi and Yorke, p. 10 |
| PCA | Principal Components Analysis, p. 70 |
| PDEs | Partial Differential Equations, p. 38 |
| PDs | Pontos de duplicação de período, p. 82 |
| PID | Proportional integral and derivative controller, p. 19 |
| PIM | Proper Interior Maximum, p. 27 |
| PI | Proportional Integral Controller, p. 24 |

| | |
|-----|------------------------------------|
| PSO | Particle Swarm Optimization, p. 28 |
| VA | Acetato de Vinila, p. 17 |

Capítulo 1

Introdução

Golpe con golpe yo pago, beso con beso devuelvo, esa es la ley del amor que yo aprendí, que yo aprendí

Pastor López

O estudo da dinâmica de processos e sistemas evolutivos é uma área que envolve muitos aspectos científicos, tecnológicos, sociais, econômicos e até filosóficos. Deste modo, o estudo de sistemas dinâmicos e ciências da complexidade tem gerado áreas de pesquisa e desenvolvimento para as quais converge uma grande variedade de linhas multidisciplinares. Uma destas áreas de pesquisa é a Dinâmica Não Linear, que estuda os fenômenos físicos descritos matematicamente por equações não lineares. Em particular; o comportamento de sistemas não lineares não está sujeito ao princípio de superposição como é no caso dos sistemas lineares.

Essa condição de não linearidade tem sido encontrada num grande número de sistemas naturais e em fenômenos físicos, econômicos e sociais. A descrição matemática destes sistemas é inerentemente ligada à auto-interação, ao efeito sobre o mesmo sistema de um estado anterior (frequentemente esta propriedade é conhecida como retroalimentação ou "feedback"). A retroalimentação é encontrada quando um sistema possui causalidade circular. Isso incorpora uma mudança epistemológica em que todos os elementos se influenciam uns aos outros, e em que todo comportamento é ao mesmo tempo causa e efeito. As aparições de instabilidades manifestadas por oscilações ocorre, em particular, quando existe uma diferença de tempo entre a causa e o efeito do fenômeno.(MARION, 1999)

Existem dois tipos básicos de retroalimentação. A primeira é a retroali-

mentação negativa, que se relaciona com a propriedade de autorregulação ou homeostase do sistemas, para conseguir e manter a estabilidade nas interações. A segunda é a retroalimentação positiva, que leva à perda de estabilidade ou equilíbrio. (BRIGGS e PEAT, 1999)

Em diversos casos, a não linearidade é a responsável pelo surgimento dos comportamentos complexos e imprevisíveis nos sistemas dinâmicos. Estes comportamentos têm sido foco de estudos nas últimas décadas, uma vez que eles permitem explicar fenômenos e situações que podem parecer contra-intuitivos e aleatórios (MARION, 1999). Tal vez o comportamento complexo mais interessante que se encontra dentro dos estudos de dinâmica não linear é o caos. O caos é um comportamento relacionado com a alta imprevisibilidade observada em certas dinâmicas oscilatórias, existindo uma teoria vinculada a este comportamento conhecida como Teoria do Caos. A Teoria do Caos fala sobre a existência de sistemas dinâmicos que são extremadamente sensíveis a mudanças nas condições iniciais; ou seja, uma pequena mudança sobre uma condição inicial pode modificar a dinâmica futura em grande medida, sendo que o resultado obtido se encontra totalmente distante do previsto inicialmente. Essa propriedade divergente, característica do comportamento caótico, tem sido foco de discussões conjunturais em torno da natureza determinista de alguns fenômenos. (STROGATZ, 2014)

Em certa medida, pode-se dizer que o caos surge como uma prova ou argumento contra à visão do determinismo Laplaciano, que sentenciava que se eram conhecidas as velocidades e posições de todas as partículas do universo num instante, era possível prever seu futuro e passado (BATTERMAN, 1991). Esse paradigma acaba concluindo que a despeito da complexidade e imprevisibilidade prática do universo físico, o universo evoluciona dinamicamente sob princípios e regras totalmente predeterminadas, de forma que o acaso é só um fenômeno aparente. No caso do caos; existe uma regra ou lei totalmente determinista que descreve a dinâmica, mas com alta divergência por causa da alta sensibilidade às condições iniciais. O paradigma anterior diria que as condições iniciais teriam que ser definidas com uma alta precisão (tecnicamente com precisão infinita); para isso, teria que existir um conhecimento infinito sobre as medidas, o que evidentemente é impossível de obter. (DELEUZE e GUATTARI, 1991)

Outra característica destacada do comportamento caótico é o surgimento de uma ordem espontânea a partir da evolução da dinâmica. Essa ordem é manifestada no aparecimento de padrões geométricos ou numéricos que se repetem constantemente. Esses padrões tem usualmente natureza fractal e são encontrados em grande variedade de sistemas dinâmicos. A principal particularidade desses padrões é a propriedade de auto-semelhança, ou alguns deles apresentando uma estreita relação

com características físicas de organismos vivos e ecossistemas TAYLOR e TINSLEY (2009). Além disso, a geometria fractal guarda uma estreita relação com a auto-organização de sistemas autônomos. Basicamente; o padrão fractal se manifesta com o surgimento de estruturas espaço-temporais que formam uma ordem, em função das interações locais de pequenas partes dos componentes de um sistema inicialmente em desordem. Esse processo de auto-organização pode ser espontâneo e não necessariamente controlado por agentes externos ao sistema. Normalmente se desenvolve pelas flutuações aleatórias que são amplificadas pela retroalimentação positiva do sistema. A Teoria do Caos discute o fenômeno da auto-organização em termos de ilhas de previsibilidade imersas em um mar de caos imprevisível. (KISAK, 2016)

Embora o comportamento caótico pareça um tanto distante da realidade do mundo físico, existe uma grande variedade de sistemas físicos e fenômenos da natureza que apresenta este comportamento. De fato, esse comportamento já foi observado em uma vasta gama de situações reais (BERTUGLIA e VAIO, 2005). Em alguns casos, favorecer o surgimento do caos pode ser benéfico; em outros não. Mas em qualquer das duas situações, é importante conhecer e identificar o comportamento, seja para favorecê-lo ou para suprimi-lo (BLEKHMANN *et al.*, 1995). No entanto, o estudo do caos não se limita a essas duas variantes, existindo também um potencial enorme a ser explorado.

No caso particular da Engenharia Química, existe uma alta aplicabilidade dos comportamentos dinâmicos não lineares, já que são conhecidas diversas reações químicas e processos de separação que potencialmente podem apresentar este comportamento. É por isso que a modelagem e simulação desses processos é importante, para que seja possível prever o surgimento de tais dinâmicas, os fatores que as conduzem e as repercussões no processo químico. (DOHERTY e OTTINO, 1988)

1.1 Importância da dinâmica caótica nos processos de polimerização

A área do estudo das reações químicas é de grande importância na Engenharia Química. Particularmente, as reações de polimerização são diversas e regidas por complexos mecanismos cinéticos. A modelagem destes mecanismos de reação frequentemente resulta em sistemas de equações diferenciais (parciais e ordinárias) com fortes não linearidades. (POJMAN e TRAN-CONG-MIYATA, 2011)

Os reatores de polimerização têm comportamentos não lineares intrínsecos, que resultam em multiplicidade de estados estacionários e instabilidades dinâmicas

(POJMAN e TRAN-CONG-MIYATA, 2011). Normalmente essas condições de instabilidade se manifestam com o surgimento de oscilações e bifurcações. Por isso, os CSTRs (reatores contínuos de mistura perfeita) (que são os reatores onde normalmente ocorrem as reações de polimerização via radicais livres) têm sido objeto frequente de estudos dinâmicos, visando a uma melhor operação e ao controle do processo de polimerização.

Especificamente no caso das reações de polimerização via radicais livres, sabe-se que esses sistemas são susceptíveis a exibir um amplo espectro de comportamentos dinâmicos complexos, tais como, multiplicidade de estados estacionários, oscilações periódicas e aperiódicas, oscilações quase-periódicas e caos.(PINTO e RAY, 1995b)

PINTO (1994) mostrou também que é possível obter polímeros com características e propriedades diferentes dos polímeros obtidos através dos processos convencionais, quando se opera o reator contínuo sob regime caótico e condições oscilatórias. Além disso, observou que os fenômenos mais importantes que ocorrem durante o processo de polimerização e induzem o aparecimento de comportamento oscilatório são o acoplamento termo-cinético, a redução de volume e o efeito gel ou efeito Trommsdorff.

O acoplamento termo-cinético pode ser explicado pelo fato de que as velocidades de reação aumentam com a temperatura de forma exponencial. Como as reações de polimerização são exotérmicas, o aumento da taxa de reação implica um aumento da temperatura do sistema. Esse aumento da temperatura, por sua vez, provoca um novo aumento da taxa de reação. Esse efeito é fonte de realimentação positiva, só sendo contido quando todo o monômero é consumido, o que provoca uma diminuição das taxas de reação e a conseqüente diminuição da temperatura do sistema. Porém, em um processo com adição contínua de reagentes, a concentração do monômero volta a aumentar e a realimentação positiva segue seu ciclo. Eventualmente, a disponibilidade de reagente torna-se tão grande, que a reação sofre nova aceleração, com repetição desses ciclos indefinidamente (RODRIGUES, 2011).

Outra fonte ou mecanismo de retroalimentação positiva nas reações de polimerização ocorre com o volume e a quantidade de polímero produzida. Na maioria dos casos acontece que o polímero é mais denso que o monômero, considerando esse mecanismo de retroalimentação, uma reação de polimerização resulta necessariamente na diminuição do volume de reação do sistema. Essa diminuição no volume permite um aumento relativo das concentrações das espécies reagentes, o que contribui com o aumento das taxas de reação. O aumento das taxas de reação resulta em maior produção de polímeros, acelerando a taxa de contração de volume, terminando em uma retroalimentação positiva constante e cíclica . Esse efeito de

retroalimentação por diminuição de volume pode ser desconsiderado quando a concentração de monômero é baixa e reduz a taxa de produção de polímero (PINTO, 1994).

Finalmente, o efeito gel pode ser definido como um aumento das taxas de reação observadas quando a concentração de polímero é elevada, mesmo a temperaturas baixas. A alta concentração de polímero no meio reacional impede a livre movimentação das moléculas e, conseqüentemente, reduz a frequência com que as cadeias reativas se encontram, diminuindo as taxas de terminação e aumentando o número de espécies reativas dentro do sistema. A elevação da quantidade de espécies reativas provoca aumento das taxas de produção de polímero, acentuando o efeito gel em novo mecanismo de realimentação positiva (RODRIGUES, 2011).

Historicamente têm sido reportados diversos casos de comportamentos oscilatórios em reatores de polimerização, tanto experimentalmente como teoricamente. A quantidade de comportamentos não lineares complexos, periódicos e aperiódicos encontrados é extensa (POJMAN e TRAN-CONG-MIYATA, 2011). O comportamento caótico nesses sistemas só foi mostrado teoricamente. A particularidade se justifica quiza no fato de que as regiões paramétricas e operacionais em que o caos é previsto são muito estreitas, de tal forma que um pequeno deslocamento no valor de uma variável pode afastar o estado operacional do reator da faixa em que os fenômenos complexos ocorrem. RODRIGUES (2011)

A importância que carrega os estudo dos comportamentos não lineares nos reatores de polimerização radica na relação que tem esses fenômenos com a segurança de processo e com a qualidade do produto. Usualmente nas indústrias, dinâmicas complexas, caos e oscilações são usualmente indesejáveis, uma vez que este comportamento pode levar à ocorrência inesperada de fenômenos de extinção ou ignição da reação. No caso da extinção, pode ocorrer perda de produtividade; No caso de ignição, pode ocorrer perda de controle da temperatura do reator, pelo efeito conhecido como “run away” comprometendo a segurança do processo. (MELO, 2000)

Outro aspecto relevante se relaciona à necessidade de projetar reatores de polimerização considerando as possíveis dinâmicas, já que muitas dessas reações estão associadas a fenômenos de instabilidade e possível operação descontrolada do reator, que pode causar acidentes e falhas nos equipamentos. Alguns relatos de acidentes ocasionados por operações conduzidas sob regimes instáveis podem ser encontrados na literatura GUSTIN e LAGANIER (2005).

No entanto a operação de reatores com comportamento oscilatório e caótico pode também apresentar aspectos positivos, como possibilitar a formação de um polímero com características especiais e operar o reator em outros estados em que é

possível obter maior rendimento da reação no processo (PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA, 2013).

1.2 Motivação

Os plásticos constituem parte importante da vida moderna, já que são empregados em ampla variedade de produtos de uso cotidiano e são usados em muitos processos industriais. A expansão da produção e consumo dos plásticos está associada à grande versatilidade de propriedades que esses materiais oferecem e algumas características apresentadas, como baixo custo, alta resistência mecânica, baixo massa específica, alta deformação elástica, entre outras. Por isso os plásticos têm substituído uma grande variedade de materiais tradicionais em diversas aplicações tecnológicas e industriais, como no caso do papel, dos metais e do vidro (SALDIVAR-GUERRA e VIVALDO-LIMA, 2013).

Os plásticos são polímeros constituídos por moléculas de elevada massa molar (macromoléculas), formadas pela reação de moléculas menores (monômeros). Os materiais poliméricos são desenvolvidos a partir da síntese de macromoléculas mediante reações de polimerização, sendo que a distribuição de massas molares do polímero formado está diretamente relacionada com as propriedades físicas e químicas finais do produto. Os polímeros mais conhecidos e demandados na atualidade são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos que, dada a alta demanda, são conhecidos como polímeros *commodities* (RODRIGUES, 2011).

A demanda contínua por esses materiais gera a necessidade de melhoramento contínuo nas propriedades dos produtos, de intensificação dos processos produtivos e de melhora dos aspectos ambientais associados à produção consumo e disposição final. Conforme foi publicado pela *Plastics Europe Market Research Group* o consumo de plásticos em base *per capita* atingiu a média de aproximadamente 139 kg por habitante no 2015 para os principais blocos econômicos e os estados NAFTA. A produção mundial de plásticos no ano 2015 foi de 322 milhões de toneladas, incrementando quase 4% em relação ao 2014. América Latina contribui com 4,4% da produção mundial, enquanto China é o principal produtor, aportando 27,8% da produção mundial (PLASTICSEUROPE, 2016). No Brasil, a produção no ano de 2015 foi de 6,5 Mton aumentando 1% em respeito ao ano de 2014 (ABIPLAST, 2015).

Outro aspecto que deve ser destacado é que a grande maioria dos polímeros tem grande estabilidade química por causa dos elevados tempos de biodegradabi-

lidade que apresentam (AMANCHUKWU *et al.*, 2015). Essa propriedade causa repercussões fortes, já que o acúmulo desses materiais tem se intensificado por conta da demanda crescente de plásticos, tornando a destinação apropriada dos resíduos de materiais poliméricos um aspecto urgente na indústria, proporcionando novos desafios de pesquisa e desenvolvimento em reciclagem, reutilização e degradação (RODRIGUES, 2011).

A síntese de polímeros pode ser feita por dois mecanismos cinéticos básicos:

- i polimerização por adição: quando as moléculas do monômero são adicionadas individualmente a uma cadeia de polímero que cresce com a repetição da reação (polimerização via radicais-livres iônica, transferência de grupo Ziegler-Natta);
- ii polimerização por condensação: quando as cadeias poliméricas em crescimento reagem entre si, resultando no aumento do tamanhos aos saltos (OECHSLER, 2016).

A polimerização via radicais-livres é uma das técnicas de polimerização mais importantes e usadas na indústria dos plásticos. Especificamente, a polimerização via radicais-livres constitui um grande conjunto de rotas químicas que permitem obter polímeros vinilos e outros polímeros de alta relevância no mercado mundial, tais como poliestireno, polimetacrilato e polietileno. Normalmente, essas reações de polimerização são desenvolvidas em CSTRs, de forma que o comportamento desse processo constitui um área de estudo importante para a indústria dos polímeros (SALDIVAR-GUERRA e VIVALDO-LIMA, 2013).

É importante perceber que as reações de polimerização apresentam alta exotermicidade, elevadas energias de ativação e forte influência do efeito gel, o que faz que uma das dificuldades inerentes à operação dos reatores de polimerização seja a dissipação de calor. Por essa razão pode ser conveniente conduzir essas reações em solução, na presença de algum solvente. A utilização do solvente tem a função diminuir as taxas de reação e da geração de calor. Adicionalmente, o solvente ajuda os processos de mistura dentro do reator, já que torna menor a viscosidade do meio reacional. Desse modo, a inclusão do solvente facilita o controle térmico no reator. Contudo, a escolha do solvente constitui um aspecto de grande importância, uma vez que as reações de transferência de cadeia para o solvente podem ocorrer, resultando em materiais de baixa massa molar (OECHSLER, 2012).

As condições de operação devem assegurar a obtenção de um produto com propriedades que garantam os requerimentos finais, tais como massas molares médias, distribuições de massa molares, composição de copolímero, comprimento

de sequências de cadeias, etc. Cabe notar que a operação de reatores de polimerização é bastante complexa, dependendo de vários aspectos, tais como a natureza química dos monômeros, mecanismos de polimerização, estado físico do sistema e configuração do reator (OECHSLER, 2016).

Todas as justificativas anteriores tornam o estudo e a análise de reatores de polimerização uma área de grande importância industrial, sendo indispensável analisar a grande variedade de fenômenos que podem acontecer no processo, incluindo a inter-relação das variáveis e as repercussões sobre o produto final.

Uma das ferramentas mais usadas na engenharia moderna para a análise dos processos químicos é a modelagem e a simulação. A simulação de processos químicos constitui uma ferramenta importante na engenharia e projeto de processos industriais, sendo usualmente requerida para solucionar balanços de massa e energia para os processos, calcular dimensões de unidades ou equipamentos de processo, e finalmente determinar os custos de operação. No entanto, os alcances e vantagens da simulação de processos podem ser ainda mais amplos (KELLNER *et al.*, 1999).

A simulação de processos pode ser definida como um conjunto de técnicas para avaliar de forma rápida um processo, com em base a uma representação matemática. As soluções dos modelos matemáticos são obtidos com auxílio de programas de computador e permitem ter um maior conhecimento sobre o comportamento do processo. O modelo carrega a maior responsabilidade pelo sucesso de uma simulação, porque o modelo faz uma representação matemática do fenômeno e a qualidade da representação depende da capacidade de reproduzir qualitativa e quantitativamente as observações existentes sobre o fenômeno. A simulação resolve as equações do modelo usando métodos numéricos que são incorporados em softwares especializados. A modelagem e a simulação dos processos químicos têm grande importância para a compreensão dos fenômenos que governam o comportamento dos processos e as operações reais, permitindo fazer análises de plantas químicas e realizar atividades comuns em diversas ramificações da indústria química:

- detecção de etapas limitantes no processo produtivo;
- predição dos efeitos pela mudança nas condições operativas e capacidade da planta;
- otimização das variáveis de operação;
- otimização do processo quando as propriedades da matéria prima estão sujeitos à variações em suas características;
- análises de novos processos para novos produtos;

- avaliação de alternativas para reduzir o consumo energético;
- análises de condições críticas de operação.
- Otimização do processo para reduzir a produção de resíduos e poluentes;
- formação de operadores e engenheiros de processos;
- automatização do processo;

Muitos processos químicos apresentam ou são susceptíveis a apresentar flutuações no comportamento dinâmico. Usualmente essas flutuações são atribuídas ao efeito de perturbações sobre o sistema de controle do processo. Essas flutuações convertem-se frequentemente em problema, podendo ser ignoradas quando há pouca repercussão sobre o processo ou tratados mediante o uso de técnicas estatísticas, para evitar dificuldades operacionais associadas às incertezas das medidas. Em qualquer destas duas opções, frequentemente são ignoradas as causas dessas flutuações.

Os constantes avanços na Teoria do Caos, Dinâmica Não Linear e Termodinâmica de Não Equilíbrio têm resultado em ferramentas valiosas para a análise e o estudo destes fenômenos. Na maioria dos casos, essas análises não são triviais, já que a previsibilidade desses fenômenos é muito complexa. Portanto, a modelagem e a otimização de processos que apresentam estas complexidades requerem o uso de ferramentas matemáticas avançadas.

Pode-se pensar que os processos ou sistemas que apresentam instabilidades são pouco usuais, mas existe na Engenharia Química uma grande variedade de sistemas que podem apresentar flutuações ou instabilidades dentre os quais se encontram os osciladores químicos (cabe aclarar que não todos os sistemas complexos que apresentam instabilidades, e que nem todos os sistemas caóticos estão associados exclusivamente a osciladores químicos, existindo uma grande variedade de sistemas dinâmicos que se encontram relacionados aos fenômenos de transporte) (DOHERTY e OTTINO, 1988).

Frequentemente na Engenharia Química projetam-se equipamentos em estado estacionário, ignorando-se a dinâmica inerente ao processo e comprometendo diretamente a conceitualização e a implementação de um sistema de controle. Adicionalmente, instabilidades estão frequentemente presentes em processos industriais, e embora instabilidades sejam muitas vezes indesejadas, o movimento caótico oferece uma possibilidade de controle de um sistema baixo a ação de perturbações muito pequenas ou mudanças mínimas na variável selecionada como atuadora ou controladora (PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA, 2012b). Particularmente, o controle de

processos caóticos e sincronização do caos tem ganhado força nas últimas décadas (DOHERTY e OTTINO, 1988).

Finalmente o estudo dos efeitos não lineares na operação e dinâmica dos reatores de polimerização via radicais livres se justifica porque resultam no aparecimento de instabilidades estáticas e dinâmicas. Instabilidades estáticas estão relacionadas a saltos repentinos da temperatura e conversão, de baixos para altos valores ou vice-versa (“ignição” ou “extinção” do reator de polimerização), à medida que varia um parâmetro operacional em um sistema contínuo. Por outro lado, instabilidades dinâmicas dão origem a oscilações (periódicas ou aperiódicas) de temperatura e conversão (OECHSLER, 2016).

Em primeira medida, a análise da dinâmica não linear torna-se importante toda vez que ela permite realizar a identificação e o mapeamento das regiões operativas onde ocorrem os fenômenos complexos caracterizados pela alta instabilidade ou pela presença de soluções estacionárias estáveis. O mapeamento constitui uma ferramenta importante para o projeto de reatores de polimerização e a segurança de processos, já que torna possível localizar as condições operacionais que representam um risco. Contudo, embora os estados instáveis de operação de um reator possam estar associados a riscos e outros aspectos de segurança. Existem casos em que a operação em estado instável é também atraente, em especial quando é possível controlar as instabilidades térmicas. Além disso, a operação em condições oscilatórias pode permitir a obtenção de produtos com propriedades totalmente diferentes às já conhecidas.

Como se sabe que os efeitos térmicos exercem papel determinante no surgimento dos comportamentos não lineares e o caos nas reações de polimerização, o estudo da influência das variáveis operacionais e físico-químicas que interferem na dinâmica térmica pode permitir a identificação do surgimento desses fenômenos, em função de variáveis normalmente controláveis durante a operação. Particularmente neste presente trabalho é estudado o efeito da camisa de resfriamento sobre o reator. PINTO e RAY (1995b) mostraram que o surgimento dos comportamentos complexos pode estar ligado às variações nas condições operacionais da camisa e na natureza da troca térmica.

Dado o interesse crescente pelo estudo destes fenômenos, é justificada e relevante a análise dos efeitos operacionais que favorecem o aparecimento destas dinâmicas. Além disso, este tipo de estudo pode determinar as condições ou faixas de operação em que é possível encontrar o comportamento caótico experimentalmente, lembrando que ainda não existe um relato experimental na literatura de este fenômeno acontecer nas reações de polimerização. Isso tem contribuído um objetivo

na engenharia de polimerização moderna, dada a relevância já mencionada desses fenômenos sobre aspectos de segurança de processos, qualidade de produto, geração de novos polímeros e controle de processos.

De acordo com tudo o que foi anteriormente argumentado, pode-se certamente dizer que este foco de pesquisa é de importância para a indústria moderna. Além disso, o estudo destes sistemas envolve a necessidade de desenvolver técnicas numéricas e metodologias que permitam estudar a natureza destes fenômenos e caracterizar as principais propriedades dessas dinâmicas com auxílio de modelos matemáticos do processo.

1.3 Objetivos

Considerando que os efeitos térmicos são determinantes na dinâmica não linear intrínseca nas reações de polimerização via radicais livres, e dado que existem poucas referências e estudos ao respeito, o presente trabalho tem por objetivo central estudar a influência dos efeitos da camisa de resfriamento na análise da dinâmica não linear e surgimento do caos em reações de polimerização via radicais livres conduzidas em reatores do tipo tanque agitado.

Entre os objetivos específicos perseguidos por este trabalho, enumeram-se:

- i Desenvolver um estudo de modelagem que permita determinar as condições operacionais que potencialmente podem causar o comportamento caótico em reatores de polimerização em solução de mistura perfeita;
- ii Implementar uma metodologia de busca que permita localizar as regiões paramétricas onde podem ser encontrados comportamentos não lineares;
- iii Determinar as regiões paramétricas do modelo onde se encontra o comportamento caótico;
- iv Implementar metodologias de continuação paramétrica que permitam identificar possíveis rotas do caos;
- v Caracterizar os comportamentos caóticos observados;
- vi Aplicar a metodologia de análise de séries temporais como alternativa para a caracterização de comportamentos oscilatórios;
- vii Estabelecer a influência de cada parâmetro operacional estudado sobre a dinâmica do sistema;

1.4 Estrutura

Este primeiro capítulo discute alguns aspectos importantes da dinâmica não linear e o caos, a relevância da dinâmica oscilatória e caótica nos processos de polimerização, assim como também são apresentados os fatores que motivam a realização deste trabalho, relacionado à investigação dos efeitos térmicos da camisa de resfriamento sobre o comportamento dinâmico de reatores de polimerização via radicais livres em solução. Em seguida, no Capítulo 2 apresenta-se a revisão da literatura em torno a três tópicos determinantes:

- i observação e estudo de comportamentos não lineares em sistemas de polimerização;
- ii análise de series temporais;
- iii metodologias de busca de soluções periódicas e aperiódicas em sistemas dinâmicos, considerando uma abordagem determinística (baseada na Teoria da Órbita Periódica) e uma abordagem estocástica;

No Capítulo 3 é apresentada a modelagem genérica do reator de polimerização via radicais livres. Posteriormente é descrita a fundamentação teórica da análise de sistemas dinâmicos não lineares e as respectivas técnicas numéricas usadas para a caracterização. Finalmente, a metodologia usada neste trabalho é apresentada.

Os resultados obtidos e a respectiva discussão são mostrados no Capítulo 4. Os resultados encontram-se separados em:

- i estudo da dinâmica complexa no reator;
- ii caracterização dos comportamentos caóticos;
- iii continuação paramétrica;
- iv análise não linear de series temporais;
- v localização de regiões caóticas;
- vi metodologias para a busca de soluções periódicas e aperiódicas em sistemas dinâmicos contínuos;

No Capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões do trabalho, com uma análise mais global dos resultados obtidos. Além disso, também são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas durante a realização desta pesquisa estão dispostas ao final deste documento.

As atividades referentes ao desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luís Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (PEQ/COPPE), pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

*Todos somos machos hasta que la
cucaracha vuela.*

John Rambo

Na atualidade, são numerosos os trabalhos relacionados com dinâmica não linear em reações de polimerização. Particularmente, o interesse crescente tem surgido nas últimas quatro décadas; quando foram reportados os primeiros estudos envolvendo sistemas físicos reais. No correspondente à área de polímeros, tem sido reportada uma extensa quantidade de trabalhos de modelagem e simulação que têm como objetivo representar qualitativa e quantitativamente os comportamentos dinâmicos próprios desses sistemas. Na Seção 2.1 é apresentada uma revisão referente ao estudo de comportamentos dinâmicos complexos em sistemas de polimerização. Na Seção 2.2, por sua vez, apresentam-se os principais trabalhos relacionados à análise de séries temporais, os quais fornecem uma forma alternativa de caracterização de sistemas dinâmicos. Na Seção 2.3 são apresentados vários trabalhos com foco no desenvolvimento de técnicas numéricas para a procura de soluções oscilatórias e complexas em sistemas dinâmicos. Estas, por sua vez, podem ser classificadas como técnicas baseadas em abordagens determinísticas e técnicas baseadas em abordagens estocásticas. Finalmente, na Seção 2.4 são apresentadas as considerações finais do capítulo.

2.1 Estado da arte da dinâmica não linear em sistemas de polimerização

A maior parte dos trabalhos que podem ser chamados de pioneiros na área da dinâmica não linear em reações de polimerização foram os desenvolvidos por W. Harmon Ray e seu grupo de colaboradores na Universidade de Wisconsin. Eles conseguiram usar de maneira sistemática técnicas matemáticas de bifurcação para o estudo dinâmico das reações de polimerização, contribuindo significativamente com a compreensão dos fenômenos complexos e o estudo de mecanismos de reação dos sistemas de polimerização.

A primeira evidência teórica da existência de multiplicidade de estados estacionários foi descrita por HOFETYZER e ZWIETERING (1961). Esses autores desenvolveram um modelo para a reação de polimerização de etileno via catálise Ziegler-Natta. O modelo apresentava cinco diferentes estados estacionários.

Posteriormente, JAISINGHANI e RAY (1977) foram os primeiros a fazer uma apresentação metódica do tema. Os autores estudaram as polimerizações de metacrilato de metila (MMA) e estireno e verificaram a possível existência de múltiplas soluções estacionárias e bifurcações para soluções periódicas. Contudo, foram SCHMIDT *et al.* (1984) os primeiros a encontrar uma evidência experimental do fenômeno de multiplicidade em reatores contínuos de polimerização em solução, utilizando como monômero o metacrilato de metila. Seus dados experimentais e modelos também indicaram a ocorrência de ciclos limites no sistema estudado (RODRIGUES, 2011).

A conhecida sequência de trabalhos de Ray e colaboradores começou em 1981, quando Schmidt e Ray desenvolveram um modelo da reação de polimerização de MMA para estudar a influência do efeito gel na dinâmica de um reator CSTR operado em condições isotérmicas. SCHMIDT e RAY (1981) mostraram a existência dos comportamentos de histereses e ignição, característica da condição de multiplicidade de estados estacionários.

No mesmo ano, Ray e colaboradores publicaram o segundo trabalho da sequência onde estudaram os possíveis tipos de dinâmica num mecanismo de reação de copolimerização via radicais livres. HAMER *et al.* (1981) aplicaram a metodologia de estudo para o caso específico da homopolimerização de MMA e a copolimerização de acetato de vinila e MMA, quando acharam as condições paramétricas para que o reator apresentasse multiplicidade de estados estacionários e bifurcações do tipo Hopf. Esse trabalho foi o primeiro a mostrar a existência de ciclos limites estáveis para a homopolimerização e copolimerização em solução conduzida em um

CSTR.

BALARAMAN *et al.* (1982) estudaram a polimerização via radicais livres da acrilonitrila e estireno, observando até três diferentes estados estacionários, centrando o foco de estudo na existência experimental de ramificações isoladas (isolas) de estados estacionários para a polimerização de MMA.

O terceiro e quarto trabalho da sequência mostraram o estudo experimental da polimerização de acetato de vinila em um CSTR. Os trabalhos apresentam um estudo de bifurcação do modelo matemático proposto para o reator de laboratório, usando as técnicas e métodos de continuação paramétrica. Os autores observaram a existência de isolas, curvas estacionárias do tipo S, e vários tipos de bifurcações periódicas (SCHMIDT *et al.*, 1984)(TEYMOUR e RAY, 1989).

CHOI (1986) já tinha identificado regiões com cinco estados estacionários para um modelo de polimerização de MMA e também mostrou a existência das isolas tomando o tempo de residência do reator como parâmetro de bifurcação. Posteriormente CHOI e RAY (1988) publicaram um trabalho sobre a modelagem da reação de polimerização de propileno em um reator contínuo empacado CSBR, tomando a fase do propileno gasosa e mostrando a existência de estados estacionários instáveis na faixa de temperaturas de operação de interesse prático. Mostraram também que o reator se estabiliza rapidamente por meio da ação do sistema de controle de temperatura.

ADEBEKUN *et al.* (1989) desenvolveram um trabalho teórico sobre a homopolimerização em solução de metacrilato de metila e mostraram a existência de múltiplos estados estacionários. Experimentalmente foi encontrada uma variedade de ramos isolados de soluções estacionárias que podem existir para certas condições operacionais do reator.

KIM e CHOI (1991) estudaram a homopolimerização de estireno em dois reatores em série, utilizando uma mistura de dois iniciadores monofuncionais com diferentes estabilidades químicas. Por intermédio de simulações, foram observadas oscilações caóticas e cinco diferentes estados estacionários neste sistema, mostrando que o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser muito complexo.

O quinto trabalho da sequência de trabalhos de Ray foi desenvolvido em 1991 mostrou a existência experimental de ciclos limites na dinâmica da reação de polimerização de acetato de vinila. O estudo encontrou as faixas de parâmetros em que o comportamento periódico aparece. Além disso, mostraram a sensibilidade e o comportamento das bifurcações do reator experimentalmente.(TEYMOUR e RAY,

1992b).

Posteriormente Teymor e Ray no sexto trabalho modelaram a dinâmica do reator de polimerização de acetato de vinila num reator de escala industrial, observando estruturas complexas, tais como orbitas periódicas estáveis, isolas, oscilações periódicas não homogêneas, cascatas de duplicação de período e caos (TEYMOUR e RAY, 1992a). A dinâmica caótica do modelo do reator em escala industrial e sua caracterização foram estudadas, e foram calculados os expoentes de Lyapunov, os mapeamentos de Poincaré, e os mapas de iteração. Foi determinado que coexistiam duas rotas para o caos: a primeira mostra na que o comportamento caótico resultava de fenômenos quase periódicos e histerese; a segunda resulta de uma cascata de duplicação de período. O estudo mostrou a presença de numerosas janelas de periodicidade, em que o comportamento caótico desaparecia e emergia por meio de um mecanismo de intermitência.

FREITAS FILHO *et al.* (1994) fizeram um estudo em que o reator de polimerização foi descrito genericamente, sem definir um sistema específico de reações. O objetivo principal desse trabalho foi expor a generalidade da presença de multiplicidade de estados estacionários, mostrando que pelo menos cinco estados estacionários podem ser sempre obtidos em sistemas contínuos iniciados por radicais livres em reatores de polimerização em massa. Os parâmetros do modelo foram identificados como parâmetros operacionais e físico-químicos e foram variados dentro de um intervalo especificado pelas condições e reações de polimerização mais representativas na indústria. Essa metodologia permitiu desenvolver um análise de bifurcação do modelo que pode ser associado a qualquer polimerização via radicais livres. O trabalho foi posteriormente aprofundado por MELO *et al.* (2001a).

Pinto e Ray continuaram com o sétimo e oitavo trabalho da serie, em essa oportunidade eles desenvolveram um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de reatores contínuos de copolimerização em solução e mostraram resultados teóricos e experimentais acerca da existência de multiplicidades de estados estacionários, oscilações auto-sustentadas e caos em certas condições operacionais. No sétimo trabalho PINTO e RAY (1995a) estudaram o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres, usando acetato de vinila (VA) e metacrilato de metila (MMA) como comonômeros. A estabilidade de copolimerizações em solução via radicais livres mostrou-se extremamente sensível a mudanças de composição na alimentação do sistema. Pinto e Ray desenvolveram ainda um modelo matemático com o objetivo de descrever o comportamento dinâmico de reatores contínuos de copolimerização em solução via radicais livres e fazer uma avaliação preliminar de alguns parâmetros cinéticos, realizando um estudo dos diagramas de bifurcação. Esse modelo foi capaz de prever mudanças na esta-

bilidade da homopolimerização de VA, mesmo quando quantidades muito pequenas de MMA foram adicionadas ao sistema. Os resultados teóricos encontrados pelos autores foram confirmados experimentalmente.

Posteriormente PINTO e RAY (1995b) utilizaram o modelo desenvolvido anteriormente para o estudo das bifurcações de forma mais aprofundada, considerando uma faixa do espaço dos parâmetros compatível com o valor das variáveis operativas nos reatores industriais. Eles mostraram que as regiões onde estão presentes as oscilações são reduzidas continuamente, quando se aumenta a composição na alimentação do comonômero MMA, levando as oscilações para regiões de alta concentração de iniciador e amplas faixas de tempo de residência. Contudo, os autores verificaram que instabilidades praticamente desapareceram, quando a concentração na alimentação do comonômero MMA alcançou 5% em volume. Novas estruturas de bifurcação foram apresentadas e uma atenção especial foi dada ao papel da restrição de ebulição. Além disso, foi mostrado que restrições de ebulição induzem o aparecimento de diferentes tipos de órbitas homoclínicas, em que ciclos limites começam e terminam em soluções estacionárias. (RODRIGUES, 2011)

PINTO (1995) mostrou as condições operacionais de um reator industrial que podem levar ao surgimento de novas estruturas e comportamentos dinâmicos muito mais complexos que os observados em reatores experimentais. Diferentes tipos de soluções dinâmicas e comportamentos oscilatórios foram detetados em regiões distintas do espaço de parâmetros, dentre eles oscilações toroidais, caos e ciclos de Shilnikov. Essas novas estruturas dinâmicas observadas têm somente importância teórica para o reator analisado, uma vez que as oscilações instáveis estão confinadas em faixas muito estreitas de condições operacionais. Contudo, foi verificado que, ao aumentar a concentração do comonômero MMA na alimentação, induziu-se o aparecimento de estruturas dinâmicas mais complexas e reduziu-se a região onde soluções oscilatórias ocorrem, o que contribuiu para a estabilização do sistema global. Dessa forma, pôde-se constatar que o sistema é estável globalmente nas condições analisadas, quando concentrações do comonômero MMA alcançaram 5% em volume na alimentação do sistema.

PINTO e RAY (1996) validaram o modelo com resultados experimentais obtidos para a copolimerização de VA e MMA. Os autores estenderam o modelo para de permitir a análise dos efeitos dinâmicos induzidos pela presença de inibidores no ambiente reacional. O estudo teórico experimental, permitiu concluir que a estabilidade dos reatores contínuos de polimerização em solução apresenta uma grande dependência e sensibilidade à influência de pequenas quantidades de inibidores presentes na corrente de alimentação do reator, podendo induzir o desenvolvimento de operações instáveis, em particular, comportamento oscilatório e condições de mul-

tiplicidade de estados estacionários. Foi verificado também que a presença desses inibidores influencia a multiplicidade dos estados estacionários do sistema, causando uma modificação das bacias de atração da condição estacionária desejada, que eventualmente pode levar a mudanças na operação do reator.

Diversos estudos foram também desenvolvidos na área de controle automático, considerando os modelos que geravam dinâmicas complexas.

Em 1996 foi publicado um trabalho (QAMMAR *et al.*, 1996) em que foi possível mostrar o efeito do controle linear e não linear aplicado no comportamento caótico do modelo da reação de polimerização desenvolvido por TEYMOUR e RAY (1992b). Os autores mostraram que era possível controlar a reação usando um controlador simples de ação proporcional. Adicionalmente, testaram outras técnicas de controle, tais como controle discreto e controle preditivo baseado no modelo. Encontraram que o melhor desempenho de controle era obtido com o controlador preditivo baseado no modelo. Além disso, mostraram que para cada estrutura de controle existia uma estrutura fractal para alguns valores nos parâmetros de controle.

DE SOUZA *et al.* (1996) estudaram o controle da reação de homopolimerização de acetato de vinila, e encontraram problemas típicos como a estabilização de condições estacionárias instáveis e a redução da sensibilidade do processo às perturbações externas. Os autores mostraram que o tradicional controlador proporcional-integral-derivativo PID (proportional integral-derivative controller) não foi capaz de controlar o processo em todos os casos analisados e, que em um dos casos estudados foi encontrado comportamento caótico transiente. Mostraram que o uso de controladores PID para controlar o comportamento oscilatório natural dos reatores de polimerização não é aconselhável. RODRIGUES (2011)

DE SOUZA *et al.* (1996) mostraram também que, quando uma rede neuronal artificial ANN foi utilizada como um modelo interno do processo em um controlador preditivo não linear (NLPC) foi possível realizar a predição da resposta do processo e das multiplicidades de estados estacionários com um erro menor. DE SOUZA *et al.* (1996) mostraram que o NLPC foi capaz de controlar o processo em todas as condições analisadas. Os autores concluíram que o NLPC pode constituir um esquema de controle útil para eliminação do comportamento oscilatório intrínseco de um reator de polimerização instável em malha aberta.

Um conjunto de fenômenos não lineares interessantes e que pode ser encontrado em sistemas poliméricos foi mostrado no trabalho de POJMAN (2009). O autor constatou que todos os trabalhos publicados empregaram uma de duas estratégias básicas:

- i utilizaram o mecanismo feedback intrínseco e as não linearidades naturais dos sistemas de reações poliméricas;
- ii acoplaram um sistema não linear à descrição de um sistema polimérico. O autore acreditava que os desafios para o futuro era identificar mecanismos feedback adicionais em reações poliméricas e examinar o acoplamento existente entre os mecanismos de reações não lineares e as propriedades dos polímeros, para assim poder explorar o enorme potencial desses sistemas.

RUSSO e BEQUETTE (1998) estudaram a operabilidade de um reator de polimerização de estireno, considerando uma camisa de resfriamento. A análise da dinâmica do reator, a multiplicidade global e os outros fenômenos encontrados foram caracterizados em termos do número de *Damkolher* para a decomposição do iniciador e o calor adimensional de reação.

WASHINGTON *et al.* (1999) apresentaram um trabalho em que conseguiram experimental e teoricamente observar comportamentos oscilatórios na reação de polimerização de acrilonitrila, acoplada a uma reação do tipo Belousov-Zhabotinsky.

GAMBOA-TORRES e FLORES-TLACUAHUAC (2000) avaliaram a dinâmica de um modelo de um CSTR em que duas reações exotérmicas irreversíveis de primeira ordem aconteciam em série. O foco do estudo se estabeleceu na influência dos efeitos térmicos do reator sobre o aparecimento de estruturas complexas e o comportamento dinâmico caótico. Os autores usaram a Teoria da Catástrofe para estudar os parâmetros operacionais que podem gerar multiplicidades, formação de isolas e bifurcações. Além disso, foi incluída uma camisa de resfriamento no reator, permitindo avaliar os efeitos operacionais relacionados com a troca térmica e o comportamento não linear do CSTR. Os autores mostraram que, quando era incluído a camisa no modelo, era possível observar comportamentos dinâmicos mais complexos que no caso sem camisa.

Muitos estudos a respeito do comportamento de bifurcações de reatores de polimerização do tipo CSTR têm mostrado um grande número de respostas não lineares. Essas respostas não lineares são, na maioria das vezes, múltiplos estados estacionários e comportamento oscilatório auto-sustentado, que também têm sido confirmados experimentalmente. Continuando o trabalho feito por FREITAS FILHO *et al.* (1994) e procurando aprofundar no carácter da modelagem, MELO *et al.* (2001b) investigou as respostas oscilatórias auto-sustentadas e verificou que podem também ser consideradas como uma resposta genérica do reator, independentemente do sistema químico analisado. Foi realizada uma análise do comportamentos oscilatório da polimerização em solução via radicais livres usando técnicas

de continuação paramétrica. Os autores confirmaram que a existência de comportamento oscilatório auto-sustentado não depende do sistema de reações específicas e que respostas oscilatórias auto-sustentadas podem ser também consideradas como uma característica dinâmica genérica desta classe de reatores de polimerização. Os autores chamaram a atenção para o fato de que as respostas oscilatórias ocorrem em amplas faixas de tempo de residência e temperatura de reação, onde há grande interesse comercial.

OURIQUE *et al.* (2002) implementaram um estudo de otimização usando uma técnica estocástica, para determinar as regiões paramétricas onde diferentes fenômenos dinâmicos complexos podem ocorrer. Particularmente, essa metodologia permitia identificar conjuntos de parâmetros que geram comportamentos oscilatórios periódicos, comportamentos oscilatórios com período duplo e eventualmente comportamentos com maior periodicidade e caos. O algoritmo proposto foi composto por duas etapas fundamentais:

1. a avaliação aproximada das regiões onde as soluções desejadas podem ser encontradas;
2. refino das soluções encontradas

Na primeira etapa, o procedimento numérico buscava soluções que minimizavam uma função objetivo, que media a distância entre o padrão das soluções calculadas e o padrão das soluções desejadas. Na segunda etapa foi realizado um procedimento de refino, que também permitiu a busca de soluções instáveis, que podem coexistir com os demais atratores estáveis. Os autores concluíram que a metodologia permite realizar a busca sem análise de bifurcações preliminar, evitando o uso de procedimentos de continuação paramétrica. O algoritmo proposto por OURIQUE *et al.* (2002) foi utilizado para revelar as regiões do espaço de parâmetros, em diferentes sistemas químicos dinâmicos, onde podem ser encontradas soluções oscilatórias complexas, partindo-se do pressuposto de que nenhuma informação preliminar estava disponível.

MELO *et al.* (2003) encontraram outras respostas não lineares em outro tipo de reator. Especificamente, estudaram o comportamento dinâmico e as bifurcações do reator loop de polimerização. A modelagem matemática considerou a operação de uma bomba de reciclo e as partes externas do reator. No estudo, várias combinações de parâmetros operacionais foram feitas, encontrando respostas não lineares já conhecidas, como multiplicidade de estados estacionários e oscilações periódicas simples auto-sustentadas. Contudo, outros comportamentos ainda mais complexos e caos foram determinados em condições de recirculação baixas. Sob certas condições

operacionais, os autores verificaram que sete estados estacionários podiam ser preditos pelo modelo do reator. Esse trabalho mostrou ainda que esses fenômenos complexos podem também ser encontrados em outros tipos de sistemas de polimerização.

Uma análise de bifurcações para polimerizações contínuas não lineares via radicais livres, sujeitas à formação de gel, foi apresentada por PAPAVALIOU e TEYMOUR (2005). Foram mostradas outras formas de bifurcação, exibindo curvas em S e na forma de cogumelo e múltiplas estruturas de isolas. Até três transições críticas de gel sob condições não-isotérmicas foram localizadas em todos os três ramos de estados estacionários. Esses resultados indicaram que existia uma etapa transiente para a gelificação e que ela aparecia mediante o aumento ou diminuição do tempo de residência no reator, sob os mesmos parâmetros e condições experimentais. Além disso, múltiplas condições em que as frações de gel eram iguais foram determinadas mediante uma análise de bifurcações, indicando que as propriedades dos materiais podem ser muito diferentes em condições similares de operação. A relevância prática dessa descoberta é que podem existir grandes diferenças no comportamento do inchamento e fluidez encontrados em diferentes condições de operação do reator. Os estudos realizados neste trabalho não conseguiram encontrar ciclos limites que levassem ao desaparecimento do gel.

LEMOINE-NAVA *et al.* (2006) estudaram o comportamento dinâmico complexo da reação de polimerização de estireno mediada por nitróxido (NMRP) em um CSTR. A análise de bifurcação foi desenvolvido considerou vários parâmetros de bifurcação; vazão de água de resfriamento, temperatura da corrente de alimentação, temperatura da água de resfriamento, concentração de monômero na corrente de alimentação e tempo de residência. Baseados nos diagramas de bifurcação, foi realizada uma avaliação sobre a pertinência e o potencial de certas variáveis serem manipuladas para eliminar perturbações. A conversão do monômero, a massa molar média, a polidispersão, a temperatura do reator e da camisa refrigerante foram analisados como variáveis de principal interesse. Na maioria dos casos, os autores encontraram comportamento de histerese, multiplicidade de estados estacionários e isolas.

ZAVALA-TEJEDA *et al.* (2006) estudaram o comportamento dinâmico em um reator CSTR usada na produção de poliuretano, realizando uma análise extensa de bifurcações. Neste trabalho, foi abordado o efeito do potencial de manipulação das variáveis de projeto sobre o comportamento não linear do reator. Além disso, foi discutido o impacto do controle feedback sobre o padrão de multiplicidade de estados estacionários. Outro resultado a destacar, foi a alta influência do sistema de controle sobre o surgimento de novas estruturas e comportamentos não lineares,

aumentando a sensibilidade do processo em malha fechada. O estado estacionário foi validado experimentalmente e verificou-se que o ponto de operação nominal em malha aberta era instável, como consequência das limitações impostas ao processo pela necessidade de operar o reator em uma conversão intermediária de monômero.

PAKRAVESH e SHOJAEI (2011) estudaram diversos problemas de otimização do reator de polimerização de acetato de vinilo em regime oscilatório, mostrando que a operação dinâmica pode ser vantajosa.

KATIME *et al.* (2011) propuseram um mecanismo empírico de polimerização que apresenta periodicidade e ciclos limites. O modelo de partida estava baseado num oscilador com duas variáveis, combinando o termo autocatalítico com o denominador binomial de Michaelin. Com esse modelo, foi possível representar três sistemas de polimerização que apresentam comportamento periódico.

PÉREZ *et al.* (2002) desenvolveram um estudo aprofundado sobre a dinâmica da reação de produção de propileno glicol. PÉREZ *et al.* (2002) estudaram a produção de propileno glicol em um reator CSTR, analisando dinâmicas regular, auto-oscilatória e caótica que podem ocorrer sob condições específicas de operação. Um reator possui comportamento regular quando atinge um estado estacionário com valores de temperatura e concentração constantes. Os autores mostraram que, em certos intervalos de temperatura e concentração na corrente de entrada do reator, existe uma pequena região em que o reator apresenta um estado auto-oscilatório, sem que tenha ocorrido nenhuma perturbação periódica externa. Eles mostraram também que uma variação periódica na vazão de fluido refrigerante na camisa do reator, a depender dos valores da amplitude e frequência, pode conduzir o reator a ciclos limites e caos. Os autores mostraram também que um CSTR em que ocorre uma reação exotérmica irreversível de primeira ordem pode ser operado com uma estratégia que permite dinâmicas regulares, auto-oscilatórias e caóticas.

PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA (2012b) aplicaram uma técnica de controle não linear ao modelo desenvolvido por PÉREZ *et al.* (2002). Estudaram a resposta do sistema a uma perturbação senoidal na vazão de fluido da camisa, com geração do comportamento caótico em função dos parâmetros do sistema de troca térmica do reator. As oscilações caóticas foram encontradas por meio da aplicação dos diagramas de bifurcação para diferentes parâmetros do modelo. Posteriormente foi deduzida uma lei de controle não linear para aplicar ao reator. O comportamento caótico foi caracterizado mediante o cálculo dos expoentes de Lyapunov.

FLORES-TLACUAHUAC *et al.* (2005) desenvolveram uma análise sobre a dinâmica não linear no processo de polimerização de estireno. As bifurcações foram localizadas usando técnicas de continuação paramétrica, que também permi-

tiram encontrar comportamentos dinâmicos complexos tais como multiplicidade de estados estacionários e comportamentos oscilatórios. O estudo foi continuado por LÓPEZ-NEGRETE DE LA FUENTE *et al.* (2006), mas considerando o efeito de um iniciador bifuncional.

KATIME *et al.* (2010) determinou uma estrutura empírica mínima para que um modelo de polimerização possa gerar um comportamento dinâmico oscilatório. Subsequentemente, quatro modelos com dinâmica oscilatória foram propostos, aparecendo sempre um termo autocatalítico que induz ao surgimento de ciclos limites KATIME *et al.* (2014).

GALLUZZO e COSENZA (2011) estudaram uma aplicação de controle feedback-feedforward usando dois controladores FLC (Fuzzy Logic Controllers) no modelo do reator desenvolvido por PÉREZ *et al.* (2002). Os autores obtiveram os diagramas de bifurcação como função dos parâmetros de controle.

PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA (2012a) apresentaram um estudo do reator CSTR para a produção de propileno glicol, considerando uma estrutura de controle proporcional integral (PI) para controlar temperatura e volume no reator. Analisaram as respostas do modelo a perturbações nas vazões de entrada e os parâmetros dos controladores. Finalmente, os autores demonstraram a existência do comportamento caótico do reator e a rota característica associada à formação de uma órbita homoclínica. A presença do caos foi mostrada rigorosamente mediante o cálculo dos expoentes de Lyapunov correspondentes.

PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA (2013) reportaram uma estratégia para incrementar a conversão do reator estudado por PÉREZ-POLO e PÉREZ-MOLINA (2012a) mediante a indução de oscilações, manipulando os parâmetros das equações dos controladores PI.

Mais recentemente, outros trabalhos têm investigado o controle do comportamento oscilatório (ZHANG *et al.* (2015)ZHANG *et al.* (2016)) e acoplamento de polimerização com outros sistemas químicos oscilatórios (KATIME *et al.* (2015),FURUE *et al.* (2016)).

Finalmente OECHSLER *et al.* (2017) estudou o efeito dos fenômenos de mistura nas reações de polimerização via radicais livres e a influência sobre os fenômenos não lineares. O autor mostrou que múltiplos estados estacionários e oscilações podem ocorrer em decorrência de efeitos de segregação em reatores de polimerização não isotérmicos com DTR (distribuições de tempo de residência) ideal.

2.2 Séries temporais não lineares

Uma série temporal é um conjunto de observações ordenadas no tempo, não necessariamente igualmente espaçadas, que apresentam dependência serial, isto é, dependência entre instantes de tempo. A notação usada aqui para denotar uma série temporal é $s_1, s_2, s_3, \dots, s_T$, que indica uma série de tamanho T . Uma grande quantidade de fenômenos de natureza física, biológica, econômica, dentre outros, pode ser enquadrada nesta categoria. A forma tradicional de analisar uma série temporal é por meio da sua decomposição em componentes de tendência, ciclo e sazonalidade. (HEGGER *et al.*, 1999)

A tendência de uma série indica o comportamento “de longo prazo”; isto é, se ela cresce, decresce ou permanece estável, além de indicar a velocidade destas mudanças. Os ciclos são caracterizados pelas oscilações de subida e de queda nas séries, de forma suave e repetida, ao longo da componente de tendência. Como os ciclos relacionados à atividade econômica ou ciclos meteorológicos. A sazonalidade corresponde às oscilações de subida e de queda que sempre ocorrem em um determinado período do ano, do mês, da semana ou do dia. A diferença essencial entre as componentes sazonal e cíclica é que a primeira apresenta movimentos facilmente previsíveis, ocorrendo em intervalos regulares de tempo, enquanto os movimentos cíclicos tendem a ser irregulares (HEGGER *et al.*, 1999).

Os objetivos principais no estudo de uma série temporal são KANTZ *et al.* (2012):

- análise e modelagem da série temporal: descrever a série, verificar suas características mais relevantes e as possíveis relações com outras séries;
- previsão na série temporal: a partir de valores históricos da série (e possivelmente de outras séries também) procura-se estimar previsões de curto prazo (forecast), sendo que o número de instantes à frente para o qual é feita a previsão é chamado de horizonte de previsão.

A análise das séries temporais tem uma grande importância para a caracterização dos processos dinâmicos, quantificação do caos (usando expoentes de Lyapunov e entropias Kolmogorov-Sinai) e pesquisa da rota do caos. De forma geral, pode-se dizer que existe um grande número de referências em relação à análise de séries em sistemas dinâmicos. Num nível introdutório destacam-se os trabalhos de KAPLAN e GLASS (1995), que está dirigido para um âmbito mais interdisciplinar e proporciona um bom entendimento dos fundamentos da dinâmica. O referencial

teórico é completamente descrito por OTT (2002), BERGÉ *et al.* e por SCHUSTER e JUST (2006). Material mais avançado pode ser encontrado no trabalho de KATOK e HASSELBLATT (1997). A sequência de artigos de pesquisa resumidos por OTT *et al.* (1994) aborda alguns dos aspectos mais relevantes para a Teoria do Caos, como a sincronização do caos, o controle do caos e análise de séries temporais caóticas.

A análise de séries temporais não lineares está baseada no paradigma teórico descrito em dois trabalhos representativos, o primeiro desenvolvido por ABARBANEL e GOLLUB (1996) e o segundo por KANTZ e SCHREIBER (2004). Enquanto o primeiro trabalho, considera uma definição de caos rigorosa para a análise das séries, o segundo trabalho dá mais ênfase a aplicações práticas em séries temporais admitindo a existência de caos determinístico a priori.

Muitas referências relacionadas à área de análise de séries temporais podem ser encontradas nos trabalhos de GRASSBERGER *et al.* (1991), ABARBANEL *et al.* (1993), ABARBANEL (2012), KUGIUMTZIS *et al.* (1994) e LILLEKJENDLIE *et al.* (1994). Aplicações de análise de séries temporais sobre medidas de sistemas dinâmicos reais, em que o determinismo é mais improvável no senso estrito, são revisados por SCHREIBER (1999). Além dos trabalhos anteriores destaca-se ainda os textos de MAYER-KRESS (2012), CASDAGLI (1992), BELAIR *et al.* (1995) e KANTZ *et al.* (2012).

2.3 Técnicas para a busca de soluções periódicas e aperiódicas em sistemas dinâmicos

Todos os estudos anteriores mostram que uma grande diversidade de comportamentos dinâmicos pode ser encontrada na polimerização via radicais livres. No entanto, encontrar o intervalo específico de condições operacionais que possam levar ao regime oscilatório da reação é uma tarefa muito importante nestes estudos. Por esse motivo, vários trabalhos relacionados ao desenvolvimento de algoritmos de busca de soluções periódicas e aperiódicas têm sido concebidos ao longo do tempo.

Encontrar uma órbita periódica simples implica resolver um problema de valor de contorno SEYDEL (2009). As metodologias existentes podem ser organizadas principalmente em duas classes. A primeira usa o método de propagação e fechamento, em que as equações de movimento são integradas de uma condição inicial até a mesma condição por um período esperado. Usando um método iterativo, as condições iniciais podem ser integradas até que se obtenha uma órbita fechada.

MILLER e YORKE (2000) desenvolveram uma modificação deste método, em que incluiu uma função iterativa para estimar as condições iniciais (ponto periódico e o período da órbita).

MESTEL e PERCIVAL (1987) apresentaram um método similar para encontrar órbitas periódicas instáveis. Especificamente, os autores avaliaram uma função de Greens, baseados em princípios de cálculo variacional, considerando que o tempo de execução varia linearmente com a longitude da órbita. CHEN *et al.* (1987) desenvolveu uma técnica para construir órbitas periódicas longas a partir de órbitas periódicas curtas em mapas discretos. Os autores mostraram que para sistemas dinâmicos que apresentam órbitas homoclínicas e heteroclínicas existe uma relação natural entre as órbitas de diferentes longitudes.

NUSSE e YORKE (1989) geraram o conhecido procedimento PIM triplo (Proper Interior Maximum) para encontrar trajetórias caóticas numericamente. Essas trajetórias se encontram no espaço de estados e são determinadas por integração numérica usando um refinamento numérico definido por três pontos e uma função de escape. DEUFLHARD (1984) propôs um algoritmo Gauss-Newton para o cálculo de órbitas periódicas em sistemas de equações diferenciais autônomas não lineares. Baseado na Teoria de Floquet, o algoritmo desenvolvido apresenta uma convergência quadrática na vizinhança da solução.

A segunda classe de métodos usa técnicas numéricas para calcular órbitas periódicas sem integrar numericamente trajetórias longas. Dentro dessa classe podem ser encontrados três grupos diferentes de técnicas. O primeiro grupo foi proposto por BARANGER *et al.* (1988) e é conhecido como o método monodrônico, que consiste no refinamento e aproximação da solução usando uma variante do método de Newton-Raphson. SIMONOVIC (1999) apresentou algumas variações do método monodrônico para tornar a técnica mais eficiente.

Os métodos de "Shooting" formam o segundo grupo, estes usam integração numérica e com um algoritmo de cálculo de raízes para calcular segmentos de uma trajetória aproximada. Organizando os finais desses segmentos, uns com outros e com as condições de contorno, é construída a órbita periódica. A principal desvantagem deste método é a forte dependência do grau de condicionamento do problema. Surgem então os métodos "Multi-Shooting" que resolvem o problema do número de condicionamento, mas requer do cálculo de um elevado número de problemas de busca de raízes (CHOE e GUCKENHEIMER, 1999).

O terceiro grupo usa os métodos globais, os quais basicamente projetam as equações diferenciais dentro de um espaço dimensional finito de curvas que satisfazem as condições de contorno. Na atualidade, existem vários softwares que incluem

métodos globais para continuação paramétrica, como é o caso do AUTO, que usa métodos de colocação para esse fim LUMLEY (2001).

CHOE e GUCKENHEIMER (1999) desenvolveram um algoritmo de método global que usa diferenciação automática para melhorar a precisão do cálculo das derivadas para sistemas de alta dimensão. Posteriormente, TADI (2005) testou o algoritmo para vários sistemas dinâmicos, observando as vantagens relacionadas à convergência.

Algumas modificações desses métodos têm sido propostas. SEYDEL (1987) incorporou modificações no método monodrónico ao reduzir os requerimentos de memória no armazenamento de dados. FEENY *et al.* (2001) usou o método do balanço harmônico (HBM) para resolver as equações no domínio da frequência. LAN e CVITANOVIĆ (2004) propuseram um método variacional para encontrar órbitas periódicas instáveis para fluxos generalizados, incluindo sistemas com uma elevada dimensão.

Em geral, os métodos anteriores têm uma alta precisão para o cálculo de órbitas periódicas, mas no caso das órbitas aperiódicas ou caóticas é necessário considerar um critério de classificação, usando expoentes de Lyapunov, entropia de Kolmogorov-Sinai ou dimensão de correlação. Também é importante notar que matematicamente o comportamento caótico surge de uma órbita com período virtualmente infinito; ou seja, isso implica o cálculo de órbitas longas e os métodos anteriores podem não constituir a melhor solução.

Além das categorias anteriores existe um grupo de metodologias que possuem um caráter estocástico. Estes métodos são interessantes e apropriados para resolver problemas que apresentam uma alta dimensão, derivadas não determinadas ou descontinuidades. OURIQUE *et al.* (2002) usou a PSO (Particle Swarm Optimization) para determinar as regiões paramétricas onde é possível encontrar oscilações periódicas, oscilações periódicas duplas e caos. O critério de busca está baseado na detecção dinâmica de ponto extremos nas trajetórias. O algoritmo foi avaliado com dois sistemas dinâmicos, observando que a metodologia, embora seja simples, permite realizar o cálculo destas órbitas sem precisar de uma análise de bifurcação prévio. GOTTHANS *et al.* (2012) desenvolveram e implementaram dois algoritmos que usam PSO para encontrar soluções caóticas em sistemas dinâmicos genéricos. O critério de detecção está baseado no cálculo dos expoentes de Lyapunov. PARSOPOULOS e VRAHATIS (2003) usaram PSO e uma técnica de deflexão para encontrar soluções periódicas em vários sistemas dinâmicos. GAO *et al.* (2012) propôs um algoritmo de colônia de abelhas para detectar órbitas periódicas instáveis. ABAD e ELIPE (2014) estudaram estratégias numéricas evolutivas para calcular órbitas

periódicas em sistemas dinâmicos.

2.4 Considerações finais

Conforme bem discutido na literatura, observa-se que as diferentes modelagens dos fenômenos relacionados às reações de polimerização via radicais livres inerentemente acabam em expressões matemáticas com alta não linearidade. Como consequência das não linearidades, surgem comportamentos dinâmicos complexos que são de interesse na indústria, já que estes comportamentos exercem uma repercussão direta sobre a segurança no processo de polimerização e a qualidade do polímero produzido.

Dentro dos comportamentos complexos, destaca-se o caos, que representa um comportamento aperiódico, a princípio imprevisível e determinístico. Como foi mostrado, existem vários trabalhos teóricos que revelam a existência do caos em sistemas de polimerização. No entanto, não existe uma evidência experimental do fenômeno caótico em sistemas de polimerização, embora outros fenômenos não lineares, como ciclos limites tenham sido observados experimentalmente.

Por outro lado, alguns trabalhos teóricos mostram que, para o caso das reações de polimerização, o comportamento caótico existe em regiões paramétricas muito estreitas, de maneira que uma possível observação experimental teria que garantir a operabilidade durante a reação com uma altíssima exatidão.

Um aspecto importante nos estudos de dinâmica não linear é a caracterização dos fenômenos não lineares, especialmente o caos. Dessa caracterização é de grande importância, porque permite identificar o fenômeno, provar que tem procedência determinística, encontrar as estruturas dinâmicas e geométricas que lhe dá origem, qualificá-lo e quantificá-lo. Em essência, é a caracterização do caos quem permite chamar o fenômeno observado como caos ou não. Para isso deve ser considerada também a análise de series temporais, que agrupa um conjunto de técnicas numéricas que permite realizar de forma alternativa uma caracterização do sistema dinâmico baseado na reconstrução de um espaço, partindo de uma série temporal finita. Como foi descrito anteriormente, estas ferramentas encontraram grande uso em pesquisas multidisciplinares, sendo então de aplicabilidade genérica.

A revisão bibliográfica também destacou as técnicas numéricas e metodologias para a busca de soluções de natureza não linear em sistemas dinâmicos contínuos. Basicamente essas técnicas podem ser classificadas em metodologias determinísticas e metodologias estocásticas. As primeiras estão baseadas na Teoria da Órbita Periódica e geralmente propõem um problema de otimização. As últimas realizam

uma busca no espaço paramétrico de forma aleatória, seguindo alguma função de probabilidade. Geralmente as metodologias estocásticas são computacionalmente mais demandantes que as metodologias determinísticas. A importância que estas técnicas têm na área de dinâmica não linear é um aspecto a ressaltar, já que representam um procedimento metódico para encontrar as regiões paramétricas e temporais onde fenômenos não lineares e caos ocorrem. Particularmente, este trabalho são usadas e desenvolvidas técnicas de procura de natureza estocástica.

Os argumentos anteriores mostram que a modelagem e simulação de sistemas dinâmicos não lineares, a caracterização de sistemas dinâmicos, a análise não linear de séries temporais e as metodologias de procura de soluções não lineares são aspectos que estão intimamente correlacionados e constituem um rol importante de temas para o estudo de sistemas dinâmicos.

Capítulo 3

Metodologia e Fundamentos teóricos

“Pienso que cualquier ley que hay en la Constitución o en la vida ya están hechas . . . yo, por ejemplo soy surfista y pienso que la mejor forma de afrontarlo es esperar la ola.”

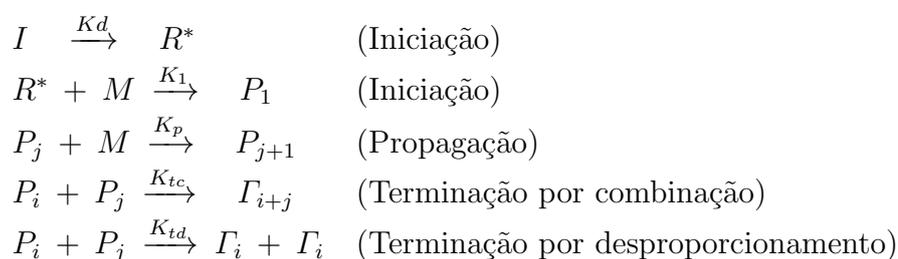
Miss Venezuela 2012

O estudo de comportamentos não lineares implica o uso extensivo de metodologias numéricas, em especial quando se trata com sistemas dinâmicos contínuos. Estas ferramentas permitem avaliar os comportamentos dinâmicos e seu nascimento em relação a parâmetros próprios do modelo, sendo possível determinar o papel que tem determinados efeitos exercem durante a reação sobre a dinâmica e a estabilidade do reator. Este capítulo tem por objetivo apresentar algumas das técnicas numéricas utilizadas para simulação, procura, identificação, caracterização e análise de comportamentos dinâmicos não lineares. Inicialmente na Seção 3.1, é descrita a modelagem genérica do reator de polimerização via radicais livres que é estudada ao longo de este trabalho. Em seguida, é apresentada a fundamentação teórica na Seção 3.2, relacionadas à análise de sistemas dinâmicos não lineares e às respectivas técnicas numéricas de caracterização. Os fundamentos e aspectos relevantes da técnica de continuação paramétrica são expostos na Seção 3.3. Posteriormente são apresentadas as ferramentas para a análise não linear de séries temporais na Seção 3.4. Em seguida, o algoritmo inicial de busca de soluções oscilatórias é explicado na Seção 3.5. Finalmente a metodologia usada neste trabalho é apresentada na Seção

3.6. As considerações e comentários finais são apresentados ao final do capítulo, na Seção 3.7.

3.1 Modelagem matemática

Conforme mostrado por FREITAS FILHO *et al.* (1994), o modelo do reator de polimerização via radicais livres é descrito pelo mecanismo de reação clássico de radicais livres aplicado a um reator contínuo CSTR. O mecanismo cinético para esta reação de polimerização inclui as etapas de iniciação, propagação e as correspondentes etapas de terminação:



Na etapa de iniciação, o iniciador (I) é decomposto, gerando dois radicais livres (R^*). O radical reage com uma molécula de monômero (M), dando origem a uma espécie altamente reativa P_1 . Na etapa de propagação ocorre o crescimento da molécula polimérica, por adição a um macro-radical P_j de tamanho j de uma molécula de monômero (M), gerando um macro-radical de tamanho $j+1$. O modelo considera que a reatividade do macro-radical P_j não depende do tamanho j , dependendo somente da última unidade adicionada à cadeia. Isso significa que a constante de propagação é invariante para qualquer tamanho de cadeia j (FREITAS FILHO *et al.*, 1994).

A etapa de terminação ocorre quando dois macro-radicais reagem, destruindo os centro ativos. A terminação pode ocorrer por dois mecanismos. O primeiro corresponde à terminação por combinação onde é produzida uma molécula de polímero morto; o segundo corresponde à terminação por desproporcionamento, que gera duas moléculas de polímero morto.

O modelo matemático considera que a reação acontece em um CSTR; ou seja, que as propriedades no reator não sofrem variações espaciais, pois considera-se mistura perfeita. Além disso, considera-se que o volume que ocupa a mistura reacional é controlado e constante. A Figura 3.1 esquematiza o reator CSTR estudado.

O modelo matemático é descrito pelos balanço de massa global, balanço de massa do iniciador, balanço de massa do monômero e balanço de energia do reator:

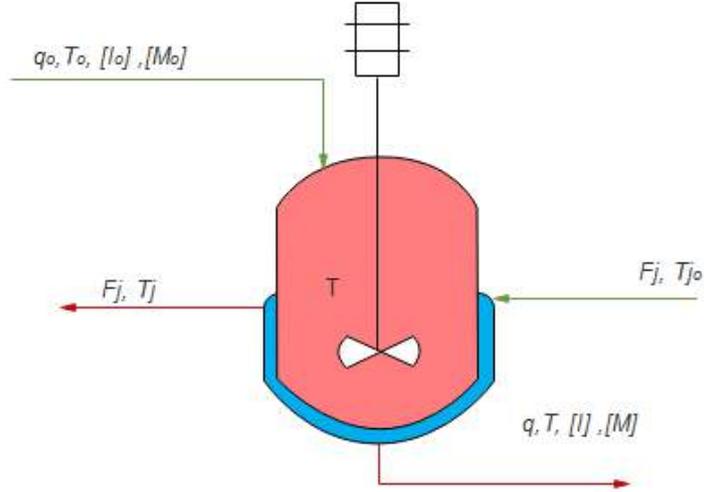


Figura 3.1: Esquema do reator CSTR

$$V \frac{d\rho}{dt} = q_o \rho_o - q\rho \quad (3.1)$$

$$V \frac{d[I]}{dt} = q_o [I]_o - q[I] - K_d [I] V \quad (3.2)$$

$$V \frac{d[M]}{dt} = q_o [M]_o - q[M] - K_p [P] [M] V \quad (3.3)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = \rho_o q_o C_{p_o} (T_o - T) + K_p [P] [M] V (-\Delta H_r) - U A_T (T - T_j) \quad (3.4)$$

Onde ρ é a massa específica da mistura no reator, α é fração de volume de monômero na alimentação, $[I]$ é a concentração de iniciador, $[M]$ a concentração de monômero e T é a temperatura do reator. Considerando válida a suposição de estado quase-estacionário para a concentração de radicais livres MELO *et al.* (2001a) é possível reescrever a concentração total de radicais $[R]$ em função de $[I]$:

$$[P] = \left(\frac{2f K_d [I]}{K_t} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

O modelo considera que a mistura reacional ocupa um volume constante e que a capacidade térmica do sistema é também tomada constante. Neste trabalho também é considerada a dinâmica da camisa de resfriamento do reator, na forma:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j}{V_j}(T_{jo} - T_j) + \frac{UA_T}{\rho_j C_{pj} V_j} (T - T_j) \quad (3.6)$$

Em que T_j é a temperatura da camisa, F_j é a vazão de fluido de resfriamento e V_j é o volume da camisa.

Expressando as constantes de terminação de cadeia em termos de uma constante global de terminação:

$$K_t = K_{tc} + K_{td} \quad (3.7)$$

As seguintes variáveis e parâmetros adimensionais podem ser definidas:

$$y = \frac{[I]}{[I]_o} \quad (3.8)$$

$$m = \frac{[M]}{[M]_o} \quad (3.9)$$

$$\theta = \frac{V}{q_o} \quad (3.10)$$

$$\tau = \frac{t}{\theta} \quad (3.11)$$

e

$$\beta = \frac{UA_T}{\rho C_p V} \quad (3.12)$$

A dinâmica induzida pelo balanço de massa global Eq.(3.1) pode ser desprezada conforme as observações de MELO *et al.* (2001b). Como consequência, a seguinte relação é obtida:

$$\frac{q}{q_o} = \frac{\rho_o}{\rho} = (1 - \varepsilon x) \quad (3.13)$$

Finalmente as equações adimensionalizadas são descritas como apresentadas abaixo:

Balço de massa do iniciador

$$\frac{dy}{dt} = 1 - (1 - \varepsilon x) y - y \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{T} + D\right) \quad (3.14)$$

Balço de massa do monômero

$$\frac{dm}{dt} = 1 - (1 - \varepsilon x) m - m y^{0.5} \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{T} + D + A\right) g^{-0.5} \quad (3.15)$$

Balço de energia do reator

$$\frac{dT}{dt} = \left\{ (T_o - T) - GB \exp(D) (T_j - T) - \alpha G \left(m y^{0.5} \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{T} + D + A\right) g^{-0.5} \right) \right\} (1 - \varepsilon x) \quad (3.16)$$

Balço de energia da camisa de resfriamento

$$\frac{dT_j}{dt} = C1 (T_{jo} - T_j) + C2 (T - T_j) \quad (3.17)$$

Nas Eqs.(3.14)-(3.17) podem ser identificados os seguintes parâmetros:

Parâmetros operacionais:

$$D = \ln(K_{do}\theta) \quad (3.18)$$

$$A = \ln\left(K_{po}\sqrt{\frac{2f[I]_o}{K_{do}K_{to}}}\right) \quad (3.19)$$

$$B1 = \frac{\beta}{-GK_{do}} \quad (3.20)$$

$$C1 = \frac{F_j V}{q_o V_j} \quad (3.21)$$

Parâmetros físico-químicos:

$$-G = \frac{\Delta H_r}{C_p} \quad (3.22)$$

$$-\Delta E_1 = \frac{0.5\Delta E_t - 0.5\Delta E_d - \Delta E_p}{R} \quad (3.23)$$

$$-\Delta E_2 = \frac{-\Delta E_d}{R} \quad (3.24)$$

$$C2 = \frac{U A_T V}{\rho_j c p_j V_j q_o} \quad (3.25)$$

Em que D é uma medida do tempo de residência do reator e da constante de decomposição do iniciador; A indica uma medida da concentração de iniciador na alimentação; $B1$ representa a capacidade térmica do reator; $C1$ é a relação do tempo de residência do reator com o tempo de residência da camisa de resfriamento; $-G$ é uma medida da exotermicidade da reação; ΔE_1 representa a cinética de polimerização e ΔE_2 representa a sensibilidade do iniciador a mudanças na temperatura.

Destaca-se a natureza dual do parâmetro D , que relaciona uma propriedade físico-química com uma condição operacional. Esse parâmetro apresenta uma alta importância, já que gera um grau de liberdade ao fixar o sistema de polimerização (iniciador, monômero) ou a condição operacional (tempo de residência do reator).

O efeito gel é o fenômeno que causa a redução da taxa de terminação de forma que os radicais livres não sofrem terminação. Como consequência, a reação é acelerada, levando ao aumento das massas molares médias e da conversão em um intervalo de tempo curto. Quando a reação começa, o meio reacional está composto essencialmente do líquido alimentado. À medida que a polimerização avança, a concentração de polímero aumenta, aumentando a viscosidade do meio reacional, até que um determinado nível de conversão seja alcançado e as taxas de reação se tornam limitadas pela difusão, já que a mobilidade das moléculas de polímero fica limitada pela alta viscosidade do meio reacional. Este fenômeno caracteriza o aparecimento do efeito gel. Estes efeitos somados levam à auto-aceleração da reação e a um comportamento mais complexo do reator, pois as moléculas têm seus movimentos translacionais diminuídos, tornando menor a frequência de colisões entre as moléculas, o que deixa a etapa de terminação da reação limitada (RODRIGUES, 2011).

FREITAS FILHO *et al.* (1994) mostraram que o fenômeno do efeito gel pode ser vinculado à taxa de terminação reescrevendo a Eq. 3.7 como:

$$K_t = K'_t g \quad (3.26)$$

onde:

$$g = (1 - \alpha x)^A \quad (3.27)$$

e K'_t representa a taxa de terminação em ausência do efeito gel. Na Eq.3.27, o efeito gel é descrito pelo parâmetro A , que pode depender da temperatura e composição da mistura no reator. Contudo, seus valores são usualmente confinados dentro de uma faixa bem definida.

Considerando as equações anteriores pode-se construir os seguintes modelos que são objeto de estudo em este trabalho:

- Modelo Polym3: Constituído pelas equações Eqs. (3.14-3.16), com quatro parâmetros físico-químicos (G , ΔE_1 , ΔE_2 e Λ) e quatro parâmetros operacionais (D, A , B_1 e α). Este é exatamente o mesmo modelo estudado por RODRIGUES (2011).
- Modelo Polym4: Constituído pelas equações Eqs.(3.14-3.17), que basicamente adiciona o balanço de camisa de resfriamento ao modelo anterior. O novo modelo possui os mesmo parâmetros físico-químicos e adiciona os parâmetros C_1 e C_2 aos parâmetros operacionais do modelo Polym3.

No equacionamento proposto por RODRIGUES (2011) (Modelo Polym3), observa-se que o balanço de energia contém um termo relacionado com a troca de calor do reator e uma camisa. No entanto, esse balanço considera que o fluido da camisa mantém sua temperatura constante durante toda a dinâmica do reator (que implica que a vazão de fluido dentro da camisa é suficientemente alta). Por outra parte, observando as condições iniciais e definições paramétricas das simulações elaboradas previamente, é possível observar que os autores consideraram a temperatura da camisa igual à temperatura inicial do reator, o que simplifica o equacionamento do balanço de energia e garante condições adequadas para que o efeito exotérmico domine a dinâmica térmica do reator.

3.2 Fundamentos teóricos preliminares

3.2.1 Definição de sistemas dinâmicos

No sistemas dinâmicos o mundo é observado como uma evolução no tempo. As observações são expressas matematicamente e guardadas como mudanças ao longo do tempo. Dadas informações suficientemente detalhadas e a compressão das leis naturais subjacentes, é possível observar o futuro a partir do presente como um espelho.

Para o sistema solar, acompanhar a latitude e longitude na esfera celeste é suficiente para especificar completamente o movimento aparente do planeta. Todos os valores possíveis para as posições e velocidades dos planetas formam o *espaço de fases* do sistema. De modo mais geral, um estado de um sistema físico, no instante de tempo dado, pode ser representado por um único ponto em um espaço abstrato

chamado *espaço de estados* \mathcal{M} . Quando o sistema muda, o ponto se converte em um *ponto representativo* no espaço de estados. A evolução da totalidade desses pontos é referida como um *fluxo* ou *dinâmica*.

Se existir uma lei f definida que expressa como esse ponto representativo se desloca em \mathcal{M} , o sistema dinâmico é determinístico. Para um sistema dinâmico determinístico, a lei de evolução toma um ponto do espaço de estados e o mapeia em exatamente um ponto. O espaço de estados pode ser ampliado, com o objetivo de obter um espaço suficientemente grande para determinar uma regra de evolução.

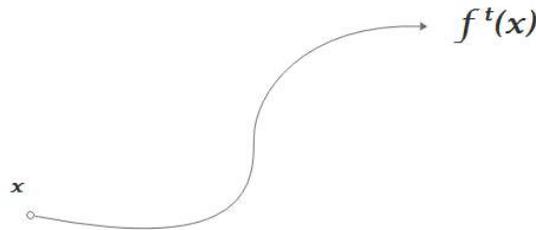


Figura 3.2: Trajetória traçada pela lei de evolução f^t . Começando desde um ponto x no espaço de estados, depois de um tempo t , o ponto esta em $f^t(x)$

Para um sistema determinístico, quase todos os pontos têm um único futuro, assim como as trajetórias não podem cruzar. É dito "quase" porque existe um conjunto de medidas singulares (tipos de cunha, cúspides, dentre outros) para os quais a trajetória não é definida. Tais medidas singulares permitem dividir o espaço de estados, de modo que a dinâmica pode ser compreendida melhor. (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016)

Localmente, o espaço de estados \mathcal{M} parece com \mathbb{R}^d , que indica que a evolução dinâmica é um problema de valor inicial, com d pontos suficientes para determinar o que acontecerá depois de um tempo determinado t . O espaço local de vetores lineares (espaço tangente) em algum ponto do espaço de estados $x \in \mathcal{M}$ pode ser concebido como uma função contínua. Globalmente, o espaço de estados pode ser mais complicado que uma *variedade* tal como um toro, um cilindro ou algum outro objeto geométrico contínuo. Por *variedade*, entende-se um espaço d -dimensional suave, que parece com um vetor \mathbb{R}^d só localmente. Por exemplo em um espaço de estados de um sistema Hamiltoniano autônomo o fluxo esta confinado a uma hiper-superfície curva de energia constante. Considerando que $d > 1$ do \mathcal{M} , pode-se referir um ponto $x \in \mathcal{M}$ como x_i onde $i = 1, 2, 3, \dots, d$. Se a dinâmica é descrita por um conjunto de equações diferenciais parciais (PDEs) o espaço de estados é uma função espacial de dimensão infinita. A lei de evolução $f : \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{M}$ diz onde um ponto x está em \mathcal{M} depois de um intervalo de tempo t .

O par (\mathcal{M}, f) constitui um sistema dinâmico. Para efeitos de estudo, os sis-

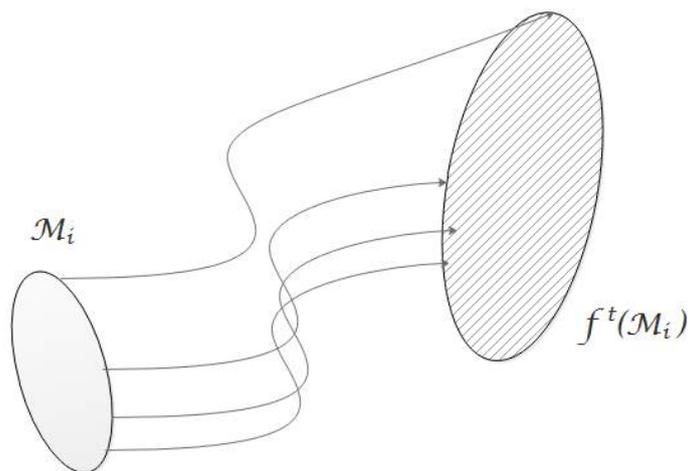


Figura 3.3: Fluxo: A evolução da lei f^t pode ser usada para mapear a região \mathcal{M}_i do espaço de estados dentro da região $f^t(\mathcal{M}_i)$

temas dinâmicos são considerados como suaves. Por suave entenda-se que a lei de evolução f^t pode ser derivada quantas vezes seja preciso. Outras notações indicam o ponto x como $f(x, t)$ para lembrar que f é uma função de duas variáveis: o tempo e a posição no espaço de estados. Note-se que o tempo é relativo e não absoluto, uma vez que só o intervalo de tempo é requerido. Isso decorre do fato de que um ponto no espaço de estados determina completamente toda a evolução futura, e não é necessário saber nada além do intervalo de tempo. O tempo pode ser uma variável real ($t \in \mathbb{R}$), em cujo caso a lei de evolução é chamada de *fluxo*, o pode ser uma variável inteira ($t \in \mathbb{Z}$) na qual a lei de evolução é chamada de *mapa*.

Os sistemas dinâmicos se manifestam geralmente por meio das suas *órbitas*. Dado um estado inicial x_0 em um tempo inicial t_0 , o fluxo ou mapa:

$$f(t) : x_0 \longrightarrow x(x_0, t)$$

transporta o estado inicial até o estado $x(t)$ transcorrido um tempo t . Essa evolução traça a sequência de pontos $x(t) = f^t(x_0)$ que definem a *órbita* que passa pelo ponto $x_0 = x(0)$. Analogamente pode-se referir respeito à evolução da região \mathcal{M}_i do espaço de estados. Considera-se a lei f aplicada em uma região, variedade ou "objeto geométrico suave" não deformado (referencial o inicial) \mathcal{M}_i até uma região deformada (final) $\mathcal{M}_f = f^t(\mathcal{M}_i)$, o movimento é descrito por: $f^t : \mathcal{M}_i \longrightarrow \mathcal{M}_f$ tal que todo x_0 que pertence a \mathcal{M}_i é mapeado em um $x = f^t(x_0)$ que pertence a \mathcal{M}_f , como é representado na Figura 3.3, em que x nota um estado na região deformada e x_0 representa um estado na região não deformada.

O subconjunto de pontos $\mathcal{M}_{x_0} \subset \mathcal{M}$ que pertencem à trajetória de tempo infinito de um ponto x_0 é chamada de *órbita* de x_0 . Nos fluxos, as órbitas são curvas

contínuas suaves; nos mapas são sequencia de pontos. *Trajectoria* se refere a um conjunto de pontos ou segmentos de curva traçados de $x(t)$ sobre um intervalo de tempo infinito t . *Órbita* refere-se à totalidade de estados que podem ser atingidos por x_0 com um espaço de estado \mathcal{M} foliado pelas união de tais órbitas. Por exemplo, \mathcal{M}_{x_0} indica a órbita que coleta os pontos ao longo do tempo e que se inicia em $x_0 = x(0)$. Sob evolução temporal, um segmento de trajetória pode ser mapeado em outro segmento de trajetória, mas os pontos dentro de uma órbita só são deslocados; a órbita considerada como um conjunto é inalterada. Assim, uma órbita é uma noção dinamicamente invariante.

São apresentados a seguir alguns exemplos de sistemas dinâmicos contínuos que serão tomados como "benchmarks" para validar as técnicas de caracterização usadas neste trabalho.

- Sistema de Lorenz:

$$\dot{x} = v(x) = \begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma(y - x) \\ \rho x - y - xz \\ xy - \beta z \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

- Sistema de Rossler:

$$\dot{x} = -y - z \quad (3.29a)$$

$$\dot{y} = x + ay \quad (3.29b)$$

$$\dot{z} = b + z(x - c) \quad (3.29c)$$

3.2.1.1 Classificação de órbitas

Conforme descrito por CVITANOVIĆ *et al.* (2016), as órbitas podem ser classificadas em três tipos básicos:

- i estacionária: $f^t(x) = x$ para todo t ;
- ii periódica: $f^t(x) = f^{t+T_p}(x)$ para um período mínimo T_p ;
- iii aperiódica: $f^t(x) \neq f^{t'}(x)$;

A *órbita periódica* ou *ciclo* p é o conjunto de pontos $\mathcal{M}_p \subset \mathcal{M}$ varrido por uma trajetória que retorna ao ponto inicial em um tempo finito. Um ponto que pertence a uma órbita periódica é chamado de *ponto periódico*.

Órbitas periódicas e pontos de equilíbrio são exemplos de *conjuntos não errantes* preservados na dinâmica. A dinâmica também pode preservar variedades invariantes compactas de alta dimensão, como toros (comummente associado ao comportamento *quase-periódico*) e famílias de soluções relacionadas com a simetria contínua do sistema. Outros exemplos são proporcionados pelas variedades estáveis e instáveis (varridos por curvas semi-infinitas, originando-se a partir de um equilíbrio ao longo de cada vetor característico de estabilidade) ou as órbitas ergódicas de tempo infinito. CVITANOVIĆ *et al.* (2016)

Pode-se redefinir a classificação proposta dividindo os movimentos aperiódicos em dois subtipos: os que nunca retornam e os que retornam. Um ponto ($x \in \mathcal{M}$) é chamado de *ponto errante* se existe uma vizinhança aberta \mathcal{M}_0 de x para a qual a órbita nunca retorna.

$$f^t(x) \notin \mathcal{M}_0 \quad \forall t > t_{min} \quad (3.30)$$

Em algumas áreas essa dinâmica é referida como *transiente*.

Para tempos muito mais longos do que um tempo típico de 'retorno', é útil relaxar a noção de periodicidade exata e substituí-la pela noção de *recorrência*. Um ponto *recorrente* ou *não errante* existe se, para uma vizinhança aberta \mathcal{M}_0 de x e algum tempo t_{min} , existe um tempo t tal que:

$$f^t(x) \in \mathcal{M}_0 \quad (3.31)$$

Em outras palavras, a órbita de um ponto não errante retorna à vizinhança \mathcal{M}_0 frequentemente. O conjunto não errante de f é notado por Ω , definido pela união de todos os pontos não errantes de ($x \in \mathcal{M}$). O conjunto não errante é determinante para o entendimento do comportamento ao longo prazo do sistema dinâmico.

Se existe um volume de espaço de estado conectado que se mapeia em si mesmo sob a evolução futura, o fluxo é globalmente contraído dentro de um subconjunto de ($x \in \mathcal{M}$) chamado *atrator*. O atrator pode ser único ou pode coexistir com outros conjuntos atratores, cada um com sua própria *base de atração* (conjunto de todos os pontos que levam ao atrator por evolução temporal futura). O atrator pode ser um *ponto fixo* (nó estável), uma órbita periódica (ciclo limite), uma órbita aperiódica ou uma combinação dos mesmos. Um caso interessante é o atrator aperiódico recorrente chamado de *atrator estranho* (no senso estrito, diagnosticar um atrator de estranho requer testes não triviais de *transitividade* e *cadeias de recorrência*) (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

De forma inversa, se existe um conjunto não errante Ω encerrado por um volume de espaço de fases \mathcal{M}_0 no qual todos os pontos dentro de \mathcal{M}_0 , mas não dentro de Ω , eventualmente saem de \mathcal{M}_0 , pode se chamar ao conjunto não errante Ω como *repulsor*. No senso geral, o conjunto não errante Ω é a união de todos os conjuntos invariantes explicados anteriormente: pontos fixos repulsores/atratores, atratores estranhos, repulsores dentre de outros (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Para um tempo infinitesimal, os fluxos podem ser definidos por equações diferenciais. Uma trajetória representada por uma curva suave imersa no espaço de fases é representada por:

$$x(t + \tau) = f^{t+\tau}(x_0) = f(f(x_0, t), \tau) \quad (3.32)$$

A tangente da curva no ponto $x(t)$ pode ser expressada a derivada temporal da lei de evolução como:

$$\left. \frac{dx}{d\tau} \right|_{\tau=0} = \partial_\tau f(f(x_0, t), \tau) \Big|_{\tau=0} = \dot{x}(t) \quad (3.33)$$

Considerando todas as órbitas possíveis podem ser obtidos os vetores $\dot{x}(t)$ em qualquer ponto $x \in \mathcal{M}$, gerando um *campo vetorial* que é campo de velocidades:

$$\dot{x}(t) = v(x) \quad (3.34)$$

No caso particular, observa-se que a definição do fluxo foi dada para um campo vetorial que é independente do tempo. Em cada ponto do espaço de estados, indica-se o vetor local para a direção em que a órbita evolui. A magnitude do vetor $v(x)$ é a *velocidade* no ponto x e a direção e magnitude de $v(x)$ pode mudar ponto a ponto. Em alguns casos quando o espaço de estados é uma variedade complexa já não se pensa no campos vetoriais como conjuntos incorporados no espaço de estado. Em vez disso, concebe-se que para cada x no espaço de estados existem planos tangentes diferentes $T\mathcal{M}_0$ ligados entre si. Dessa forma, o campo vetorial existe na união de todos esses planos tangentes, cuja união é chamada de *fibra tangente*.

$$T\mathcal{M} = \bigcup_{x \in \mathcal{M}} T\mathcal{M}_x \quad (3.35)$$

O vetor de velocidades v é sempre tangente à órbita, excepto nos *pontos de equilíbrio*.

$$v(x_q) = 0 \quad (3.36)$$

x_q também é referido como ponto estacionário, ponto fixo, ponto invariante, zero de vetor v , solução estacionária ou estado estacionário. Por outro lado, a órbita que passa por x_0 no tempo $t = 0$ pode ser obtida pela integração da equação 3.34.

$$x(t) = f^t(x_0) = x_0 + \int_0^t v(x(\tau))d\tau, \quad x(0) = x_0 \quad (3.37)$$

Nos fluxos ou sistemas autônomos, para os quais o campo vectorial v_i é estacionário, não existe uma dependência explícita a respeito do tempo, são notados como:

$$\frac{dy}{d\tau} = w(y, \tau) \quad (3.38)$$

3.2.2 Transporte de vizinhanças pelo fluxo

Além de descrever a trajetória de um ponto em particular do sistema dinâmico, é importante determinar o tamanho da vizinhança de $x(t)$ para conhecer a deformação que a vizinhança inicial de x_0 sofre ao longo do tempo. Para isso deve-se supor que o fluxo é localmente suave e descrever a geometria local da vizinhança, estudando o fluxo linearizado em torno a $x(t)$. Pontos próximos, alinhados ao longo das *direções estáveis* (*direções de contração*) permanecem na vizinhança da trajetória $x(t) = f^t(x_0)$. Outros pontos saem da vizinhança ao longo das *direções instáveis* (*direções de expansão*), que são muito importantes em sistemas hiperbólicos.

À medida que um enxame de pontos representativos avança, ele transporta e distorce as vizinhanças. A deformação de uma vizinhança infinitesimal é melhor compreendida considerando uma trajetória que se origina perto de $x_0 = x(0)$, com um deslocamento infinitesimal inicial $\delta x(0)$. O fluxo então transporta o deslocamento $\delta x(0)$ ao longo da trajetória $x(x_0, t) = f^t(x_0)$.

3.2.2.1 Matriz A

O sistema linear de equações de variação para o deslocamento de uma vizinhança infinitesimal $x + \delta x$ é derivada a partir das equações de fluxo, Eq. (3.34), usando uma expansão em series de Taylor de ordem linear:

$$\dot{x}_i + \delta \dot{x}_i = v_i(x + \delta x) \approx v_i(x) + \sum_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \delta x_j \quad (3.39)$$

O deslocamento infinitesimal δx é transportado ao longo da trajetória $x(x_0, t)$ com uma variação temporal dada por:

$$\frac{d}{dt}\delta x_i(x_0, t) = \sum_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j}(x) \Big|_{x=x(x_0, t)} \delta x_j(x_0, t) \quad (3.40)$$

Notando que ambos deslocamentos dependem só da posição inicial x_0 e do tempo t , pode-se abreviar a notação a $x(x_0, t) \rightarrow x(t) \rightarrow x$ e $\delta x_i(x_0, t) \rightarrow \delta x_i(t) \rightarrow \delta x$:

$$\dot{x}_i = v_i(x), \quad \delta \dot{x}_i = \sum_j A_{ij}(x) \delta x_j \quad (3.41)$$

O conjunto anterior de equações descreve a dinâmica da fibra tangente (Eq. 3.35) $x(x_0, t) \in T\mathcal{M}$, levando por extensão o espaço tangente d-dimensional $\delta x \in T\mathcal{M}_x$ para cada ponto $x \in \mathcal{M}$ no espaço de estados d-dimensional $\mathcal{M} \subset \mathbb{R}^d$. A *matriz de estabilidade* ou *matriz de gradiente de velocidade* (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016):

$$A_{ij}(x) = \frac{\partial v_i(x)}{\partial x_j} \quad (3.42)$$

Descreve a taxa de deformação instantânea de uma vizinhança infinitesimal de $x(t)$ ocasionada pelo fluxo. O enxame de pontos vizinhos de $x(t)$ são instantaneamente deformados pela ação da matriz de estabilidade (especificamente A é uma taxa de deformação tensorial).

3.2.2.2 Matriz J

Expandindo por series de Taylor um fluxo em um tempo finito até a ordem linear:

$$f_i^t(x_0 + \delta x) = f_i^t(x_0) + \sum_j \frac{\partial f_i^t(x_0)}{\partial x_{0j}} \delta x_j + \dots, \quad (3.43)$$

Encontra-se que a vizinhança linearizada, é transportada pela *Matriz Jacobiana*:

$$\delta x(t) = J^t(x_0) \delta x_0, \quad J_{ij}^t(x_0) = \frac{\partial x(t)_i}{\partial x(0)_j}, \quad J^0(x_0) = 1 \quad (3.44)$$

A matriz Jacobiana é avaliada em um segmento de trajetória que começa no ponto $x_0 = x(t_0)$ e termina no ponto $x_1 = x(t_1)$, $t_1 \geq t_0$. Como a trajetória $x(t)$

é determinística, um ponto inicial x_0 e o tempo t transcorrido são suficientes para determinar J . O mapa ou lei de velocidade f^t é admitido invertível e diferenciável, de modo que J^t existe. Para tempos muito curtos J^t , se mantém perto de 1, pelo qual $\det J^t > 0$. Por continuidade, $\det J^t$ permanece positivo para todos os tempos t . No entanto, para sistemas ou mapas discretos, $\det J^t$ pode ter mudanças de sinal.

J descreve a deformação de uma vizinhança infinitesimal em um tempo finito t de uma base que se co-desloca ao longo da trajetória. A Figura 3.4 ilustra o transporte das bases ao longo da trajetória. A deformação da base inicial em x_0 em uma base não ortogonal em $x(t)$ é descrita pelos *valores característicos* e *vetores característicos* da matriz Jacobiana do fluxo linearizado (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

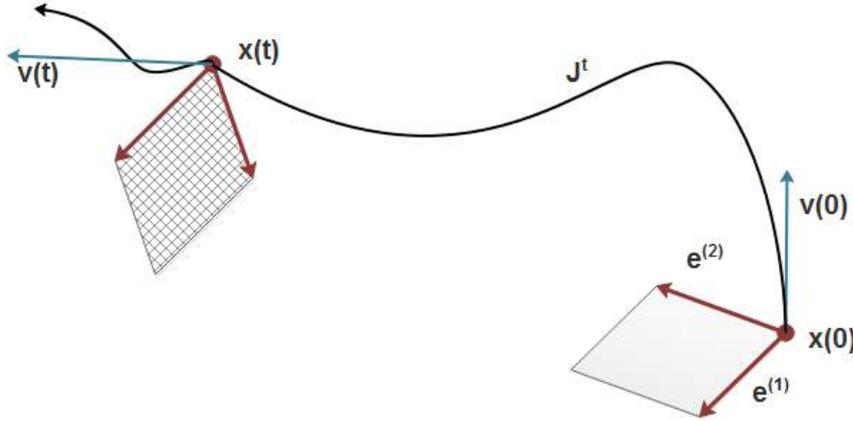


Figura 3.4: Por um tempo finito a base local formada pelos vetores característicos é transportado ao longo da órbita e deformado pela matriz Jacobiana J^t . Como J^t não é auto-adjunta, uma base ortogonal é mapeada em uma base não ortogonal. Adaptado de CVITANOVIĆ *et al.* (2016)

$$J^t e^{(j)} = \Lambda_j e^{(j)}, \quad j = 1, 2, \dots, d \quad (3.45)$$

Onde Λ_j representa o k -ésimo valor característico (*multiplicador de estabilidade*) da matriz Jacobiana em um tempo finito t . O símbolo $\lambda^{(k)}$ corresponde ao k -ésimo expoente de estabilidade, com parte real $\mu^{(k)}$ e fase $\omega^{(k)}$.

$$\Lambda_k = e^{t\lambda^{(k)}} \quad \lambda^{(k)} = \mu^{(k)} + i\omega^{(k)} \quad (3.46)$$

Como J^t é uma matriz real, os seus vetores característicos são reais ou são pares complexos conjugados. A fase ω^k descreve a velocidade de rotação no plano estendido pelo par de vetores característicos $\{Re(e^{(k)}), Im(e^{(k)})\}$ com um período de rotação dado por $T = \frac{2\pi}{\omega^{(k)}}$. CVITANOVIĆ *et al.* (2016)

As trajetórias próximas separam-se exponencialmente com o tempo ao longo das *direções instáveis*, aproximando-se ao longo das *direções estáveis* e mudando sua distância ao longo das *direções marginais* a taxas mais lentas do que as exponenciais, correspondendo aos autovalores da matriz Jacobiana com magnitude maior que, menor que ou igual a 1, respectivamente. Na literatura, as direções marginais são também chamadas de direções neutras, indiferentes ou centros. Por outro lado, as direções estáveis são chamadas de "assintoticamente estáveis".

Supondo que são conhecidas as equações de fluxo Eq.(3.34), a partir da Eq. (3.42) é conhecida a matriz A . Portanto, é conhecida a velocidade de deformação instantânea da vizinhança. Daqui é preciso relacionar a matriz A com a matriz J para determinar a deformação em um intervalo de tempo finito. Relacionando as derivadas de Eq. (3.41) e Eq. (3.44):

$$\frac{d}{dt}\delta x(t) = \frac{dJ^t}{dt}\delta x_0 = A\delta x(t) = AJ^t\delta x_0 \quad (3.47)$$

Assim, os elementos da matriz jacobiana $[dx/dt]$ satisfazem as equações lineares tangentes.

$$\frac{d}{dt}J^t(x_0) = A(x)J^t(x_0), \quad x = f^t(x_0), \quad J^0(x_0) = 1 \quad (3.48)$$

Para fluxos autônomos, a matriz de gradientes de velocidade A depende apenas de x , não do tempo, enquanto J^t depende tanto da posição espacial de estado como do tempo. Dada uma rotina numérica para integrar as equações do movimento, basta estender a integração d -dimensional e integrar d^2 elementos de $J^t(x_0)$ simultaneamente com as equações de fluxo $f^t(x_0)$. Resumindo, para calcular a matriz J^t basta conhecer a matriz A , que providenciará d^2 equações a mais para serem integradas com as equações do fluxo.(CVITANOVIĆ *et al.*, 2016)

3.2.3 Estabilidade local

As características topológicas de um sistema dinâmico (singularidades, órbitas periódicas e as formas pelas quais as órbitas se entrelaçam) são invariantes sob uma mudança contínua de coordenadas. Os equilíbrios e as órbitas periódicas são *conjuntos invariantes*, no sentido de que o fluxo só desloca pontos ao longo de uma órbita periódica, mas a *órbita periódica* como o conjunto de pontos periódicos permanece inalterada no tempo. Também existem quantidades que dependem da noção de distância métrica entre pontos, mas, no entanto, não mudam de valor sob uma mudança pequena de coordenadas. Quantidades locais, tais como os valores característicos de equilíbrios e órbitas periódicas, e quantidades globais, tais como

expoentes de Lyapunov, entropia métrica e dimensões fractais são exemplos de propriedades de sistemas dinâmicos independentes da escolha do sistema de coordenadas (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

3.2.3.1 Equilíbrio

Inicialmente, considere-se um ponto de equilíbrio x_q (Eq.3.36). Expandindo em torno de x_q , sabendo que a matriz $A = A(x_q)$ é uma constante, e integrando $f^t(x) = x_q + e^{At}(x - x_q)$ obtém-se:

$$J_q^t = e^{At}, \quad J_q^t = J^t(x_q), \quad A_q = A(x_q) \quad (3.49)$$

A equação anterior se aplica não só para pontos de equilíbrio, mas também para fluxos lineares. Como o ponto de equilíbrio é estacionário, o tempo não tem nenhum papel, e os valores característicos e vetores característicos da matriz A avaliados no ponto de x_q

$$A_q e^{(j)} = \lambda_q^{(j)} e^{(j)} \quad (3.50)$$

descreve a vizinhança linearizada no ponto de equilíbrio x_q com expoentes de estabilidade $\lambda_q^{(j)} = \mu_q^{(j)} + i\omega_q^{(j)}$ independentes de qualquer escolha de coordenadas.

- se todos os $\mu^{(j)} < 0$ com $\omega = 0$, o equilíbrio é estável (nó estável);
- se algum $\mu^{(j)} < 0$, e outro $\mu^{(j)} > 0$, o equilíbrio é hiperbólico (ponto sela);
- se todos os $\mu^{(j)} > 0$ com $\omega = 0$, o equilíbrio é repulsor (nó instável);
- se algum $\mu^{(j)} = 0$, existe uma singularidade especial (simetria ou bifurcação);

Os vetores característicos da Equação (3.50) são também vetores característicos da matriz Jacobiana $J_q^t e^{(j)} = \exp(t\lambda_q^{(j)})e^{(j)}$.

3.2.3.2 Órbita periódica

Uma virtude das órbitas periódicas é que elas são topologicamente invariantes. Um ponto fixo continua sendo um ponto fixo para qualquer escolha de coordenadas, e uma órbita periódica permanece periódica em qualquer representação da dinâmica. Qualquer reparametrização de um sistema dinâmico que preserve a topologia, preserva as relações topológicas entre as órbitas periódicas. Assim, a mera existência

de órbitas periódicas basta para organizar parcialmente a disposição espacial de um conjunto não-errante. O fato de que os autovalores do ciclos são *metricamente invariantes* determinam os tamanhos relativos das vizinhanças em um conjunto não-errante (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Considerando a propriedade de multiplicabilidade da matriz Jacobiana, tem-se que para a repetição r -ésima de um *ciclo primário* (ciclo limite com um período único) p de período T :

$$J^{rT}(x) = J^T(f^{(r-1)T}(x)) \dots J^T(f^T(x)) J^T(x) = J_p(x)^r \quad (3.51)$$

Onde $J_p(x) = J^T(x)$ é a matriz Jacobiana para um único percurso do ciclo primário p , $x \in \mathcal{M}_p$ em qualquer ponto do ciclo, e $f^{rT}(x) = x$ quando $f^t(x)$ volta a x cada T .

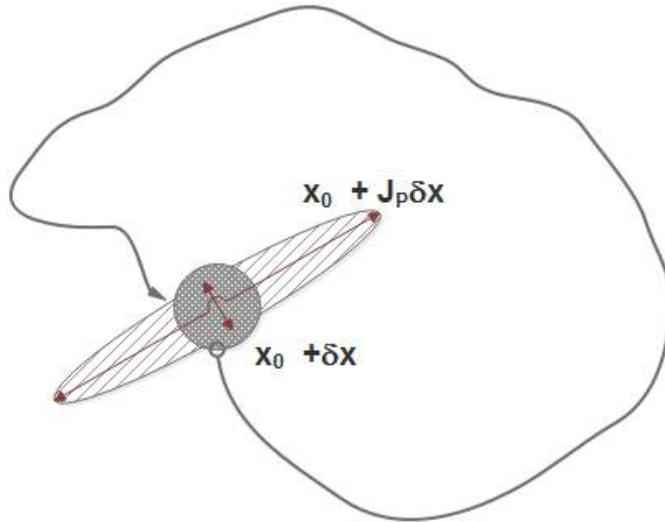


Figura 3.5: Para um ciclo primário p , a matriz Jacobiana é chamada de *matriz de Floquet* e representa a vizinhança esférica infinitesimal $x_0 \in \mathcal{M}_p$ esticada dentro de um elipsoide sobreposto ao longo do vetor característico e^j de $J_p(x)$ dado pelo *multiplicador de Floquet* $|\Lambda_j|$. A magnitude do raio do elipsoide é invariante sob reparametrizações não lineares das coordenadas do espaço de estados e é uma propriedade intrínseca do ciclo p .

A dependência periódica dos campos vetoriais T -periódicos, tal como o fluxo linearizado através de uma órbita periódica é descrita pela *Teoria de Floquet*. A matriz Jacobiana avaliada na órbita periódica é chamada de *matriz de Floquet* $[d \times d]$ ou *matriz monodrônica* $[(d-1) \times (d-1)]$, em que os seus valores característicos Λ_j são conhecidos como *Multiplicadores de Floquet* e os $\lambda_q^{(j)} = \mu_q^{(j)} + i\omega_q^{(j)}$ são os *Exponentes de Floquet*. A velocidade de contração e expansão (repulsão) por unidade de tempo é dada pelas partes reais dos expoentes de Floquet (é importante notar que

um expoente de Floquet não é um expoente de Lyapunov avaliado em um período de um ciclo primário p):

$$\mu_p^{(j)} = \frac{1}{T_p} \ln |\Lambda_{p,j}| \quad (3.52)$$

Quando Λ_j é real, é importante considerar o sinal do j -ésimo multiplicador de Floquet $\sigma^{(j)} = \frac{\Lambda_j}{|\Lambda_j|} \in \{+1, -1\}$. Se $\sigma^{(j)} = -1$ e $|\Lambda_j| \neq 1$ a direção característica correspondente é chamada de *inversamente hiperbólica*. Considerando que os multiplicadores de Floquet estão em ordem decrescente de magnitude $|\Lambda_1| \geq |\Lambda_2| \geq \dots \geq |\Lambda_d|$ e por consequência que os expoentes de Floquet conservam essa mesma ordem, pode-se classificar os multiplicadores de Floquet em três grupos e, m, c (de expansão, marginais, de contração):

$$\text{expansão} : \quad \left\{ \Lambda_e = \Lambda_{p,j} : |\Lambda_{p,j}| > 1 \quad \lambda_e = \lambda_p^{(j)} : \mu_p^{(j)} > 0 \right. \quad (3.53a)$$

$$\text{marginal} : \quad \left\{ \Lambda_m = \Lambda_{p,j} : |\Lambda_{p,j}| = 1 \quad \lambda_e = \lambda_m^{(j)} : \mu_p^{(j)} = 0 \right. \quad (3.53b)$$

$$\text{contração} : \quad \left\{ \Lambda_c = \Lambda_{p,j} : |\Lambda_{p,j}| < 1 \quad \lambda_c = \lambda_m^{(j)} : \mu_p^{(j)} < 0 \right. \quad (3.53c)$$

A estabilidade de uma órbita periódica de um fluxo ou a estabilidade de um ponto fixo de um mapa é dada pelo seguinte critério:

- estável a perturbações tangentes ao ciclo se todos $|\Lambda_j| < 1$. (as partes reais de todos os expoentes de Floquet, excepto o expoente longitudinal ou marginal são estritamente negativos $0 > \mu^{(1)} > \mu^{(2)}$);
- hiperbólico, sela ou instável a perturbações fora da variedade estável, se algum $|\Lambda_j| > 1$ e outro $|\Lambda_j| < 1$ (um conjunto de $\mu^{(j)} \geq \mu_{(min)} > 0$);
- elíptico, neutro ou marginal, se todos $|\Lambda_j| = 1$ ($\mu^{(j)} = 0$);
- parcialmente hiperbólico, se $\mu^{(j)} = 0$ para um subconjunto de expoentes além do expoente longitudinal;
- repulsor ou instável a qualquer perturbação, se todos $|\Lambda_j| < 1$ (todos os expoentes de Floquet, além do expoente longitudinal, são estritamente positivos $\mu^{(j)} \geq \mu^{(d)} > 0$).

A região de valores de parâmetros para os quais a órbita periódica é estável e chamada de *janela de estabilidade*. O conjunto de pontos iniciais que estão assintoticamente atados a \mathcal{M}_p quando o tempo tende a infinito, é chamada de *base*

de atração da ciclo limite p . Ciclos repulsores ou hiperbólicos são instáveis a perturbações genéricas. Se todos os expoentes de Floquet (além dos longitudinais) de todas as órbitas periódicas de um fluxo estão afastados de zero, o fluxo é chamado de hiperbólico; caso contrário, é chamado de fluxo não hiperbólico. Um fluxo ou mapa confinado suave é genericamente não-hiperbólico, com elipsoidalidade parcial ou marginalidade apenas na presença de simetrias contínuas, ou para determinados valores de parâmetros de bifurcação.

A presença de valores característicos marginais indica uma simetria contínua no fluxo (que se deve explorar imediatamente para simplificar o problema), ou uma não hiperbolicidade no fluxo. Nesse caso (típico dos valores dos parâmetros para os quais ocorrem bifurcações), é preciso ir além da estabilidade linear, lidar com *subespaços de Jordan* e taxas de crescimento sub-exponencial. Para soluções invariantes ao fluxo, tais como órbitas periódicas, a evolução do tempo é em si uma simetria contínua; portanto, uma órbita periódica de um fluxo sempre tem um multiplicador marginal de Floquet. A invariância contínua que dá origem a esse multiplicador marginal de Floquet é a invariância de um ciclo sob uma translação temporal de seus pontos ao longo do ciclo (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

3.2.4 Mapeamento de Poincaré

No método da seção de Poincaré, registram-se as coordenadas de uma trajetória sempre que a trajetória atravessa um espaço prescrito. O mapa pode ser tão complicado quanto a trajetória que corta através de uma hipersuperfície curvada. Uma secção de Poincaré não é uma projeção em um espaço de menor dimensão mas uma mudança local de coordenadas em uma direção ao longo do fluxo, enquanto as coordenadas restantes são transversais a ele. Nenhuma informação sobre o fluxo é perdida, reduzindo-o ao conjunto de pontos na secção de Poincaré e aos mapas de retorno que os conectam; A trajetória espacial completa pode sempre ser reconstruída pela integração a partir do ponto mais próximo da secção. A redução de um fluxo contínuo para uma seção Poincaré é uma poderosa ferramenta de visualização. Mas, o método das seções é mais do que uma visualização; é também uma ferramenta fundamental da dinâmica para desvendar completamente a geometria de um fluxo caótico (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

3.2.4.1 Secção de Poincaré

Um fluxo de tempo contínuo decompõe o espaço de estado no "espaço Lagrangeano" da Figura 3.2, em uma união de órbitas unidimensionais não

intersectadas. Qualquer ponto de uma órbita pode ser usado para rotular a órbita. O espaço de estados assim é reduzido a um "subproduto" de um espaço \mathcal{P} ($d - 1$)-dimensional, com pontos $\hat{x}_j \in \mathcal{P}$ e as correspondentes órbitas unidimensionais \mathcal{M}_j , nas quais o fluxo apresenta uma sequência de translação no tempo. Uma vez que uma seção é definida, uma descrição "Lagrangeana" do fluxo é substituída pela formulação "Euleriana", com o campo de velocidades de trajetória-tangente $v(\hat{x}), \hat{x}_j \in \mathcal{P}$ permitindo passar entre o espaço de tempo discretizado \mathcal{P} e o espaço de estados \mathcal{M} . A importância de esta *dinâmica transversa* está associado ao fato de que descreve como trajetórias próximas são atraídas/repelidas entre si.

Sucessivas trajetórias são intersectadas com a *secção de Poincaré* (uma hiper-superfície ($d - 1$)-dimensional, imersa no espaço de estados \mathcal{M}), tal como é descrito na Figura 3.6. O *Mapa de retorno de Poincaré* $\mathcal{P}(\hat{x})$, é definido como um mapa ($d - 1$)-dimensional da forma:

$$\hat{x}' = P(\hat{x}) = f^{\tau(\hat{x})}(\hat{x}), \quad \hat{x}', \hat{x} \in \mathcal{P} \quad (3.54)$$

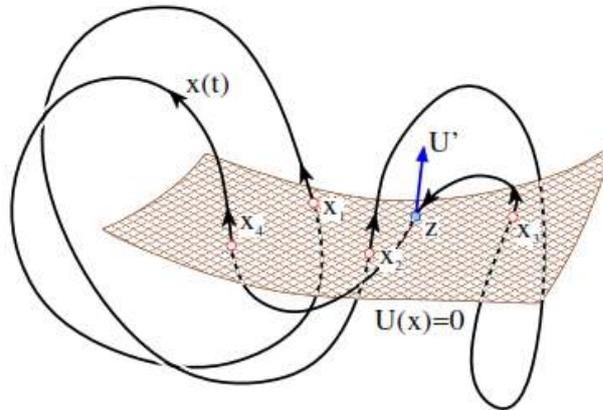


Figura 3.6: Uma trajetória $x(t)$ que intersecta uma seção de Poincaré \mathcal{P} nos tempos t_1, t_2, t_3 e fecha um ciclo em $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$, $\hat{x}_k = x(t_k) \in \mathcal{P}$ de longitude topológica 3 em relação à seção. Em geral, as intersecções não são normais à seção. Observe-se também que a intersecção z não conta, já que está na direção oposta às outras intersecções (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Em que $\tau(\hat{x})$ é a *função de retorno* dos tempos entre intersecções da trajetória que começa em \hat{x} . A escolha da seção da hiper-superfície \mathcal{P} é arbitrária. No entanto, é difícil definir uma seção pela que cruzem todas as trajetórias de interesse, mas muitas vezes só é necessária uma seção local, uma hiper-superfície finita de codimensão 1, interceptada por um enxame de trajetórias próximas à trajetória de interesse. Tal superfície pode ser especificada implicitamente através da função $U(x)$ que é zero

sempre que um ponto x esteja na secção de Poincaré.

$$\hat{x} \in \mathcal{P} \quad \text{iff} \quad U(\hat{x}) = 0 \quad (3.55)$$

O gradiente de $U(x)$ avaliado em $\hat{x} \in \mathcal{P}$ tem uma função dupla. A primeira o fluxo deve perfurar a hiper-superfície \mathcal{P} , em lugar de ser tangente a ele. Um ponto próximo $\hat{x} + \delta x$ está na hiper-superfície \mathcal{P} se $U(\hat{x} + \delta x) = 0$. Um ponto próximo na trajetória é dado por $\delta x = v\delta t$; então, um ponto transversal é assegurado pela condição de transversalidade:

$$(v \cdot \nabla U) = \sum_{j=1}^d v_j(\hat{x}) \partial_j U(\hat{x}) \neq 0, \quad \partial_j U(\hat{x}) = \frac{\partial}{\partial x_j} U(\hat{x}), \quad \hat{x} \in \mathcal{P} \quad (3.56)$$

A segunda, é que o gradiente ∇U define a orientação da hiper-superfície \mathcal{P} . O fluxo é orientado também e uma órbita periódica pode perfurar duas vezes, atravessando-o em qualquer direção, como na Figura 3.6. Então, a secção de Poincaré precisa uma condição de orientação complementar à sua definição (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016):

$$\hat{x}_{n+1} = P(\hat{x}_n) \quad U(\hat{x}_{n+1}) = U(\hat{x}_n) = 0 \quad n \in \mathbb{Z}^+ \quad \sum_{j=1}^d v_j(\hat{x}_n) \partial_j U(\hat{x}_n) > 0 \quad (3.57)$$

Desta forma, o fluxo em tempo contínuo $x(t) = f^t(x)$ é reduzido a uma sequência de tempo discreto de \hat{x}_n trajetórias orientadas e transversais a \mathcal{P} .

3.2.4.2 Borda da Secção

Uma secção capta órbitas vizinhas, desde que as corte transversalmente. O método falha no momento em que o campo de velocidade no ponto \hat{x}^* não perfura a secção. Nesta localização, a velocidade é tangente à secção e, assim, ortogonal ao vetor modelo normal \hat{n} :

$$\hat{n} \cdot v(\hat{x}^*) = 0 \quad \hat{x}^* \in S \quad (3.58)$$

Para um fluxo, tais pontos formam uma borda de secção $(d - 2)$ -dimensional $S \in \mathcal{P}$. Se um ponto modelo é um ponto de equilíbrio x_q , não existe dinâmica nesse ponto já que a velocidade desaparece ($v(x_q) = 0$) e não pode ser usado para

definir um vetor modelo normal à secção. Em lugar disso, orienta-se \mathcal{P} de modo que os vetores característicos instáveis são transversais à secção. Pelo menos o vetor característico contraente mais lento é tangente à secção, assegurando que o fluxo seja transversal à secção \mathcal{P} em uma vizinhança aberta do ponto modelo (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

3.2.4.3 Escolha da melhor secção de Poincaré

Uma secção de Poincaré deve ser tal que capture a maior quantidade de órbitas do fluxo no espaço de estados. Não existem leis determinadas que permitam escolher a melhor secção de Poincaré. A escolha depende muito das observações sobre a dinâmica do sistema. CVITANOVIĆ *et al.* (2016) resume algumas dicas heurísticas para escolher a melhor secção de Poincaré. Destaca-se o uso de secções lineares, secções que passem nos pontos de equilíbrio, secções que incorporem pelos vetores característicos contraentes, secções que consideram simetrias contínuas no fluxo, entre outras.

3.2.4.4 Cálculo da secção de Poincaré

Considere-se um sistema dinâmico contínuo da forma Eq.(3.34), cujo mapa $f^{\tau_n}(x_n) = x_n + \int v(x(\tau))d\tau$ não pode ser integrado analiticamente. A metodologia consiste em integrar numericamente trajetórias transversas à hiper-superfície. Usando um passo pequeno no integrador numérico, é possível observar o valor da função U , à medida que transcorre a integração. Uma mudança de sinal na função U vai indicar que a trajetória atravessou a hiper-superfície (lembrando que $U(x) = 0$ indica a existência de um ponto na secção de Poincaré).

Seja t_a o tempo imediatamente anterior à mudança de sinal de U , e t_b o tempo logo após ele mudar de sinal. O método para pousar exatamente na secção de Poincaré consiste em converter uma das coordenadas espaciais em uma variável de integração na trajetória entre t_a e t_b . Usando:

$$\frac{dx_k}{dx_1} \frac{dx_1}{dt} = \frac{dx_k}{dx_1} v_1(x, t) = v_k(x, t) \quad (3.59)$$

Pode-se reescrever as equações de movimento Eq. (3.34) na forma:

$$\frac{dt}{dx_1} = \frac{1}{v_1}, \dots, \frac{dx_d}{dx_1} = \frac{v_d}{v_1} \quad (3.60)$$

Note-se que x_1 agora é a variável independente de integração e integra a rotina desde $x_1(t_a)$ até o valor de x_1 na hiper-superfície, determinado pela condição de intersecção:

$$U(\hat{x}) = (\hat{x} - \hat{x}') \cdot \hat{n} = 0, \quad \hat{x} \in \mathcal{P} \quad (3.61)$$

Aqui, a secção de Poincaré é um plano \mathcal{P} especificado por um ponto modelo \hat{x}' e um vetor modelo \hat{n} normal, que é perpendicular ao plano. Assim, é garantido que o ponto final dessa integração é um ponto no plano de Poincaré.

3.2.4.5 Informação nos mapas de Poincaré

Como foi mencionado anteriormente, os mapas de Poincaré oferecem informação relacionada ao comportamento de atração/repulsão de trajetórias próximas entre si. A seguir são apresentadas varias seções de Poincaré para o sistema de Rossler (Eq. 3.2.1).

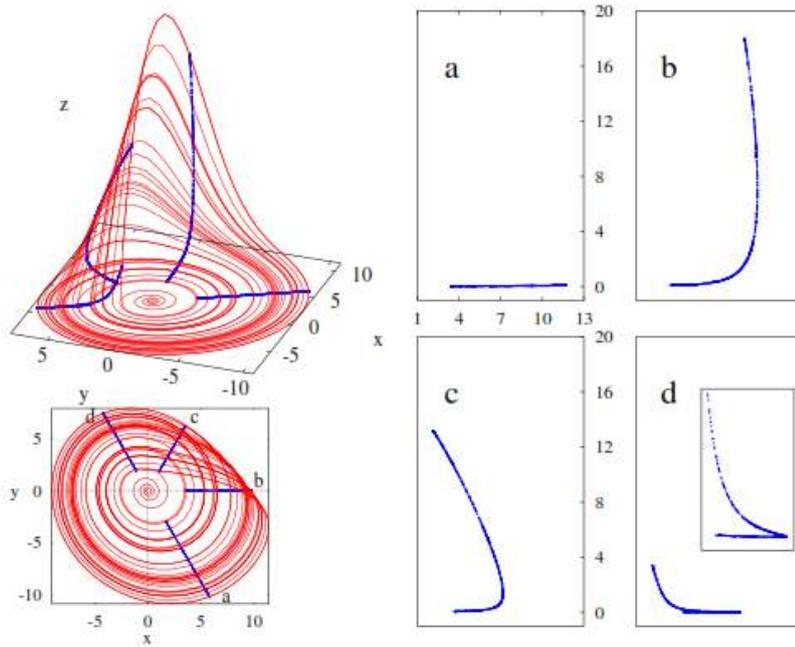


Figura 3.7: (Esquerda) Sequência de secções de Poincaré do atrator estranho do sistema de Rossler. Os planos foram definidos através do eixo z , orientados a: (a) -60° , (b) 0° , (c) 60° e (d) 120° no plano $(x-y)$. (Direita) Vistas das trajetórias típicas do fluxo de Rossler com as secções de Poincaré superpostas. (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016)

Na Figura (3.7) observa-se um processo no qual o fluxo está se expandindo, correspondente aos quadros a e b . Posteriormente segue um processo de dobra do fluxo descrito no quadro c . Por último, um processo de mistura de fluxo d . Na Figura 3.8 são apresentados os correspondentes mapas de retorno. Observa-se que

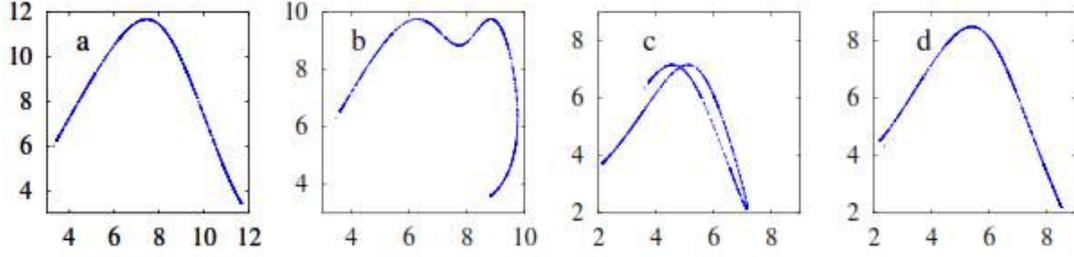


Figura 3.8: Mapas de retorno $r_n \rightarrow r_{n+1}$ para distância radial das secções de Poincaré da Figura 3.7. (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016)

os mapas a e d conformam uma função 1-1 ou injetora. Nos quadros b e c aparecem modos multimodais e não invertíveis de projeções $(R_n, z_n) \rightarrow (R_{n+1}, z_{n+1})$ dentro do sub-espço unidimensional $(R_n) \rightarrow (R_{n+1})$.

Obtidos os mapas de retorno do fluxo, estes podem ser interpolados, obtendo funções similares a mapas ou sistemas dinâmicos discretos. Assim, a dinâmica inicialmente contínua pode ser estudada como uma dinâmica unidimensional (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Considerando que existe uma função que descreve a dinâmica discreta dos mapas de retorno da forma:

$$x_{n+1} = P(x_n) = f^{\tau(x_n)}x_n, \quad x_{n+1}, x_n \in \mathcal{P} \quad (3.62)$$

Onde $\tau(x_n)$ é o tempo entre uma intersecção e outra. A equação (3.62) representa a *função de retorno do primeiro iterado*.

Representando o n -ésimo-iterado do mapa f como:

$$f^n(x) = f \circ f^{n-1}(x) = f(f^{n-1}(x)), \quad f^0(x) = x \quad (3.63)$$

A trajetória de x no conjunto finito de pontos no tempo n na órbita \mathcal{M}_x : $\{x, f(x), f^2(x), \dots, f^n(x)\}$

É o subconjunto de \mathcal{M} que pode ser atingido pelas iterações de f . Um ponto periódico (ponto cíclico) x_k que pertence a uma órbita periódica (ciclo) de período n é a solução de :

$$f^n(x_k) = f(f(\dots f(x_k)\dots)) = x_k, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad (3.64)$$

Por exemplo na Figura 3.9 a órbita está constituída por quatro pontos

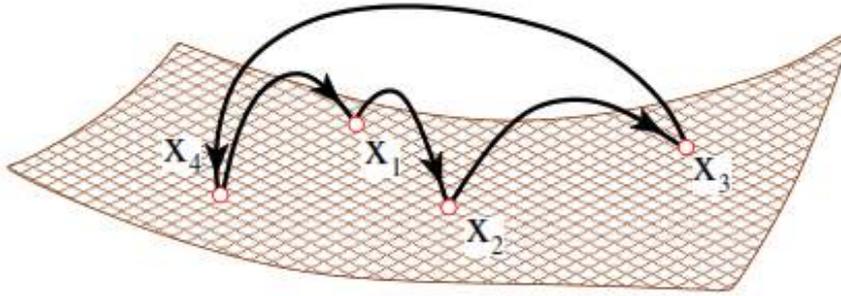


Figura 3.9: O fluxo $x(t)$ representado por um mapa de retorno de Poincaré da forma $x_{n+1} = f(x_n)$. Observa-se que a órbita de \hat{x}_1 é periódica e contém quatro pontos periódicos $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_4)$ (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

periódicos $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_4$.

Nas Figuras 3.7 é possível observar a propriedade característica de esticar e dobrar que é natural em sistemas caóticos. Esse processo de esticar (para separar exponencialmente as órbitas) e dobrar (para que a região do espaço de estados se mantenha finita) é também conhecido como transformação do padeiro. Além de gerar a condição necessária para um sistema caótico, a transformação do padeiro é também responsável pela estrutura tipo *conjunto de Cantor* do atrator, que faz com que seja um atrator estranho. De fato, esse conjunto invariante que se dobra repetidamente sobre si mesmo está formado por um número infinito de capas de espessura nula para os sistemas dissipativos, já que possuem volume nulo. Esse conjunto infinito de capas é o responsável pela estrutura fractal do atrator (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016). A Figura 3.10 ilustra esquematicamente o processo anteriormente descrito.

3.2.5 Definição de caos

Matematicamente um sistema dinâmico (\mathcal{M}, f^t) é caótico se possui as seguintes características DEVANEY (1992):

- i É sensível respeito às condições iniciais: pequenas desvios das estimativas iniciais sobre os valores da função podem incrementar consideravelmente os desvios ao iterar a função. (\mathcal{M}, f^t) é sensível a condições iniciais se existe um número $\delta > 0$ (chamada constante de sensibilidade) tal que, para todo $x \in \mathcal{M}$ e todo $\varepsilon > 0$, existe $y \in \mathcal{M}$ com $d(x, y) < \varepsilon$ e existe $n \in \mathbb{N}$ tal que $d(f^n(x), f^n(y)) > \delta$

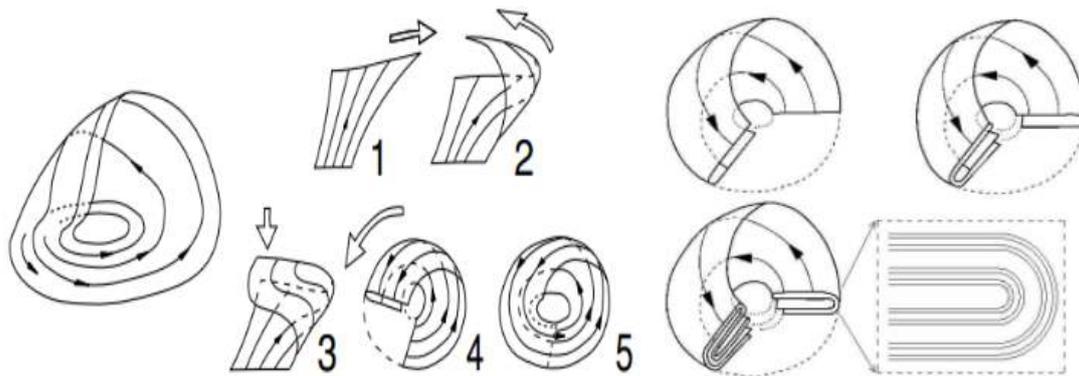


Figura 3.10: Ilustração esquemática da transformação do padeiro no atrator de Rossler

- ii É topologicamente transitivo: se (\mathcal{M}, f^t) é topologicamente transitivo, \mathcal{M} não pode se decompor em dois conjuntos invariantes disjuntos com interior no nulo. Se f^t possui uma órbita densa então (\mathcal{M}, f^t) é topologicamente transitivo. Se dados dois subconjuntos abertos quaisquer U e $V \in \mathcal{M}$, existe $k \in \mathbb{N}$ tal que $f^k(U) \cap V \neq \emptyset$, então (\mathcal{M}, f^t) é topologicamente transitivo.
- iii Seus pontos periódicos são densos em \mathcal{M} : Um sistema caótico deve possuir uma componente de imprevisibilidade, uma componente de irreduzibilidade e uma componente de regularidade (pontos periódicos densos). Os pontos periódicos de (\mathcal{M}, f^t) são densos se para qualquer subconjunto aberto $U \in \mathcal{M}$ sempre existe um ponto periódico em U

Posteriormente foi mostrado que a sensibilidade às condições iniciais se deduz a partir das outras duas propriedades. Depois se mostrou que todo sistema dinâmico definido em um intervalo por uma função f topologicamente transitiva é caótico. Finalmente a definição mais recente diz que um sistema dinâmico é caótico se para quaisquer conjuntos abertos U e V existe uma órbita periódica que visita ambos conjuntos (SCHUSTER e JUST, 2006).

A definição de caos que melhor se ajusta ao domínio e objetivos de este trabalho é a apresentada por STROGATZ (2014):

Caos é um comportamento aperiódico ao longo prazo em um sistema dinâmico determinístico que exhibe sensibilidade às condições iniciais.

- i comportamento aperiódico ao longo prazo significa que existem trajetórias em um tempo infinito, nas que não se estabelecem pontos fixos, ciclos limites ou órbitas quase-periódicas;

- ii determinista significa que o sistema não tem aleatoriedade nem ruído; o comportamento irregular aparece unicamente como consequência da não linearidade do conjunto de equações;
- iii sensibilidade às condições iniciais significa que o sistema possui trajetórias próximas que se afastam a uma taxa exponencial; ou seja, o sistema possui pelo menos um expoente de Lyapunov positivo.

Outra propriedade que é característica dos sistemas caóticos é a relacionada com a medida de entropia do sistema. Particularmente, um elemento que também define a divergência das órbitas é a entropia de Kolmogorov-Sinai, que tem uma relação direta com os expoentes de Lyapunov e a perda de informação do sistema quanto à definição dos estados futuros. O conjunto invariante de trajetórias caracterizadas na dinâmica caótica possui entropias de Kolmogorov-Sinai positivas. Portanto, se um sistema determinístico é localmente instável (expoente positivo de Lyapunov) e o fluxo se mistura globalmente (entropia positiva), pode-se chamar de caótico (Figura 3.11).

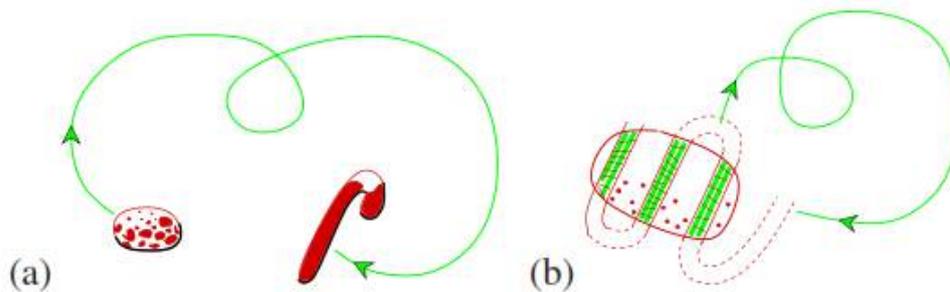


Figura 3.11: A dinâmica de um sistema caótico é (a) em qualquer lugar localmente instável e (b) com fluxo globalmente misturado (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

A definição de atrator estranho está associada à estrutura geométrica complexa. Um atrator estranho é definido como um atrator que não pode ser construído ou representado pela união de um número finito de variedades topológicas suaves. Em muitos casos, a geometria de um atrator caótico pode satisfazer a definição de atrator estranho, mas também essa definição pode ser satisfeita por atratores não caóticos.

Os atratores estranhos se caracterizam por apresentarem uma dimensão fractal ou dimensão de Hausdorff não inteira. A origem do caos em sistemas dissipativos em muitos casos é semelhante e está relacionado à coexistência de muitas trajetórias periódicas instáveis, como uma parte de eixos heteroclínicos e homoclínicos. Usualmente os atratores caóticos estão associados a séries temporais aperiódicas

cuja dinâmica tem forte dependência a perturbações das condições iniciais (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

3.2.6 Expoentes de Lyapunov

Uma ferramenta que constitui um diagnóstico fundamental para a caracterização da dinâmica de determinado sistema é a observação do comportamento ao longo prazo e a sensibilidade às condições iniciais. Desse modo, se todos os pontos na vizinhança da trajetória convergem para a mesma órbita, o atrator é um ponto fixo ou um ciclo limite. No entanto, se existem duas trajetórias $x(t) = f^t(x_0)$ e $x(t) + \delta x(t) = f^t(x_0 + \delta x_0)$ inicialmente próximas que se afastam exponencialmente com o tempo, e em um tempo finito sua separação atinge um tamanho acessível dentro do espaço de estados, diz-se que o comportamento é caótico (STROGATZ, 2014).

A sensibilidade às condições iniciais pode ser quantificada por:

$$\|\delta x(t)\| \approx e^{\lambda t} \|\delta x_0\| \quad (3.65)$$

Onde λ representa a taxa de separação das trajetórias no sistema, sendo chamado de *expoente de Lyapunov representativo*. No limite, quando o tempo tende a infinito, o expoente de Lyapunov é uma medida global da taxa média com que as trajetórias próximas divergem, em média sobre o atrator estranho.

A média de crescimento da distância $\frac{\|\delta x(t)\|}{\|\delta x(0)\|}$ entre trajetórias inicialmente próximas é dado pelo *expoente de Lyapunov representativo*, que pode ser estimado para um tempo longo t como:

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{\|\delta x(t)\|}{\|\delta x(0)\|} \quad (3.66)$$

Usando a Equação (3.66), tomando uma separação inicial $\delta x(0)$, medindo a distância entre duas órbitas próximas até $\|\delta x(t_1)\|$ ser significativamente grande, posteriormente salvando $t\lambda = \ln \frac{\|\delta x(t_1)\|}{\|\delta x(0)\|}$, reescalando $\delta x(t_1)$ pelo fator $\frac{\|\delta x(0)\|}{\|\delta x(t_1)\|}$ e repetindo esse processo até finalmente atingir o tempo finito t das integrações das órbitas, obtém-se o expoente de Lyapunov representativo:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \sum_i t_i \lambda_i \quad (3.67)$$

A Figura (3.12) ilustra o procedimento descrito anteriormente.

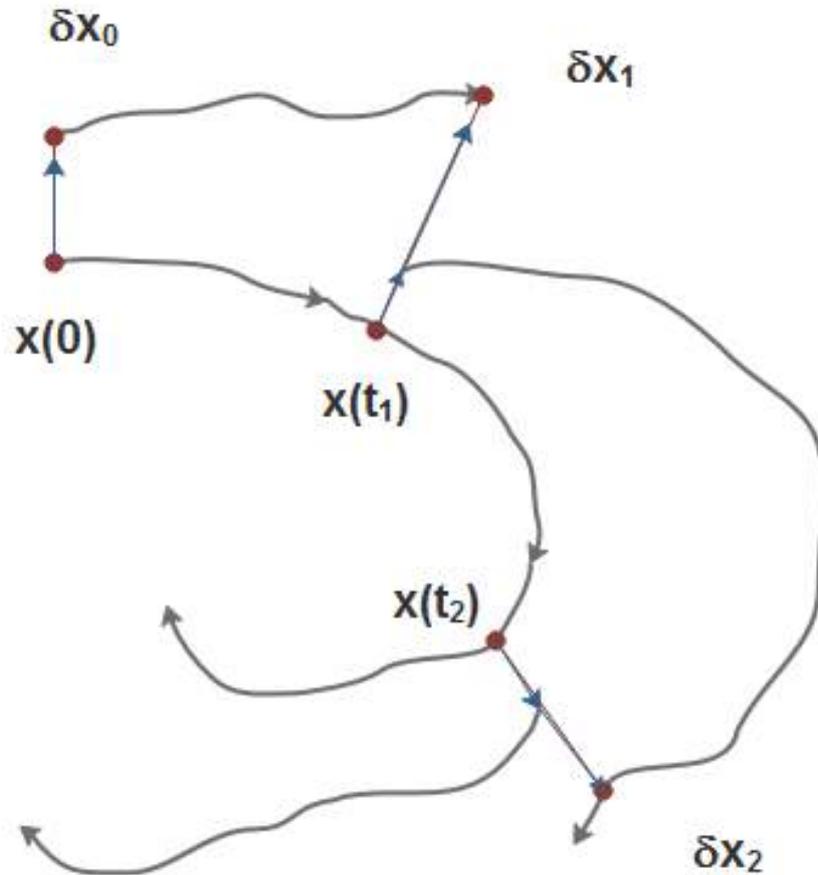


Figura 3.12: O cálculo do expoente de Lyapunov representativo para um tempo determinado requer que se mantenha a separação das órbitas próximas dentro do intervalo do fluxo linearizado

O problema de medir a taxa de crescimento da distância entre dois pontos é que, à medida que os pontos se separam, a medição é cada vez menos uma medida local. No estudo de séries temporais experimentais, esta pode ser a única opção. No caso particular em que são conhecidas as equações de movimento, uma melhor maneira é medir a taxa de crescimento de vetores transversais a uma determinada órbita.

Dadas as equações de movimento, para δx é conhecida a relação $\frac{\delta x_i(t)}{\delta x_j(0)}$ pela definição da matriz Jacobiana:

$$\lim_{\delta x(0) \rightarrow 0} \frac{\delta x_i(t)}{\delta x_j(0)} = \frac{\delta x_i(t)}{\delta x_j(0)} = J_{ij}^t(x_0) \quad (3.68)$$

Então, linearizando as equações de variação com que é calculada a matriz J:

$$x(t) = f^{t}(x_0) \quad \delta x(x_0, t) = J^t(x_0)\delta x(x_0, 0) \quad (3.69)$$

Obtém-se:

$$\lambda(x_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{\|J^t(x_0)\delta x_0\|}{\|\delta x_0\|} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln(\hat{n}^T J^{tT} J^t \hat{n}) \quad (3.70)$$

Nesta formulação, é definido um vetor inicial de orientação $\hat{n} = \frac{\delta x_0}{\|\delta x_0\|}$. Se não se preocupa com a orientação do vetor de separação entre uma trajetória e sua perturbação, mas apenas com a magnitude, pode-se interpretar $\|J^t \delta x_0\|^2 = \delta x_0^T (J^{tT} J^t) \delta x_0$ como um erro de correlação da matriz. Em mecânica do contínuo, o *tensor direito de Cauchy-Green* $J^T J$ é o objeto natural para descrever como as vizinhanças linearizadas se deformam. Na Teoria dos Sistemas Dinâmicos, os alongamentos característicos são chamados de tempos-limites de Lyapunov ou expoentes característicos (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

$$\lambda(x_0, \hat{n}, t) = \frac{1}{t} \ln \|J^t \hat{n}\| = \frac{1}{2t} \ln(\hat{n}^T J^{tT} J^t \hat{n}) \quad (3.71)$$

A orientação inicial \hat{n} pode ser expandida na base característica do *tensor de alongamento*. Considerando que para tempos longos $J^t \hat{n}$ é dominada pelo maior multiplicador de Floquet Λ_i , o expoente de Lyapunov representativo é dado por:

$$\lambda(x_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \{ \ln \|\hat{n} \cdot e^{(1)}\| + \ln |\Lambda_1(x_0, t)| + O |e^{-2(\lambda_1 - \lambda_2)t}| \} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} |\Lambda_1(x_0, t)| \quad (3.72)$$

Onde $\Lambda_1(x_0, t)$ é o maior valor característico de $J^t(x_0)$. As equações podem ser integradas com precisão por um tempo finito. Portanto, o limite de tempo infinito da Eq 3.70 pode ser estimado apenas a partir de um conjunto finito de avaliações de $\frac{1}{2t} \ln(\hat{n}^T J^{tT} J^t \hat{n})$ como uma função do tempo t .

3.2.6.1 Espectro de Lyapunov

Considerando um sistema dinâmico contínuo cujas órbitas estão imersas em um espaço de estados finito, a metodologia do cálculo dos expoentes de Lyapunov consiste em acompanhar o comportamento ao longo prazo de uma esfera infinitesimal de condições iniciais. Por causa, das deformações locais próprias do fluxo, a esfera

eventualmente se converte em um elipsoide. O expoente de Lyapunov é calculado por cada dimensão e depende da longitude do eixo principal do elipsoide. Para obter as trajetórias é preciso considerar o sistema linearizado, de fato, os eixos principais do elipsoide são definidos pela evolução das equações linearizadas Eqs. (3.69) (equações de variação), de um vetor ortonormal alinhado com a trajetória dinâmica.

Para implementar, é necessário integrar o sistema de equações linearizadas de dimensão $d(d + 1)$. Com as equações linearizadas na base de vetores ortonormais iniciais, obtém-se o conjunto de vetores $\{v_1, v_2, \dots, v_d\}$. Posteriormente é aplicado um procedimento de Reortonormalização de Gram-Schmidt para obter os seguintes vetores ortonormais, após integração em um intervalo de tempo (WOLF *et al.*, 1985):

$$v_1' = \frac{v_1}{\|v_1\|}, \quad v_2' = \frac{v_2 - \langle v_2, v_1' \rangle v_1'}{\|v_2 - \langle v_2, v_1' \rangle v_1'\|}, \quad v_n' = \frac{v_n - \langle v_n, v_{n-1}' \rangle v_{n-1}' - \dots - \langle v_n, v_1' \rangle v_1'}{\|v_n - \langle v_n, v_{n-1}' \rangle v_{n-1}' - \dots - \langle v_n, v_1' \rangle v_1'\|} \quad (3.73)$$

Onde \langle, \rangle denota o produto interno Euclidiano. O conjunto ortonormal obtido serve como novo conjunto de condições iniciais para a integração seguinte do sistema linearizado. O procedimento de reortonormalização Gram-Schmidt nunca afeta a direção do primeiro vetor em um sistema. Então este vetor tende a seguir na direção que cresce mais rapidamente no espaço tangente. A longitude do vetor v_1 é proporcional a $2^{\lambda_1 t}$, pelo que é possível obter o primeiro expoente de Lyapunov. Baseados na construção de v_2' , a direção de v_2 muda no processo (lembrando que só o primeiro vetor está alinhado na direção de maior crescimento), notando que v_1' e v_2' estão no mesmo subespaço de v_1 e v_2 . A área definida pelos vetores v_1 e v_2 é proporcional a $2^{(\lambda_1 + \lambda_2)t}$. Como v_1' e v_2' são ortonormais, pode-se determinar λ_2 diretamente a partir da taxa média de crescimento da projeção do vetor v_2 no vetor v_2' .

Aplicando este procedimento ao longo das d dimensões, pode-se concluir que o subespaço formado pelos d vetores não é afetado pelo processo de reortonormalização. A evolução do volume de dimensão d é proporcional a $2^{\sum_{i=1}^d \lambda_i t}$. A projeção dos vetores evoluídos para a nova base ortonormal atualiza corretamente as taxas de crescimento de cada um dos eixos principais, fornecendo estimativas dos expoentes de Lyapunov (WOLF *et al.*, 1985).

Para um sistema unidimensional, o espectro de Lyapunov claramente consiste em um único valor de expoente. Para sistemas discretos; o expoente é positivo para regime caótico, zero para órbitas marginais estáveis e negativo para órbitas periódicas. Para um sistema dinâmico contínuo unidimensional, o expoente de Lyapunov sempre será negativo. Para sistemas dinâmicos contínuos pelo menos tridi-

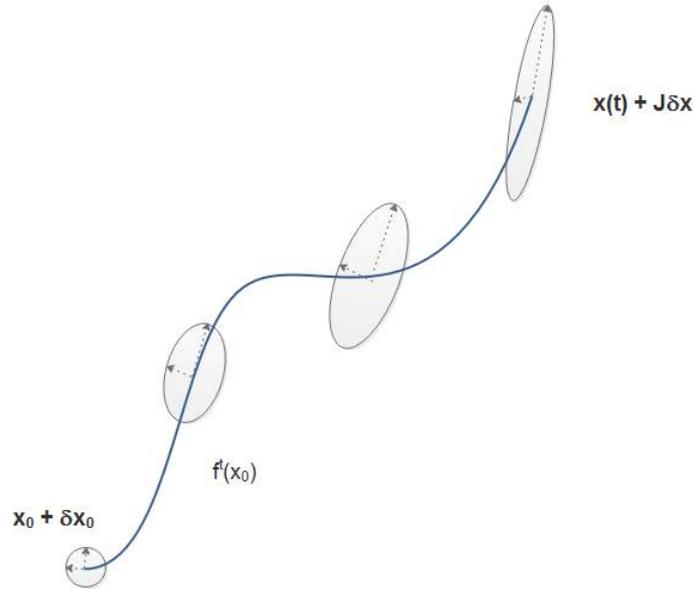


Figura 3.13: Deformação da esfera de condições iniciais através do fluxo linearizado

mensionais, os possíveis espectros seguem a forma (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016):

- $(+, 0, -)$ para um atrator estranho
- $(0, 0, -)$ para um toro
- $(0, -, -)$ para um ciclo limite
- $(-, -, -)$ para um ponto fixo

3.2.7 Bifurcações

Uma bifurcação é definida como uma mudança qualitativa no comportamento dinâmico de um sistema por uma perturbação ou mudança em um parâmetro do sistema. Considere-se um sistema dinâmico autônomo da forma:

$$\dot{x} = f(x, \lambda), \quad x \in \mathbb{R}^n, \quad \lambda \in \mathbb{R}^p \quad (3.74)$$

Onde f é uma lei dinâmica suave. Uma bifurcação aparece em um determinado parâmetro $\lambda = \lambda_0$ quando o estado para um parâmetro λ_1 (próximo a λ_0) é topologicamente não-equivalente em relação ao estado com valor de parâmetros λ_0 . A Teoria de Bifurcações pode ser dividida em dois grupos distintos de resultados. A Teoria Local de Bifurcações, também chamada de Bifurcações Locais, trata das mudanças nas trajetórias do espaço que ocorrem nas vizinhanças das soluções do

sistema dinâmico. A Teoria Global de Bifurcações ou Bifurcações Globais trata de mudanças ocorridas com as trajetórias numa faixa extensa do espaço.

A Teoria de Bifurcações classifica as singularidades ou bifurcações de acordo a sua codimensão (número de condições de igualdade necessárias para caracterizar a bifurcação):

3.2.7.1 Bifurcações de codimensão 1

As bifurcações de codimensão 1 podem ser classificadas assim (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016):

1. Equilíbrio:

- Bifurcação tipo Ponto Limite: Em um sistema da forma da Eq. 3.74; este tipo de bifurcação ocorre quando o equilíbrio tem um valor característico ($\lambda = 0$) zero na sua matriz de estabilidade A .
- Bifurcação de Hopf: É o nascimento de um ciclo limite a partir de um equilíbrio do sistema Eq. (3.74). Essa bifurcação aparece quando o equilíbrio muda sua estabilidade via par de valores característicos complexos conjugados. A bifurcação de Hopf pode ser supercrítica ou subcrítica.

2. Órbitas periódicas:

- Bifurcação tipo Ponto Limite Periódico: indica o aparecimento da multiplicidade de soluções periódicas e de ciclos limites, em que as amplitudes dos ciclos aumentam ou diminuem bruscamente, à medida que o parâmetro é variado. Ocorre quando um multiplicador de Floquet cruza o círculo unitário no eixo real em $+1$.
- Bifurcação de Duplicação de Período: Numa duplicação de período, o número de máximos e mínimos da órbita periódica dobra. É importante notar que uma rota do caos característica surge do aparecimento de uma cascata de bifurcações de duplicação de período. Ocorre quando um multiplicador de Floquet cruza o círculo unitário no eixo real em -1 .
- Bifurcação tipo toro ou Neimark-Sacker: É o nascimento de uma curva fechada invariante desde um ponto fixo em um sistema discreto. Acontece via mudança de estabilidade de valores característicos complexos conjugados com modulo unitário. Quando acontece em um mapa de Poincaré de um ciclo limite, a bifurcação gera um toro bidimensional invariante.

3. Bifurcações Globais:

- Bifurcação Homoclínica de equilíbrio
- Tangências homoclínicas de variedades estáveis e instáveis de órbitas periódicas
- Bifurcação Heteroclínica de equilíbrio.

3.2.7.2 Bifurcações de codimensão 2

Existem cinco tipos diferentes de bifurcações de codimensão 2 (KUZNETSOV, 2013):

1. Bifurcação de Bautin ou Bifurcação generalizada de Hopf: É uma bifurcação de um equilíbrio que tem um par de valores característicos imaginários puros e o primeiro coeficiente de Lyapunov da Bifurcação de Hopf é zero. Esse tipo de bifurcação separa os ramos subcríticos e supercríticos da bifurcação de Hopf. Para valores de parâmetros próximos, o sistema tem dois ciclos limite que colidem e desaparecem através de uma bifurcação de órbitas periódicas.

No caso multidimensional com $n > 2$, a matriz de estabilidade A_0 tem:

- (a) um par de valores característicos imaginários puros, $\lambda_{1,2} = \pm iw_0$;
- (b) n_s valores característicos com parte real negativa;
- (c) n_u valores característicos com parte real positiva.

Em que $n_s + n_u + 2 = n$. De acordo com o Teorema da Variedade Central, existe uma família de variedades invariantes W^s e W^u próxima ao origem.

2. Bifurcação Bogdanov-Takens: É uma bifurcação de um equilíbrio que tem um valor característico zero de multiplicidade 2. Para valores de parâmetro próximos, o sistema tem dois equilíbrios (uma sela e um equilíbrio não sela) que colidem e desaparecem. O equilíbrio não sela sofre uma bifurcação de Hopf gerando um ciclo limite. Este ciclo degenera em uma órbita homoclínica à sela e desaparece por meio de uma bifurcação homoclínica.

No caso multidimensional com $n > 2$, a matriz de estabilidade A_0 tem:

- (a) um par de valores característicos zero, $\lambda_{1,2} = 0$;
- (b) n_s valores característicos com parte real negativa;
- (c) n_u valores característicos com parte real positiva.

3. Bifurcação Cúspide: É uma bifurcação de um equilíbrio que tem um valor característico zero e um coeficiente quadrático de bifurcação sela-nó zero. Na

bifurcação cúspide, dois ramos da bifurcação sela-nó encontram-se tangencialmente formando uma parábola semicúbica. A existência de uma bifurcação cúspide implica a presença do fenômeno de histerese. No caso multidimensional com $n > 2$, a matriz de estabilidade A_0 tem:

- (a) um valor característico zero, $\lambda_1 = 0$;
- (b) n_s valores característicos com parte real negativa;
- (c) n_u valores característicos com parte real positiva.

4. Bifurcação zero de Hopf ou Bifurcação de Gavrilov-Guckenheimer: É uma bifurcação de um equilíbrio que tem um valor característico zero e um par de valores característicos imaginários puros. O ponto de bifurcação encontra-se na intersecção tangencial das curvas de bifurcações de nó-sela e bifurcações de Hopf. Dependendo do sistema, um ramo de bifurcações de toros pode emanar do ponto de bifurcação zero de Hopf. Essa bifurcação também pode implicar o nascimento local do comportamento caótico. No caso multidimensional com $n > 3$, a matriz de estabilidade A_0 tem:

- (a) um valor característico zero, $\lambda_1 = 0$ e um par de valores característicos imaginários puros $\lambda_{2,3} = \pm iw_0$;
- (b) n_s valores característicos com parte real negativa;
- (c) n_u valores característicos com parte real positiva.

5. Bifurcação dupla de Hopf: É uma bifurcação de um equilíbrio tem dois pares de valores característicos imaginários puros. O ponto de bifurcação encontra-se na intersecção tangencial das curvas de bifurcações de Hopf. Genericamente dois ramos de bifurcações tipo toro aparecem a partir da bifurcação dupla de Hopf. Essa bifurcação também pode implicar o nascimento local do comportamento caótico e está associada ao movimento quase-periódico.

No caso multidimensional com $n > 4$, a matriz de estabilidade A_0 tem:

- (a) dois pares de valores característicos imaginários puros $\lambda_{1,2} = \pm iw_1(0)$ e $\lambda_{3,4} = \pm iw_2(0)$;
- (b) n_s valores característicos com parte real negativa;
- (c) n_u valores característicos com parte real positiva.

3.3 Continuação paramétrica

Geralmente, no estudo de sistemas dinâmicos não lineares é recorrente o uso de técnicas de continuação paramétrica para monitorar as mudanças de estabilidade dos pontos de equilíbrio e detectar condições de multiplicidade de estados estacionários em função de um dos parâmetros do sistema dinâmico. De modo bem simplificado, a técnica baseia-se no princípio de que, ao fornecer uma solução estacionária do sistema de Equações diferenciais ordinárias (EDOs) descrito pela Equação (3.34), certo parâmetro denominado parâmetro de continuação é variado, de modo que simultaneamente computam-se as respectivas soluções estacionárias. Ao se detectar a ocorrência de um ponto singular, acrescenta-se a equação que caracteriza a singularidade (ou seja $\det(A) = 0$) e utiliza-se um segundo parâmetro como parâmetro de continuação para observar como as soluções singulares dependem dos parâmetros analisados. Este procedimento é conhecido como continuação a dois parâmetros (OECHSLER, 2012).

O algoritmo básico da técnica de continuação paramétrica é apresentado por SEYDEL (2009). Partindo de uma solução estacionária da Eq. (3.34), denotada por (x_{eq1}, λ_{eq1}) , o problema de continuação consiste no cômputo do ramo de soluções estacionárias dentro do intervalo do parâmetro de continuação. Ou seja, a técnica consiste em calcular as próximas soluções vizinhas $(x_{eq2}, \lambda_{eq2}), (x_{eq3}, \lambda_{eq3})$ à solução estacionária inicial.

O j -ésimo passo da técnica de continuação se inicia a partir de uma aproximação da solução $(x_{eq(j)}, \lambda_{eq(j)})$ da Equação (3.34) no equilíbrio e o cômputo da próxima solução $(x_{eq(j+1)}, \lambda_{eq(j+1)})$, isto é:

$$(x_{eq(j)}, \lambda_{eq(j)}) \rightarrow (x_{eq(j+1)}, \lambda_{eq(j+1)}) \quad (3.75)$$

Com o auxílio de métodos do tipo *predição-correção*, o cômputo da iteração $j+1$ é dividido em duas etapas:

$$(x_{eq(j)}, \lambda_{eq(j)}) \xrightarrow{\text{predição}} (\bar{x}_{eq(j+1)}, \bar{\lambda}_{eq(j+1)}) \xrightarrow{\text{correção}} (x_{eq(j+1)}, \lambda_{eq(j+1)}) \quad (3.76)$$

A etapa de predição fornece, portanto, uma estimativa inicial para as etapas de refinamento da solução, conforme observado na Figura (3.14):

Admitindo-se $f(x, \lambda)$ como a função dos equilíbrios do sistema dinâmico ($\dot{x} = 0$) e considerando-a contínua e diferenciável no espaço de variáveis de es-

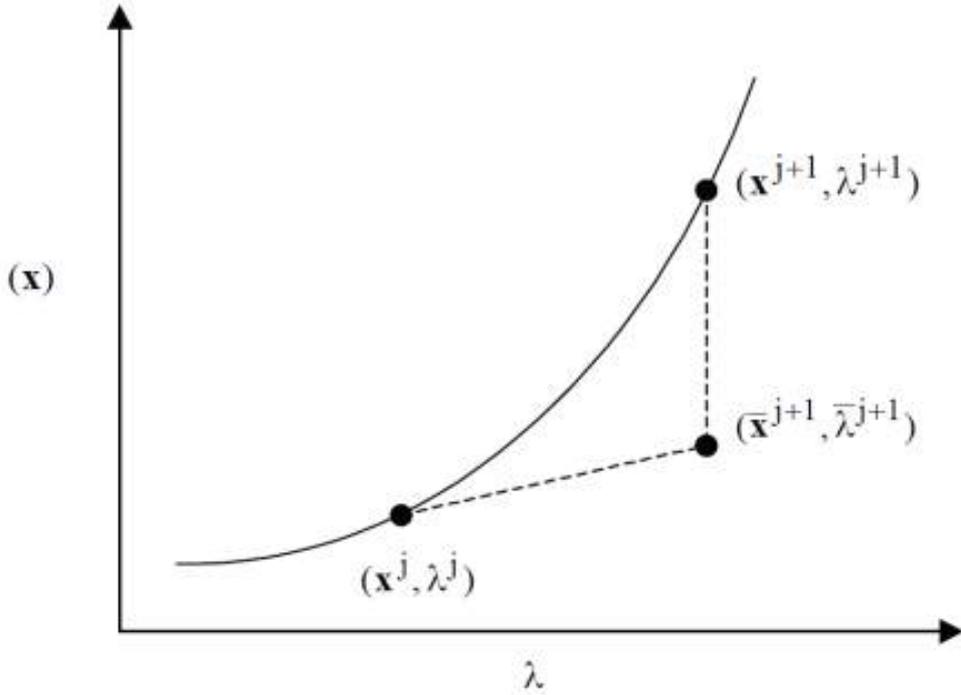


Figura 3.14: Ilustração do método de predição-correção. SEYDEL (2009)

tado e parâmetros, poder-se calcular a solução predita $(\bar{x}_{eq(j+1)}, \bar{\lambda}_{eq(j+1)})$ a partir da $f(x, \lambda) = 0$ rescrita na forma:

$$\frac{\partial f(x_{eq}, \lambda_{eq})}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x_{eq}, \lambda_{eq})}{\partial \lambda} d\lambda = 0 \Rightarrow \bar{x}_{eq(j+1)} - \bar{x}_{eq(j)} = -A^{-1} \frac{\partial f(x_{eq}, \lambda_{eq})}{\partial \lambda} (\bar{\lambda}_{eq(j+1)} - \lambda_{eq(j)}) \quad (3.77)$$

A etapa de refinamento consiste na resolução do sistema dado por $f(x, \lambda) = 0$, tomando $(\bar{x}_{eq(j+1)}, \bar{\lambda}_{eq(j+1)})$ como estimativa inicial. Todavia, este procedimento apresenta problemas de convergência em pontos especiais, como, por exemplo, os pontos limites, em que a matriz de estabilidade A é singular, impossibilitando o cômputo de sua inversa. Portanto, para evitar a ocorrência de singularidades, utiliza-se o Método da Continuação do Comprimento de Arco, em que a função $f(x, \lambda)$ depende também do comprimento de arco do ramo estacionário (OECHSLER, 2012).

3.4 Análise não linear de séries temporais

Uma série temporal representa a evolução de uma variável de estado (dependente) em função da variável independente (tempo) ($s_n = s(x_n)$). A análise não linear de séries temporais constitui parte importante da caracterização e estudo de compor-

tamentos dinâmicos. De forma diferente à visualização do espaço de estados natural da dinâmica do sistema, essas técnicas sugerem um estudo baseado em um *espaço de estados imerso* que é reconstruído a partir das observações de uma única série temporal. Do ponto de vista experimental ou na prática industrial, este tipo de análise apresenta grandes vantagens já que implicaria a medição de só uma variável de estado e não demandaria a existência de uma modelagem matemática do processo ou fenômeno (HEGGER *et al.*, 1999).

A técnica mais importante de reconstrução de espaços de estados é o *método dos atrasos*. Basicamente, são construídos vetores de medidas em um espaço imerso, que são gerados a partir dos valores do *tempo de atraso* das medidas escalares $\{s_n\}$

$$\{s_n\} = (s_{n-(m-1)\tau}, s_{n-(m-2)\tau}, \dots, s_n) \quad (3.78)$$

Em que o número de elementos m é denominado como a *dimensão de incorporação* ou *dimensão imersa* e τ é o *tempo de atraso*. A técnica de reconstrução de espaços de fases se fundamenta no teorema proposto por TAKENS (1981) e SAUER *et al.* (1991). O teorema resumidamente afirma que, se a sequência ou série $\{s_n\}$, a análise consiste de medidas escalares de um sistema dinâmico determinístico, então o atraso de tempo exibe uma imagem 1-1 do conjunto original $\{x\}$, sempre e quando seja garantido uma dimensão m suficiente.

Especificamente o Teorema de Takens proporciona as condições com que um sistema dinâmico caótico pode ser reconstruído a partir uma sequência ou série de observações do estado do sistema. A reconstrução preserva as propriedades topológicas do sistema, que são invariantes sob mudanças nas coordenadas, mas não conserva a forma geométrica das estruturas e variedades no espaço de fases.

Considerando o espaço de estados como uma variedade v -dimensional \mathcal{M} , a dinâmica está dada por uma transformação suave $f : M \rightarrow M$. Supondo que a dinâmica f possui um atrator B com *dimensão box-counting* d_B e usando as ideias do Teorema de Imersão de Whitney, B pode ser construído dentro do espaço Euclidiano k -dimensional com $k > d_B$; ou seja, existe um difeomorfismo φ de mapas B dentro de \mathbb{R}^k , tal que todo o derivado de φ cobre todo o espaço. O Teorema de Takens ou Teorema de Atraso usa uma função de observação para construir a função de imersão. Uma função de observação α tem que ser duas vezes diferenciável e associar um número real a qualquer ponto do atrator B . Também, o derivado da função deve ser completo, e não apresentar simetrias especiais dentro dos seus componentes. O Teorema de Atraso expressa que a função $\theta_T(x) = (\alpha(x), \alpha(f(x)), \dots, \alpha(f^{k-1}(x)))$ é uma imersão ou incorporação de um atrator estranho. (KANTZ e SCHREIBER,

2004)

3.4.1 Parâmetros de imersão

Existe uma ampla bibliografia relacionada à escolha adequada dos parâmetros de imersão m e τ para obter uma reconstrução satisfatória do espaço. Particularmente, neste trabalho são usados os critérios de função de autocorrelação e informação mútua para a escolha do tempo de atraso τ , e o critério de falsos vizinhos para a determinação da dimensão de do espaço imerso.

3.4.1.1 Função de autocorrelação

A autocorrelação é uma medida de correlação linear que guarda uma resposta ou comportamento consigo mesmo. Representa, portanto, a similitude entre as observações como uma função de tempo que transcorre entre cada observação. Normalmente é usada como uma ferramenta matemática para a busca de padrões de repetição e pode ser definida como:

$$C(\tau) = \frac{1}{N - \tau} \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(x_{i+\tau} - \bar{x})}{\sigma^2(x)} \quad (3.79)$$

Em que τ é o tempo de atraso, N é o número total de dados na série temporal, \bar{x} é a media dos dados, e σ é o desvio padrão. A função de autocorrelação encontra-se limitada entre os valores -1 e 1 , sendo eles indicativos de correlação perfeita (seja positiva ou negativa). 0 indica a ausência de correlação entre as medidas. Um bom tempo de atraso τ é aquele no qual se apresenta correlação aproximadamente nula. Geralmente observa-se que pequenos tempos de atraso levam a elementos vetoriais fortemente correlacionados, enquanto que atrasos grandes levam a dados não correlacionados os quais podem estar aleatoriamente distribuídos no espaço imerso (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

3.4.1.2 Informação mútua

O tempo de atraso da função de informação mútua foi sugerido como uma ferramenta para estabelecer o atraso adequado para a reconstrução de atratores no espaço de estados. FRASER e SWINNEY (1986) estudaram o método da informação mútua para a reconstrução do espaço caótico de vários sistemas dinâmicos contínuos e desenvolveram um algoritmo para determinar o tempo de atraso da função baseados nas entropias do sistema. Concluíram que o método da informação mútua permite

não só quantificar a coerência do espaço mas também quantificar o caos. Também validaram o *critério de Shaw*, em que o primeiro mínimo da função de informação mútua proporciona o melhor critério para a escolha do tempo de atraso τ .

Na Teoria da Informação, a informação mútua de duas variáveis aleatórias é a quantidade de dependência mútua entre as duas variáveis (a informação mútua se mede em bits quando a escala do logaritmo é 2) e se expressa formalmente para as variáveis X e Y como:

$$I(X, Y) = \int_Y \int_X p(x, y) \log \frac{p(x, y)}{p(x)p(y)} dx dy \quad (3.80)$$

Em que $p(x, y)$ é a função de densidade de probabilidade conjunta de X e Y , $p(x)$ e $p(y)$ correspondem às funções de distribuição de probabilidade de X e Y respectivamente. Observe-se que a informação mútua é igual a zero só se X e Y são variáveis independentes, já que $p(x, y)$ seria igual a $p(x)p(y)$. A informação mútua nunca é negativa, mas é simétrica $I(X, Y) = I(Y, X)$.

FRASER (1989) mostraram a relação entre a informação mútua e a entropia informática:

$$I(X, Y) = H(X) - H(X|Y) \quad (3.81)$$

Em que $H(X|Y)$ é a entropia condicional das variáveis X e Y . Note-se que informação mútua $I(X, Y)$ é a redução da incerteza de X por conta do conhecimento ou informação de Y . A informação de uma variável consigo mesma é a entropia daquela variável.

3.4.1.3 Falsos vizinhos

O método para determinar a dimensão de imersão mínima m foi proposto por KENNEL *et al.* (1992), supondo que existe uma dimensão mínima de imersão m_0 para uma determinada série temporal $\{s_i\}$. Isso significa que o atrator reconstruído no espaço imerso m_0 -dimensional é imagem um para um do atrator no espaço original. Assim, os vizinhos de um determinado ponto são mapeados no espaço imerso, e dado que é admitido que a dinâmica é suave, as vizinhanças dos pontos em um espaço são mapeadas nas vizinhanças de novo (a forma e o diâmetro das vizinhanças mudam conforme os expoentes de Lyapunov). Supondo que se deseja incorporar um espaço m -dimensional dentro de um espaço m_0 -dimensional, tal que $m < m_0$, a projeção já não conservaria as propriedades topológicas, Os pontos são projetados em vizi-

nhanças de outros pontos aos quais eles não pertenceriam em dimensões mais altas. Esses pontos, são chamados de falsos vizinhos. Se a dinâmica é aplicada, os falsos vizinhos não são mapeados na imagem da vizinhança. (KANTZ e SCHREIBER, 2004)

O ideia do algoritmo basicamente se resume a seguir: para cada ponto \vec{s}_i , procura-se um vizinho próximo \vec{s}_j no espaço m -dimensional. Posteriormente, calcula-se a distância $\|\vec{s}_i - \vec{s}_j\|$, iterando ambos os pontos e calculando:

$$R_i = \frac{|s_{i+1} - s_{j+1}|}{\|\vec{s}_i - \vec{s}_j\|} \quad (3.82)$$

Se R_i excede uma tolerância definida R_{tol} , esse ponto é marcado como um ponto que possui falsos vizinhos. O critério sugere que existe uma dimensão suficiente do espaço imerso se a fração de falsos vizinhos é zero ou suficientemente pequena, tal que $R_i > R_{tol}$.

3.4.1.4 Componentes Principais

Normalmente, séries temporais de dados com alta frequência de amostragem contêm alta redundância por causa da alta correlações lineares entre as medidas. Nesse contexto, a análise de componentes principais (PCA) constitui uma opção para reduzir dados multivariados em uns poucos modos ou conjuntos principais.

O PCA é um procedimento matemático que usa uma transformação ortogonal para converter um conjunto de observações de variáveis possivelmente correlacionadas em um novo conjunto de variáveis independentes não correlacionadas linearmente, considerando que todos os conjuntos de vetores de atraso existem no espaço imerso \mathbb{R}^m , formando uma nuvem irregular. Nesse espaço existem direções nas que a nuvem não se expande substancialmente e o PCA conduz ao cálculo de uma série de sub-espacos unidimensionais ordenados, de acordo com a relevância dos seus dados. A ideia é introduzir um novo conjunto de vetores de base ortonormal no espaço imerso, tal que as projeções em um número dado de direções conserve a máxima fração da variedade dos vetores originais. As direções principais desejadas podem ser obtidas como vetores característicos da matriz simétrica de covariância dos maiores valores característicos. A matriz de covariâncias ($m \times m$) pode ser obtida na forma:

$$C_{ij} = \langle (s)_i, (s)_j \rangle = \frac{1}{N - m + 1} \sum_{n=1}^{N-m+1} s_{n-m+i} s_{n-m+j} \quad (3.83)$$

Onde C_{ij} é uma matriz simétrica real; ou seja, os valores característicos da matriz são reais e os vetores característicos são ortogonais. Os valores característicos c_i são o quadrado do comprimento dos semieixos do hiper-elipsoide a qual se encaixa a nuvem de pontos. O vetor característico está alinhado à direção dos eixos.

3.4.1.5 Mapas ou secções de Poincaré

Mapeamentos de Poincaré também podem ser construídos a partir de uma série temporal. A secção de Poincaré guarda as intersecções das trajetórias no espaço imerso. A determinação da superfície ótima de Poincaré é determinada de um modo aproximado e simples em relação ao apresentado na Seção 3.2.4. A superfície pode ser definida pela derivada temporal da série temporal igualada a zero, que indicaria a coleta de todos os pontos de máximos e mínimos da série temporal, pelo que se poderia construir um mapa de Poincaré representativo com esse pontos. Lembrando que os intervalos de tempo entre intersecções constituem uma medida observável do espaço de estados, para séries temporais com alta frequência de mínimos e máximos, recorre-se ao estudo dos intervalos de tempo entre picos, de modo que se esse intervalos de tempo sejam construídos de uma forma que gerem os intervalos de tempo de uma secção de Poincaré adequados para refletir a estrutura determinística do processo (se existir).

Conseqüentemente, no espaço reconstruído a partir dos vetores $(s(t), \dot{s}(t), \ddot{s}(t), \dots)$ as intersecções com a superfície $\dot{s}_t = 0$ estão precisamente dadas a partir dos pontos de máximos e mínimos. Estes pontos podem ser interpretados como uma função de medição especial que se projeta sobre o primeiro componente de um vetor aplicado aos vetores de estado dentro da superfície. A afirmação anterior é possível pelo fato de que o tempo derivado da série temporal pode ser também uma coordenada no espaço de fases reconstruído (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

3.4.1.6 Mapas de recorrência

Dado um sistema dinâmico determinístico que se encontra em um espaço com uma dimensão de imersão suficiente, define-se uma recorrência como o retorno de uma trajetória do espaço de estados a uma vizinhança em um ponto no qual a trajetória já tinha visitado previamente. Tais recorrências existem para todo tipo de comportamentos dinâmicos que não são transientes. Um ponto fixo é trivialmente recorrente durante a dinâmica. Um ciclo limite apresenta uma única órbita que é recorrente por cada revolução que realiza; ou seja, cada ponto da órbita retorna para si mesmo

depois de uma revolução. Um sistema caótico retorna arbitrariamente a uma pequena vizinhança de alguns dos pontos. Em um sistema transiente, a trajetória nunca retorna a um estado prévio. Daí que as condições iniciais de um sistema dinâmico estão fora do conjunto invariante (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

Um método para a visualização das recorrências e identificação qualitativa do comportamento são os mapas de recorrência, que podem ser calculados a partir da matriz simétrica:

$$M_{ij} = \Theta(\epsilon - |s_i - s_j|) \quad (3.84)$$

Em que Θ é uma função degrau ou Heaviside, ϵ é a tolerância a ser escolhida e s_j é um vetor de atraso de alguma dimensão de imersão. Basicamente se a trajetória no espaço de fases reconstruído retorna em um tempo i a uma vizinhança de raio ϵ (associada a um ponto qualquer da órbita) em que esteve em um tempo j , a matriz $M_{ij} = 1$; de outra forma (se a trajetória não é recorrente a essa vizinhança) $M_{ij} = 0$, de tal forma que é possível representar um mapa atribuindo, segundo seu valor, pontos pretos ou brancos em todo o plano de índices (i vs j). A rotina de cálculo varre a série temporal completa e marca para cada par de índices um ponto preto quando o par correspondente do vetor de atraso está a uma distância $< \epsilon$, de tal forma que os pontos pretos num mapa representam a recorrência de uma determinada órbita. No caso ergódico, os pontos devem cobrir uniformemente o plano, enquanto que em uma situação de não-estacionariedade, o comportamento se expressa por a concentração de pontos ao longo da diagonal (ECKMANN *et al.*, 1987).

Em um sistema dinâmico se espera que dois pontos próximos no espaço tenham imagens também próximas entre elas (embora esta proximidade dependa da instabilidade do sistema), del tal forma que é esperado que no diagrama de recorrência os pontos pretos apareçam em segmentos curtos de linhas que são paralelas à diagonal. No caso que sejam encontrados pontos isolados no diagrama o mapa pode ser interpretado como uma recorrência associada ao ruído dentro dos dados o a uma dimensão de imersão insuficiente. Por outro lado, se existem pontos isolados, pode-se dizer que o carácter determinista do sistema esta ausente ou é muito fraco. Normalmente o número de linhas no mapa de recorrência aumentam com o aumento da dimensão de imersão, ao tempo que os pontos isolados no mapa tendem a desaparecer.

3.4.1.7 Expoentes de Lyapunov a partir da serie temporal

O algoritmo de cálculo dos expoentes máximos ou representativos de Lyapunov foi proposto por ROSENSTEIN *et al.* (1993) e KANTZ (1994), sendo obtida uma média do crescimento exponencial das distâncias.

Dado um ponto s_{n_0} da série temporal, são selecionados todos os pontos vizinhos com distancia menor de ϵ . Posteriormente, é calculada a média das distancias de todos os vizinhos à trajetória correspondente como uma função no tempo. O logaritmo da média da distância ao tempo Δn contém todas as flutuações determinísticas através das projeções e a dinâmica. Repetindo o anterior procedimento para diferentes valores de n_0 , as flutuações das velocidades efetivas de expansão podem ser medidas. Então pode-se calcular:

$$S_{(\Delta n)} = \frac{1}{N} \sum_{n_0=1}^N \ln\left(\frac{1}{\|\vartheta(s_{n_0})\|} \sum_{s_n \in \vartheta(s_{n_0})} |s_{n_0+\Delta n} - s_{n+\Delta n}|\right) \quad (3.85)$$

Onde $S_{(\Delta n)}$ é o fator de estreitamento, s_{n_0} é o vetor de imersão, $\vartheta(s_{n_0})$ é a vizinhança de s_{n_0} de diâmetro ϵ . Assim, $S_{(\Delta n)}$ é calculado como uma função da dimensão mínima de imersão e o raio de vizinhança ϵ . Finalmente o expoente representativo de Lyapunov é obtido como a inclinação da reta do gráfico do fator de estreitamento contra tempo.

O procedimento para o cálculo do espectro de Lyapunov usando as séries temporais é naturalmente mais complexo que o cálculo do expoente representativo de Lyapunov. Uma explicação e detalhes do algoritmo podem ser encontrados por SANO e SAWADA (1985) e ECKMANN *et al.* (1987).

3.4.1.8 Dimensão de correlação

Existe uma ampla variedade de métodos para determinar a auto-semelhança de sistemas dinâmicos. Do ponto de vista matemático, a *dimensão de Hausdorff* é o conceito mais natural para caracterizar esse tipo de geometrias. Particularmente, a dimensão correlação de proposta por GRASSBERGER e KANTZ (1985) é a ferramenta mais útil para a caracterização desses sistemas.

Basicamente os quantificadores de dimensão de correlação se baseiam na seguinte ideia: seja uma cobertura de uma parte do conjunto invariante por uma esfera de raio ϵ com peso $p(\epsilon)$ tal que $p(\epsilon) = \epsilon^D$, onde D depende da forma em particular com que é definido o peso da função. Define-se a soma de correlação

como o conjunto de dados x_n em algum espaço vetorial de uma fração de todos os pares possíveis de pontos que se encontram a uma distância menor ou igual que ϵ (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

$$C(\epsilon) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \Theta(\epsilon - \|x_i - x_j\|) \quad (3.86)$$

Em que Θ é uma função Heaviside:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (3.87)$$

A soma só considera os pares x_i e x_j que estão a uma distância menor do que ϵ . No limite, quando $N \rightarrow \infty$ e para valores pequenos de ϵ , é esperado que C se comporte como uma lei de potências $C(\epsilon) \approx \epsilon^D$, pelo que a dimensão de correlação está determinada por:

$$d(N, \epsilon) = \frac{\partial \ln C(\epsilon, N)}{\partial \ln \epsilon} \quad (3.88)$$

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} d(N, \epsilon) \quad (3.89)$$

Como observação geral, é importante notar que a dimensão de correlação é uma ferramenta para quantificar a auto-semelhança, quando se sabe que essa propriedade existe para o sistema dinâmico em particular.

3.4.1.9 Entropias

Conforme propõe a Teoria da Informação, a entropia fornece um valor sobre a quantidade de informação necessária para localizar um sistema em um determinado estado. Por analogia com o conceito termodinâmico, a entropia se define como a quantidade de informação que o sistema perde ao longo do tempo (HEGGER *et al.*, 1999).

Existem vários tipos de entropia de informação, destacando a *entropia generalizada* ou *entropia de Renyi*, que caracteriza a informação que é necessária para especificar x quando é conhecida a densidade de probabilidade $\frac{d\mu}{dx}$. A definição é dada quando o espaço ao qual pertence x é coberto com caixas disjuntas φ_i de comprimento $< \epsilon$. Tomando $p_j = \int_{\varphi_j} d\mu(x)$ como a fração média contida na j -ésima caixa, então define-se a entropia de Renyi como:

$$\tilde{H}_q(\wp_\epsilon) = \frac{1}{1-q} \ln \sum_j p_j^q \quad (3.90)$$

Em que q representa a ordem da entropia de Renyi para a partição \wp_ϵ . No caso em que $q = 1$, é obtida a *entropia de Shannon* (KANTZ e SCHREIBER, 2004):

$$\tilde{H}_1(\wp_\epsilon) = - \sum_j p_j \ln p_j \quad (3.91)$$

Outra entropia importante no estudos dos sistemas dinâmicos é a entropia de Kolmogorov-Sinai, que é uma entropia de ordem 1, mas que diferentemente da entropia de Shannon, define uma distribuição ponderada dos elementos de partição que cobrem o espaço. O algoritmo de cálculo e definição matemática dessas entropia são apresentados por KANTZ e SCHREIBER (2004). Destaca-se a relação direta encontrada entre os expoentes de Lyapunov e a entropia de Kolmogorov-Sinai, que pode ser deduzida a partir da Teoria Ergódica e conhecida como a *identidade de Pesin* (KANTZ e SCHREIBER, 2004):

$$h_{ks} = \sum_{i:\lambda_i>0} \lambda_i \quad (3.92)$$

Sendo a entropia de Kolmogorov-Sinai definida como a somatória de todos os expoentes de Lyapunov positivos.

3.5 Algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas

Um processo importante durante a análise e estudo de sistemas dinâmicos não lineares é a busca de soluções complexas e oscilatórias. Normalmente o processo de busca é realizado com o auxílio de técnicas de continuação paramétrica. No entanto, para sistemas de alta dimensão e um grande número de parâmetros, o procedimento de continuação pode resultar extensivo e demandante. Além disso, a busca de soluções oscilatórias com muitos períodos e caos não é eficiente pelas continuações sucessivas que se realizam em torno das diferentes bifurcações encontradas ao longo do processo (MELO, 2000).

OURIQUE *et al.* (2002) desenvolveram um algoritmo de busca de soluções complexas para sistemas contínuos que usa sucessivas simulações dinâmicas para

Tabela 3.1: Malha multidimensional de parâmetros

| Parâmetro | Intervalo de valores |
|-----------|----------------------|
| D | 35; 45 |
| A | -9; -13 |
| $B1$ | -1.0E-20;-6.0E-20 |
| $C1$ | 0.1; 3.0 |
| $C2$ | 0.01; 0.2 |

avaliar os diferentes comportamentos que o sistemas apresentam em função dos valores dos parâmetros próprios do sistema. Posteriormente RODRIGUES (2011) adaptou o algoritmo para a busca de soluções oscilatórias do modelo Polym3 (Eqs. 3.14-3.16).

Neste trabalho é usado (inicialmente) o mesmo algoritmo de procura de soluções para o modelo Polym3 e o modelo Polym4, com o objetivo de localizar novas soluções periódicas e caóticas.

O algoritmo de busca consiste no procedimento descrito a seguir: Inicialmente é definido um tempo de integração para as ODEs e o número de iterações do algoritmo. Posteriormente é declarada uma malha de valores para os parâmetros. Neste trabalho, a malha de valores é definida para os parâmetros operacionais do reator na Tabela (3.1). As ODEs são integradas para umas certas condições iniciais. O perfil de temperatura ou série temporal da temperatura do reator T é acompanhada ao longo de cada integração com o objetivo de procurar picos de oscilação. Depois são procuradas oscilações de período duplo dentro das séries de temperatura T e finalmente são guardados os valores de parâmetros que originaram esse comportamento oscilatório. O procedimento se repete para o número de iterações definidas. O diagrama de fluxo na Figura (3.15) ilustra o procedimento anteriormente descrito.

Na Tabela (3.1) mostra-se os intervalos dos parâmetros operacionais, que encontram-se dentro de uma faixa de valores de sistemas reais em que normalmente os reatores são operados (RODRIGUES, 2011).

Vale ressaltar que na metodologia a dinâmica inicial ou transiente é desconsiderada, de forma que a análise de picos começa a partir de transcorrido um 10% do tempo total de integração. A exploração de picos de oscilações ocorre no perfil de temperatura do reator, já que a escala dessa variável permite uma melhor identificação dos mínimos e máximos do perfil. RODRIGUES (2011) mostrou que os cálculos dos valores máximos de temperatura exibem grandes erros de amostragem por limitações na integração e a natureza da cinética térmica. Levando isso em consideração, a rotina de cálculo realiza uma exploração em busca de mínimos nas séries temporais de temperatura do reator que exibem uma forma abaulada, o que

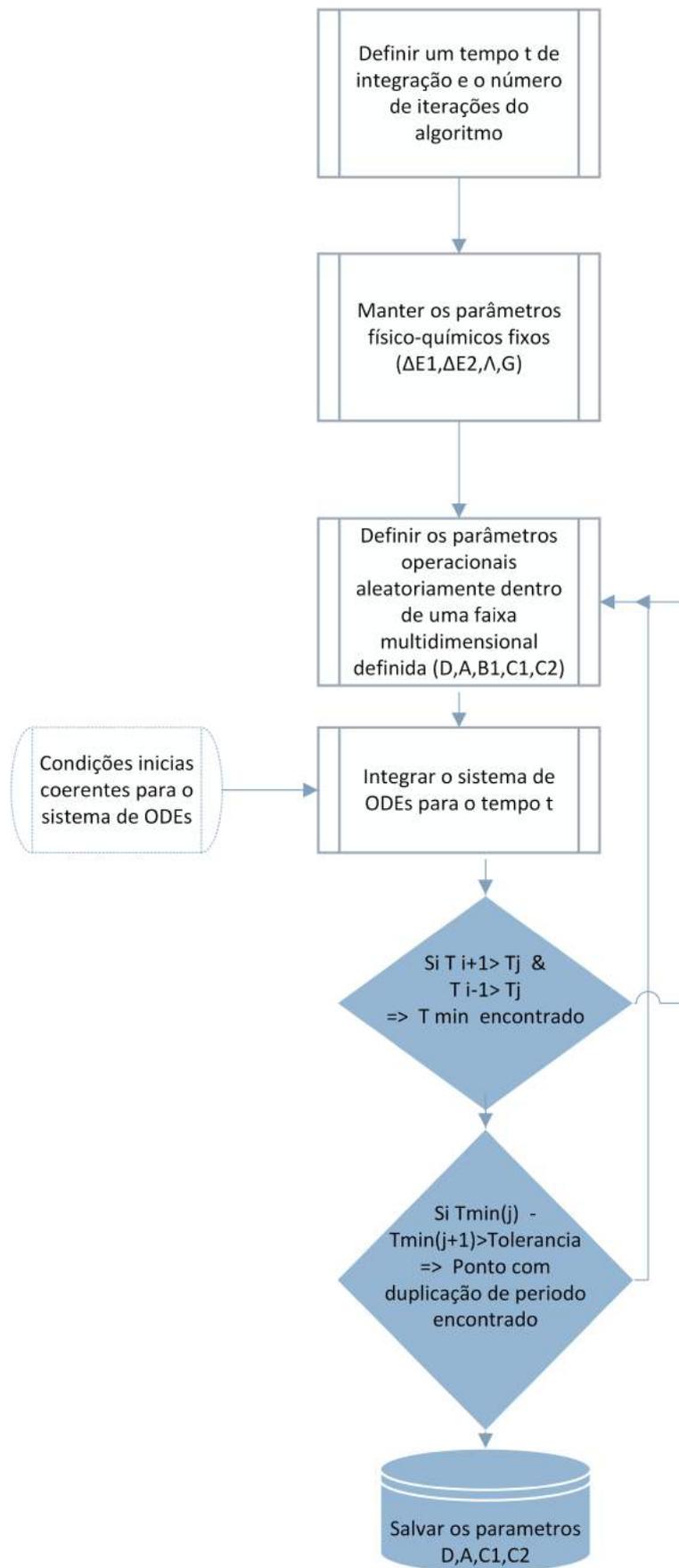


Figura 3.15: Algoritmo de busca de soluções especiais (RODRIGUES, 2011).

Tabela 3.2: Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym3

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|---------------|----------|--------------|
| ΔE_1 | 9661.66 | K |
| ΔE_2 | 14294.3 | K |
| ε | 0.36 | adimensional |
| G | -1012.48 | K |
| λ | 0.686329 | adimensional |
| α | 0.628893 | adimensional |
| T_0 | 298.15 | K |
| T_{j0} | 298.15 | K |

reduz os erros de amostragem.

3.6 Metodologia

A metodologia empregada em este trabalho para o estudo do comportamento caótico do reator de polimerização via radicais-livres pode ser dividida nas seguintes partes:

3.6.1 Simulações dinâmicas

A primeira parte da metodologia está relacionada com a implementação e simulação dos modelos Polym3 (Eqs. 3.14-3.16) e Polym4 (Eqs 3.14-3.17). As equações dos balanços de energia e massa foram implementadas em *Python 2.7*[®] usando o método *LSODA* PETZOLD (1983) incorporado no pacote *Scipy*. Os intervalos de valores dos parâmetros termo-cinéticos foram definidos com base nos valores de sistemas de polimerização reais, que podem ser obtidos da literatura BRANDRUP *et al.* (1989).

Os valores dos parâmetros fixos dos modelos Polym3 e Polym4 foram mantidos constantes para todos os estudos desenvolvidos neste trabalho, como mostrado nas Tabela 3.2 e Tabela 3.3 respectivamente. Esses valores foram fixados conforme ao caso 32 obtido por (RODRIGUES, 2011), que correspondia a uma dinâmica oscilatória aperiódica.

As condições iniciais para a integração do modelo Polym3 foram inicialmente as condições iniciais naturais do sistema: $y_0 = 1.0$, $m_0 = 1.0$ e $T_0 = 298.15$. Posteriormente e observando que as trajetórias eram atraídas por uma singularidade, as condições iniciais foram mudadas para $y_0 = 0.1$, $m_0 = 0.1$ e $T_0 = 400.15$ para efeitos de visualização do fluxo.

As condições iniciais para a integração do modelo Polym4 para todos os estudos

Tabela 3.3: Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym4

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|---------------|-------------|--------------|
| ΔE_1 | 9694.12 | K |
| ΔE_2 | 14003.5 | K |
| $B1$ | 2.96373e-20 | K |
| ε | 0.3 | adimensional |
| G | -1390.32 | K |
| λ | 2.0648300 | adimensional |
| α | 0.569287 | adimensional |
| T_0 | 298.15 | K |
| T_{j0} | 297.15 | K |

neste trabalho foram fixadas em: $y_0 = 0.1$, $m_0 = 0.1$, $T_0 = 350.15$ e $T_{j0} = 300.15$. Finalmente, o vetor do tempo de integração adimensional foi de 0.0 a 200.00 com 200000 pontos.

Os valores dos parâmetros apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão definidos com base nos casos de oscilações aperiódicas encontrados por RODRIGUES (2011).

3.6.2 Procura de soluções não lineares

A procura de soluções não lineares foi realizada conforme descrito na Seção 3.5, com uma malha multidimensional de parâmetros definida na Tabela 3.1. Foram realizadas 500000 iterações. As integrações numéricas foram realizadas de acordo as condições definidas na Seção 3.6.1. A tolerância definida para a identificação de oscilações com período duplo foi de 1.0 para a variável de estado T . Dada a alta demanda de processamento computacional da rotina, o algoritmo foi implementado em linguagem *FORTRAN*[®] usando o método de integração *DASSL* (PETZOLD, 1989).

3.6.3 Procura de órbitas periódicas curtas

A procura de soluções periódicas é tão importante como a procura de soluções oscilatórias aperiódicas. Particularmente, existe uma grande fundamentação para o cálculo de órbitas periódicas (Teoria da Órbita Periódica e Teoria de Floquet) (CASTELLI e LESSARD, 2013).

Basicamente o procedimento consiste na busca de soluções (x, T) , $x \in \mathbb{R}^d$, $T \in \mathbb{R}$ que satisfazem a condição de órbita periódica:

$$f^{t+T}(x) = f^t(x), \quad T > 0 \quad (3.93)$$

Supondo que a condição de órbita periódica é satisfeita também para $x + \Delta x$ e $T + \Delta t$, com x e T como chutes iniciais bem próximos da solução, ou seja, Δx e Δt pequenos. Aplicando a solução dada pelo método de Newton:

$$0 = x + \Delta x - f^{T+\Delta t}(x + \Delta x) \quad (3.94)$$

Expandindo em termos de Δx e Δt :

$$x + \Delta x \approx f^T(x) + J^T(x)\Delta x + v(x(T))\Delta t \quad (3.95)$$

O segundo termo da Equação (3.95) vem das variações com respeito a Δx e corresponde à definição dos elementos ij da matriz Jacobiana.

$$\sum_j \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \Delta x_j \implies J^T(x)\Delta x, \quad \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = J_{ij} \quad (3.96)$$

O terceiro termo vem das variações respeito ao Δt e corresponde à definição do fluxo ou velocidade:

$$\frac{\partial f^T(x)}{\partial T} = v(x(T)) \quad (3.97)$$

Escrevendo na forma matricial e considerando as variáveis de correção Δx e Δt :

$$(J^T(x) - \mathbb{I})\Delta x + v(x(T))\Delta t = x - f^T(x) \quad (3.98)$$

Observa-se que existem dois problemas na resolução da Equação (3.98). O primeiro consiste em que se tem que resolver não só para Δx , mas também para Δt . O segundo problema está relacionado com o expoente de Floquet marginal do ciclo o qual resulta no condicionamento do termo $(J^T(x) - \mathbb{I})$ como não invertível, já que existe um valor característico zero. Daí que o termo $(J^T(x) - \mathbb{I})$ é mais difícil de inverter, a medida que a solução é mais próxima.

A formulação do problema é dada com a formulação de uma restrição da variação de Δx às direções transversais ao fluxo. Essa restrição pode ser naturalmente definida pela secção de Poincaré:

$$\hat{n} \cdot \Delta x = 0 \quad (3.99)$$

A formulação final do problema pode ser dado matricialmente:

$$\left(\begin{bmatrix} J^T(x) - \mathbb{I} & v(x(T)) \\ \hat{n} & 0 \end{bmatrix} \right) \left(\begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta t \end{bmatrix} \right) = \left(\begin{bmatrix} x - f^T(x) \\ 0 \end{bmatrix} \right) \quad (3.100)$$

Em que $J^T(x) - \mathbb{I}$ é uma matriz $d \times d$, $v(x(T))$ uma matriz $d \times 1$, \hat{n} um vetor $1 \times d$, Δx e $x - f^T(x)$ são d -dimensionais e Δt é unidimensional.

$$\text{Renomeando as matrizes: } \begin{bmatrix} J^T(x) - \mathbb{I} & v(x(T)) \\ \hat{n} & 0 \end{bmatrix} = N$$

$$\left(\begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta t \end{bmatrix} \right) = D$$

$$\begin{bmatrix} x - f^T(x) \\ 0 \end{bmatrix} = E$$

O método consiste em resolver para D : $D = N^{-1}E$ atualizando os chutes iniciais para cada iteração: $x \rightarrow x + \Delta x$ e $T \rightarrow T + \Delta t$ até que o vetor de erro $x - f^T(x)$ seja menor que a tolerância definida ($x - f^T(x) \approx 0$).

Finalmente o chute inicial para o algoritmo de cálculo é dado pelo ponto periódico encontrado no mapa de retorno da seção de Poincaré, tal como foi explicado na Seção 3.2.4.5.

3.6.4 Continuação paramétrica

Para realizar a continuação paramétrica dos modelos Polym3 e Polym4, foi usado em principio o software de continuação paramétrica *AUTO-07P* (DOEDEL *et al.*, 2007). O AUTO é um pacote computacional escrito em *FORTRAN*[®] de código aberto e empregado para o estudo de sistemas dinâmicos não lineares e de bifurcações de sistemas de equações diferenciais ou algébricas. O método utilizado pelo software é o método clássico de continuação ao longo do pseudocomprimento de arco do ramo de soluções, discutido na Seção 3.3, sendo possível a realização de continuação paramétrica de todos os tipos de soluções, incluindo pontos estacionários e órbitas periódicas. Entre as habilidades do AUTO, destacam-se:

- cômputo de ramos de soluções estacionárias;
- localização de pontos e cômputo automático de ramos de bifurcação;

- localização de pontos de bifurcação de Hopf e continuação a dois parâmetros desses pontos;
- localização de pontos limites e continuação a dois parâmetros desses pontos;
- cômputo de ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis;
- localização de pontos especiais, bifurcações com período duplo e bifurcação tipo toro ao longo de ramos de soluções periódicas;
- continuação a dois parâmetros de bifurcações com períodos duplos.

O AUTO foi desenvolvido para realizar continuação de curvas de soluções estacionárias empregando a técnica de predição-correção explicada na Seção 3.3. Inicialmente o usuário deve fornecer um estado estacionário e escolher um ou mais parâmetros de continuação do modelo matemático a ser investigado. O programa é capaz de obter os ramos de soluções estacionários, detectando o aparecimento de pontos singulares, tais como pontos limites (LPs) e pontos de bifurcação de Hopf (HBs) (Seção 3.2.7.1). A partir dos HBs o AUTO consegue fazer continuação de órbitas periódicas e obtém a localização de (LPs) e (HBs) ou Pontos de duplicação de período (PDs) dos ramos periódicos usando continuação em dois parâmetros. O AUTO também usa o método da continuação homotópica para a resolução de sistemas de equações algébricas não-lineares, cuja solução é difícil de obter pela aplicação de métodos numéricos tradicionais, tais como o método de Newton-Raphson (OECHSLER, 2012).

O procedimento de análise de bifurcação no AUTO é composto por duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção do ramo de soluções estacionárias, mediante o fornecimento do estado estacionário inicial apropriado das variáveis de estado no limite inferior do parâmetro de continuação. Nessa etapa, podem ser detectadas singularidades tais como LPs ou HBs. Portanto, a segunda etapa consiste em traçar o ramo de órbitas periódicas que nascem a partir do ponto de bifurcação de Hopf. Nesta segunda etapa, o parâmetro de continuação pode ser o período de oscilação. Os ramos superiores e inferiores de órbitas periódicas, por sua vez, representam as amplitudes máxima e mínima da trajetória dinâmica oscilatória.

De maneira auxiliar, também foi usado o software de continuação paramétrica *MATCONT*[®], que é um pacote computacional compatível com a representação de ODEs de *MATLAB*[®]. O *MATCONT* consegue desenvolver as seguintes tarefas:

- continuação de pontos de equilíbrio e soluções periódicas em função de um parâmetro de bifurcação;

- cálculo de curvas de resposta de fase e suas derivadas para soluções periódicas;
- detecção de pontos de limite, Hopf e ramificação das curvas de equilíbrio;
- continuação de pontos de limite e bifurcações de Hopf em dois parâmetros;
- detecção de todas as bifurcações de codimensão 2 e as curvas de pontos limite e curvas de Hopf;
- detecção de pontos de ramificação e respectivas curvas de limite;
- continuação de curvas de equilíbrio ramificado em três parâmetros de continuação;
- detecção de bifurcações de ramificação e bifurcações do tipo Toro de ramos de soluções periódicas;
- continuação de bifurcações de ramificação e bifurcações tipo Toro em dois parâmetros de continuação;
- detecção de bifurcações de codimensão 2 em ramos de soluções periódicas em curvas limite e curvas de bifurcação do tipo toro;
- continuação de ramificações de soluções periódicas em três parâmetros de continuação;
- continuação de órbitas homoclínicas a selas hiperbólicas;
- continuação de órbitas homoclínicas a nós tipo selas;

O MATCONT usa várias rotinas escritas em linguagem *C*, usadas pelo *MATLAB*[®], que compila todos os códigos internos que estão escritos em *C*. Além disso, MATCONT utiliza as ferramentas de cálculo simbólico e toda a representação gráfica de *MATLAB*[®]. O MATCONT usa as técnicas de continuação paramétricas de pseudo-comprimento de arco, e Continuação de Moore-Pensore (DHOOGHE *et al.*, 2003).

A filosofia de uso é semelhante à usada por AUTO. O usuário deve fornecer um estado estacionário inicial e o intervalo do parâmetro de continuação. O processo está dividido nas duas etapas características; na primeira é obtida a curva de soluções estacionárias, sendo possível detectar qualquer bifurcação de codimensão 1; Posteriormente pode-se realizar uma continuação em qualquer das singularidades encontradas, sendo possível detectar qualquer bifurcação de codimensão 2.

3.6.5 Construção de diagramas da árvore

Os diagramas da árvore são uma classe de diagrama de bifurcação em que são apresentadas todas as bifurcações de uma variável de estado em relação a um parâmetro de bifurcação. É importante notar que esse diagrama só considera as soluções estáveis do sistema dinâmico, uma vez que a metodologia de cálculo só usa simulações dinâmicas. Consideradas faixas específicas do parâmetro nos cálculos dos valores mínimos de temperatura do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres, os diagramas exibem uma sequência de bifurcações dinâmicas que ocorrem no sistema. Neles estão apresentados os valores mínimos da variável de estado escolhida (que para os interesse de este trabalho é a temperatura do reator) à medida que se varia o parâmetro. Dessa forma, é possível visualizar uma bifurcação na temperatura do reator, que é caracterizada pelo aparecimento de dois mínimos, seguida de sucessivas duplicações de período que, ao serem repetidas em cascata, levam ao surgimento do caos (SAVI, 2006).

A rotina para construir os diagramas de árvore foi desenvolvida em *FORTRAN*[®], sendo que os cálculos são computacionalmente demandantes.

3.6.6 Caracterização da dinâmica

A caracterização dos comportamentos dinâmicos encontrados, em especial o comportamento caótico, estão baseados nas estratégias e metodologias propostas por CVITANOVIĆ *et al.* (2016). Vale destacar que a caracterização dos sistemas dinâmicos é uma etapa que tem que ser posterior à simulação dinâmica dos modelos matemáticos.

Todas as rotinas de cálculo desta seção foram validadas mediante a implementação nos sistemas dinâmicos usados como "benchmarks" e definidos na Seção 3.2.1, cujos reportes e estudos na literatura são amplos.

3.6.6.1 Cálculo matriz de estabilidade A

Inicialmente foi desenvolvida uma rotina de cálculo para avaliar a estabilidade local de um comportamento específico do sistema dinâmico. A implementação do método foi realizada conforme explicado na Seção 3.2.2.1. A matriz A foi obtida usando as ferramentas de cálculo simbólico de *MATLAB* 2014b[®], sendo possível providenciar uma expressão de A na rotina de cálculo principal, que foi escrita em *Python* 2.7. A estabilidade local foi avaliada no correspondente ponto de equilíbrio mais próximo da base de atração do atrator. O cálculo do ponto de equilíbrio foi determinado conforme Eq. (3.36) e usando a função *fsolve* da biblioteca *Scipy*v.017 – 02. Para

a matriz A avaliada no ponto de equilíbrio, foram determinados os valores e vetores característicos que descrevem a estabilidade local do sistema.

Posteriormente, a estabilidade local foi avaliada como função do parâmetro D , sendo possível identificar as mudanças características nos valores característicos e a localização aproximada dos pontos de bifurcação de Hopf.

3.6.6.2 Cálculo das secções de Poincaré

Com o objetivo de conseguir analisar o comportamento dinâmicos dos fluxos dos sistemas, foi feita a análise usando as secções de Poincaré que basicamente é uma técnica de discretização de fluxos para a identificação de comportamentos de determinadas trajetórias. A rotina usada para o cálculo das secções de Poincaré foi escrita em *Python2.7* e a metodologia usada foi conforme a explicada na secção 3.2.4.

A construção do vetor \hat{n} da Eq.(3.58) foi definida em termos do vetor modelo de estado rotacionado $\frac{\pi}{2}$ em respeito ao eixo z do sistema de coordenadas cartesiano (vetor normal ao plano seria o vetor modelo de estado rotacionado $\frac{\pi}{2}$). O vetor modelo de estado foi definido com o vetor unitário em x , ou seja $(x, y, z) = (1, 0, 0)$ rotacionado com um ângulo θ que representa o angulo entre a secção (para o caso um plano) de Poincaré e o eixo x (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

As rotações foram determinadas mediante o produto ponto com a Matriz de rotação em torno ao eixo z

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.101)$$

Em que o ângulo θ é dado em radianos. A função $U(x)$ foi calculada conforme a Eq. (3.58). As equações de fluxo foram integradas para as condições iniciais e o vetor de tempo foram descritas na Seção 3.6.1. Os pontos que pertencem à secção de Poincaré devem cumprir a condição Eq. (3.55), de forma que a função foi avaliada para cada um dos vetores de estado obtidos na integração do fluxo. Uma mudança de sinal da função $U(x)$ indicava a presença de um ponto de Poincaré $U(x) = 0$. Depois de identificada a mudança de sinal, seguia-se uma etapa de refinamento da solução que incluiu a definição de uma *função lambda* (recurso de Python para a definição de funções não explícitas, semelhante às funções anônimas de *Matlab*[®]) e o uso de *fsolve* para achar a solução exata.

Uma vez; identificados, os pontos de Poincaré foram projetados na base do

vetor modelo \hat{n} e o vetor unitário no eixo z . Os mapas de retorno foram obtidos pelo cálculo preliminar das distâncias radiais entre os pontos de Poincaré. Particularmente, as distâncias radiais r_n foram determinadas pela projeção dos pontos anteriormente descrita. Finalmente, os mapas de retorno surgem ao plotar r_n vs r_{n+1} . Adicionalmente, foi realizada uma interpolação polinomial dos vetores com a finalidade de obter a equação do mapa de retorno dos sistemas.

3.6.6.3 Cálculo matriz Jacobiana J

A análise da estabilidade local foi ampliada ao cálculo da matriz Jacobiana, particularmente com o interesse de identificar os multiplicadores de Floquet (lembrando que são chamados assim aos multiplicadores da matriz J quando é calculada para um ciclo limite) marginais, que provam a existência de simetrias invariantes nos atratores. O cálculo dos multiplicadores de Floquet foi realizado conforme o procedimento descrito nas Seções 3.2.2.2 e 3.2.3.2 e a integração do sistema de Eq. (3.48). A programação da rotina de cálculo foi realizada em *Python2.7*

3.6.6.4 Expoentes de Lyapunov

Com o objetivo de identificar e quantificar os comportamentos caóticos nos sistemas dinâmicos de estudo, foi desenvolvida a rotina de cálculo para determinar o Espectro de Lyapunov. O procedimento foi realizado conforme foi explicado na Seção 3.2.6.1 e tomando em conta as considerações propostas por WOLF *et al.* (1985) e SATO *et al.* (1987). Adicionalmente, foi desenvolvida uma rotina de cálculo para determinar o tempo mínimo de integração, para o qual o espectro de Lyapunov se mantém constante (condição necessária, dada a natureza invariante da medida). O espectro de Lyapunov foi também avaliado em função de parâmetros operacionais dos modelos. A programação das rotinas de cálculo do Espectro de Lyapunov também foi realizada em *Python2.7*.

3.6.7 Análise não linear de séries temporais

A análise de séries temporais é uma ferramenta de grande valor nos aspectos relacionadas com a caracterização de sistemas dinâmicos, quando se conhece pouca informação ou existem poucas observações das variáveis que governam o fenômeno. A metodologia consiste basicamente na construção de um espaço imerso, a partir de um conjunto finito de medidas numa variável de estado. As caracterizações do sistema são realizadas baseadas nas propriedades do espaço reconstruído. Os procedimentos

numéricos e matemáticos foram explicados na Seção 3.4.

A análise foi realizada com o auxílio do software *TISEAN*3.0.1 (SCHREIBER e SCHMITZ, 2000)(HEGGER *et al.*, 1999) que consiste num conjunto de programas de licença livre para a análise de séries temporais usando métodos baseados na Teoria de Sistemas Não Lineares determinísticos e Teoria do Caos. As rotinas de cálculo estão escritas em linguagem *C* e *FORTRAN*.

3.7 Considerações finais

Neste capítulo, a modelagem matemática da reação de polimerização via radicais livres foi apresentada. A partir dessa modelagem, foram propostos dois sistemas dinâmicos contínuos que são objetivo de estudo deste trabalho. Os dois modelos consistem em sistemas de equações diferenciais ordinárias, destacando-se que os fenômenos retroalimentados que foram considerados na modelagem do reator são a autocatálise térmica e o efeito gel.

Foi mostrado que a procura de soluções oscilatórias constitui uma parte primária e muito importante no estudo das dinâmicas não lineares. O algoritmo de procura de soluções usado tem natureza estocástica e é computacionalmente demandante.

Dadas as propriedades características dos diferentes comportamentos dinâmicos não lineares que os sistemas de polimerização podem exibir, é importante empregar uma metodologia que permita uma caracterização adequada. Ao longo do capítulo, foram apresentadas duas abordagens para a caracterização. A primeira, que considera o estudo a partir das observações de uma série temporal de uma variável de estado. Com o auxílio de ferramentas numéricas e matemáticas foram construídos procedimentos que permitem determinar as principais características dinâmicas de um sistema a partir do estudo de um espaço de estados reconstruído. A segunda considera técnicas numéricas que usam diretamente as equações dos modelos matemáticos, com características obtidas diretamente a partir do espaço original do sistema.

Todo o fundamento teórico usado para a construção das técnicas numéricas de caracterização e análise dos comportamentos dinâmicos também foi resumido neste capítulo.

Finalmente é importante ressaltar as seguintes considerações que CVITANOVIĆ *et al.* (2016) faz ao respeito da notação matemática usada em sistemas dinâmicos e que é adotada neste trabalho: A matriz Jacobiana J Eqs. (3.48) des-

creve a deformação de uma vizinhança infinitesimal ao longo de um tempo finito t . A matriz de estabilidade A descreve a deformação instantânea da vizinhança e é o objeto natural para o estudo de estabilidade de um ponto de equilíbrio ou um ponto invariante no espaço de estados. A estabilidade de trajetórias é descrita pela matriz Jacobiana J . Frequentemente em muitas áreas a matriz A é referida como "Matriz Jacobiana", um uso particularmente desafortunado quando se considera a estabilidade linearizada de um ponto de equilíbrio Eq. (3.49). A matriz A não é a matriz Jacobiana: A é um gerador de passos de deformação de tempo infinitesimal $J^{\delta t} \cong 1 + A\delta t$. Quando *Jacobi* desenvolveu o trabalho dos determinantes, considerou transformações entre as diferentes bases coordenadas (JACOBI, 1841). Além disso, os determinantes que *Jacobi* considerou eram adimensionais, enquanto A_{ij} possui unidades de $1/\text{tempo}$.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

*Es demasiada coincidencia que
maten a alguien y al día siguiente
esté muerto*

Nicolas Maduro

No presente capítulo são apresentados os resultados das simulações dos modelos do reator de polimerização via radicais livres. Os métodos empregados foram explicados na Capítulo 3 e as análises realizadas foram feitas visando à interpretação e relevância que teriam os diferentes comportamentos sobre a operação de reatores industriais. Na Seção 4.1 é apresentada a validação numérica do modelo *Polym3*. Na Seção 4.2 são apresentados os resultados da procura de soluções oscilatórias complexas nos dois modelos do reator de polimerização (*Polym3* e *Polym4*). Vários tipos de comportamentos não lineares são mostrados para cada modelo. Em seguida, são realizadas as caracterizações das dinâmicas caóticas encontradas na Seção 4.3 sendo determinados os efeitos dos diferentes parâmetros sobre o surgimento do caos. Depois, na Seção 4.4 é apresentada uma análise de continuação paramétrica. Outra caracterização dos sistemas dinâmicos e comportamentos é realizada de forma alternativa, usando a análise de séries temporais na Seção 4.5. Na Seção 4.6 são apresentados os resultados e análise dos diagramas da árvore, sendo possível determinar o efeito dos parâmetros sobre as regiões do espaço paramétrico onde o caos ocorre.

Finalmente, são apresentados os resultados da busca de órbitas periódicas como uso de uma metodologia determinística. Além disso, é mostrada e discutida uma nova metodologia proposta para a busca de soluções oscilatórias periódicas e aperiódicas, que está baseada na metodologia explicada na Seção 3.5. As considerações e comentários finais são apresentados ao final do capítulo na Seção 4.8.

4.1 Validação do modelo

Com o objetivo de validar e verificar o modelo *Polym3*, que foi estudado por RODRIGUES (2011) são reproduzidos os atratores dos casos 18,77 e 109 obtidos nesse trabalho.

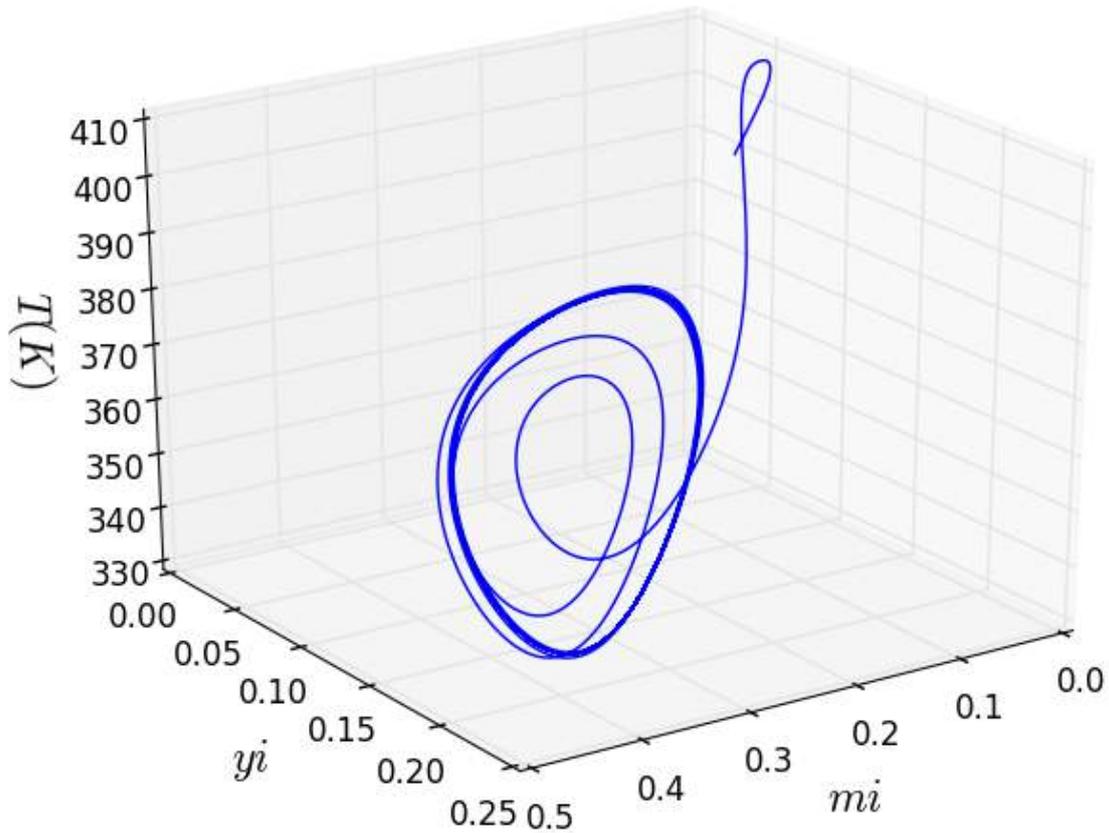


Figura 4.1: Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 18 do sistema *Polym3* obtido por RODRIGUES (2011)

As figuras 4.1,4.2 e 4.3 reproduzem satisfatoriamente os resultados obtidos por RODRIGUES (2011) nos correspondentes casos 18,77 e 109 desse trabalho. Daí, considera-se o modelo *Polym3* validado.

4.2 Dinâmica complexa no reator de polimerização

Nesta seção são apresentados os comportamentos dinâmicos mais relevantes que foram encontrados para os modelos do reator *Polym3* e *Polym4*. Os comportamentos não lineares foram detectados mediante a implementação do procedimento descrito na Seção 3.5. É importante notar que a anterior metodologia ou algoritmo

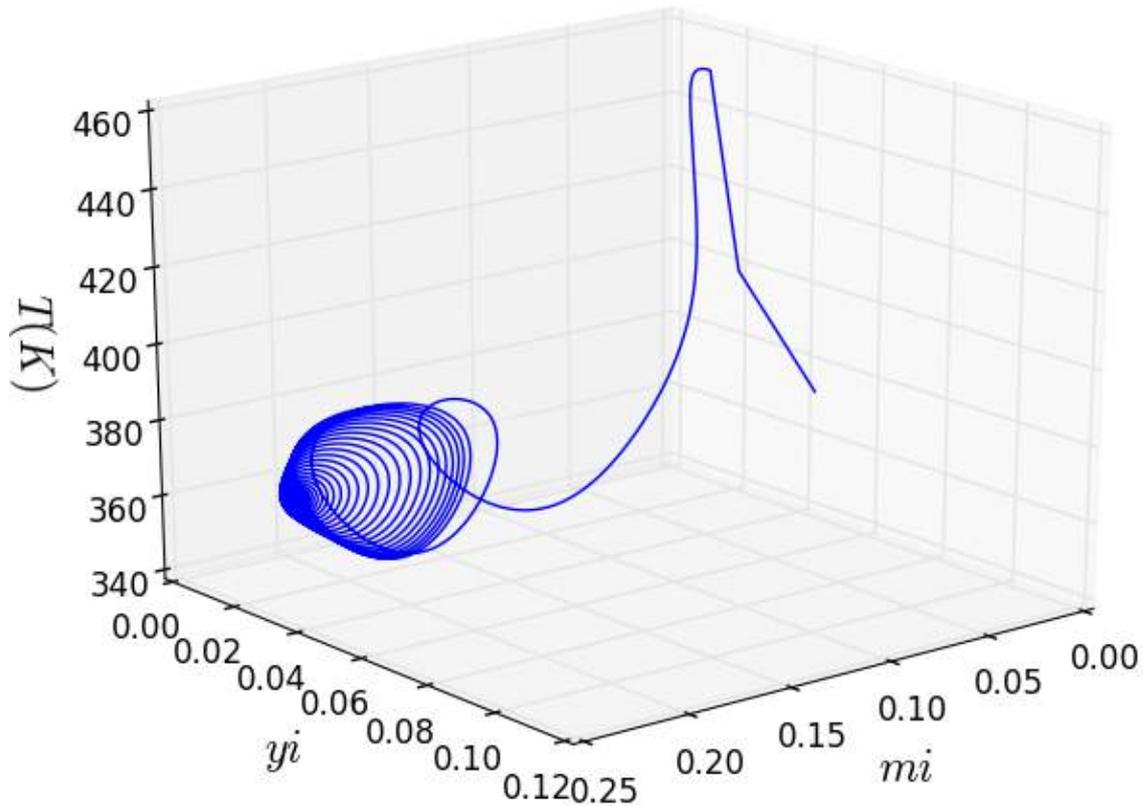


Figura 4.2: Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 77 do sistema Polym3 obtido por RODRIGUES (2011)

já foi previamente validado por RODRIGUES (2011) usando as equações de Lorenz Eq.(3.2.1) como "benchmark".

4.2.1 Dinâmica complexa no modelo Polym3

A metodologia de procura de soluções não lineares foi implementada gerando 174 casos que apresentavam comportamento oscilatório com oscilações de pelo menos dois períodos. O algoritmo usou 100000 iterações.

Na Tabela 4.1 apresentam-se alguns casos de dinâmicas complexas encontradas e as condições paramétricas respectivas. Os outros parâmetros foram fixados conforme a Tabela 3.2. Observa-se que dos 174 casos, foram obtidos 7 casos aperiódicos (aparentemente caóticos). RODRIGUES (2011) encontrou para o mesmo modelo 110 casos, dos quais 4 correspondiam a dinâmicas caóticas.

Na Figura 4.4 apresenta-se a distribuição na malha espacial dos 174 casos encontrados para o sistema Polym3. Observa-se que os casos estão uniformemente distribuídos nos intervalos dos parâmetros B e A , enquanto no intervalo do parâmetro D os pontos se concentram no intervalo de $D = 40.0$ e $D = 42.0$. Na Tabela 1 do

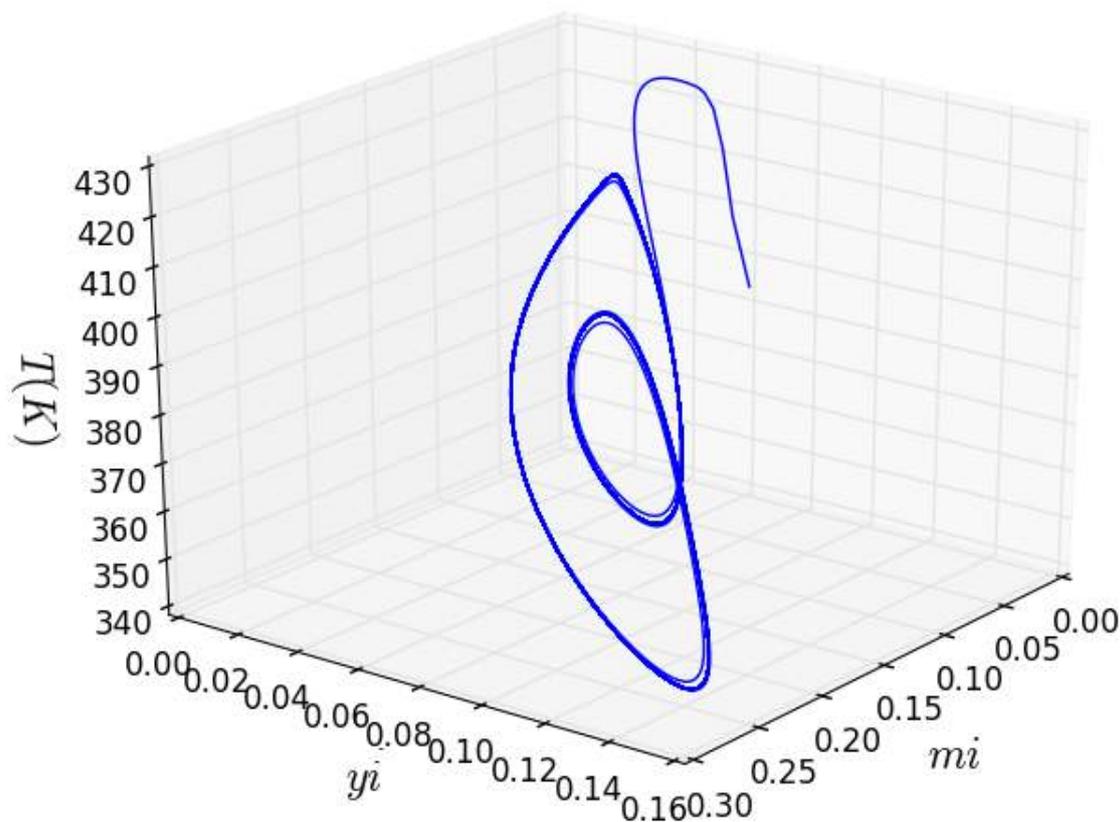


Figura 4.3: Reprodução do espaço de fases da simulação do caso 109 do sistema Polym3 obtido por RODRIGUES (2011)

Apêndice A, são apresentados os valores numéricos das condições paramétricas dos casos com dinâmica oscilatória encontrados.

A seguir são apresentados 3 dos 174 comportamentos característicos encontrados.

4.2.1.1 Comportamento periódico: Caso 7

Na Figura 4.5 ilustra-se a série temporal ou perfil temporal de $T(K)$. Observa-se que as oscilações são periódicas. O surgimento das oscilações também sugere a presença de uma bifurcação de Hopf nas vizinhanças da região paramétrica do caso 7.

Observa-se que na dinâmica podem ser localizados facilmente pelo menos dois períodos de oscilação diferentes. Também é importante notar que as oscilações tem uma grande amplitude, com $T_{max} > 600K$ e $T_{min} \approx 300K$. Além disso, os comprimentos das oscilações são muito pequenos e indicam que os incrementos de temperatura acontecem de forma muito rápida.

O comportamento oscilatório corresponde a um fenômeno característico destes

Tabela 4.1: Valores paramétricos dos casos com dinâmica oscilatória obtidos para o sistema Polym3

| Caso | Tipo de dinâmica | D | A | $B1$ |
|------|------------------|-------------|--------------|-------------|
| 1 | Aperiódica | 4.04694e+01 | -1.00086e+01 | 2.25741e-20 |
| 2 | Quase-periódica | 4.03028e+01 | -1.00308e+01 | 2.52052e-20 |
| 3 | Aperiódica | 4.05404e+01 | -1.02463e+01 | 1.98967e-20 |
| 4 | Quase-periódica | 4.06801e+01 | -1.02308e+01 | 1.85223e-20 |
| 5 | Quase-periódica | 4.25781e+01 | -1.08355e+01 | 3.77531e-21 |
| 6 | Periódica | 4.13295e+01 | -1.04359e+01 | 2.68396e-20 |
| 7 | Periódica | 4.08690e+01 | -1.04167e+01 | 2.91731e-20 |
| 8 | Aperiódica | 3.99054e+01 | -1.00085e+01 | 3.47082e-20 |
| 9 | Aperiódica | 3.97305e+01 | -1.00207e+01 | 3.96449e-20 |
| 10 | Aperiódica | 3.99808e+01 | -9.78078 | 3.49509e-20 |
| 11 | Aperiódica | 4.04525e+01 | -1.01629e+01 | 2.17838e-20 |
| 12 | Aperiódica | 4.03813e+01 | -1.01081e+01 | 2.33385e-20 |
| 13 | Aperiódica | 4.04830e+01 | -1.08066e+01 | 2.01757e-20 |

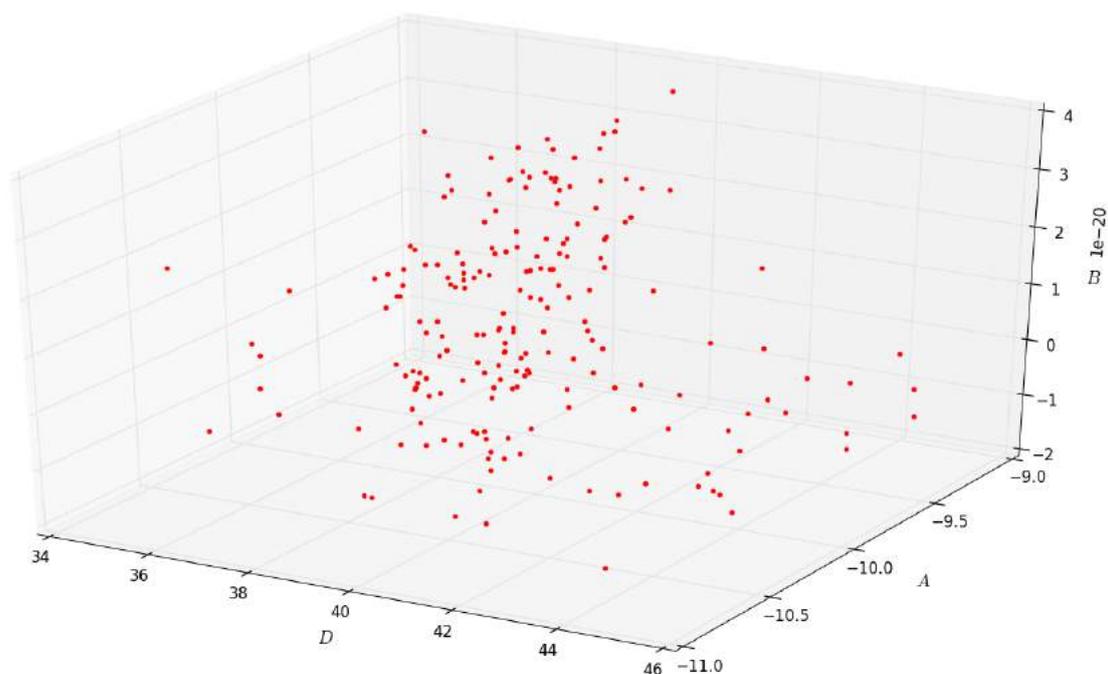


Figura 4.4: Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sistema Polym3

reatores. Inicialmente, o reator incrementa sua temperatura até que o monômero seja consumido completamente. Posteriormente, a temperatura decresce rapidamente, até chegar num estado de virtual inativação da reação na ausência de monômero e iniciador. O reator continua em estado de inativação até que certas condições de concentração de iniciador e monômero são atingidas novamente. A Figura 4.6 ilustra o fenômeno descrito acima, também conhecido como dinâmica LIGA-DESLIGA (RODRIGUES, 2011).

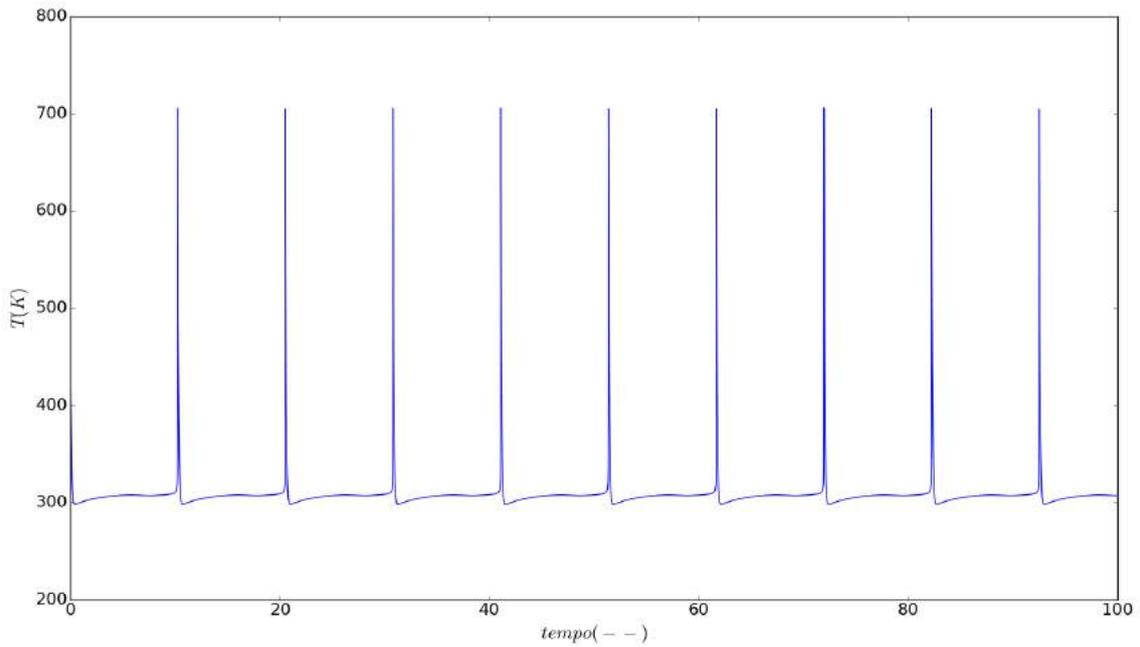


Figura 4.5: Série temporal da Temperatura do reator $T(K)$ na simulação do caso 7 do sistema Polym3

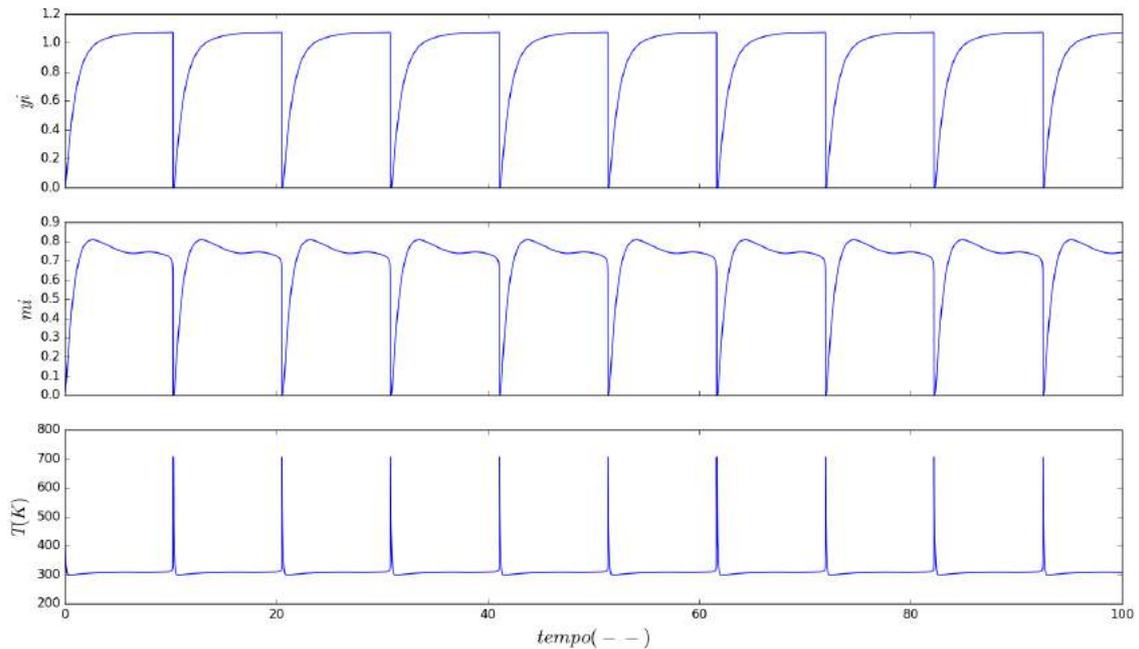


Figura 4.6: Séries temporais da simulação do caso 7 do sistema Polym3

O espaço de fases mostra uma trajetória fechada, que indica a existência de um ciclo limite no comportamento dinâmico. Observa-se como a condição inicial (localizada dentro do ciclo) descreve uma trajetória que é atraída ao ciclo. A forma do ciclo encontrada é característica desse reator, como confirmado nos resultados obtidos por RODRIGUES (2011).

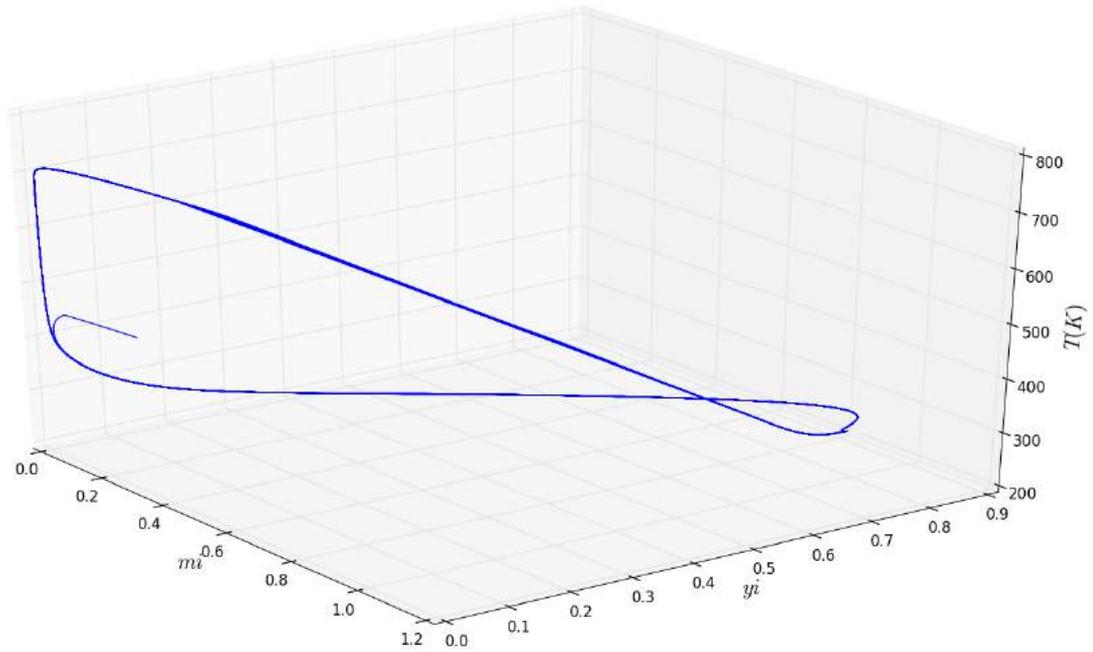


Figura 4.7: Espaço de fases da simulação do caso 7 do sistema Polym3

4.2.1.2 Comportamento quase-periódico:Caso 5

O comportamento quase-periódico do sistema Polym3 se encontra representado pelo caso 5.

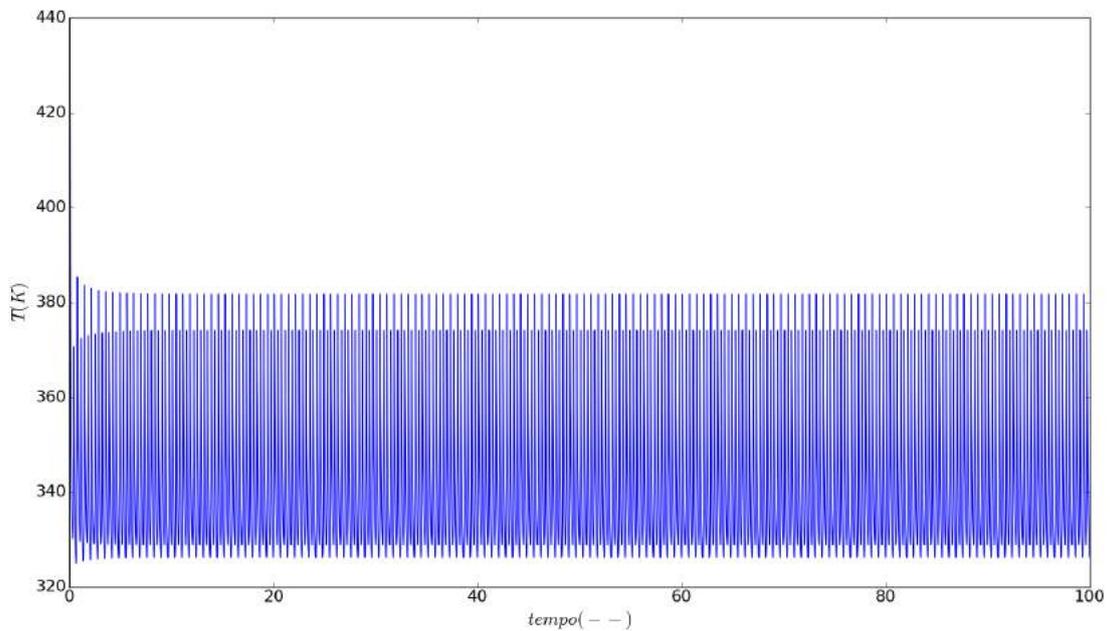


Figura 4.8: Série temporal da Temperatura do reator $T(K)$ na simulação do caso 5 do sistema Polym3

A serie temporal de temperatura do reator $T(K)$ é apresentada na Figura

4.8. Observa-se que o comportamento exibe oscilações com múltiplos períodos característicos, a frequência temporal das oscilações é maior que no caso 7. Além disso, as oscilações ocorrem em um intervalo de amplitude mais estreito do que no caso 7, ou seja, as temperaturas máximas e mínimas estão mais próximas entre si. Oscilações quase-periódicas em sistemas de polimerização foram identificadas por PINTO e RAY (1996).

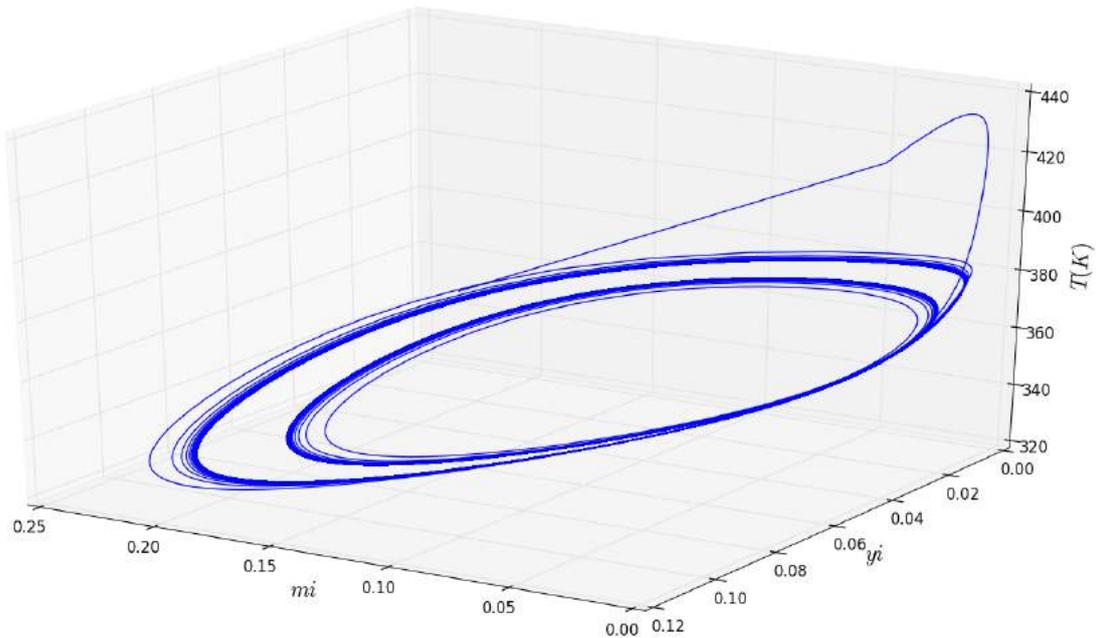


Figura 4.9: Espaço de fases da simulação do caso 5 do sistema Polym3

A Figura 4.9 mostra o espaço de fases do caso 5. Observa-se uma trajetória fechada que concentra a maioria dos pontos em dois anéis que concentram órbitas espaciais. Inicialmente o sistema descreve uma trajetória partindo da condição inicial, que é atraída ao atrator. Embora o comportamento tenha muitos períodos de oscilação, a dinâmica do sistema pode-se classificar como uma dinâmica monótona e previsível.

O comportamento dinâmico de todas as séries temporais do reator é ilustrado na Figura 4.10. Nota-se que o comportamento quase-periódico é exibido simultaneamente pelas três variáveis de estado.

4.2.1.3 Comportamento aperiódico: Caso 13

A dinâmica aperiódica é caracterizada por oscilações com um número de oscilações virtualmente infinito. A Figura 4.11 apresenta a serie aperiódica da temperatura do reator do caso 13. Observam-se oscilações com diversas amplitudes que não seguem um padrão facilmente identificável.

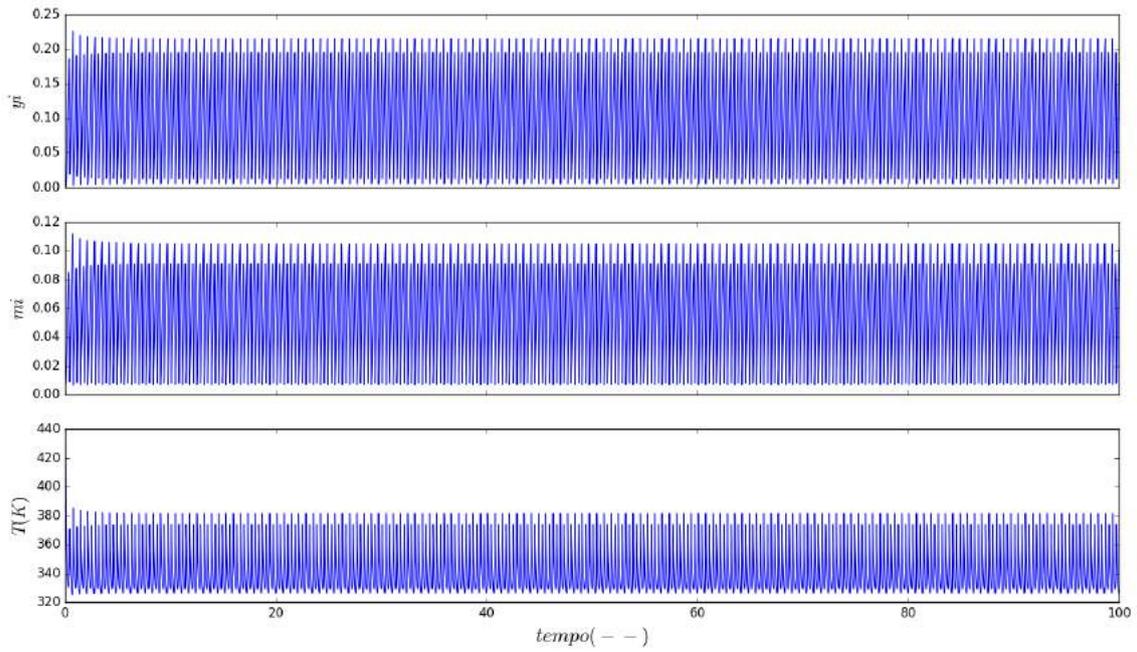


Figura 4.10: Séries temporais da simulação do caso 5 do sistema Polym3

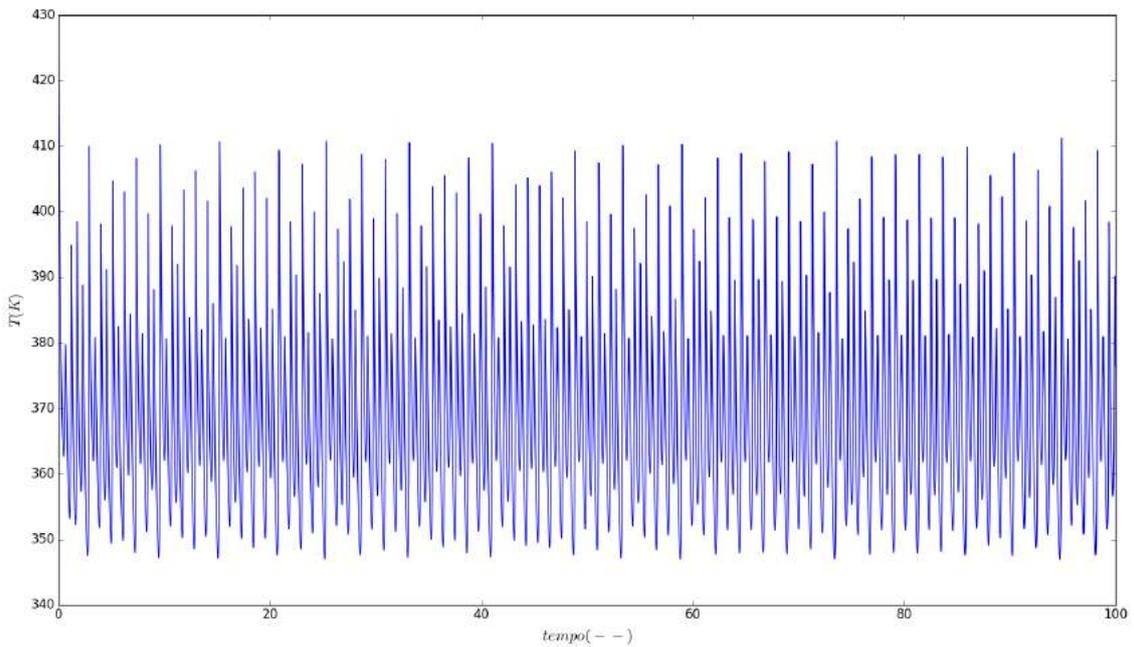


Figura 4.11: Série temporal da Temperatura do reator $T(K)$ na simulação do caso 13 do sistema Polym3

O espaço de fases correspondente é apresentado na Figura 4.12, onde pode-se identificar o surgimento de um atrator com geometria aparentemente assimétrica. As órbitas internas do atrator são determinadas pelas oscilações com menor amplitude, as órbitas com maior tamanho ou mais externas são determinadas pelas oscilações com maior amplitude. Basicamente a dinâmica do atrator se resume à passagem dos pontos através das regiões com órbitas densas internas e externas do atrator.

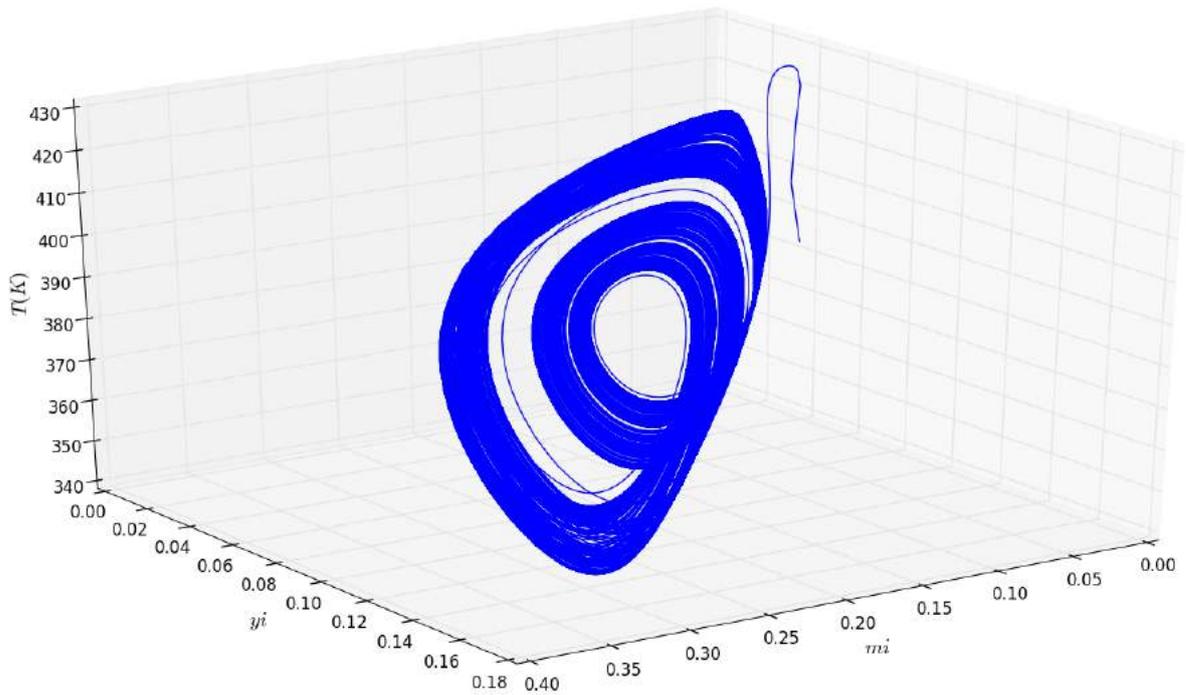


Figura 4.12: Espaço de fases da simulação do caso 13 do sistema Polym3

Observa-se também como a trajetória da condição inicial é atraída assintoticamente pela estrutura descrita.

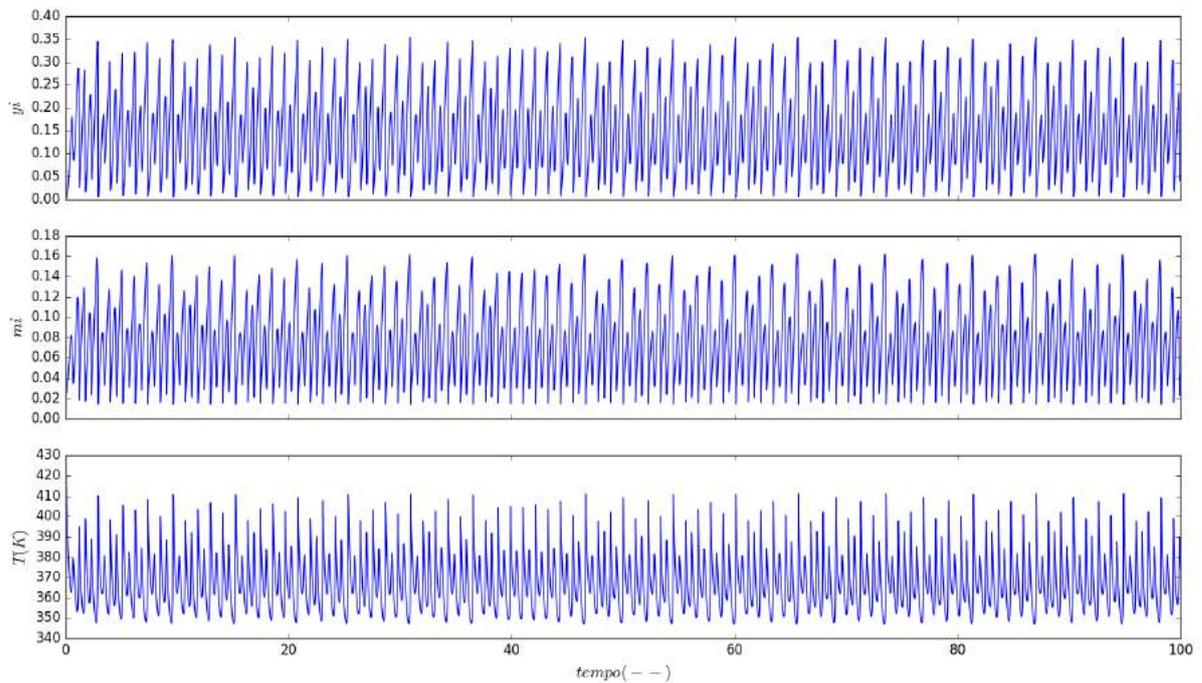
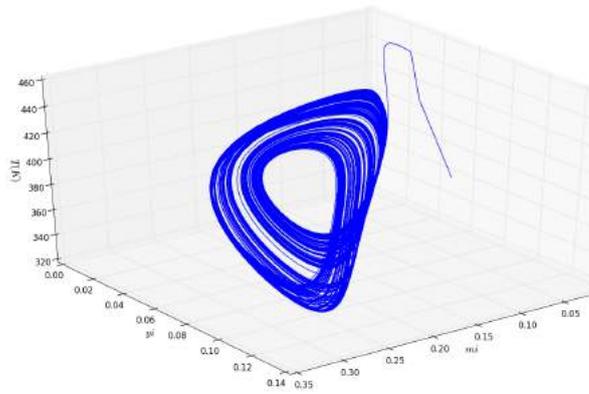
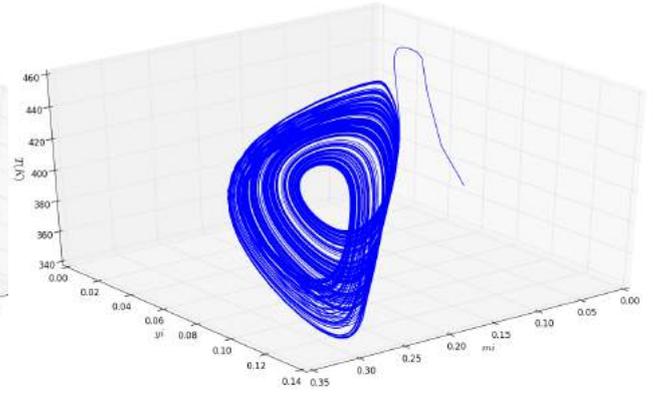


Figura 4.13: Séries temporais da simulação do caso 13 do sistema Polym3

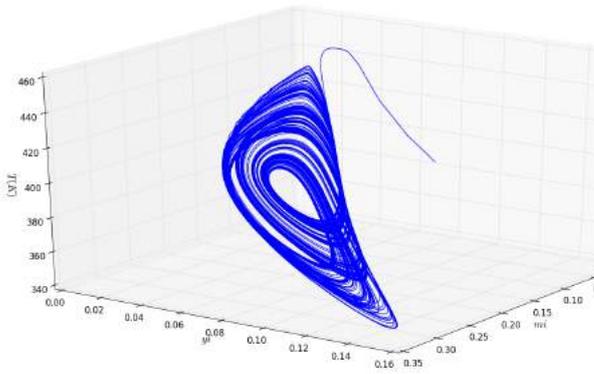
O comportamento dinâmico de todas as séries temporais do reator é ilustrado na Figura 4.13. Nota-se que o comportamento aperiódico é exibido simultaneamente pelas três variáveis de estado.



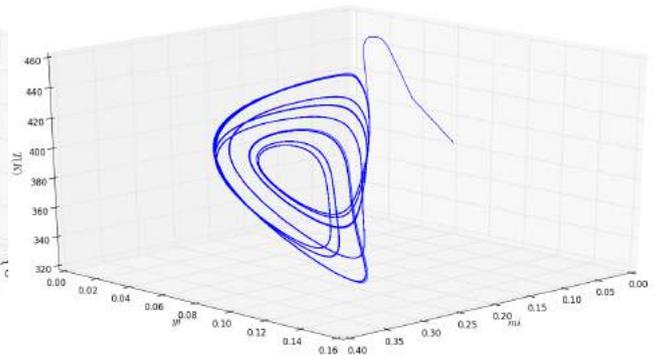
(a)



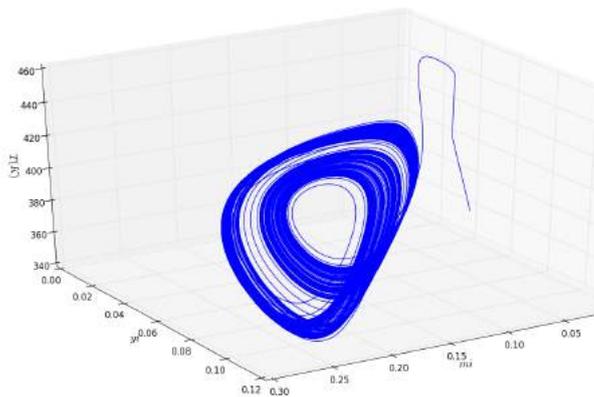
(b)



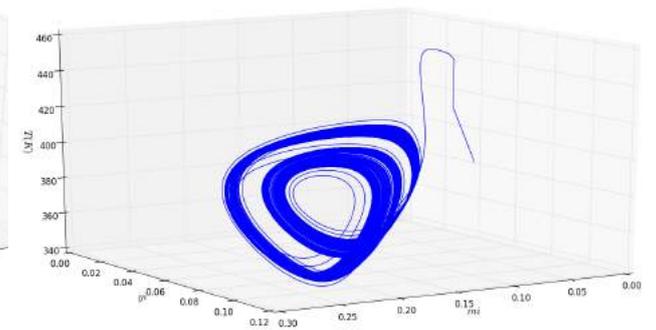
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.14: Espaços de fases dos atratores dos casos: 1 (4.14a), 3 (4.14b), 8 (4.14c), 9 (4.14d), 10 (4.14e) e 11 (4.14f).

Tabela 4.2: Valores paramétricos dos casos com dinâmica oscilatória obtidos para o sistema Polym4

| Caso | Tipo de dinâmica | D | A | $C1$ | $C2$ |
|------|------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| 1 | Quase-periódica | 4,00582e+01 | -1.03292e+01 | 3.81670 | 2.02550e-01 |
| 2 | Periódica | 4.03379e+01 | -9.91706 | 3.27802 | 3.07537e-01 |
| 3 | Quase-periódica | 4.13527e+01 | -1.05740e+01 | 7.95396e-02 | 1.04835e-01 |
| 4 | Periódica | 4.01035e+01 | -1.04688e+01 | 2.04949 | 1.86896e-01 |
| 5 | Quase-periódica | 4.04478e+01 | -9.77747 | 3.23393 | 3.83186e-01 |
| 6 | Aperiódica | 4.02635e+01 | -1.04992e+01 | 1.21181 | 2.36610e-01 |
| 7 | Aperiódica | 4.01584e+01 | -9.92394 | 2.46805 | 3.85529e-02 |
| 8 | Aperiódica | 4.01497e+01 | -9.96375 | 3.94098 | 7.85894e-02 |
| 9 | Periódica | 4.01354e+01 | -1.04709e+01 | 3.43817 | 3.64681e-01 |
| 10 | Periódica | 4.10323e+01 | -1.04318e+01 | 3.28394 | 1.63282e-01 |
| 11 | Quase-Periódica | 4.02496e+01 | -9.78995 | 2.69607 | 1.14405e-01 |
| 12 | Periódica | 4.06009e+01 | -1.05305e+01 | 2.69795 | 3.78211e-01 |
| 13 | Aperiódica | 4.01231e+01 | -1.00483e+01 | 3.21601 | 6.13408e-02 |
| 14 | Aperiódica | 4.01411e+01 | -1.00316e+01 | 3.77444 | 1.03691e-01 |
| 15 | Aperiódica | 4.00722e+01 | -1.01777e+01 | 2.71280 | 4.93539e-02 |
| 16 | Aperiódica | 4.02200e+01 | -1.00757e+01 | 1.50000 | 9.55566e-02 |

A Figura 4.14 apresenta os atratores nos espaços de fases correspondentes dos outros casos aperiódicos encontrados no processo de busca de soluções não lineares que foram registrados na Tabela 4.1.

4.2.2 Dinâmica complexa no modelo Polym4

A metodologia de procura de soluções não lineares foi implementada gerando 262 casos que apresentavam comportamento oscilatório com oscilações de pelo menos dois períodos. O algoritmo usou 100000 iterações.

A Tabela 4.2 resume alguns casos destacados e as condições paramétricas respectivas e que são objeto de estudo na continuação do trabalho. As outras condições paramétricas foram fixadas conforme a Tabela 3.3.

Observa-se que dos 262 casos foram obtidos 7 casos aperiódicos (aparentemente caóticos). Chama a atenção que os 7 casos caóticos tem valores de D e A muito próximos, enquanto os valores dos parâmetros $C1$ e $C2$ são bem diferentes.

Nas Figuras 4.15 e 4.16 apresenta-se a distribuição na malha espacial dos 262 casos encontrados para o sistema Polym4. Observa-se que os casos estão uniformemente distribuídos nos intervalos dos parâmetros $C1$ e $C2$, enquanto no intervalo dos parâmetro D e A os pontos se concentram no intervalo de $D = 40.0$ e $D = 42.0$.

Na Tabela 2 do Apêndice A, são apresentados os valores numéricos das condições paramétricas dos casos com dinâmica oscilatória encontrados.

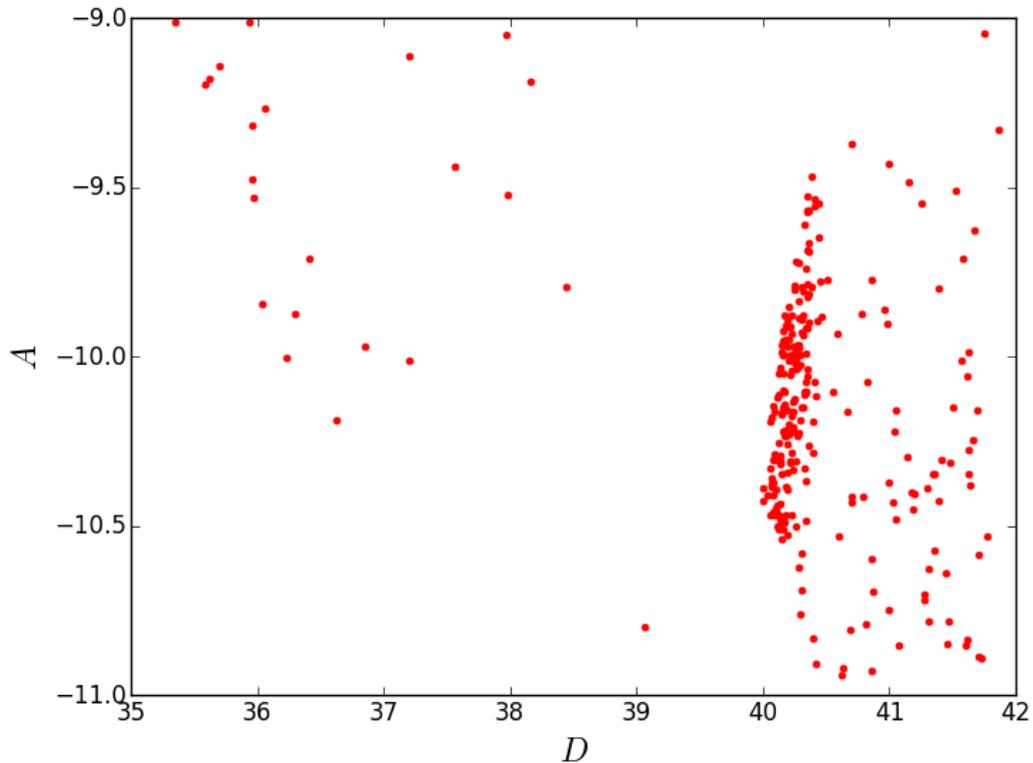


Figura 4.15: Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sistema Polym4 no espaço A-D.

A continuação são apresentados 3 dos 262 comportamentos característicos encontrados.

4.2.2.1 Comportamento periódico: Caso 4

O perfil temporal da temperatura do reator (K) é representado na Figura 4.17. Observa-se um comportamento periódico complexo. A origem das oscilações usualmente estão associadas a aparecimentos de bifurcações de Hopf.

As oscilações do perfil estão caracterizadas pela presença de uma oscilação de alta amplitude seguida por uma série de oscilações de menor amplitude. Neste caso, a amplitude das oscilações maiores se encontram entre $T_{max} \approx 800K$ e $T_{min} \approx 300K$.

A Figura 4.18 mostra o espaço de fases correspondente ao caso 4. Dado que a dimensão natural do fluxo do sistema Polym4 é 4-dimensional, são apresentadas duas representações: a primeira 4.18a nas coordenadas y , T e T_j e a segunda 4.18b nas coordenadas m , y e T . Em ambas as representações pode-se observar uma

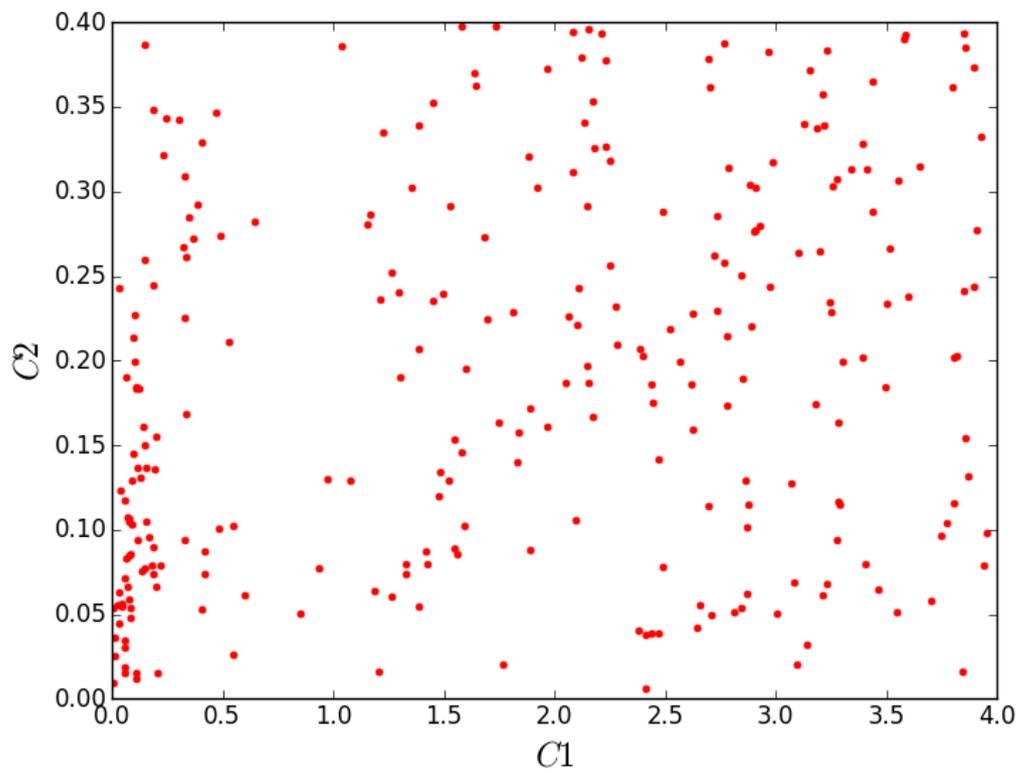


Figura 4.16: Distribuição paramétrica dos casos oscilatórios encontrados no sistema Polym4 no espaço C1-C2.

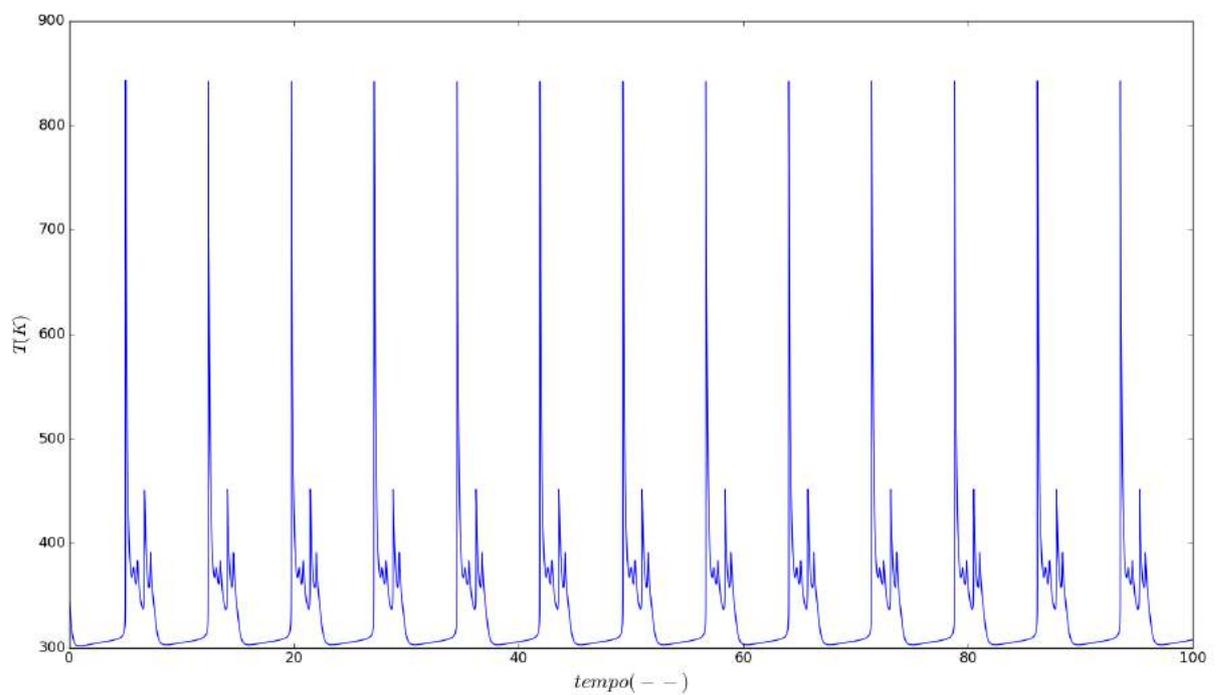


Figura 4.17: Série temporal da Temperatura do reator T(K) na simulação do caso 4 do sistema Polym4

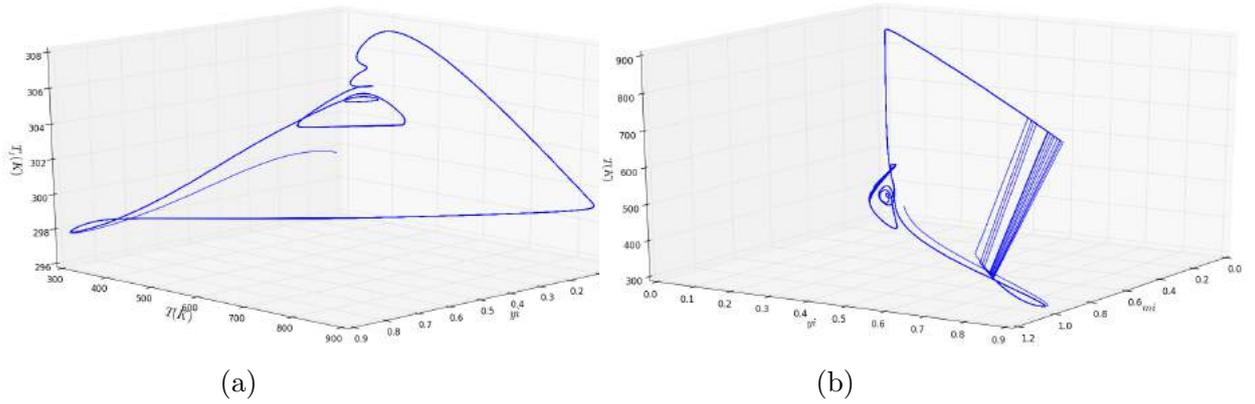


Figura 4.18: Espaços de fases dos atratores do casos 4: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y , T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T .

trajetória fechada composta por um ciclo externo, que está definido pelas oscilações de alta amplitude, e cinco ciclos internos, que estão definidos pelas oscilações de menor amplitude.

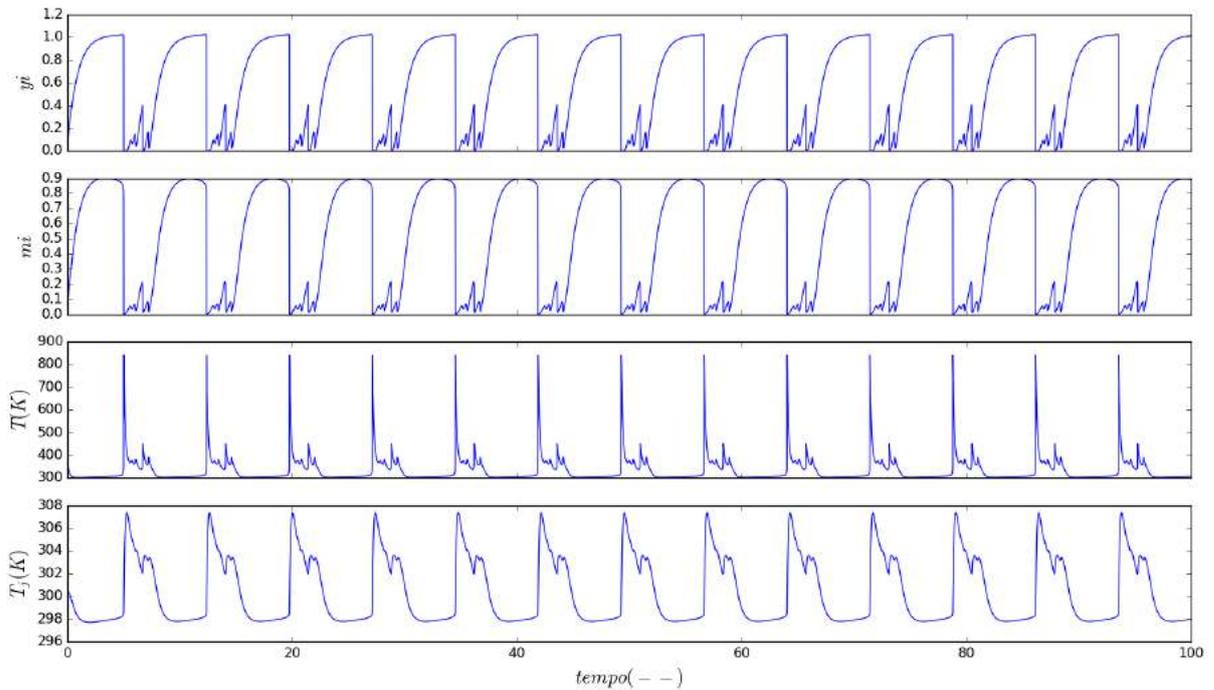


Figura 4.19: Series temporais da simulação do caso 4 do sistema Polym4

A Figura 4.19 mostra todas as séries temporais do caso 4. Particularmente os modos oscilatórios de y e m são semelhantes e a amplitude das oscilações correspondem à mesma ordem de grandeza. No caso da temperatura do reator T , observam-se oscilações com alta amplitude, enquanto as oscilações da temperatura na camisa T_j têm amplitudes muito menores. A temperatura da camisa T_j é uma série temporal de resposta ao comportamento da temperatura do reator T . Já que as condições de troca térmica não são favoráveis para o caso ($C2$ baixo e temperaturas iniciais

próximas $T_{j0} \approx T_0$), o efeito de resfriamento tem baixa repercussão no processo, como é evidenciado nas baixas amplitudes das oscilações de temperatura da camisa T_j . Como consequência, a dinâmica da temperatura na camisa é conduzida pela dinâmica da temperatura do reator.

4.2.2.2 Comportamento quase-periódico: Caso 11

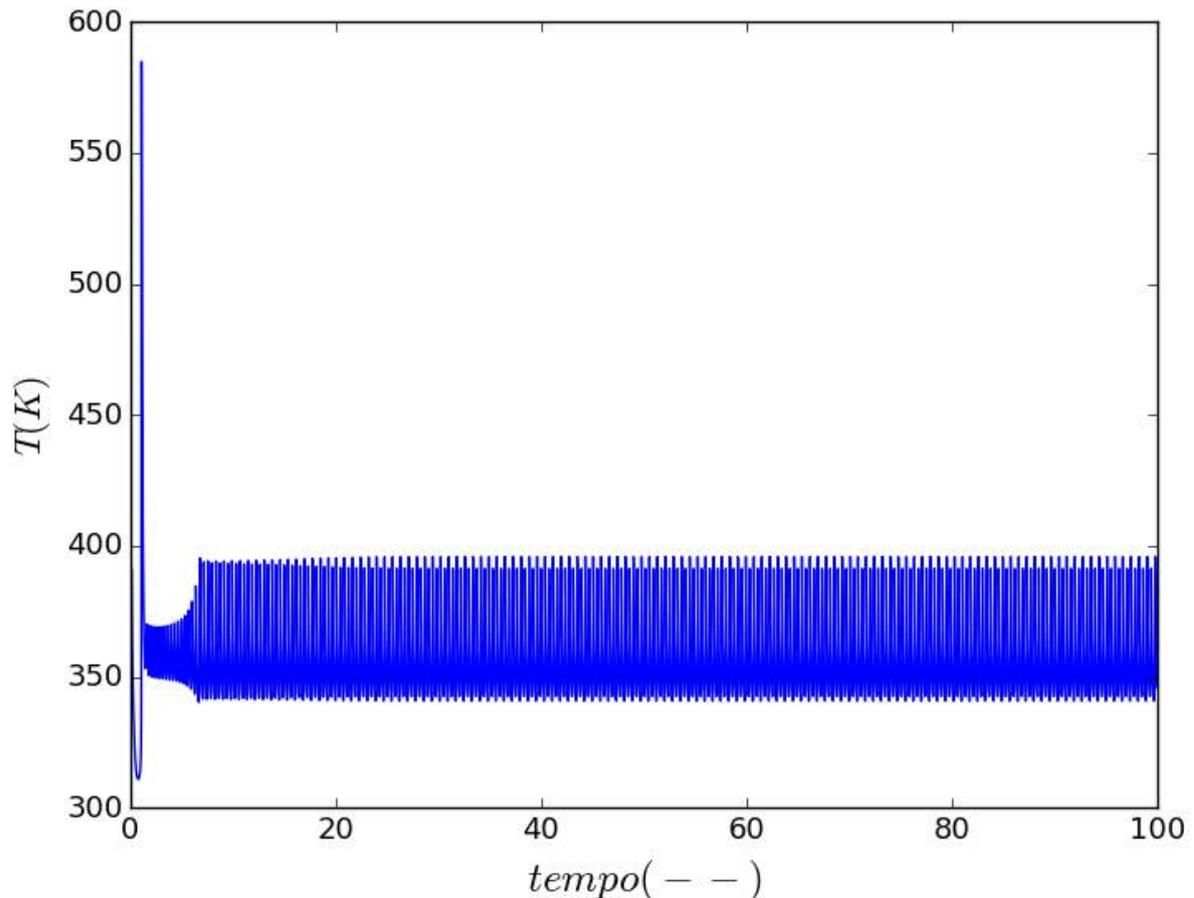


Figura 4.20: Série temporal da Temperatura do reator $T(K)$ na simulação do caso 11 do sistema Polym4

Na Figura 4.20 apresenta-se a serie temporal da temperatura do reator $T(K)$. Observa-se uma dinâmica caracterizada por oscilações quase-periódicas, com frequência temporal das oscilações maior em relação ao caso periódico. Além disso, as oscilações ocorrem num intervalo de amplitude estreito; ou seja, as temperaturas máximas e mínimas estão mais próximas entre si.

O espaço de fases do caso 11 (Figura 4.21) mostra os atratores quase-periódicos caracterizados pela concentração de órbitas em anéis externos e internos. Os atratores concentram órbitas de uma forma tão densa que a variedade espacial tende a formar um corpo sólido.

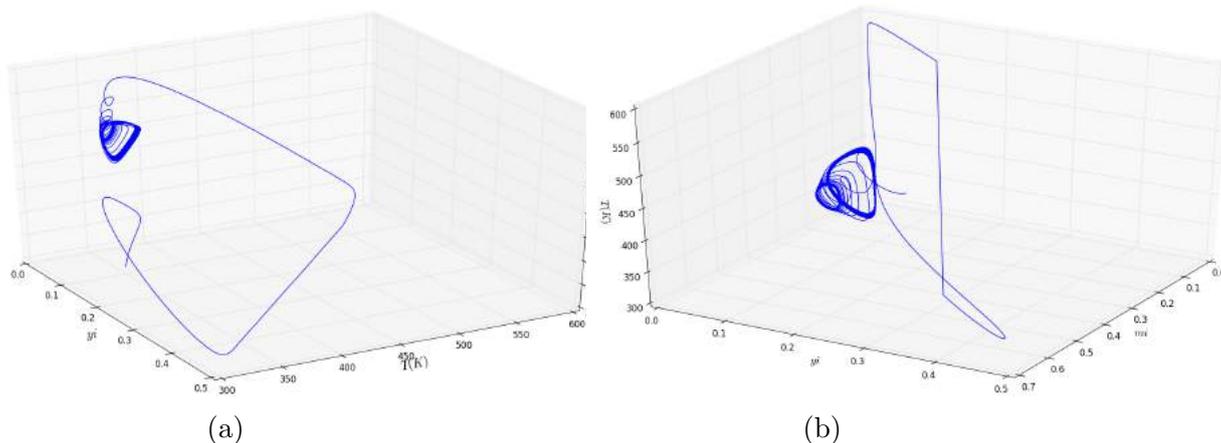


Figura 4.21: Espaços de fases dos atratores do caso 11: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y, T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T

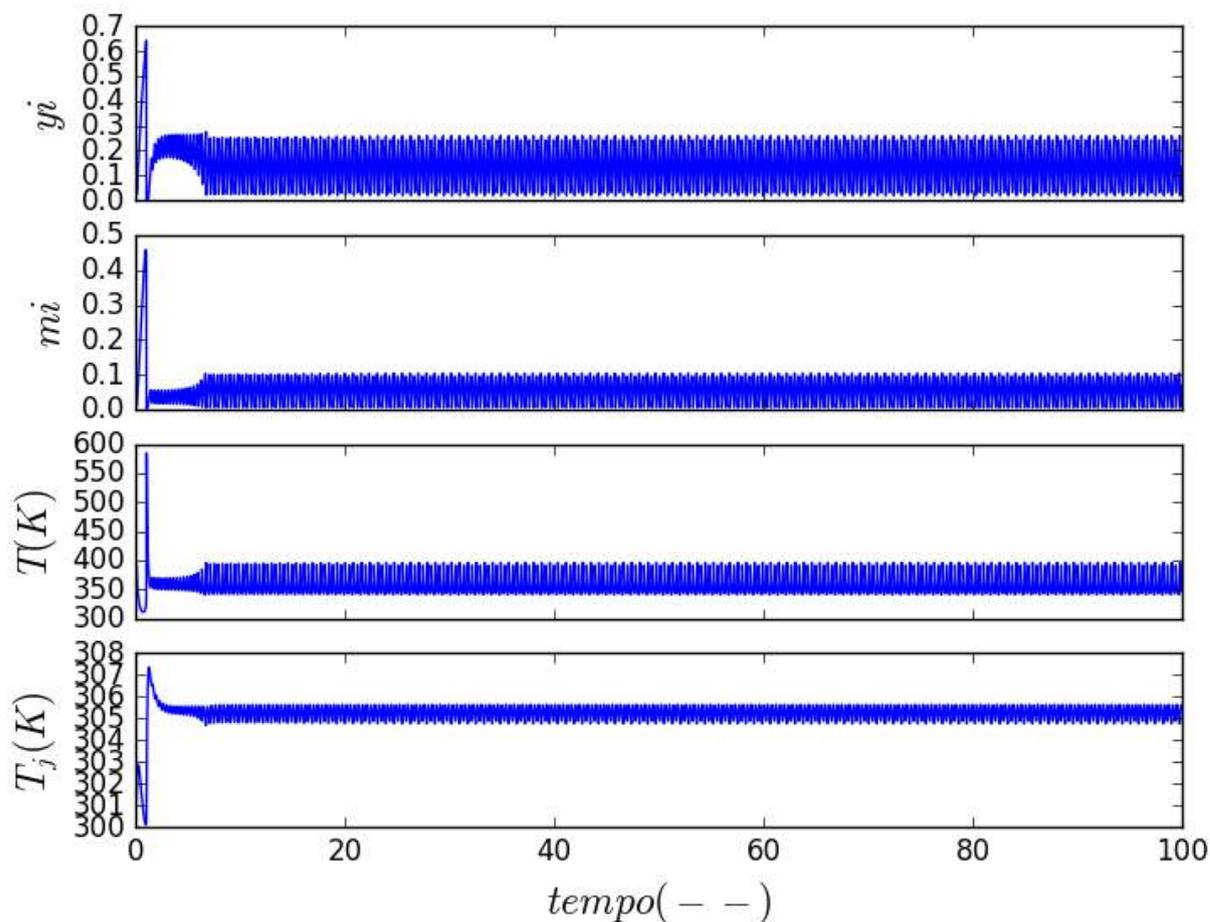


Figura 4.22: Séries temporais da simulação do caso 11 do sistema Polym4

Finalmente a dinâmica total do reator é descrita na figura 4.22. De forma análoga ao caso periódico observa-se que as oscilações da temperatura da camisa T_j possuem baixa amplitude em relação às oscilações da temperatura do reator T . As oscilações por intervalo de tempo são mais frequentes o qual origina o aparecimento de órbitas densas no espaço de fases.

4.2.2.3 Comportamento aperiódico: Caso 16

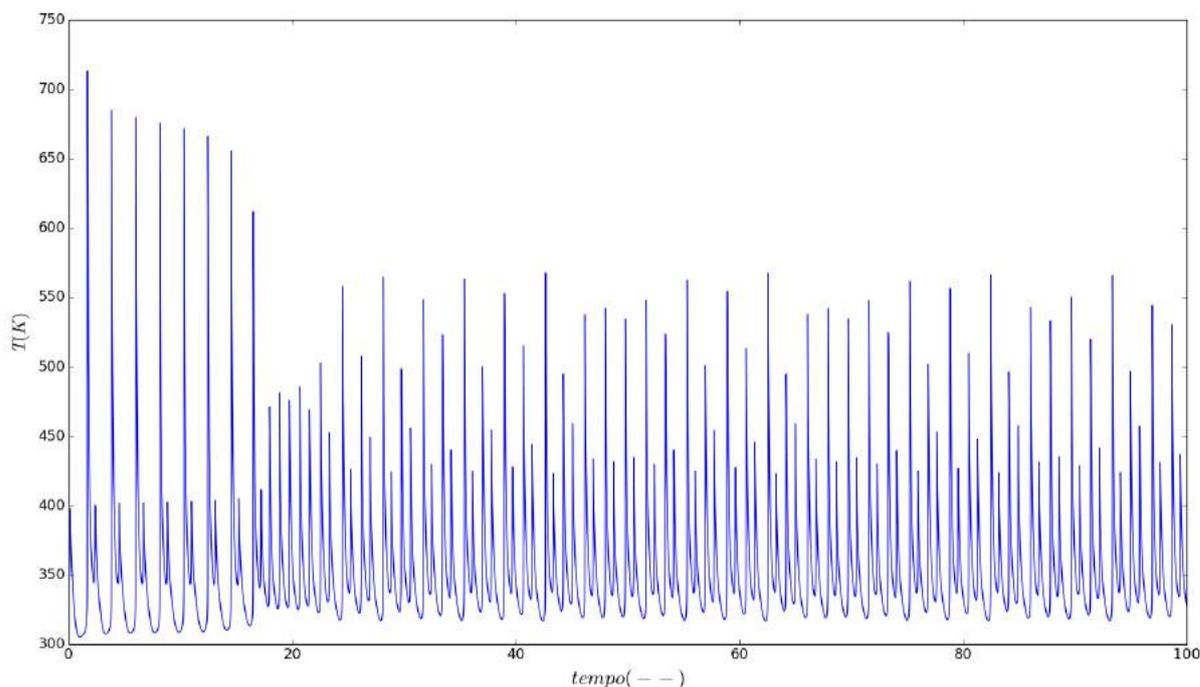


Figura 4.23: Série temporal da Temperatura do reator $T(K)$ na simulação do caso 16 do sistema Polym4

A Figura 4.23 apresenta a série aperiódica da temperatura do reator do caso 16. Observam-se oscilações com diversas amplitudes que não seguem um padrão facilmente identificável. Particularmente, nesta série pode-se identificar que as oscilações com maior amplitude estão concentradas no início da série. Isso ocorre porque, dadas as condições operacionais a dinâmica inicial é ainda influente no comportamento do reator. A dinâmica inicial está associada diretamente com o regime transiente do sistema que para o caso, também exhibe comportamento oscilatório. A série temporal depois do período transiente continua oscilante de forma aperiódica.

Na Figura 4.24 apresentam-se os espaços de fases respectivos para o caso 16. O atrator mostra uma geometria assimétrica em que as órbitas estão concentradas no interior da base de atração. Observam-se as trajetórias com mudanças bruscas, que são inerentes ao comportamento dinâmico de esse atrator.

A forma brusca das trajetórias foi observada também no trabalho de RODRIGUES (2011) para o modelo Polym3. O comportamento está associado ao tempo morto da dinâmica, enquanto se inicia a ativação da reação (dinâmica LIGA-DESLIGA). Nesse intervalo de tempo, o perfil de temperatura T se comporta de forma estacionária, até que as condições de concentração de iniciador e monômero são suficientes para reativar a oscilação seguinte da reação.

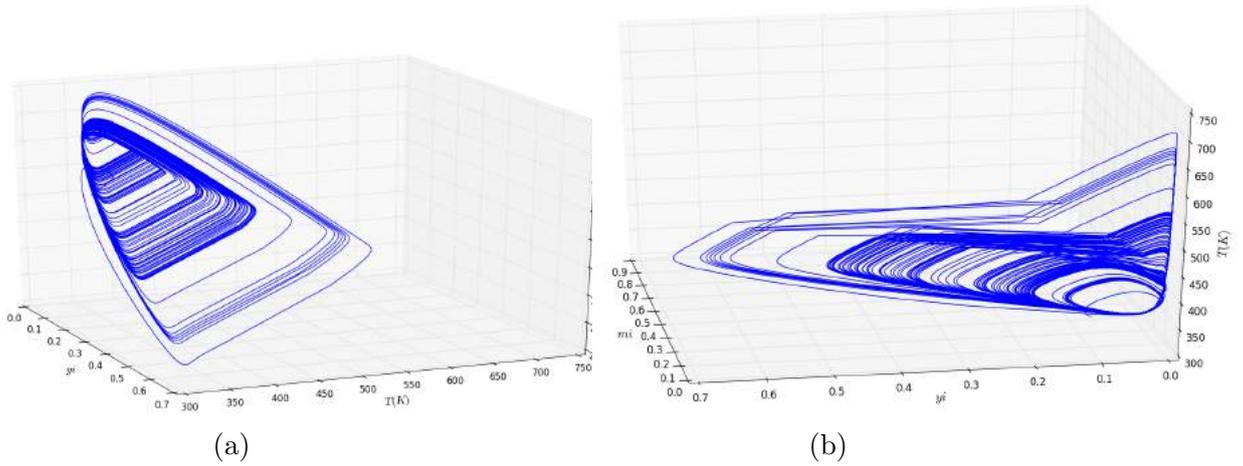


Figura 4.24: Espaços de fases dos atratores do caso 16: (4.18a) é o espaço formado pelas variáveis y, T e T_j ; e (4.18b) é o espaço formado pelas variáveis m, y e T

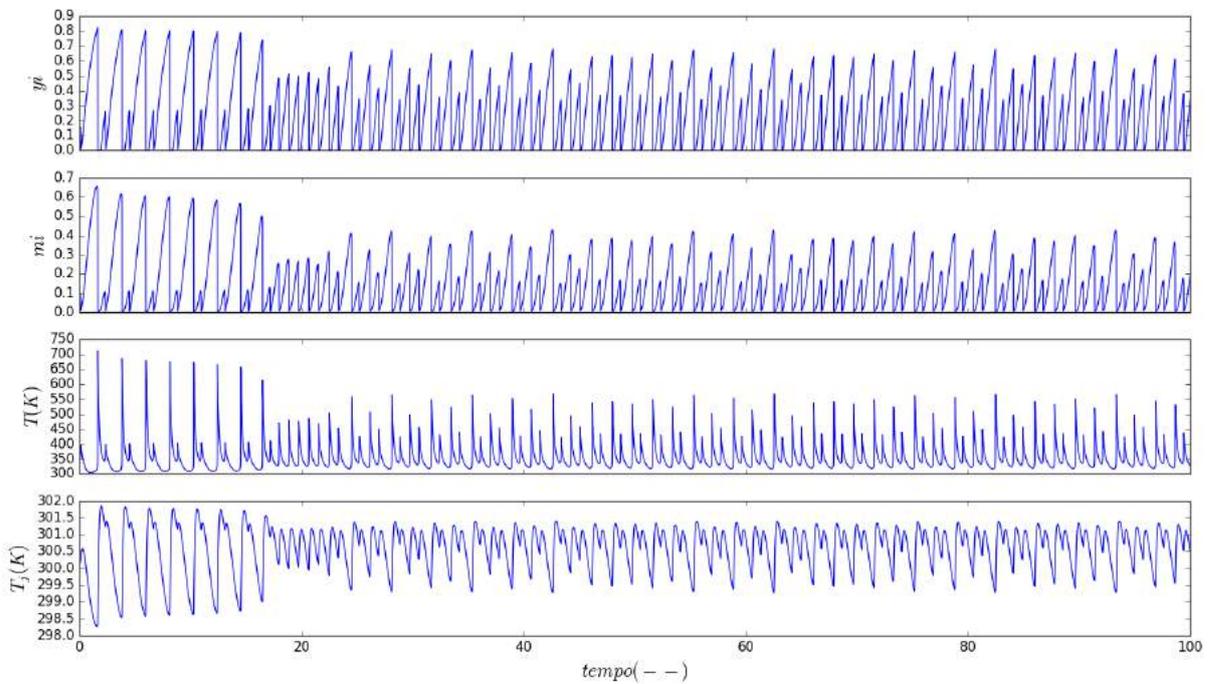


Figura 4.25: Séries temporais da simulação do caso 13 do sistema Polym4

Finalmente, o comportamento dinâmico de todas as séries temporais do reator é ilustrado na Figura 4.25. Nota-se que o comportamento aperiódico é exibido simultaneamente pelas quatro variáveis de estado, destacando que a série temporal da temperatura da camisa T_j apresenta forma diferente das outras três séries, uma vez que a amplitude das oscilações de T_j é baixa, como consequência da capacidade insuficiente de resposta do sistema de resfriamento do reator.

A Figura 4.26 apresenta os atratores nos espaços de fases correspondentes dos outros casos aperiódicos encontrados no processo de busca de soluções não lineares que foram registrados na Tabela 4.2.

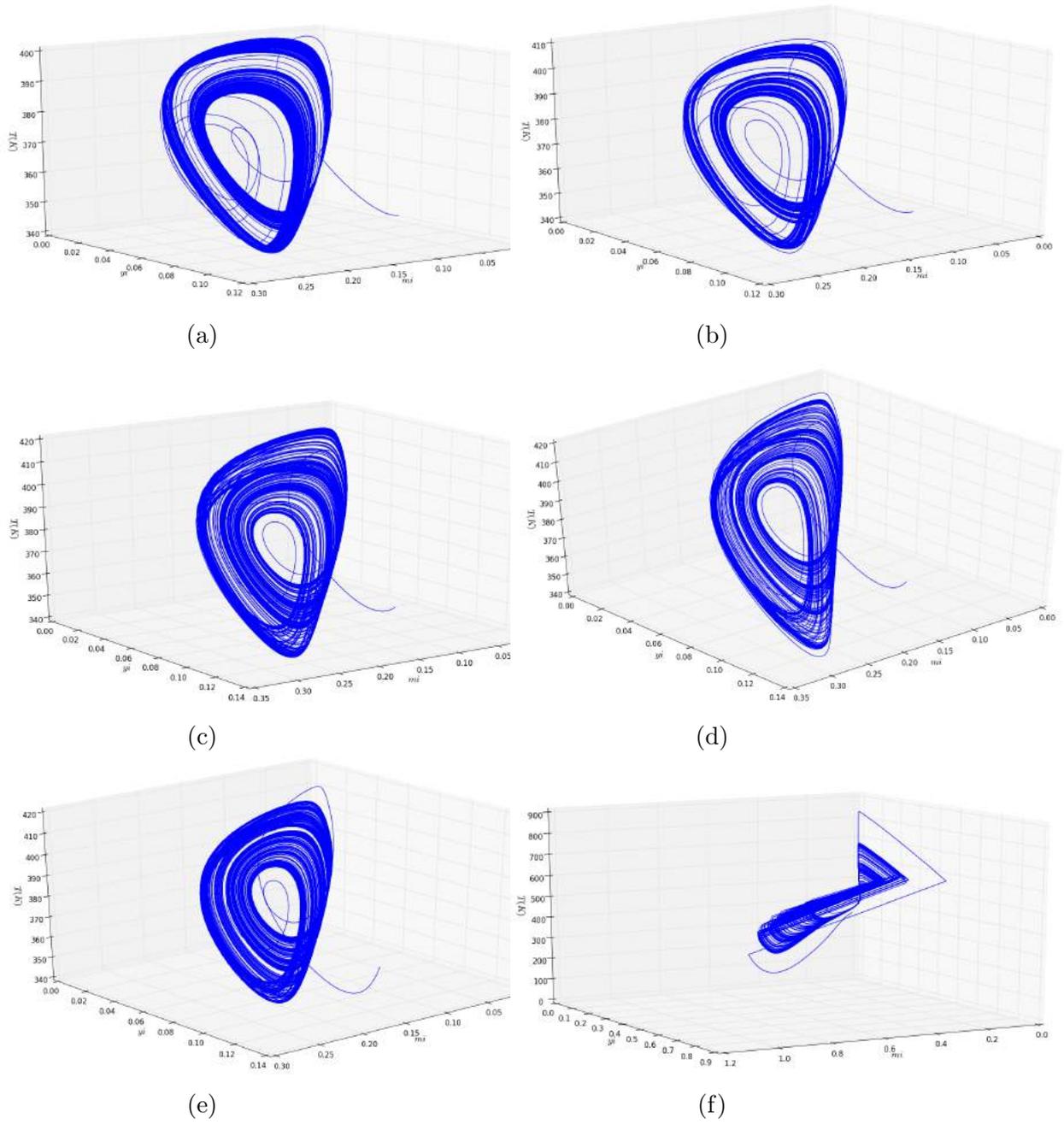


Figura 4.26: Espaços de fases dos atratores dos casos: 6 (4.26a),7 (4.26b),8 (4.26c),13 (4.26d),14 (4.26e)e 15 (4.26a)

Tabela 4.3: Definição dos valores dos parâmetros fixos para o modelo Polym4 reduzido

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|---------------|-------------|--------------|
| D | 40.4830 | K |
| A | -10.80660 | K |
| $B1$ | 2.01757e-20 | K |
| ΔE_1 | 9661.66 | K |
| ΔE_2 | 14294.3 | K |
| ε | 0.36 | adimensional |
| G | -1012.48 | K |
| λ | 0.686329 | adimensional |
| α | 0.628893 | adimensional |
| T_0 | 298.15 | K |
| T_{j0} | 298.15 | K |
| $C1$ | 1.5 | K |
| $C2$ | 9.55567e-4 | K |

4.2.2.4 Comportamento aperiódico: Caso Polym4 reduzido

Como foi evidenciado, o sistema Polym4 possui um estado natural de 4 dimensões. Realizando uma suposição de resposta rápida, é possível substituir a Eq. 3.17 por uma equação algébrica. Igualando Eq. 3.17 a zero:

$$T_j = \frac{1}{C1 + C2} (TC2 + T_{jo}C1) \quad (4.1)$$

O modelo Polym4 reduzido é composto pelas Equações (3.14-3.16) e Eq. (4.1). Em particular, uma solução aperiódica surge com as condições paramétricas da Tabela 4.3.

O sistema integrado sob as condições iniciais $mi_0 = 0.1$, $yi_0 = 0.1$ e $T_0 = 400.15$ apresenta um comportamento oscilatório aperiódico ao longo do tempo.

A Figura 4.27 corresponde às series temporais do modelo Polym4 reduzido. Destaca-se a forte semelhança dos modos das oscilações com os casos aperiódicos do modelo Polym3.

A figura 4.28 mostra o atrator correspondente ao modelo Polym4 reduzido. Observa-se que, para as condições paramétricas fixadas na Tabela 4.3, o atrator não apresenta trajetórias bruscas como no caso do atrator do caso 16 do modelo Polym4.

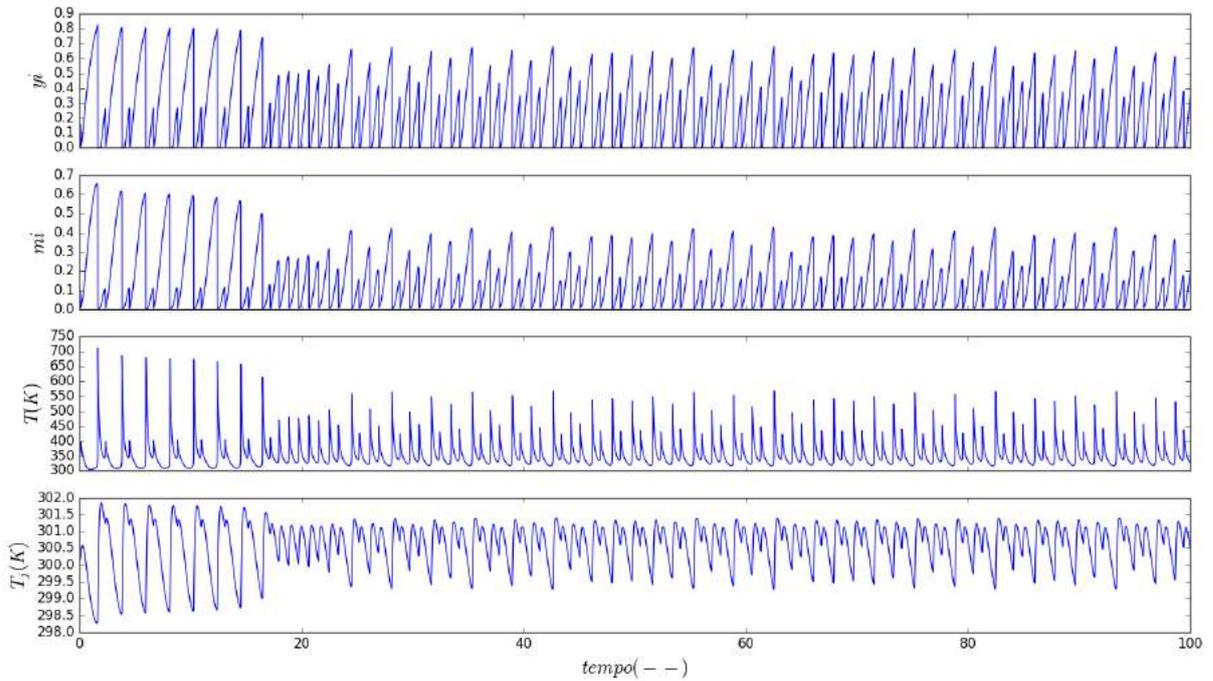


Figura 4.27: Séries temporais da simulação do sistema Polym4 reduzido

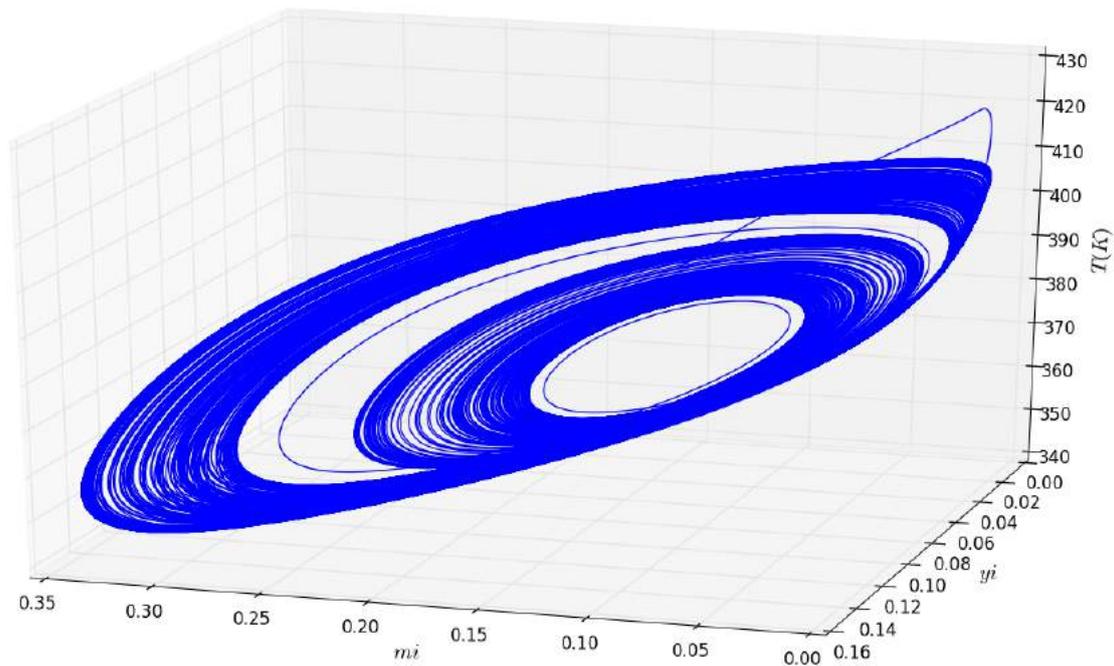


Figura 4.28: Espaço de fases da simulação do sistema Polym4 reduzido

4.3 Caracterização dos comportamentos caóticos

Uma parte importante deste trabalho está relacionada com a caracterização do comportamento aparentemente caótico encontrado nos dois sistemas dinâmicos estudados. A metodologia usada e o fundamento teórico dos métodos empregados foram explicados nas Seções 3.6.6 e 3.2, respectivamente. Além dos dois casos aperiódicos

(aparentemente caóticos) encontrados para o modelo Polym3 e Polym4 , caso 13 na Seção (4.2.1.3) e caso 16 na Seção (4.2.2.3) respectivamente, também é considerado o sistema Rossler, que é um sistema dinâmico clássico que é bem referenciado e tem sido estudado amplamente ao longo do tempo. O sistema dinâmico de Rossler é empregado como um "benchmark" para validar os métodos de caracterização implementados.

É importante notar que todas as caracterizações do sistema Polym3 foram aplicadas especificamente ao caso 13 (Tabela 4.1). Analogamente, o sistema Polym4 é analisado especificamente para o caso 16 (Tabela 4.2).

4.3.1 Análise da estabilidade local de equilíbrios: Matriz A

A análise de estabilidade de um ponto de equilíbrio no sistema dinâmico foi realizada pela avaliação dos valores e vetores característicos da matriz de estabilidade A avaliada no ponto de equilíbrio x_q mais próximo à região de atração.

Na Figura 4.29 é apresentado o espaço de fases com uma trajetória aparentemente caótica do caso 13 (Seção 4.2.1.3) do sistema Polym3, que foi descrita na Seção 4.2. Observa-se que existe um ponto de equilíbrio dentro da base de atração o qual corresponde a um ponto crítico (Eq 3.36) das Eqs. (3.14-3.16) $x_q = (y_q, m_q, T_q) = (1.73789242e - 01, 5.58158738e - 02, 367.888907)$. Além disso, é apresentado o maior vetor característico decomposto nas componentes real (seta preta) e imaginária (seta vermelha).

Nota-se que a magnitude (norma) da componente imaginária é muito maior do que a componente real indicando que existe uma predominância de condição oscilatória na dinâmica e que, por tanto ela, é instável. Vale destacar que as componentes imaginárias e reais do vetor característico possuem direções ortogonais entre si.

A Tabela 4.4 mostra os valores característicos de cada fluxo. Particularmente para o caso de atrator do sistema Polym3, observa-se que existem: um valor característico negativo, que indica que a dinâmica é estável nessa direção; e um par complexo conjugado de valores característicos com parte real positiva, que indica que nas correspondentes direções existe um comportamento oscilatório instável. Além disso, observa-se que o equilíbrio é hiperbólico, já que não existe um valor característico zero ($\lambda = 0$).

Observa-se também que um valor característico é real e possui sinal oposto ao sinal da parte real do par de valores característicos complexos conjugados; por tanto,

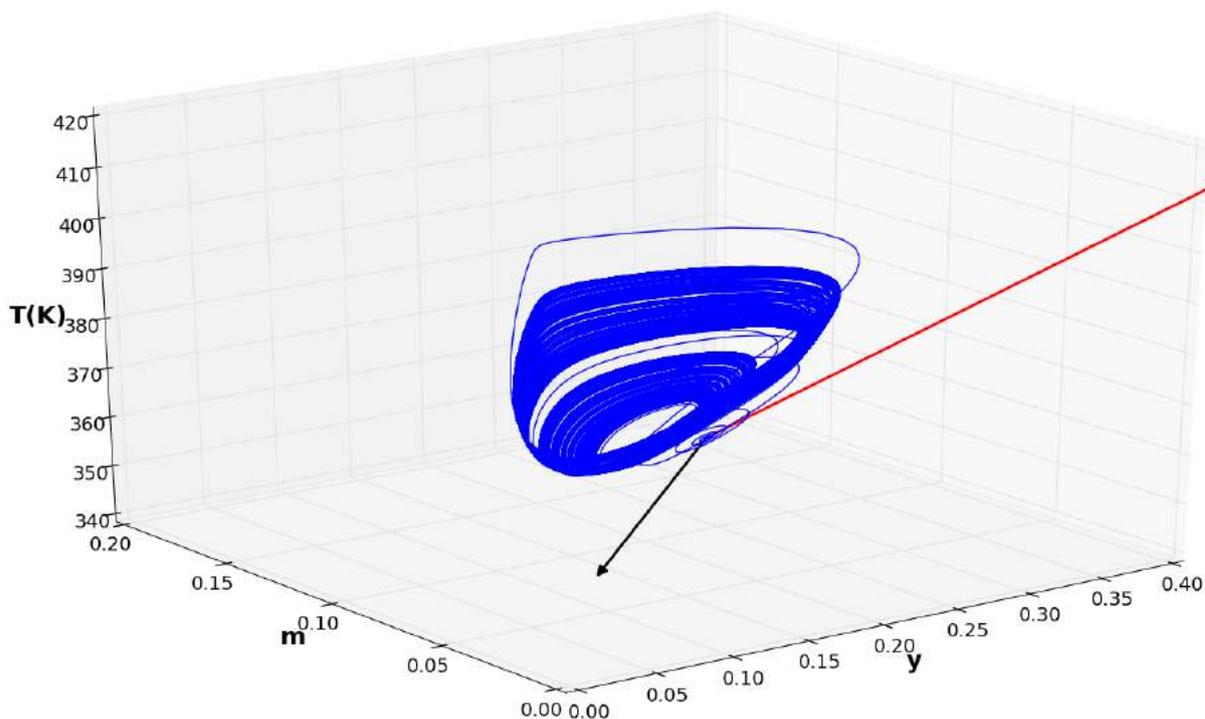


Figura 4.29: Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo Polym3

Tabela 4.4: Valores característicos dos fluxos de estudo avaliados nos correspondentes pontos de equilíbrio

| Sistema dinâmico | λ_1 | λ_2 | λ_3 | λ_4 |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Rossler | $0.097 + 0.995j$ | $0.097 - 0.995j$ | -5.687 | -- |
| Polym3 | -5.1397 | $11.028 + 12.145j$ | $11.028 - 12.145j$ | -- |
| Polym4 | $11.219 + 19.572j$ | $11.219 - 19.572j$ | -3.974 | -1.508 |

o equilíbrio é um *foco sela*. Esse tipo de equilíbrio é característico das *bifurcações de Shilnikov*, que surgem a partir dos focos selas. Como consequência, é obtido um *ciclo de Shilnikov* que é uma trajetória assintótica ao ponto de equilíbrio e que está determinada pela interseção das variedades estável e instável do fluxo (SHILNIKOV *et al.*, 2014).

Em sistemas dinâmicos, a presença de ciclos de Shilnikov são de grande interesse, já que a partir deles pode ser deduzida uma possível rota do caos, e a presença de *ferraduras de Smale* na qual existem infinitos ciclos limites em uma vizinhança do ciclo de Shilnikov (SMALE, 1998). PINTO e RAY (1996) encontrou ciclos de Shilnikov em reatores de polimerização, que geravam a correspondente dinâmica caótica observada.

O Teorema de Shilnikov (SHILNIKOV *et al.*, 2014) para um sistema tridimen-

sional considera valores característicos da forma $\lambda_{1,2} = -\mu \pm i\omega$, $\mu > 0$, $\omega \neq 0$, $\lambda_3 = \gamma > 0$ e a definição *valor sela* $\sigma_{val} = -\mu + \gamma$ e o *índice sela* $\nu_{index} = \frac{\mu}{\gamma}$, e diz que se o índice sela $\nu_{index} < 1$ e o valor sela $\sigma_{val} > 0$ então existem infinitas órbitas na vizinhança de uma órbita homoclínica que é assintótica ao ponto de equilíbrio. Ainda, se os valores característicos são da forma $\lambda_1 = \gamma$, $\lambda_{2,3} = \mu \pm i\omega$, $\gamma\mu < 0$, $\omega \neq 0$ e o equilíbrio satisfaz que $\gamma < 0$, $\mu > 0$ e $|\gamma| > \mu$, então existe uma órbita homoclínica no ponto de equilíbrio. Para o caso do ponto sela do atrator Polym3 é observado que o valor característico real é negativo e seu valor absoluto é menor do que a parte real dos valores complexos conjugados $|\gamma| < \mu$, por tanto não existe uma órbita de Shilnikov nesse equilíbrio.

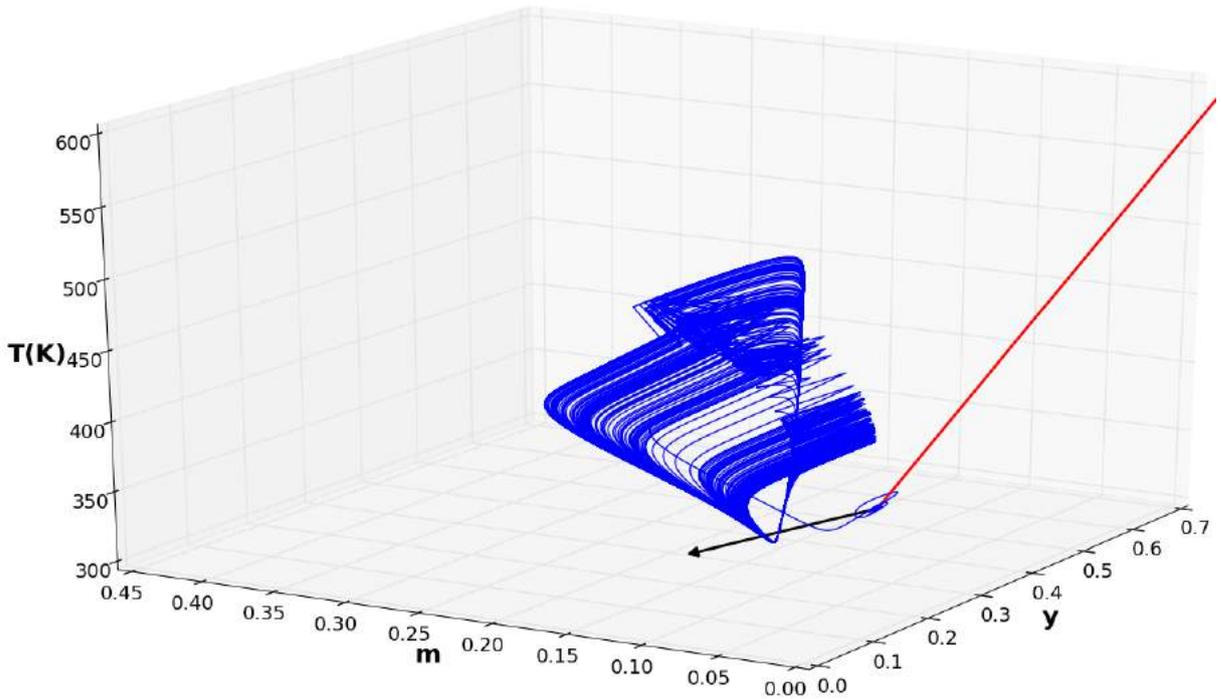


Figura 4.30: Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo Polym4

A Figura 4.30 mostra o comportamento da estabilidade do equilíbrio do atrator aparentemente caótico do caso 16 (Seção 4.2.2.3) do sistema Polym4 descrito na Seção 4.2. O ponto de equilíbrio encontra-se na de atração e corresponde a um ponto crítico (Eq 3.36) das Eqs. (3.14-3.16) $x_q = (y_q, m_q, T_q, T_{jq}) = (0.2328, 0.3676, 359.583, 300.889)$. As componentes real (seta preta) e imaginária (seta vermelha) do vetor característico mais representativo também são mostradas.

Especificamente para o caso de atrator do sistema Polym4, existem quatro valores característicos: dois valores característicos negativos e um par complexo conjugado de valores característicos com parte real positiva, indicando que nas correspondentes direções existe um comportamento oscilatório e instável. Observa-se

que o equilíbrio é hiperbólico, já que não existe um valor característico zero $\lambda = 0$. As magnitudes das partes reais dos valores característicos representam a tendência de atração (quando o sinal é negativo) ou repulsão (quando o sinal é positivo) do fluxo linearizado ao longo das direções dos vetores característicos.

Na Tabela 4.4 existem dois valores característicos, é reais que possuem sinais opostos ao sinal da parte real do par de valores característicos complexos conjugados; portanto, o equilíbrio é um *foco sela*.

O Teorema de Shilnikov (SHILNIKOV *et al.*, 2014) para um sistema 4-dimensional considera valores característicos da forma:

- i $\lambda_{1,2} = -\mu \pm iw$, $\lambda_3 > 0$, $\lambda_4 \leq 0 \vee -p + \lambda_3 > 0$
- ii $\lambda_{1,2} = \mu \pm iw$, $\lambda_3 < 0$, $\lambda_4 \leq 0 \vee p + \lambda_3 < 0$
- iii $\lambda_{1,2} = \mu_1 \pm iw_1$, $\lambda_{3,4} = -\mu_2 \pm iw_2 \vee p_1 - \mu_2 \neq 0$

Os quais devem atingir as seguintes condições respectivamente:

- I (i) $-2\mu + \lambda_3 < 0$
- II (ii) $2\mu + \lambda_3 < 0$
- III $2\rho_1 - 2\mu_2 \neq 0$

No caso em particular o equilíbrio é da forma (ii) $\lambda_{1,2} = \mu \pm iw$, $\lambda_3 < 0$, $\lambda_4 \leq 0 \vee p + \lambda_3 < 0$ e $2\mu + \lambda_3 > 0$; então, não existe uma órbita homoclínica nesse ponto. O Teorema de Shilnikov também considera o surgimento de órbitas heteroclínicas que conectam dois pontos de equilíbrio do mesmo sistema (VAN GORDE, 2013).

Finalmente para o caso do "benchmark" as equações do atrator de Rossler (Eqs. 3.2.1) foram integradas para os seguintes valores paramétricos do modelo: $a = 0.2$; $b = 0.2$; $c = 5.7$ em um intervalo de tempo $t \in [0; 200]$.

A Figura 4.31 mostra a trajetória do atrator de Rossler e o ponto de equilíbrio trivial $x_q = (0, 0, 0)$. Observa-se que o fluxo é assintótico ao ponto de equilíbrio. Além disso, são plotadas as componentes reais (seta preta) e imaginárias (seta vermelha) do vetor característico mais representativo. Para este caso em particular pode-se observar naturalmente que estas componentes são ortogonais entre si. Note-se que as magnitudes das componentes são iguais já que as direções de linearização do fluxo para este caso são canônicas

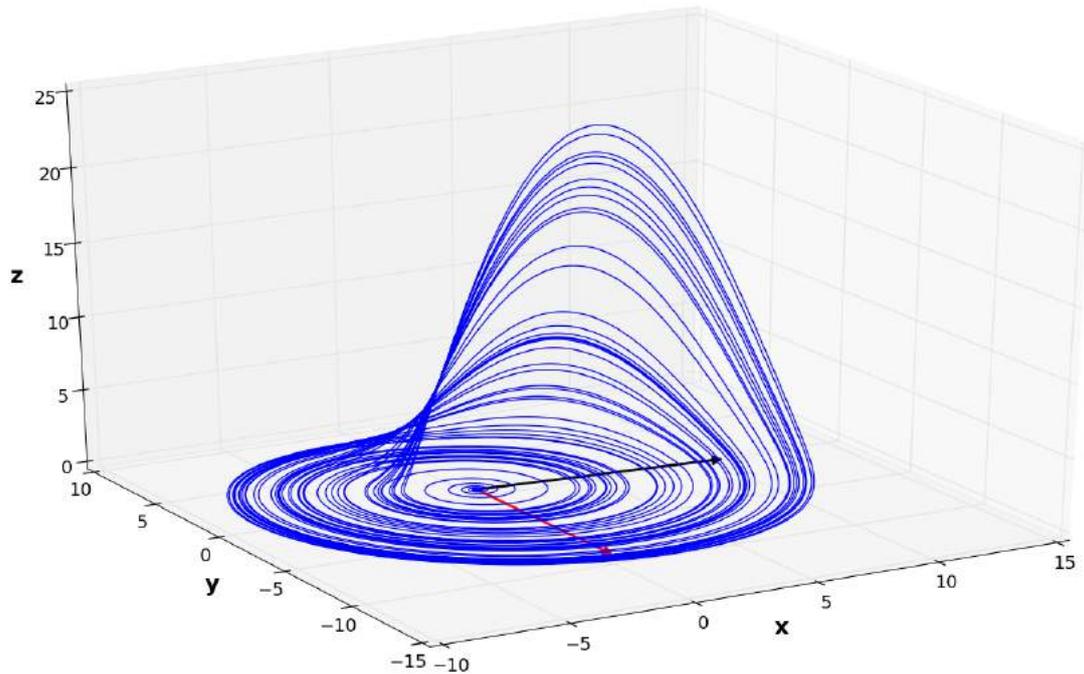


Figura 4.31: Vetores característicos do fluxo avaliados no ponto de equilíbrio da base de atração do fluxo do atrator de Rossler

Na Tabela 4.4 observa-se que existem um valor característico negativo e um par complexo conjugado de valores característicos com parte real positiva, indicando que nas correspondentes direções existe um comportamento oscilatório e instável. A magnitude do valor característico negativo indica o nível de atração ao longo da direção do vetor característico correspondente. A magnitude dos valores característicos positivos representa o nível de repulsão ao longo das direções características respectivas. Também, como nos casos anteriores, observa-se que o equilíbrio é hiperbólico. O valor característico do equilíbrio é real e possui sinal oposto ao sinal da parte real do par de valores característicos complexos conjugados; portanto, pode-se classificar o equilíbrio como um *foco sela*.

Considerando os magnitudes dos valores característicos, encontra-se que $\gamma < 0$, por tanto não existe uma órbita de Shilnikov entorno esse ponto de equilíbrio.

Os resultados obtidos para o sistema de Rossler são compatíveis com os encontrados na literatura para este sistema (RÖSSLER, 1976).

Uma análise que vale a pena destacar é relacionada ao comportamento da estabilidade local dos sistemas em relação a um parâmetro.

A Figura 4.32 mostra o comportamento da estabilidade do ponto de equilíbrio x_q do sistema Polym3 em relação ao parâmetro D . Vale destacar que para o cálculo foi usada a mesma estimativa inicial do ponto de equilíbrio, ou seja, foi suposto que

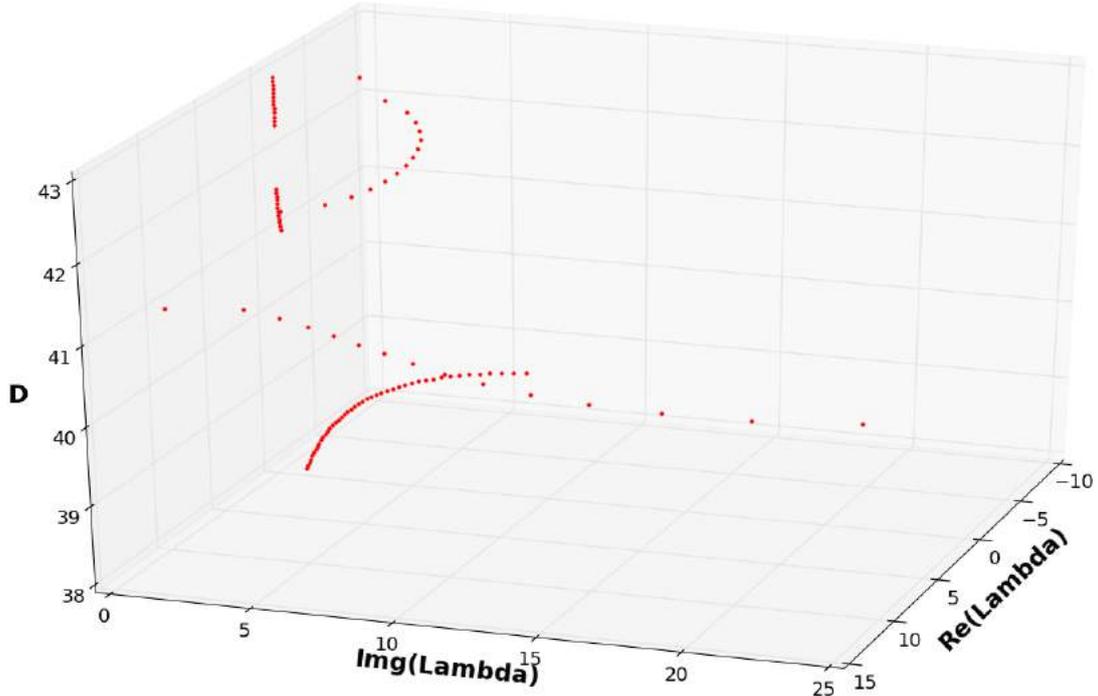


Figura 4.32: Estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym3 em função do parâmetro D

o ponto de equilíbrio não se deslocava abruptamente com as mudanças do parâmetro D . Observa-se que para $D \lesssim 40.8$ o equilíbrio é instável e oscilante, já que para os $\lambda, \mu > 0$ com $\omega \neq 0$. Inicialmente o sistema perde estabilidade (a parte real μ começa ser mais positiva) desde $D = 38.0$ até $D \cong 40.4$; posteriormente começa ganhar estabilidade até um valor de $D \cong 40.8$, momento em que o equilíbrio é estável localmente ($\mu < 0$). Depois desse, valor os vetores característicos começam a ser reais puros, $\lambda \in \mathbb{R} \mid \mu \neq 0$ e $\omega = 0$. No intervalo aproximado entre $D = 41.6$ e $D = 42.3$ aparecem valores característicos com parte imaginária não nula e com parte real negativa, pelo que se pode intuir que nesse intervalo o comportamento é oscilatório e não amortizado. Depois de $D = 42.3$ o sistema é estável e sem oscilações, com $\lambda \in \mathbb{R}$.

Em uma forma aproximada, a Figura 4.32 também permite localizar bifurcações de Hopf, lembrando que tais singularidades aparecem quando o equilíbrio muda sua estabilidade (de $\mu > 0$ a $\mu < 0$ ou vice-versa) via par de valores característicos complexos conjugados. Daí, dois possíveis pontos de bifurcação de Hopf estariam localizados aproximadamente em $D = 40.8$ e $D = 42.3$.

Agora considerando o caso do sistema Polym4, cujo comportamento é descrito na Figura 4.33, observa-se que inicialmente o sistema perde estabilidade (a parte real μ começa ser mais positiva) desde $D = 38.0$ até $D \cong 40.0$. Posteriormente aparecem

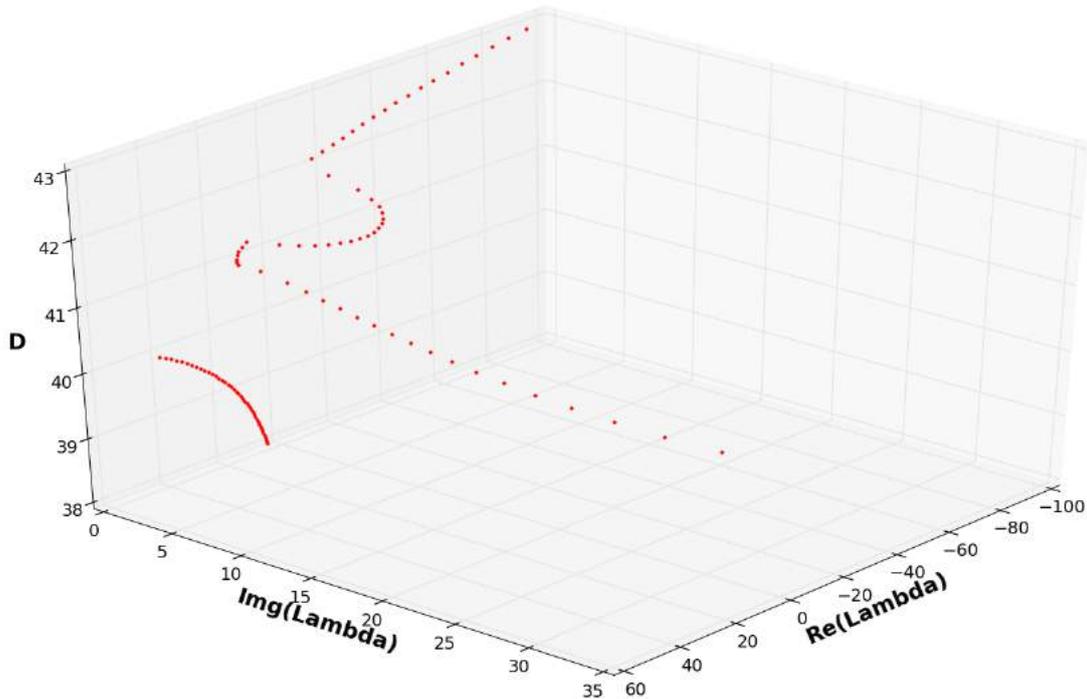


Figura 4.33: Estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym4 em função do parâmetro D

valores característicos complexos entre aproximadamente $D = 39.0$ e $D = 40.0$ e a parte real μ do valor característico muda de sinal. Depois, entre aproximadamente $D = 40.0$ e $D = 41.0$, o sistema é mais instável e possui carácter oscilatório ($\mu < 0$ e $\omega \neq 0$). Entre $D = 41.0$ e $D = 42.0$ o sistema deixa de ser instável e passa a ser estável, já que a parte real μ do valor característico muda de sinal. Depois de $D = 42.0$, o valor característico continua sendo complexo e sua parte real tende a ser mais negativa; ou seja, o sistema ganha mais estabilidade.

Em conformidade com a Figura 4.33, as bifurcações de Hopf podem ser localizadas nos pontos em que o equilíbrio muda sua estabilidade (de $\mu > 0$ a $\mu < 0$ ou vice-versa) via par de valores característicos complexos conjugados. Daí, dois possíveis pontos de bifurcação de Hopf estariam localizados aproximadamente em $D = 40.85$ e $D = 41.6$.

Os comportamentos das estabilidades dos sistemas Polym3 e Polym4 são diferentes como mostra a Figura 4.34. As bifurcações de Hopf aparecem em localizações próximas e as normas dos vetores característicos são da mesma ordem de magnitude. A principal diferença pode ser observada no intervalo $D = 38.0$ e $D = 42.0$. O sistema Polym3 (preto) começa apresentando valores característicos complexos com $\mu > 0$; conseqüentemente, o sistema tende a ganhar estabilidade progressivamente até a mudança de sinal de μ . No caso do sistema Polym4 (vermelho), o sistema apresenta valores característicos reais puros $\omega = 0$ positivos e a dinâmica aumenta a

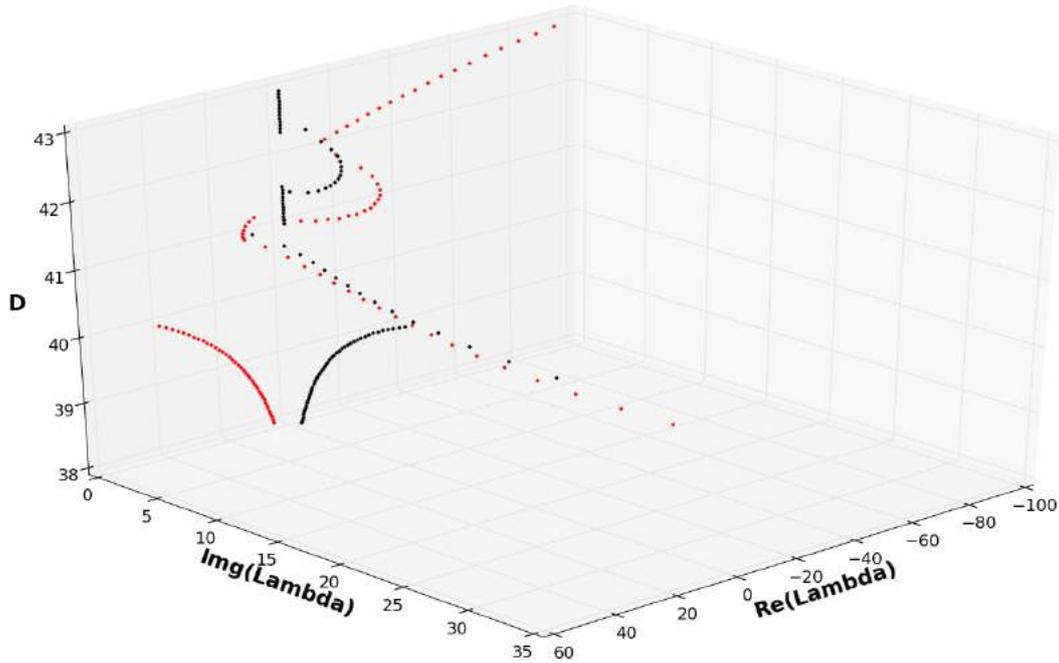


Figura 4.34: Comparação da estabilidade local do equilíbrio do fluxo Polym4(vermelho) e Polym3(preto) em função do parâmetro D

instabilidade; ou seja, $\lambda = \mu$ começa a ser mais positivo até um ponto no qual quase subitamente os valores característicos são complexos conjugados e mudam o sentido da estabilidade ($\mu < 0$). Esse comportamento indica que a presença da camisa afeta o comportamento dinâmico do processo

Também no intervalo final $D = 42.0$ e $D = 43.0$ existem diferenças. Para o sistema Polym3 o comportamento continua sendo estável e seus valores característicos reais ($\omega = 0$). Para o sistema Polym4 o valor característico se mantém complexo e a parte real tende a ser mais negativa.

Os resultados da análise de estabilidade local obtidos para o sistema Polym3 são compatíveis com os resultados reportados por RODRIGUES (2011), uma vez que as possíveis localizações de pontos de bifurcação de Hopf estão bem próximas das localizações encontradas por RODRIGUES (2011) via continuação paramétrica.

4.3.2 Análise da dinâmica discreta: Mapas de Poincaré

Como foi apresentado na Seção 3.6.6.2 e fundamentado na Seção 3.2.4 as secções de Poincaré surgem como uma ferramenta para estudar uma dinâmica naturalmente contínua como uma dinâmica discreta. O procedimento descrito, usado para determinar as secções de Poincaré foi explicado anteriormente na Seção 3.6.6.2. Particularmente em este trabalho, as secções de Poincaré estudadas foram todas definidas

como seções lineares, portanto chamadas de planos de Poincaré.

Inicialmente a estratégia de análise é apresentada para o modelo "benchmark" previamente estudado por CVITANOVIĆ *et al.* (2016), considerando a mesma metodologia.

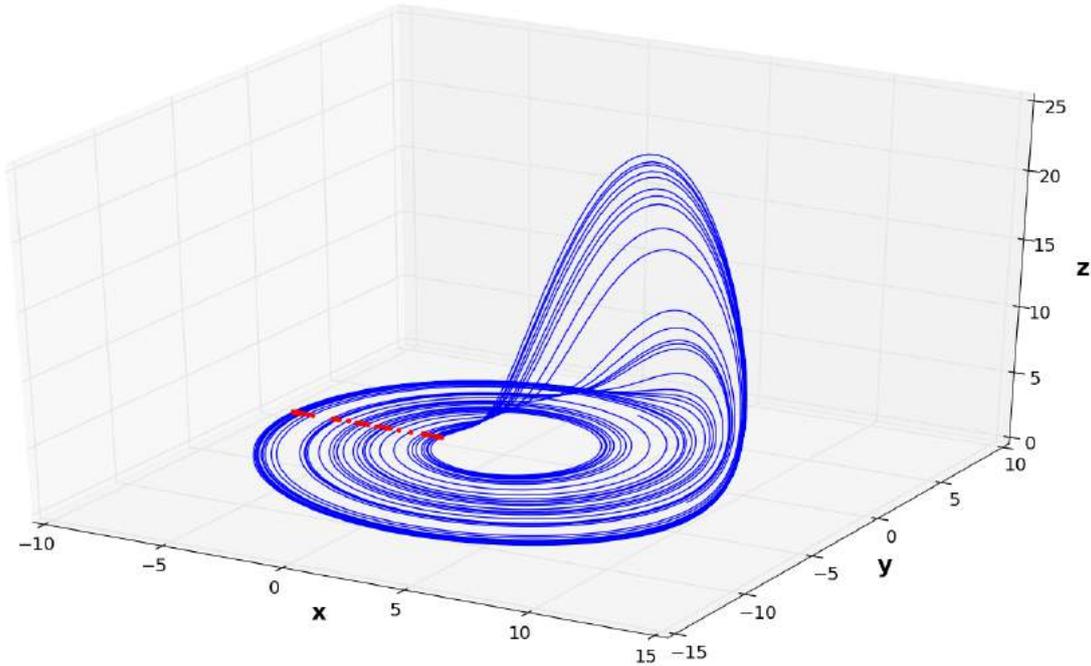


Figura 4.35: Atrator de Rossler (azul) com os pontos de Poincaré (vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z

A Figura 4.35 apresenta o atrator de Rossler que foi obtido por integração das Eqs. (3.2.1) nas mesmas condições que foram descritas na Seção 4.3.1. A secção de Poincaré foi definida conforme foi explicado na Seção 3.6.6.2, consistindo em um plano em z com orientação θ em relação a $x - y$. O plano foi rodado em torno ao eixo z , usando a matriz de rotação, daí o ângulo entre o plano de Poincaré e o eixo x correspondeu a $\theta = -\pi$. Os pontos de Poincaré \hat{x} (vermelhos) foram obtidos como os pontos do espaço de fases $x \in \mathcal{M}$ que satisfaziam $U(\hat{x}) = 0$. No caso em particular, é possível observar facilmente que o fluxo é normal ao plano de Poincaré, já que o atrator está construído sobre bases canônicas. Além disso, observa-se que os pontos de Poincaré atingem as condições de transversalidade e orientação única (Seção 3.2.4.1).

O mapeamento de Poincaré (Figura 4.36) está definido pelo coordenada z e a coordenada \hat{x} , já que o plano fixa a terceira coordenada. De forma análoga à análise realizada por CVITANOVIĆ *et al.* (2016), ilustrada na Figura 3.7, observa-se que em essa parte o fluxo tem uma tendência expansiva.

Os pontos do mapa de retorno r_n são obtidos pela projeção dos pontos de

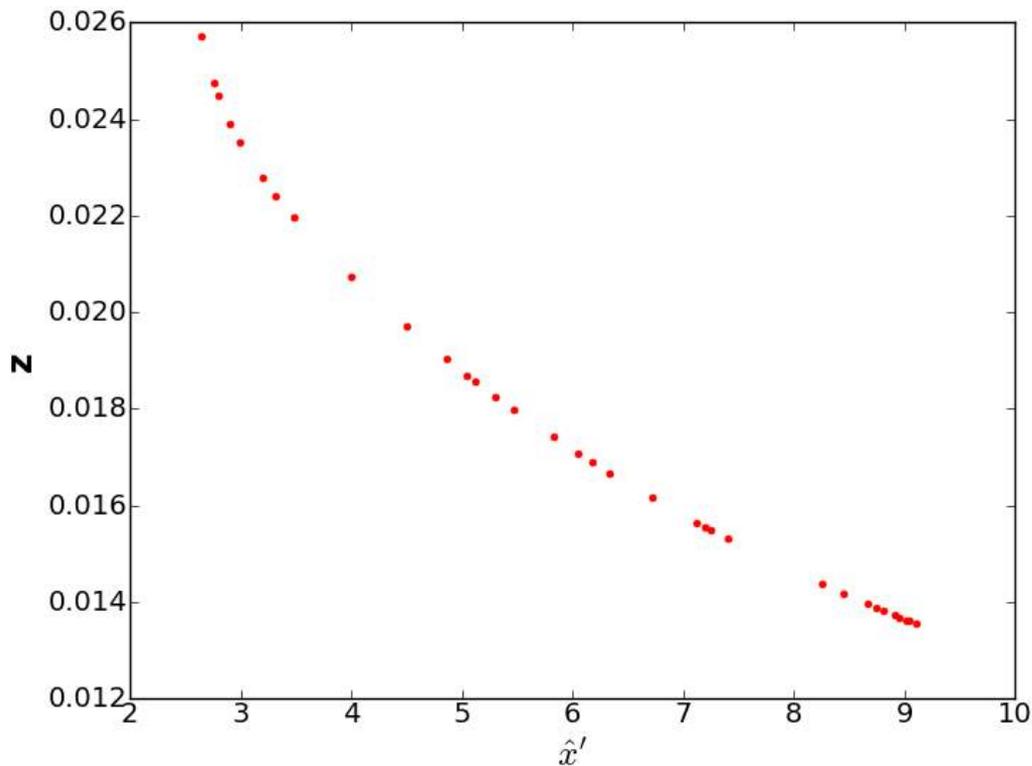


Figura 4.36: Mapeamento de Poincaré do atrator de Rossler, que indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré

Poincaré \hat{x} dentro da base do plano de Poincaré. Para este caso em particular, a projeção é igual à distancia radial das interseções no plano de Poincaré (pontos de Poincaré) à origem. O vetor r_n contém todas as distâncias radiais de todos os pontos de Poincaré, excepto a distância do último ponto. O vetor r_{n+1} contém todas as distâncias radiais dos pontos de Poincaré, excepto a distância do primeiro ponto.

A Figura 4.37 mostra um mapa de retorno, cuja forma é característica nos atratores caóticos. Usando os pontos foi obtida uma regressão polinomial, que descreve o comportamento como uma função de segunda ordem. Além disso, é evidente que a função de retorno encontrada é uma função 1-1 pelo que é possível construir um mapa de retorno que represente a dinâmica 1-dimensional do fluxo.

O comportamento indica inicialmente uma tendência crescente com inclinações positiva, o que indica que os pontos tendem a se afastar entre si, já que a distância radial à origem é cada vez maior, ou seja os pontos tendem a se afastar do equilíbrio (lembrando que o ponto de equilíbrio x_q é para este caso igual ao origem $(0, 0, 0)$). Daí, que o comportamento inicial do atrator segue uma dinâmica em que o fluxo se expande. Posteriormente, o ponto com coordenadas $r_n = 6.0545$ e $r_{n+1} = 9.0397$ localiza o máximo ponto da figura. Esse ponto é chamado como *ponto crítico* é

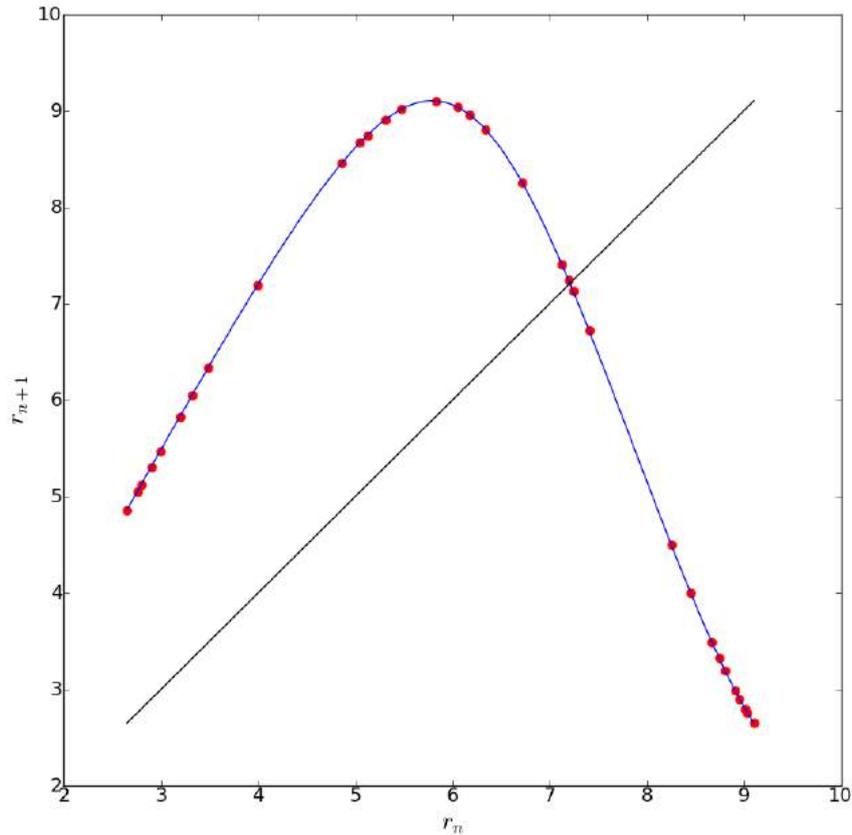


Figura 4.37: Mapa de retorno do atrator de Rossler, a linha diagonal auxilia a visualização do ponto periódico do primeiro iterado

representa a máxima expansão possível do fluxo. Finalmente, no último intervalo, posterior ao ponto crítico, observa-se um comportamento com inclinação negativa, que sugere que as distâncias entre os pontos são cada vez menores; ou seja, os pontos estão mais próximos entre si, existindo uma contração do fluxo que é uma condição necessária para a existência do processo de dobradura do fluxo. Daí que o ponto crítico também representa uma transição entre uma dinâmica expansiva e uma dinâmica de contração.

Nota-se que a dinâmica anterior descreve diretamente uma propriedade característica dos sistemas dinâmicos conhecida como transformação do padeiro (Figura 3.10) representando a dinâmica de expansão e dobradura do fluxo.

A equação do mapa de retorno pode ser obtida por uma regressão polinomial simples, usando um polinômio de segunda ordem.

$$r_{n+1} = -0.5155r_n^2 + 5.7009r_n - 6.9312 \quad (4.2)$$

A Equação (4.2) possui a forma de um sistema discreto $x_{n+1} = f(x_n)$, que é

característica de outros sistemas dinâmicos discretos tais como a *Equação logística* e o *mapa de Henon STROGATZ* (2014).

Tomando em consideração a Equação (3.64), a intersecção da diagonal (traçada na Figura 4.37) com a equação do mapa (Eq.4.2), representa um ponto periódico em que $r_{n+1} = r_n$, já que seriam dois pontos que em diferentes instâncias do tempo discreto estão à mesma distância radial do equilíbrio. Daí que o ponto com $r_{n+1} = 7.211$ e $r_n = 7.211$ representa um ponto periódico que pertence a uma órbita periódica do fluxo.

Aplicando a mesma metodologia que foi usada para o atrator de Rossler, foram obtidos os pontos de Poincaré para o sistema Polym3 no caso 13.

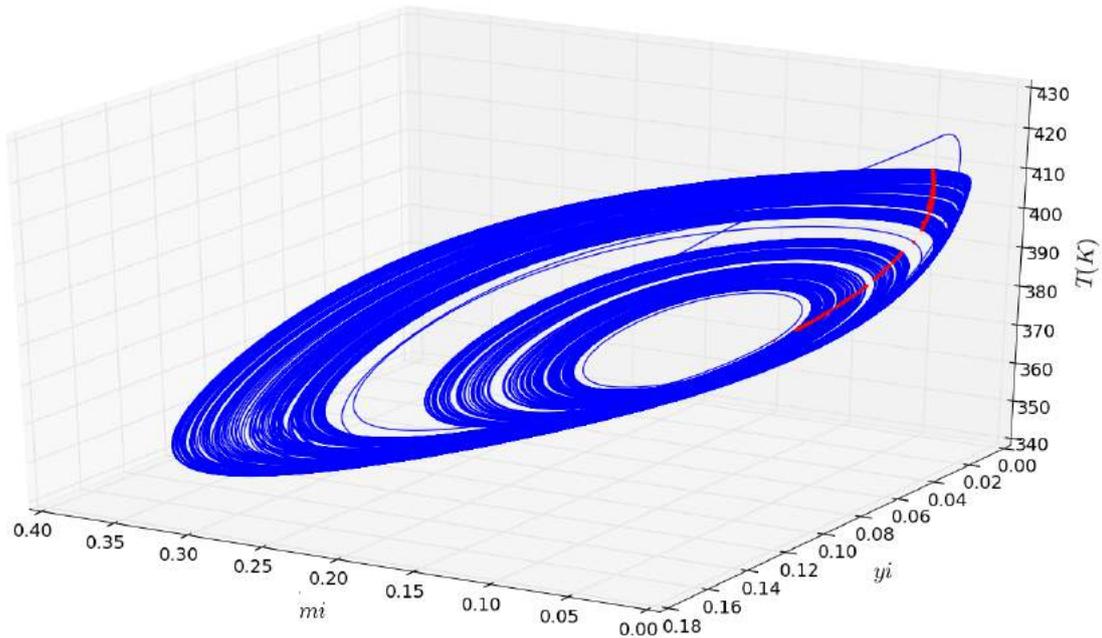


Figura 4.38: Atrator do sistema Polym3 (azul) com os pontos de Poincaré (vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z

As equações do sistema Polym3 foram integradas conforme as condições da Seção 3.6.1 e Tabelas 3.3 e 4.2.. A secção de Poincaré foi definida como um plano em z com orientação θ (em radianos) em relação a $x - y$. O plano foi rotacionado em torno ao eixo z usando, a matriz de rotação, o ângulo entre o plano de Poincaré e o eixo x correspondeu a $\theta = 13.04$.

Ao contrário do atrator de Rossler, observa-se na Figura 4.38 que o atrator não está orientado sobre as bases canônicas e a dinâmica permanece em torno ao ponto de equilíbrio x_q (determinado previamente na Seção 4.3.1).

O comportamento observado no mapa de Poincaré da Figura 4.39 mostra uma tendência expansiva. Em relação ao atrator de Rossler, o mapa de Poincaré apre-

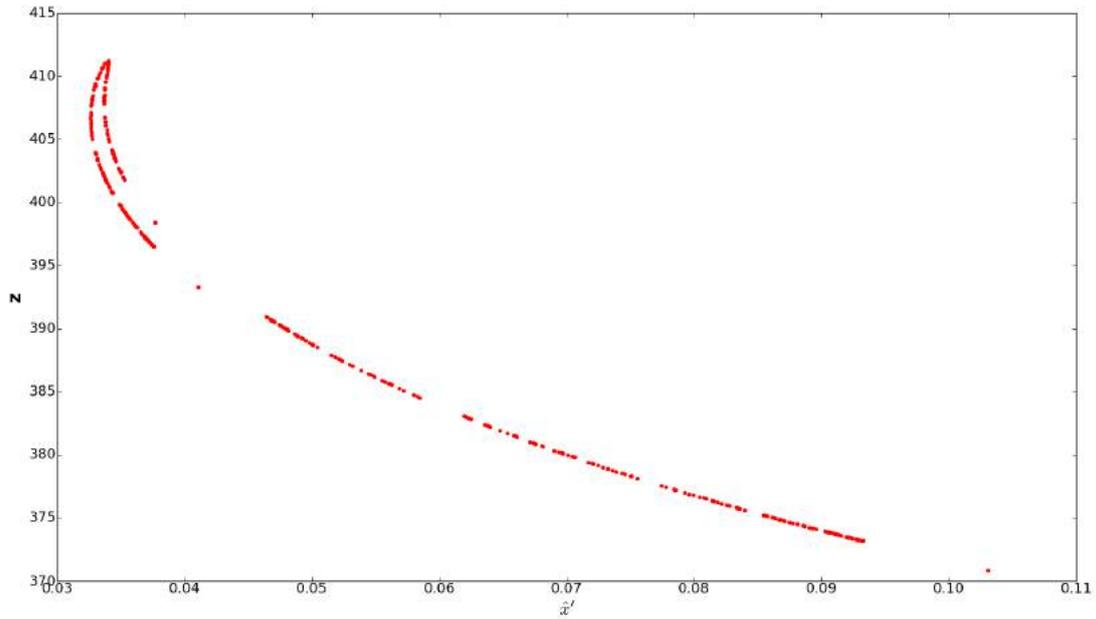


Figura 4.39: Mapeamento de Poincaré do sistema Polym3 que indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré

senta um ponto de retorno ("turback point"), que é característico quando o fluxo se mistura ao longo da dinâmica (Figura 3.7). Esse ponto de retorno pode ser identificado como o ponto de inflexão da Figura 4.39.

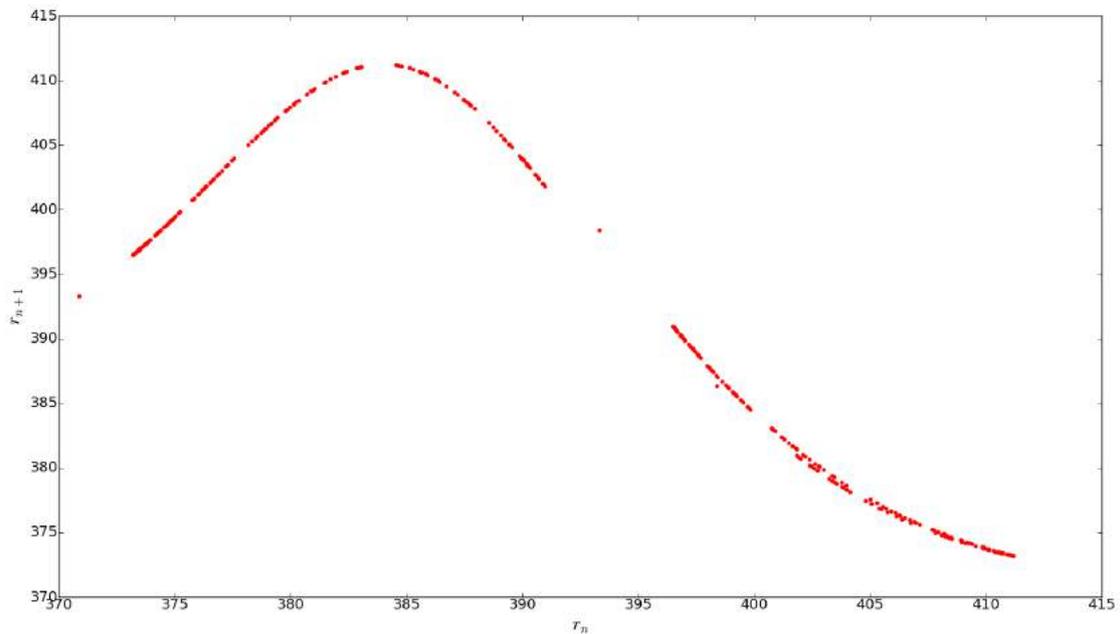


Figura 4.40: Mapa de retorno do atrator Polym3

Os pontos do mapa de retorno neste caso não podem ser obtidos pela projeção dos pontos de Poincaré, visto que o atrator não está orientado sobre bases canônicas. Daí, que as distâncias ao ponto de equilíbrio xq foram determinadas calculando as

normas vetoriais dos pontos de Poincaré. Os vetores r_n e r_{n+1} foram construídos seguindo a mesma lógica do caso anterior.

A Figura 4.40 mostra um mapa de retorno, cuja forma é também característica dos atratores caóticos. Além disso, a função de retorno encontrada é uma função 1-1 pelo que é possível construir um mapa de retorno que representa a dinâmica 1-dimensional do fluxo.

O mapa de retorno do sistema Polym3 possui muita semelhança com o mapa de retorno do atrator de Rossler. Existe uma tendência inicial crescente com inclinação positiva, que indica que os pontos tendem a se afastar entre si; ou seja, o comportamento inicial do atrator segue uma dinâmica na qual o fluxo se expande. O ponto crítico encontra-se localizado nas coordenadas $r_n = 384.607$ e $r_{n+1} = 411.211$, que corresponde à máxima expansão possível do fluxo para esse plano de Poincaré e para o atrator em específico. Finalmente, no último intervalo, posterior ao ponto crítico, observa-se um comportamento com inclinação negativa, sugerindo que existe uma contração do fluxo.

Das observações anteriores, pode-se dizer que o atrator segue também a dinâmica de expansão/contração.

A equação do mapa de retorno pode ser obtida por uma regressão polinomial simples usando um polinômio de quarta ordem.

$$r_{n+1} = -7.796e-06r_n^5 + 1.531e-02r_n^4 - 1.202e+01r_n^3 + 4.718e+03r_n^2 - 9.252e+05r_n + 7.25251495e+07 \quad (4.3)$$

A equação (4.3) representa a dinâmica discreta do atrator do sistema Polym3.

Igualando $r_{n+1} = r_n$ e resolvendo a Equação (4.3), é obtido um ponto periódico do atrator. O anterior procedimento matemático é análogo à localização do ponto via interseção da linha diagonal.

O ponto com $r_{n+1} = 394.758$ e $r_n = 394.758$ representa um ponto periódico que pertence a uma órbita periódica instável do fluxo.

Finalmente o atrator do caso 16 do sistema Polym4 foi integrado conforme as condições da Seção 3.6.1 e Tabelas 3.3 e 4.2.. A secção de Poincaré foi definida como um plano em z com orientação θ (em radianos) em relação a $x - y$. O plano foi rotacionado em torno ao eixo z usando a matriz de rotação, o ângulo entre o plano de Poincaré e o eixo x correspondeu a $\theta = 16.17$.

Na Figura 4.41 mostra-se uma representação tridimensional do espaço de fa-

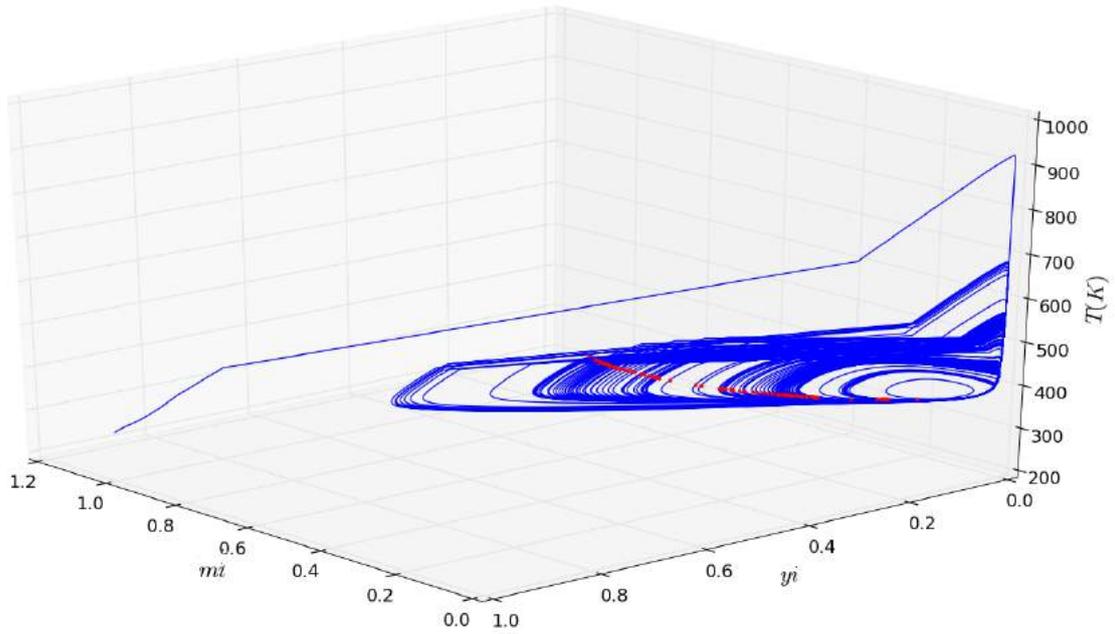


Figura 4.41: Atrator do sistema Polym4 (azul) com os pontos de Poincaré(vermelho) que intersectam o plano sobre o eixo z

ses do sistema Polym4, notando que naturalmente esse sistema está descrito por uma dinâmica 4-dimensional. Observam-se as trajetórias bruscas que são inerentes ao comportamento dinâmico desse atrator, conforme foi discutido na Seção 4.2.2. Também é possível observar os pontos vermelhos que representam os pontos de Poincaré, os quais são ortogonais ao mapa definido.

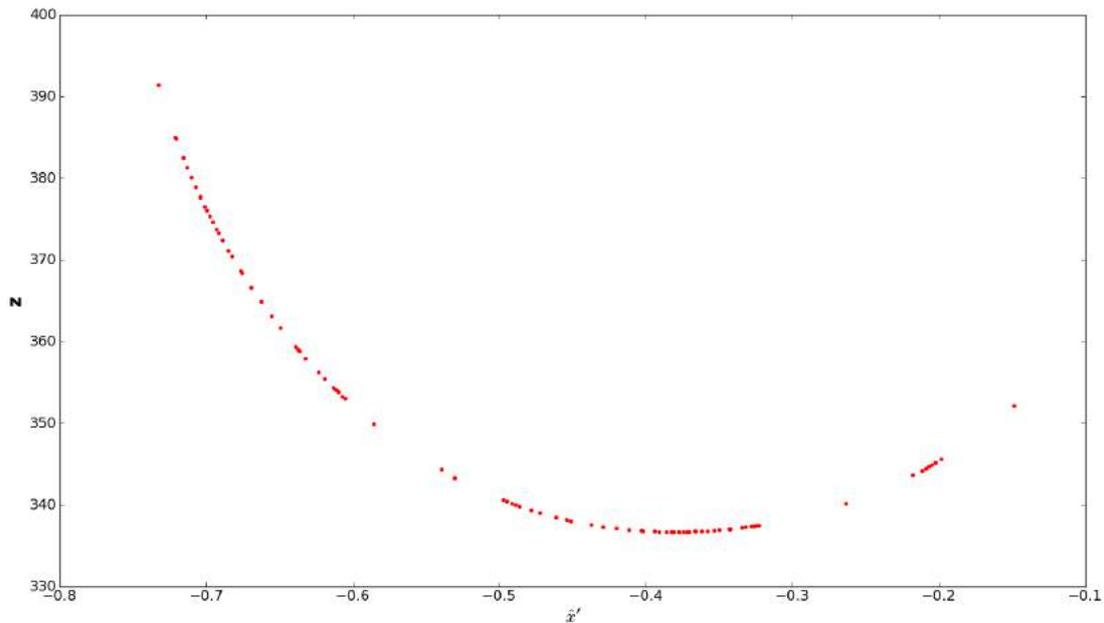


Figura 4.42: Mapeamento de Poincaré do sistema Polym4 o qual indica a posição coordenada dos pontos de Poincaré

Basicamente no atrator Polym4 encontra-se que a dinâmica de ex-

pansão/contração é mais acidentada, pelo que é mais complicado capturar a dinâmica discreta com uma seção de Poincaré única. No mapa de Poincaré da Figura 4.42 é possível determinar que o comportamento é diferente aos comportamentos encontrados nos atratores de Rossler e Polym3. A curva descrita no mapa de Poincaré permite visualizar um mínimo que corresponderia a um ponto de retorno em que o fluxo muda seu comportamento expansivo para, começar a dinâmica de contração.

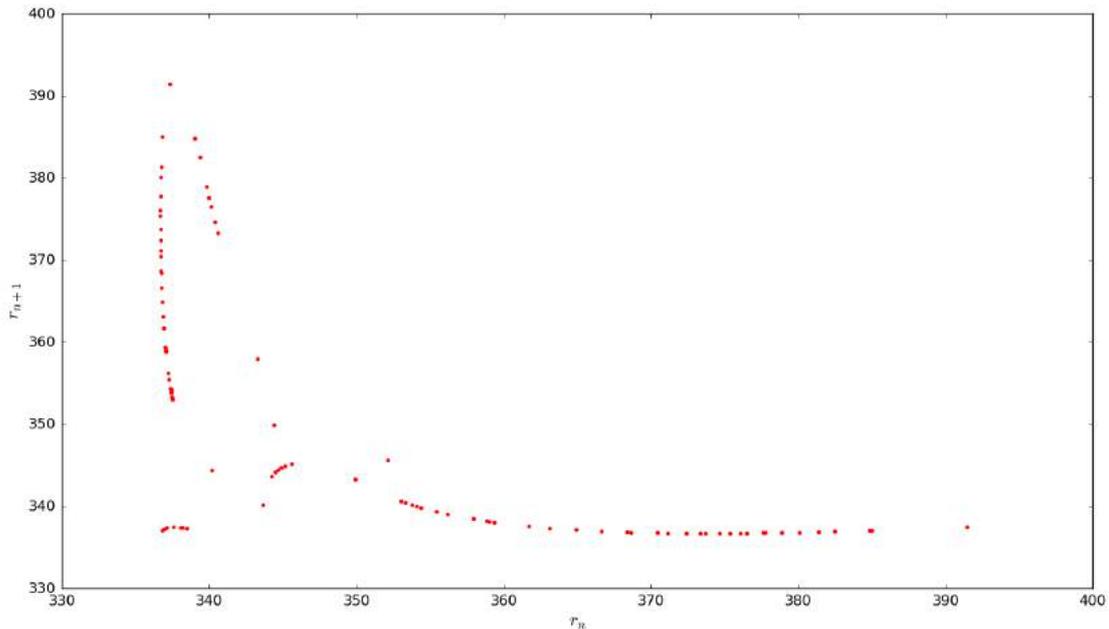


Figura 4.43: Mapa de retorno do atrator de Polym4

Os pontos do mapa de retorno foram obtidos usando o mesmo método empregado para o atrator do sistema Polym3. A Figura 4.43 mostra um mapa de retorno cuja forma não é característica dos mapas de retorno com dinâmicas caóticas. A função de retorno não é 1-1, pelo que não é possível representar a dinâmica unidimensional do sistema contínuo com esse mapa.

O comportamento atípico do mapa pode se justificar pela insuficiência da natureza do mapa de Poincaré para representar a secção; ou seja, um mapa linear é insuficiente para capturar a dinâmica em este tipo de atrator. Provavelmente uma secção de Poincaré adequada para este atrator estaria conformada pela combinação de várias seções, não necessariamente lineares. O comportamento de trajetórias bruscas faz que existam múltiplos modos de atração/contração que se sobre-posicionam na mesma coordenada do plano de Poincaré o qual compromete a condição 1-1 na construção do mapa de retorno.

Outro aspecto relevante é o fato do atrator Polym4 apresenta 4 dimensões. Por definição, uma secção de Poincaré corresponderia a uma hiper-superfície tridimen-

sional. Evidentemente a análise perderia a vantagem de ser uma ferramenta visual para a descrição da dinâmica, mas ainda assim poderia se descrever a dinâmica contínua como uma dinâmica discreta. Além disso, a definição da secção de Poincaré tridimensional seria mais complexa. O parâmetro de controle sobre a secção (no caso bidimensional correspondia ao ângulo θ) teria uma natureza mais abstrata, já que não existe uma definição natural de rotação em 4 dimensões. De fato o termo usual de rotação não faz muito sentido em 4 dimensões, pelo que seria necessário recorrer a ferramentas matemáticas mais complexas como transformações simétricas no conjunto SO_2 (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

4.3.3 Sensibilidade às condições iniciais: Expoentes de Lyapunov

A sensibilidade a pequenas mudanças nas condições iniciais é uma propriedade inerente dos sistemas dinâmicos caóticos. Daí que a avaliação dos expoentes de Lyapunov é uma análise necessária para caracterizar e determinar a existência do caos nos atratores estudados.

Nesta seção foram avaliados os espectros de Lyapunov, os quais contêm os d expoentes de Lyapunov dos sistemas estudados. A metodologia empregada para calcular os espectros de Lyapunov foi explicada na Seções 3.6.6.4 e 3.2.6.1.

A validação do algoritmo de cálculo do espectro de Lyapunov foi realizada considerando o sistema dinâmico de Lorenz (Eq. 3.2.1) como "Benchmark". Os parâmetros do sistema corresponderam a $\sigma = 10.0$; $\rho = 45.92$ e $\beta = 4.0$, tomando como condições iniciais $(x_0 = 10.0, y_0 = 1.0, z_0 = 0.0)$, integrando para um vetor de tempo $t = [0; 10000]$ com passo de avaliação $t_{step} = 0.1$.

O espectro de Lyapunov obtido para essas condições do sistema Lorenz foi $(\lambda_1 = 2.1667; \lambda_2 = 0.00001; \lambda_3 = -32.4634)$. O espectro reportado na literatura nas mesmas condições corresponde a $(\lambda_1 = 2.16; \lambda_2 = 0.00; \lambda_3 = -32.4)$ (WOLF *et al.*, 1985). Além do sistema de Lorenz, foi também calculado o espectro de Lyapunov para o sistema dinâmico de Kot sob as condições apresentadas por KOSHY-CHENTHITTAYIL (2015), obtendo-se $(\lambda_1 = 0.18076; \lambda_2 = -1.4385; \lambda_3 = -8.6103)$ os quais estão muito próximos dos reportados por KOSHY-CHENTHITTAYIL (2015) $(\lambda_1 = 0.1783; \lambda_2 = -1.4036; \lambda_3 = -8.6752)$. Pelo anterior considera-se o método de cálculo validado.

Na Tabela 4.5 são apresentados os espectros de Lyapunov para o sistema de Lorenz e os atratores dos sistemas Polym3 e Polym4 que foram estudados na seções 4.3.1 e 4.3.2. Observa-se que os três sistemas possuem um expoente de Lyapunov

Tabela 4.5: Expoentes de Lyapunov dos fluxos de estudo

| Sistema dinâmico | $\lambda_1(bits)$ | $\lambda_2(bits)$ | $\lambda_3(bits)$ | $\lambda_4(bits)$ |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Lorenz | 2.1667 | 0.00001 | -32.4634 | -- |
| Polym3 | 0.2765 | -4.0056 | -23.634 | -- |
| Polym4 | 0.3165 | 0.00953 | -22.435 | -70.040 |

positivo ($\lambda > 0$), pelo que é possível afirmar que esses sistemas são sensíveis às condições iniciais. Além disso, para o atrator de Lorenz e para o atrator do sistema Polym4 aparece um expoente de Lyapunov muito perto de zero ($\lambda \approx 0$), que dá um indício de que esses atratores sejam estranhos. A natureza estranha desses atratores pode ser confirmada via análise e cálculo da dimensão de correlação ou dimensão fractal do atrator (Seção 4.5.9).

Por outro lado e conforme a definição de caos adotada neste trabalho (Seção 3.2.5 e STROGATZ (2014)) é possível classificar os sistemas Polym3 e Polym4 como sistemas caóticos. Os expoentes de Lyapunov não só permitem identificar sistemas caóticos, mas também permitem quantificar o caos inerente à dinâmica. Considerando os resultados da Tabela 4.5, obtêm-se que o a trajetória mais caótica corresponde à do atrator de Lorenz e à trajetória do atrator do sistema Polym4, mais caótica que a trajetória do atrator do sistema Polym3.

Na Seção 3.2.6 mostrou-se que os expoentes de Lyapunov são uma medida invariante nos sistemas caóticos. Assim, a metodologia de cálculo deve garantir essa propriedade no cálculo.

A Figura 4.44 mostra a evolução temporal do espectro de Lyapunov do atrator do sistema Polym3. Observa-se que os expoentes de Lyapunov tendem a se estabilizarem depois de um tempo $\tau = 100$, pelo qual pode-se garantir que o espectro de Lyapunov é invariante para tempos de integração $t > 100$.

A Figura 4.45 ilustra o comportamento invariante temporal do espectro de Lyapunov do atrator do sistema Polym4. Como no caso anterior, o expoente que demora mais tempo para estabilizar é o menor expoente de Lyapunov. No entanto, nos dois sistemas dinâmicos o maior expoente de Lyapunov apresentou uma rápida estabilização.

Um fator que vale a pena destacar é o custo computacional que implica o cálculo do espectro de Lyapunov. A metodologia integra sucessivamente um sistema de $d(d+1)$ equações diferenciais ordinárias. O método particiona o intervalo de tempo em 10000 subintervalos, sendo que para cada subintervalo é realizada uma integração do sistema. A execução de uma integração depende do resultado da integração

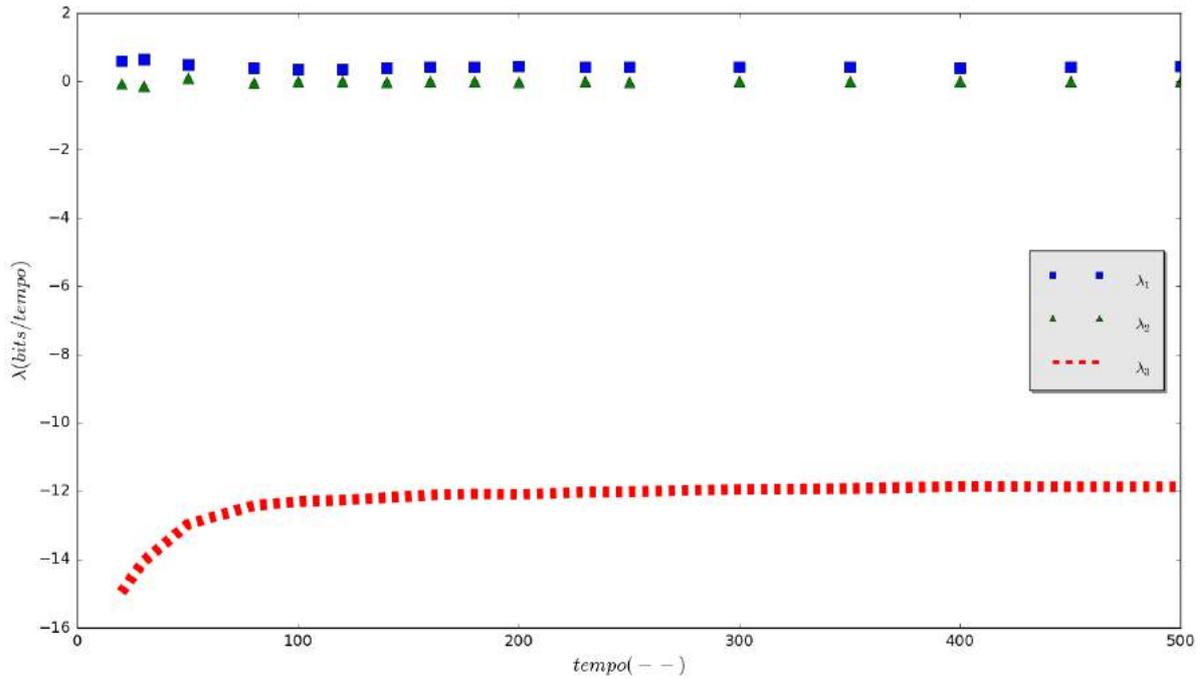


Figura 4.44: Comportamento dos expoentes de Lyapunov do sistema Polym3 ao longo do tempo

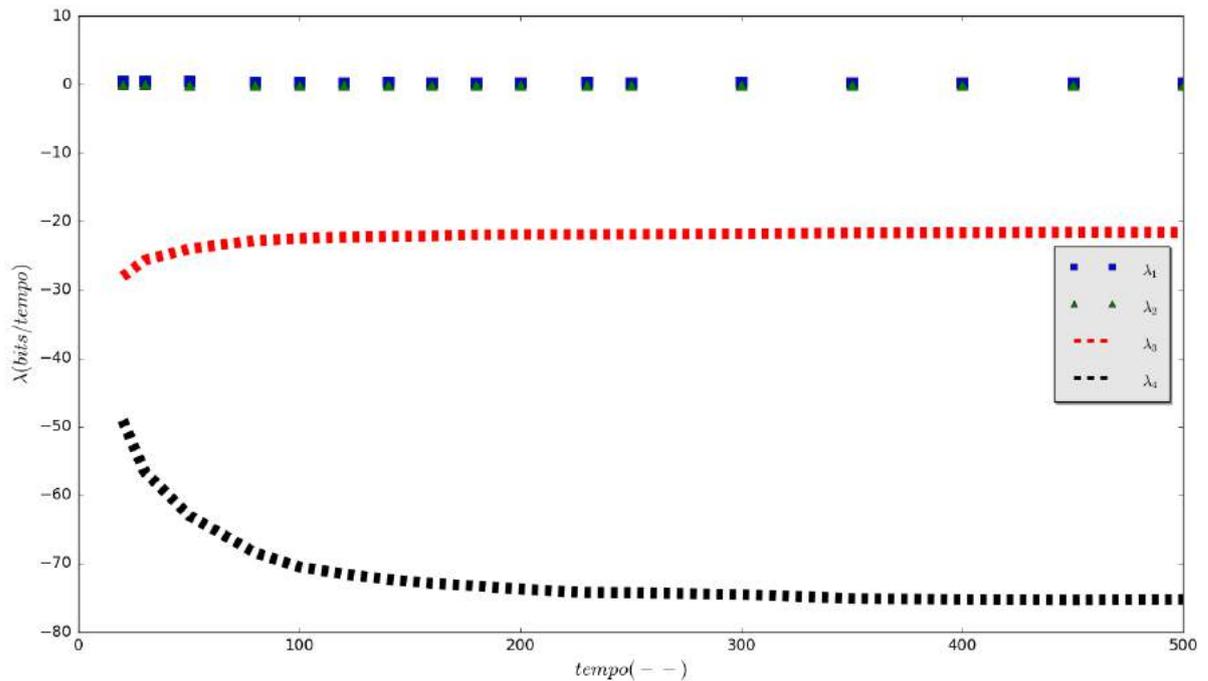


Figura 4.45: Comportamento dos expoentes de Lyapunov do sistema Polym4 ao longo do tempo

imediatamente anterior, pelo que um processo de paralelização da rotina de cálculo é complicado. Além da integração, o processo realiza uma reortonormalização sobre os vetores da solução do sistema de equações diferenciais.

Tabela 4.6: Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres-caso Polym3

| Sistema | Tempo de cômputo (s) |
|---------|----------------------|
| Polym3 | 20.447 |
| Polym4 | 58.238 |
| Lorenz | 195.069 |

A Tabela 4.6 mostra os tempos de cômputo requeridos para a determinação do espectro de Lyapunov dos sistemas de estudo nas condições previamente mencionadas. A rotina de cálculo foi programada em *Python* e o equipamento utilizado para o cálculo contava com as seguintes características: Procesador Intel(R) Core(TM)2 Duo CPU E7500 @2.93Ghz e Memória RAM de 4096MB. Observa-se que o tempo requerido para calcular o espectro de Lyapunov do atrator de Lorenz foi maior, já que o intervalo de tempo para o cálculo é maior, assim como o número de iterações. Para o caso dos modelos do reator, o sistema Polym4 precisou mais tempo do que o sistema Polym3, o qual é natural, já que o sistema Polym4 está inserido em um espaço 4-dimensional o qual incrementa a dimensão do sistema (o espaço tangente teria dimensões $n(n + 1)$) que o algoritmo resolve.

Os resultados anteriores e análises correspondem a um atrator específico para cada modelo de reator e correspondem a um estado de operação particular e reação de polimerização. Uma perspectiva mais interessante resulta no estudo e análise de diversas condições operacionais sobre a dinâmica dos modelos. Tomando isso em consideração, resulta interessante estudar os efeitos dos parâmetros operacionais dos modelos sobre o surgimento de dinâmicas oscilatórias e caóticas.

Na Figura 4.46 apresenta-se o maior expoente de Lyapunov do sistema Polym3 em função dos parâmetros D e A . O diagrama foi construído sobre o cálculo do espectro de Lyapunov para 5000 pontos dentro da malha dos parâmetros D e A , que foi definida na Tabela 3.1. Os outros parâmetros foram fixados conforme a Seção 3.6.1 e Tabelas 3.2 e 4.1.

O mapa de cores representa a magnitude do expoente de Lyapunov, sendo a cor vermelha um indicativo de positividade no expoente; ou seja, um indicativo de caos. A cor azul mostra um indicativo de estabilidade no comportamento. Observa-se que para valores do parâmetro $D \approx 40$ o sistema apresenta expoentes de Lyapunov negativos. Posteriormente, o sistema começa a perder instabilidade até alcançar expoentes de Lyapunov com valores muito próximos de zero e positivos.

Destaca-se na figura a presença de um planalto no intervalo entre $D \approx 40.5$ e $D \approx 42.0$. Esse planalto contém os expoentes de Lyapunov mais positivos, portanto

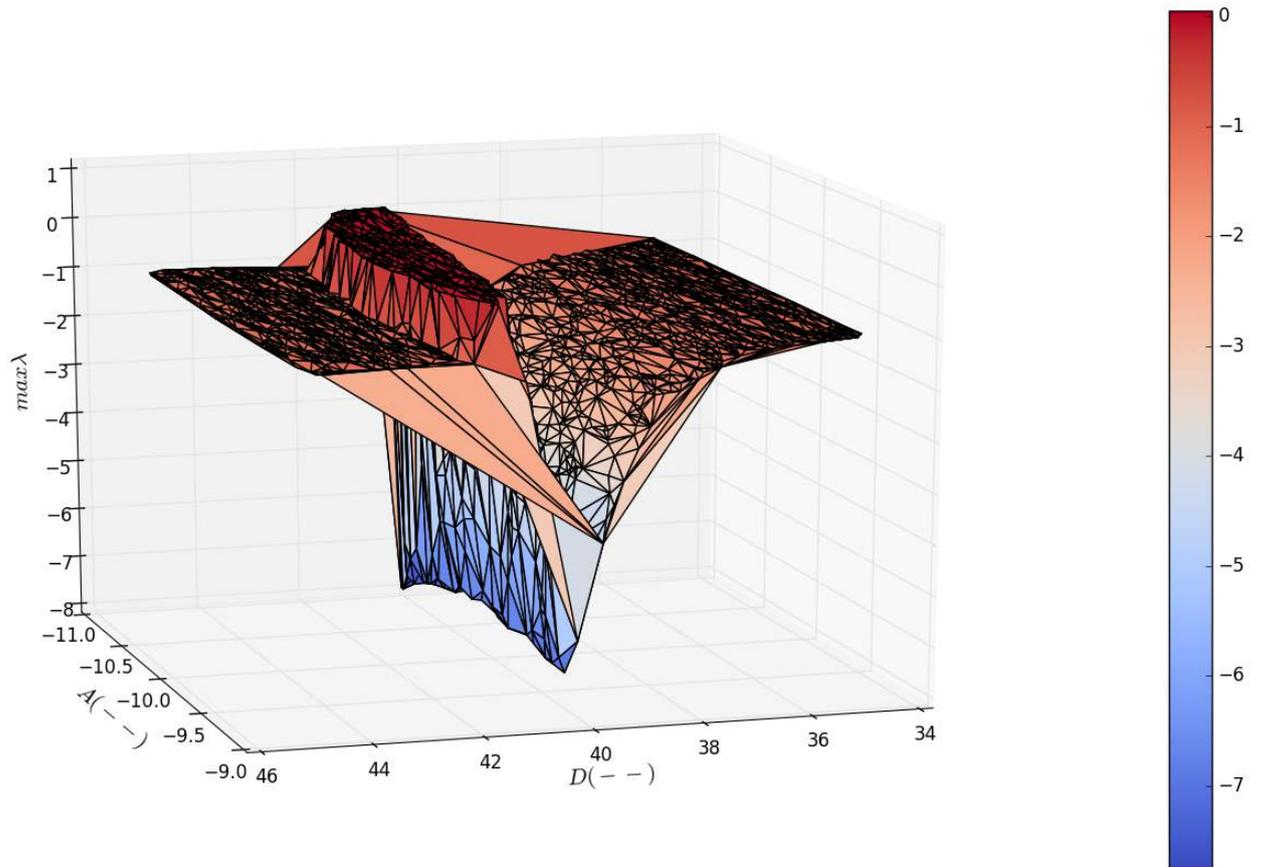


Figura 4.46: Máximo expoente de Lyapunov do sistema Polym3 numa malha paramétrica bidimensional

toda os comportamentos complexos e não lineares se encontram concentrados em essa faixa paramétrica específica. No intervalo posterior a $D \approx 42.0$, o comportamento dinâmico tende a ser estável com expoente de Lyapunov negativo. Note-se que o planalto se estende ao longo de todo o intervalo do parâmetro A , ou seja para qualquer valor de A dentro do intervalo da malha definida e no intervalo ($D \approx 40.5$; $D \approx 42.0$) existem comportamentos oscilatórios. Por consequência, o parâmetro D é quem exerce a maior influência sobre o expoente de Lyapunov.

Em relação ao intervalo do parâmetro $D \approx 40.5$ e $D \approx 42.0$, observa-se que este corresponde aproximadamente ao intervalo gerado pelas localizações das bifurcações de Hopf encontradas na Seção 4.3.1 via análise de estabilidade. Isso indica que todas as não linearidades e comportamentos complexos se encontram dentro da faixa delimitada pelo par de bifurcações de Hopf.

Considerando que o parâmetro D tem uma natureza dual (Eq. 3.18), já que representa uma propriedade do iniciador da polimerização e uma condição de operação, como o tempo de residência, pode-se determinar o tempo de residência do reator que é requerido para atingir os valores do parâmetro D para diferentes iniciadores.

Tabela 4.7: Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres, caso Polym3

| Iniciadores | Solvente | $k_{d0}(s^{-1})$ | D | $\theta(mín)$ |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|---------------|--------------------|
| 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila | Di-n-butil ftalato (80°C) | 3,19607E+14 | [40,4 ; 41,8] | [18,31 ; 74,26] |
| Peróxido de benzoíla | Di-n-butil ftalato (117°C) | 3,39013E+13 | [40,4 ; 41,8] | [172,63 ; 700,07] |
| | Cumeno (45°C) | 1,15133E+13 | [40,4 ; 41,8] | [508,33 ; 2061,38] |
| | Nitrobenzeno (30°C) | 1,24217E+13 | [40,4 ; 41,8] | [472,15 ; 1901,63] |
| | Tolueno (30°C) | 1,15133E+13 | [40,4 ; 41,8] | [508,33 ; 2061,38] |
| Peróxido Lauroíla | Estireno (50°C) | 1,19129E+14 | [40,4 ; 41,8] | [49,13 ; 199,22] |

Tabela 4.8: Monômeros que podem ser usados no estudo da dinâmica não linear RODRIGUES (2011)

| |
|-------------------------------|
| Monômeros |
| Etileno |
| Acrilonitrila |
| Ácido metacrílico, etil ester |
| Cloreto de vinilideno |
| Acetato de vinila |
| Estireno |
| p-Metil estireno |
| N-Vinilpirrolidona |
| N-Ciclohexilmaleimida |

A Tabela 4.7 apresenta-se uma lista dos principais iniciadores usados nas reações de polimerização via radicais livres. As constantes de decomposição foram tomadas da literatura BRANDRUP *et al.* (1989). Dado o intervalo do parâmetro D e usando a Equação (3.18) foi calculado o correspondente intervalo de tempos de residência θ . Tal e como foi mostrado por RODRIGUES (2011), os iniciadores listados satisfazem a condição de que o respectivo parâmetro ΔE_d se encontre dentro da faixa $117,6 \leq \Delta E_d \leq 122,2$.

RODRIGUES (2011) determinou também uma lista de monômeros que atinjam as condições e os intervalos dos parâmetros físico-químicos. Basicamente para os monômeros o parâmetro ΔE_d tem que se encontrar dentro da faixa descrita acima e o parâmetro ΔE_1 dentro da faixa $10472,45 \leq \Delta E_d \leq 11211,76$.

Observa-se que a faixa de tempos de residência é ampla para todos os iniciadores. No caso dos reatores industriais típicos, tem-se que as faixas de tamanho do reator estão entre $20 - 100m^3$, e que os tempos de residencia por exemplo para o caso do reator de Poliestireno se encontra na faixa de $1h - 3h$. (SALDIVAR-GUERRA e VIVALDO-LIMA, 2013) De acordo com o exposto só as polimerizações que são iniciadas por 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila ou Peróxido Lauroíla seriam reações sus-

ceptíveis a apresentar comportamentos dinâmicos não lineares em reatores de escala industrial, embora todos os sistemas possam ser avaliados experimentalmente no laboratório, em especial os que apresentam menores tempos de residência.

Na figura 4.46 é possível observar o planalto. Note-se que os expoentes de Lyapunov positivos estão bem próximos de zero, que indica que o comportamento caótico se encontra imerso dentro de um espaço no qual ocorrem diferentes comportamentos com tendência oscilatória periódica. Além disso, chama a atenção a baixa magnitude dos expoentes de Lyapunov ($\lambda < 1$). Outra família de casos caóticos pode ser extraída da 4.46 determinando os pontos para os quais $\lambda > 0$.

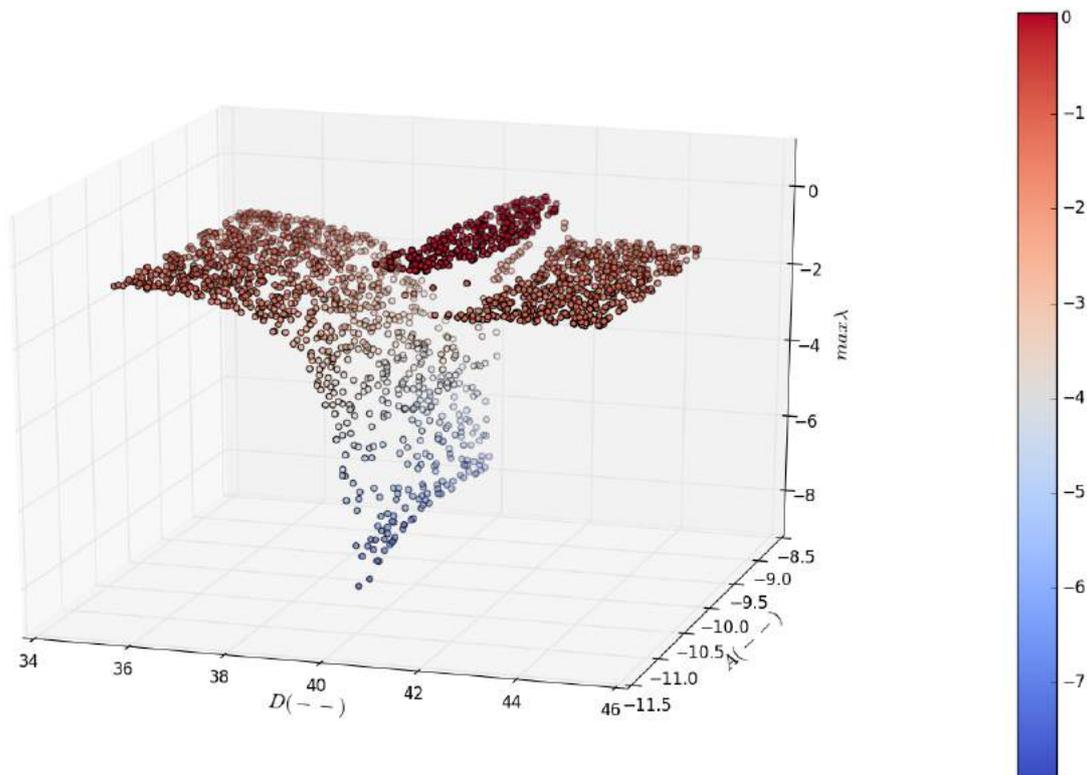


Figura 4.47: Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym3 numa malha paramétrica bidimensional

A figura 4.47 mostra a distribuição dos pontos calculados na malha bidimensional dos parâmetros D e A . Observa-se que o expoente de Lyapunov forma uma função suave no intervalo $D = 34.0; D \approx 40.0$. Depois desse intervalo, o comportamento começa a ter uma natureza mais acidentada. A distribuição de pontos é uniforme e a densidade de pontos no espaço considera-se suficiente para descrever o comportamento do sistema.

Com relação ao sistema Polym4, a análise do máximo expoente de Lyapunov foi realizada determinando o espectro de Lyapunov para 5000 pontos dentro da malha dos parâmetros D e A fixados na Tabela 3.1. Os outros parâmetros foram

fixados conforme a Seção 3.6.1 e Tabelas 3.3 e 4.2.

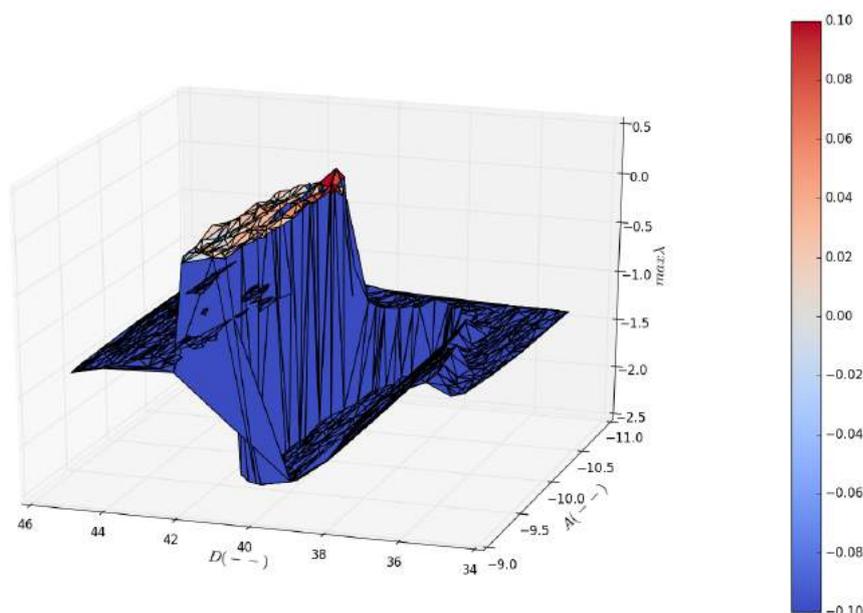


Figura 4.48: Máximo expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional

A Figura 4.48 mostra o comportamento do maior expoente de Lyapunov do sistema Polym4 na malha paramétrica $D - A$. De forma semelhante ao caso do sistema Polym3, observa-se o surgimento de um planalto entre os intervalos $D \approx (40.9; 42.0)$ e $A \approx (-10.5; -9.0)$. O comportamento do expoente de Lyapunov é decrescente no intervalo $D \approx (35.0; 40.9)$. Na região posterior ao planalto, o comportamento dos expoentes de Lyapunov é aproximadamente estável e os sinais se mantêm negativos.

De forma análoga ao caso Polym3 o intervalo do parâmetro D no planalto corresponde de forma aproximada ao intervalo definido pelas localizações das bifurcações de Hopf $D = 40.85$ e $D = 41.6$ detetadas usando a análise de estabilidade local da Seção 4.3.1. Portanto, para o sistema Polym4 todos os comportamentos não lineares se encontram também dentro da faixa definida pelas bifurcações de Hopf. Nos dois sistemas vale destacar a grande proximidade dos intervalos dos respectivos planaltos.

A Tabela 4.9 mostra as propriedades dos diferentes iniciadores. Dada a grande proximidade dos intervalos, os tempos de residência dos diferentes iniciadores quase não muda em relação aos calculados na Tabela 4.7. De acordo com o acima exposto, só as polimerizações que são iniciadas por 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila ou Peróxido Lauroil seriam reações susceptíveis a apresentar comportamentos dinâmicos não lineares em reatores de escala industrial.

Tabela 4.9: Principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres, caso Polym4

| Iniciadores | Solvente | $k_{a0}(s^{-1})$ | D | $\theta(mín)$ |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|---------------|--------------------|
| 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila | Di-n-butyl ftalato (80°C) | 3,19607E+14 | [40,8 ; 41,6] | [27,3 ; 60,79] |
| Peróxido de benzóila | Di-n-butyl ftalato (117°C) | 3,39013E+13 | [40,8 ; 41,6] | [172,63 ; 700,07] |
| | Cumeno (45°C) | 1,15133E+13 | [40,8 ; 41,6] | [257,54 ; 573,16] |
| | Nitrobenzeno (30°C) | 1,24217E+13 | [40,8 ; 41,6] | [758,33 ; 1687,73] |
| | Tolueno (30°C) | 1,15133E+13 | [40,8 ; 41,6] | [702,88 ; 1564,29] |
| Peróxido Lauroil | Estireno (50°C) | 1,19129E+14 | [40,8 ; 41,6] | [73,29 ; 163,12] |

Vale destacar que a inclusão do efeito térmico da camisa (Polym4) não muda notoriamente os intervalos do parâmetro D em relação ao caso do reator sem camisa (Polym3)

Na figura 4.48 pode-se observar em detalhe a estrutura do planalto. Esse planalto é menos uniforme do que o planalto do sistema Polym3, identificando-se uma grande quantidade de picos, sendo que o pico mais caótico (vermelho) se encontra aproximadamente na região entre $D \approx (40, 3; 40, 8)$ e $A \approx (-10, 3; -10, 5)$.

Note-se que a diferentemente do caso do sistema Polym3, o parâmetro A exerce uma maior influencia. Isso é evidenciado pelo surgimento de vários picos ou estruturas de comportamentos locais. Por exemplo, no caso do sistema Polym3 o planalto existia para praticamente todo o intervalo de malha do parâmetro A ; neste caso, o planalto só existe para um certo intervalo de valores do parâmetro A . Além disso, é importante ressaltar que o sistema Polym4 apresenta instâncias mais caóticas do que o sistema Polym3, lembrando que o tamanho dos planaltos é quase igual para os dois casos.

A Figura 4.49 mostra a distribuição dos pontos calculados na malha bidimensional dos parâmetros D e A . Tal como no caso do sistema Polym3, o expoente de Lyapunov forma uma função suave no intervalo $D = 34.0; D \approx 40.0$. Observa-se que vários casos caóticos deste sistema são facilmente identificáveis (pontos vermelhos).

Outro aspecto a considerar é o efeito dos parâmetros $C1$ e $C2$ sobre os expoentes de Lyapunov, uma vez que esses parâmetros definem a dinâmica inteira do balanço de energia da camisa.

A análise do máximo expoente de Lyapunov neste caso foi realizada determinando o espectro de Lyapunov para 5000 pontos dentro da malha dos parâmetros $C1$ e $C2$ fixados na Tabela 3.1. Os outros parâmetros foram fixados conforme a Seção 3.6.1 e Tabelas 3.3 e 4.2.

A Figura 4.50 apresenta o comportamento do expoente máximo de Lyapunov.

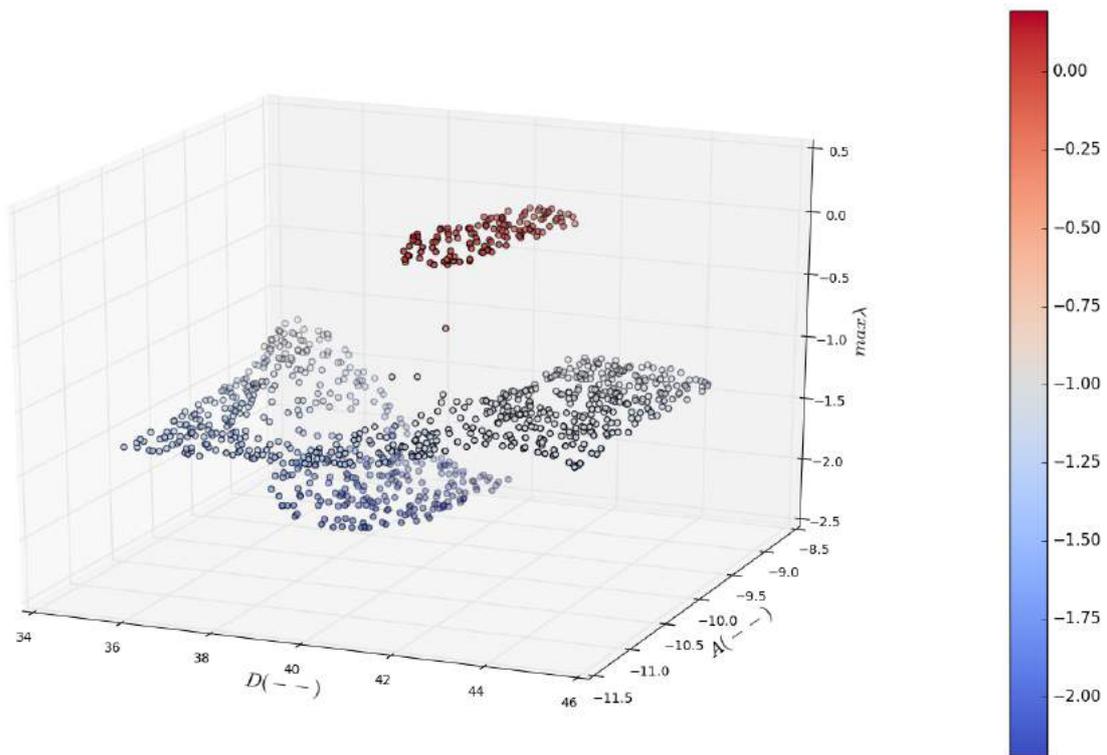


Figura 4.49: Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional

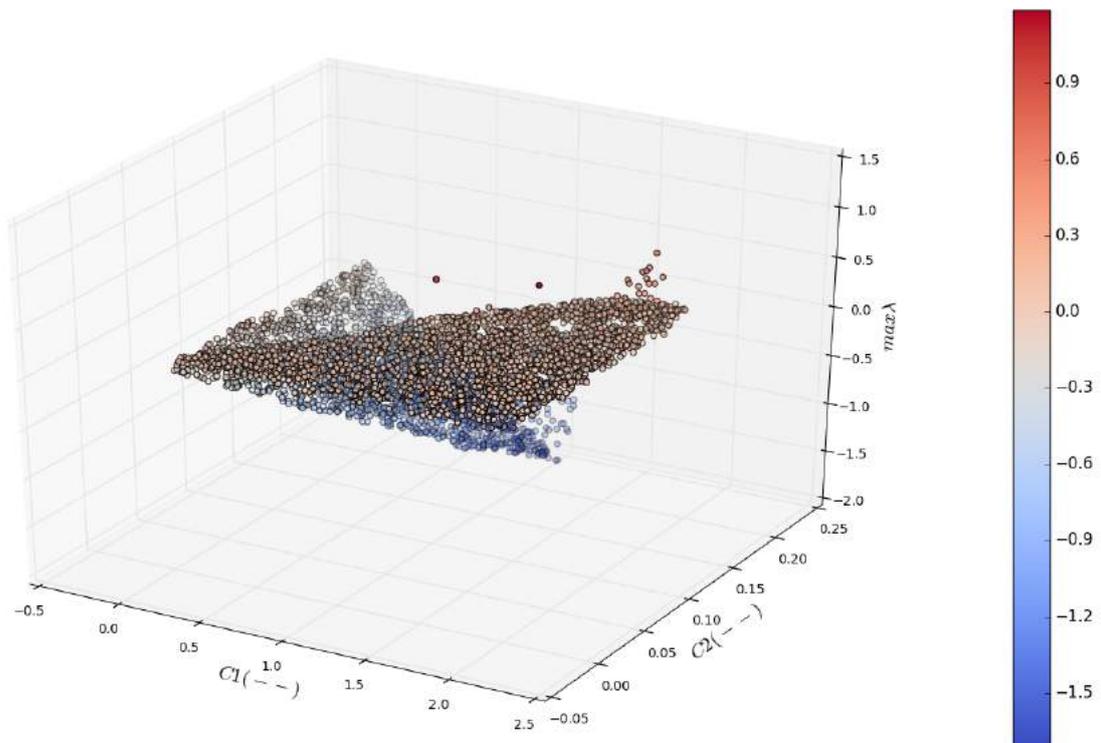


Figura 4.50: Distribuição dos pontos de cálculo do expoente de Lyapunov do sistema Polym4 numa malha paramétrica bidimensional $C1 - C2$

Para as condições consideradas observa-se que o comportamento, é em quase todo o espaço é de carácter oscilatório. Destaca-se a presença de vários picos que indicam a existência de expoentes $\lambda > 0$. Ao contrário ao caso da malha bidimensional $D - A$, tem-se casos caóticos distribuídos ao longo do espaço (na malha $D - A$ os casos caóticos estavam concentrados dentro do planalto)

Outra característica importante é que os valores do máximo expoente de Lyapunov se encontra em um intervalo mais estreito em relação à malha $D - A$, e para uma grande região do espaço é garantido um comportamento pelo menos oscilatório periódico. Mais casos de dinâmicas caóticas podem ser encontrados na figura 4.50 identificando os respectivos pontos.

As anteriores observações são compatíveis com os resultados obtidos na seção 4.2, onde foi possível observar que os 7 casos caóticos possuíam valores de D e A muito próximos entre si, enquanto os valores de $C1$ e $C2$ variavam em um intervalo mais amplo.

Na figura 4.50 também ilustra-se a distribuição uniforme dos pontos calculados para o sistema Polym4. Um comportamento interessante que pode ser observado corresponde ao fato de que a estabilidade do sistema pode ser dividida em duas regiões espaciais. Considerando o plano bidimensional $C1 - C2$, na área superior delimitada pela diagonal do plano observa-se que o expoente de Lyapunov tende a diminuir; ou seja, em essa região paramétrica o sistema tende a ganhar estabilidade. Na área inferior, delimitada pela diagonal o sistema apresenta comportamento complexo, que pelo menos é oscilatório periódico.

4.3.4 Análise da estabilidade local de trajetórias: Matriz J

A análise de estabilidade de uma trajetória no sistema dinâmico foi realizado pela avaliação dos valores característicos ou multiplicadores da matriz de Jacobiana J para uma trajetória que passa pelo ponto de equilíbrio x_q mais próximo à região de atração.

Os cálculos da matriz Jacobiana foram realizados conforme explicado na Seções 3.2.2.2 e 3.6.6.3 para o fluxo do atrator de Rossler (Eq. 3.2.1), o caso 13 do atrator Polym3 (Seção 4.2.1.3) e o caso 16 do atrator Polym4 (Seção 4.2.2.3). As condições paramétricas foram fixadas conforme a Seção 4.3 e os atratores correspondem aos mesmos atratores analisados na Seção 4.3.1.

CVITANOVIĆ *et al.* (2016) reportou a existência de uma órbita periódica simples (de único período) do fluxo de Rossler para um ponto periódico

$x_p = (9.2690828474963798, 0.0, 2.5815927750254137)$ e um período $T = 5.8810885346818402$. Para propósitos de validação da metodologia de cálculo foi utilizado essa órbita periódica como "Benchmark".

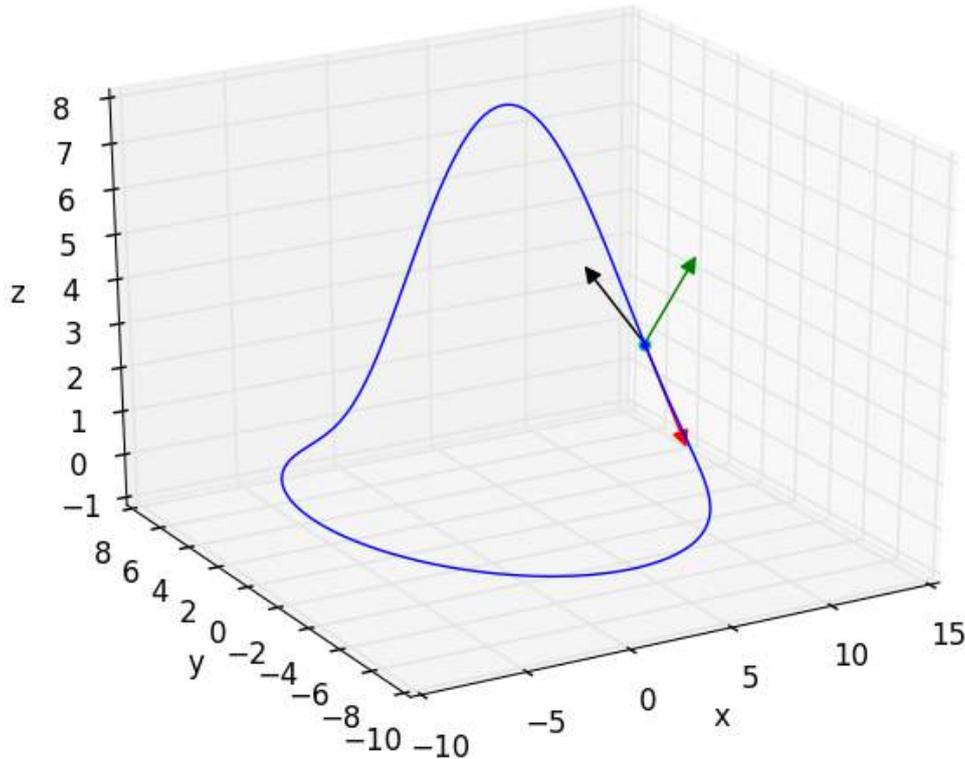


Figura 4.51: Vetores característicos da matriz Jacobiana numa órbita periódica do sistema Rossler

As equações do fluxo do atrator Rossler (Eq. 3.2.1) formam integradas, tomando o ponto periódico x_p como condição inicial e o período T como tempo de integração. As condições paramétricas do fluxo correspondem às mesmas condições paramétricas do atrator caótico ($a = 0.2; b = 0.2; c = 5.7$).

Na Figura 4.51 apresenta-se o ciclo ou órbita fechada de período simples. Observa-se que o período T corresponde exatamente ao tempo para o qual a trajetória que sai do ponto periódico x_p retorna ao mesmo ponto. As setas representam os três vetores característicos da matriz Jacobiana. Observa-se que existe um vetor característico marginal, que tem a mesma direção do fluxo (seta vermelha), lembrando que a existência de um vetor característico marginal é uma propriedade natural dos ciclos limites já que constituem uma medida invariante.

A Figura 4.52 mostra uma parte da trajetória caótica do caso 13 do sistema Polym3 com os respectivos três vetores característicos da matriz Jacobiana. Observa-se que para o intervalo de integração a trajetória mantém seu comportamento assintótico e nunca retorna num ponto periódico x_p . Daí, que nenhum dos

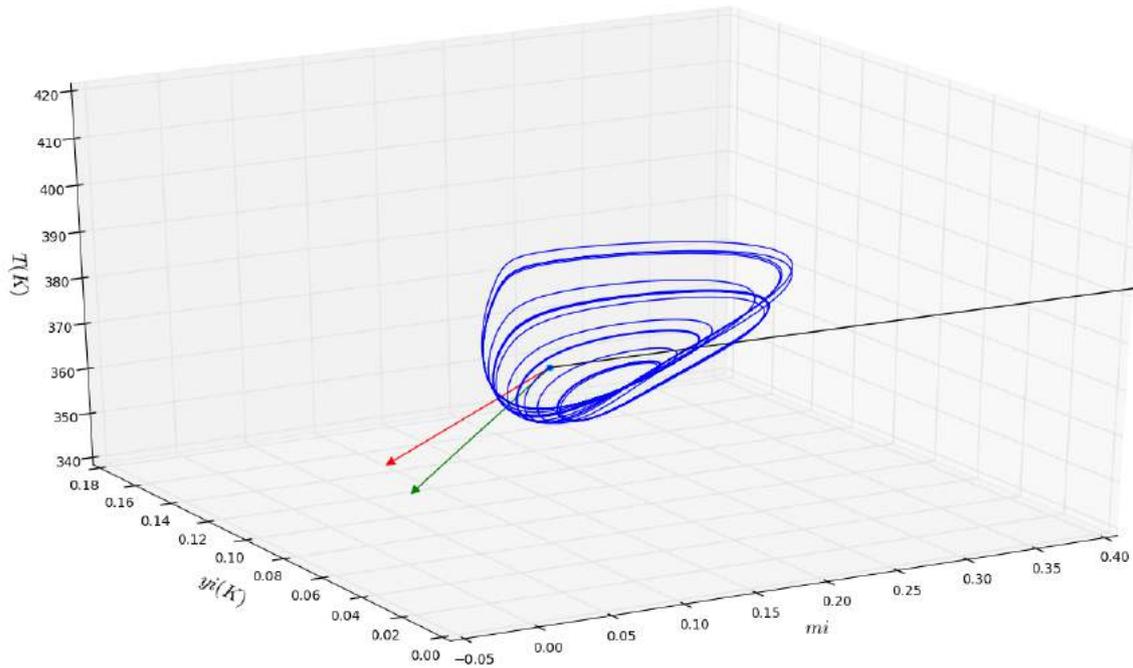


Figura 4.52: Vetores característicos da matriz Jacobiana na trajetória caótica do sistema Polym3

vetores característicos possui uma direção marginal.

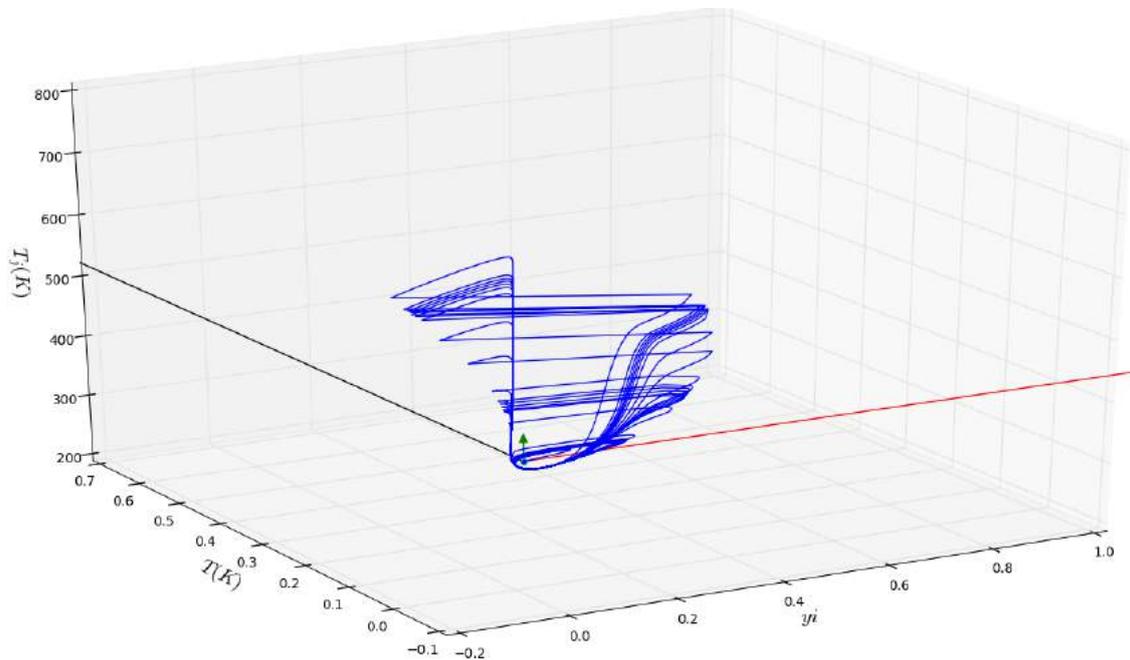


Figura 4.53: Vetores característicos da matriz Jacobiana na trajetória caótica do sistema Polym4

Na figura 4.53 ilustra-se uma parte da trajetória caótica do sistema Polym4 do caso 16. Dado que a representação do fluxo acontece no espaço tridimensional, só são mostrados três dos quatro vetores característicos de matriz Jacobiana. Para o

Tabela 4.10: Multiplicadores de estabilidade da matriz J dos fluxos de estudo

| Sistema dinâmico | $\lambda_1(bits)$ | $\lambda_2(bits)$ | $\lambda_3(bits)$ | $\lambda_4(bits)$ |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Rossler | 0.9999 | $8.9321e - 13$ | -2.4039 | -- |
| Polym3 | $2.3874e + 92$ | $1.2132e + 75$ | $2.8574e + 78$ | -- |
| Polym4 | $1.8757e + 54$ | $-6.1601e + 29$ | $-6.8015e + 14$ | $2.1703e + 32$ |

tempo de integração considerado, todos os vetores característicos possuem direções não marginais ao fluxo.

Na Tabela 4.10 apresentam-se os correspondentes multiplicadores de estabilidade (valores característicos da matriz J) dos três diferentes sistemas estudados. Para o sistema de Rossler, cuja trajetória correspondia a um ciclo ou órbita fechada, observa-se que o segundo multiplicador de Floquet (quando a trajetória corresponde a um ciclo o multiplicador de estabilidade passa a chamar-se multiplicador de Floquet) corresponde ao multiplicador marginal $\lambda_2 = 0$. Além disso, o primeiro multiplicador $\lambda_1 > 0$, pelo que se pode dizer que o fluxo se expande na direção correspondente e o terceiro multiplicador $\lambda_3 < 0$ o qual indica uma contração do fluxo na direção respectiva.

Considerando o critério de estabilidade de ciclos da Seção 3.2.3.2, pode-se classificar o ciclo de Rossler como Hiperbólico, sela ou instável a perturbações fora da variedade estável, uma vez que $|\Lambda_1| > 1$ e $|\Lambda_3| < 1$. Ou seja, existem direções que saem do círculo unitário $|\Lambda_j| > 1$ (instáveis) e outras direções que não saem do círculo unitário $|\Lambda_j| < 1$ (estáveis).

No caso das trajetórias caóticas dos sistemas Polym3 e Polym4 não foi possível identificar órbitas periódicas simples, daí que não existem expoentes marginais nas respectivas matrizes Jacobianas. A trajetória caótica do sistema Polym3 apresentou $\lambda_{1,2,3} > 0$, o que significa que a vizinhança associada à condição inicial sofreu deformações expansivas em todas as direções do fluxo (y, m e T); ou seja, o fluxo é instável sob a condição temporal de integração. Por outro lado, a trajetória caótica do sistema Polym4 mostrou multiplicadores de estabilidade positivos e negativos ($\lambda_{1,4} > 0$ e $\lambda_{2,3} < 0$), o que indica que a vizinhança sofreu deformações expansivas nas direções do fluxo y e T_j , e deformações de contração nas direções m e T . Daí que a trajetória tem um carácter hiperbólico instável.

4.4 Continuação paramétrica

A análise e identificação de singularidades nos pontos de equilíbrio é frequentemente realizada com o auxílio de técnicas de continuação paramétrica. Para os propósitos deste trabalho, a continuação paramétrica permite identificar bifurcações, comportamentos estáveis e instáveis do sistema dinâmica em função de um ou mais parâmetros do modelo. Além disso, a continuação paramétrica permite validar muitos dos resultados apresentados anteriormente.

A análise de continuação paramétrica é implementada para o caso 13 do sistema Polym3 e o caso 16 do sistema Polym4. Duas ferramentas foram utilizadas: em uma primeira instância é usado o software *AUTO07* e posteriormente foi usado o software *MATCONT*. As simulações foram executadas conforme as metodologias explicadas na Seção 3.6.4.

4.4.1 Bifurcações codimensão 1: AUTO

Tal e como foi descrito na metodologia (seção 3.6.4), o procedimento de continuação precisa que seja providenciado um estado estacionário do sistema dinâmico. Para o caso do atrator do sistema Polym3 foi determinado o estado estacionário estável $x_q = (y_q, m_q, T_q) = (1.17542, 0.55429, 307.46793)$ via simulação dinâmica. O parâmetro de bifurcação escolhido foi o parâmetro D , cuja inicialização começou em $D = 42.0$.

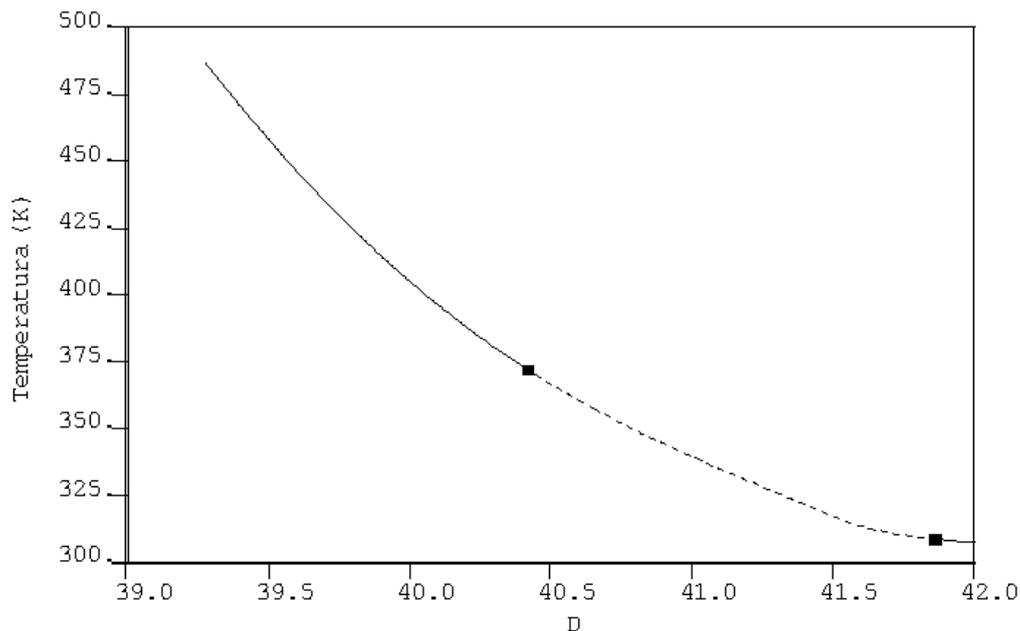


Figura 4.54: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3: Soluções estacionárias

A Figura 4.54 mostra o ramo de soluções estacionárias obtido para o sistema Polym3 a partir do ponto de equilíbrio x_q proporcionado. No diagrama, os ramos estáveis e instáveis são representados, respectivamente por — e ---. Pontos de bifurcação de Hopf são indicados pelo símbolo (■).

Observa-se que os equilíbrios instáveis se encontram no meio das duas bifurcações de Hopf. A primeira bifurcações de Hopf se encontra localizada em $D = 41.8645$ com uma temperatura $T = 308.734$. Os respectivos valores característicos correspondem a $(7.45035e - 09 - 4.41281i, 7.45035e - 09 + 4.41281i, -0.73092)$. Claramente se observa que a parte real dos valores característicos complexos é praticamente zero, ou seja, o sistema possui valores característicos imaginários puros, que é uma condição necessária na definição de uma bifurcação de Hopf.

A segunda bifurcação de Hopf localiza-se em $D = 40.4208$ e $T = 372$ e tem valores característicos iguais a $(3.54476e - 06 - 1.42272i, 3.54476e - 06 + 1.42272i, -3.78223)$. Nas duas bifurcações, observa-se que podem ocorrer a temperaturas muito próximas das temperaturas de polimerização que são usais nas práticas industriais. Isso mostra a possibilidade de comportamentos oscilatórios serem observados experimentalmente, mesmo quando pequenos reatores de escala de laboratório são utilizados.

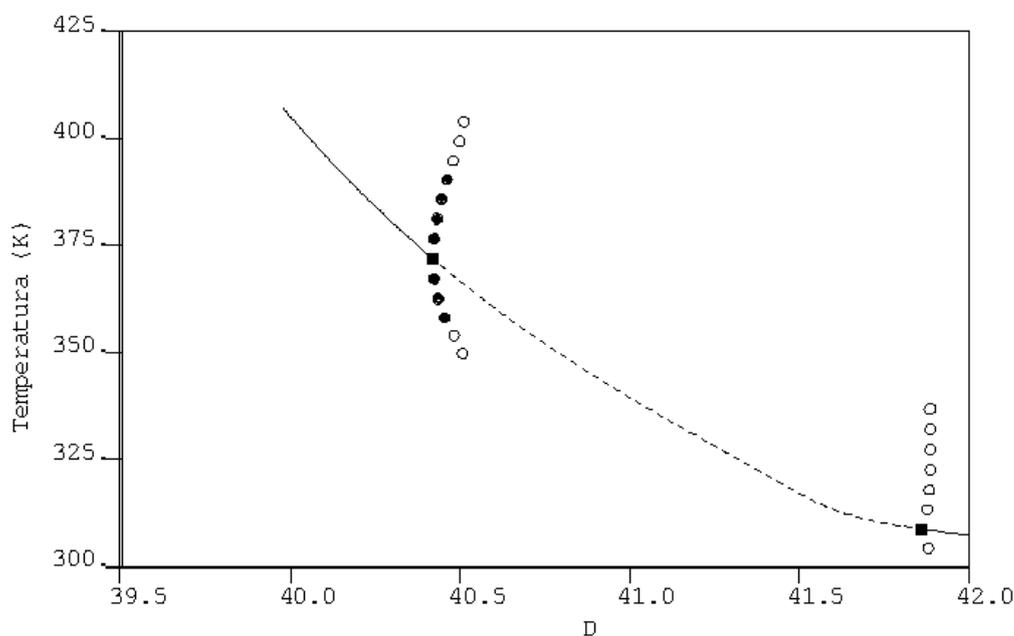


Figura 4.55: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3: Soluções periódicas

A Figura 4.55 mostra os ramos de soluções oscilatórias periódicas obtidos a partir das continuações paramétricas nos pontos de bifurcação de Hopf.

Em relação às soluções oscilatórias, tem-se que os ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis estão representados respectivamente por (●) e (○), lembrando que os ramos de soluções periódicas originam-se a partir dos pontos de bifurcação de Hopf (HB). Os ramos de soluções mostram as temperaturas máximas e mínimas de oscilação do reator de polimerização. Pode-se verificar que as oscilações periódicas obtidas na simulação são esperadas em escalas de temperatura de relevância industrial. Destaca-se que no ramo superior o sistema muda de estabilidade ao longo do ramo.

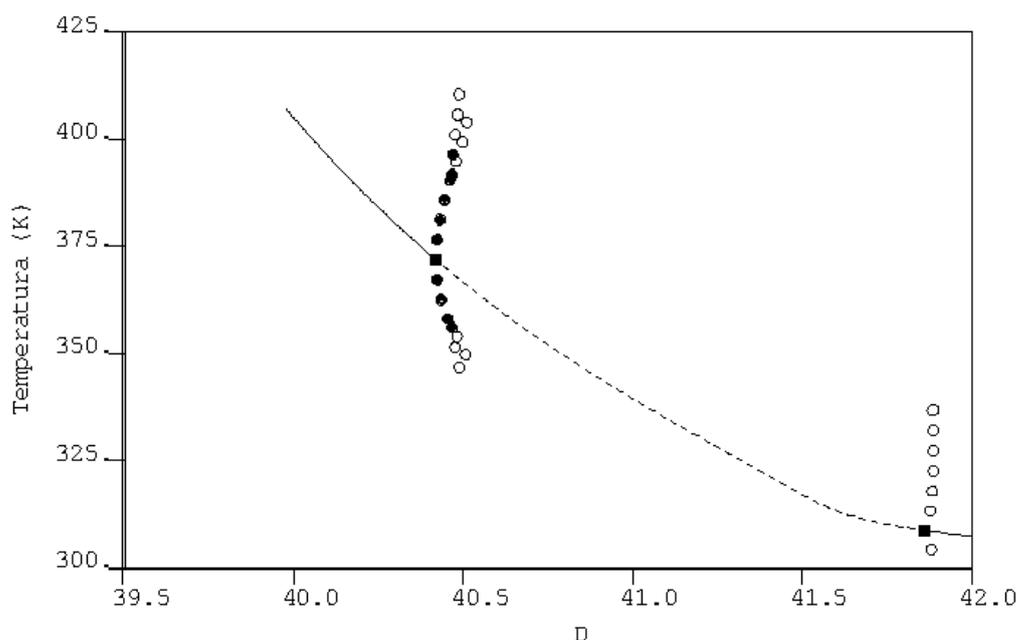


Figura 4.56: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym3: Soluções periódicas ramificadas

Na Figura 4.56 são vistas outras bifurcações em ramos de órbitas periódicas. Uma delas é a bifurcação do tipo duplicação de período (PD), em que número de máximos e mínimos da órbita periódica dobra. Observa-se que, quando ocorre a duplicação de período, a órbita que era estável antes da bifurcação passa a ser instável.

Em alguns sistemas dinâmicos são usuais as cascatas de bifurcações de duplicação de período, em que ramos de soluções periódicas sofrem sucessivas duplicações, tornando a dinâmica do sistema cada vez mais complexa. Por outro lado, uma sequência de cascatas pode levar ao surgimento de comportamento caótico como consequência do acúmulo de órbitas instáveis em uma região paramétrica estreita SAVI (2006).

Observa-se que o reator, a princípio, oscila num período único nos pontos

de bifurcação de Hopf; posteriormente, as oscilações dobram o período para cada bifurcação de duplicação de período.

Para o caso do atrator do sistema Polym4 foi determinado o estado estacionário estável $x_q = (y_q, m_q, T_q) = (1.2185, 0.32821, 305.70692, 297.66245)$ via simulação dinâmica. O parâmetro de bifurcação escolhido foi o parâmetro D , cuja inicialização começou em $D = 42.0$.

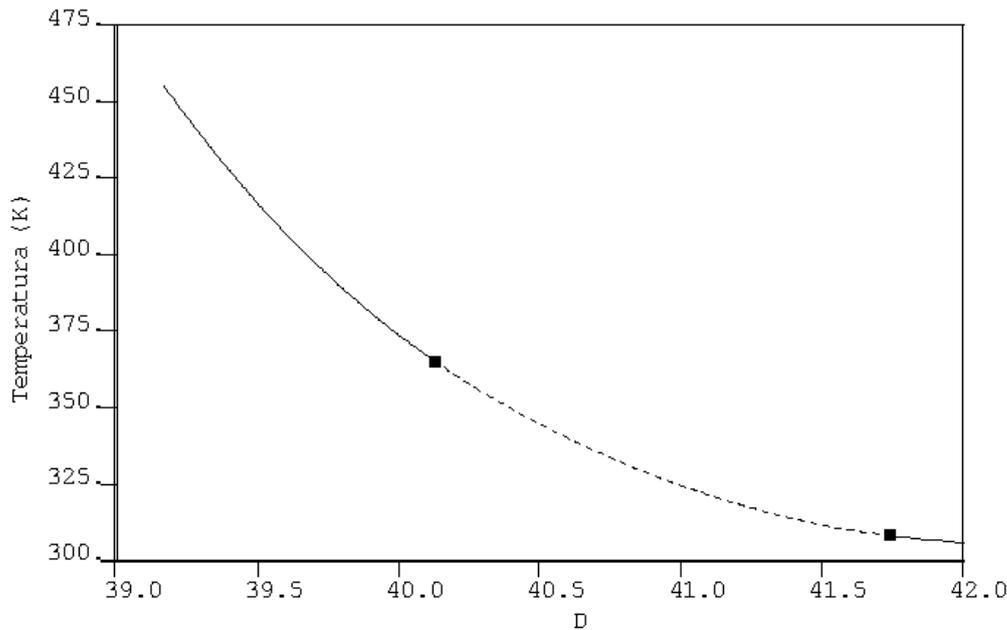


Figura 4.57: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4: Soluções estacionárias

A figura 4.57 apresenta a continuação paramétrica do ponto de equilíbrio x_q proporcionado, sendo possível identificar a estabilidade do ramo de soluções estacionárias do sistema. Tal como no sistema Polym3, as soluções estacionárias são instáveis entre as bifurcações de Hopf.

A primeira bifurcação de Hopf está localizada em $D = 41.739$ com uma temperatura $T = 308.169$. Os respectivos valores característicos correspondem a $(1.07343e - 06 - 7.90764i, 1.07343e - 06 + 7.90764i, -0.75219, -1.53807)$ sendo dois valores reais e dois valores imaginários puros. A segunda bifurcação de Hopf localiza-se em $D = 40.1312$ e $T = 365,053$ e tem valores característicos iguais a $(3.53710e - 08 - 19.27i, 3.53710e - 08 + 19.27i, -1.49217, -4.23794)$. Destaca-se que as temperaturas das bifurcações de Hopf são de total relevância para os reatores industriais, devido a sua proximidade com as temperaturas típicas de operação do reator.

Os ramos periódicos que foram obtidos via continuação paramétrica dos pontos de bifurcação de Hopf são apresentados na Figura 4.58. Observa-se que os ramos

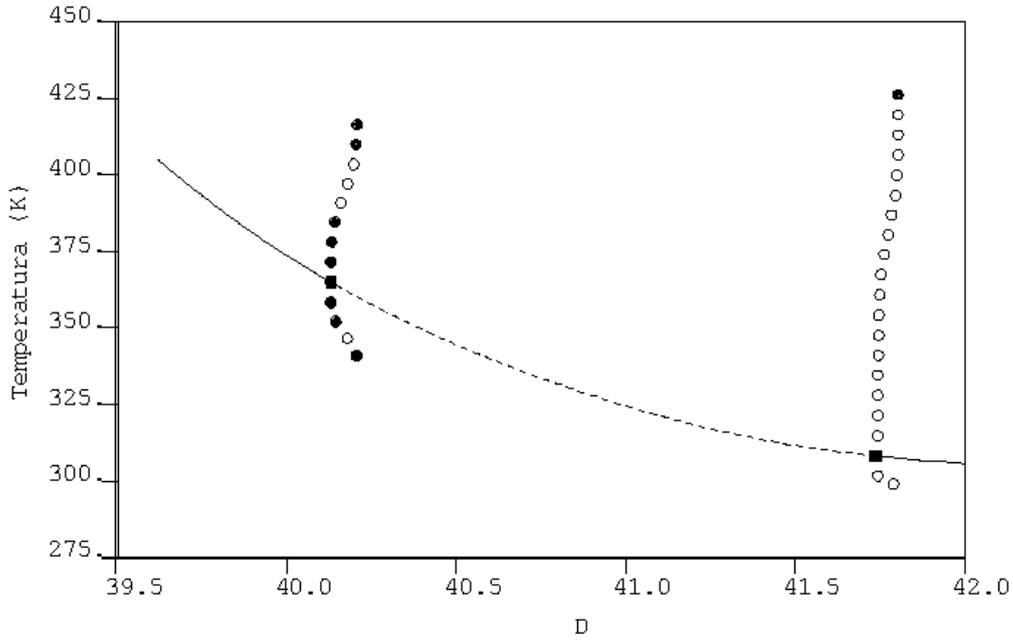


Figura 4.58: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4: Soluções periódicas

periódicas da segunda bifurcação são na sua maioria estáveis, enquanto os ramos periódicos da primeira bifurcação de Hopf são instáveis. O tamanho dos ramos indica que as oscilações associadas à primeira bifurcação de Hopf tem maior amplitude do que as oscilações associadas à segunda bifurcação de Hopf.

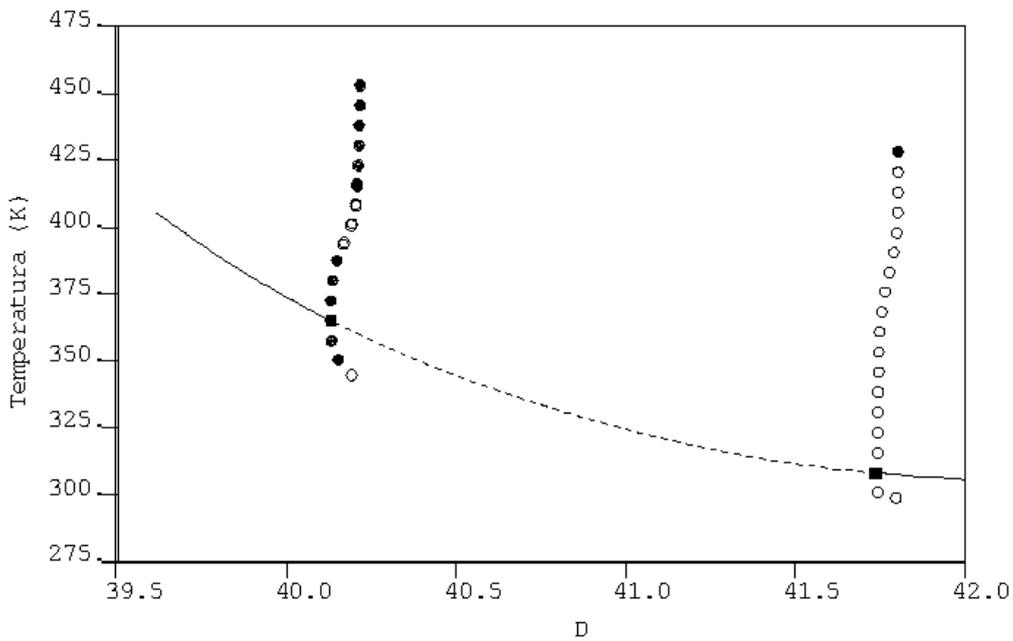


Figura 4.59: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4: Soluções periódicas por duplicação

As continuações paramétricas construídas a partir das bifurcações de duplicação de período mostram que os ramos estão muito próximos uns dos outros, parecendo gerar mudanças de estabilidade ao longo do ramo. Também o tamanho dos ramos é incrementado pelo que as oscilações tendem a flutuar num intervalo de temperatura maior.

O processo de continuação paramétrica pode-se estender indefinidamente sobre todos os possíveis pontos de duplicação de período que o sistema possa apresentar, podendo ser identificada uma possível rota do caos por cascatas de duplicação de período.

4.4.2 Bifurcações codimensão 2: MATCONT

Um dos aspectos mais importantes discutidos na Seção 3.6.4 foi a impossibilidade do software AUTO identificar pontos de bifurcação de codimensão 2 (Seção 3.2.7.2). Considerando tal aspecto foram implementadas as continuações paramétricas no MATCONT para complementar as observações e resultados obtidos na Seção 4.4.1.

O atrator do sistema Polym4 foi simulado considerando o mesmo equilíbrio x_q da continuação no AUTO.

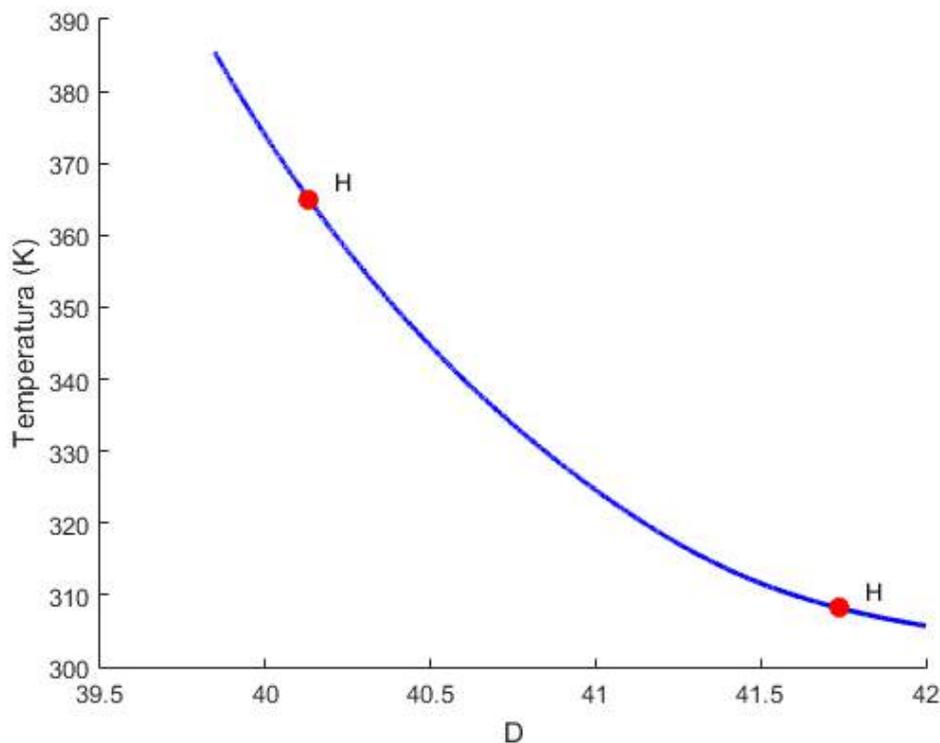


Figura 4.60: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4 via MATCONT: Soluções estacionárias

A figura 4.60 mostra o diagrama de bifurcação das soluções estacionárias, sendo que os pontos vermelhos representam as singularidades. O marcador H indica a presença de uma bifurcação de Hopf. A localização da primeira bifurcação de Hopf encontra-se em $D = 41.7393$ e $T = 308.1685K$. A segunda bifurcação de Hopf localiza-se em $D = 40.1312$ e $T = 365.0529K$. Observa-se que as localizações obtidas nas continuações por ambos métodos (MATCONT e AUTO) são iguais, mostrando a consistência das simulações.

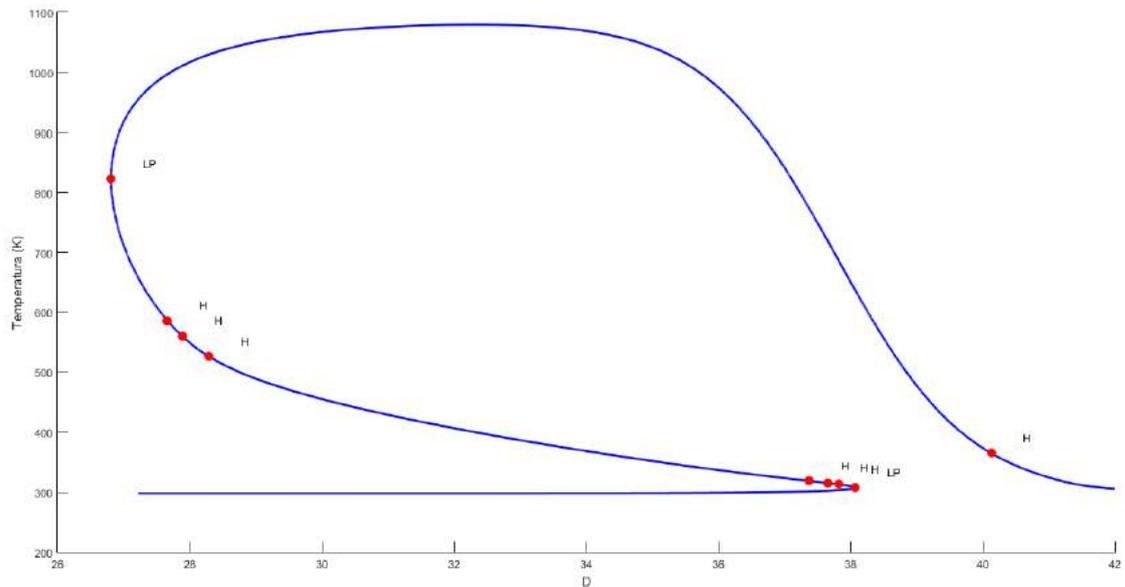


Figura 4.61: Diagrama de bifurcação estendido para o sistema Polym4 via MATCONT: Soluções estacionárias

A figura 4.61 apresenta o diagrama de bifurcação dos ramos estacionários, mas estendido numa faixa paramétrica maior. Destaca-se o surgimento de duas bifurcações de ponto limite (LP), e a presença de seis selas neutrais (que não são propriamente bifurcações, mas tem uma ligação direta com bifurcações de Hopf) e bifurcações de ordem superior. A análise de continuação no caso permite identificar outras regiões paramétricas que apresentam comportamentos não lineares, de forma que o procedimento de continuação paramétrico auxiliar a busca de soluções oscilatórias.

A Figura 4.61 mostra o resultado da continuação paramétrica sobre um ponto de bifurcação de Hopf, que consiste na curva de soluções estacionárias que se encontra conectada à curva de Hopf. A continuação paramétrica requerida para calcular a curva de Hopf é realizada com dois parâmetros que para o caso em particular foram D e Λ .

A curva de Hopf observada começa num ponto de bifurcação de Hopf e termina no outro, de tal forma que a curva é completamente fechada. No caminho da curva de

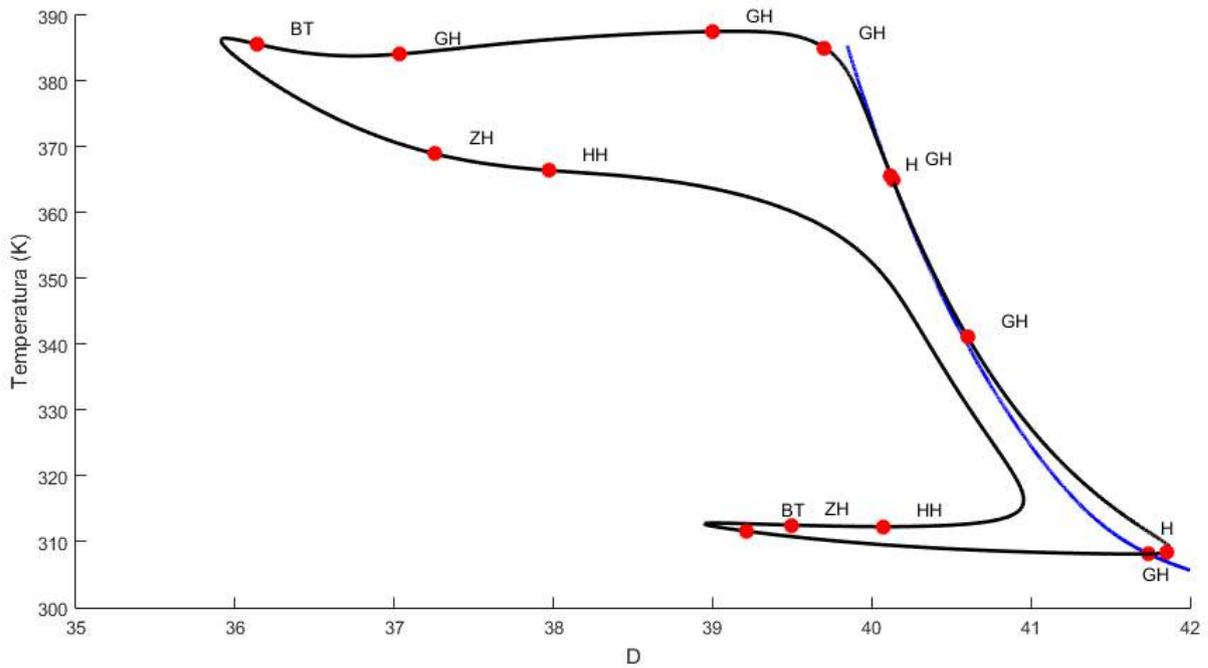


Figura 4.62: Diagrama de bifurcação para o sistema Polym4 via MATCONT:Curva de Hopf

Hopf, observa-se o surgimento de varias bifurcações de codimensão 2: 6 bifurcações generalizadas de Hopf (GH), 2 bifurcações zero de Hopf (ZH), 2 bifurcações duplas de Hopf (HH) e 2 bifurcações Bogdanov-Takens (BT).

A identificação das bifurcações de codimensão 2 é de grande importância, sendo que as interações entre ramos de órbitas instáveis e pontos fixos pode complicar ainda mais a dinâmica, gerando bifurcações mais complexas e que permitem identificar possíveis rotas de caos. Por exemplo, as bifurcações de Bogdanov-Takens normalmente estão associadas ao surgimento de órbitas homoclínicas, que é uma rota de caos via bifurcação global (KUZNETSOV, 2013).

O MATCONT também permite realizar continuação paramétrica sobre os ciclos limites associados aos pontos de bifurcação de Hopf.

A Figura 4.63 mostra as famílias de ciclos limites que se derivam a partir das duas bifurcações de Hopf. Os ciclos limites mais externos apresentam um período maior do que os ciclos limites internos. A continuação projeta o ciclo limite sobre um espaço bidimensional, dada pelas bases x_1 e x_2 das variáveis do reator m e y . A geometria dos ciclos se conserva ao longo da continuação.

Com o objetivo de confirmar a existência dos ciclos limites nos pontos de bifurcação de Hopf foram realizadas as respectivas simulações dinâmicas, tomando o valor D de cada bifurcação.

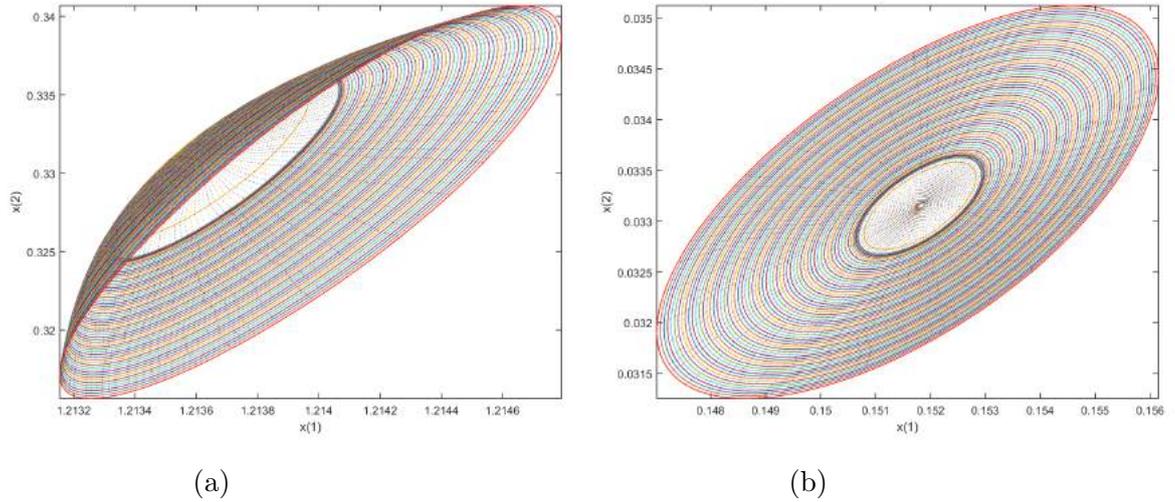


Figura 4.63: Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação das bifurcações de Hopf : (4.63a) corresponde à primeira bifurcação de Hopf; e (4.63b) corresponde à segunda bifurcação de Hopf

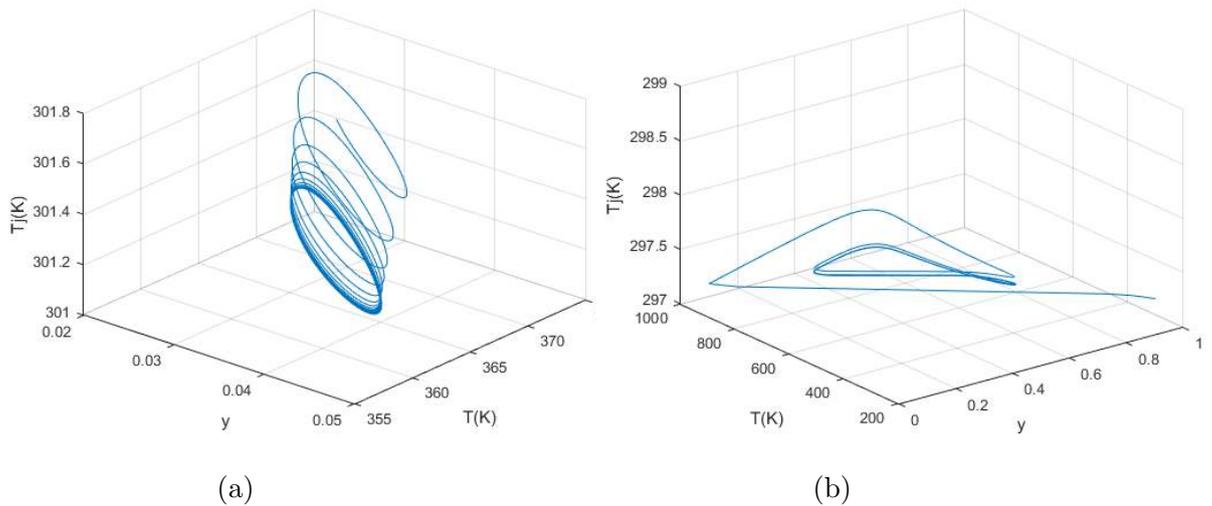


Figura 4.64: Espaços de fases dos ciclos limites obtidos por simulação dinâmica : (4.64a) corresponde à primeira bifurcação de Hopf; e (4.64b) corresponde à segunda bifurcação de Hopf

A figura 4.64 confirma via simulação dinâmica a existência dos ciclos limites originados nas bifurcações de Hopf.

É importante destacar que as localizações aproximadas das bifurcações de Hopf obtidas pela análise de estabilidade da matriz A na seção 4.3.1 são muito próximas das localizações obtidas pelos métodos de continuação paramétrica (MATCONT e AUTO), dando consistência às simulações. Além disso, a análise de continuação paramétrica confirma que todas as não linearidades e instabilidades do sistema se encontram entre as das duas bifurcações de Hopf (Figura 4.57) que também é coe-

rente com o a região paramétrica em que surge o planalto na análise dos expoentes de Lyapunov (figura 4.49).

Baseado no explicado acima, é relevante determinar o comprimento do intervalo D que é delimitado pelas bifurcações de Hopf, que para os propósitos deste trabalho, é chamado de *intervalo de Hopf*, uma vez que o tamanho do intervalo está diretamente relacionado com a probabilidade de fenômenos não lineares e oscilatórios acontecerem, já que a faixa paramétrica de tempos de residência e constantes de iniciador seriam maiores.

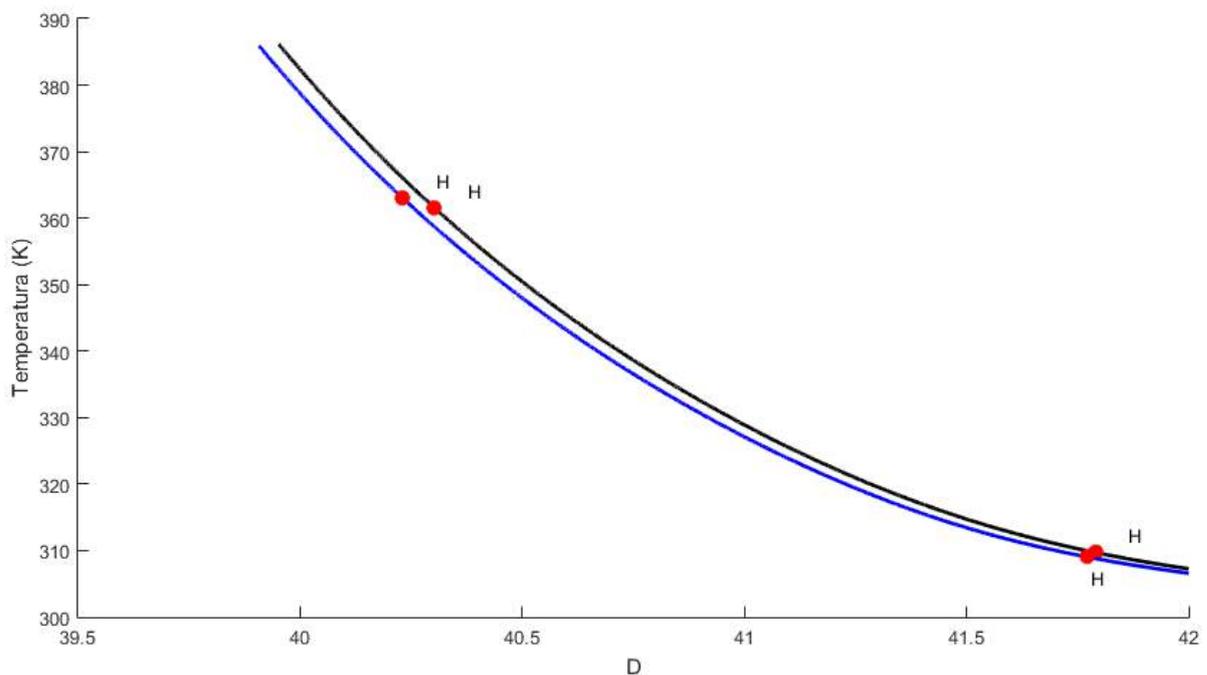


Figura 4.65: Ramos estacionários do sistema Polym4 para $C1 = 0.5$ (preto) e $C1 = 1.5$ (azul)

Na figura 4.65 mostram-se duas continuações paramétricas do sistema Polym4 realizadas para dois diferentes valores do parâmetro $C1$. Para cada uma das continuações foi necessário providenciar um estado estacionário o qual varia em função do parâmetro $C1$. Identifica-se um deslocamento leve do ramo estacionário para esquerda; a medida que $C1$ aumenta. Também é possível observar que as localizações dos pontos de bifurcação de Hopf não mudam consideravelmente em função do parâmetro $C1$.

Uma análise pertinente consiste no acompanhamento da distância entre os dois pontos de bifurcação de Hopf (comprimento do intervalo) em função do parâmetro $C1$.

Na figura 4.66 apresenta-se a distância do intervalo de Hopf em unidades do parâmetro D para diferentes valores do parâmetro $C1$. Observa-se que a distância

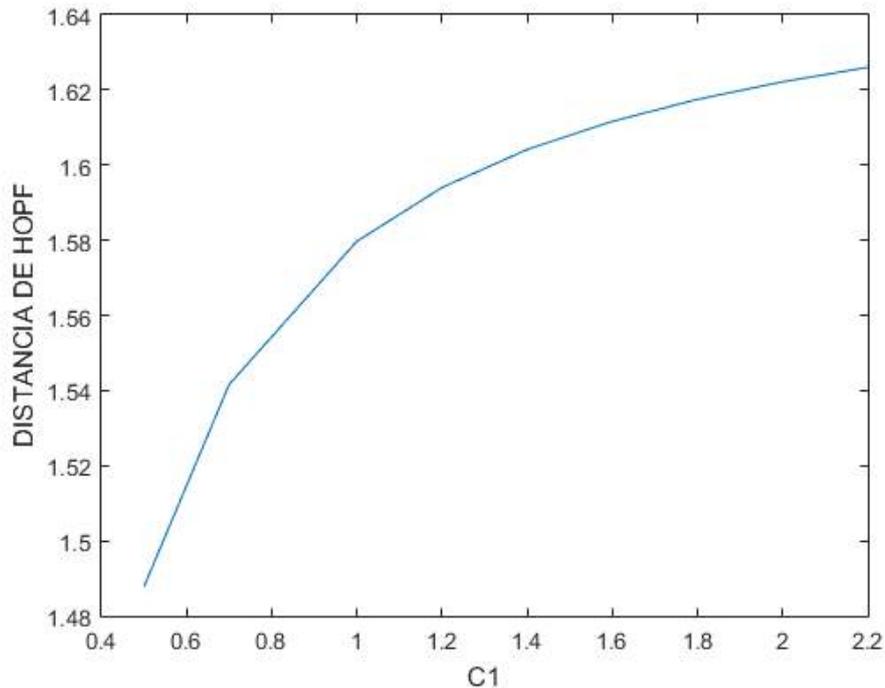


Figura 4.66: Distância do intervalo de Hopf como função do parâmetro $C1$ do sistema Polym4.

do intervalo tem uma tendência crescente, à medida que $C1$ aumenta. Aproximadamente para $C1 > 2.5$ o comprimento do intervalo se mantém constante. No entanto a distância do intervalo em geral é pouco sensível ao parâmetro $C1$, uma vez que foi preciso uma mudança em $C1$ de aproximadamente 2 unidades para obter uma mudança no intervalo de Hopf em aproximadamente 0.14 unidades (unidades do parâmetro D).

Considere-se o caso em que ocorre uma polimerização iniciada com 2.2' Azo-bis-isobutironitrila; seria preciso diminuir à metade o tempo de residência da camisa (lembrando que o parâmetro $C1$ corresponde à relação do tempo de residencia do reator com o tempo de residência da camisa de resfriamento), para obter um incremento de 0.14 unidades no intervalo de Hopf, (que representadas em tempo de residencia do reator corresponderia a um incremento de $\Delta\theta = 2.16e - 13min$).

O fato descrito acima indica que o intervalo de Hopf é praticamente insensível ao efeito da dinâmica da camisa. Ou seja, o comprimento do intervalo onde acontecem os fenômenos não lineares não muda em função da operação da camisa, embora possam ocorrer deslocamentos do intervalo, mas o tamanho do intervalo permanece quase invariante. Considerando o planalto característico nos expoentes de Lyapunov, pode-se dizer que a largura do planalto em respeito ao parâmetro D é praticamente sempre o mesmo e indiferente do valor do parâmetro $C1$.

A análise indica que o efeito da camisa sobre as regiões do parâmetro D onde ocorrem os fenômenos não lineares é desprezível. Considerando que as regiões ou intervalos onde acontece o comportamento caótico está imerso dentro do intervalo de Hopf (RODRIGUES, 2011), é evidente que a probabilidade de obter uma operação caótica no reator em respeito ao parâmetro D não muda em função da operação da camisa.

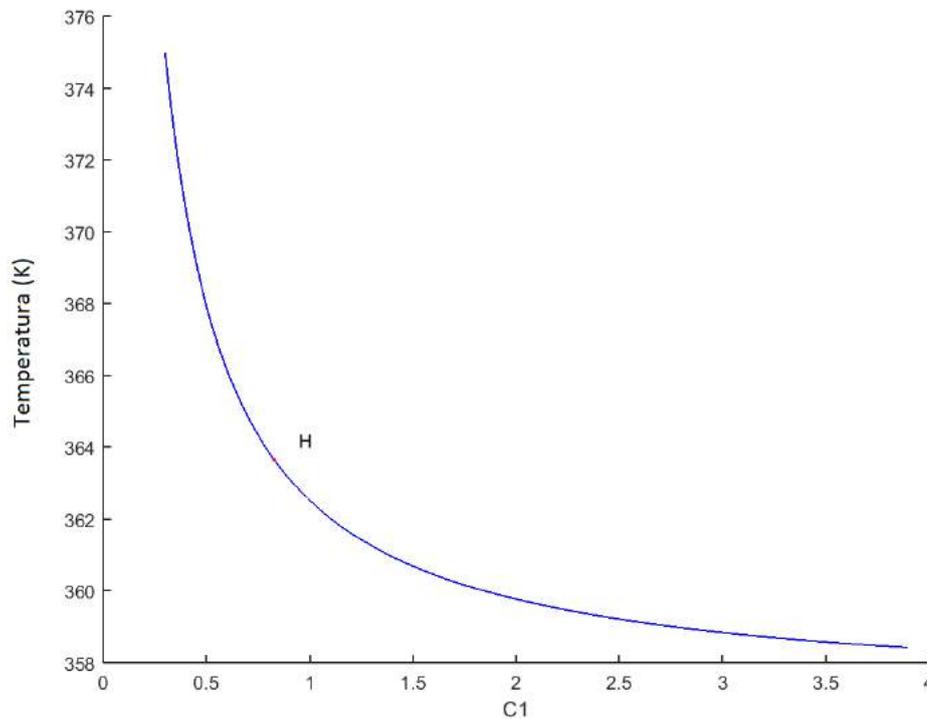


Figura 4.67: Ramos estacionários do sistema Polym4 tomando $C1$ como parâmetro de bifurcação

A análise de continuação paramétrica não se restringe ao parâmetro D . Na Figura 4.67 apresenta-se o ramo estacionário obtido pela continuação paramétrica do sistema Polym4 respeito ao parâmetro $C1$. Também é possível observar um ponto de bifurcação de Hopf sobre o ramo estacionário, destacando que se encontra localizado sobre uma temperatura que é facilmente alcançável numa operação industrial

A figura 4.68 mostra os resultados da continuação do ciclo limite associado ao ponto de bifurcação de Hopf detetado no ramo estacionário.

A dinâmica da camisa não só se encontra descrita pelo parâmetro $C1$, mas também pelo parâmetro $C2$ que é um parâmetro físico-químico do modelo.

O ramo de soluções estacionárias do sistema Polym4 usando o parâmetro $C2$ como parâmetro de bifurcação é apresentado na figura 4.69. Em resumo, aparecem duas bifurcações de Hopf (H), no meio delas aparecem duas bifurcações de ponto

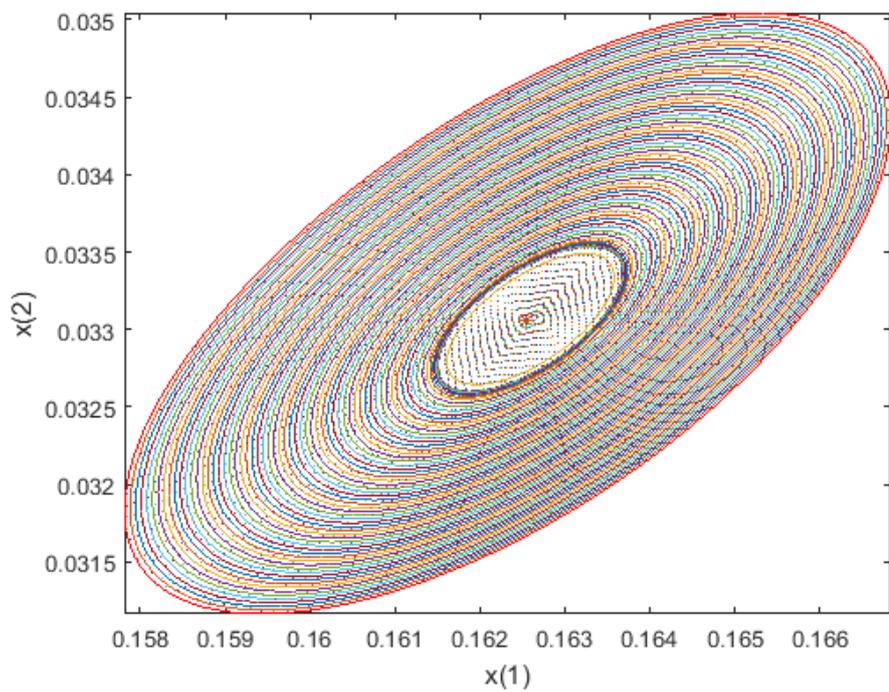


Figura 4.68: Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação do ciclo limite na bifurcação de Hopf

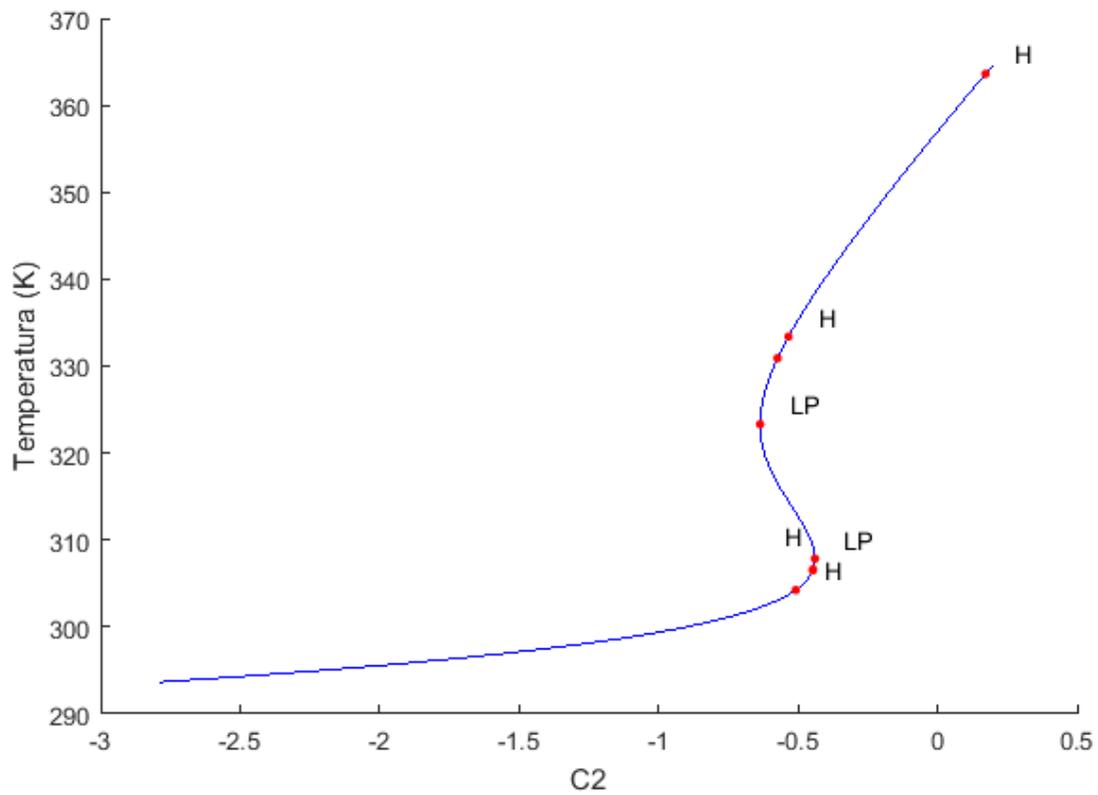


Figura 4.69: Ramos estacionários do sistema Polym4 tomando C2 como parâmetro de bifurcação

limite (LP) e quatro singularidades de selas neutrais.

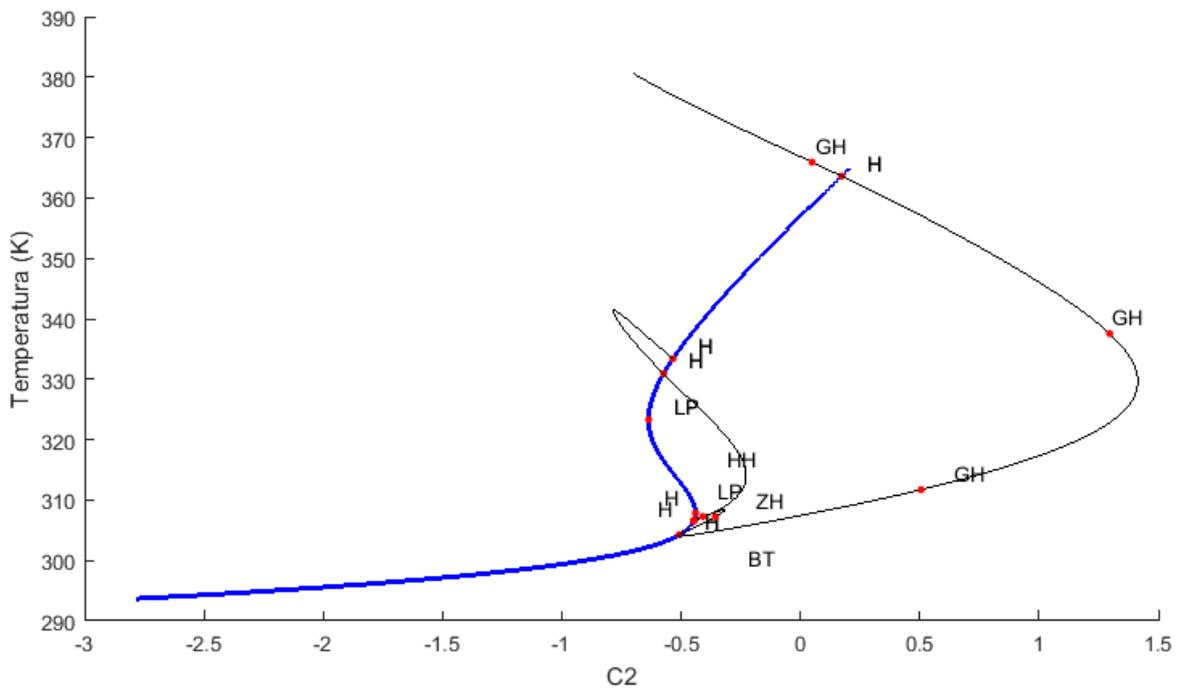


Figura 4.70: Curva de Hopf para o sistema Polym4 tomando $C2$ e D como parâmetros de bifurcação

Na figura 4.70 apresenta-se a curva de Hopf obtida pela continuação a dois parâmetros ($C2$ e D) de um ponto de bifurcação de Hopf. Observa-se que a curva de Hopf conecta os dois pontos de bifurcação de Hopf; ou seja, a curva pode ser obtida pela continuação de qualquer um dos pontos de bifurcação. Sobre a curva de Hopf surgem outras singularidades e bifurcações de codimensão 2, tais como bifurcações zero de Hopf (ZH), bifurcações generalizadas de Hopf (ZH) e bifurcações duplas de Hopf (HH), produto das interações dos ramos instáveis das bifurcações de codimensão 1 obtidas inicialmente.

Um aspecto destacado é que a maioria das singularidades e bifurcações de codimensão 2 existem para valores negativos de $C2$. Sabendo que os valores negativos de $C2$ não apresentam significado físico a dinâmica se restringe ao aparecimento de uma bifurcação de Hopf e duas bifurcações generalizadas de Hopf, que correspondem a valores positivos de $C2$.

Finalmente a figura 4.71 corresponde à continuação paramétrica do ciclo limite associado à bifurcação de Hopf encontrada no ramo de soluções estacionárias. Essa bifurcação de Hopf é a única bifurcação que têm sentido físico já que as outras estão localizadas em valores de $C2$ negativos.

Vale a pena notar que as análises de continuação paramétrica considerando os parâmetros $C1$ e $C2$ mostraram que não só o parâmetro D pode influenciar

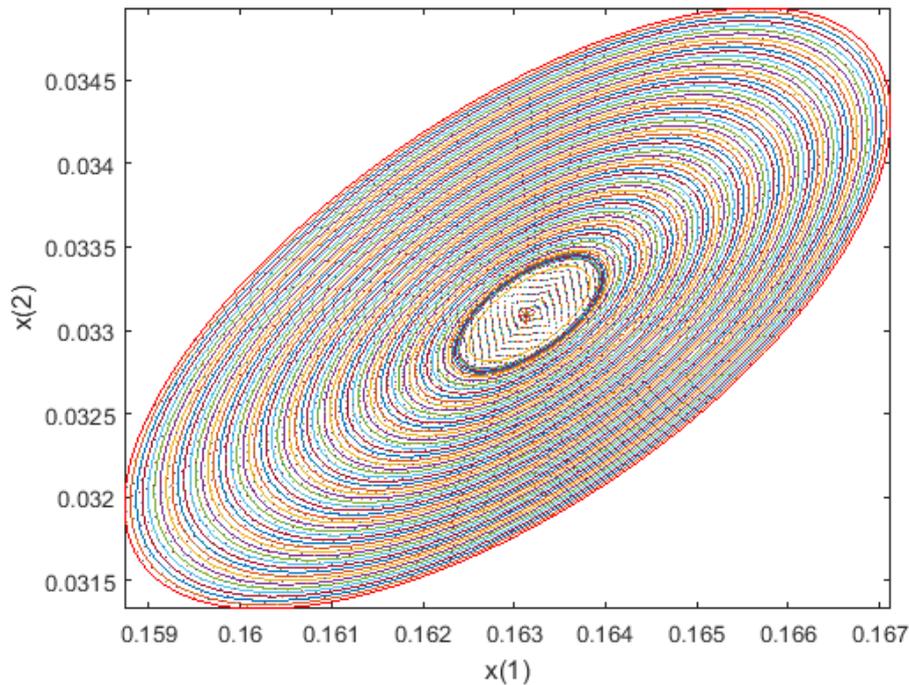


Figura 4.71: Espaços de fases dos ciclos limites obtidos pela continuação do ciclo limite na bifurcação de Hopf localizada em $C2=0.246$

dinâmicas complexas do reator, mas que os parâmetros da dinâmica da camisa podem originar dinâmicas pelo menos oscilatórias.

4.5 Análise não linear de series temporais

A análise não linear de séries temporais foi implementada, conforme explicado na Seção 3.4 e usando a metodologia da Seção 3.6.7. Duas séries foram consideradas para a análise e caracterização: a primeira corresponde à serie temporal da variável T do caso 13 do modelo Polym3 (seção 4.2.1.3), enquanto a segunda série temporal de estudo corresponde à serie da variável T do caso 16 do modelo Polym4 (Seção 4.2.2.3). As duas séries temporais (Figuras 4.11 e 4.23) escolhidas correspondem aos fluxos caóticos, tal e como foi demonstrado na Seção 4.3.

4.5.1 Autocorrelação

A autocorrelação permite determinar a existência de uma relação de tipo linear entre os dados de uma série temporal consigo mesma num tempo determinado. É importante chamar a atenção a necessidade de garantir a total independência dos dados, de forma que para as próximas análises é preciso que as séries de tempo

estejam compostas pelo conjunto invariante do sistema dinâmico. Esta ferramenta é de grande interesse porque permite determinar um tempo de atraso adequado, que será usado na reconstrução do espaço de fases.

A rotina empregada para o cálculo da autocorrelação na série temporal é fornecida por TISEAN e sua função *corr*, onde só é preciso fornecer um parâmetro de inicialização que corresponde ao número de correlações considerando o qual foi fixado em 500 (HEGGER *et al.*, 1999).

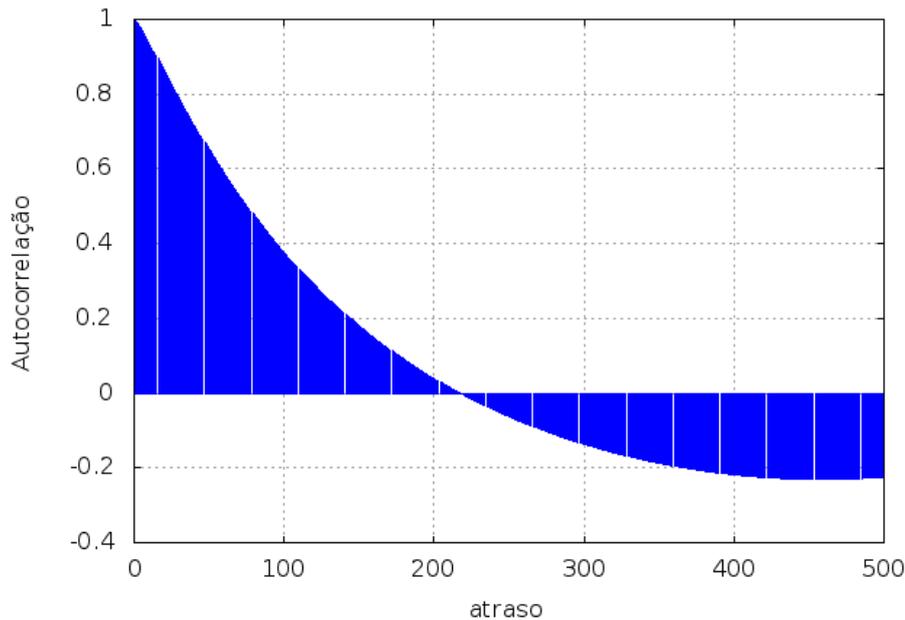


Figura 4.72: Função de autocorrelação da serie temporal T do sistema Polym3

A Figura 4.72 mostra a função de autocorrelação da serie temporal T do sistema Polym3. Observa-se que existe uma autocorrelação nula para um tempo de atraso $\tau = 215$; ou seja, para esse atraso as medidas podem ser consideradas independentes e não apresentam correlação linear.

A função de autocorrelação da série temporal do atrator Polym4 é muito semelhante à autocorrelação da série temporal do atrator Polym3. Isso é explicado pelas condições de troca térmica da camisa, fazendo com que a quantidade de calor retirado do reator seja pequena e que o perfil temporal da temperatura do reator continua sendo praticamente um perfil de temperatura de um reator sem sistema de resfriamento.

A figura 4.73 mostra que o tempo de autocorrelação nula para a série temporal T do sistema Polym4 é $T = 215$.

Os tempos de atraso com correlação nula, obtidos via análise da função de autocorrelação são empregados como variáveis de imersão na reconstrução dos espaços de estados.

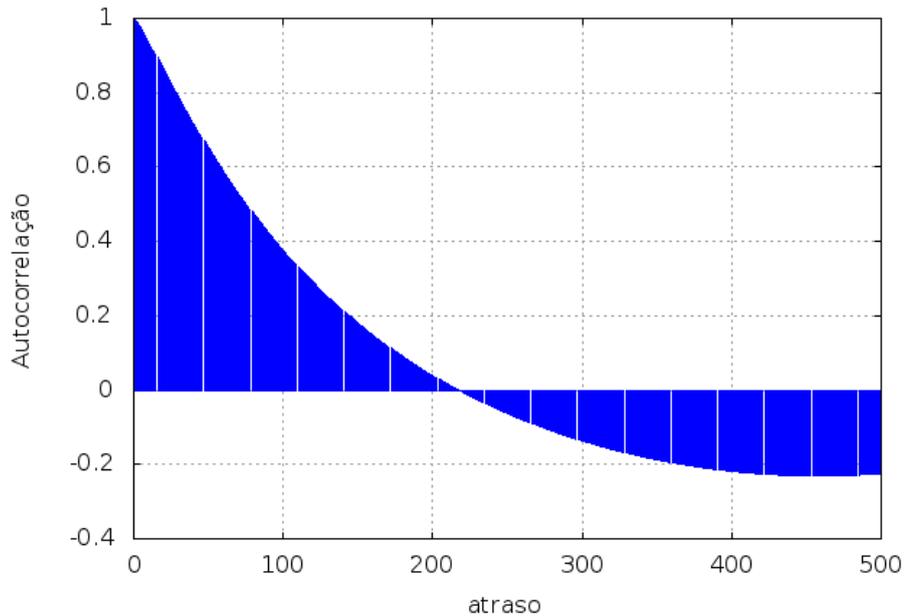


Figura 4.73: Função de autocorrelação da serie temporal T do sistema Polym4

De forma geral chama a atenção o alto tempo de correlação, o qual afeta a aplicação do Teorema de Takens Rouelle (HEGGER *et al.*, 1999) para a reconstrução do espaço de fases, já que seriam desconsiderados uma ampla quantidade de pontos da série original para gerar a segunda e terceira série de dados.

4.5.2 Informação mútua

Outro método usado para determinar o tempo de atraso para a reconstrução do espaço de fases é o método da informação mutua. O método leva em conta as não linearidades do sistema, entanto que o método de autocorrelação só considera relações de tipo linear. A informação mútua mostra a dependência entre duas medidas ou dados, e pode ser interpretada como o conhecimento que se tem de um dato a partir da informação de seu dado par. A ferramenta também permite conhecer o tempo no qual os dados não estão correlacionados em um tempo dado.

O critério para a escolha do atraso adequado é o que corresponde ao primeiro mínimo da função de informação mútua. A rotina usada para determinar a informação mútua da serie temporal é *mutual*. Para o cálculo foram usadas 40 caixas por partição (HEGGER *et al.*, 1999).

Na figuras 4.74 e 4.75 são apresentadas as informações mutuas em função do tempo de atraso para os sistema Polym3 e o sistema Polym4.

Dado que não é possível localizar mínimos nas funções de informação mútua, se determina o atraso como aquele que consegue reduzir a informação mutua inicial em

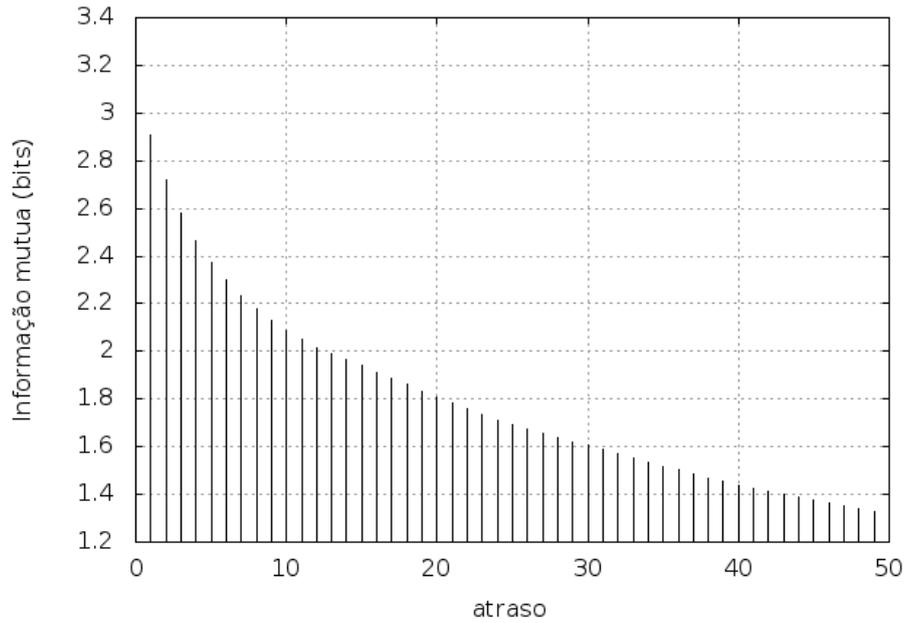


Figura 4.74: Função de informação mutua da serie temporal T do sistema Polym3

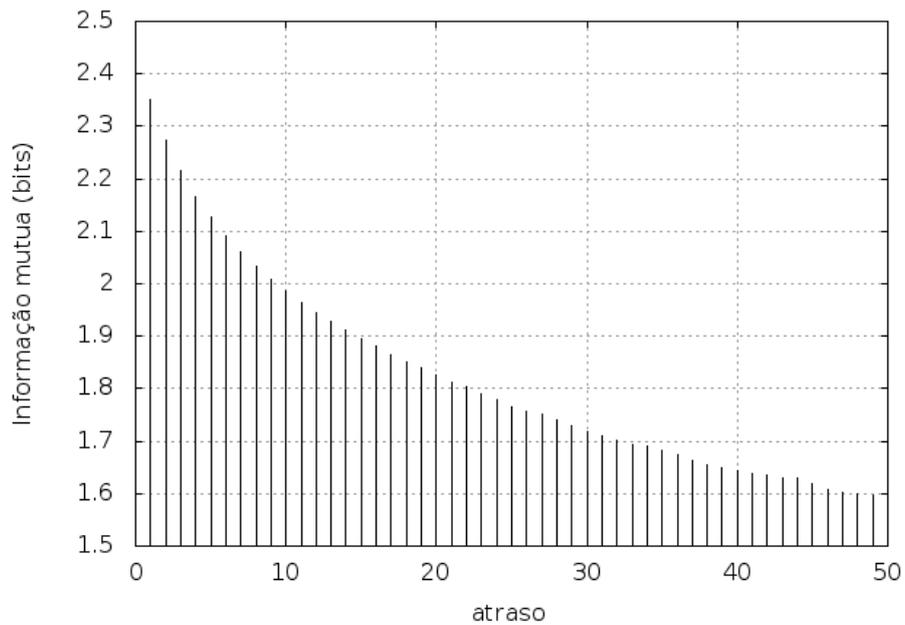


Figura 4.75: Função de informação mutua da serie temporal T do sistema Polym4

um 80% (FRASER, 1989). Esses pontos encontram-se para tempos de atraso $\tau = 31$ e $\tau = 41$ dos sistemas Polym3 e Polym4 respetivamente. Daí esses tempos de atraso são bons candidatos para funcionar como parâmetro de imersão na reconstrução do espaço de estados.

4.5.3 Falsos vizinhos

Esta ferramenta permite determinar o outro parâmetro de imersão requerido para reconstruir o espaço de fases. A dimensão de imersão ou dimensão de incorporação corresponde à dimensão mínima necessária para reconstruir toda a dinâmica do sistema a partir de uma série temporal. A dimensão de incorporação é maior ou igual do que o número de variáveis de estado do modelo; ou seja, a priori já é conhecido que o valor deve ter a dimensão de incorporação, porque a série temporal vem de um modelo conhecido.

A rotina usada é *falsenearest* que requer o fornecimento da dimensão mínima dos vetores, ou seja, a dimensão de incorporação que se considere mínima. O número de componentes (por serie temporal corresponde a um componente) e a dimensão máxima de incorporação. Adicionalmente, requer outros parâmetros como o tempo de atraso que já foi obtido pelos métodos de autocorrelação e informação mútua, e a janela de Theiler (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

O critério indica que a dimensão com uma fração de falsos vizinhos pequena ou próxima de zero representa a dimensão de incorporação que consegue reconstruir a dinâmica do sistema. Para todas as séries temporais se fixou a dimensão mínima em 1, dimensão máxima em 10, janela de Theiler de (0). Os atrasos fornecidos foram os obtidos pelo critério da informação mútua.

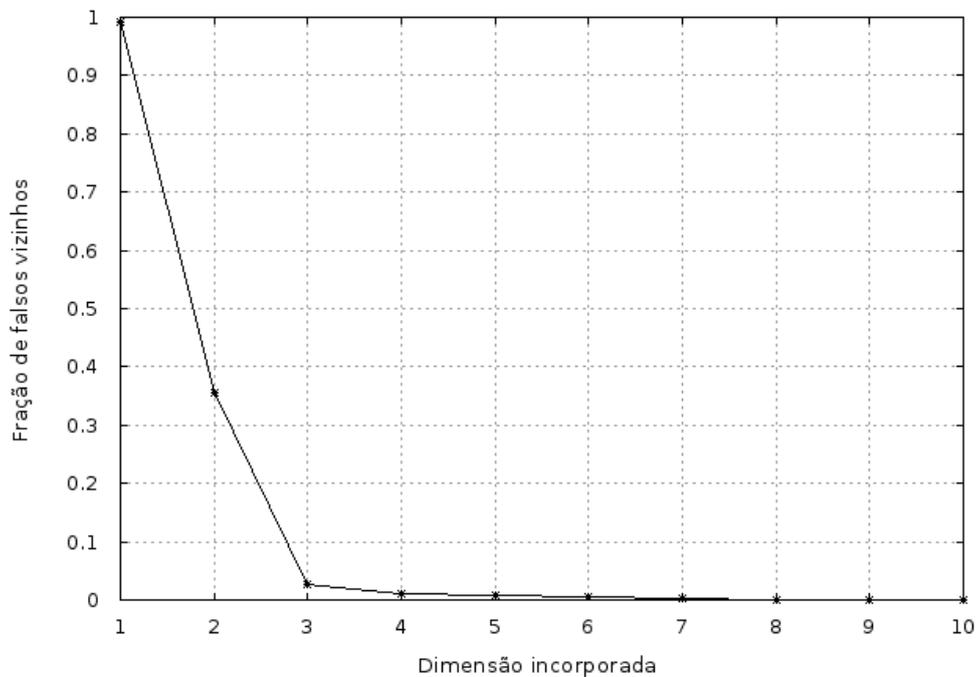


Figura 4.76: Análise de falsos vizinhos da série temporal T do sistema Polym3

A Figura 4.76 apresenta-se a fração de falsos vizinhos em função da dimensão

de imersão m . Observa-se que a fração de falsos vizinhos é máxima para dimensões $m < 3$. Posteriormente, em $m = 3$ a fração de falsos vizinhos é aproximadamente zero e continua diminuindo assintoticamente para dimensões superiores. O resultado anterior indica que o espaço de imersão para reconstruir o atrator Polym3 é pelo menos 3-dimensional.

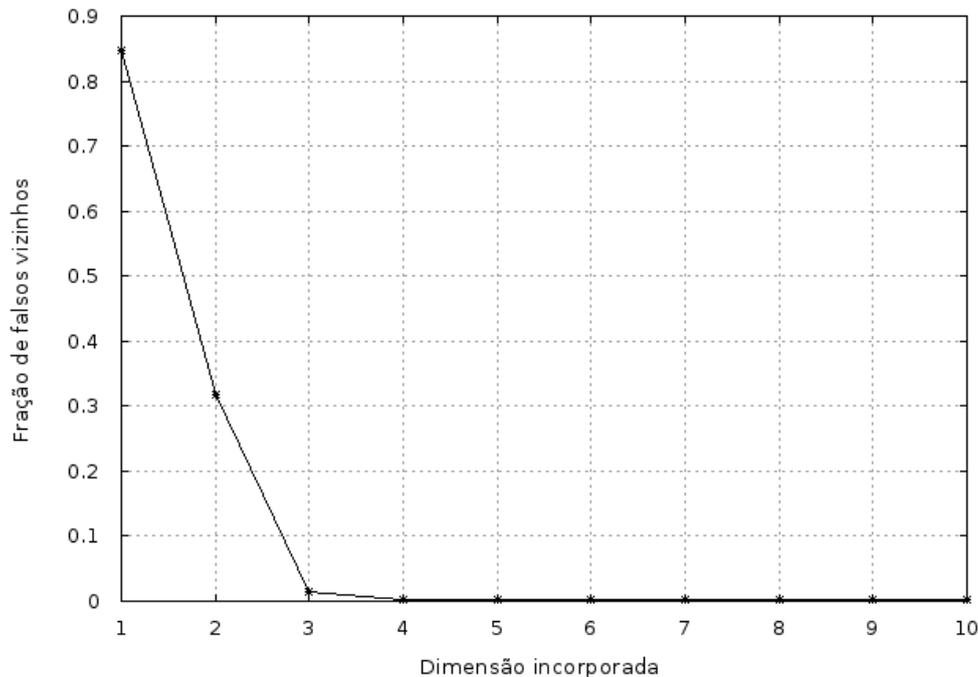


Figura 4.77: Análise de falsos vizinhos da serie temporal T do sistema Polym4

Finalmente, a análise de falsos vizinhos da série temporal T do sistema Polym4 é apresentada na Figura 4.77. Observa-se que a fração de falsos vizinhos é aproximadamente zero para $d = 3$ e zero para $d = 4$. Isso sugere que o fluxo do sistema Polym4 pode ser reproduzido no espaço tridimensional incorporando uma baixa fração de falsos vizinhos; ou seja, a maior parte da dinâmica do sistema Polym4 pode ser expressa no espaço tridimensional, o que uma vez mais mostra a baixa influência da camisa sobre a dinâmica do sistema.

4.5.4 Reconstrução dos espaços de fases de imersão

Uma vez determinados os parâmetros de imersão (tempo de atraso e dimensão) é possível realizar a reconstrução dos espaços de fases com base em cada série temporal. A reconstrução foi feita conforme o Teorema de Takens-Rouelle, sendo criadas outras séries temporais a partir de uma série de temporal original. Os dados requeridos para criar a nova série são selecionados da serie de tempo original, considerando o atraso. As reconstruções foram feitas usando a função *delay* de TISEAN (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

O procedimento pode-se resumir da seguinte forma; considere-se uma série de tempo da forma $S_n = \{s_1, s_2, s_3, \dots, s_i\}$ da qual é criada uma nova série temporal selecionando os dados que se encontram a τ (tempo) de s_i formando uma serie $S_R = \{s_{i-\tau}, s_{i-2\tau}, s_{i-3\tau}, \dots, s_{i-n\tau}\}$ com a qual é possível construir um plano de fases bidimensional. Se for requerido obter um plano de fases tridimensional é preciso criar uma nova série reproduzindo este procedimento com a série de temporal consequentemente anterior.

4.5.4.1 Espaços de fases de imersão do atrator Polym3

A Figura 4.78 mostra os espaços de fases do sistema Polym3 reconstruídos considerando três tempos de atraso diferentes, a partir da série temporal T . Os tempos de atraso correspondem aos obtidos via análise de autocorrelação e informação mútua. Observa-se que os parâmetros de imersão escolhidos conseguem reconstruir a dinâmica dos espaços originais (Figura 4.12).

É importante ressaltar que a técnica de reconstrução do Teorema de Takens garante que os diagramas reconstruídos conservam as mesmas propriedades topológicas do sistema original, mas não garante que a geometria dos atratores se conserve. Mesmo assim, é possível observar que as reconstruções reproduzem o comportamento das órbitas e ainda prevê a existência de uma região de atração que contém órbitas periódicas densas. Essa condição é estritamente necessária para garantir que o sistema é caótico.

Observa-se que a geometria e as órbitas do atrator tendem a ser mais claras e espaçadas para menores tempos de atraso. Destaca-se que o atrator reconstruído com $\tau = 215$ é a pior reconstrução, uma vez que incorpora uma quantidade menor de pontos da série original para a construção da outras duas séries temporais auxiliares.

4.5.4.2 Espaços de fases de imersão do atrator Polym4

De forma análoga ao caso do sistema Polym3, foram reconstruídos os espaços de fases do sistema Polym4, considerando os tempos de atraso obtidos pelas análises de autocorrelação e informação mútua. Além disso, e como foi obtido na análise de falsos vizinhos, a dimensão do espaço de imersão para a representação das órbitas foi $m = 3$.

A Figura 4.79 mostra os espaços de fases bidimensionais e tridimensionais reconstruídos para os tempos de atraso encontrados. O Teoremas de Whitney-Takens garante que as propriedade topológicas do espaço original (Figura 4.24a) são

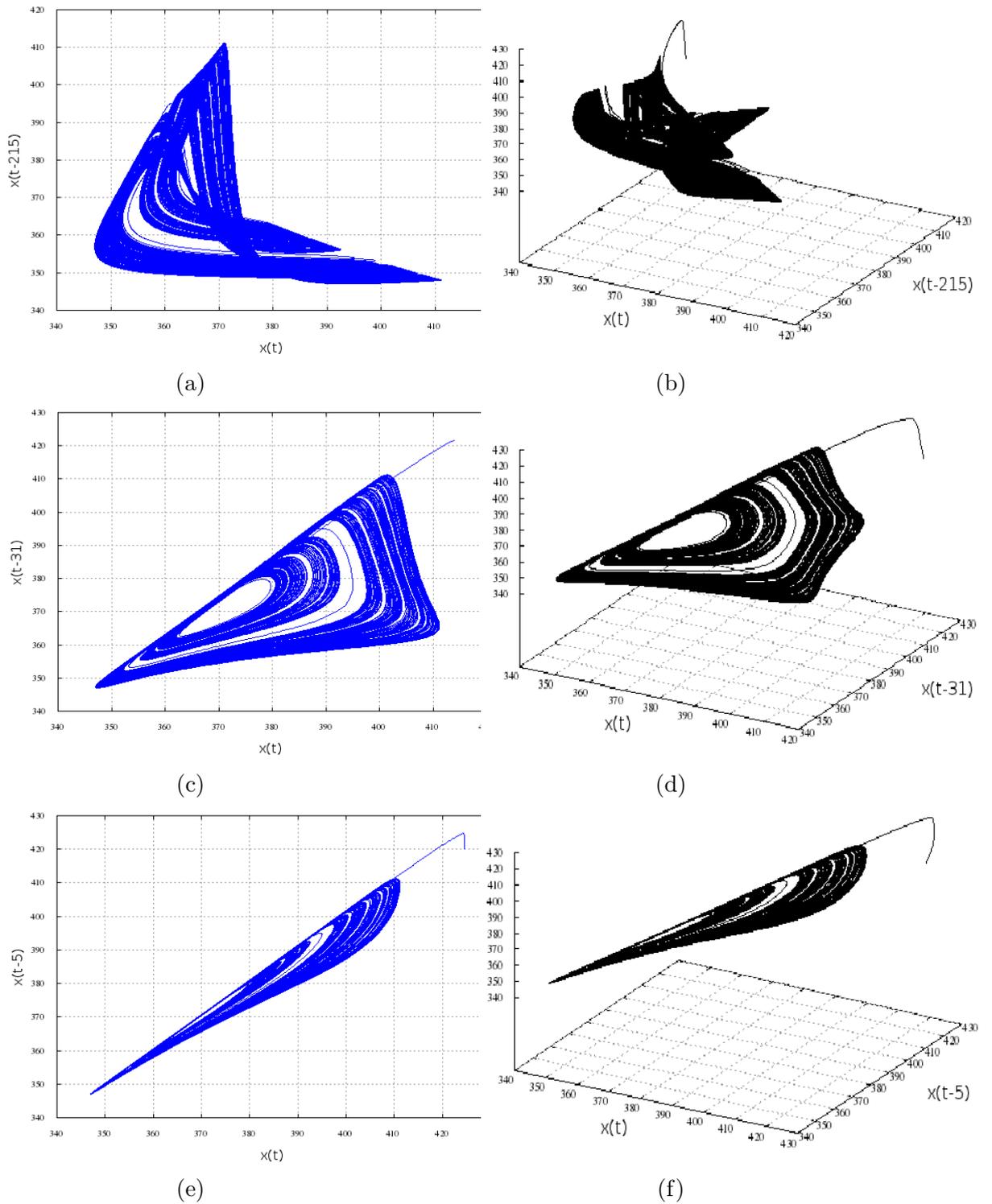


Figura 4.78: Espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 reconstruídos com: $\tau = 215$ (4.78a) e (4.78b), $\tau = 31$ (4.78c) e (4.78d), $\tau = 5$ (4.78e) e (4.78f)

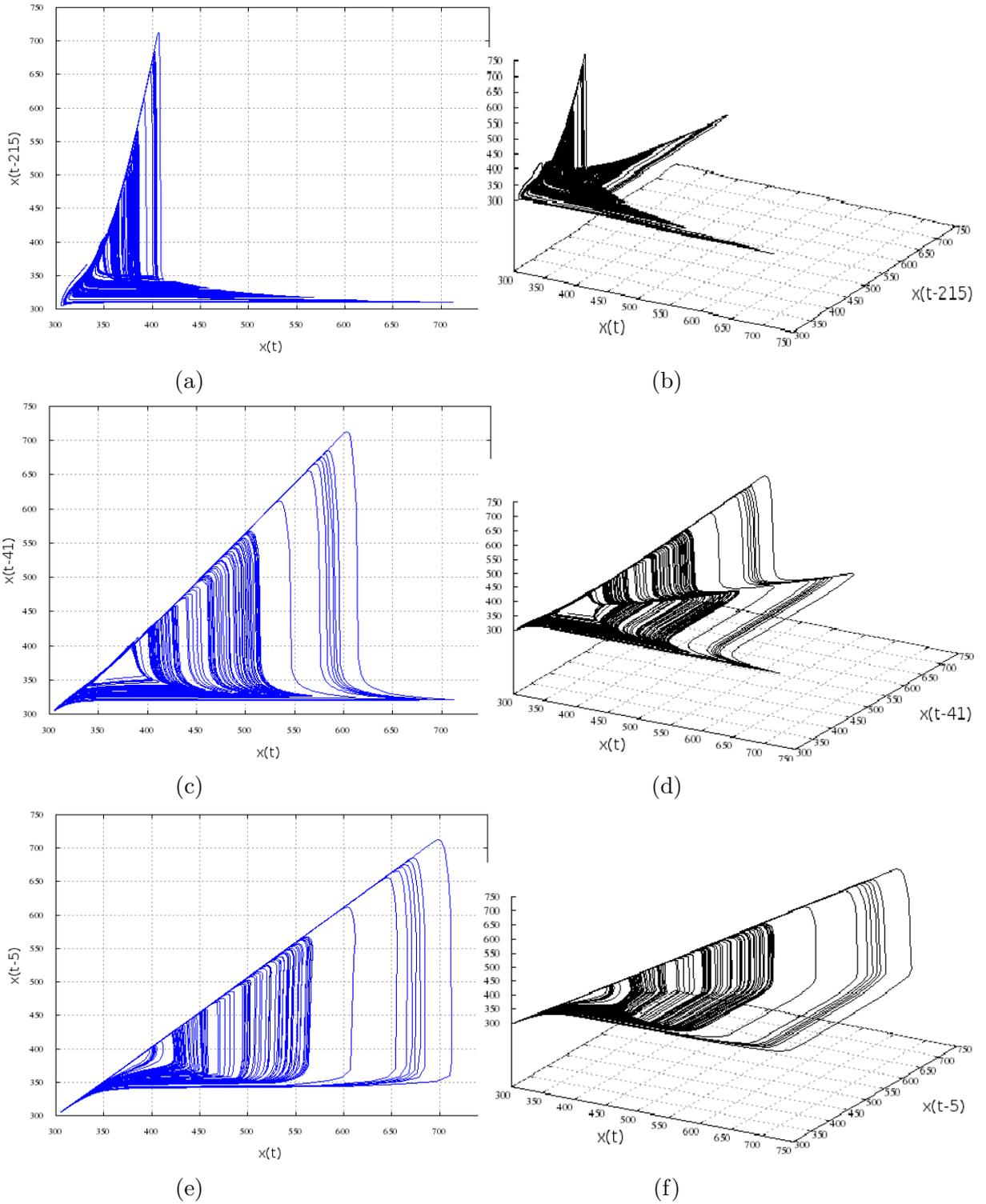


Figura 4.79: Espaços de fases dos atratores do sistema Polym4 reconstruídos com: $\tau = 215$ (4.78a) e (4.78b), $\tau = 31$ (4.78c) e (4.78d), $\tau = 5$ (4.78e) e (4.78f)

preservadas nos espaços reconstruídos. Uma reconstrução realizada com parâmetros de imersão não ótimos daria como resultado uma nuvem de pontos dispersos sobre a região espacial.

Como observação geral, tem-se que os espaços reconstruídos mais claros são os correspondes às reconstruções realizadas com τ obtido via análise de informação mútua. Isso destaca a importância de considerar correlações não lineares na determinação do conjunto de medidas independentes que carregam as propriedades do fluxo. As reconstruções dos espaços permitem evidenciar a grande importância do Teorema de Whitney-Takens, já que permite determinar uma variedade determinística dentro de um espaço só a partir das observações de uma variável do sistema dinâmico além de permitir determinar se as medidas das series temporais são determinísticas.

4.5.4.3 Reconstrução por PCA

Outra técnica opcional para a reconstrução do espaço de estados é a baseada na análise de componentes principais (PCA). Por meio de uma transformação ortogonal, o conjunto de observações de uma variável cujos dados estão correlacionados é convertido num novo conjunto de valores de variáveis linearmente não correlacionadas, chamados componentes principais.

A função de TISEAN para realizar o análise corresponde a *pca*, e permite determinar vários ítems como os valores e vetores característicos do sistema, a transformação da serie temporal dentro dos vetores característicos bases e a projeção das series temporais nos vetores característicos (HEGGER *et al.*, 1999). Nesta análise foram determinadas as transformações das séries temporais dentro das bases dos vetores característicos. Os parâmetros de imersão requeridos foram os determinados pelos critérios e análises de informação mútua e falsos vizinhos.

A Figura 4.80 apresenta os espaços de estados reconstruídos para o sistema Polym3 e Polym4. Observa-se que as reconstruções possuem grande semelhança geométrica com os espaços originais, uma vez que as projeções das séries temporais são realizadas sobre transformações lineares e projeções nas bases dos vetores característicos, os quais conservam grande parte da variedade dos vetores originais.

4.5.5 Efeito do ruído sobre as series temporais

Todos os sinais ou séries temporais experimentais ou simuladas são susceptíveis a serem desnaturadas ou modificadas pelo ruído experimental ou numérico, o que é um

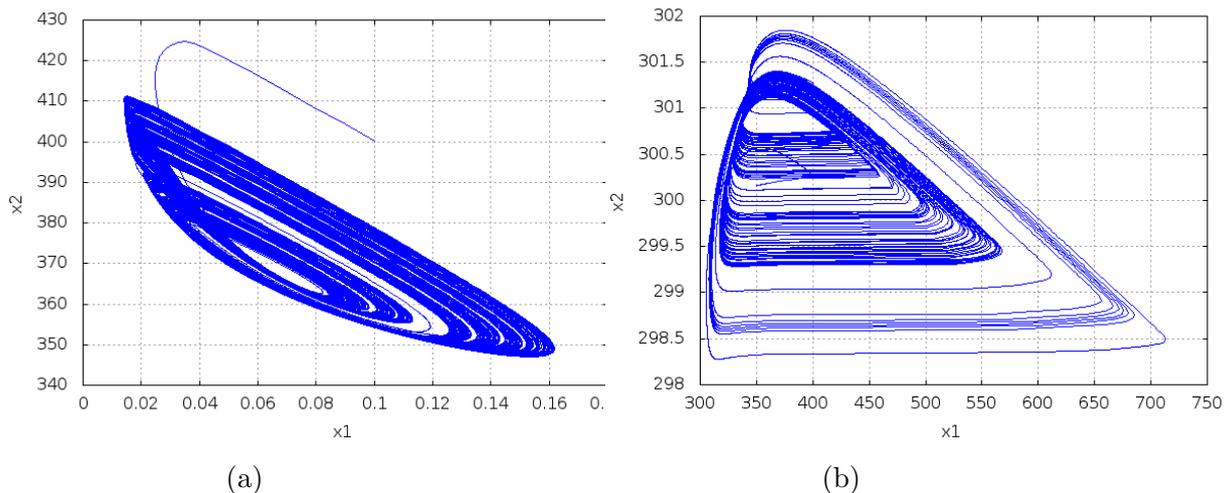


Figura 4.80: Espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 (4.80a) e Polym4 (4.80b) reconstruídos por PCA

fator inerente ao mecanismo de experimentação, coleta de dados ou simulação. A influência do ruído no sinal e seu posterior tratamento está diretamente relacionada à natureza do sinal original (sem ruído) e o grau de ruído. Usualmente em dinâmica não linear, o ruído exerce forte influência sobre o tratamento e análise de séries temporais, pode provocar a ruptura de auto-similaridade de um atrator estranho, inibir ou induzir bifurcações ou inclusive comprometer a previsibilidade do sistema.

Basicamente o ruído pode ser classificado como ruído aditivo (no qual uma desviação ou erro é adicionado à cada ponto da série temporal) ou como ruído dinâmico (o qual consiste em um processo de retroalimentação em que o sistema é perturbado por uma quantidade escalar aleatória a cada passo no tempo). O ruído dinâmico é em essência o mais difícil de tratar, já que evolui com a dinâmica.

A Figura 4.81 mostra os atratores reconstruídos para : a série temporal original, a série temporal perturbada com ruído aditivo de 5% , a série temporal com ruído tratado com um filtro linear chamado filtro 'low-pass' (KANTZ e SCHREIBER, 2004) e a serie temporal com ruído tratado com um filtro não linear chamado filtro com projeção local geométrica CAWLEY e HSU (1992).

Observa-se como a quantidade de ruído é suficiente para corromper totalmente as órbitas do atrator, resultando em uma nuvem composta por pontos distribuídos ao longo do espaço. O filtro linear usado classifica e elimina os pontos sob um critério estatístico simples (HEGGER *et al.* (1999)). Observa-se que o efeito do filtro linear sobre o sinal com ruído é quase nulo, sendo que o atrator ainda continua corrompido drasticamente pelo ruído.

Finalmente o filtro não linear trata os sinais baseado numa redução não linear

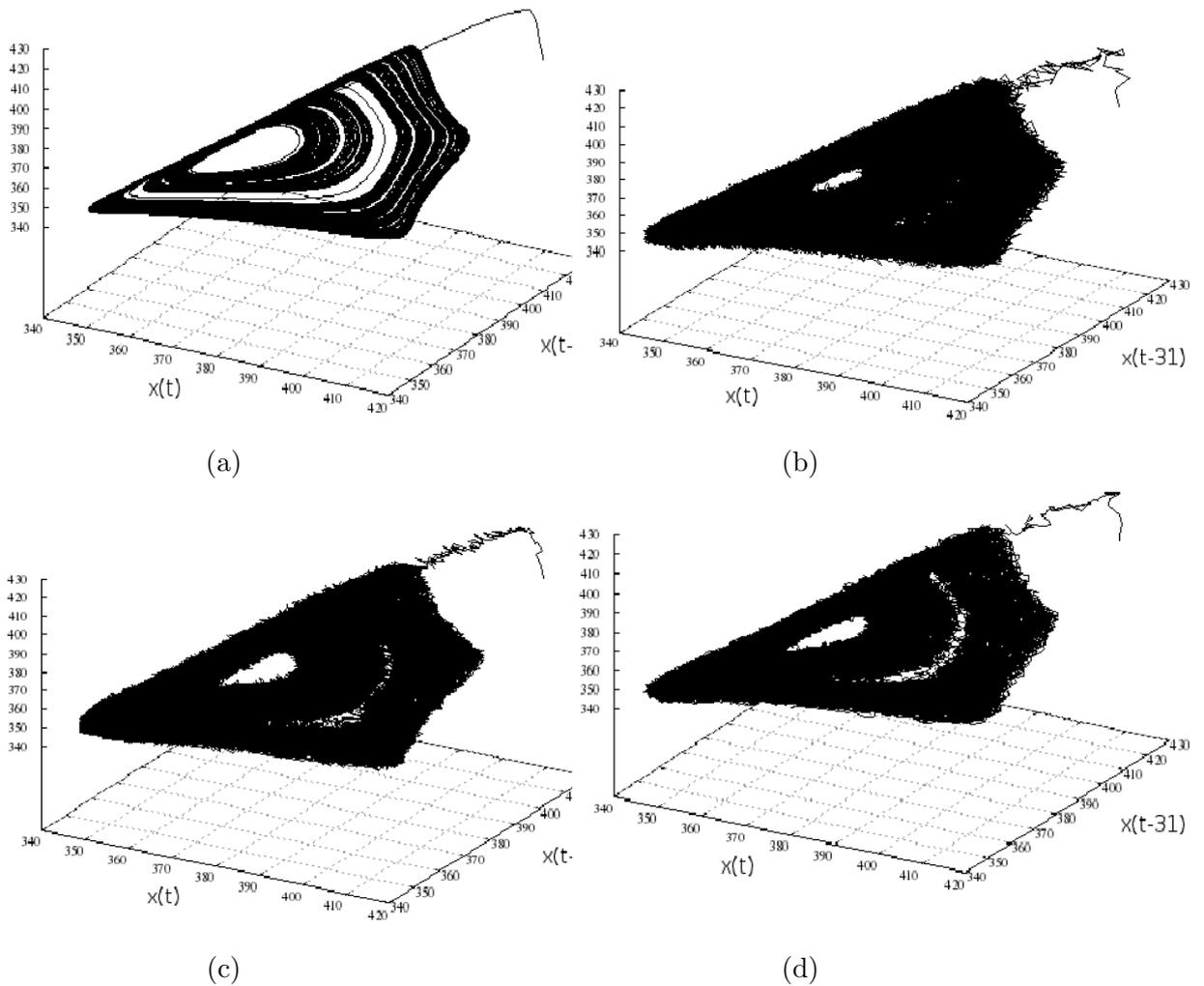


Figura 4.81: Efeito do ruído sobre os espaços de fases dos atratores do sistema Polym3 reconstruídos (4.81a) sem ruído, (4.81b) com ruído, (4.81c) com filtro linear e (4.81d) com filtro não linear

localmente projetiva (HEGGER *et al.* (1999)). Pode-se ver que existe uma melhora na redução do ruído em comparação ao filtro linear. No entanto, o espaço continua distorcido a tal ponto de não conseguir diferenciar as diferentes órbitas do atrator.

A Figura 4.82 apresenta os atratores do sistema Polym4 reconstruídos para as mesmas situações de influência do ruído sobre o sistema Polym3. Observa-se inicialmente o atrator reconstruído sem ruído, no qual é possível visualizar claramente as órbitas. Posteriormente é apresentado o atrator com ruído aditivo de 5%, sendo possível identificar que o ruído afeta em maior medida às órbitas mais próximas à base de atração do sistema. Depois são apresentados os atratores tratados com os filtros linear e não linear. Em ambos casos é observado que as órbitas com maior recuperação correspondem às órbitas externas, uma vez que existe uma menor densidade de pontos nestas regiões, e portanto uma menor afetação do ruído.

Outro aspecto importante para destacar é a complexidade para recuperar atratores caóticos que estão sob influência do ruído. Isso está diretamente relacionado com a alta sensibilidade do sistema a mudanças nas condições iniciais, sendo que o ruído é também transportado pelo fluxo ao longo do tempo. Os dados obtidos mostram que os atratores analisados são muito sensíveis ao ruído, o que certamente pode comprometer a análise experimental dos sistemas estudados.

4.5.6 Mapas de Poincaré

Até aqui tem sido possível concluir que os comportamentos obtidos têm uma clara estrutura determinística. Outra forma de caracterizar geometricamente os atratores dos sistemas dinâmicos consiste no mapeamento de Poincaré. Esta ferramenta permite avaliar de forma qualitativa o comportamento de um sistema dinâmico, já que os pontos que geram as intersecções das trajetórias com um plano, proporcionam um padrão geométrico que é característico para cada tipo de comportamento (periódico, quase-periódico e aperiódico). Assim, um ciclo limite com uma única trajetória geraria um único ponto no mapa de Poincaré associado a uma única intersecção possível. Em seguida são apresentados os mapas de Poincaré obtidos para as séries temporais de estudo.

A Figura 4.83 mostra os mapas de Poincaré obtidos a partir das séries temporais do sistema Polym3. A função utilizada para o cálculo foi *poincare* do TISEAN (HEGGER *et al.*, 1999). O cálculo do mapa é baseado na coleta dos máximos ou mínimos ao longo da série temporal, sabendo que cada pico de oscilação pode representar um período diferente no espaço de fases. Por isso, cada máximo ou mínimo deve atravessar o plano de Poincaré.

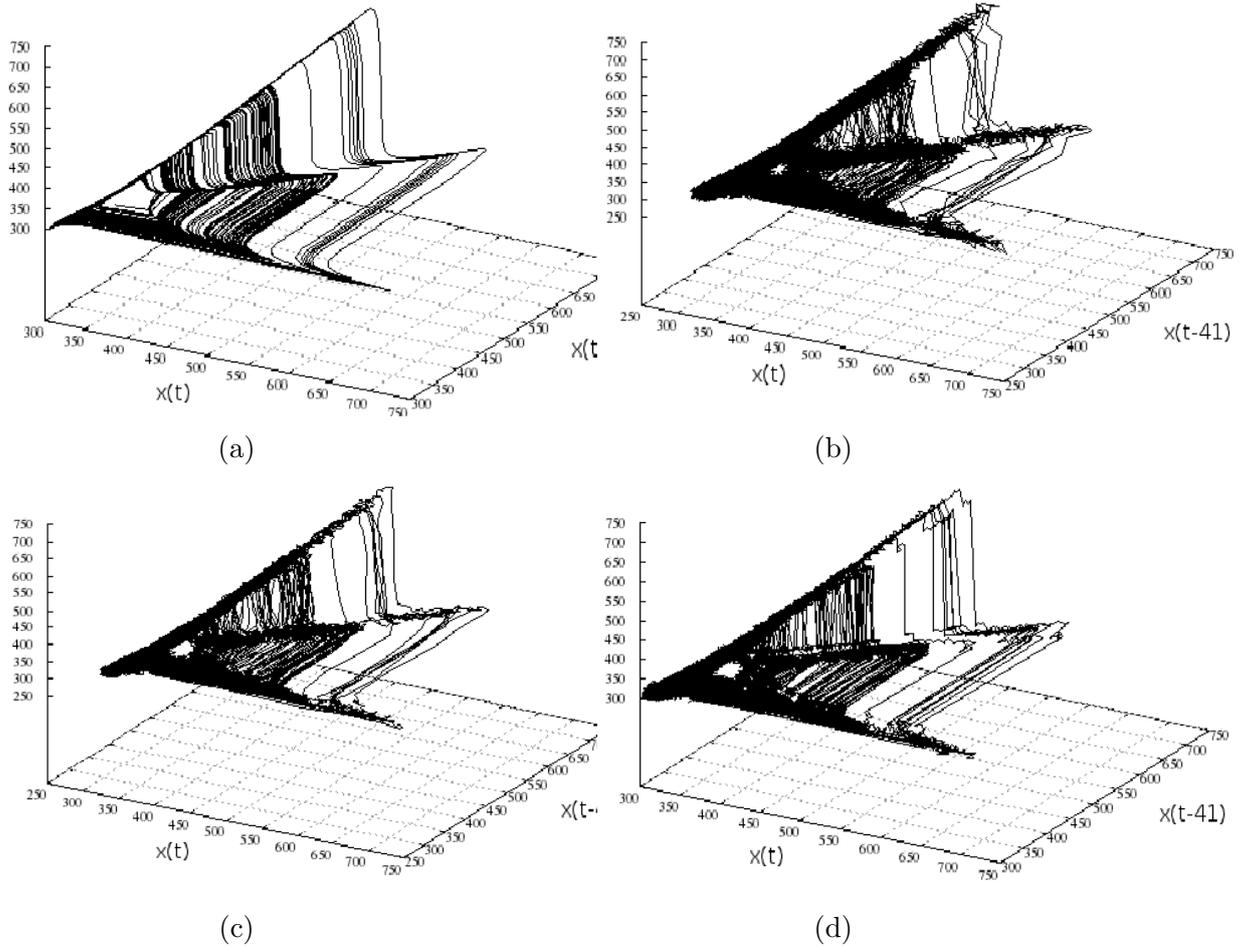


Figura 4.82: Efeito do ruído sobre os espaços de fases dos atratores do sistema Polym4 reconstruídos (4.82a) sem ruído, (4.82b) com ruído, (4.82c) com filtro linear e (4.82d) com filtro não linear

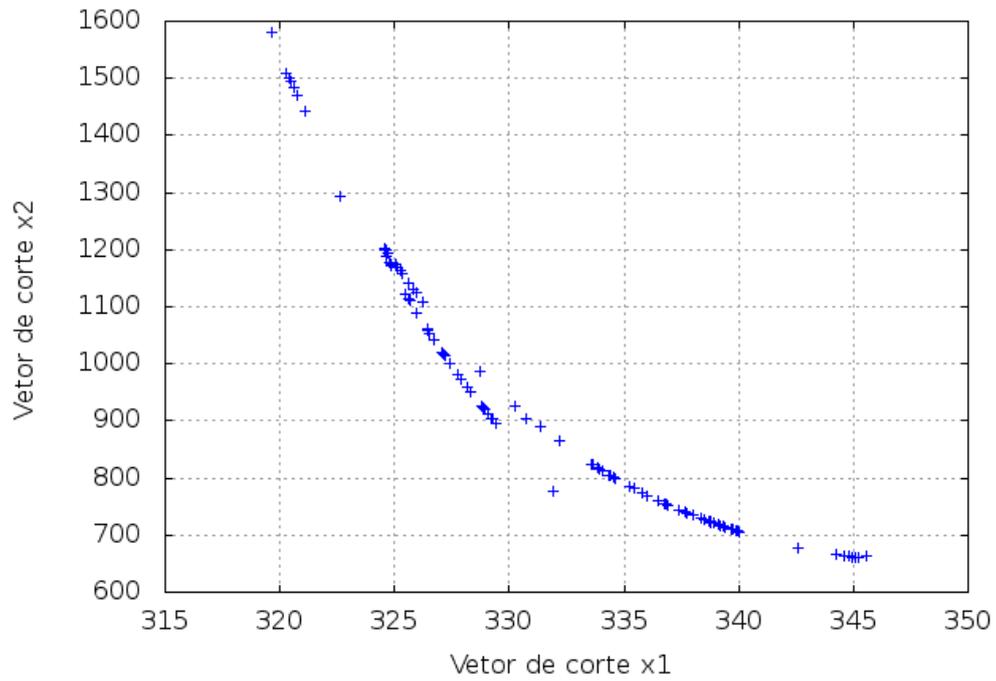


Figura 4.83: Mapa de Poincaré obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym3

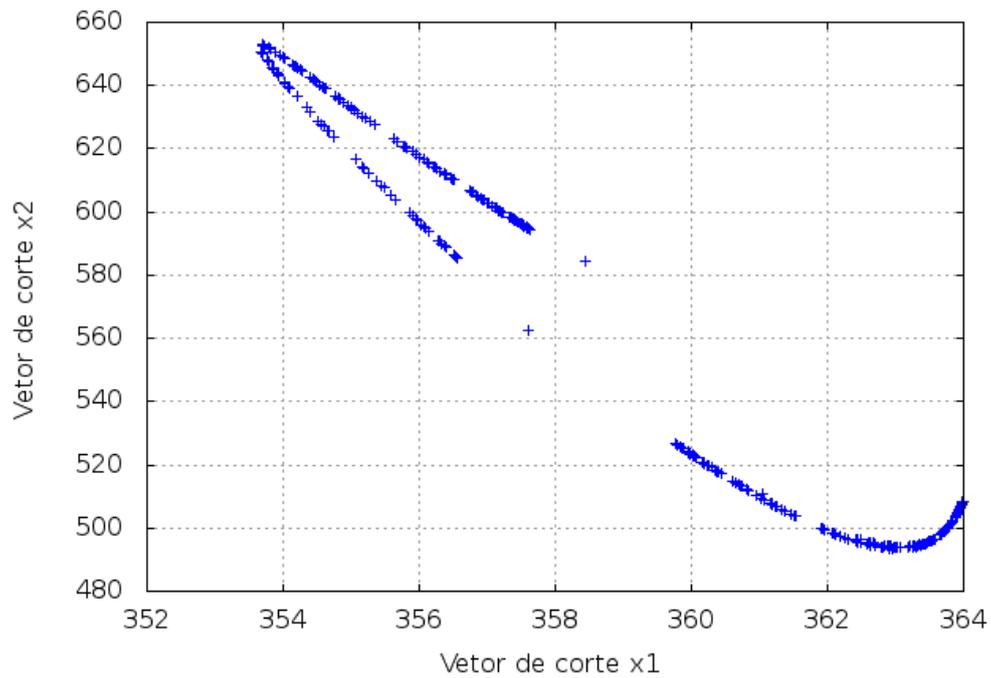


Figura 4.84: Mapa de Poincaré obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym4

A Figura 4.84 ilustra o mapa de Poincaré obtido da série temporal de estudo para o sistema Polym4.

Observa-se que nos dois casos o mapa de Poincaré obtido não representa uma

função 1 – 1, uma vez que o método da definição do plano de Poincaré só considera um critério estatístico. Em ambos os casos, parece mais pertinente realizar o análise da dinâmica discreta nos mapas de retorno e seções de Poincaré obtidos na seção 4.3.2.

4.5.7 Mapas de recorrência

Os mapas de recorrência são uma ferramenta útil para a determinação de padrões, estacionariedade, intermitência e transitoriedade dos atratores. Um mapa de recorrência pode revelar a estrutura fractal dos atratores, mostrando o padrão geométrico que consegue construir toda a complexidade do sistema. Basicamente o método contabiliza e marca as trajetórias que passam por uma vizinhança (de tamanho determinado) de um ponto. A função de TISEAN usada para o cálculo corresponde a *recurr* (HEGGER *et al.*, 1999).

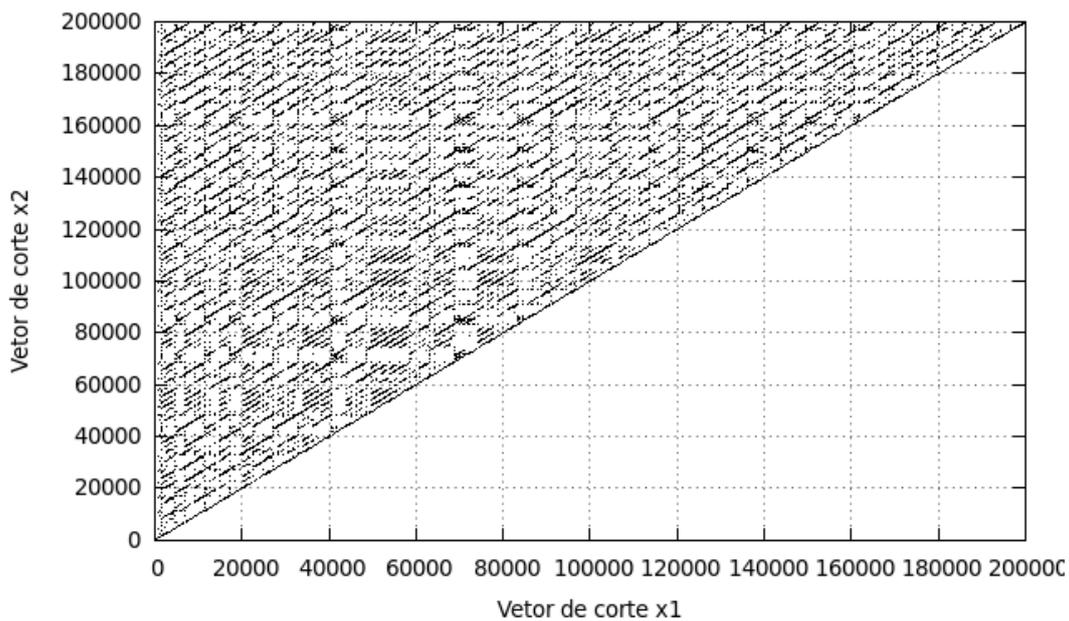


Figura 4.85: Diagrama de recorrência obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym3

Na figura 4.85 é apresentado o diagrama de recorrência do sistema Polym3, que mostra embora o comportamento dinâmico seja aperiódico, existem muitas trajetórias recorrentes. Esta característica é própria de atratores caóticos que apresentam uma alta densidade de órbitas recorrentes na região de atração. Adicionalmente, não existem pontos isolados no mapa, sendo possível descartar a existência de recorrências esporádicas causadas por ruído nos dados. Também prova que a dimensão de incorporação selecionada é suficiente para reproduzir a dinâmica do sistema.

Pode ainda ser observada a presença de um padrão geométrico sobre o mapa de recorrência, que é um indicador da existência de uma possível estrutura fractal no atrator.

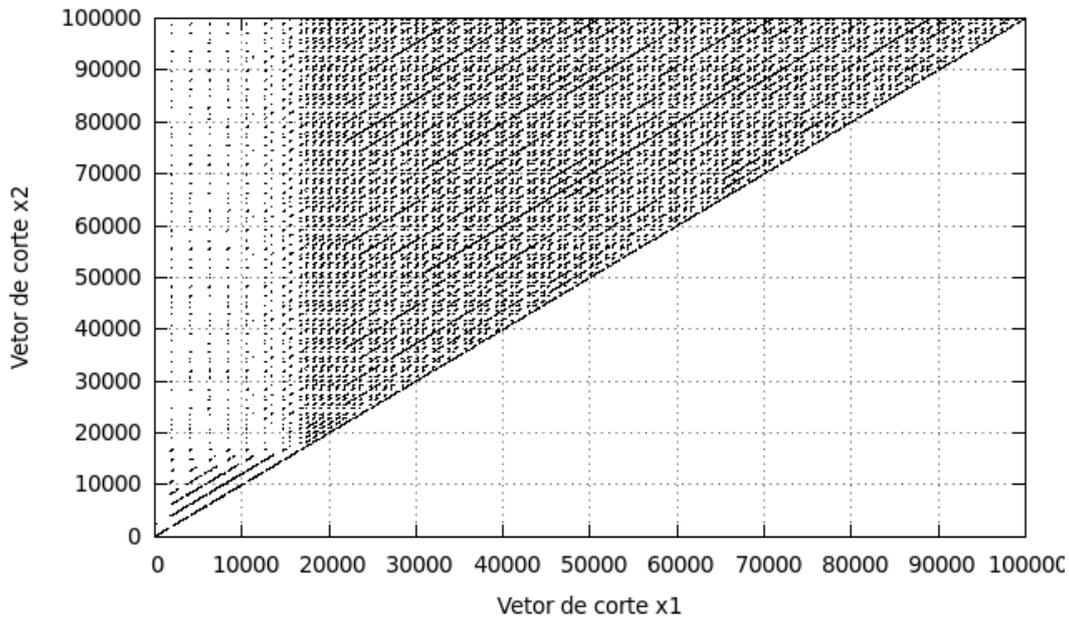


Figura 4.86: Diagrama de recorrência obtido via análise não linear da série temporal T do sistema Polym4

A Figura 4.86 mostra o diagrama de recorrência do sistema Polym4. Observa-se uma região com pontos que não estão conectados por linhas. Isso indica que uma parte da série temporal possui um carácter de não estacionariedade. A alta presença de recorrências indica que o sistema tem uma região de alta densidade de órbitas concentradas, que no caso correspondem à base de atração do sistema. Os resultados são compatíveis com as observações realizadas nos mapas de retorno (Seção 4.3.2), uma vez que estes mostravam que os pontos periódicos tendiam a estar mais próximos entre si quando a dinâmica de dobradura do fluxo acontecia

4.5.8 Espectro de Lyapunov

Até agora a análise não linear de séries temporais mostrou o comportamento dinâmico do sistema e a caracterização qualitativa. Os expoentes de Lyapunov surgem como uma ferramenta que permite quantificar as divergências das trajetórias em um espaço de fases. O expoente máximo de Lyapunov é uma medida característica de um sistema dinâmico. No entanto, esta medida corresponde só a uma direção em específico. O espectro de Lyapunov permite conhecer todos os expoentes do sistema; ou seja, todas as velocidades de convergência ou divergência das trajetórias infinitesimalmente próximas relativas a uma vizinhança definida. A rotina *lyapspec*

Tabela 4.11: Espectros de Lyapunov obtidos via análise não linear de séries temporais para os sistemas Polym3 e Polym4

| Serie temporal | $\lambda_1(bits)$ | $\lambda_2(bits)$ | $\lambda_3(bits)$ | $\lambda_4(bits)$ |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| POLYM3 | 6.4436e-02 | -4.2857e-03 | -1.8677e-01 | - |
| POLYM4 | 5.7508e-01 | 1.4739e-03 | -2.0589e-01 | -1.1042 |

determina os expoentes de Lyapunov e a dimensão de informação mediante o uso da fórmula de Klapan-Yorke (HEGGER *et al.*, 1999).

A tabela 4.11 resume os expoentes de Lyapunov obtidos para os dois sistemas. Observa-se que a análise determina que ambos comportamentos são caóticos. Para o atrator do sistema Polym3 se obtiveram dois expoentes negativos e um positivo. Para o atrator do sistema Polym4 foram obtido dois expoentes negativos, um expoente próximo de zero, e um expoente positivo.

As propriedades e comportamentos mencionados acima também foram obtidos pelo cálculo do espectro de Lyapunov com as equações dos fluxos (Tabela 4.5). É importante ressaltar que os valores dos expoentes de Lyapunov pelos dois métodos não necessariamente devem coincidir, porque as métricas dos espaços são diferentes e as medidas do vetores espaciais mudam ao longo das trajetórias. Os resultados obtidos confirmam que os dois fluxos de estudo correspondem a sistemas caóticos.

4.5.9 Dimensões e entropias

A definição mais básica e conhecida da entropia é a que a define como uma quantidade termodinâmica que descreve o grau de ordem de um sistema. Esta definição pode ser extrapolada para a caracterizar a quantidade de informação armazenada em distribuições de probabilidade de um sistema determinado. A definição está fundamentada na chamada Teoria de Informação de Shannon, em que é definida e analisada a capacidade de armazenamento e ganho de informação. A Teoria de Informação e em particular o conceito de entropia permite conhecer quanta informação pode-se ter do futuro em um sistema dinâmico, quando se observa completamente o passado desse sistema. A Tabela 4.12 apresenta as entropias de Shannon e as entropias de Kolmogorov-Sinai (KS), que particularmente têm a mesma ordem (2). A entropia de Kolmogorov-Sinai ou entropia KS é calculada pela identidade de Pesin (Eq. 3.92), que é definida como a somatória dos expoentes positivos de Lyapunov. Enfatiza-se que a identidade de Pesin (TONELLI *et al.*, 2006) é aplicável em sistemas ergódicos, ou seja, em séries temporais infinitas. É importante notar que os cálculos das entropias foi realizada baseada nos espaços de fases reconstruídos.

Tabela 4.12: Entropias e dimensões obtidos via análise não linear de series temporais para os sistemas Polym3 e Polym4

| Serie temporal | Entropia KS (bits) | Entropia de Shanon (bits) | Dimensão D_2 |
|----------------|--------------------|---------------------------|----------------|
| POLYM3 | 6.4436e-02 | 3.206975 | 3.0156 |
| POLYM4 | 7.2247e-01 | 4.475241 | 3.4823 |

As dimensões de correlação, como já foi explicado caracterizam sistemas dinâmicos cujos atratores possuem a propriedade de auto-semelhança, a qual é característica de geometrias fractais. A função de TISEAN empregada para o cálculo da entropia de Shanon foi *boxcount* enquanto a função empregada para o cálculo da dimensão correspondeu a d_2 (KANTZ e SCHREIBER, 2004).

A Tabela 4.12 mostra que os atratores estudados possuem entropias de informação positivas, que é características dos sistemas dinâmicos caóticos (Seção 3.2.5). Os resultados anteriores mostram e confirmam que os sistemas Polym3 e Polym4 são caóticos, uma vez que as entropias são interpretadas como a perda de informação do sistema ao longo do tempo; ou seja, um sistema com entropias positivas representa um sistema que perde previsibilidade ao longo do tempo (note-se como essa definição é compatível com a definição dos expoentes de Lyapunov). A entropia representa a taxa de perda de informação em (bits/unidade de tempo).

Além disso, são apresentados os valores de dimensão de correlação. Observa-se que para ambos casos foram obtidas dimensões fracionarias que indicam que os atratores têm geometrias fractais. Para o caso do atrator Polym4, pode-se dizer que os resultados anteriores, junto com as observações realizadas nos diagramas de recorrência e a existência de um expoente de Lyapunov $\lambda \approx 0$, mostram que o sistemas dinâmico corresponde a um atrator estranho.

4.6 Localização de regiões caóticas

Até agora tem sido apresentados alguns casos pontuais de comportamentos caóticos, observando que não existe relação paramétrica entre um e outro; ou seja, foram obtidos sob condições paramétricas muito diferentes. A análise dos diagramas da árvore constitui uma ferramenta importante na identificação e localização de regiões da malha paramétrica que apresentam diferentes comportamentos não lineares, uma vez que permite avaliar dinamicamente o surgimento de bifurcações pela avaliação das oscilações numa série temporal. Na Seção 3.6.5 foi definido um diagrama da árvore como uma classe de diagrama de bifurcação onde são apresentadas todas as bifurcações de uma variável de estado em relação a um parâmetro de bifurcação.

O diagrama só considera as soluções estáveis do sistema dinâmico, uma vez que a metodologia de cálculo só usa simulações dinâmicas.

Na Seção 4.4 observou-se o surgimento de diferentes tipos de bifurcação em função dos parâmetros D , $C1$ e $C2$. As continuações paramétricas permitiram localizar as bifurcações nas regiões paramétricas estudadas. No entanto, o processo de continuação paramétrica resulta inviável para localização das regiões paramétricas onde o caos acontece, uma vez que seria requerido avaliar um número muito grande de sucessivas continuações paramétricas sobre os ramos de soluções periódicas.

É importante destacar que a análise por continuação paramétrica permite localizar um intervalo (intervalo de Hopf) no qual toda a dinâmica complexa está imersa. A análise dos diagramas da árvore permite localizar intervalos de aperiodicidade, periodicidade e estabilidade dentro do intervalo de Hopf.

Considerando que a construção dos diagramas da árvore computacionalmente demanda uma alta capacidade de processamento, é importante restringir o intervalo paramétrico quanto seja possível. Nesse contexto a continuação paramétrica surge como uma ferramenta complementar, posto que providencia o intervalo de Hopf como intervalo paramétrico para a construção do diagrama da árvore.

A metodologia para a construção e análise dos diagramas da árvore foi exposta na Seção 3.6.5.

4.6.1 Regiões caóticas no atrator Polym3

Considerando o comportamento caótico de estudo correspondente ao caso 13 do sistema Polym3 (Seção 4.2.1.3), foi determinado o diagrama da árvore em função do parâmetro D dentro da faixa paramétrica dada pelo respectivo intervalo de Hopf.

Na Figura 4.87 pode ser observado o diagrama de árvore do fluxo Polym3 para a faixa do parâmetro D . Nessa primeira escala, é possível identificar que existem três regiões destacadas: a primeira região corresponde no intervalo $D = 39$ e $D = 40$, que mostra uma linha contínua ao longo do diagrama. Note-se que o comportamento nesse primeiro intervalo é totalmente periódico, posto que existe um único ponto de Temperatura mínima para cada valor de D ; ou seja, as oscilações da dinâmica possuem um único período. A segunda região corresponde a uma concentração de pontos entre $D = 40$ e $D = 40.2$, pelo que é possível identificar que a dinâmica é mais complexa. A terceira região mostra que o sistema tem um comportamento periódico entre $D = 40.2$ e $D = 43$.

Na Figura 4.88 apresenta-se um zoom da Figura 4.87, sendo possível identifi-

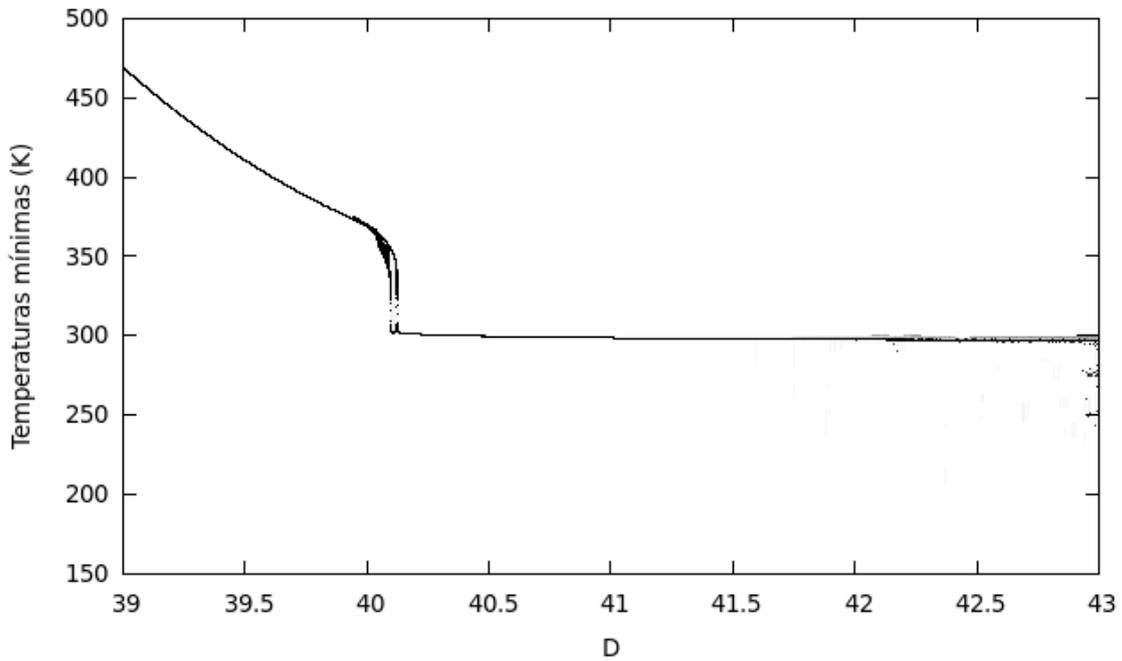


Figura 4.87: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3

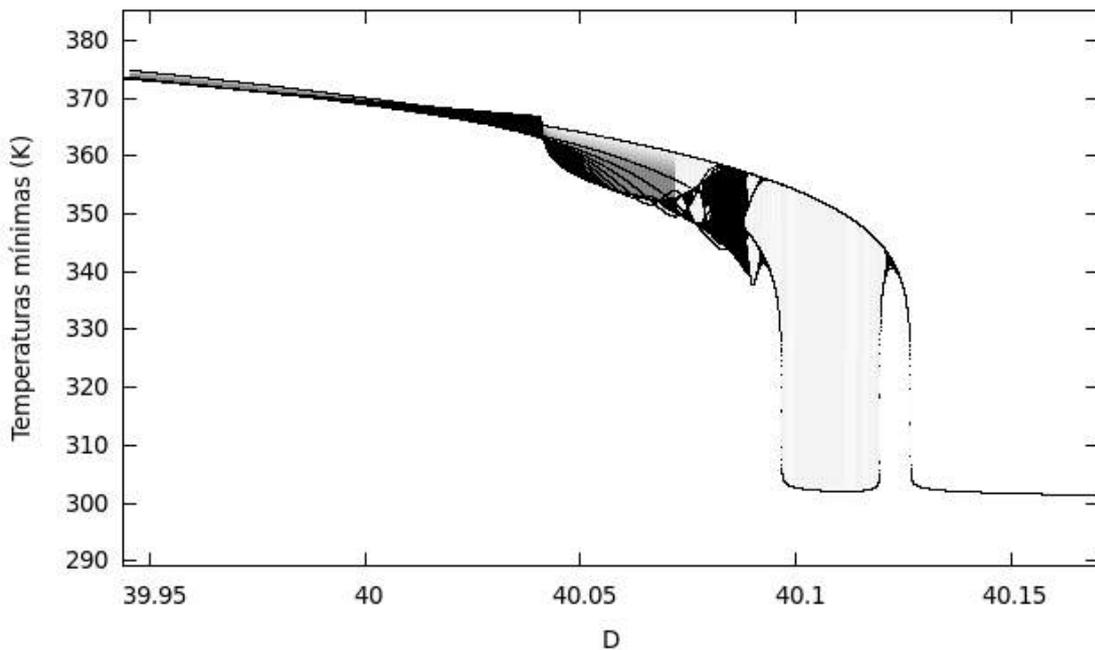


Figura 4.88: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3 - Zoom1

car uma região com uma alta concentração de pontos. Nessa região, que pode ser chamada de intervalo de complexidade, existe uma alta quantidade de Temperaturas mínimas para cada valor do parâmetro D ; ou seja, a dinâmica nessa região possui oscilações com uma alta quantidade de períodos. A importância do intervalo

de complexidade está relacionado ao fato de que todos os pontos pertencentes ao intervalo representam um comportamento caótico diferente, havendo a necessidade de identificá-lo e localizá-lo.

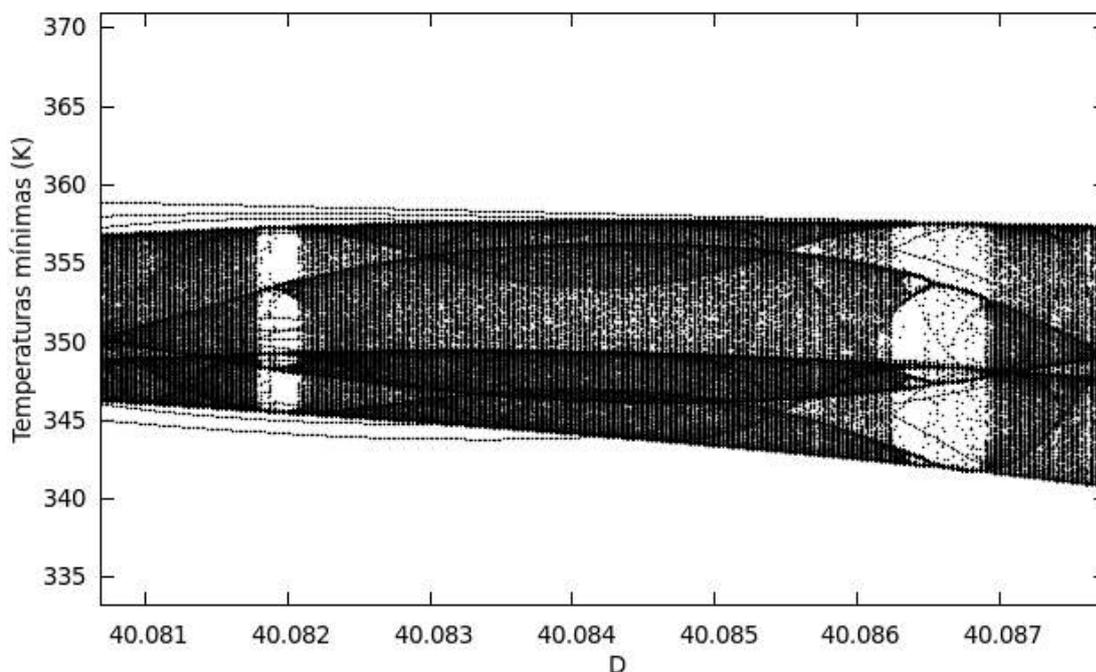


Figura 4.89: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym3 - Zoom2

O intervalo de complexidade dado entre $D = 40.078$ e $D = 40.09$ é apresentado em escala maior na Figura 4.89. Observa-se o aparecimento de duas janelas de estabilidade dentro do intervalo em aproximadamente $D = 40.082$ e $D = 40.0865$.

Outro aspecto relevante corresponde ao intervalo de complexidade no qual predomina o comportamento oscilatório aperiódico ou caos. A magnitude do intervalo de complexidade é muito menor do que a magnitude do intervalo de Hopf, pelo que é possível saber que aparecimento de dinâmicas caóticas no reator de polimerização estudado só ocorre dentro de faixas paramétricas de parâmetro D muito estreitas.

Na Seção 4.3.3 mostrou-se que os sistemas de polimerização iniciados por 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila e Peróxido Lauroíla podiam apresentar comportamento oscilatórios num reator de escala industrial. A Tabela 4.13 mostra que os intervalos de tempo de residência onde o caos acontece são muito estreitos. Para o iniciador 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila tem-se que o intervalo de tempo de residência corresponde a $\Delta\theta = 9,6s$, enquanto para o iniciador Peróxido Lauroil o intervalo corresponde a $\Delta\theta = 25,8s$.

Intervalos $\Delta\theta$ maiores podem ser obtidos com outros iniciadores, mas isso implicaria operar o reator com tempos de residência muito altos, os quais são inviáveis

Tabela 4.13: Intervalo de complexidade em função do tempo de residência do reator para os principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres caso Polym3

| Iniciadores | Solvente | $k_{d0}(s^{-1})$ | D | $\theta(mín)$ |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila | Di-n-butil ftalato (80°C) | 3,19607E+14 | [40,078 ; 40,09] | [13,27 ; 13,43] |
| Peróxido de benzoíla | Di-n-butil ftalato (117°C) | 3,39013E+13 | [40,078 ; 40,09] | [125,11 ; 126,62] |
| | Cumeno (45°C) | 1,15133E+13 | [40,078 ; 40,09] | [368,39 ; 372,83] |
| | Nitrobenzeno (30°C) | 1,24217E+13 | [40,078 ; 40,09] | [341,45 ; 345,57] |
| | Tolueno (30°C) | 1,15133E+13 | [40,078 ; 40,09] | [368,39 ; 372,83] |
| Peróxido Lauroil | Estireno (50°C) | 1,19129E+14 | [40,078 ; 40,09] | [35,60 ; 36,03] |

para propósitos industriais.

4.6.2 Regiões caóticas no atrator Polym4

O comportamento caótico de estudo correspondente ao caso 16 do sistema Polym4 (Seção 4.2.2.3) foi determinado. O diagrama da árvore em função do parâmetro D dentro da faixa paramétrica dada pelo intervalo de Hopf é mostrado na Figura 4.90.

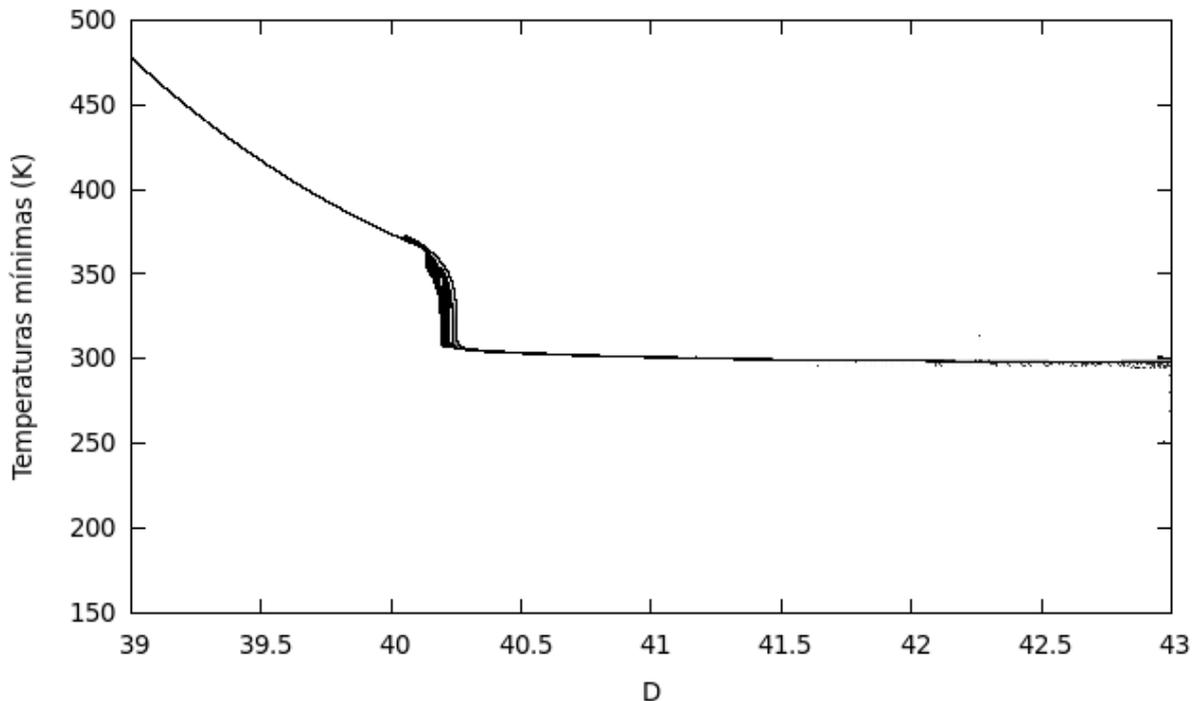


Figura 4.90: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4

De forma análoga ao caso do fluxo Polym3, é possível distinguir as mesmas três regiões. A primeira região de periodicidade correspondente ao intervalo entre $D = 39$ e $D = 40,05$. Na segunda região mostra a maior concentração de pontos no intervalo

dados por $D = 40,14$ e $D = 40,26$. Finalmente, a terceira região corresponde ao comportamento oscilatório com periodicidade única no intervalo entre $D = 40,26$ e $D = 43,0$.

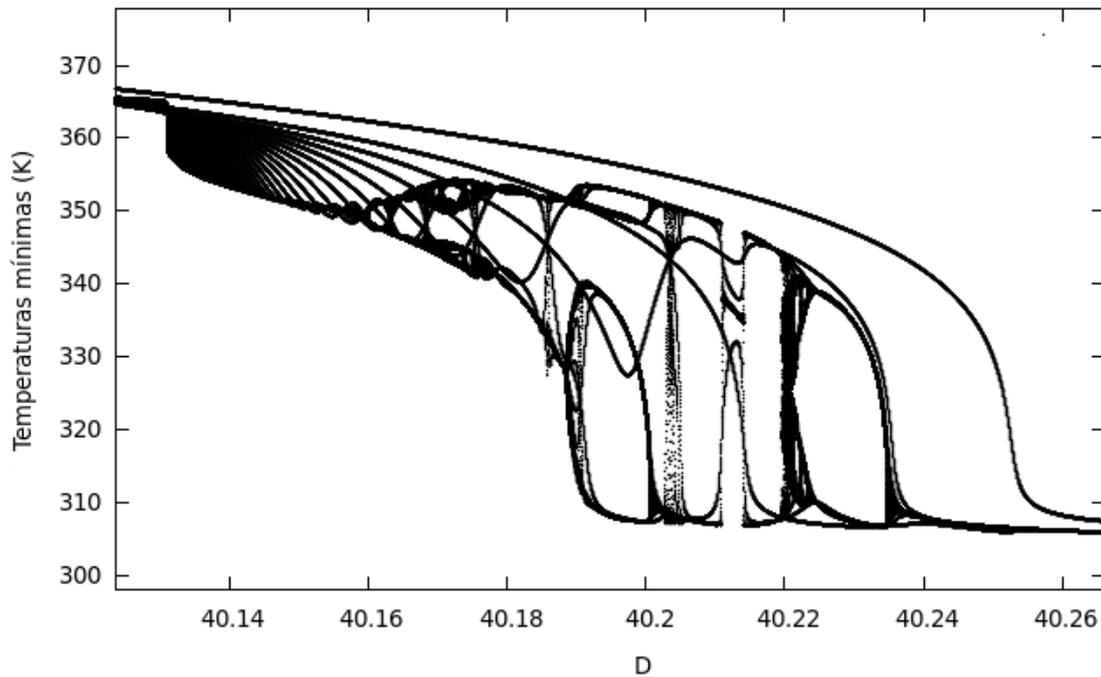


Figura 4.91: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom1

Na Figura 4.91 apresenta-se um zoom da Figura 4.90 onde é possível identificar uma região com uma alta concentração de pontos; ou seja, o intervalo de complexidade. Observa-se que o intervalo de complexidade é mais intermitente do que respectivo intervalo do sistema Polym3. Existe uma dinâmica sequencial de regiões muito pequenas de aperiodicidade alternadas com regiões ou janelas de estabilidade.

Um aspecto que é interessante observar é o aparecimento das estruturas geométricas ilustradas na Figura 4.92. Observa-se como ramos de comportamentos oscilatórios colapsam em pontos singulares e instantaneamente surgem a partir do mesmo ponto, como se fossem *bifurcações de crises* locais (KUZNETSOV, 2013).

O intervalo ou janela com maior concentração de pontos corresponde ao encontrado entre $D = 40,22$ e $D = 40,224$. A Figura 4.93 mostra essa janela caótica que está caracterizada pela alta presença de pontos. Dentro da janela ou intervalo caótico, é possível observar o surgimento de várias janelas de estabilidade e colapsos de ramos periódicos em pontos singulares.

Na Figura 4.94 apresenta-se um zoom da Figura 4.93 em que é exibido o intervalo caótico. Dentro do intervalo, é possível observar o surgimento de bifurcações de Hopf em cascata, que criam a estrutura bimodal do diagrama da árvore.

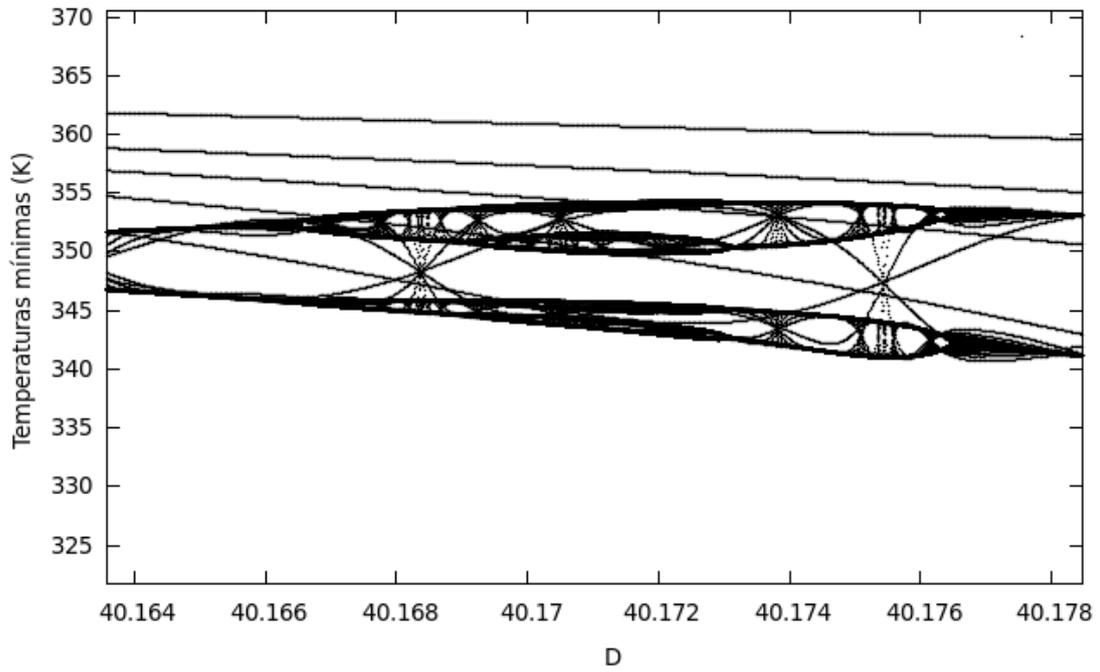


Figura 4.92: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom2

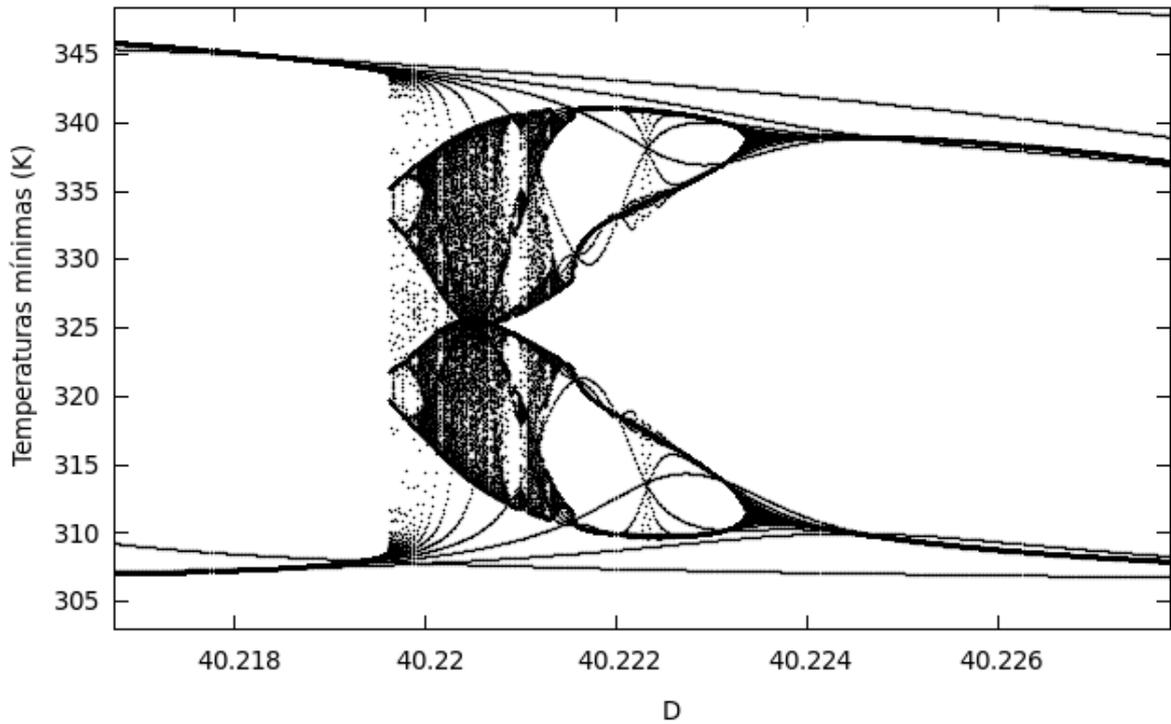


Figura 4.93: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom3

Da mesma forma como no caso do sistema Polym3, é evidenciado que o intervalo em que o comportamento caótico acontece é muito estreito, o que reduz as

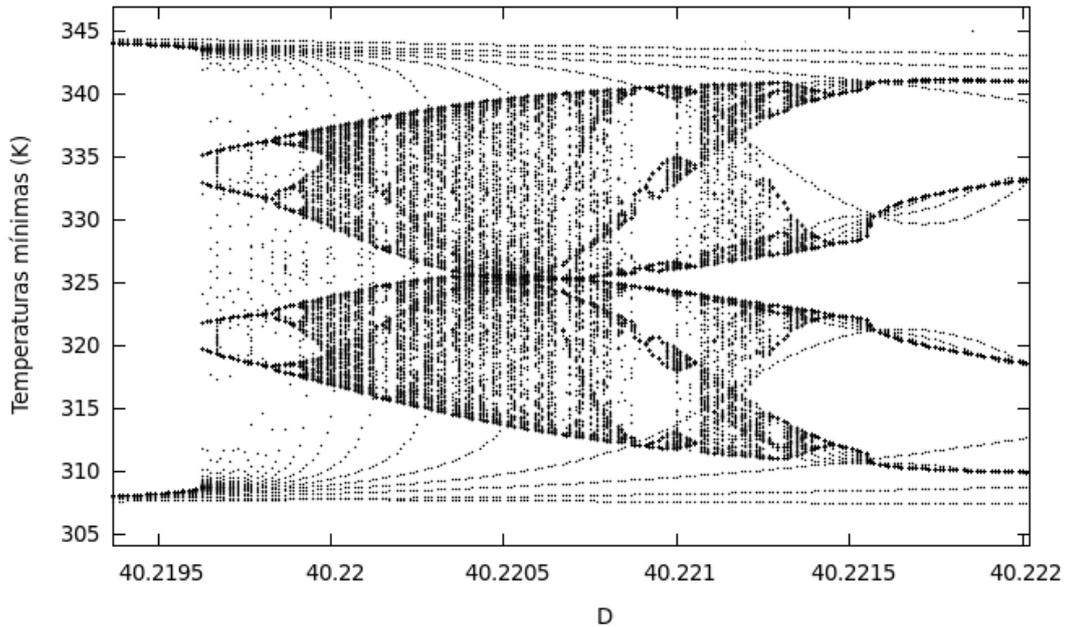


Figura 4.94: Diagrama da árvore tomando as temperaturas mínimas de oscilação do sistema Polym4 Zoom4

Tabela 4.14: Intervalo de complexidade em função do tempo de residência do reator para os principais iniciadores empregados nos mecanismos de polimerização via radicais livres caso Polym4

| Iniciadores | Solvente | $k_{d0}(s^{-1})$ | D | $\theta(mín)$ |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila | Di-n-butyl ftalato (80°C) | 3,19607E+14 | [40,220 ; 40,224] | [15,29 ; 13,36] |
| Peróxido de benzoíla | Di-n-butyl ftalato (117°C) | 3,39013E+13 | [40,220 ; 40,224] | [144,20 ; 144,78] |
| | Cumeno (45°C) | 1,15133E+13 | [40,220 ; 40,224] | [424,59 ; 426,29] |
| | Nitrobenzeno (30°C) | 1,24217E+13 | [40,220 ; 40,224] | [393,54 ; 395,12] |
| | Tolueno (30°C) | 1,15133E+13 | [40,220 ; 40,224] | [424,59 ; 426,29] |
| Peróxido Lauroil | Estireno (50°C) | 1,19129E+14 | [40,220 ; 40,224] | [41,03 ; 41,2] |

possibilidade de observar experimentalmente um comportamento caótico no reator.

Outro aspecto importante é a geometria do diagrama da árvore. No caso Polym3, o intervalo de complexidade correspondia a uma única região que concentrava os comportamentos altamente não lineares. O intervalo de complexidade corresponde a um 0,8% do intervalo de Hopf. No sistema Polym4, o intervalo de complexidade é muito intermitente, já que dentro dele existem janelas de caos e janelas de estabilidade. A maior janela de caos encontra-se aproximadamente entre $D = 40,22$ e $D = 40,224$ (Figura 4.94) e corresponde a 0,3% do intervalo de Hopf.

Na Tabela 4.14 mostram-se os intervalos de tempo de residência onde o caos acontece, que são mais estreitos que no caso Polym3. Para o iniciador 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila, tem-se que o intervalo de tempo de residência corresponde a

$\Delta\theta = 3,7s$ enquanto para o iniciador Peróxido de Lauroíla o intervalo corresponde a $\Delta\theta = 9,8s$. Intervalos $\Delta\theta$ maiores podem ser obtidos com outros iniciadores, mas isso implicaria operar o reator com tempos de residencia muito altos, os quais são inviáveis para propósitos industriais.

A análise do diagrama de árvore permite corroborar que a inclusão da camisa de resfriamento não favorece o aparecimento do caos, quando é procurado em função do parâmetro D . Essa observação tinha sido realizada previamente na Seção 4.3.3 e ilustrada pelo procedimento de continuação paramétrica na Figura 4.66.

Considerando o fato de que os parâmetros $C1$ e $C2$ também podem promover o surgimento de comportamentos não lineares, tal e como foi mostrado via análise de continuação paramétrica na Seção 4.4, nas Figuras 4.67 e 4.69 e via análise de espectro de Lyapunov (Seção 4.3.3) na Figura ??, resulta pertinente construir os diagramas da árvore para estes parâmetros, que representa o efeito da dinâmica da camisa de resfriamento no reator.

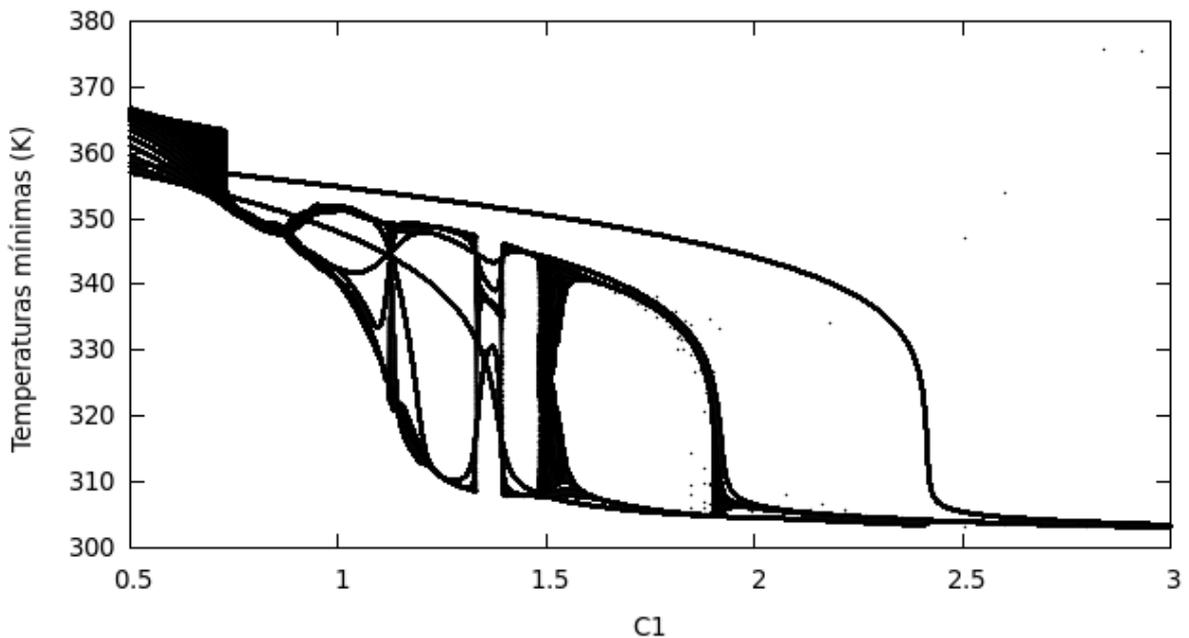


Figura 4.95: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C1$ como parâmetro de bifurcação

Na Figura 4.95 apresenta-se o diagrama da árvore para o sistema Polym4 tomando o parâmetro operacional $C1$ como parâmetro de bifurcação. Observa-se que a forma do diagrama é muito semelhante à do diagrama obtido para o parâmetro D (Figura 4.90) sendo possível identificar uma janela caótica em aproximadamente $C1 = 1,48$ e $C1 = 1,55$.

A figura 4.96 mostra a janela caótica, que concentra muitos pontos de tempera-

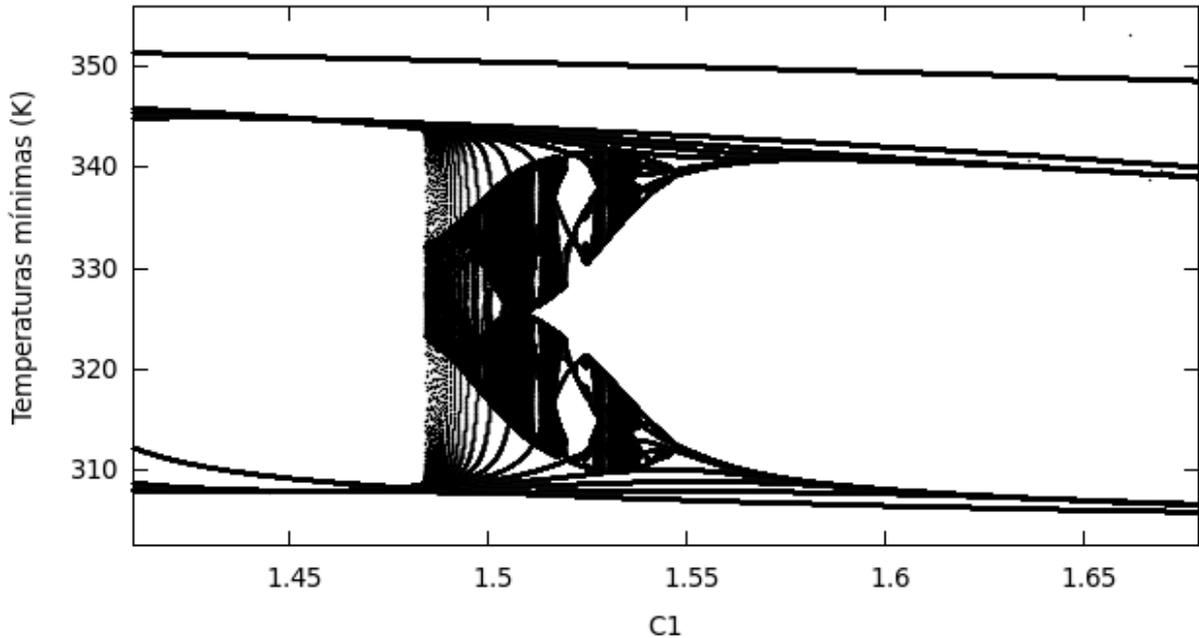


Figura 4.96: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C1$ como parâmetro de bifurcação-Zomml

turas mínimas para um valor determinado de $C1$. Isso sugere que o comportamento possui oscilações com muitos períodos, sendo a dinâmica considerada como caótica. Note-se que os valores das temperaturas mínimas encontram-se muito próximas entre si. A geometria bimodal da janela obedece às sucessivas bifurcações de Hopf e duplicações de período que sucedem ao longo do intervalo do parâmetro $C1$.

As Figuras 4.97, 4.98 e 4.99 mostram a estrutura do diagrama de bifurcação sob diferentes zooms. Pode-se observar a presença de janelas de estabilidade entre as janelas caóticas, que sugerem mudanças súbitas do comportamento dinâmico sob variações pequenas no parâmetro $C1$. A Figura 4.99 corresponde a um zoom da Figura 4.98, sendo é possível observar padrões geométricos de simetria. Essa observação é compatível com os padrões de auto-semelhança encontrados nas Seções 4.5.7 e 4.5.9, quando foi mostrado que o atrator é estranho.

Um aspecto muito relevante corresponde ao comprimento do intervalo da janela caótica observada entre $C1 = 1,48$ e $C1 = 1,55$. Aparentemente o intervalo é estreito mas considerando o fato de que o parâmetro $C1$ corresponde a uma relação de tempos de residência do reator e a camisa, existe uma grande possibilidade de observar comportamentos caóticos, uma vez que existem infinitas combinações entre o tempo de residência do reator θ e o tempo de residência da camisa V_j/F_j que podem atingir os valores dentro do intervalo ou janela caótica. Basicamente, para o caso todos os pontos dentro da janela caótica representam dinâmicas caóticas diferentes.

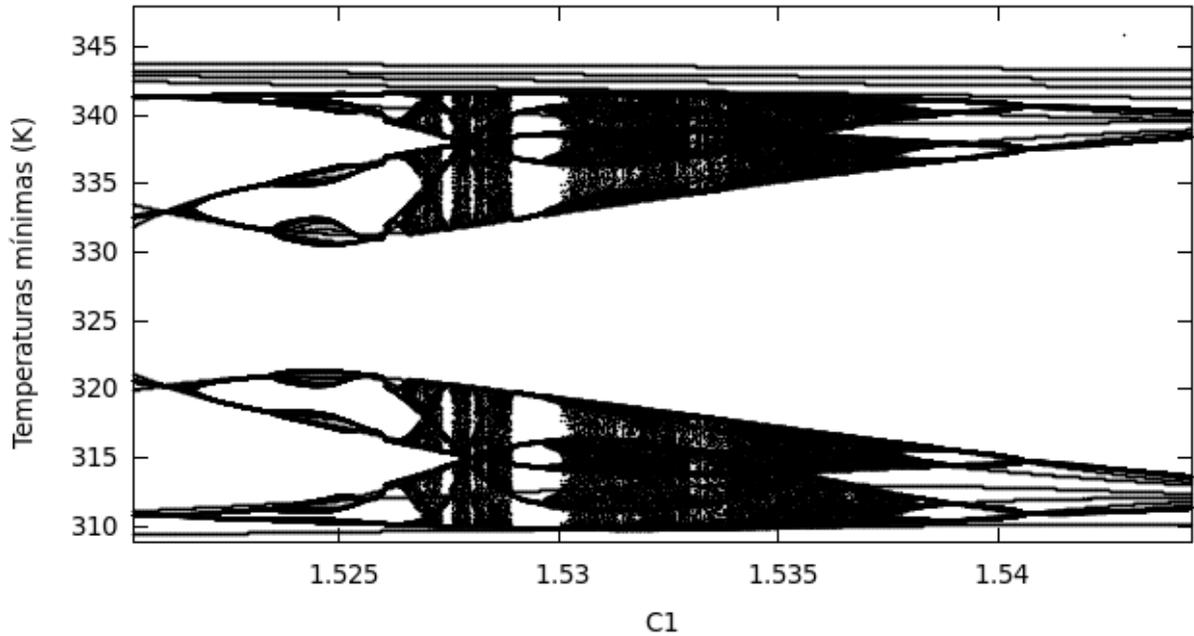


Figura 4.97: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C1$ como parâmetro de bifurcação Zoom1

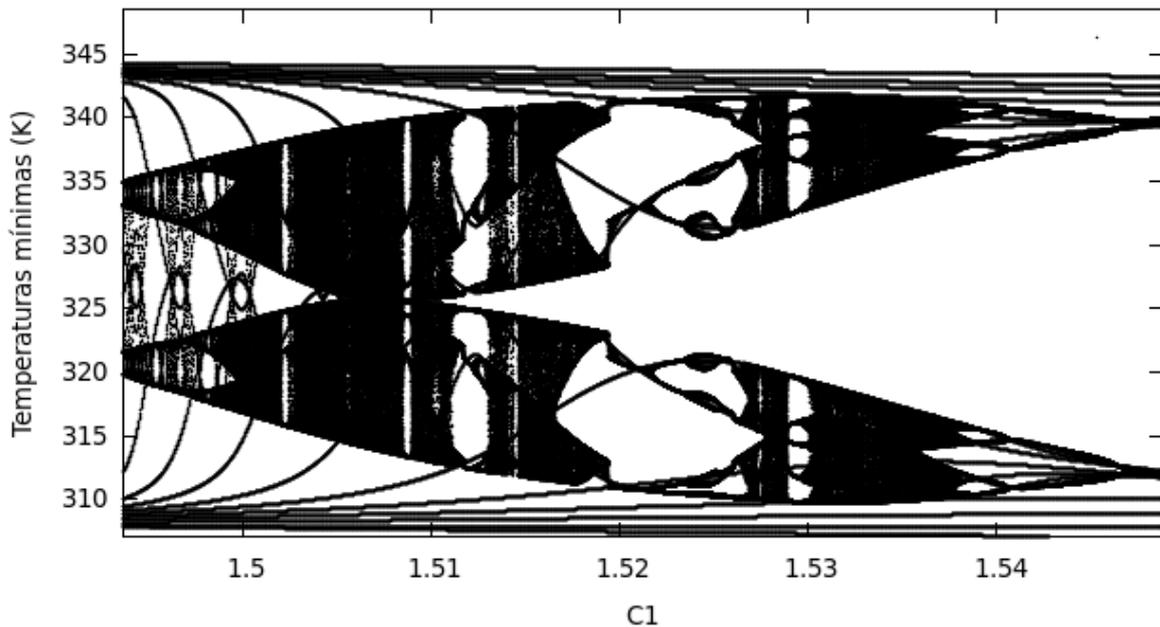


Figura 4.98: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C1$ como parâmetro de bifurcação Zoom2

Anteriormente tinha sido observado que o parâmetro $C1$ exerce pouca influência sobre o surgimento do caos em relação ao parâmetro D . Agora é mostrado que o parâmetro $C1$ por si mesmo consegue promover dinâmicas caóticas em condições paramétricas mais favoráveis (do o ponto de vista operacional) do que as condições obtidas para o reator sem camisa de resfriamento. É importante notar que para um

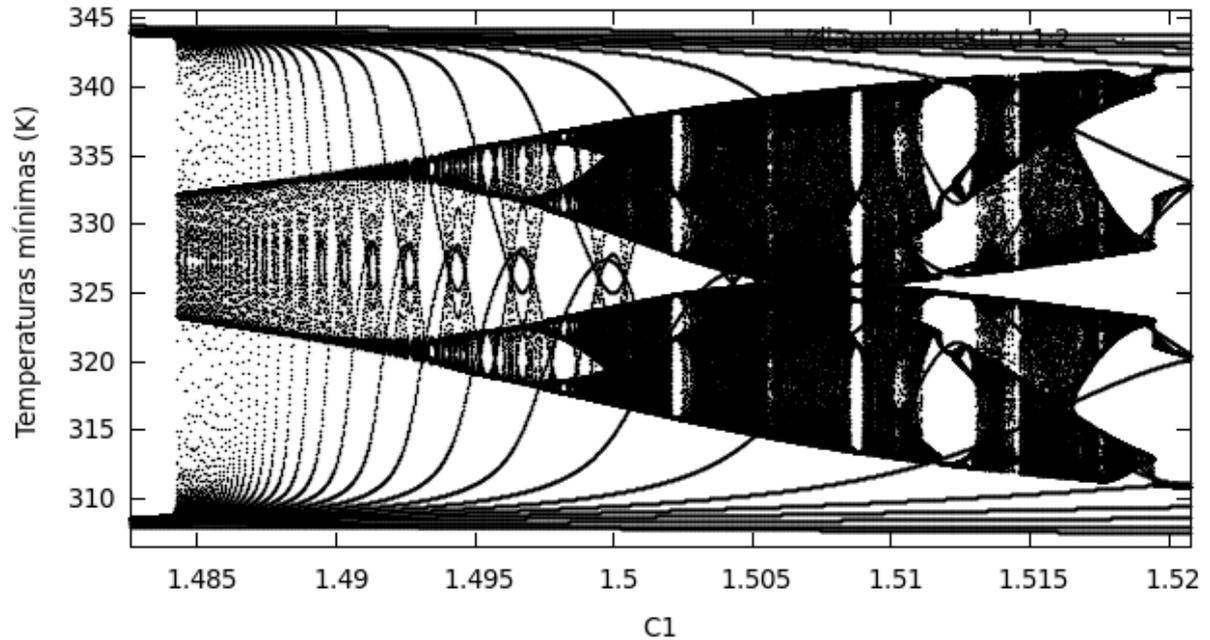


Figura 4.99: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C1$ como parâmetro de bifurcação Zoom3

tempo de residência do reator θ fixo, basta modificar o tempo de residência da camisa para atingir a relação $C1$ requerida. Na prática, isso é conseguido com a abertura e fechamento de uma válvula de controle na vazão do fluido de resfriamento da camisa. Daí a importância dos resultados obtidos anteriormente, já que mostram que o comportamento caótico pode ser encontrado mais facilmente incluindo e controlando a troca térmica do reator.

Na Figura 4.100 apresenta-se o diagrama da árvore do sistema Polym4 tomando o parâmetro físico-químico $C2$ como parâmetro de bifurcação. Observa-se que o diagrama apresenta as sequências características do sistema Polym4, de janelas caóticas e janelas de estabilidade, que faz que o intervalo de complexidade seja intermitente. A maior janela caótica encontra-se localizada entre aproximadamente $C2 = 0,094$ e $C2 = 0,096$.

A Figura 4.101 mostra a janela caótica dentro da qual é possível observar a presença de janelas de estabilidade e colapso de ramos periódicos em pontos singulares. Destaca-se que a janela possui uma geometria bimodal que é totalmente simétrica.

Finalmente, as Figuras 4.102, 4.103 e 4.104 mostram diferentes graus de aumento da janela caótica, sendo possível identificar janelas caóticas que se encontra em intervalos mais estreitos ainda. Nos procedimentos de magnificação dos diagramas da árvore, é possível observar que a geometria tem uma alta tendência de ser

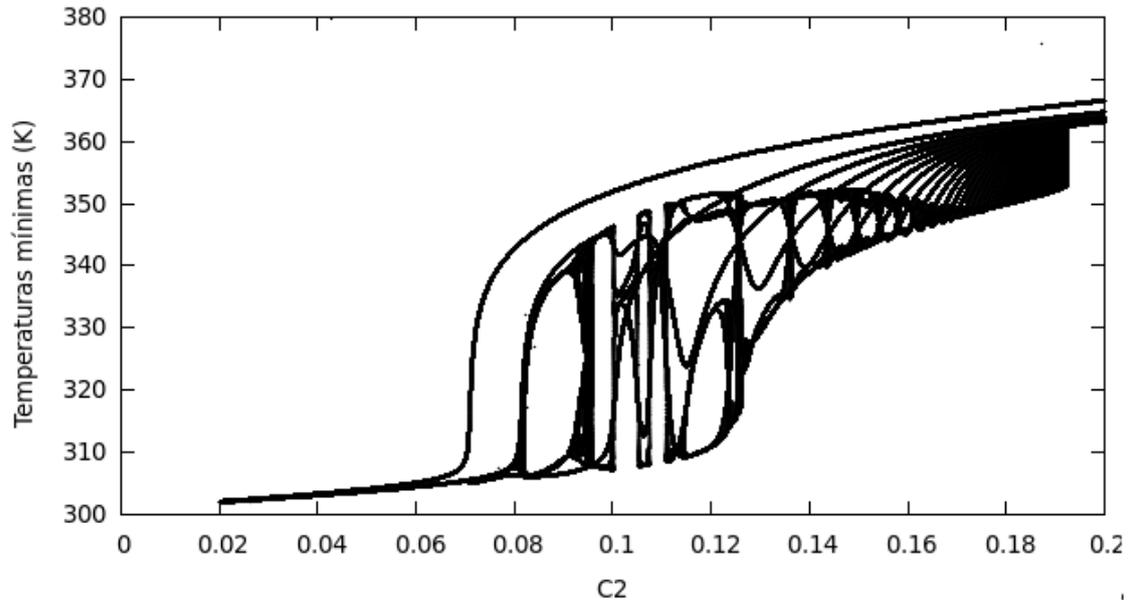


Figura 4.100: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C2$ como parâmetro de bifurcação

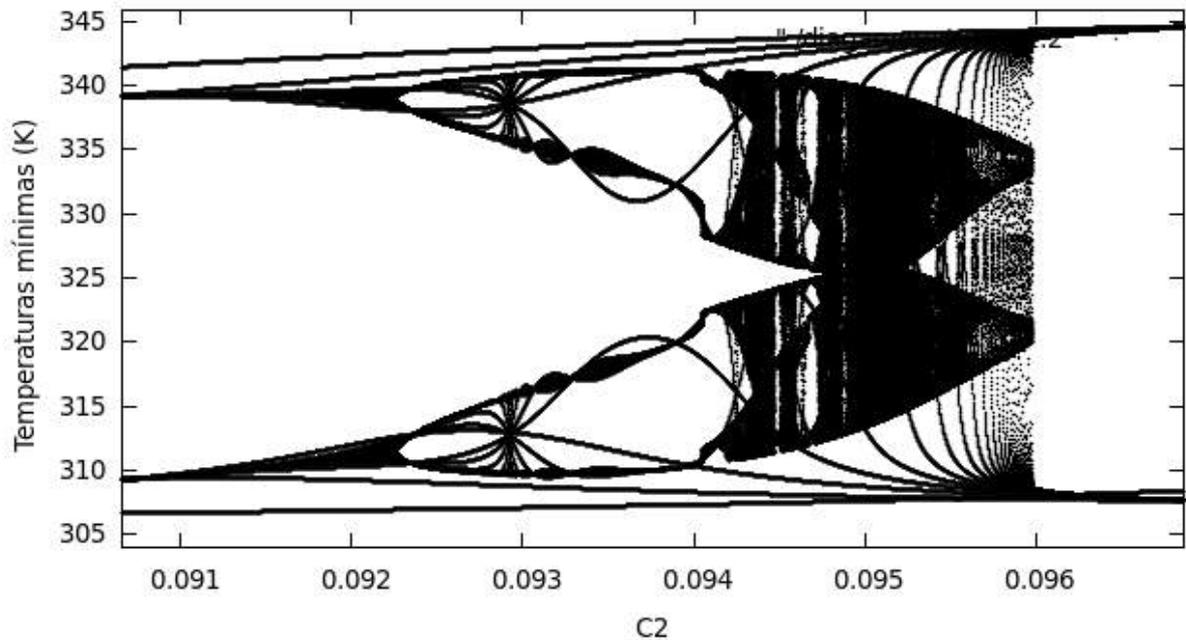


Figura 4.101: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C2$ como parâmetro de bifurcação Zoom1

auto-semelhante; ou seja, a geometria possui padrões geométricos que se repetem independentemente da escala do diagrama. Daí que a estrutura fractal do atrator tem sido revelada pelos critérios de dimensão de correlação, valores característicos da matriz A e entropias de informação.

Dado que o parâmetro $C2$ é uma medida físico-química das propriedades e da

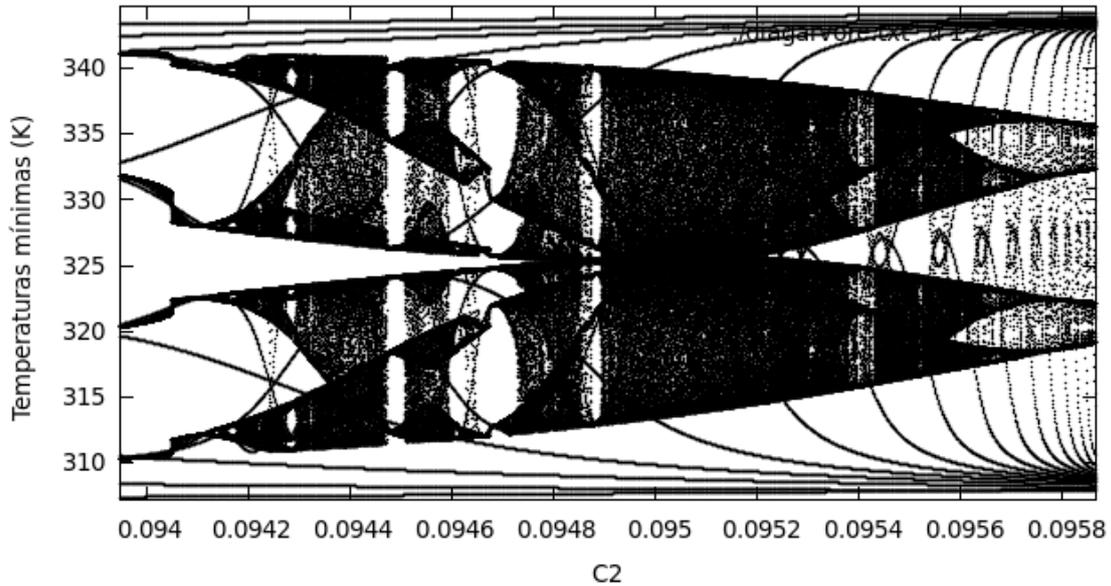


Figura 4.102: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação-Zoom2

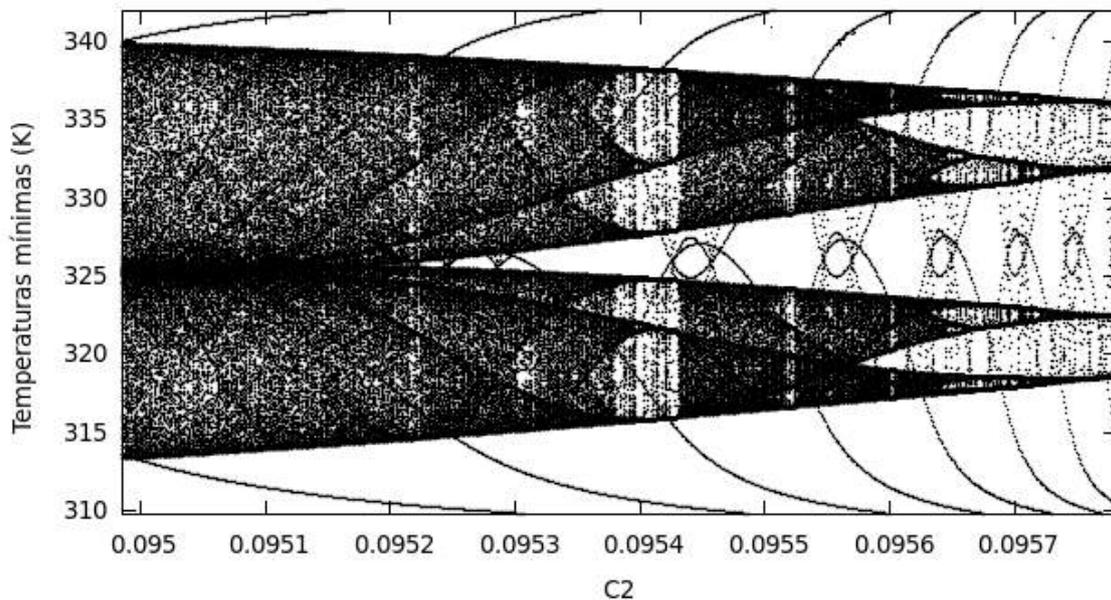


Figura 4.103: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com C2 como parâmetro de bifurcação Zoom3

natureza do fluido de resfriamento, é pouco prático usá-lo como variável de controle em um reator para promover o surgimento de dinâmicas caóticas. Normalmente em práticas industriais o fluido de resfriamento é fixo e não muda durante a operação (na maioria dos reatores de polimerização industriais é usada água de processo como fluido de resfriamento).

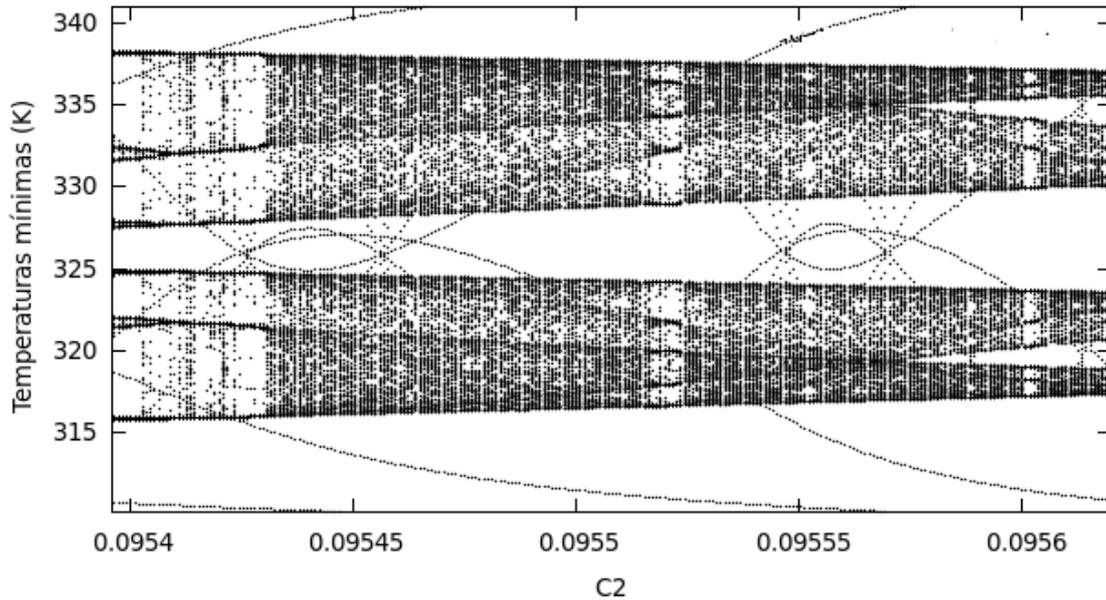


Figura 4.104: Diagrama da árvore do sistema Polym4 com $C2$ como parâmetro de bifurcação Zoom4

4.6.3 Análise de sensibilidade das janelas caóticas no sistema Polym4

Um aspecto relevante que deve ser analisado é a sensibilidade das janelas caóticas geradas pelo parâmetro $C1$ aos efeitos do parâmetro D . Anteriormente foi visto que o efeito do parâmetro $C1$ sobre o intervalo de complexidade gerado pelo parâmetro D é pouco significativo. Agora, é importante observar o efeito inverso. Nos próximos parágrafos são apresentados 4 subcasos de estudo sobre a sensibilidade das janelas caóticas do diagrama da árvore.

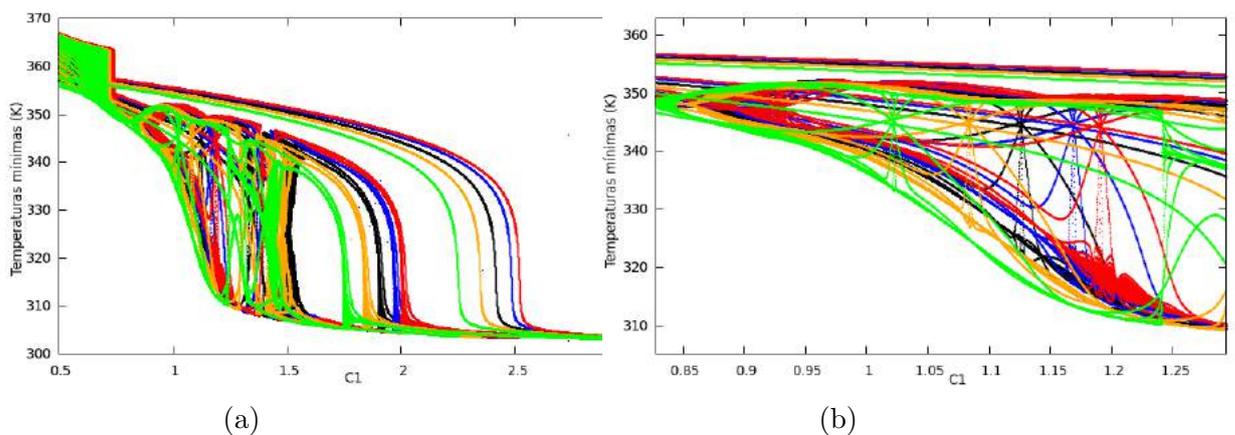


Figura 4.105: Subcaso 1: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.105a) e seu respectivo zoom (4.105b). (vermelho $D=40,217$; azul $D=40,218$; preto $D=40,220$; laranja $D=40,222$ e verde $D=40,225$)

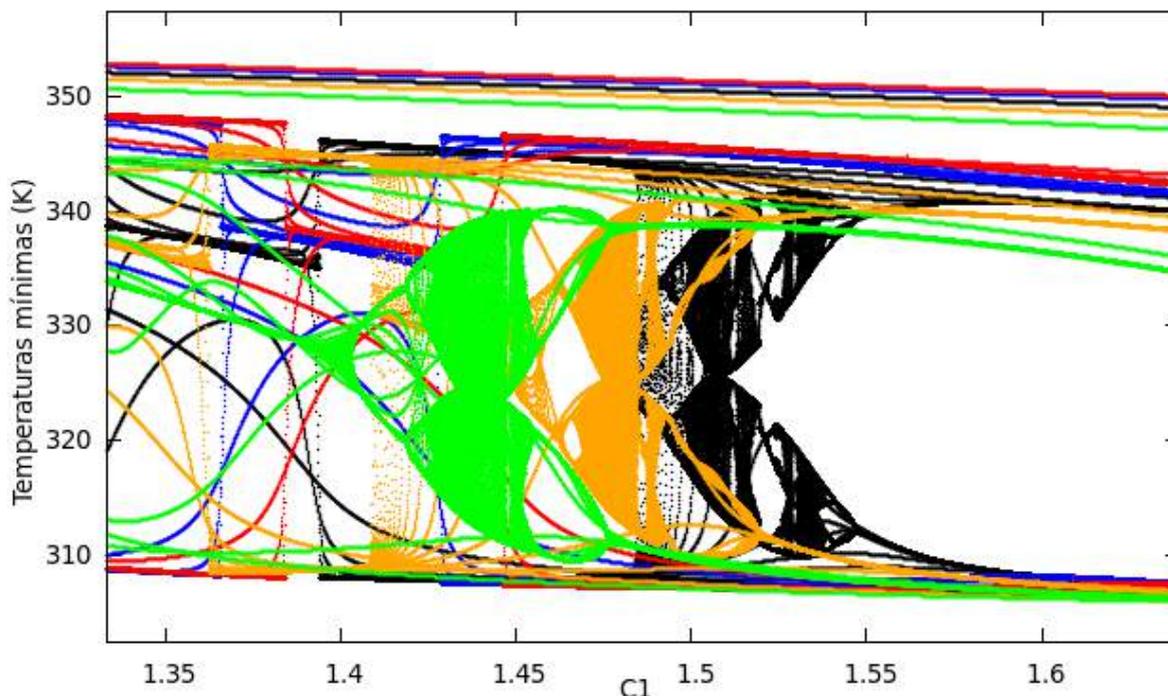


Figura 4.106: Magnificação da figura 4.105a

As Figuras 4.105 e 4.106 apresentam cinco diagramas da árvore sobrepostos os quais foram calculados para cinco diferentes valores do parâmetro D . Nas figuras é possível identificar que a geometria do diagrama não sofre alterações mas ocorrem leves deslocamentos.

Na Figura 4.106 observa-se que para $D > 40, 220$ existem janelas caóticas bimodais que se deslocam para a esquerda (menores valores de $C1$) quando D aumenta.

A Figura 4.105b mostra que para $D < 40, 220$ a geometria bimodal desaparece, terminando num único modo caótico que cada vez é mais fechado. Esses modos correspondem a comportamentos caóticos com oscilações de baixa amplitude. Para $D < 40, 220$ as janelas caóticas são muito menores do que as janelas para $D > 40, 220$.

As Figuras 4.107 e 4.108 mostram os comportamentos das janelas caóticas do subcaso 2. Observa-se que para $D = 40, 218$ a geometria bimodal da janela desaparece, convertendo-se numa estrutura unimodal de oscilações de baixa amplitude como as mostradas nas figuras 4.105 e 4.105b.

Na Figura 4.108 observa-se que, para valores do parâmetro mais próximos entre si e maiores do que $D = 40, 220$ os deslocamentos das janelas são muito menores. Mesmo assim, a tendência continua sendo de deslocamentos para a esquerda para $D > 40, 220$. Observa-se também que os caracteres simétricos se conservam, independente do valor de D . Portanto, a propriedade geométrica é uma característica

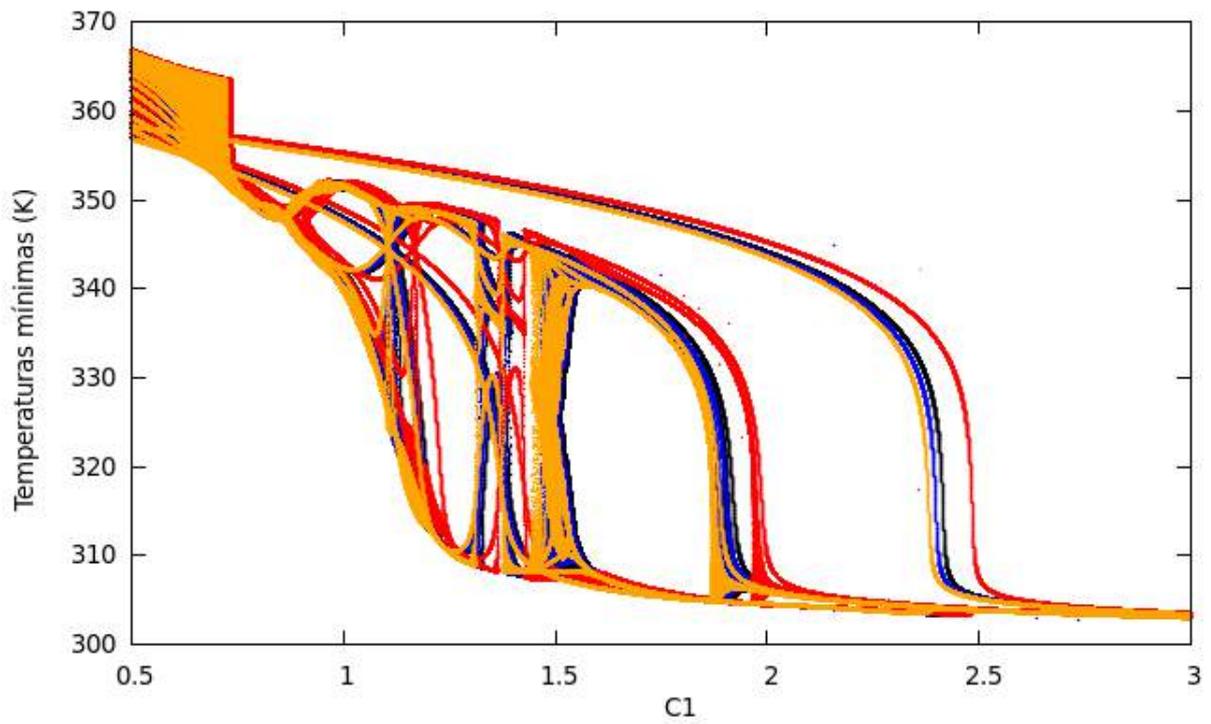


Figura 4.107: Subcaso 2: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4. (vermelho $D=40,218$; preto $D=40,220$; azul $D=40,221$ e laranja $D=40,223$)

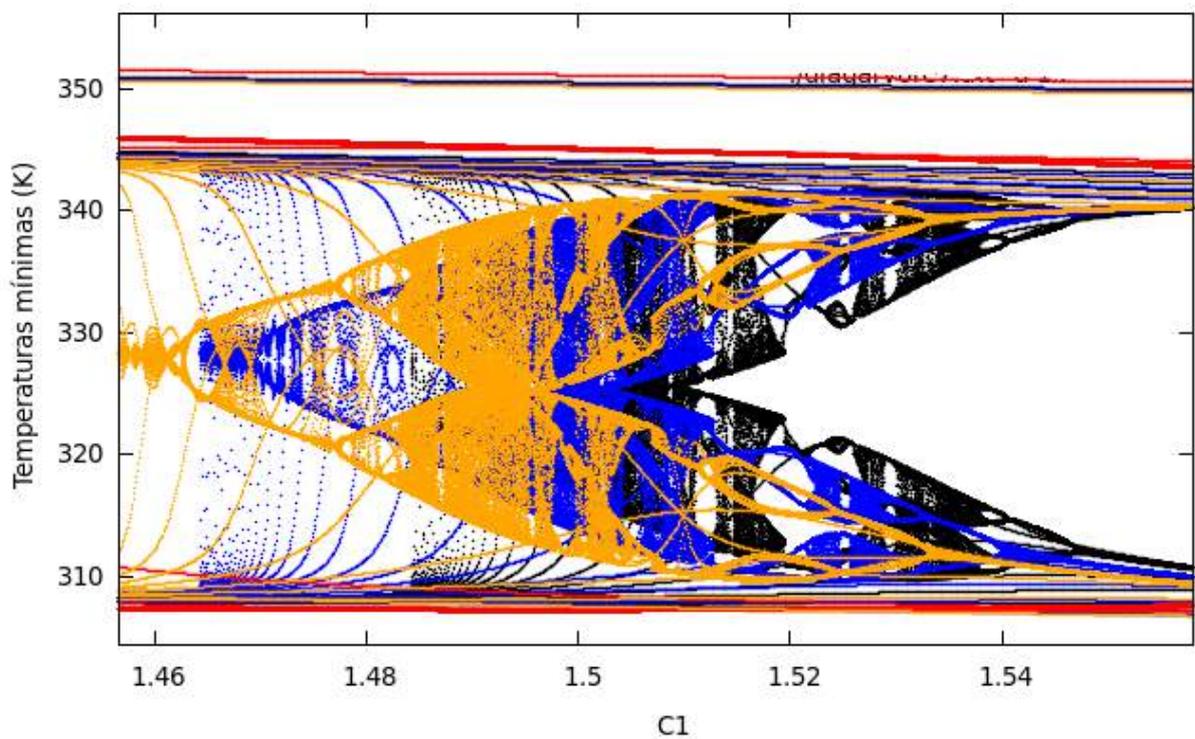


Figura 4.108: Magnificação da figura 4.107

da natureza das não linearidades inerentes ao fluxo Polym4.

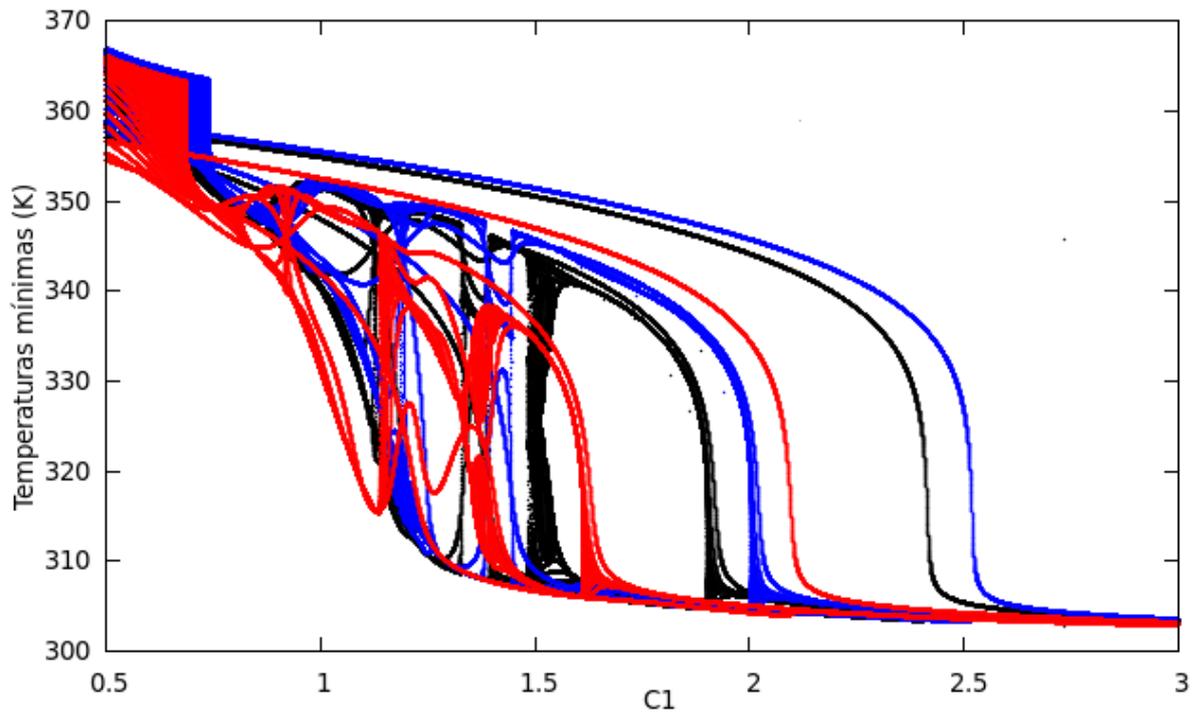


Figura 4.109: Subcaso 3: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.107). (azul $D=40,190$; preto $D=40,220$ e vermelho $D=40,250$)

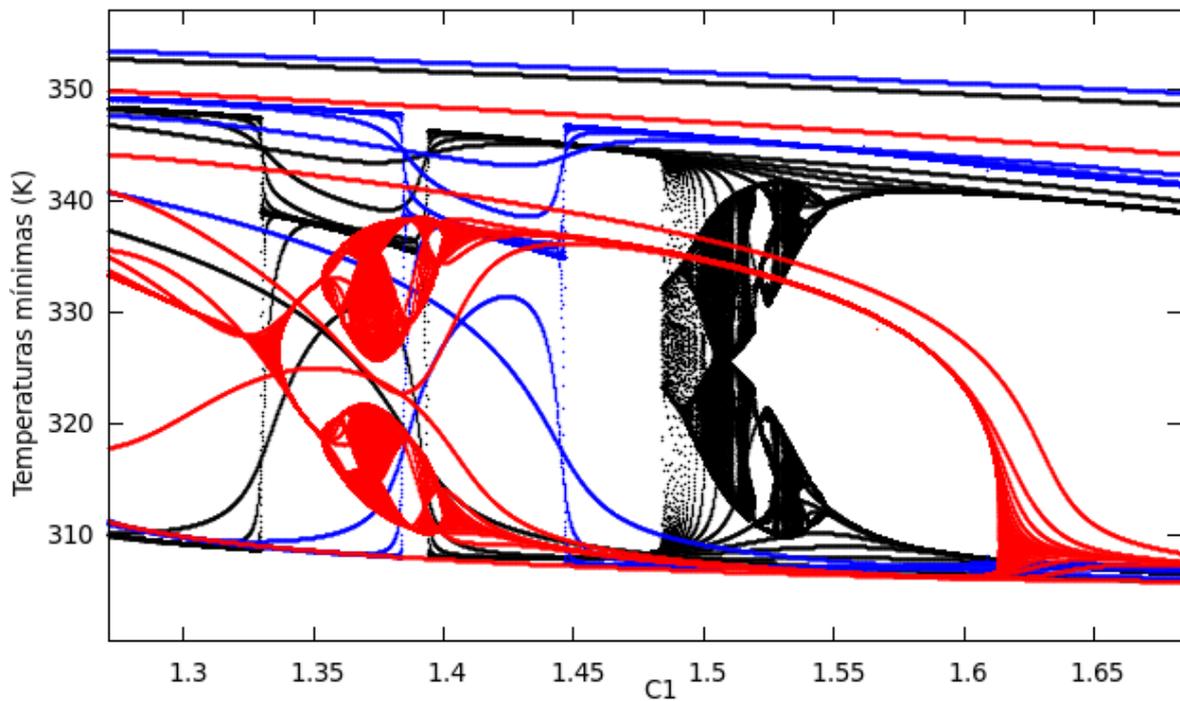


Figura 4.110: Magnificação da Figura 4.107

As Figuras 4.109 e 4.110 mostram os diagramas da árvore correspondentes ao subcaso 3. Observa-se que para $D = 40,250$ as janelas bimodais ainda existem. Particularmente, para $D = 40,250$ observa-se que os dois módulos da janela caótica

estão separados, diferentemente ao comportamento observado quando $D = 40,220$, em que os dois módulos da janela caótica estão unidos. Note-se que a separação entre as janelas correspondentes a $D = 40,220$ e $D = 40,250$ é a maior entre todas em comparação às feitas com os subcasos 1 e 2. Essa separação ou deslocamento corresponde a aproximadamente 0,15 unidades do parâmetro $C1$.

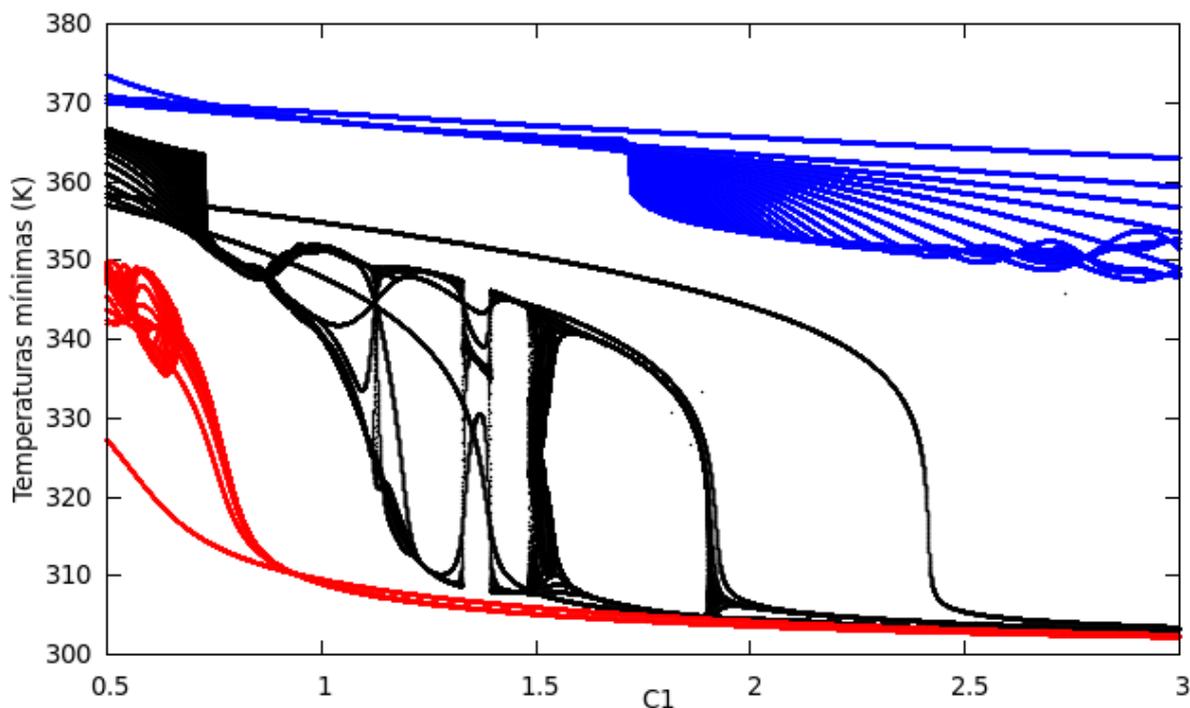


Figura 4.111: Subcaso 4: Sensibilidade do diagrama da árvore do sistema Polym4 (4.107). (azul $D=40,120$; preto $D=40,300$ e vermelho $D=40,250$)

Finalmente, o subcaso 4 é apresentado na Figura 4.111. O subcaso 4 corresponde aos valores extremos ou críticos do parâmetro D , para os quais as janelas caóticas deixam de existir. Isso indica que só no intervalo entre $D = 40,120$ e $D = 40,300$ podem ser ainda vistas as janelas caóticas dentro do intervalo de complexidade do sistema Polym4.

Nos subcasos estudados ficou evidente que a estrutura e magnitude das janelas caóticas é altamente sensível a mudanças do parâmetro D . Isso indica que a implementação experimental para observar o fenômeno caótico é ainda mais complicada, já que o tempo de residência do reator θ e a constante de decomposição do iniciador devem ser fixados com uma alta precisão e permanecer invariantes durante a operação.

Por exemplo, considere-se o caso de uma reação de polimerização iniciada com Azo-bis-isobutironitrila e suponha-se que o iniciador é altamente estável e sua constante K_d permanece invariante durante a reação. Baseado nos valores extremos do parâmetro D , para os quais a janela caótica desaparece, pode-se dizer que uma

mudança no tempo de residência de $1,27 \text{ min}$ pode transportar o comportamento do reator de um estado caótico a um estado estável.

Segundo a Tabela 4.14, um reator de polimerização iniciado com Azo-bis-isobutironitrila, cujo tempo de residência encontra-se entre $\theta = 15,29 \text{ min}$ e $\theta = 13,36 \text{ min}$ pode apresentar comportamento caótico, mas uma variação ou perturbação de um $7,7\%$ no tempo de residência pode remover o estado do reator da região caótica a uma região não caótica. No caso da reação iniciada com Peróxido de Lauroíla tem-se que a janela caótica se encontra para tempos de residência entre $\theta = 41,04 \text{ min}$ e $\theta = 44,45 \text{ min}$ e é necessária uma variação de $\Delta\theta = 3,42 \text{ min}$ para transladar o reator do estado caótico a um estado não caótico.

Considere-se o fato de que uma pesquisa viável experimentalmente precisa que o tempo de residência no reator seja de, pelo menos, 30 minutos, uma vez que tempos menores acarretariam um consumo maior de reagentes e a geração de calor seria muito alta (RODRIGUES, 2011). Além disso, os tempos de residência em reatores industriais encontram-se entre $1h-3h$ (SALDIVAR-GUERRA e VIVALDO-LIMA, 2013). Então, o iniciador mais adequado para observar uma dinâmica caótica experimentalmente no reator seria o Peróxido de Lauroíla.

A observação realizada acima determina uma importante restrição ao problema, já que, somente será observado o comportamento caótico experimentalmente se o intervalo de tempo de residência onde o caos acontece (janela caótica) e pelo menos $\theta_t = 30 \text{ min}$. Caso contrário, não será possível acompanhar o comportamento com o decorrer da dinâmica.

Outro aspecto relevante é a necessidade de um iniciador com alta estabilidade e, conseqüentemente, um tempo de meia-vida muito alto. Segundo a Tabela 4.14, só iniciadores com constantes K_{d0} da ordem de 10^{-4} s^{-1} podem funcionar para o favorecimento da dinâmica caótica observável experimentalmente, mantendo a reação viável operacionalmente. Isso quer dizer que o iniciador deve ser extremamente estável a baixas temperaturas, para que a investigação experimental seja possível. Portanto, para uma mesma energia de ativação, os iniciadores mais convenientes para o estudo experimental do caos são aqueles que apresentam maiores tempos de meia-vida a baixas temperaturas (RODRIGUES, 2011).

Tabela 4.15: Pontos periódicos e período para ciclos encontrados pelo método de propagação e fechamento

| Sistema | x_p | Período T | |
|---------|-------------------------------|-----------|--|
| Rossler | (9.2691, 0.0, 2.5816) | 5.8811 | |
| Polym3 | (3.52745, 1.8079 , -181.007) | 4.2343 | |

4.7 Metodologias de cálculo para a busca de soluções oscilatórias periódicas e aperiódicas

Como foi exposto durante a revisão bibliográfica no Capítulo 2, existem métodos determinísticos e métodos estocásticos para o cálculo e procura de soluções periódicas e aperiódicas. Ao longo deste trabalho, as metodologias usadas para a busca de soluções oscilatórias foram computacionalmente demandantes. Embora funcionem para os fins de estudo, é necessário melhorar o rendimento da metodologia de cálculo, com o propósito de conseguir explorar espaços de malhas multidimensionais maiores em tempos de cômputo razoáveis.

Inicialmente são apresentados os resultados da implementação da metodologia de propagação e fechamento, para o cálculo de órbitas periódicas simples no sistemas de Rossler e Polym3. Os procedimentos empregados foram os explicados na metodologia correspondente (Seção 3.6.3). Depois, é apresentado um novo algoritmo de procura de soluções periódicas e aperiódicas de caráter estocástico, que está baseado na metodologia na Seção 3.5

4.7.1 Cálculo de órbitas periódicas pelo método de propagação e fechamento

Na Seção 3.6.3 foi explicada a metodologia de propagação e fechamento para o cálculo de órbitas periódicas curtas em sistemas dinâmicos contínuos. O método é classificado como método determinístico e basicamente consiste em um processo em que as equações de movimento são integradas desde uma condição inicial até um período (tempo) esperado. O procedimento numérico é inicializado considerando como chutes iniciais os pontos periódicos encontrados nos mapas de retorno respectivos, na Seção 4.3.2.

A Tabela 4.15 mostra os pontos periódicos encontrados pelo procedimento numérico. Observa-se que, para o sistema Polym3, o algoritmo mostra uma solução fora do intervalo de variáveis com coerência física.

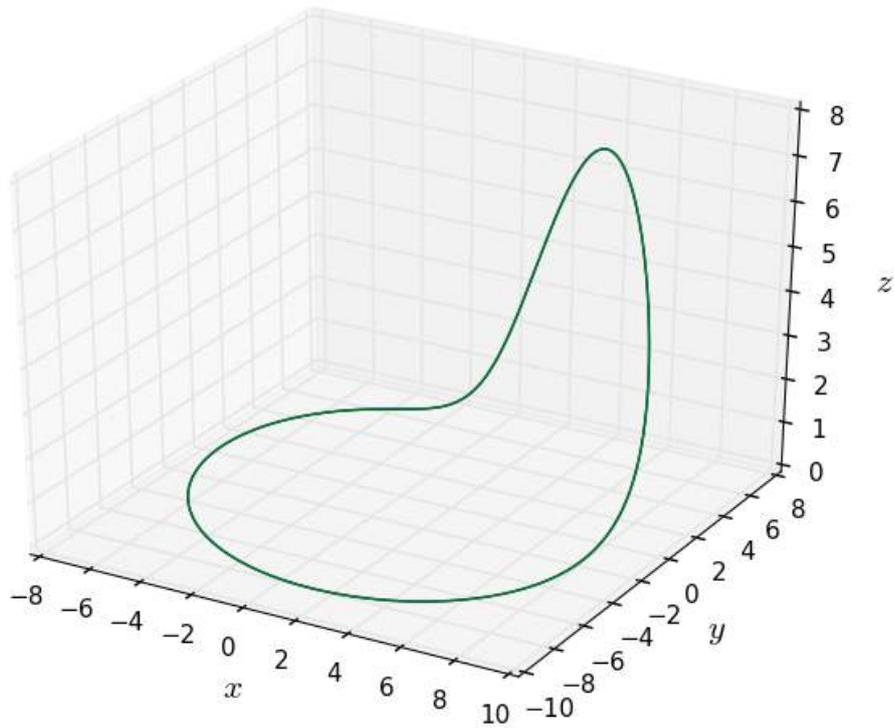


Figura 4.112: Órbita periódica encontrada para o atrator de Rossler

A figura 4.112 apresenta uma órbita periódica do sistema Rossler integrada, tomando como condições iniciais o ponto periódico x_p e como tempo de integração o período T , mostrados na Tabela 4.15. Observa-se que a curva fecha completamente e é satisfeita a condição de órbita periódica (Eq. 3.93).

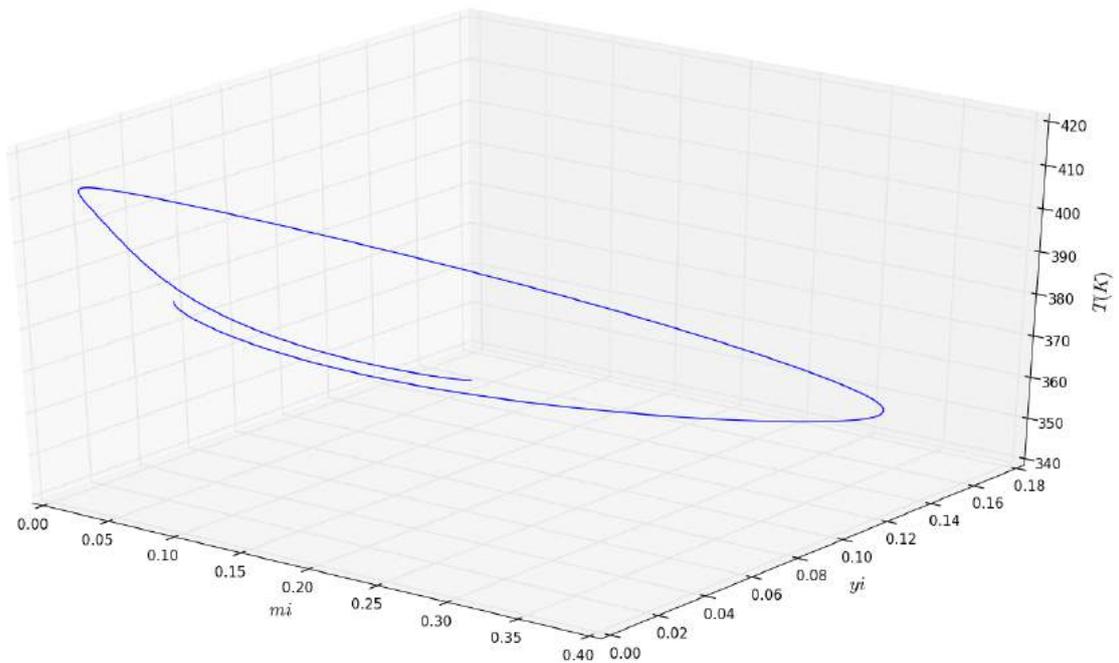


Figura 4.113: Órbita periódica encontrada para o atrator de Polym3

A Figura 4.113 mostra a integração do ponto periódico predito pelo mapa de retorno para o sistema Polym3. Observa-se que a curva não fecha completamente, sendo descartada a existência de uma órbita periódica nesse ponto. O método de propagação e fechamento não conseguiu achar uma solução nas vizinhanças do ponto periódico predito pelo mapa de retorno, uma vez que a evolução das variáveis de correção Δx e Δt sempre foi divergente.

Outro aspecto relevante corresponde à natureza do fluxo, que para o caso do atrator do sistema Polym3 apresenta órbitas com alta tendência assintótica na base de atração, que dificulta a convergência do método de Newton. Além disso, o método oscila amplamente com o aumento da dimensão do sistema e o volume de contração do espaço de fases. Também a matriz N da Equação (3.100) tende a ser mal condicionada a medida que o expoente de Floquet marginal converge. Daí que a metodologia exposta precisa de um chute inicial muito bom para conseguir a convergência (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Por outro lado, foi mostrado que o atrator Polym3 possui órbitas longas, com alta tendência ergódica e uma alta recorrência (Seção 4.5.7), sendo que às órbitas retornam não exatamente a um ponto anterior (ponto periódico) e sim a uma vizinhança muito pequena do ponto inicial da trajetória. Ou seja, as órbitas passam muito próximo de pontos anteriores, mas nunca satisfazem a condição de periodicidade, o que termina gerando um condicionamento assintótico do fluxo que prejudica em grande medida a convergência do método de Newton.

4.7.2 Novo algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas

Ao longo de este trabalho foi comentado que o algoritmo de cálculo de soluções oscilatórias de pelos menos período duplo, proposto por OURIQUE *et al.* (2002) e RODRIGUES (2011), é computacionalmente demandante, uma vez que requer um alto número de integrações numéricas para diferentes condições paramétricas.

Com o propósito de reduzir a demanda de processamento computacional e aumentar a eficiência do algoritmo, foi desenvolvido um novo algoritmo realizando modificações ao algoritmo já existente.

A figura 4.114 apresenta o fluxograma do algoritmo proposto para a busca de soluções periódicas e aperiódicas. A metodologia proposta pode ser dividida em duas partes: a primeira parte que procura bifurcações de Hopf mediante o cálculo dos valores característicos para diferentes condições paramétricas e a segunda parte que integra as equações diferenciais para diferentes condições paramétricas em torno

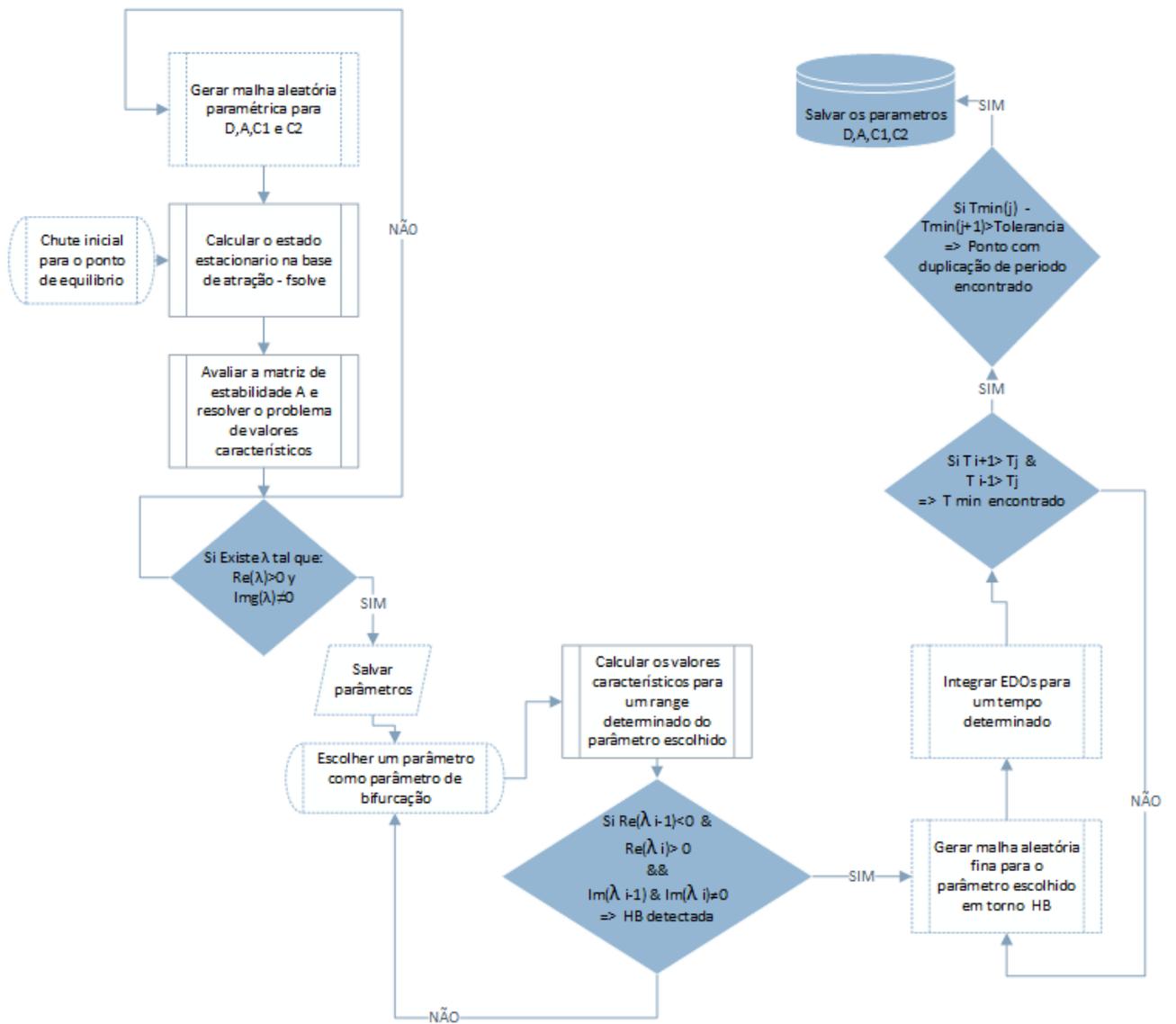


Figura 4.114: Diagrama de fluxo do novo algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas

às bifurcações de Hopf localizadas.

O procedimento considera inicialmente a geração de valores dos parâmetros aleatoriamente dentro dos intervalos paramétricos definidos, tal e como no algoritmo original.

Depois é calculado um estado estacionário próximo à base de atração do sistema para cada uma das condições paramétricas. O chute inicial para o cálculo é o mesmo independente dos valores paramétricos, pelo que é suposto que os pontos de equilíbrios x_q não sofre altos deslocamentos sob mudanças nos parâmetros; ou seja, é suposto que o espaço de estados \mathcal{M} corresponde a uma região compacta.

Posteriormente, é resolvido o problema de valor característico da matriz A para cada condição paramétrica e ponto de equilíbrio correspondente. A matriz de estabilidade A é proporcionada à rotina de cálculo mediante o uso de ferramentas de cálculo simbólico. Em seguida, é avaliado o critério de dinâmica oscilante do valor característico. Se existe um valor característico λ com $Re(\lambda) < 0$ e $Im(\lambda) \neq 0$ existe uma resposta oscilatória não amortizada; conseqüentemente, são salvas as condições que geram dito comportamento.

Satisfeita a condição acima, deve ser escolhido um parâmetro de bifurcação dentro do conjunto de parâmetros do sistema. O critério de escolha do parâmetro corresponde ao usuário, pelo que é ele quem deve fornecer o parâmetro. Depois, é definido um intervalo para esse parâmetro, correspondendo a um 10% do comprimento do intervalo definido na primeira definição da malha paramétrica, tomando como ponto central do intervalo o valor do parâmetro para o qual foi achada uma solução oscilatória não amortizada.

Em seguida, é resolvido de novo o problema do valor característico da matriz A . Desta vez, é procurado o ponto na qual a condição de bifurcação de Hopf é satisfeita; ou seja, quando a estabilidade do sistema muda via valores característicos complexos conjugados. A avaliação é realizada de forma análoga a da análise de estabilidade local apresentada na Seção 4.3.1.

Detetada as condições paramétricas que geram uma bifurcação de Hopf é gerada uma malha paramétrica fina para o parâmetro escolhido. O comprimento do intervalo corresponde ao 5% do comprimento da malha original definida na primeira etapa do algoritmo.

Posteriormente, as equações são integradas para um número n de iterações, conservando uma única condição inicial e um único intervalo de tempo de integração. O algoritmo nesse ponto utiliza os mesmos procedimentos do algoritmo original explicado na Seção 3.5. Finalmente, são procurados casos que satisfazem a existência

Tabela 4.16: Desempenho dos algoritmos estudados

| Algoritmo | Tempo computacional empregado (s) | Soluções não lineares encontradas/Iterações |
|-----------|-----------------------------------|---|
| Original | 79764,48 | 1,74e-03 |
| Novo | 32,42 | 0,63 |

de mínimos e a existência de duplicação de período como no algoritmo inicial.

Observa-se que no novo algoritmo, realiza-se uma etapa exploratória prévia em busca de condições de instabilidade via critério dos valores característicos. Posteriormente realiza uma procura de bifurcações de Hopf e finalmente integra as equações para um número determinado de iterações da mesma forma do que o algoritmo original. Destaca-se que em cada etapa o algoritmo vai restringindo e reduzindo o intervalo da malha paramétrica, de tal forma que a etapa final de integração acontece num espaço paramétrico concentrado.

Com o propósito de avaliar o desempenho dos algoritmos, foram implementados em *Python* as rotinas do algoritmo original e o novo algoritmo. O sistema dinâmico usado correspondeu ao sistema Polym4.

Observa-se que o novo algoritmo realizou o processo de busca num tempo muito menor do que o empregado pelo algoritmo original. Além disso, observou-se que enquanto o algoritmo original achou 174 soluções complexas de 100000 iterações, o algoritmo original achou 63 soluções de 100 iterações. Os cálculos foram realizados num computador com Procesador Intel(R) Core(TM)2 Duo CPU E7500 @2.93Ghz e Memoria RAM de 4096MB e nenhuma rotina de cálculo foi paralelizada.

As condições paramétricas das soluções oscilatórias encontradas são apresentadas na Figura 4.115. Observa-se que as soluções encontram-se concentradas em pequenos grupos, já que o algoritmo procura soluções em torno a pontos de bifurcação de Hopf. Daí, que cada pequeno grupo têm associada uma bifurcação de Hopf.

Basicamente o algoritmo modificado resultou ser mais eficiente pelas seguintes razões:

- O algoritmo modificado na primeira etapa resolve um sistema algébrico (problema de valores característicos da matriz A). Naturalmente, resolver o problema algébrico é mais eficiente do que resolver sucessivas integrações;
- O algoritmo modificado localiza pontos e condições paramétricas de bifurcações de Hopf, as quais são necessárias para a existência do comportamento oscilatório no sistema dinâmico. O algoritmo considera que os comportamentos oscilatórios e complexos se encontram numa localização paramétrica muito

próxima à bifurcação de Hopf;

- Em cada etapa, o algoritmo modificado reduz o comprimento do intervalo, sendo que na primeira etapa de busca de soluções de resposta oscilatória sustentada via valor característico de A , o espaço de busca corresponde ao 100% do espaço paramétrico definido pela malha paramétrica multidimensional. Posteriormente, a busca da bifurcação de Hopf é realizada em cerca de 10% do espaço da malha paramétrica e finalmente, as integrações são realizadas em cerca 5% do espaço da malha paramétrica.
- Dada a redução progressiva do espaço paramétrico, as integrações, que são a etapa mais lenta do algoritmo, são realizadas em uma região bem localizada e com alta probabilidade de apresentar dinâmicas oscilatórias;
- A matriz de estabilidade A é proporcionada à rotina por ferramentas de cálculo simbólico, pelo que a rotina não avalia derivadas em cada ponto;
- Dado que as integrações são realizadas numa região paramétrica com alto potencial de apresentar respostas oscilatória a relação entre as soluções não lineares encontradas e as iterações é muito maior do que a relação respectiva do algoritmo original.

Ambos os algoritmos são de natureza estocástica e nenhum deles garante que possa ser encontrada uma solução caótica. Além disso, o algoritmo modificado mostra que as soluções não lineares encontradas estão próximas entre si no espaço paramétrico (Figura 4.115), enquanto as soluções determinadas pelo algoritmo original possuem uma distribuição mais ampla no espaço paramétrico (Figuras 4.15 e 4.16).

4.8 Considerações finais

Neste capítulo foi analisada a dinâmica caótica em reatores contínuos de polimerização via radicais livres. Inicialmente, foram apresentados os diferentes casos paramétricos que geravam comportamentos oscilatórios complexos na dinâmica dos modelos. Observou-se que a metodologia para a busca de soluções complexas funcionou nos dois modelos matemáticos, sendo que foram encontrados 174 casos para o modelo Polym3 e 262 casos para o modelo Polym4. Depois foram apresentados alguns casos dos modelos, destacando a presença de casos nos quais a dinâmica era oscilatória e aperiódica.

Considerando um caso caótico por cada modelo, foi realizada a caracterização das dinâmicas mediante: análise de estabilidade local pela matriz A , análise da dinâmica discreta pelas seções de Poincaré, análise de sensibilidade às condições iniciais pelo espectro de Lyapunov e análise de estabilidade local pela matriz J . As análises não se restringiram unicamente aos atratores dinâmicos, sendo também estudadas uma série de famílias de comportamentos considerados para diferentes condições paramétricas. Isso, permitiu determinar a influência sobre o surgimento de dinâmicas complexas e caóticas que exercem os diferentes parâmetros, em especial, os parâmetros de troca térmica.

Posteriormente, foi realizado um estudo da dinâmica caótica por continuação paramétrica com o objetivo de validar algumas observações feitas na etapa de caracterização. Além disso, a análise de continuação paramétrica permitiu localizar singularidades ao longo das trajetórias.

Depois foram apresentados os resultados das análises de séries temporais, as quais permitiram validar e provar a existência de caos nos comportamentos estudados. Também foi possível determinar propriedades de auto-semelhança em alguns casos. Destacou-se a importância e o grande potencial dessas técnicas de caracterização, quando só é conhecida uma série temporal.

Em seguida, foi feita a análise dos diagramas da árvore, que permitiu revelar e quantificar a influência dos diferentes parâmetros sobre as regiões do espaço paramétrico onde o caos acontece. Considerando esses efeitos, foram indicados alguns casos de reações de polimerização e as condições operacionais mais favoráveis para observar o comportamento caótico experimentalmente. Observou-se que muitas das condições onde os fenômenos não lineares acontecem são muito próximas às condições operacionais dos reatores de polimerização industrial.

Finalmente, foi apresentado um novo algoritmo de busca de soluções periódicas e aperiódicas de carácter estocástico, que apresentou uma maior eficiência computacional do que o algoritmo original de busca com o qual foram detectados os diferentes casos de comportamentos complexos. Além disso, foram apresentados os resultados de uma metodologia determinística de procura de órbitas periódicas.

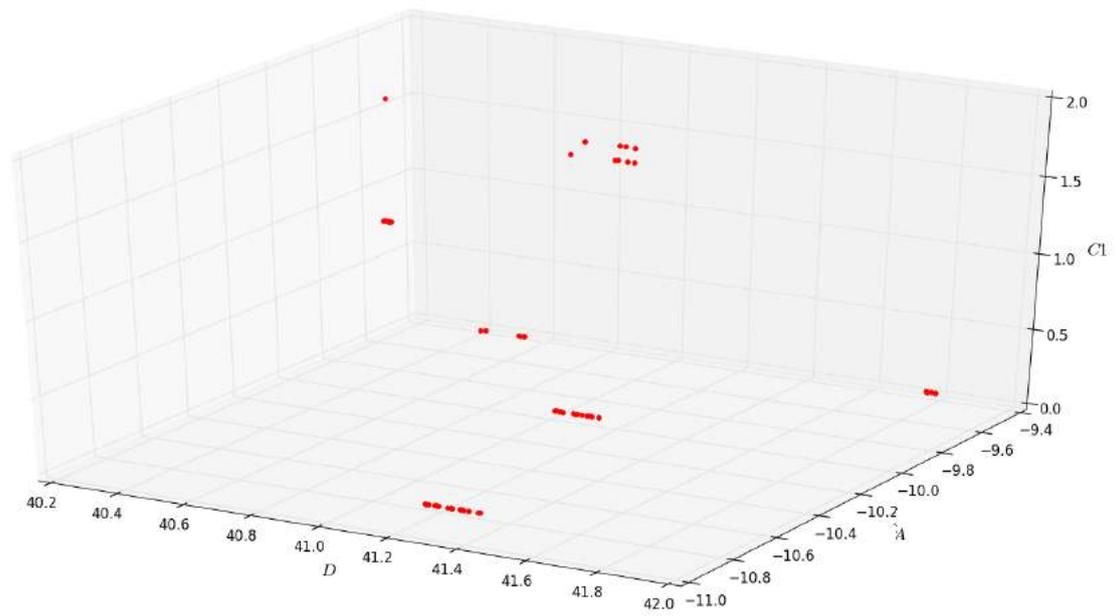


Figura 4.115: Distribuição das condições paramétricas oscilatórias encontradas pelo algoritmo novo

Capítulo 5

Conclusões

No contaban con mi astucia

Chapulín colorado

Neste trabalho foram observados e estudados diversos fenômenos não lineares e complexidades que são inerentes ao comportamento dinâmico de sistemas contínuos de polimerização via radicais-livres, por meio de um estudo teórico sobre dois modelos genéricos do reator (modelo Polym3 e modelo Polym4, diferenciados em função da existência ou não de dinâmica da camisa de troca térmica), as simulações mostraram a existência de uma ampla diversidade de comportamentos dinâmicos de natureza não linear, tais como multiplicidade de estados estacionários, comportamentos oscilatórios periódicos e quase-periódicos,

A metodologia de busca de soluções periódicas e aperiódicas mostrou que os dois modelos exibem uma grande diversidade de comportamentos complexos dentro das faixas paramétricas estudadas, sendo encontrados 174 casos de soluções oscilatórias para o modelo Polym3 e 262 para o modelo Polym4. Foi verificado que dentro dos casos encontrados existia uma grande quantidade de comportamentos dinâmicos aperiódicos, especificamente 8 para o modelo Polym3 e 7 para o modelo Polym4. As simulações mostraram que os casos aperiódicos no modelo Polym4 surgiam em condições desfavoráveis de troca térmica na camisa de resfriamentos; ou seja, para valores baixos do parâmetro $C2$ ($< 0,4$). Além disso, foi mostrado que existe uma ampla diversidade de comportamentos dentro da faixa do parâmetro $C1$, que corresponde à relação do tempo de residência do reator e o tempo de residência da camisa de resfriamento.

A caracterização dos casos de estudo escolhidos dos modelos Polym3 e Polym4 mostrou que os sistemas são caóticos, conforme a definição de STROGATZ (2014).

Basicamente a caracterização das dinâmicas avaliou três aspectos:

- Análise da estabilidade local dos equilíbrios pela matriz A . Foi mostrado que os respectivos equilíbrios que se encontram dentro das bases de atração dos correspondentes fluxos são instáveis, especificamente focos selas. Estes pontos de equilíbrio possuem natureza hiperbólica e não cumprem o Teorema de Shilnikov, pelo que é possível afirmar que não existem órbitas homoclínicas no entorno desses pontos de equilíbrio.
- Análise da dinâmica discreta por secções de Poincaré. Foi possível representar a dinâmicas dos respectivos fluxos aperiódicos em termos de um mapa, que mostrou qualitativamente as propriedades características de expansão e contração (dobradura) de sistemas caóticos nos atratores estudados.
- Sensibilidade às condições iniciais via cálculo do espectro de Lyapunov: Foram calculados os respectivos espectros de Lyapunov para cada sistema, sendo encontrados dentro deles pelo menos um expoente de Lyapunov positivo. Além disso, foi mostrado que os expoentes de Lyapunov formam uma medida invariante do fluxo para tempos de integração $\tau > 100$
- Análise de estabilidade local de trajetórias pela matriz J . Foi mostrado que as respectivas dinâmicas deformam e expandem em pelo menos uma direção na vizinhança infinitesimal associada à correspondente condição inicial da trajetória.

A análise de estabilidade local dos pontos de equilíbrio da Seção 4.3.1 permitiu estabelecer as condições e regiões paramétricas nas quais o comportamento dinâmico do reator sem camisa (Polym3) e com camisa (Polym4) é instável e apresenta oscilações autossustentadas ao longo do tempo. Além disso, foi observado que a análise de estabilidade permite realizar uma localização aproximada das bifurcações de Hopf dos sistemas, sendo observado que todos os comportamentos não lineares ocorrem dentro da faixa paramétrica delimitada pelas bifurcações de Hopf.

Durante a análise da dinâmica discreta da Seção 4.3.2, foi observado que só era possível realizar uma representação correta para o modelo Polym3, uma vez que o mapa do retorno obtido representa uma função 1-1. Para o atrator do sistema Polym4, foi mostrado que não é possível realizar uma representação da dinâmica discreta tomando como secção um plano, sendo que trajetórias bruscas fazem que existam múltiplos modos de atração/contração que se sobre-posicionam na mesma coordenada do plano de Poincaré. Além disso, para o sistema Polym4, qualquer análise por secções de Poincaré perderia poder de interpretação geométrica, dado

que o espaço natural do fluxo é 4-dimensional. Assim a secção de Poincaré natural para o atrator Polym4 corresponde a uma superfície tridimensional. No entanto, a representação da dinâmica discreta pode ser realizada sempre que seja utilizada uma secção de Poincaré indicada (Seção 3.2.4.1).

A análise e cálculos dos espectros de Lyapunov para o sistema Polym3 e Polym4 permitiu observar que os comportamentos complexos e caos surgem dentro de uma estrutura espacial relativamente plana (planalto). Foi observado que os pontos que delimitam essa região correspondem aproximadamente às localizações das bifurcações de Hopf. Observou-se que o planalto corresponde a uma pequena região, em comparação à todo o espaço paramétrico $D - A$, sendo possível dizer que os comportamentos não lineares no reator sem camisa encontram-se todos concentrados num intervalo pequeno de condições operacionais.

Particularmente para o caso Polym3, foi observado que o planalto existia para todo o intervalo do parâmetro A ; ou seja, a existência do planalto dependia em maior medida do parâmetro D . Portanto, o parâmetro D exerce uma maior influencia sobre o comportamento do espectro de Lyapunov do sistema. No caso do sistema Polym4, foi observado que o planalto apresentava uma localização espacial semelhante à observada no sistema Polym3, e a influência do parâmetro A sobre o espectro de Lyapunov era maior do que no sistema Polym3.

A análise mostrou ainda que os planaltos para os sistemas Polym3 e Polym4 aparecem em condições paramétricas muito próximas e que o tamanho do planalto é praticamente o mesmo para ambos os casos. Apesar disso, a análise indicou que os picos associados aos comportamentos caóticos apresentavam valores mais positivos no caso do sistema Polym4 do que no sistema Polym3; ou seja, as dinâmicas tendem a ser mais caóticas no reator com camisa que no reator sem camisa.

Por outro lado, quando o sistema Polym4 foi estudado considerando o espaço paramétrico $C1 - C2$, observou-se que os comportamentos caóticos encontram-se distribuídos ao longo do espaço e não concentrados num planalto. Além disso, a maioria dos expoentes tinham valores muito próximos de zero, que indica que existe uma alta probabilidade de observar pelo menos um comportamento oscilatório periódico dentro do espaço bidimensional $C1 - C2$. Considerando isso, pode-se concluir, que embora a adição da camisa ao reator não incremente a faixa paramétrica $D - A$ onde o caos acontece, dita adição permite gerar um novo espaço paramétrico $C1 - C2$ em que é possível também encontrar o comportamento caótico.

A Tabela 4.7 e 4.8 mostraram uma lista de iniciadores e monômeros que permitem as condições necessárias para observar dinâmicas complexas experimentalmente. No entanto, só as reações de polimerização que são iniciadas por 2,2'-Azo-

bis-isobutironitrila ou Peróxido de Lauroíla geram reações susceptíveis a apresentar comportamentos dinâmicos não lineares em reatores de escala industrial.

A análise da estabilidade local de trajetórias via matriz J , mostrou que os atratores dos sistemas Polym3 e Polym4 não apresentavam simetrias invariantes, uma vez que não foi detectado nenhum expoente de Floquet marginal.

A análise por continuação paramétrica permitiu concluir que dentro da estrutura Polym4 são possíveis observar bifurcações complexas de codimensão 2, que mostram que a rota do caos pode ser dada via bifurcações de tipo global. Além disso, as localizações das bifurcações de Hopf obtidas pela continuação paramétrica coincidem e validam os resultados obtidos no estudo da estabilidade local de equilíbrios e os limites dos planaltos obtidos nas análises dos espectros de Lyapunov, além de confirmarem as regiões de comportamento complexo.

Além disso, a análise de continuação paramétrica permitiu concluir que o efeito do parâmetro $C1$ sobre a distância entre bifurcações de Hopf (intervalo de Hopf) é praticamente nulo; ou seja, que a inclusão da camisa no reator não incrementa consideravelmente o tamanho da região paramétrica $D - A$ onde o caos ocorre. No entanto, também foi mostrado que os parâmetros $C1$ e $C2$ podem gerar por si mesmos, estruturas complexas e bifurcações no sistema.

No trabalho também foi mostrado que é possível realizar a caracterização dos sistemas dinâmicos usando uma série temporal, que pode ser de grande interesse na caracterização de sistemas dinâmicos experimentais nos quais não são conhecidos os modelos matemáticos e o determinismo associados aos dados. Para as séries temporais de estudo dos atratores Polym3 e Polym4 foi possível reconstruir um espaço de imersão que reproduzia a dinâmica do espaço original.

Observou-se que uma adição de 5% de ruído nas medidas das séries temporais (Seção 4.5) desnaturam completamente o determinismo e a topologia das séries temporais originais. Isso indica que não é possível reconstruir satisfatoriamente um espaço de fases com séries temporais contaminadas com ruído. Paralelamente foi mostrado que o análise de PCA também pode ser usado como uma técnica de reconstrução. Esses resultados corroboram a dificuldade de descrever esses sistemas experimentalmente, dado que a existência de ruído de medição em dados reais é inevitável.

Os resultados obtidos pelo cálculo dos espectros de Lyapunov, dimensões de correlação, entropias K-S e diagramas de recorrência confirmam que os fluxos aperiódicos dos sistemas Polym3 e Polym4 são caóticos segundo a definição de STROGATZ (2014). Além disso, foi observado que o atrator Polym4 possui di-

mensão de correlação fracionaria que revela a possível existência de uma estrutura fractal dentro do atrator.

As entropias K-S positivas validam os resultados obtidos pela caracterização via espectro de Lyapunov, sendo que existe uma contínua tendência do sistema a perder informação (bits) ao longo da dinâmica. A análise dos diagramas de recorrência mostrou que os dois sistemas estudados, os fluxos Polym3 e Polym4, são naturalmente recorrentes e que portanto, seus atratores possuem regiões espaciais com órbitas densas.

Observou-se que a operação do reator com camisa de resfriamentos pode facilitar o aparecimento de dinâmicas complexas e caos. Os diagramas de bifurcação obtidos via simulação dinâmicas mostraram que as faixas do parâmetro D onde o caos acontece é muito estreita, correspondendo a uma porcentagem muito pequena do intervalo de Hopf (1%). Por isso, a dificuldade de observar o comportamento caótico em reatores experimentalmente quando é controlado o parâmetro D . No entanto, durante a construção dos diagramas da árvore, foi observado que os parâmetros $C1$ e $C2$ podem gerar janelas caóticas cujos valores podem ser atingidos dentro de uma faixa operacional maior.

Particularmente no caso do parâmetro $C1$, observou-se que para valores entre $C1 = 1,48$ e $C1 = 1,55$ era possível observar comportamento caótico. Considerando que o parâmetro $C1$ é uma relação de tempos de residência, existe uma grande quantidade de condições operacionais na camisa que satisfazem essa condição.

Outro aspecto relevante corresponde à sensibilidade das estruturas caóticas geradas pelo parâmetro $C1$. Observou-se que as janelas caóticas eram altamente sensíveis a mudanças no parâmetro D , sendo que uma perturbação cerca de 7,7% no tempo de residência poderia remover o estado do reator da região caótica e criar uma região não caótica. Daí, embora a inclusão da camisa no reator facilite operacionalmente o surgimento do comportamento caótico, a visualização experimental do fenômeno ainda continua sendo complicada, uma vez que as estruturas são muito sensíveis a mudanças em outras variáveis.

As condições mais favoráveis sugerem o uso de iniciadores com uma alta estabilidade térmica, com constantes da ordem de $K_{d0} = 10^{-4} s^{-1}$. No caso do reator industrial, a dinâmica caótica seria observada só com reações iniciadas com peróxido de lauroíla, dada o condicionamento dos tempos de residência típicos de operação industrial.

Por fim, destaca-se que um algoritmo proposto para a busca de soluções periódicas e aperiódicas (Seção 4.7.2) se mostrou mais eficiente computacionalmente

do que o algoritmo original proposto por RODRIGUES (2011) (Seção 3.5). O algoritmo proposto permite realizar buscas em espaços paramétricos maiores com uma demanda computacional de processamento menor, sendo que a metodologia é aplicável a qualquer sistema dinâmico contínuo.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos posteriores, sugere-se a continuação da pesquisa mediante a realização das atividades experimentais, considerando a reação de polimerização de estireno usando como iniciador peróxido de lauroíla e em segunda instancia 2,2'-Azo-bis-isobutironitrila. As outras condições físico-químicas devem ser fixadas conforme o caso 16 do sistema Polym4. A configuração do reator e da camisa de resfriamento deve ser tal que permita reproduzir as condições do parâmetro $C2$ e controlar o valor do parâmetro $C1$, pelo que será necessário a inclusão de uma válvula na linha de fluido de resfriamento na camisa, que permita aumentar o diminuir a vazão. Baseado nas simulações, a alta sensibilidade da janela caótica pode deslocar a localização da condição de $C1$ que gera dinâmica caótica.

Além disso, o controle sobre a vazão de fluido na camisa pode permitir construir um diagrama de bifurcação experimental, em que seria possível observar um comportamento periódico e conseqüentemente um comportamento aperiódico. A medição e acompanhamento do caos pode ser dado via análise não linear de séries temporais, calculando os expoentes de Lyapunov para a série temporal da temperatura no reator ou temperatura na camisa.

Estudos desses reatores envolvendo reações de copolimerização constituem uma continuação natural do presente trabalho. Sendo que PINTO e RAY (1995a) mostraram que sistemas de copolimerização apresentam um maior grau de complexidade que os processos de homopolimerização.

Outro aspecto relevante é o estudo de propriedades e condições que gerem simetrias invariantes nos atratores, uma vez que depois de localizadas as simetrias é possível reduzir o fluxo e particionar o espaço de estados por dinâmica simbólica (CVITANOVIĆ *et al.*, 2016).

Os algoritmos de busca de soluções propostos foram construídos para determinar soluções periódicas e aperiódicas. A construção de um algoritmo de busca de soluções caóticas é importante nestes estudos. No entanto, é importante considerar que a função que descreve o comportamento dos expoentes de Lyapunov é altamente divergente, pelo que técnicas de otimização de carácter determinístico podem

ser menos eficientes. Alternativamente, poderiam ser estudadas novas medidas de caos em sistemas dinâmicos, cujo cálculo seja menos demandante em comparação ao espectro de Lyapunov.

Outra abordagem na busca do caos corresponde a avaliação do Teorema de Shilnikov, usando os valores característicos da matriz A no espaço paramétrico. No entanto, essa estratégia só pode buscar caos originado por órbitas homoclínicas.

Também sugere-se a implementação da metodologia Multishooting para o cálculo de órbitas periódicas no atrator Polym3, lembrando que o método de propagação e fechamento é altamente instável e dependente de um muito bom chute inicial.

Por fim, sugere-se o estudo concernente ao controle automático do reator que leve ou force o sistema a condições caóticas. As estratégias podem ser diversas, tais como:

- i a adição de controle de temperatura por feedback, onde novas fontes de retroalimentação seriam adicionadas;
- ii maximização de recorrências, considerando o fato de que o comportamento caótico é altamente recorrente (tal e como foi mostrado na Seção 4.5.7);
- iii acoplamento do sistema de polimerização com outras reações químicas oscilantes;

Referências Bibliográficas

- ABAD, A., ELIPE, A., 2014, “Evolution strategies for computing periodic orbits”, *Mathematics and Computers in Simulation*.
- ABARBANEL, H., 2012, *Analysis of observed chaotic data*. Springer Science & Business Media.
- ABARBANEL, H. D., GOLLUB, J. P., 1996, “Analysis of observed chaotic data”, *Physics Today*, v. 49, pp. 86.
- ABARBANEL, H. D., BROWN, R., SIDOROWICH, J. J., et al., 1993, “The analysis of observed chaotic data in physical systems”, *Reviews of modern physics*, v. 65, n. 4, pp. 1331.
- ABIPLAST, 2015, *Perfil 2015*. Relatório técnico, Associação Brasileira da Indústria do Plástico - ABIPLAST.
- ADEBEKUN, A. K., KWALIK, K. M., SCHORK, F. J., 1989, “Steady-state multiplicity during solution polymerization of methyl methacrylate in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 10, pp. 2269–2281. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(89)85161-9.
- AMANCHUKWU, C. V., HARDING, J. R., SHAO-HORN, Y., et al., 2015, “Understanding the chemical stability of polymers for lithium–air batteries”, *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 2, pp. 550–561.
- BALARAMAN, K., KULKARNI, B., MASHELKAR, R., 1982, “MULTIPLICITY OF STATES IN CONTINUOUS STIRRED COPOLYMERIZATION REACTORS: ITS EXISTENCE AND CONSEQUENCES*”, *Chemical Engineering Communications*, v. 16, n. 1-6, pp. 349–360.
- BARANGER, M., DAVIES, K. T. R., MAHONEY, J. H., 1988, “The calculation of periodic trajectories”, *Annals of physics*, v. 186, n. 1, pp. 95–110.

- BATTERMAN, R. W., 1991, “Randomness and probability in dynamical theories: on the proposals of the Prigogine school”, *Philosophy of science*, v. 58, n. 2, pp. 241–263.
- BELAIR, J., GLASS, L., AN DER HEIDEN, U., et al., 1995, “Dynamical disease: identification, temporal aspects and treatment strategies of human illness”, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, v. 5, n. 1, pp. 1–7.
- BERGÉ, P., POMEAU, Y., VIDAL, C. “Order within chaos: towards a deterministic approach to turbulence. 1986” . .
- BERTUGLIA, C. S., VAIO, F., 2005, *Nonlinearity, chaos, and complexity: the dynamics of natural and social systems*. Oxford University Press on Demand.
- BLEKHMEN, I., LANDA, P., ROSENBLUM, M., 1995, “Synchronization and characterization in interacting dynamical systems”, *Applied Mechanics Reviews*, v. 48, pp. 733–752.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., et al., 1989, *Polymer handbook*, v. 7. Wiley New York etc.
- BRIGGS, J., PEAT, F. D., 1999, *Las siete leyes del caos: las ventajas de una vida caótica*.
- CASDAGLI, M., 1992, “A dynamical systems approach to modeling input-output systems”. In: *SANTA FE INSTITUTE STUDIES IN THE SCIENCES OF COMPLEXITY-PROCEEDINGS VOLUME-*, v. 12, pp. 265–265. ADDISON-WESLEY PUBLISHING CO.
- CASTELLI, R., LESSARD, J.-P., 2013, “Rigorous Numerics in Floquet Theory: Computing Stable and Unstable Bundles of Periodic Orbits”, *SIAM Journal on Applied Dynamical Systems*, v. 12, n. 1, pp. 204–245. ISSN: 1536-0040. doi: 10.1137/120873960. Disponible em: <<http://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/120873960>>.
- CAWLEY, R., HSU, G.-H., 1992, “Local-geometric-projection method for noise reduction in chaotic maps and flows”, *Physical review A*, v. 46, n. 6, pp. 3057.
- CHEN, Q., MEISS, J., PERCIVAL, I., 1987, “Orbit extension method for finding unstable orbits”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 29, n. 1, pp. 143–154.

- CHOE, W. G., GUCKENHEIMER, J., 1999, “Computing periodic orbits with high accuracy”, *Computer methods in applied mechanics and engineering*, v. 170, n. 3, pp. 331–341.
- CHOI, K. Y., 1986, “Analysis of steady state of free radical solution polymerization in a continuous stirred tank reactor”, *Polymer. Engng. Sci*, v. 26, n. 14, pp. 975–981. ISSN: 15482634. doi: 10.1002/pen.760261403.
- CHOI, K. Y., RAY, W. H., 1988, “The dynamic behavior of continuous stirred-bed reactors for the solid catalyzed gas phase polymerization of propylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 10, pp. 2587–2604. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(88)80003-4.
- CVITANOVIĆ, P., ARTUSO, R., MAINIERI, R., et al., 2016, *Chaos: Classical and Quantum*. Copenhagen, Niels Bohr Inst. Disponível em: <<http://ChaosBook.org/>>.
- DE SOUZA, M. B., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 1996, “Control of a chaotic polymerization reactor: A neural network based model predictive approach”, *Polymer Engineering & Science*, v. 36, n. 4, pp. 448–457.
- DELEUZE, G., GUATTARI, F., 1991. “Qu’est-ce que la philosophie, éd. de Milleuit” . .
- DEUFLHARD, P., 1984, “Computation of periodic solutions of nonlinear ODEs”, *BIT Numerical Mathematics*, v. 24, n. 4, pp. 456–466.
- DEVANEY, R., 1992. “A First Course In Chaotic Dynamical Systems: Theory and Experiment. 1992” . .
- DHOOGHE, A., GOVAERTS, W., KUZNETSOV, Y. A., 2003, “MATCONT: a MATLAB package for numerical bifurcation analysis of ODEs”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 29, n. 2, pp. 141–164.
- DOEDEL, E. J., FAIRGRIEVE, T. F., SANDSTEDTE, B., et al., 2007, “AUTO-07P: Continuation and bifurcation software for ordinary differential equations”, .
- DOHERTY, M. F., OTTINO, J. M., 1988, “Chaos in deterministic systems: strange attractors, turbulence, and applications in chemical engineering”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 2, pp. 139–183.
- ECKMANN, J.-P., KAMPHORST, S. O., RUELLE, D., 1987, “Recurrence plots of dynamical systems”, *EPL (Europhysics Letters)*, v. 4, n. 9, pp. 973.

- FEENY, B., YUAN, C.-M., CUSUMANO, J., 2001, “Parametric identification of an experimental magneto-elastic oscillator”, *Journal of Sound and Vibration*, v. 247, n. 5, pp. 785–806.
- FLORES-TLACUAHUAC, A., ZAVALA-TEJEDA, V., SALDÍVAR-GUERRA, E., 2005, “Complex nonlinear behavior in the full-scale high-impact polystyrene process”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 8, pp. 2802–2814.
- FRASER, A. M., 1989, “Information and entropy in strange attractors”, *IEEE transactions on Information Theory*, v. 35, n. 2, pp. 245–262.
- FRASER, A. M., SWINNEY, H. L., 1986, “Independent coordinates for strange attractors from mutual information”, *Physical review A*, v. 33, n. 2, pp. 1134.
- FREITAS FILHO, I., BISCAIA, E., PINTO, J., 1994, “Steady-state multiplicity in continuous bulk polymerization reactors—a general approach”, *Chemical engineering science*, v. 49, n. 22, pp. 3745–3755.
- FURUE, Y., OKANO, K., BANNO, T., et al., 2016, “Controlled polymerization of acrylonitrile proceeded along with the Belousov–Zhabotinsky oscillator by changing its stirring conditions”, *Chemical Physics Letters*, v. 645, pp. 210–214.
- GALLUZZO, M., COSENZA, B., 2011, “Control of a non-isothermal continuous stirred tank reactor by a feedback–feedforward structure using type-2 fuzzy logic controllers”, *Information Sciences*, v. 181, n. 17, pp. 3535–3550.
- GAMBOA-TORRES, A. E., FLORES-TLACUAHUAC, A., 2000, “Effect of process modeling on the nonlinear behaviour of a CSTR reactions A B C”, *Chemical Engineering Journal*, v. 77, n. 3, pp. 153–164.
- GAO, F., FEI, F.-X., DENG, Y.-F., et al., 2012, “A novel non-Lyapunov approach through artificial bee colony algorithm for detecting unstable periodic orbits with high orders”, *Expert Systems with Applications*, v. 39, n. 16, pp. 12389–12397.
- GOTTHANS, T., PETRZELA, J., HRUBOS, Z., et al., 2012, “Parallel particle swarm optimization on chaotic solutions of dynamical systems”. In: *Radioelektronika (RADIOELEKTRONIKA), 2012 22nd International Conference*, pp. 1–4. IEEE.

- GRASSBERGER, P., KANTZ, H., 1985, “Generating partitions for the dissipative Hénon map”, *Physics Letters A*, v. 113, n. 5, pp. 235–238.
- GRASSBERGER, P., SCHREIBER, T., SCHAFFRATH, C., 1991, “Nonlinear time sequence analysis”, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, v. 1, n. 03, pp. 521–547.
- GUSTIN, J.-L., LAGANIER, F., 2005, “Understanding vinyl acetate polymerization accidents”, *Organic process research & development*, v. 9, n. 6, pp. 962–975.
- HAMER, J. W., AKRAMOV, T. A., RAY, W. H., 1981, “The dynamic behavior of continuous polymerization reactors-II Nonisothermal solution homopolymerization and copolymerization in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 12, pp. 1897–1914. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(81)80029-2.
- HEGGER, R., KANTZ, H., SCHREIBER, T., 1999, “Practical implementation of nonlinear time series methods: The TISEAN package”, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, v. 9, n. 2, pp. 413–435.
- HOFTYZER, P. J., ZWIETERING, N. T., 1961, “H2. The characteristics of a homogenized reactor for- the polymerization of ethylene”, *Chemical Engineering Science, Elsevier*, v. 14, n. 1, pp. 241–250.
- JACOBI, C. G. J., 1841, “De functionibus alternantibus earumque divisione per productum e differentiis elementorum conflatum.” *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, v. 22, pp. 360–371.
- JAISINGHANI, R., RAY, W. H., 1977, “On the dynamic behaviour of a class of homogeneous continuous stirred tank polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 8, pp. 811–825. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(77)80067-5.
- KANTZ, H., 1994, “A robust method to estimate the maximal Lyapunov exponent of a time series”, *Physics letters A*, v. 185, n. 1, pp. 77–87.
- KANTZ, H., SCHREIBER, T., 2004, *Nonlinear time series analysis*, v. 7. Cambridge university press.
- KANTZ, H., KURTHS, J., MAYER-KRESS, G., 2012, *Nonlinear analysis of physiological data*. Springer Science & Business Media.
- KAPLAN, D., GLASS, L., 1995, “Understanding nonlinear dynamics Springer”, *New York*.

- KATIME, I., ORTIZ, J. A. P., ZULUAGA, F., et al., 2010, “Minimum models of damped and limit cycle oscillations in a polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 23, pp. 6292–6295.
- KATIME, I., ORTIZ, J. A. P., MENDIZÁBAL, E., 2011, “Simple models of oscillating polymerizations: Dimeric form autocatalysis”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 10, pp. 2261–2265.
- KATIME, I., PEREZ ORTIZ, J. A., MORALES, J. A., et al., 2014, “Models for Oscillating Polymerization: Activation by Product in a System with Flow”, *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 46, n. 7, pp. 405–417.
- KATIME, I., PÉREZ-ORTIZ, J. A., MENDIZÁBAL, E., 2015, “Chemical Oscillations and Spatial Structures in Polymerisation Reactions”, *Chemical Sciences Journal*, v. 2015.
- KATOK, A., HASSELBLATT, B., 1997, *Introduction to the modern theory of dynamical systems*, v. 54. Cambridge university press.
- KELLNER, M. I., MADACHY, R. J., RAFFO, D. M., 1999, “Software process simulation modeling: Why? what? how?” *Journal of Systems and Software*, v. 46, n. 2, pp. 91–105.
- KENNEL, M. B., BROWN, R., ABARBANEL, H. D., 1992, “Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction”, *Physical review A*, v. 45, n. 6, pp. 3403.
- KIM, K. J., CHOI, K. Y., 1991, “On-line estimation and control of a continuous stirred tank polymerization reactor”, *Journal of Process Control*, v. 1, n. 2, pp. 96–110.
- KISAK, P., 2016, *The Self Organization of Disordered Systems: "Examples of Self-Organization in Nature"*. Createspace Independent Publishing Platform. ISBN: 9781535549622. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=0gT_vQAACAAJ>.
- KOSHY-CHENTHITTAYIL, S., 2015, “Determination of Chaos in Different Dynamical Systems”, .
- KUGIUMTZIS, D., LILLEKJENDLIE, B., CHRISTOPHERSEN, N. D., 1994, “Chaotic time series: Part 1: estimation of some invariant properties in state space”, *Modeling, Identification and Control*, v. 15, n. 4, pp. 205–224.

- KUZNETSOV, Y. A., 2013, *Elements of applied bifurcation theory*, v. 112. Springer Science & Business Media.
- LAN, Y., CVITANOVIĆ, P., 2004, “Variational method for finding periodic orbits in a general flow”, *Physical Review E*, v. 69, n. 1, pp. 016217.
- LEMOINE-NAVA, R., FLORES-TLACUAHUAC, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., 2006, “Non-linear bifurcation analysis of the living nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 2, pp. 370–387. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2005.07.020.
- LILLEKJENDLIE, B., KUGIUMTZIS, D., CHRISTOPHERSEN, N., 1994, “Chaotic time series part II: System identification and prediction”, *arXiv preprint chao-dyn/9401003*.
- LÓPEZ-NEGRETE DE LA FUENTE, R., LOPEZ-RUBIO, J., FLORES-TLACUAHUAC, A., et al., 2006, “Steady-state multiplicity behavior analysis of a high-impact polystyrene continuous stirred tank reactor using a bifunctional initiator”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 45, n. 5, pp. 1689–1707.
- LUMLEY, J., 2001, *Fluid Mechanics and the Environment: Dynamical Approaches: A Collection of Research Papers Written in Commemoration of the 60th Birthday of Sidney Leibovich*, v. 566. Springer Science & Business Media.
- MARION, R., 1999, *The edge of organization: Chaos and complexity theories of formal social systems*. Sage.
- MAYER-KRESS, G., 2012, *Dimensions and Entropies in Chaotic Systems: Quantification of Complex Behavior Proceeding of an International Workshop at the Pecos River Ranch, New Mexico, September 11–16, 1985*, v. 32. Springer Science & Business Media.
- MELO, P., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de Doutorado, PROGRAMA DE ENGENHARIA QUÍMICA INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) / UFRJ.
- MELO, P. A., BISCAIA, E. C., PINTO, J. C., 2003, “The bifurcation behavior of continuous free-radical solution loop polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 13, pp. 2805–2821. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(03)00132-5.

- MELO, P. A., SAMPAIO, J. G., BISCAIA, E. C., et al., 2001a, “Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors—a general approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 11, pp. 3469–3482. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(01)00023-9.
- MELO, P. A., SAMPAIO, J. G., BISCAIA, E. C., et al., 2001b, “Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors—a general approach”, *Chemical engineering science*, v. 56, n. 11, pp. 3469–3482.
- MESTEL, B., PERCIVAL, I., 1987, “Newton method for highly unstable orbits”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 24, n. 1, pp. 172–178.
- MILLER, J., YORKE, J., 2000, “Finding all periodic orbits of maps using Newton methods: sizes of basins”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 135, n. 3, pp. 195–211.
- NUSSE, H. E., YORKE, J. A., 1989, “A procedure for finding numerical trajectories on chaotic saddles”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 36, n. 1-2, pp. 137–156.
- OECHSLER, B., 2016, *ANÁLISE DINÂMICA DE MODELOS DE MISTURA IMPERFEITA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS-LIVRES EM SOLUÇÃO*. Tese de Doutorado, PROGRAMA DE ENGENHARIA QUÍMICA INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) / UFRJ.
- OECHSLER, B. F., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2017, “Micromixing effects on the dynamic behavior of continuous free-radical solution polymerization tank reactors”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 42, pp. 346–362.
- OECHSLER, B. F., 2012, *Análise de Bifurcações de Problemas de Microestrutura em Reatores de Polimerização em Solução*. Msc thesis, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.
- OTT, E., 2002, *Chaos in dynamical systems*. Cambridge university press.
- OTT, E., SAUER, T., YORKE, J. A., 1994. “Coping with Chaos: Analysis of Chaotic Data and the Exploitation of Chaotic Systems, 418 pp” . .
- OURIQUE, C. O., BISCAIA, E. C., PINTO, J. C., 2002, “The use of particle swarm optimization for dynamical analysis in chemical processes”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, n. 12, pp. 1783–1793. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/S0098-1354(02)00153-9.

- PAKRAVESH, H., SHOJAEI, A., 2011, “Optimization of industrial CSTR for vinyl acetate polymerization using novel shuffled frog leaping based hybrid algorithms and dynamic modeling”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, n. 11, pp. 2351–2365.
- PAPAVASILIOU, G., TEYMOUR, F., 2005, “Bifurcation analysis of nonisothermal nonlinear polymerization”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 8, pp. 2754–2766. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie049434j.
- PARSOPOULOS, K. E., VRAHATIS, M. N., 2003, “Computing periodic orbits of nondifferentiable/discontinuous mappings through particle swarm optimization”. In: *Swarm Intelligence Symposium, 2003. SIS'03. Proceedings of the 2003 IEEE*, pp. 34–41. IEEE.
- PÉREZ, M., FONT, R., MONTAVA, M. A., 2002, “Regular self-oscillating and chaotic dynamics of a continuous stirred tank reactor”, *Computers & chemical engineering*, v. 26, n. 6, pp. 889–901.
- PÉREZ-POLO, M. F., PÉREZ-MOLINA, M., 2013, “Increasing the reactant conversion through induced oscillations in a continuous stirred tank reactor by using PI control”, *Journal of Process Control*, v. 23, n. 5, pp. 778–792. ISSN: 09591524. doi: 10.1016/j.jprocont.2013.03.007. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jprocont.2013.03.007>>.
- PÉREZ-POLO, M. F., PÉREZ-MOLINA, M., 2012a, “Saddle-focus bifurcation and chaotic behavior of a continuous stirred tank reactor using PI control”, *Chemical Engineering Science*, v. 74, pp. 79–92.
- PÉREZ-POLO, M. F., PÉREZ-MOLINA, M., 2012b, “Self-oscillating chaotic behavior and induced oscillations of a continuous stirred tank reactor with nonlinear control”, *Chemical engineering journal*, v. 191, pp. 512–527.
- PÉREZ-POLO, M. F., PÉREZ-MOLINA, M., 2013, “Increasing the reactant conversion through induced oscillations in a continuous stirred tank reactor by using PI control”, *Journal of Process Control*, v. 23, n. 5, pp. 778–792.
- PETZOLD, L., 1983, “Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations”, *SIAM journal on scientific and statistical computing*, v. 4, n. 1, pp. 136–148.
- PETZOLD, L., 1989, “DASSL code, version 1989”, *Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory L*, v. 316.

- PINTO, J. C., 1995, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—A full bifurcation analysis of a full scale copolymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 21, pp. 3455–3475. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(95)00163-Y.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995a, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—VII. Experimental study of a copolymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715–736. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(94)00456-2.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995b, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—VIII. A full bifurcation analysis of a lab-scale copolymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 6, pp. 1041–1056. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(94)00457-3.
- PINTO, J., 1994, “Porque a Indústria de Plásticos não Precisa Ter Medo do Caos”, *Revista Ciência Hoje*, v. 18, n. 105, pp. 52–60.
- PINTO, J., RAY, W., 1996, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—IX. Effects of inhibition”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1, pp. 63–79. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(95)00209-X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000925099500209X>>.
- PLASTICSEUROPE, 2016, *Plastics – the Facts 2016 An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Relatório técnico, Plastics Europe Association for Plastics Manufacturers.
- POJMAN, J. A., 2009, “Nonlinear chemical dynamics in synthetic polymer systems”, *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*, pp. 221–240. ISSN: 18746489. doi: 10.1007/978-90-481-2993-5-9.
- POJMAN, J. A., TRAN-CONG-MIYATA, Q., 2011, *Nonlinear Dynamics with Polymers: Fundamentals, Methods and Applications*. John Wiley & Sons.
- QAMMAR, H., SESHADHRI, K., GOMATAM, R., et al., 1996, “Control of a chaotic polymerization reaction using linear and nonlinear controllers”, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v. 64, n. 1, pp. 141–148. ISSN: 09230467. doi: 10.1016/S0923-0467(96)03096-5. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0923046796030965>>.

- RODRIGUES, K. K., 2011, *Comportamento Caótico em Reatores Contínuos de Polimerização em Solução Via Radicais Livres*. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.
- ROSENSTEIN, M. T., COLLINS, J. J., DE LUCA, C. J., 1993, “A practical method for calculating largest Lyapunov exponents from small data sets”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 65, n. 1-2, pp. 117–134.
- RÖSSLER, O. E., 1976, “An equation for continuous chaos”, *Physics Letters A*, v. 57, n. 5, pp. 397–398.
- RUSSO, L. P., BEQUETTE, B. W., 1998, “Operability of chemical reactors: multiplicity behavior of a jacketed styrene polymerization reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 1, pp. 27–45.
- SALDIVAR-GUERRA, E., VIVALDO-LIMA, E., 2013, *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. John Wiley & Sons.
- SANO, M., SAWADA, Y., 1985, “Measurement of the Lyapunov spectrum from a chaotic time series”, *Physical review letters*, v. 55, n. 10, pp. 1082.
- SATO, S., SANO, M., SAWADA, Y., 1987, “Practical methods of measuring the generalized dimension and the largest Lyapunov exponent in high dimensional chaotic systems”, *Progress of Theoretical Physics*, v. 77, n. 1, pp. 1–5.
- SAUER, T., YORKE, J. A., CASDAGLI, M., 1991, “Embedology”, *Journal of statistical Physics*, v. 65, n. 3-4, pp. 579–616.
- SAVI, M. A., 2006, *Dinâmica não-linear e caos*. Editora E-papers.
- SCHMIDT, A. D., CLINCH, A. B., RAY, W. H., 1984, “The dynamic behaviour of continuous polymerization reactors-III. An experimental study of multiple steady states in solution polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 3, pp. 419–432. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(84)80040-8.
- SCHMIDT, A. D., RAY, W. H., 1981, “The dynamic behavior of continuous polymerization reactors-I. Isothermal solution polymerization in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 8, pp. 1401–1410. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(81)80174-1.
- SCHREIBER, T., 1999, “Interdisciplinary application of nonlinear time series methods”, *Physics reports*, v. 308, n. 1, pp. 1–64.

- SCHREIBER, T., SCHMITZ, A., 2000, “Surrogate time series”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 142, n. 3, pp. 346–382.
- SCHUSTER, H. G., JUST, W., 2006, *Deterministic chaos: an introduction*. John Wiley & Sons.
- SEYDEL, R., 1987, “New methods for calculating the stability of periodic solutions”, *Computers & mathematics with applications*, v. 14, n. 7, pp. 505–510.
- SEYDEL, R., 2009, *Practical bifurcation and stability analysis*, v. 5. Springer Science & Business Media.
- SHILNIKOV, A. L., TURAEV, D., LERMAN, L., et al., 2014, “Editorial—Leonid Pavlovich Shilnikov”, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, v. 24, n. 08, pp. 1402001.
- SIMONOVIĆ, N., 1999, “Calculations of periodic orbits: The monodromy method and application to regularized systems”, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, v. 9, n. 4, pp. 854–864.
- SMALE, S., 1998, “Finding a horseshoe on the beaches of Rio”, *The Mathematical Intelligencer*, v. 20, n. 1, pp. 39–44.
- STROGATZ, S. H., 2014, *Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering*. Westview press.
- TADI, M., 2005, “On computing periodic orbits”, *Journal of sound and vibration*, v. 283, n. 1, pp. 495–506.
- TAKENS, F., 1981, “Detecting strange attractors in turbulence”. In: *Dynamical systems and turbulence, Warwick 1980*, Springer, pp. 366–381.
- TAYLOR, A. F., TINSLEY, M. R., 2009, “Chemical self-organization: A path to patterns”, *Nature chemistry*, v. 1, n. 5, pp. 340–341.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1989, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors-IV. Dynamic stability and bifurcation analysis of an experimental reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 9, pp. 1967–1982. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(89)85135-8.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992a, “The dynamic behavior of continuous polymerization reactors-VI. Complex dynamics in full-scale reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15-16, pp. 4133–4140. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(92)85163-6.

- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992b, “The dynamic behavior of continuous polymerization reactors -V. Experimental investigation of limit-cycle behavior for vinyl acetate polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15-16, pp. 4121–4132. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(92)85162-5.
- TONELLI, R., MEZZORANI, G., MELONI, F., et al., 2006, “Entropy production and Pesin-like identity at the onset of chaos”, *Progress of theoretical physics*, v. 115, n. 1, pp. 23–29.
- VAN GORDER, R. A., 2013, “Shil’nikov chaos in the 4D Lorenz–Stenflo system modeling the time evolution of nonlinear acoustic-gravity waves in a rotating atmosphere”, *Nonlinear Dynamics*, v. 72, n. 4, pp. 837–851.
- WASHINGTON, R. P., WEST, W. W., MISRA, G. P., et al., 1999, “Polymerization coupled to oscillating reactions:(1) a mechanistic investigation of acrylonitrile polymerization in the Belousov-Zhabotinsky reaction in a batch reactor”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 32, pp. 7373–7380.
- WOLF, A., SWIFT, J. B., SWINNEY, H. L., et al., 1985, “Determining Lyapunov exponents from a time series”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 16, n. 3, pp. 285–317.
- ZAVALA-TEJEDA, V., FLORES-TLACUAHUAC, A., VIVALDO-LIMA, E., 2006, “The bifurcation behavior of a polyurethane continuous stirred tank reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 22, pp. 7368–7385. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2006.08.040.
- ZHANG, N., QIU, T., CHEN, B., 2015, “Bifurcation control and eigenstructure assignment in continuous solution polymerization of vinyl acetate”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 9, pp. 1523–1529.
- ZHANG, N., SEIDER, W. D., CHEN, B., 2016, “Bifurcation control of high-dimensional nonlinear chemical processes using an extended washout-filter algorithm”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 84, pp. 458–481.

Tabela 1: Casos com dinâmica oscilatória encontrados para o modelo POLYM3

| D | A | B1 |
|----------------|-----------------|-----------------|
| 4.04694498E+01 | -1.00085819E+01 | 2.25741877E-20 |
| 3.54736048E+01 | -1.03190862E+01 | 4.24348538E-21 |
| 4.02880089E+01 | -1.04765456E+01 | 2.31792084E-20 |
| 3.99722494E+01 | -9.61635991E+00 | 3.68191915E-20 |
| 4.03028005E+01 | -1.00307868E+01 | 2.52052238E-20 |
| 4.25086025E+01 | -1.08984151E+01 | 3.85747377E-21 |
| 3.98282197E+01 | -1.06313321E+01 | 3.17627041E-20 |
| 3.97991420E+01 | -9.87910561E+00 | 3.92699223E-20 |
| 4.43095614E+01 | -9.02480155E+00 | -1.08742695E-20 |
| 4.19042726E+01 | -1.04747318E+01 | -7.41241405E-21 |
| 4.01113039E+01 | -9.84768019E+00 | 3.12514679E-20 |
| 3.69161316E+01 | -9.01195724E+00 | 2.51296024E-22 |
| 3.99475355E+01 | -1.00425972E+01 | 3.34933392E-20 |
| 3.55294997E+01 | -9.54005898E+00 | -1.14454812E-20 |
| 4.23611193E+01 | -1.09417466E+01 | 4.27530766E-21 |
| 4.36416011E+01 | -1.05979275E+01 | -5.64896660E-21 |
| 4.01316675E+01 | -1.05223165E+01 | 2.53445468E-20 |
| 4.07240549E+01 | -1.08411670E+01 | 1.48984446E-20 |
| 4.09292235E+01 | -9.96946067E+00 | 1.63813899E-20 |
| 4.03016508E+01 | -9.57823114E+00 | 2.90246455E-20 |
| 4.02282067E+01 | -1.01733915E+01 | 2.56603053E-20 |
| 4.10117515E+01 | -1.04707772E+01 | 1.31368282E-20 |
| 4.11745840E+01 | -1.04230920E+01 | 1.16834011E-20 |
| 3.78479110E+01 | -9.42085599E+00 | -1.13866991E-20 |
| 4.25671185E+01 | -9.45400104E+00 | 1.47547917E-20 |
| 4.00993690E+01 | -9.70714876E+00 | 2.37576343E-21 |
| 4.29014465E+01 | -9.73239188E+00 | -9.30238049E-21 |
| 3.99488880E+01 | -1.02718165E+01 | 3.09767043E-20 |
| 4.03282638E+01 | -1.07294254E+01 | 2.13941572E-20 |
| 4.15564653E+01 | -9.07336729E+00 | -1.61170736E-20 |
| 4.02127184E+01 | -9.70008445E+00 | 3.02999246E-20 |
| 4.05705738E+01 | -9.66416927E+00 | 2.32033271E-20 |
| 4.02904205E+01 | -1.03458203E+01 | 2.34764995E-20 |
| 3.93947838E+01 | -1.04873137E+01 | 5.69684692E-21 |
| 3.96863956E+01 | -1.01579737E+01 | 3.97419540E-20 |
| 4.03774308E+01 | -1.06505580E+01 | 2.02801593E-20 |
| 4.00134518E+01 | -9.90175094E+00 | 3.26339809E-20 |
| 4.08134061E+01 | -9.85071764E+00 | 1.82758598E-20 |
| 4.36553948E+01 | -1.06709074E+01 | -1.74640361E-20 |
| 4.47162059E+01 | -9.58021056E+00 | -9.43454428E-21 |
| 4.03651276E+01 | -9.87448008E+00 | 2.55549376E-20 |
| 3.99616255E+01 | -9.53871541E+00 | 3.80205926E-20 |
| 4.07224593E+01 | -1.01846068E+01 | 1.76104416E-20 |
| 3.97068225E+01 | -1.02106084E+01 | -6.73695964E-21 |
| 4.10293674E+01 | -1.04715450E+01 | 1.32839419E-20 |
| 4.05403663E+01 | -1.02462686E+01 | 1.98967550E-20 |
| 4.06801010E+01 | -1.02307983E+01 | 1.85222693E-20 |
| 4.00276686E+01 | -1.07336080E+01 | 2.69907698E-20 |
| 3.55596121E+01 | -9.21654851E+00 | 1.56588098E-20 |
| 4.16650551E+01 | -1.09825533E+01 | 7.09625567E-21 |

Tabela 2: Casos com dinâmica oscilatória encontrados para o modelo POLYM4

| D | A | C1 | C2 |
|--------------|---------------|--------------|--------------|
| 4.139481E+01 | -1.042483E+01 | 2.438759E-01 | 3.430577E-01 |
| 4.135272E+01 | -1.057408E+01 | 7.953965E-02 | 1.048350E-01 |
| 4.025790E+01 | -1.003815E+01 | 2.786760E+00 | 3.139844E-01 |
| 4.033790E+01 | -9.917056E+00 | 3.278025E+00 | 3.075371E-01 |
| 4.005828E+01 | -1.032926E+01 | 3.816706E+00 | 2.025502E-01 |
| 4.021870E+01 | -1.030692E+01 | 1.881772E+00 | 3.207587E-01 |
| 4.014512E+01 | -9.987824E+00 | 3.955824E+00 | 9.782021E-02 |
| 4.035330E+01 | -9.683805E+00 | 3.805308E+00 | 2.022477E-01 |
| 4.167272E+01 | -9.625265E+00 | 3.473528E-01 | 2.846652E-01 |
| 4.022526E+01 | -1.004271E+01 | 2.627103E+00 | 2.279837E-01 |
| 4.105363E+01 | -1.047939E+01 | 9.316958E-02 | 1.034578E-01 |
| 4.023172E+01 | -1.028533E+01 | 2.112876E+00 | 2.428059E-01 |
| 4.127654E+01 | -1.071663E+01 | 1.509725E-01 | 2.598326E-01 |
| 4.173139E+01 | -1.089194E+01 | 1.871219E-01 | 2.448733E-01 |
| 4.030986E+01 | -9.793683E+00 | 2.617600E+00 | 1.858363E-01 |
| 4.019563E+01 | -1.039082E+01 | 3.198864E+00 | 2.642447E-01 |
| 4.011713E+01 | -1.043900E+01 | 1.484996E+00 | 1.341193E-01 |
| 4.012731E+01 | -1.050749E+01 | 1.077882E+00 | 1.292510E-01 |
| 4.035372E+01 | -9.915139E+00 | 2.133135E+00 | 3.408163E-01 |
| 4.044678E+01 | -9.646430E+00 | 3.855980E+00 | 3.854612E-01 |
| 4.028066E+01 | -9.834019E+00 | 2.443791E+00 | 1.749331E-01 |
| 3.604090E+01 | -9.844533E+00 | 3.347503E-01 | 1.686105E-01 |
| 4.027967E+01 | -9.974158E+00 | 2.104761E+00 | 2.214371E-01 |
| 4.009859E+01 | -1.039192E+01 | 3.396470E+00 | 3.278872E-01 |
| 4.033069E+01 | -1.033088E+01 | 1.155620E+00 | 2.802533E-01 |
| 4.031568E+01 | -9.877039E+00 | 2.983885E+00 | 3.174978E-01 |
| 3.797132E+01 | -9.048403E+00 | 4.083125E-01 | 5.310460E-02 |
| 4.034704E+01 | -9.569812E+00 | 2.874937E+00 | 1.144567E-01 |
| 4.006413E+01 | -1.038309E+01 | 3.306252E+00 | 1.991413E-01 |
| 4.010349E+01 | -1.046879E+01 | 2.049489E+00 | 1.868962E-01 |
| 4.162682E+01 | -9.986401E+00 | 7.423325E-02 | 8.439154E-02 |
| 4.133952E+01 | -1.034808E+01 | 1.386509E+00 | 5.441135E-02 |
| 4.031145E+01 | -1.068830E+01 | 1.973190E-01 | 6.666494E-02 |
| 4.009466E+01 | -1.016422E+01 | 2.415365E+00 | 3.805412E-02 |
| 4.165622E+01 | -1.024644E+01 | 2.343597E-01 | 3.213714E-01 |
| 3.662111E+01 | -1.018573E+01 | 4.034390E-01 | 3.290315E-01 |
| 4.027795E+01 | -1.003151E+01 | 2.493130E+00 | 2.878251E-01 |
| 4.040653E+01 | -9.555667E+00 | 9.359751E-01 | 7.740464E-02 |
| 4.118767E+01 | -1.045120E+01 | 5.986023E-01 | 6.095582E-02 |
| 4.043400E+01 | -9.893201E+00 | 4.841259E-01 | 1.009867E-01 |
| 4.021566E+01 | -9.993292E+00 | 8.534208E-01 | 5.069151E-02 |
| 4.015837E+01 | -9.923940E+00 | 2.468052E+00 | 3.855286E-02 |
| 4.034600E+01 | -9.822797E+00 | 2.734729E+00 | 2.298169E-01 |
| 4.035642E+01 | -1.003759E+01 | 3.151890E+00 | 3.716063E-01 |
| 4.044779E+01 | -9.777476E+00 | 3.233935E+00 | 3.831858E-01 |
| 4.020853E+01 | -1.022751E+01 | 2.932112E+00 | 2.794258E-01 |
| 4.015363E+01 | -1.053756E+01 | 1.453756E+00 | 2.356239E-01 |
| 4.114657E+01 | -1.029423E+01 | 3.039883E-01 | 3.425911E-01 |
| 4.066569E+01 | -1.016210E+01 | 8.483009E-02 | 5.400286E-02 |
| 4.082851E+01 | -1.007556E+01 | 5.595600E-02 | 3.073092E-02 |