



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

“Generación de atractores extraños no caóticos en  
sistemas electroquímicos”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Roxana Elizabeth Vidal Gutiérrez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Marco Antonio Rivera Islas

# Resumen

---

En esta tesis se presentan los resultados numéricos y experimentales obtenidos al forzar externamente con una señal cuasiperiódica a un sistema electroquímico (corrosión), que exhibe naturalmente oscilaciones periódicas y caóticas. El trabajo está dividido en dos partes, la primera parte consiste en el desarrollo de las corridas numéricas, para encontrar las características apropiadas de la señal de forzamiento que posteriormente se utilizará en los experimentos. Para ello se utilizó un modelo electroquímico de corrosión que, al ser forzado por esta señal, puede generar atractores extraños, los cuales pueden ser caóticos o no caóticos.

Motivados por los resultados numéricos obtenidos, en la segunda parte se implementó un sistema experimental que consiste en una celda electroquímica de tres electrodos el cual exhibe oscilación de periodo-1. Utilizando como referencias las corridas numéricas, el sistema electroquímico fue forzado con una señal de control externo, con el cual se modula el potencial anódico de la celda electroquímica. La influencia de la señal cuasiperiódica al sistema experimental genera atractores extraños los cuales estos pueden ser caóticos o no caóticos

---

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes de Atractores Extraños No Caóticos . . . . .	3
1.2. Descripción de los Sigüientes Capítulos . . . . .	5
<b>2. Caracterización de los Sistemas Dinámicos</b>	<b>6</b>
2.1. Sistemas Dinámicos no lineales . . . . .	7
2.1.1. Estabilidad Lineal . . . . .	7
2.1.2. Bifurcaciones . . . . .	9
2.2. Caracterización de Dinámicas no lineales . . . . .	10
2.2.1. Reconstrucción del Atractor . . . . .	10
2.2.2. Sección de Poincaré (Mapa de Retorno) . . . . .	12
2.2.3. Espectro de Fourier . . . . .	14
2.2.4. Distribución Espectral . . . . .	14
<b>3. Modelo Numérico de Corrosión</b>	<b>17</b>
3.1. Descripción del Modelo Numérico . . . . .	18
3.2. Modelo de Corrosión en dos Dimensiones . . . . .	20
3.3. Dinámica del Modelo de Corrosión en tres Dimensiones . . . . .	23
<b>4. Simulaciones Numéricas para la Generación de Atractores Extraños no Caóticos</b>	<b>26</b>
4.1. Atractores Extraños No Caótico en el Sistema de Rössler . . . . .	27
4.2. Descripción de la Generación de Atractores Extraños no Caóticos . . . . .	31
4.3. Análisis de las Simulaciones para Generación de Atractores Extraños No Caóticos . . . . .	33
4.3.1. Análisis de la Generación de Atractores Extraños No Caóticos. . . . .	35
<b>5. Sistema Experimental</b>	<b>42</b>
5.1. Conceptos Básicos . . . . .	43
5.1.1. Celda Electroquímica . . . . .	43
5.1.2. Potenciostato . . . . .	44
5.2. Configuración Experimental . . . . .	45
5.3. Características Dinámicas del Sistema . . . . .	48
5.3.1. Observaciones preliminares del sistema autónomo . . . . .	48
5.3.2. Dinámicas del sistema autónomo . . . . .	49
<b>6. Análisis Experimental para la Generación de Atractores Extraños no Caóticos</b>	<b>53</b>
6.1. Aplicación de la Señal de Perturbación al Sistema Experimental . . . . .	54
6.2. Análisis de Datos del Sistema Experimental Forzado Cuasiperiódicamente . . . . .	57

<b>7. Conclusiones</b>	<b>65</b>
Referencias . . . . .	67

---

# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Diagrama de clasificación de los puntos fijos. (a) Nodo estable, (b) Nodo inestable, (c) Punto silla, (d) Foco estable, (e) Foco inestable. . . . .	8
2.2. Cambio de estabilidad para una bifurcación de Hopf supercrítica, pasando de un foco estable a un foco inestable, con la formación de un ciclo límite estable. . . . .	10
2.3. Series de Tiempo. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) serie de tiempo para una dinámica caótica (sistema de Lorenz). . . . .	11
2.4. Reconstrucción del atractor. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ) y (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz). . . . .	12
2.5. Construcción de la sección de Poincaré. . . . .	12
2.6. Reconstrucción del mapa de retorno . (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz). . . . .	13
2.7. Espectro de Fourier. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz). . . . .	14
2.8. En el inciso (a) se muestra un espectro de Fourier con los picos mayores al umbral S. En el inciso (b) se observan los picos del inciso (a) ordenados de mayor a menos contribución. . . . .	15
2.9. En el inciso (a) se muestra un espectro de Fourier para una dinámica caótica. En el inciso (b) se presenta la distribución espectral asociada para la cual $ d  = 3,17$ . . . . .	16
2.10. En el inciso (a) se muestra el espectro de Fourier para una dinámica no caótica tipo SNA. En el inciso (b) se presenta la distribución espectral donde $ d  = 1,81$ . . . . .	16
3.1. Diagrama de las reacciones de pasivación que ocurren en la superficie del metal inmerso en la solución. . . . .	19
3.2. Serie de datos para la variable $Y$ para los parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ . . . . .	22
3.3. Ciclo Límite Estable (CLE) para los parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ . . . . .	22
3.4. Trayectoria descrita por el atractor caótico en el espacio de variables $Y, \theta_{OH}$ y $\theta_O$ para el conjunto de parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ . . . . .	23
3.5. Proyección del atractor caótico en el plano $Y - \theta_{OH}$ con parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ . . . . .	24
3.6. Proyección del atractor caótico en el plano $\theta_O - \theta_{OH}$ con parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ . . . . .	24
3.7. Proyección del atractor caótico en el plano $Y - \theta_O$ con parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ . . . . .	25
3.8. Mapa de retorno para la variable $\theta_O$ con parámetros $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ . . . . .	25

4.1. Series de Tiempo. (a) dinámica caótica para $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para $\alpha = 0.05$ . . . . .	28
4.2. Espectros de Fourier. (a) dinámica caótica para $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para $\alpha = 0.05$ . . . . .	29
4.3. Proyección del atractor, plano X-Y. (a) dinámica caótica para $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para $\alpha = 0.05$ . . . . .	29
4.4. Reconstrucción del mapa de retorno. (a) dinámica caótica para $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para $\alpha = 0.05$ . . . . .	30
4.5. Distribución Espectral. (a) dinámica caótica para $\alpha = 0.13$ y $ d  = 3.17$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para $\alpha = 0.05$ y $ d  = 1.81$ . . . . .	31
4.6. Serie de Tiempo. (a) Dinámica SNA, usando $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, usando $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, usando $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, usando $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 2.$ . . . . .	36
4.7. Espectro de Fourier. (a) Dinámica SNA, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 2.$ . . . . .	37
4.8. Mapa de Retorno. (a) Dinámica SNA, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 2.$ . . . . .	38
4.9. Atractor asociado a la trayectoria en el espacio de variables de dos dimensiones. (a) Dinámica SNA, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 2.$ . . . . .	39
4.10. Distribución Espectral. (a) Dinámica SNA, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, para $A_1 = 3.0$ y $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, para $A_1 = 4.0$ y $A_2 = 2.$ . . . . .	40
5.1. Configuración de un potenciostato con una celda electroquímica básica de tres electrodos. . . . .	45
5.2. Celda electroquímica de tres electrodos para el sistema de generación de SNA en un sistema electroquímico. . . . .	46
5.3. Esquema del electrodo de trabajo (ánodo), en el cual se muestra el disco de cobre rodeado de resina epóxica. . . . .	47
5.4. Esquema de conexión del potenciostato con la celda para la generación de SNA en sistemas electroquímicos. . . . .	48
5.5. En la figura del inciso (a) mostramos el electrodo de trabajo antes de iniciar el experimento. En el inciso (b) se observa el electrodo de trabajo después de haber realizado el experimento. . . . .	49
5.6. En la figura del inciso (a) mostramos el contra electrodo antes de iniciar el experimento. En el inciso (b) se observa el contra electrodo después de haber realizado el experimento. . . . .	49
5.7. Dinámicas del sistema experimental tomada de la tesis de M. para distintas razones de rotación para un potencial anódico fijo. . . . .	50
5.8. Dinámica del sistema experimental para 1400 rpm con un potencial anódico de 960 mV, exhibe oscilaciones de periodo uno. . . . .	51
5.9. Dinámica del sistema experimental para 1800 rpm con un potencial anódico de 900 mV. Se muestra una dinámica de oscilaciones mixtas de periodo dos con periodo tres. . . . .	51
6.1. Señal cuasiperiódica utilizada para forzar a la dinámica natural del sistema experimental. . . . .	55
6.2. Oscilaciones de periodo-1 que corresponden a la dinámica natural del sistema experimental con los siguientes parámetros, 1400 rpm con un potencial anódico de 910 mV. . . . .	55
6.3. Ventanas de las series de tiempo con parámetros: 1400 rpm y 910 mV. En el inciso (a) se muestra la dinámica natural del sistema, con la señal de perturbación apagada, y en el inciso (b) observamos la dinámica del sistema con la señal de perturbación encendida. . . . .	56
6.4. Series de datos de las dinámicas perturbadas, Los parámetros para el forzamiento son $\{A = 15, A_1 = 3, A_2 = 1, \omega_1 = 2\pi f, \omega_2 = \omega_1\sqrt{2}\}$ . (a) y (b) con 1400 rpm con $V_0 = 910$ mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con $V_0 = 930$ mV. . . . .	58

6.5. Espectros de Fourier de las series de datos de las dinámicas perturbadas, mostradas en la Figura (6.4). (a) y (b) con 1400 rpm con $V_0 = 910$ mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con $V_0 = 930$ mV. . . . .	59
6.6. Mapas de retornos para las series de datos de las dinámicas perturbadas de la Figura 6.4.c(a) y (b) con 1400 rpm con $V_0 = 910$ mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con $V_0 = 930$ mV. . . . .	61
6.7. Reconstrucción de los atractores (proyección en dos dimensiones) generados de las series de datos de las dinámicas perturbadas que se muestran en la Figura 6.4. (a) y (b) con 1400 rpm con $V_0 = 910$ mV donde ambos son SNA. (c) , (d) y (e) 1000 rpm con $V_0 = 930$ mV, (c) es SNA , (d) y (e) son atractores caóticos generados. . . . .	62
6.8. Distribución espectral de las series de datos de las dinámicas perturbadas de la Figura 6.4. Para (a) $d = -1.81$ , (b) $d = -1.02$ , en ambos casos la dinámica corresponde a un SNA con parámetros 1400 rpm, $V_0 = 910$ mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con $V_0 = 930$ mV, para (c) $d = -1.26$ que corresponde a una dinámica SNA, para (d) $d = -3.20$ y (e) $d = -2.30$ ambos corresponden a una dinámica caótica. . . . .	63

---

# ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Dinámica local del sistema de dos dimensiones para el parámetro de control $p$ con los parámetros $\{q = 0.001, \beta = 5, r=0, s=0\}$ fijos. . . . .	21
4.1. Valores para las corridas numérica del sistema de dos dimensiones con un forzamiento cuasiperiódico para los parámetros $\{A_1, A_2\}$ . . . . .	34
6.1. Ventana de parámetros de oscilaciones periódicas forzadas cuasiperiódicamente. . . . .	57

# Capítulo 1

## Introducción

---

Los sistemas dinámicos no-lineales son fenómenos que evolucionan en el tiempo y que contienen por definición términos no-lineales en sus ecuaciones (modelos numéricos) o existe una relación causa-efecto que no sigue una proporción lineal. En algunos de estos sistemas se pueden observar diferentes dinámicas, por ejemplo, de punto fijo u oscilaciones de tipo periódicas y caóticas. Recientemente, en las últimas décadas, se han desarrollado muchas ideas interesantes y emocionantes en los sistemas dinámicos no-lineales, ya que se pueden encontrar en diferentes áreas de la ciencia. Por ejemplo, en los sistemas químicos encontramos comportamientos no-lineales, contenidos en la cinética química para la concentración de los reactivos, y como en el caso de los sistemas electroquímicos, variaciones en el potencial, corriente o alguna otra variable del sistema. En el estudio de las oscilaciones y patrones de ondas en los sistemas dinámicos no-lineales se han desarrollado numerosos estudios de manera experimental y teórica. En 1892 Poincaré publicó su libro “Los nuevos métodos de la mecánica celeste” (*Les Méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste*) el cual introduce una serie de nuevos conceptos, dando inicio a el desarrollo de los sistemas dinámicos. En su publicación, Poincaré no abordó el problema de los tres cuerpos, sino que se enfocó en un caso particular del problema al que se le conoce como problema restringido de los tres cuerpos, que consiste en considerar que una

de las masas es muy pequeña con respecto a las demás, y lo cual dio lugar a una aproximación geométrica, obteniendo entonces una dinámica compleja en el sistema, que es lo que llamamos ahora caos determinista. El surgimiento de los sistemas caóticos se dio a partir del trabajo realizado por Edward Lorenz [1] en 1963, quien reportó la sensibilidad de las condiciones iniciales en un sistema dinámico determinista, descubriendo que, al modificar ligeramente las condiciones iniciales del sistema, provocaba un gran impacto en la evolución de la trayectoria del sistema. Los sistemas dinámicos [2,3] son fenómenos que evolucionan con el tiempo, un ejemplo de dinámica oscilatoria en los sistemas químicos es la reacción de Belousov-Zhabotinsky [4]. Esta reacción fue descubierta al estudiar procesos metabólicos de las células y es la causante de secuencias de patrones espontáneos en ellas.

Ilya Prigogine (Premio Nobel de Química de 1977) demostró que para un sistema fuera de equilibrio se pueden formar en él estructuras espaciales de tamaño macroscópico. A partir de los trabajos de Prigogine y Boris Belousov se desarrollaron más investigaciones en los sistemas químicos no-lineales, donde se reportaron trabajos de dispositivos experimentales en los cuales se pueden obtener oscilaciones en sistemas temporales y patrones y ondas en espacio-temporales. Hoy en día los modelos propuestos para las oscilaciones químicas que observó Belousov siguen siendo motivos de estudios, ya que son difíciles de resolver analíticamente, por ejemplo, la reacción Belousov-Zhabotinsky exhibe oscilaciones caóticas y patrones espirales [5]. Los sistemas que involucran reacciones electroquímicas, oxidación catalítica y bioquímicas, son investigaciones experimentales enfocadas en los procesos en superficies, para las cuales existen patrones espaciales que han sido observados en las superficies de electrodos [6, 7] durante las reacciones electroquímicas, a las cuales se les conoce como patrones de Turing. Al principio del siglo XIX [8] se observaron las primeras oscilaciones en sistemas electroquímicos, los estudios de J. Podesta, et al. [9], P. Russell and J. Newman [10] son los trabajos más destacados para la disolución de hierro en

medios ácidos. También se han reportados trabajos de oscilaciones en sistemas con cobre [11, 12, 13], níquel y zinc [14], platino [15] y principalmente hierro [16,17] que presentan distintos tipos de atractores.

## 1.1 Antecedentes de Atractores Extraños No Caóticos

En los sistemas dinámicos no-lineales podemos clasificar los regímenes dinámicos según su complejidad, por ejemplo, los puntos fijos son el régimen dinámico más simple. Posteriormente, existen dinámicas periódicas que describen trayectorias cerradas en el espacio fase, la dimensión mínima para que se exhiban en el espacio fase un ciclo limite es de dimensión-2 (bidimensionales). A un nivel más elevado, tenemos las dinámicas caóticas para las cuales el sistema debe de tener mínimo una dimensión-3, y en el espacio fase podemos observar una estructura fractal en la evolución de sus trayectorias, la cual es conocida como atractor extraño caótico. En este punto es importante mencionar que en los sistemas bidimensionales es imposible obtener dinámicas caóticas debido al teorema de unicidad. Originalmente se pensaba que estos sistemas caóticos eran los únicos que exhibían estas estructuras fractales o extrañas, sin embargo, se encontró que en algunos sistemas perturbados con una señal cuasiperiódica pueden exhibir dichas estructuras, sin presentar exponentes de Lyapunov positivos, lo que implica una dinámica no caótica. Para verificar si el atractor extraño observado es caótico, al menos uno de los exponentes de Lyapunov debe ser positivo y de manera experimental es muy difícil de realizar, por lo tanto, se utilizan otros análisis para verificar la ausencia/presencia de caos, como por ejemplo, la distribución espectral.

En 1984 Grebogi et al. [18] reportaron por primera vez la existencia de atractores extraños no-caóticos que pueden existir en un rango finito en el espacio de parámetros para un tipo especial de sistema no lineal forzado con dos frecuencias

inconmensurables. Desde entonces los atractores extraños no-caóticos han sido investigados de manera numérica [19-32]. Posteriormente, W. L. Ditto et al. [33] y T. Zhou et al. [34] fueron los primeros trabajos en donde se observan atractores extraños no-caótico experimentalmente. Ditto et al. reportaron experimentalmente la existencia de un SNA usando una cinta magnética forzada y T. Zhou et al. realizaron un circuito electrónico con un potencial multiestable, el cual imita la dinámica del flujo magnético y subamortiguado, el cual es forzado cuasiperiódicamente. Adicionalmente, se han desarrollados trabajos de manera experimental utilizando circuitos electrónicos [35-37]. En sistemas químicos K. P. Zeyer et. al. [38] reportaron de manera experimental y teórica la existencia de un atractor extraño no caótico, forzando cuasiperiódicamente una reacción Belousov-Zhabotinsky (BZ), utilizando las salidas de dos celdas BZ independientes que se combinan a una red de alimentación directa para lograr la cuasiperiodicidad de una tercera celda. Por otra parte, G. Ruiz and P. Parmananda [39] reportaron la observación de extraños atractores no caóticos en una celda electroquímica que exhibe una dinámica excitable, utilizando las dinámicas autónomas sujetas a un forzamiento cuasiperiódico externo. En este proyecto de tesis nosotros estudiaremos la generación de atractores extraños no caóticos en un sistema electroquímico (corrosión), que consiste en la realización de simulaciones numéricas y experimentos. Los datos obtenidos en ambos casos los analizaremos con algunas herramientas matemáticas que se describen más adelante. A continuación, se describe la secuencia de los siguientes capítulos.

## 1.2 Descripción de los Sigüientes Capítulos

En el Capítulo 2 se introducen conceptos como estabilidad de puntos fijos y bifurcación, se describen las herramientas matemáticas que nos ayudarán con el análisis de datos tanto como experimental como numérico, como por ejemplo la reconstrucción de un atractor, sección de Poincaré (mapa de retorno), espectro de Fourier, entre otros.

En el Capítulo 3 se describe y analiza el modelo numérico de corrosión electroquímica en el sistema de tres dimensiones, y posteriormente pasamos al análisis del modelo numérico de corrosión en el sistema de dos dimensiones.

En el Capítulo 4 se presenta el modelo numérico perturbado de dos dimensiones para la generación de atractores extraños no caóticos. Se muestran los principales resultados obtenidos de las corridas numéricas y posteriormente el análisis de dichos resultados. Estos resultados se usan como referencia para aplicarse al sistema experimental propuesto para este proyecto de tesis.

En el Capítulo 5 se mencionan algunos conceptos de electroquímica, además se describe la celda electroquímica y la implementación de la señal externa del forzamiento cuasiperiódico que se utiliza para este trabajo de tesis para la generación de atractores extraños no caóticos para un sistema de corrosión.

En el Capítulo 6 se muestran los resultados experimentales obtenidos al forzar la celda electroquímica con una señal externa cuasiperiódica. Estos resultados se analizan con las herramientas para determinar si la dinámica observada es un SNA.

# Capítulo 2

## Caracterización de los Sistemas Dinámicos

---

En este capítulo se introducen conceptos y herramientas que permiten un mejor entendimiento de este proyecto de tesis. En la sección (2.1) se introducen los conceptos de estabilidad, puntos fijos y bifurcación. En la sección (2.2) se presenta la caracterización de los sistemas dinámicos no lineales y las herramientas matemáticas que utilizaremos para hacer el análisis de datos para este proyecto de tesis como son: la reconstrucción de un atractor, sección de Poincaré (mapa de retorno), espectro de Fourier, distribución espectral, entre otros.

## 2.1 Sistemas Dinámicos no lineales

De manera particular, considerando los sistemas utilizados en esta tesis, nos interesamos en sistemas dinámicos que son representados por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales describen la evolución temporal del estado del sistema con un conjunto finito de variables (espacio fase).

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_i, \mu_i), i = 1, \dots, n. \quad (2.1)$$

Los sistemas dinámicos no lineales por definición contienen términos no-lineales en las ecuaciones que los caracterizan y la evolución temporal de estos bajo ciertas condiciones puede dar lugar a fenómenos oscilatorios complejos como son las dinámicas caóticas. Como parte del análisis de los sistemas no lineales, es importante considerar su comportamiento asintótico en la vecindad de puntos característicos del espacio fase, conocidos como puntos fijos, los cuales se presentan a continuación.

### 2.1.1 Estabilidad Lineal

Consideremos un sistema autónomo de dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden:

$$\dot{x} = f(x, y; \mu), \quad (2.3)$$

$$\dot{y} = g(x, y; \mu). \quad (2.4)$$

Donde  $(x, y)$  son las variables de un sistema dinámico que cuenta con sólo un parámetro de control  $\mu$ . El término *autónomo* se asigna cuando a aquellos sistemas cuyas funciones  $f$  y  $g$  no dependen explícitamente del tiempo  $t$ , lo cual permite determinar un conjunto de puntos  $(x_0, y_0)$  que satisfacen  $f(x_0, y_0) = 0$  y  $g(x_0, y_0) = 0$ . En estos puntos, conocidos como puntos fijos, las soluciones pueden converger

asintóticamente sin violar el principio de unicidad en la solución, el cual indica que solamente una solución puede pasar a través de cada punto en el espacio.

El comportamiento de las soluciones en la vecindad de estos puntos fijos se obtiene a partir de la linealización de las ecuaciones (2.3) y (2.4), a partir de la cual se obtiene la matriz característica conocida como el Jacobiano (J).

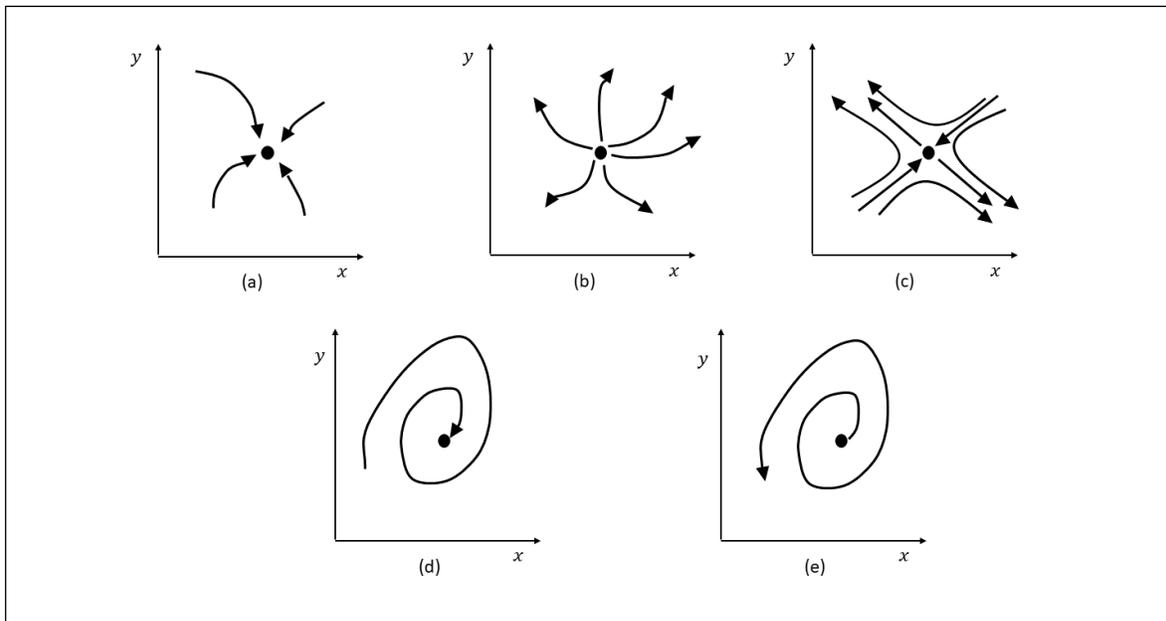


Figura 2.1: Diagrama de clasificación de los puntos fijos. (a) Nodo estable, (b) Nodo inestable, (c) Punto silla, (d) Foco estable, (e) Foco inestable.

La estabilidad de los puntos fijos se determinan a partir del signo en la parte real de los eigenvalores. En la Figura (2.1) se muestran algunos comportamientos característicos conocidos como nodos (estable e inestable), punto silla y focos (estable e inestable). Dependiendo de los eigenvalores, obtenidos de las raíces de la ecuación característica  $|J-\lambda I|=0$ , quedan determinados las dinámicas mostradas en esa figura.

Cuando los dos eigenvalores son reales y negativos, las trayectorias se acercan asintóticamente al punto fijo, como se puede observar en el inciso (a) de la Figura (2.1), entonces decimos que la dinámica en la vecindad del punto de equilibrio corresponde a un nodo estable. Por otra parte, en el inciso (b) observamos un nodo

inestable ya que las trayectorias se alejan, en cuyo caso ambos eigenvalores son reales y positivos.

Si los eigenvalores contienen parte imaginaria (complejos conjugados), dependiendo del signo de la parte real se observan dos dinámicas espirales conocidas como foco estable (parte real negativa) y foco inestable (parte real positiva), como se observan en las figuras (e) y (f), respectivamente. En el caso particular de que la parte real de los eigenvalores complejos conjugados sea igual a cero, se observa una dinámica periódica conocida como centro (no ilustrada). Finalmente, se dice que el punto fijo corresponde a un punto silla cuando sus eigenvalores son reales, pero uno de ellos es positivo y otro negativo. En el inciso (c) se pueden observar que sus trayectorias se aproximan por una dirección al punto fijo y en una dirección transversal se alejan del mismo, la dinámica es entonces estable en una dirección e inestable en la otra.

## 2.1.2 Bifurcaciones

Se entiende por bifurcación como aquel punto en el espacio de parámetros ( $\mu$ ) para el cual ocurre una transición sustancial en la dinámica del sistema. En un diagrama de bifurcación se muestran entonces valores característicos de las dinámicas del sistema (máximos, mínimos) con respecto a uno o varios parámetros de control.

Cuando un punto fijo del sistema dinámico experimenta una transición de estabilidad de foco inestable a foco estable, dando lugar a la formación de un ciclo límite estable, se dice que el valor crítico ( $\mu_c$ ) corresponde a una bifurcación supercrítica de Hopf (Figura 2.2). Por otro lado, cuando la transición es la inversa, de un foco estable a uno inestable, dando lugar a la formación de un ciclo límite inestable, entonces la transición se conoce como bifurcación subcrítica de Hopf.

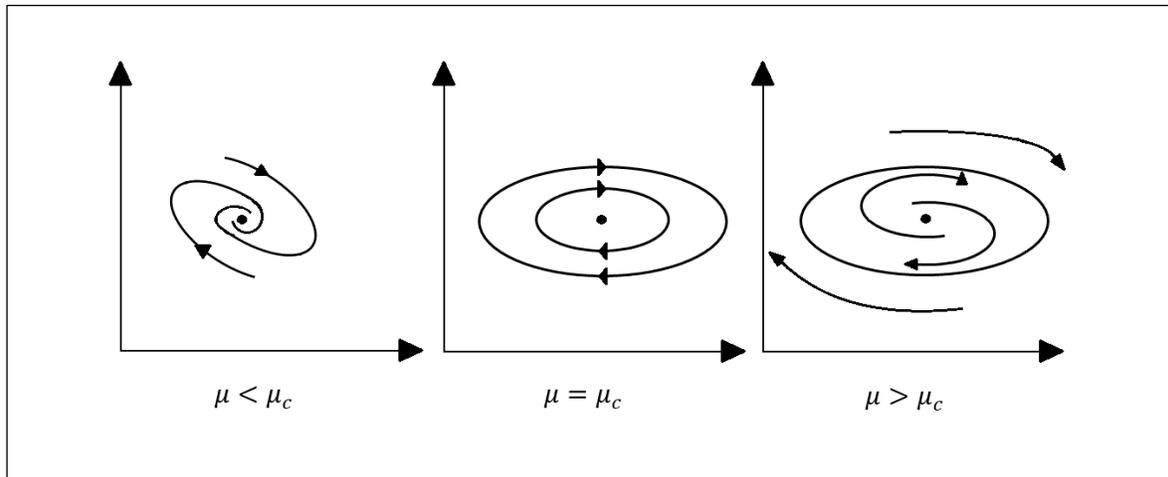


Figura 2.2: Cambio de estabilidad para una bifurcación de Hopf supercrítica, pasando de un foco estable a un foco inestable, con la formación de un ciclo límite estable.

## 2.2 Caracterización de Dinámicas no lineales

### 2.2.1 Reconstrucción del Atractor

Se denomina serie datos o serie de tiempo (timeseries) a la gráfica de la evolución en el tiempo de una observable experimental o una variable del sistema de ecuaciones. La traza o trayectoria resultante de la evolución en el tiempo del espacio conjunto de variables que describen al sistema se le conoce como *atractor*, particularmente cuando hablamos de una evolución en un espacio confinado.

A diferencia de las simulaciones numéricas, en los experimentos no se tiene acceso generalmente a todas las variables que describen al sistema, por ejemplo, en el caso de los sistemas electroquímicos, no siempre se tiene acceso a las concentraciones de cada una de las especies químicas implicadas. En su lugar, se tiene acceso a variables globales, como la corriente  $I(t)$ , la cual es una manifestación del total de contribuciones al transporte de carga de todas las especies químicas, tal como veremos más adelante.

Cuando se tiene acceso a una sola de estas variables, como la corriente en nuestro caso, es posible conocer la estructura del atractor correspondiente utilizando la técnica de reconstrucción de un atractor. En la Figura (2.3) del inciso (a) se muestra

la serie de datos para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), la cual es una dinámica periódica, sin embargo, para la figura del inciso (b), consideramos la serie de datos (variable  $x$ ) para una dinámica caótica, en este caso el sistema de Lorenz [1], que exhibe una dinámica más compleja.

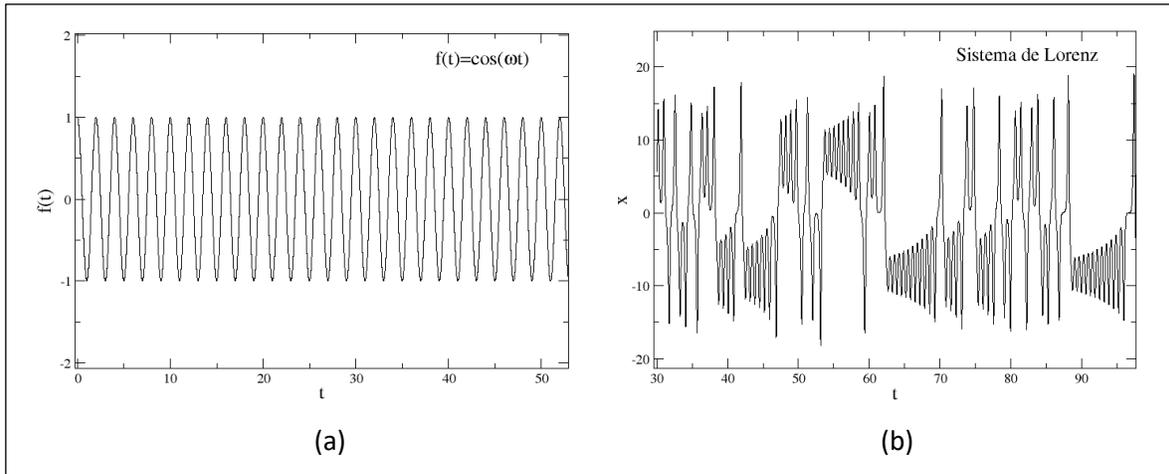


Figura 2.3: Series de Tiempo. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) serie de tiempo para una dinámica caótica (sistema de Lorenz).

Para reconstruir un atractor a partir de una serie de tiempo se construye una tabla con dos o más columnas (espacio de mayor dimensión) que contengan los datos para la variable desfazados por un tiempo  $\tau$  característico, por ejemplo  $\{I(t), I(t+\tau), I(t+2\tau)\} = \{X, Y, Z\}$ , si consideramos una reconstrucción en tres dimensiones para la variable  $I$ .

En la Figura (2.4) del inciso (a) podemos observar la reconstrucción de un atractor para la dinámica periódica antes ilustrada y vemos que el atractor reconstruido corresponde a una trayectoria cerrada. Por otra parte, en el inciso (b) se muestra la reconstrucción del atractor para la serie de tiempo mostrada en la Figura (2.3b). El atractor reconstruido exhibe las mismas características de la trayectoria obtenida al graficar las variables del sistema de Lorenz, el cual muestra su característica estructura de alas de mariposa.

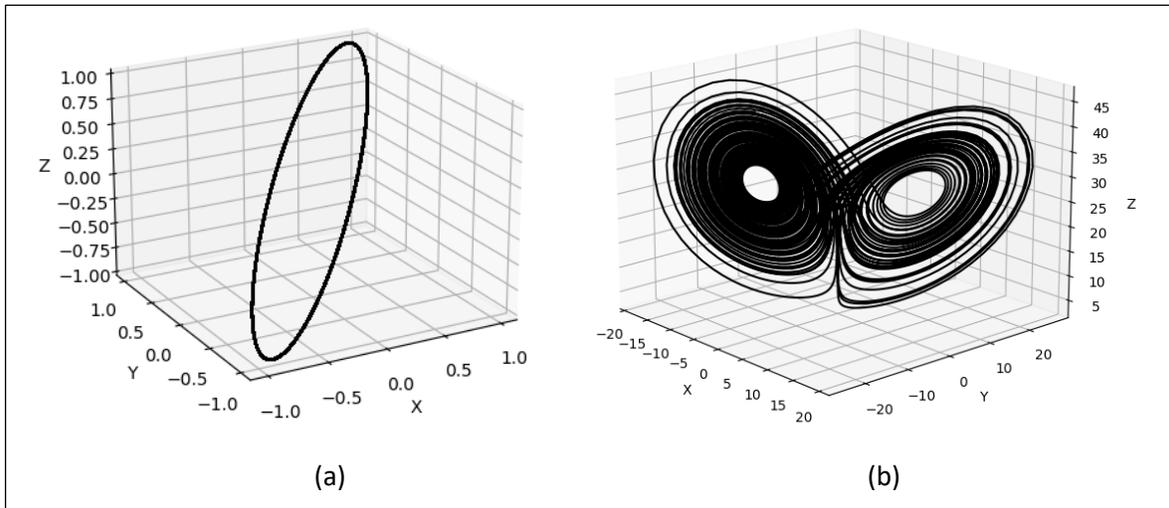


Figura 2.4: Reconstrucción del atractor. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ) y (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz).

## 2.2.2 Sección de Poincaré (Mapa de Retorno)

La sección de Poincaré nos permite caracterizar la dinámica del sistema usando información de una región del espacio de variables. Esta se construye a partir de la intersección del atractor de  $n$  dimensiones con un hiperplano de  $n - 1$  dimensiones que es transversal a sus órbitas. En la Figura (2.5) podemos observar la representación de la sección de Poincaré, que lo constituyen los puntos obtenidos al cortar en un determinado sentido la trayectoria del atractor con el hiperplano.

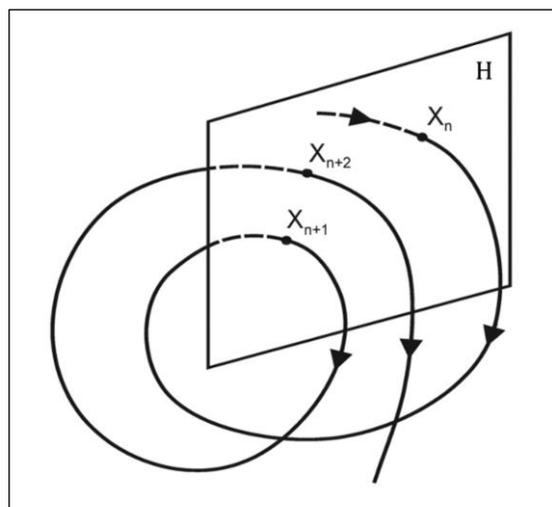


Figura 2.5: Construcción de la sección de Poincaré.

En la práctica es complicado calcular los puntos de intersección de la trayectoria del sistema dinámico con el hiperplano. En su lugar se utiliza el *mapa de retorno*, el cual se construye a partir de los máximos o mínimos de la serie de tiempo para una sola variable del sistema.

El mapa de retorno para una serie de tiempo de una dinámica periódica muestra un número de puntos igual al tipo de la periodicidad de la serie, por ejemplo, en la Figura (2.6) del inciso (a) se muestra el mapa de retorno para una serie de tiempo periódica ( $\cos \omega t$ ). En este caso los máximos en la serie son idénticos e iguales a 1, por lo que sólo aparece un punto en el mapa de retorno.

Para una dinámica caótica el mapa de retorno contiene un número infinito de puntos y a pesar del carácter impredecible de la dinámica oscilatoria, los puntos en el mapa de retorno exhiben una estructura abierta con un valor extremo característico, como podemos observar en la Figura (2.6) del inciso (b) el cual corresponde al mapa de retorno para el sistema de Lorenz.

Para una dinámica cuasiperiódica conteniendo dos o más frecuencias (cociente irracional) se puede observar un número infinito de puntos distribuidos sobre una curva cerrada en el mapa de retorno (no ilustrado).

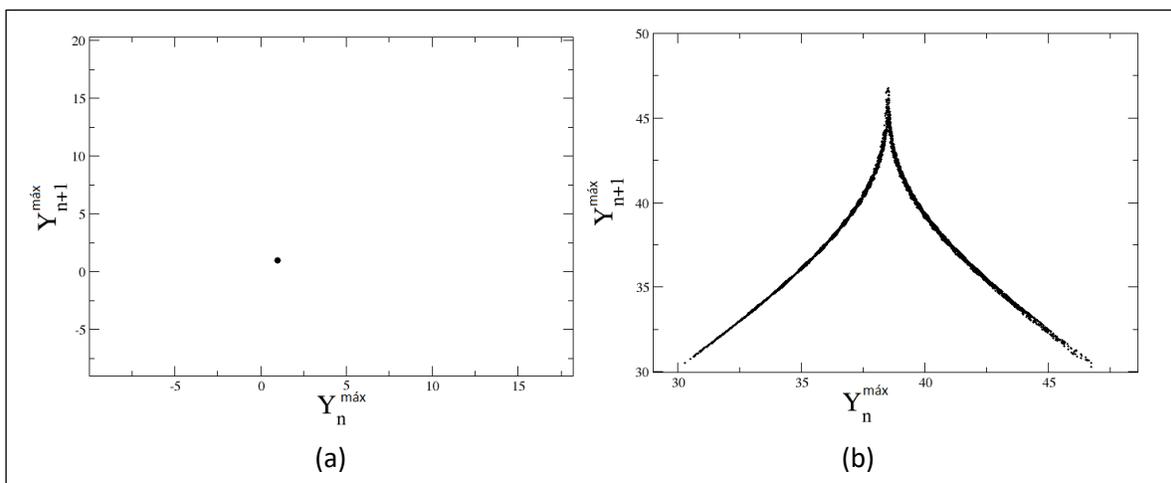


Figura 2.6: Reconstrucción del mapa de retorno . (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz).

### 2.2.3 Espectro de Fourier

Se conoce como espectro de Fourier a la gráfica que muestra el contenido de frecuencias de una serie de tiempo  $f(t)$ . Como podemos observar en la Figura (2.7) inciso (a), el espectro de Fourier para la función  $\cos(\omega t)$  tiene asociado un sólo pico en su frecuencia  $\omega$ . Una señal periódica  $f(t)$  con la misma frecuencia característica exhibiría, además de dicha frecuencia  $\omega$ , sus armónicas, es decir, para  $2\omega, 3\omega, 4\omega \dots$  y superiores. Para una señal cuasiperiódica, su espectro de Fourier exhibe picos prominentes en las frecuencias  $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n\}$ , donde el cociente entre  $\omega_1$  y  $\omega_2$  es un número irracional. En la Figura (2.7) del inciso (b) se muestra el espectro de Fourier para una dinámica caótica, podemos observar que en este caso su espectro muestran una gran cantidad de picos asociados en un amplio rango de frecuencias. En este caso particular, esta herramienta no es particularmente útil para distinguir entre dinámicas caóticas y ruidosas.

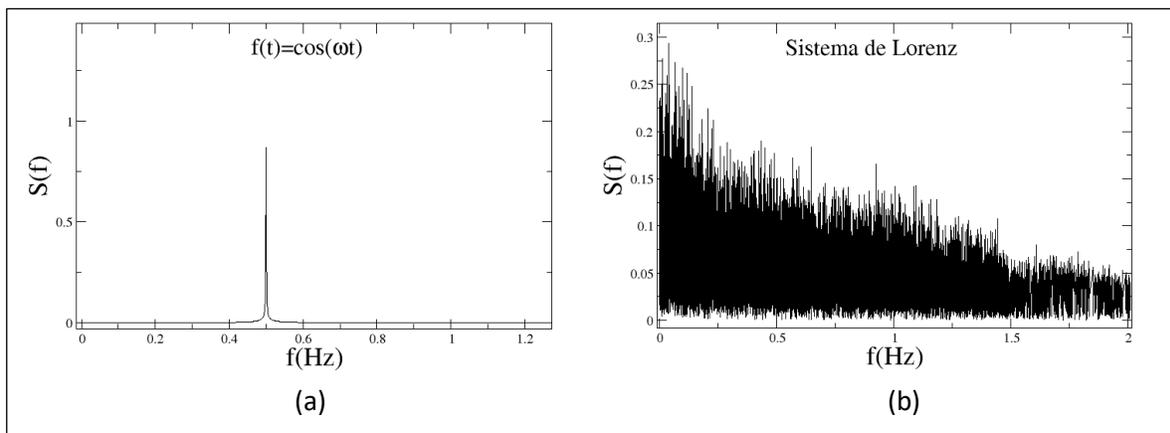


Figura 2.7: Espectro de Fourier. (a) para una dinámica periódica ( $\cos \omega t$ ), (b) para una dinámica caótica (sistema de Lorenz).

### 2.2.4 Distribución Espectral

Romeiras y Ott [22] han propuesto un método para distinguir entre las dinámicas extrañas no-caóticas de aquellas que son caóticas, basándose en el análisis de sus espectros de Fourier. Se define la distribución espectral  $N(S)$  como el número de componentes espectrales (picos) mayores a un valor umbral " $S$ ". Para calcular la

distribución espectral, el primer paso consiste en asignarle un valor fijo al umbral  $S$ , para el cual obtenemos todos los picos del espectro de Fourier con valores mayores al umbral propuesto, como se muestra en el inciso (a) de la Figura (2.8). Estos picos son posteriormente ordenados según su contribución, de mayor a menor, como se puede observar en la Fig. (2.8b).

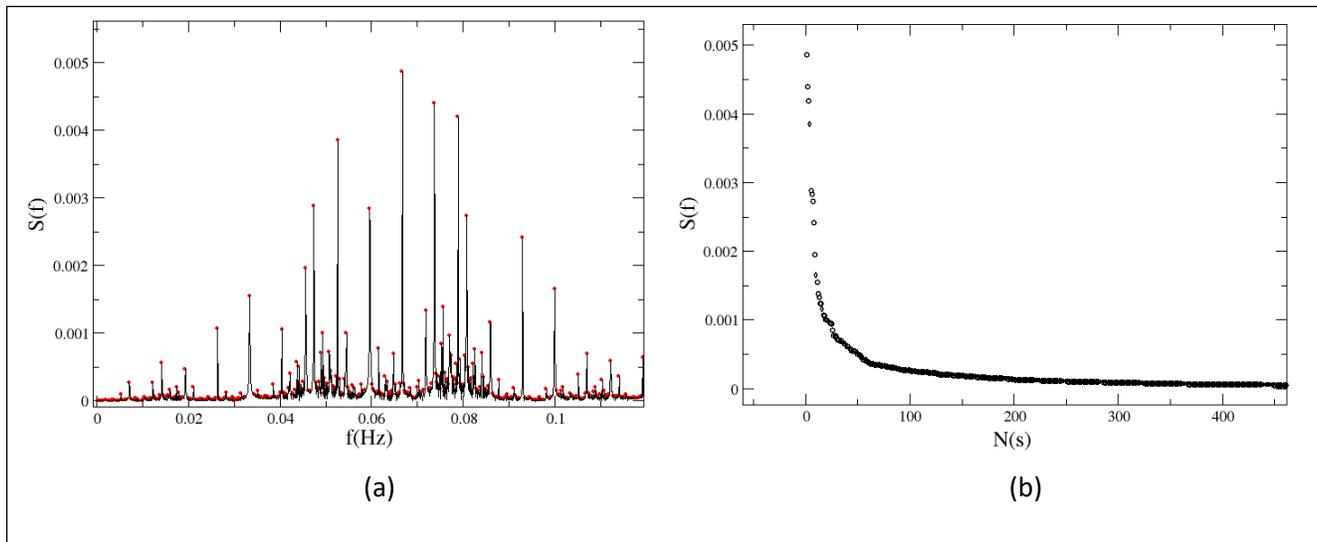


Figura 2.8: En el inciso (a) se muestra un espectro de Fourier con los picos mayores al umbral  $S$ . En el inciso (b) se observan los picos del inciso (a) ordenados de mayor a menos contribución.

Finalmente, estas contribuciones se grafican en una escala logaritmo natural, la cual se conoce como la curva de la distribución espectral. Cuando a esta curva se puede ajustar a una función del tipo  $N(S) = S^{-d}$  con  $1 < |d| < 2$ , se puede concluir que la dinámica observada corresponde a un atractor extraño no-caótico [33], sin embargo, si  $2 < |d|$ , entonces la dinámica es de tipo caótico.

En las Figuras (2.9) y (2.10) se muestran un par de ejemplos de distribución espectral junto con los espectros de frecuencias correspondientes a dos dinámicas, una de tipo caótica y una de tipo SNA.

Los datos de la parte derecha de la gráfica son los espectros de frecuencias que corresponden a las máximas contribuciones en el espectro, i. e. los picos del espectro de Fourier mayores que el umbral  $S$ . Utilizando esos datos calculamos la

regresión lineal para obtener el valor de " $d$ ". En la figura (2.9b) tenemos que  $d = -3.17$ , entonces  $|d| = 3.17 > 2$  y, por lo tanto, podemos decir que la dinámica corresponde a una dinámica caótica. En la Fig. (2.10b) podemos observar que  $d = -1.81$ , entonces  $1 < |d| = 1.81 < 2$  y podemos concluir que la dinámica es no caótica. Estas distribuciones espectrales corresponden a simulaciones numéricas del sistema de Rössler perturbado cuasiperiódicamente, el cual se describirá con más detalle en el Capítulo 4.

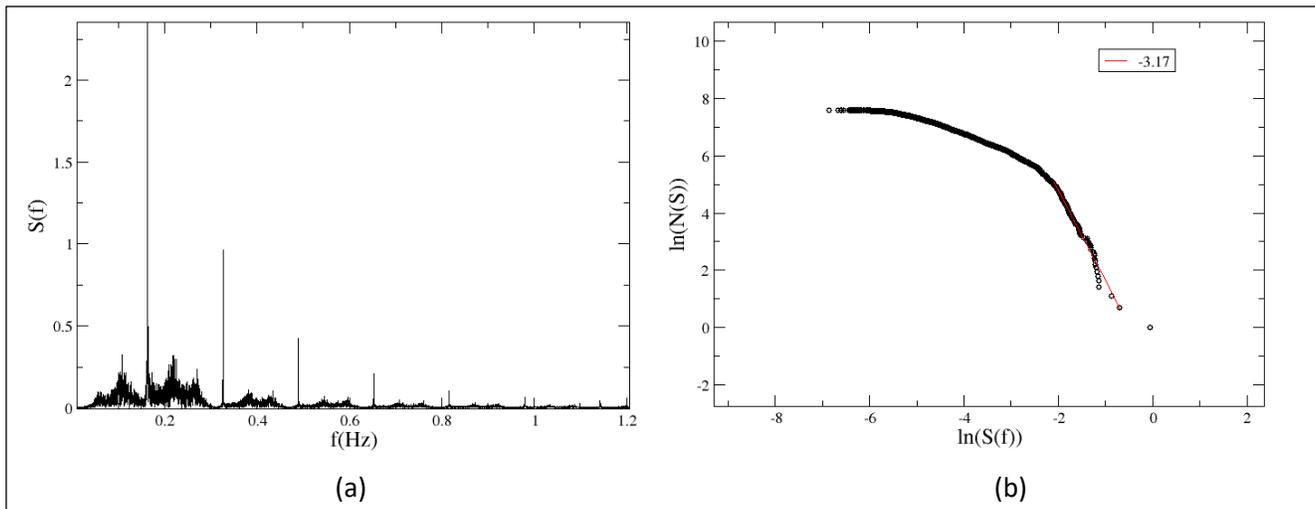


Figura 2.9: En el inciso (a) se muestra un espectro de Fourier para una dinámica caótica. En el inciso (b) se presenta la distribución espectral asociada para la cual  $|d| = 3.17$ .

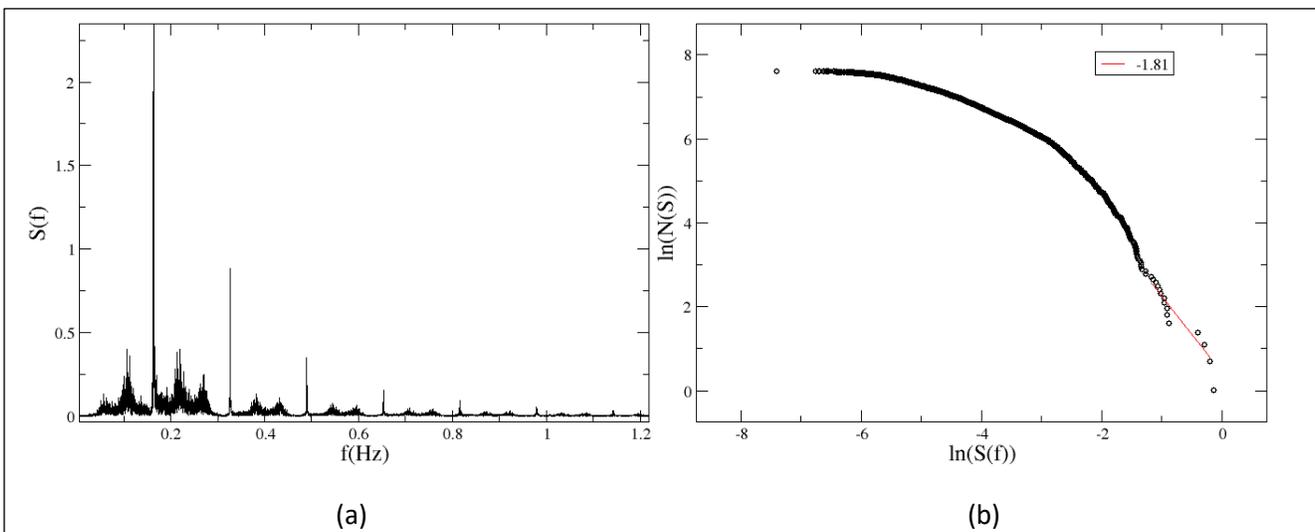


Figura 2.10: En el inciso (a) se muestra el espectro de Fourier para una dinámica no caótica tipo SNA. En el inciso (b) se presenta la distribución espectral donde  $|d| = 1.81$ .

# Capítulo 3

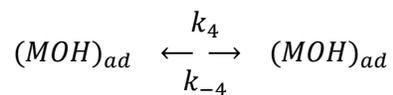
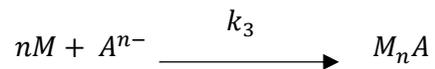
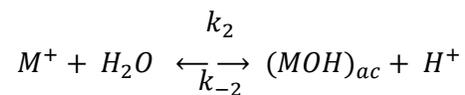
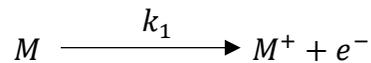
## Modelo Numérico de Corrosión

---

En este capítulo se presenta el modelo numérico de corrosión que utilizaremos para las simulaciones numéricas de este proyecto de tesis. En la sección (3.1) presentamos la descripción del modelo numérico de corrosión electroquímica en tres dimensiones para la pasivación de una superficie metálica. A continuación, en la sección (3.2) se analiza el modelo numérico de corrosión en el sistema de dos dimensiones, el cual será forzado paramétricamente posteriormente con una señal cuasiperiódica para efecto de generar atractores extraños no caóticos.

### 3.1 Descripción del Modelo Numérico

El modelo de corrosión que se describe a continuación fue desarrollado por Markworth et al. [40] que corresponde a un sistema de reacciones químicas que ocurren durante el proceso de electrodisolución de un metal dentro de una celda electroquímica. Dentro de la celda electroquímica, se lleva a cabo un proceso de pasivación o pérdida de reactividad química debido a que la superficie del metal puede estar cubierta por películas adsorbidas de hidróxido (MOH) y del óxido (MO) del metal, las cuales reducen la superficie de reacción. Las reacciones correspondientes a este proceso de pasivación son las siguientes:



En el esquema de reacciones  $A^{n-}$  son los aniones metálicos disueltos, los cuales son distintos de  $OH^-$ . El compuesto  $M_nA$  es un precipitado sólido inerte i.e. que no participa en el proceso de corrosión y los términos  $k_n$  con  $n = 1, \dots, 6$  corresponden

a las constantes de velocidad para el conjunto de reacciones. En la Figura (3.1) podemos observar esquemáticamente los procesos relacionados con la formación y disolución de las películas que pasivan la superficie del metal, para  $n = 1$ .

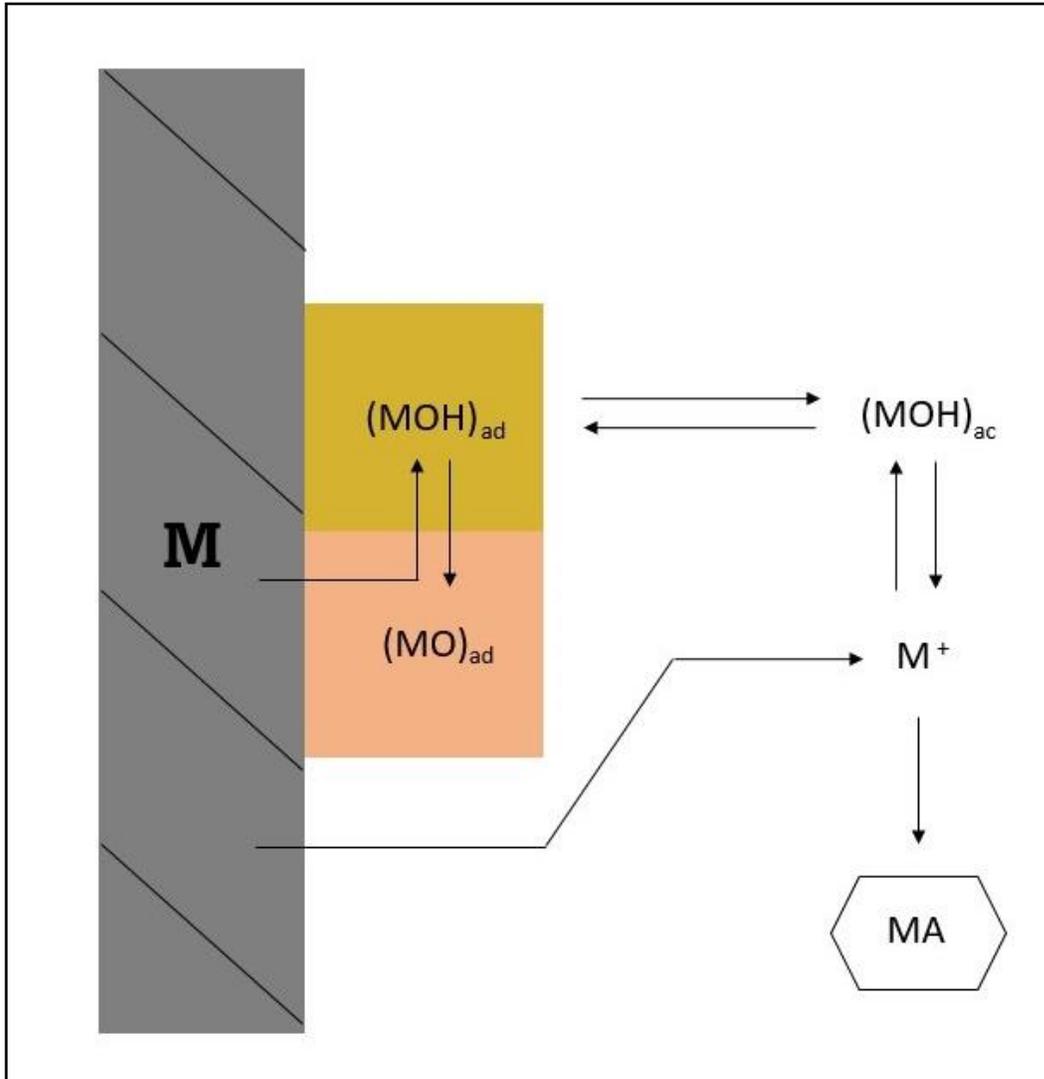


Figura 3.1: Diagrama de las reacciones de pasivación que ocurren en la superficie del metal inmerso en la solución.

A partir del análisis de la cinética de reacciones químicas se obtiene un conjunto de tres ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, para el cual las variables que conforman el modelo son: la concentración de iones metálicos en disolución ( $Y$ ), la fracción de superficie cubierta con el óxido del metal ( $\theta_o$ ) y la fracción de

superficie cubierta con el hidróxido del metal ( $\theta_{OH}$ ). Con estas variables independientes  $Y, \theta_o, \theta_{OH}$  las ecuaciones quedan como:

$$\frac{dY}{d\tau} = p(1 - \theta_{OH} - \theta_o) - qY, \quad (3.1)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{d\tau} = Y(1 - \theta_{OH} - \theta_o) - (r + e^{-\beta\theta_{OH}})\theta_{OH} + 2s\theta_o(1 - \theta_{OH} - \theta_o), \quad (3.2)$$

$$\frac{d\theta_o}{d\tau} = r\theta_{OH} - s\theta_o(1 - \theta_{OH} - \theta_o). \quad (3.3)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias está descrito en términos de variables adimensionales, incluido el tiempo, y depende de cinco parámetros  $\{p, q, r, s, \beta\}$  y que están en función de las constantes de velocidad de las reacciones químicas ( $k_n$ ).

## 3.2 Modelo de Corrosión en dos Dimensiones

El sistema de ecuaciones se reduce al sistema de dos dimensiones de Talbot y Oriani [41] cuando en el proceso de la capa pasiva desaparece el óxido de la superficie del metal ( $MO$ ), i.e.,  $r = s = 0$ , por lo que ahora el sistema depende de tres parámetros  $\{p, q, \beta\}$ :

$$\dot{Y} = p(1 - \theta_{OH}) - qY, \quad (3.4)$$

$$\dot{\theta}_{OH} = Y(1 - \theta_{OH}) - (e^{-\beta\theta_{OH}})\theta_{OH}. \quad (3.5)$$

Los puntos fijos del sistema de ecuaciones se obtienen para  $\dot{Y} = 0$  y  $\dot{\theta}_{OH} = 0$ , para posteriormente aplicar el análisis de estabilidad lineal. Con lo anterior ubicamos y clasificamos en la Tabla (3.1) los puntos fijos para diferentes valores del parámetro  $p$  (referido como  $p/q$  en la tabla). En función de los valores característicos de los eigenvalores, el sistema exhibe distintos comportamientos, tales como nodo estable (NE), nodo inestable (NI), foco estable (FE) y foco inestable (FI). Debido a las transiciones en la estabilidad (Estable  $\leftrightarrow$  Inestable) se encuentran indicadas en la

tabla la formación de los Ciclos Límite Estables (Inestables) debido a la existencia de una bifurcación de Hopf supercrítica (subcrítica).

<b>p/q</b>	<b>Punto fijo, Atractor o Bifurcación</b>
0.0 – 0.128	NE
0.128 – 0.132776	FE
0.132776	Supercrítica de Hopf
0.132776 – 0.13730	FI, CLE
0.13730 – 0.20390	NI, CLE
0.20390 - 0.250035	FI, CLE
0.250035	Subcrítica de Hopf
0.250035 - 0.2509286	FI, CLE, CLI
0.2509286	Desaparición del CLI
0.250913 – 0.30	FE

Tabla 3.1: Dinámica local del sistema de dos dimensiones para el parámetro de control  $p$ , con los parámetros  $\{q = 0.001, \beta = 5, r = 0, s = 0\}$  fijos.

Como podemos observar en la Tabla (3.1) para los parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ , el sistema exhibe un ciclo límite estable. En la Figura (3.2) observamos el perfil de las oscilaciones para la variable  $Y$  con los parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ . Los ciclos límites estables son trayectorias cerradas en el espacio de variables y en la Figura (3.3) se muestra una órbita característica usando los mismos parámetros que en la Figura (3.2).

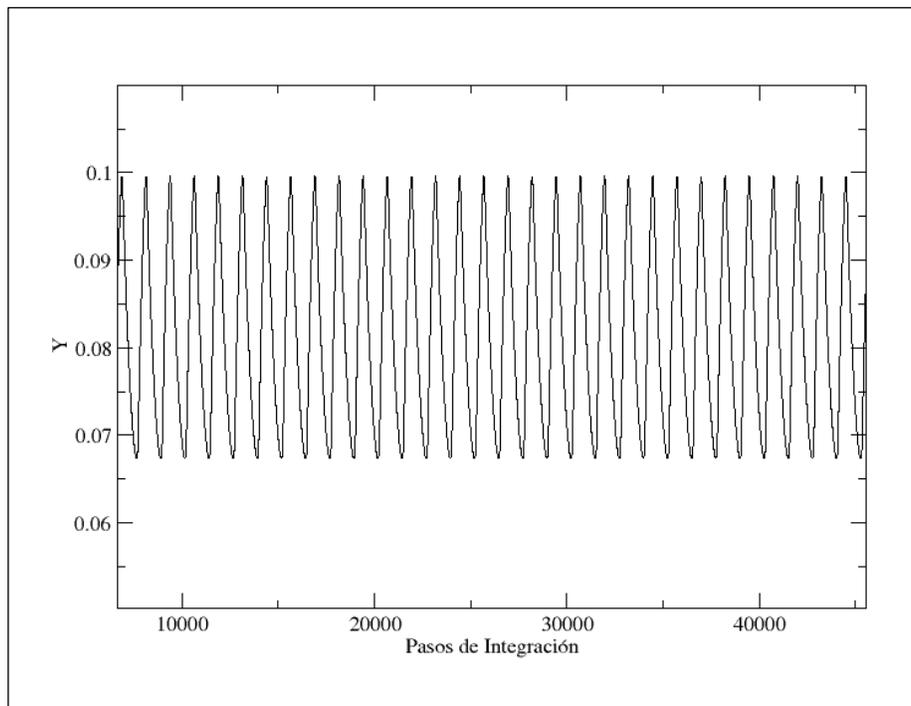


Figura 3.2: Serie de datos para la variable  $Y$  para los parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ .

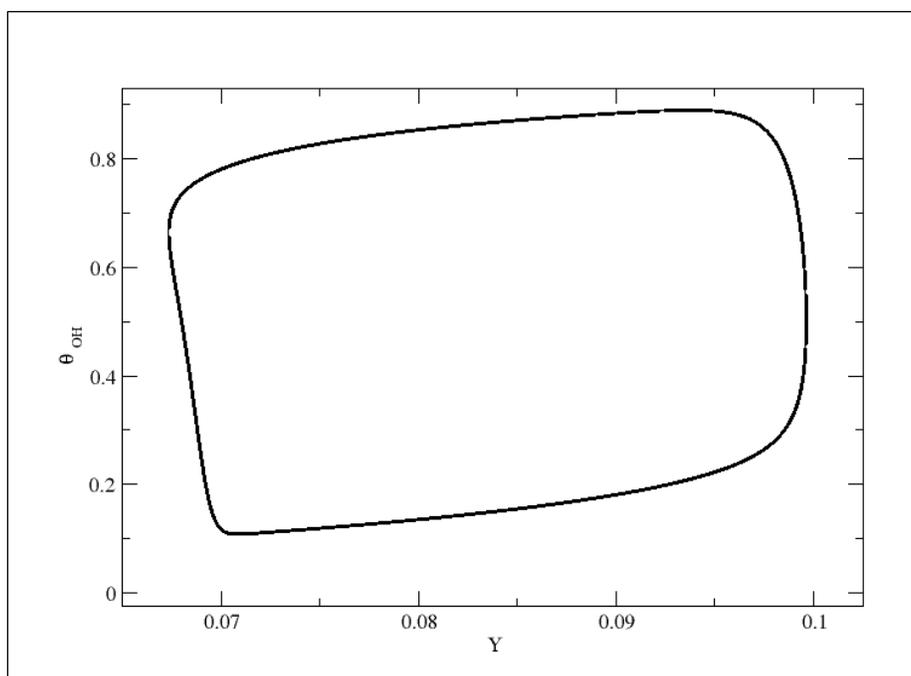


Figura 3.3: Ciclo Límite Estable (CLE) para los parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0\}$ .

### 3.3 Dinámica del Modelo de Corrosión en tres Dimensiones

En el modelo de corrosión de dos dimensiones es imposible observar dinámicas caóticas debido al teorema de unicidad, así que asignamos valores distintos de cero a los parámetros  $r$  y  $s$  para regresar al modelo en tres dimensiones. Resolviendo el sistema de ecuaciones por el método de Runge-Kutta de cuarto orden con los parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$  podemos observar un atractor caótico, tal como se muestra en la Figura (3.4).

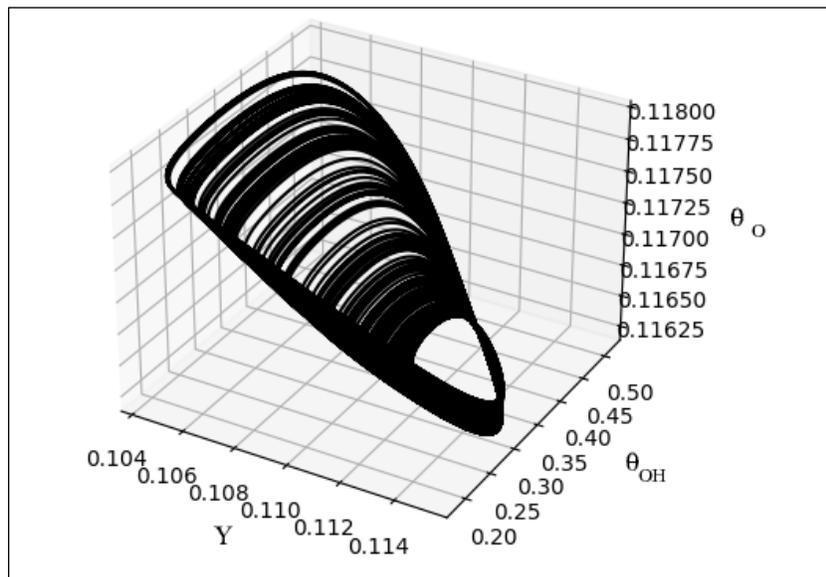


Figura 3.4: Trayectoria descrita por el atractor caótico en el espacio de variables  $Y$ ,  $\theta_{OH}$  y  $\theta_O$  para el conjunto de parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ .

En las Figuras (3.5, 3.6, 3.7) se muestran varias proyecciones del atractor anterior, en los planos  $Y - \theta_{OH}$ ,  $\theta_O - \theta_{OH}$  y  $Y - \theta_O$ , respectivamente.

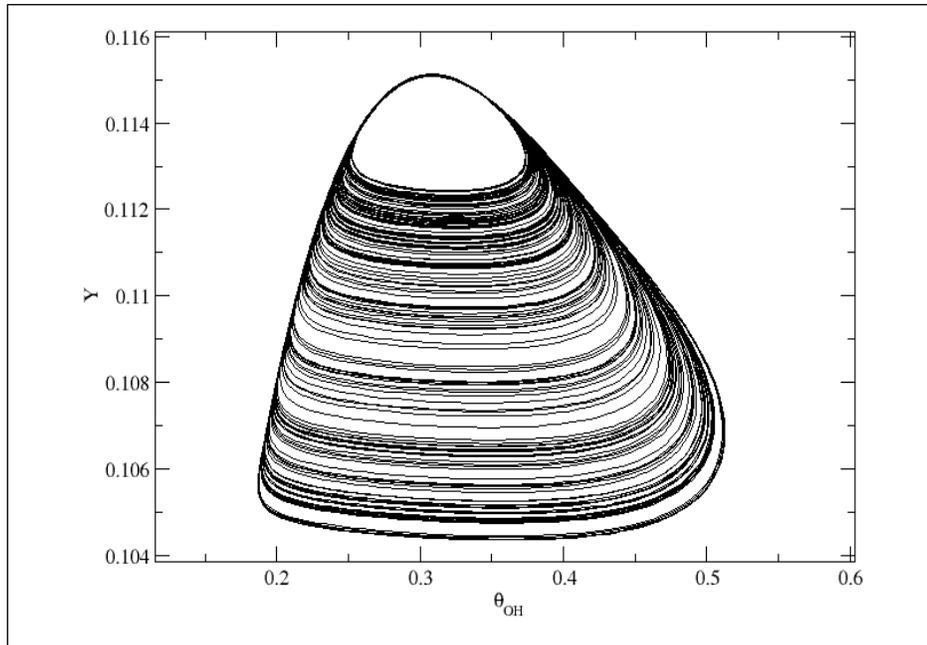


Figura 3.5: Proyección del atractor caótico en el plano  $Y - \theta_{OH}$  con parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ .

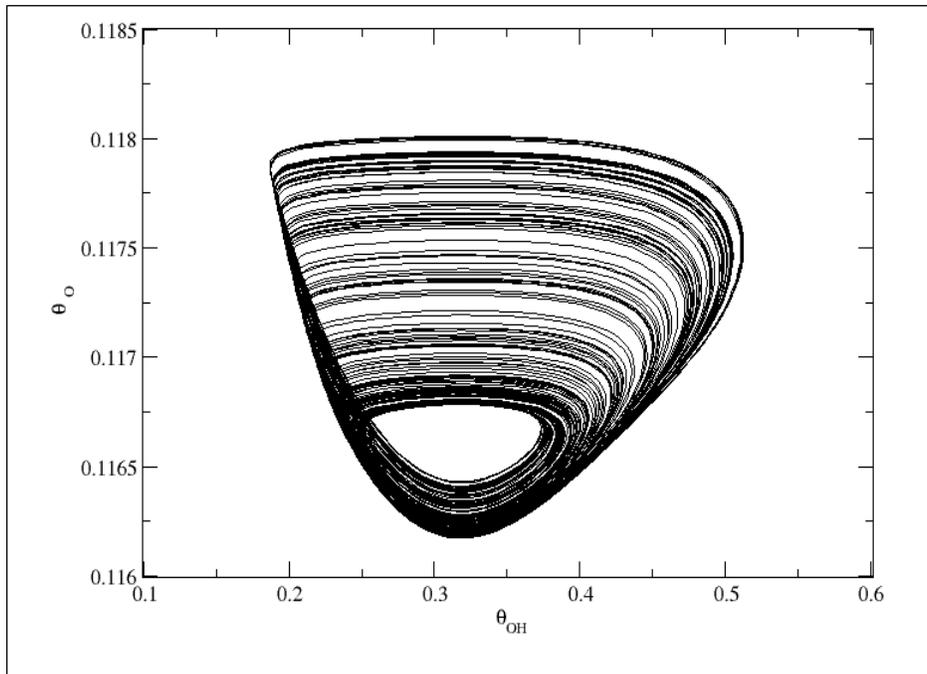


Figura 3.6: Proyección del atractor caótico en el plano  $\theta_0 - \theta_{OH}$ , con parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ .

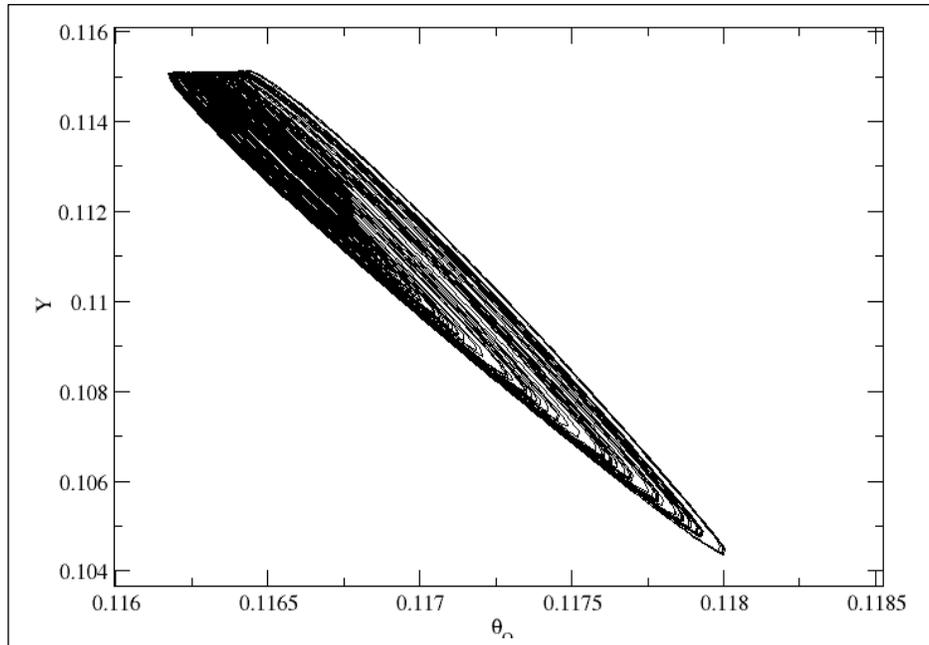


Figura 3.7: Proyección del atractor caótico en el plano  $Y - \theta_0$ , con parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ .

Finalmente, en la Figura (3.8) se muestra el mapa de retorno para la variable  $\theta_0$ , la cual exhibe una estructura bien definida y un valor extremo, lo cual es característico de una dinámica caótica.

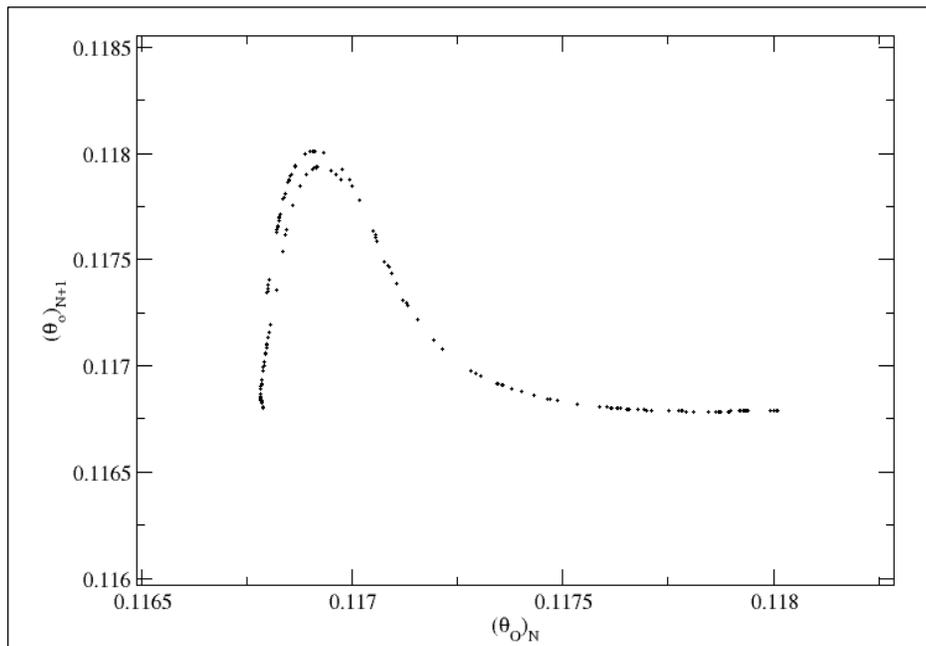


Figura 3.8: Mapa de retorno para la variable  $\theta_0$  con parámetros  $\{p = 2.0 \times 10^{-4}, q = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 5.0, r = 2.0 \times 10^{-5}, s = 9.7 \times 10^{-5}\}$ .

# Capítulo 4

## Simulaciones Numéricas para la Generación de Atractores Extraños no Caóticos

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con el modelo numérico de corrosión, perturbado cuasiperiódicamente, para la generación de atractores extraños no-caóticos propuestos para este proyecto de tesis. En la sección (4.1) se describen los detalles del modelo numérico de corrosión electroquímica bajo perturbación paramétrica. En la sección (4.2) se muestra el análisis de los datos para las corridas numéricas realizadas, considerando distintos parámetros de perturbación.

## 4.1 Atractores Extraños No Caótico en el Sistema de Rössler

Para corroborar que los programas que utilizaremos para el análisis de datos sean correctos, estos se usan para verificar el análisis de algún artículo de investigación publicado. La publicación en la cual nos basaremos se trata del trabajo publicado por Kopal Gupta *et al.* [42], quienes realizan un análisis matemático de señales para el estudio de las transiciones en sistemas dinámicos no lineales impulsados cuasiperiódicamente, aplicado a los sistemas de Duffing y Rössler.

Para verificar nuestros programas repetiremos el análisis que realiza Gupta para el sistema de Rössler. En 1976 Otto E. Rössler [43] desarrolló un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales que representa una versión simplificada para estudiar dinámicas químicas oscilantes y su sistema exhibe un comportamiento caótico para ciertos valores de los parámetros. El sistema de ecuaciones que definen el sistema de Rössler son los siguientes:

$$\dot{x} = -y - z, \quad (4.1)$$

$$\dot{y} = x + ay, \quad (4.2)$$

$$\dot{z} = b + z(x - c). \quad (4.3)$$

Donde  $(x, y, z)$  son las concentraciones de las sustancias en las reacciones químicas estudiadas por Rössler además estudió el atractor caótico con los parámetros  $a=0.2$ ,  $b=0.2$  y  $c=5.7$ , actualmente los parámetros más comunes han sido  $a=0.1$ ,  $b=0.1$  y  $c=14$ .

El sistema de Rössler con modulaciones de parámetros cuasiperiódicos utilizado por Gupta se define de la siguiente manera:

$$\dot{x} = -y - z, \quad (4.4)$$

$$\dot{y} = x + \frac{y}{10} [\alpha(\cos t + \cos \Omega t) + 1], \quad (4.5)$$

$$\dot{z} = \frac{1}{10} + z(x - 14). \quad (4.6)$$

Donde  $\Omega = (\sqrt{5} - 1)/2$ , y para  $\alpha = 0.05$  es posible generar un atractor extraño no-caótico y para  $\alpha = 0.13$  obtenemos un atractor extraño caótico. En la Figura (4.1) se muestran las series de tiempo para ambas dinámicas (a) dinámica caótica y para el inciso (b) un SNA.

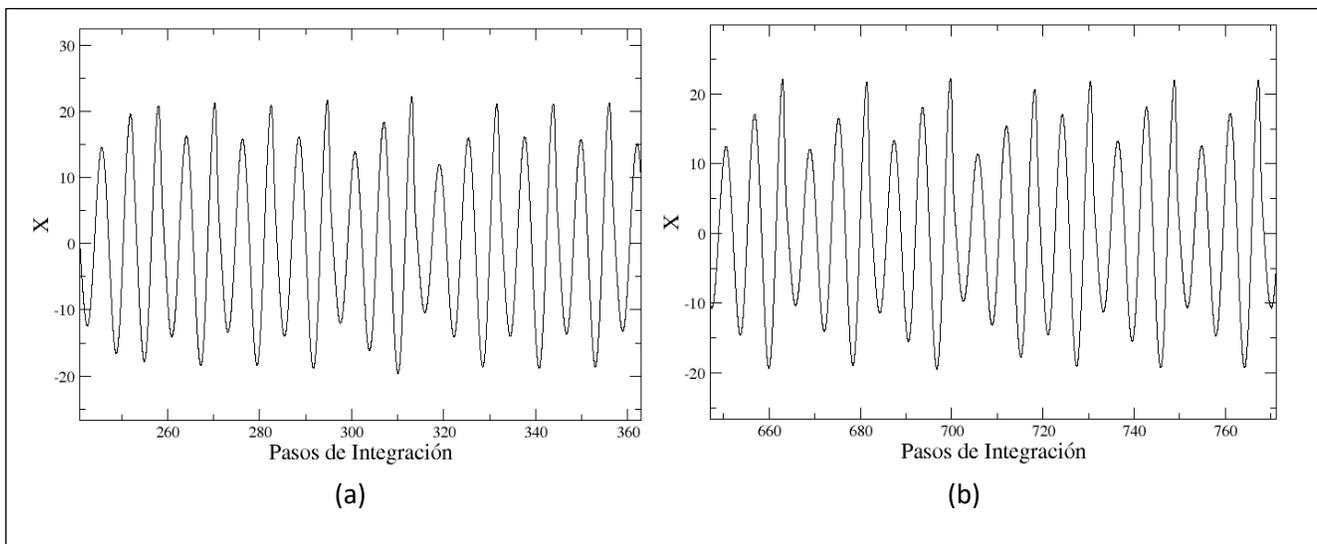


Figura 4.1: Series de Tiempo. (a) dinámica caótica para  $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para  $\alpha = 0.05$ .

En la Figura (4.2) se muestran los espectros de Fourier para la dinámica caótica inciso (a) y en el inciso (b) para la dinámica del SNA. Tanto en las series de tiempo, como en los espectros de Fourier, no se puede identificar a simple vista la dinámica caótica de la dinámica del tipo SNA.

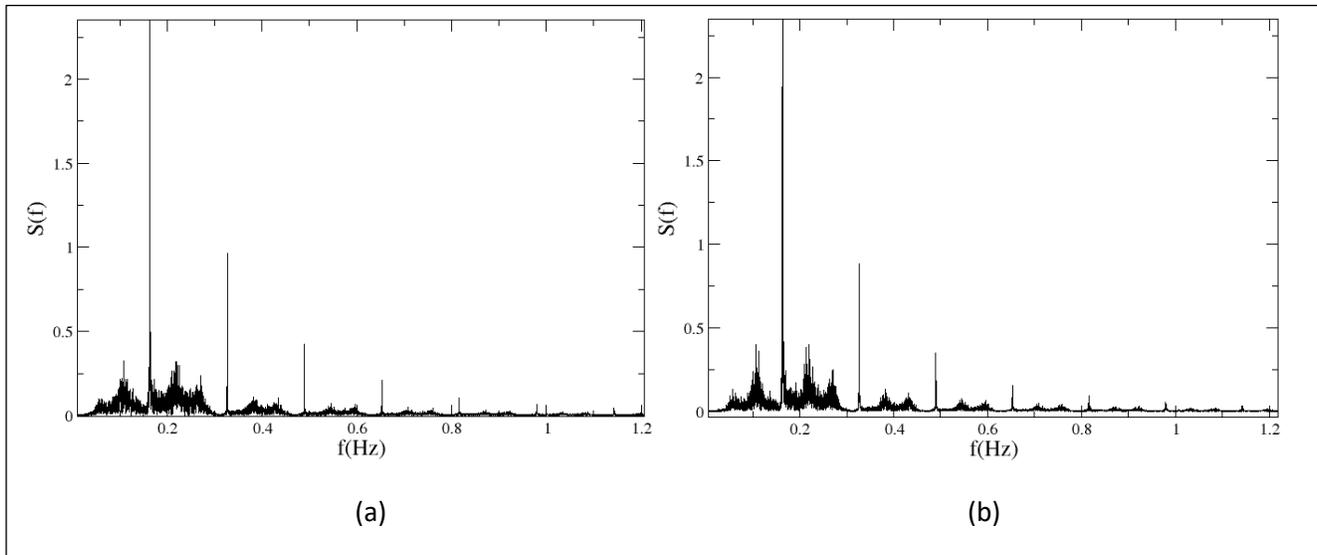


Figura 4.2: Espectros de Fourier. (a) dinámica caótica para  $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica para tipo SNA  $\alpha = 0.05$ .

En la Figura (4.3) podemos observar las proyecciones de los atractores en el plano  $(x - y)$  para (a) la dinámica caótica y, por otra parte, en el inciso (b) la dinámica del SNA, mostradas en la Figura (4.1). Como era de esperarse, ambos atractores muestran estructuras complejas y autosimilares, por lo que no es posible identificar por simple inspección de que dinámica se trata.

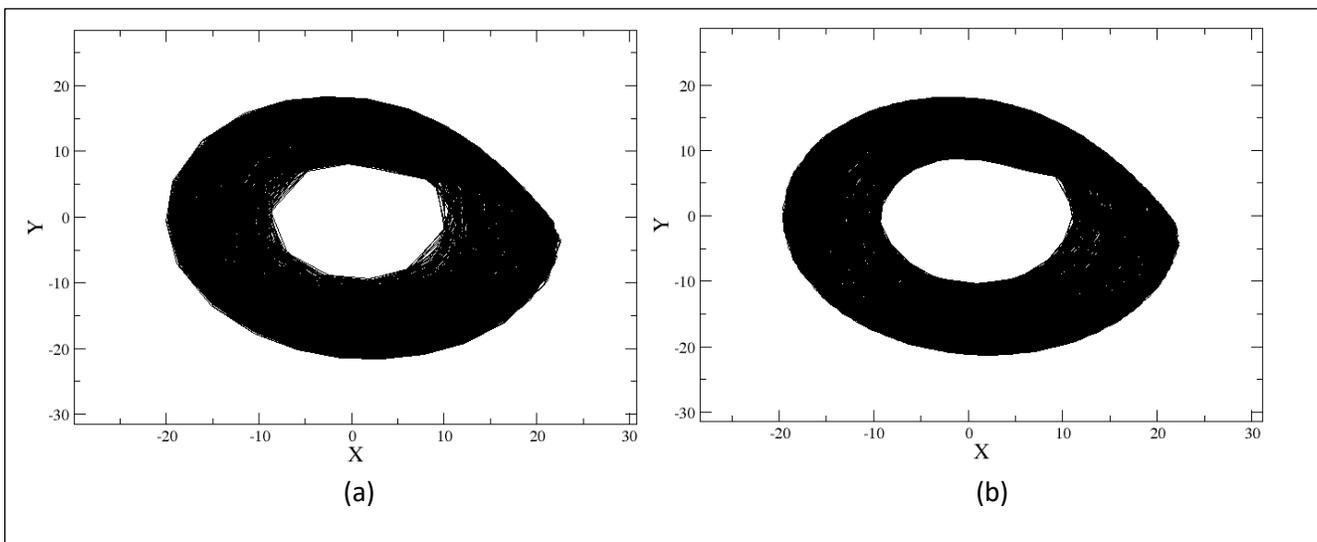


Figura 4.3: Proyección del atractor, plano  $x-y$ . (a) dinámica caótica para  $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para  $\alpha = 0.05$ .

En la Figura (4.4) se muestran los mapas de retorno, observamos que para ambas dinámicas el mapa de retorno exhibe estructuras abiertas y con un valor máximo, en el inciso (a) para una dinámica caótica y el inciso (b) para la dinámica del SNA.

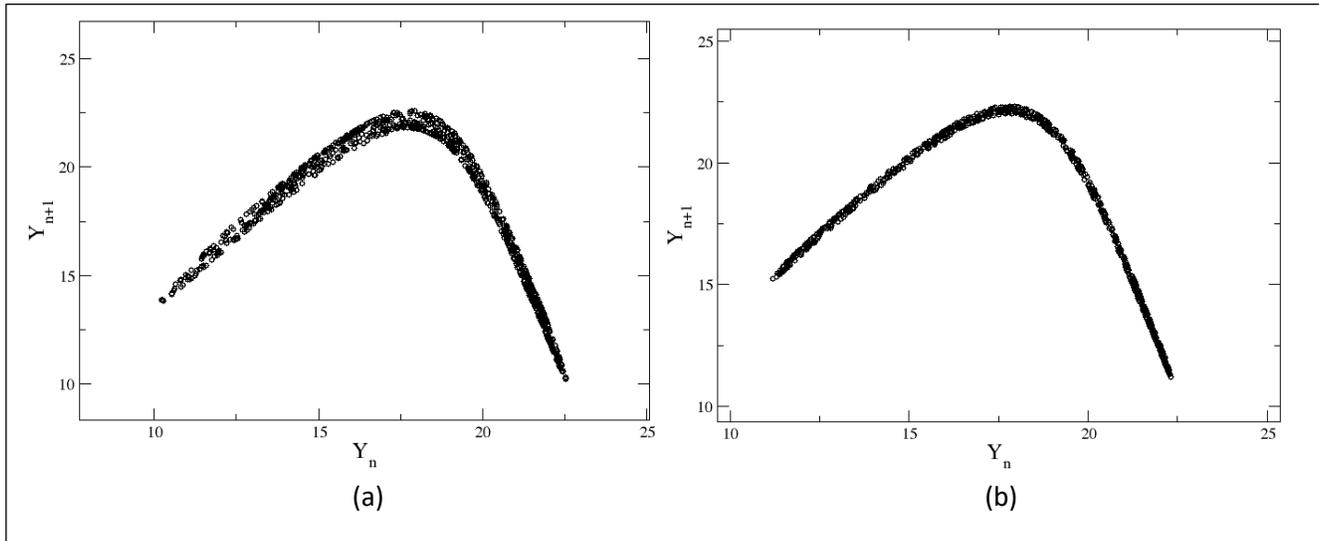


Figura 4.4: Reconstrucción del mapa de retorno. (a) dinámica caótica para  $\alpha = 0.13$ , (b) dinámica no caótica para  $\alpha = 0.05$ .

Como podemos observar, tanto en las series de tiempo, los espectros de Fourier, el mapa de retorno y la reconstrucción de los atractores, no podríamos distinguir la dinámica caótica de la dinámica para el SNA. En este caso, una herramienta más útil para diferenciar entre el caos y el SNA, es la distribución espectral. En la Figura (4.5) mostramos la distribución espectral de las series de la Figura (4.1). En el inciso (a) podemos confirmar que la dinámica analizada es caótica ya que  $|d| = 3.17$ , mientras que en el inciso (b) se muestra que la dinámica analizada corresponde a una dinámica para SNA ya que  $|d| = 1.81$ .

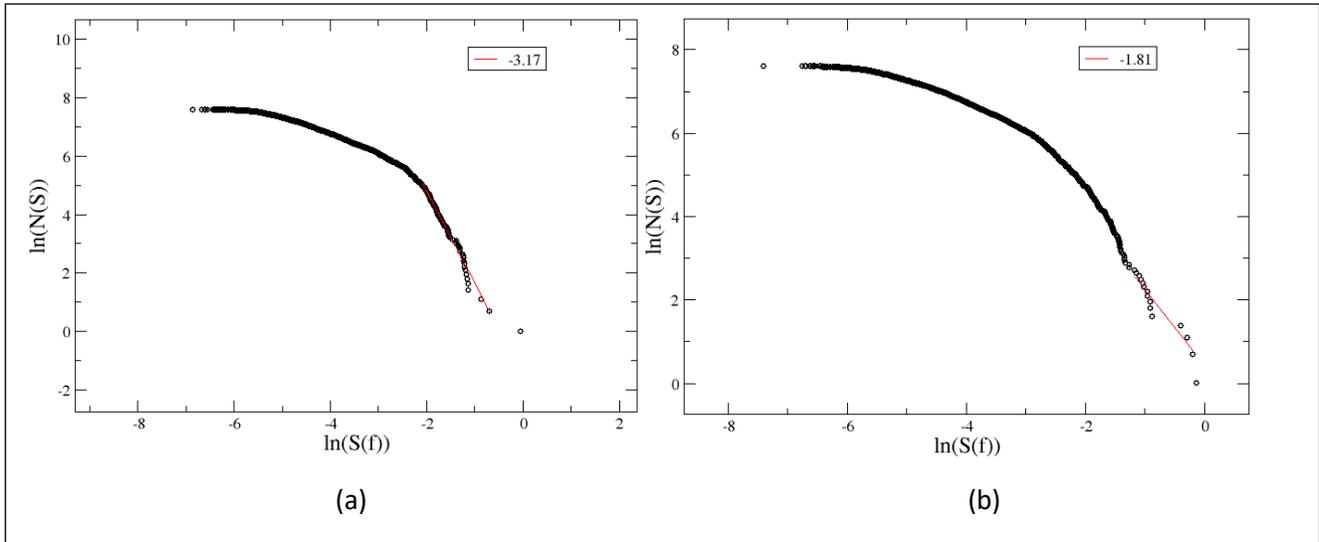


Figura 4.5: Distribución Espectral. (a) dinámica caótica para  $\alpha = 0.13$  y  $|d| = 3.17$ , (b) dinámica no caótica tipo SNA para  $\alpha = 0.05$  y  $|d| = 1.81$ .

## 4.2 Descripción de la Generación de Atractores Extraños no Caóticos

En esta sección se describe el modelo de corrosión perturbado, utilizado para la generación de atractores extraños no caóticos, y para el cual se consideró el forzamiento cuasiperiódico de una dinámica periódica del sistema. El modelo de corrosión autónomo (sin perturbación) es el modelo de dos dimensiones descrito en la Sección (3.2).

$$\dot{Y} = p_o(1 - \theta_{OH}) - q_o Y, \quad (4.7)$$

$$\dot{\theta}_{OH} = Y(1 - \theta_{OH}) - (e^{-\beta\theta_{OH}})\theta_{OH}. \quad (4.8)$$

Para introducir la perturbación externa en el sistema, el parámetro  $p$  se moduló continuamente:

$$p = p_o + \Delta p. \quad (4.9)$$

Donde  $\Delta p$  está definido de la siguiente manera:

$$\Delta p = A[A_1 \cos(\omega_1 t) + A_2 \cos(\omega_2 t)]. \quad (4.10)$$

El sistema depende ahora de ocho parámetros, tres del sistema autónomo  $\{p_0, q_0, \beta\}$  y cinco asociados con la perturbación  $\{A, A_2, A_3, \omega_1, \omega_2\}$ .

Para la generación de una dinámica SNA [35], el cociente entre frecuencias  $(\omega_2/\omega_1)$  debe ser un número irracional, para el cual seleccionamos a la *razón áurea*:

$$\omega_2 = \left( \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \right) \omega_1 \quad (4.11)$$

Basados en observaciones experimentales, utilizamos una relación adicional para la frecuencia angular  $\omega_1$ , relacionándola con la frecuencia natural de oscilación de nuestro oscilador periódico autónomo  $\omega_0$ , de tal manera que  $\omega_1 = 1.5\omega_0$ , quedando la ecuación anterior como:

$$\omega_2 = 1.5 \left( \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \right) \omega_0 \quad (4.12)$$

Esta frecuencia natural  $\omega_0$  está asociada a la selección del parámetro  $p_0 = 2.0 \times 10^{-4}$  y tiene un valor de 0.00504 rad/s. La amplitud principal de perturbación ( $A$ ) se escoge un orden de magnitud menor (aproximadamente) respecto al parámetro  $p_0$ , asignándole el valor  $A = 4 \times 10^{-5}$ .

Con todo lo anterior, el parámetro  $p$  nos queda entonces de la siguiente manera:

$$p = 2.0 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-5} \left[ A_1 \cos(1.5\omega_0 t) + A_2 \cos\left(1.5 \left(\frac{\sqrt{5} + 1}{2}\right) \omega_0 t\right) \right] \quad (4.13)$$

Con esta selección de parámetros reducimos nuestra exploración a los parámetros  $A_1$  y  $A_2$ , los cuales serán indicados más adelante en la Tabla (4.1).

### 4.3 Análisis de las Simulaciones para Generación de Atractores Extraños No Caóticos

El sistema dinámico perturbado se integró con el método de Runge-Kutta de cuarto orden, considerando fijos los parámetros  $\{p_0, q_0, \beta\}$  y  $\{A, \omega_1, \omega_2\}$  y escaneando sistemáticamente los parámetros  $\{A_2, A_3\}$  dentro de un cierto intervalo de valores. En la Tabla (4.1) se indican todos los valores utilizados para los parámetros de control  $\{A_2, A_3\}$ . Las primeras corridas numéricas que se hicieron en los intervalos  $A_1: [2.5, 4.5]$  y  $A_2: [0.5, 1.5]$ , espaciados igualmente en intervalos de 0.1, sin embargo, analizando estos datos decidimos ampliar el rango de los parámetros de control con un espaciado distinto y no necesariamente equiespaciados. Los espacios en blanco en la Tabla indican los parámetros no explorados. El análisis de las dinámicas más interesantes están descritas en la siguiente sección.

$A_1$	$A_2$															
1.0						1.0							2.0	3.0	4.0	5.0
2.0						1.0										
2.5	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
2.6	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
2.7	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
2.8	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
2.9	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.0	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	
3.1	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.5	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.6	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.7	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.8	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
3.9	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.0	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	
4.1	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.5	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5					
4.6						1.0										
4.7						1.0										
4.8						1.0										
4.9						1.0										
5						1.0						2.0	3.0	4.0	5.0	

Tabla 4.1: Valores para las corridas numérica del sistema de dos dimensiones con un forzamiento cuasiperiódico para los parámetros  $\{A_1, A_2\}$ .

### 4.3.1 Análisis de la Generación de Atractores Extraños No Caóticos.

En esta sección presentamos los principales resultados obtenidos a partir de las corridas numéricas realizadas para este proyecto de tesis, en la sección anterior se presentó el rango utilizado para la selección apropiada de los parámetros del forzamiento cuasiperiódico, las cuales modifican las características dinámicas de las oscilaciones del sistema. El análisis de datos que se muestra a continuación corresponde a la siguiente selección de parámetros:

$A_1$	$A_2$
3.0	1.0
4.0	1.0
3.0	4.0
4.0	2.0

En la Figura (4.6) se muestran las series de tiempo para la variable  $Y$ , para las dinámicas obtenidas al forzar cuasiperiódicamente la dinámica periódica del sistema. En el inciso (a) se muestra para los parámetros  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$  una dinámica SNA, en el inciso (b) para los parámetros  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$  se observa una dinámica caótica, en el inciso (c) observamos una dinámica SNA para los parámetros  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$  y finalmente, en el inciso (d) se muestra para los parámetros  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 2.0$  se genera una dinámica caótica. Estas dinámicas se analizaron e identificaron calculando el espectro de Fourier, construyendo el mapa de retorno de la trayectoria, graficando el atractor correspondiente y finalmente, se construyó la distribución espectral asociada al espectro de Fourier.

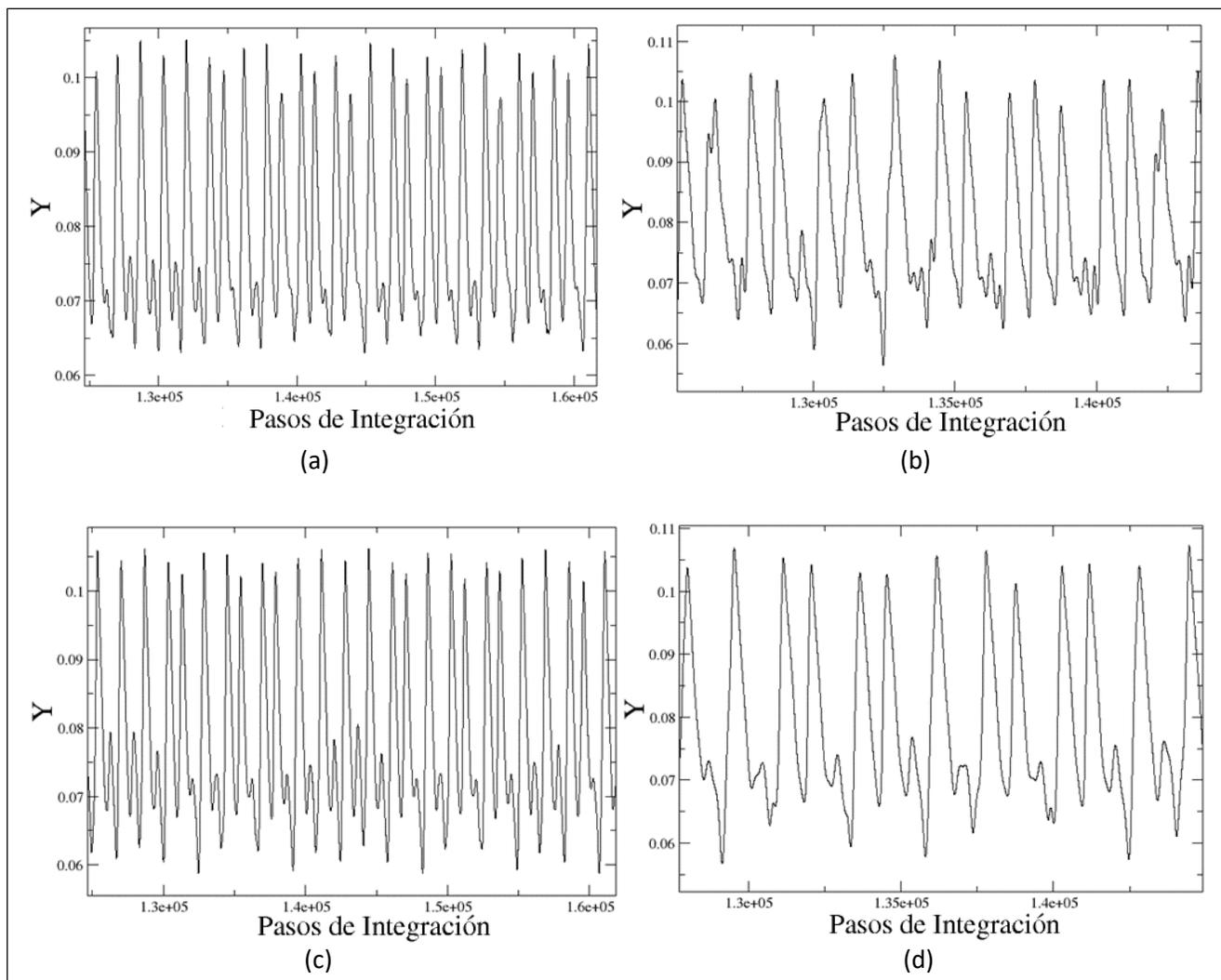


Figura 4.6: Serie de Tiempo. (a) Dinámica SNA, usando  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica, usando  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA, usando  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica, usando  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 2.0$ .

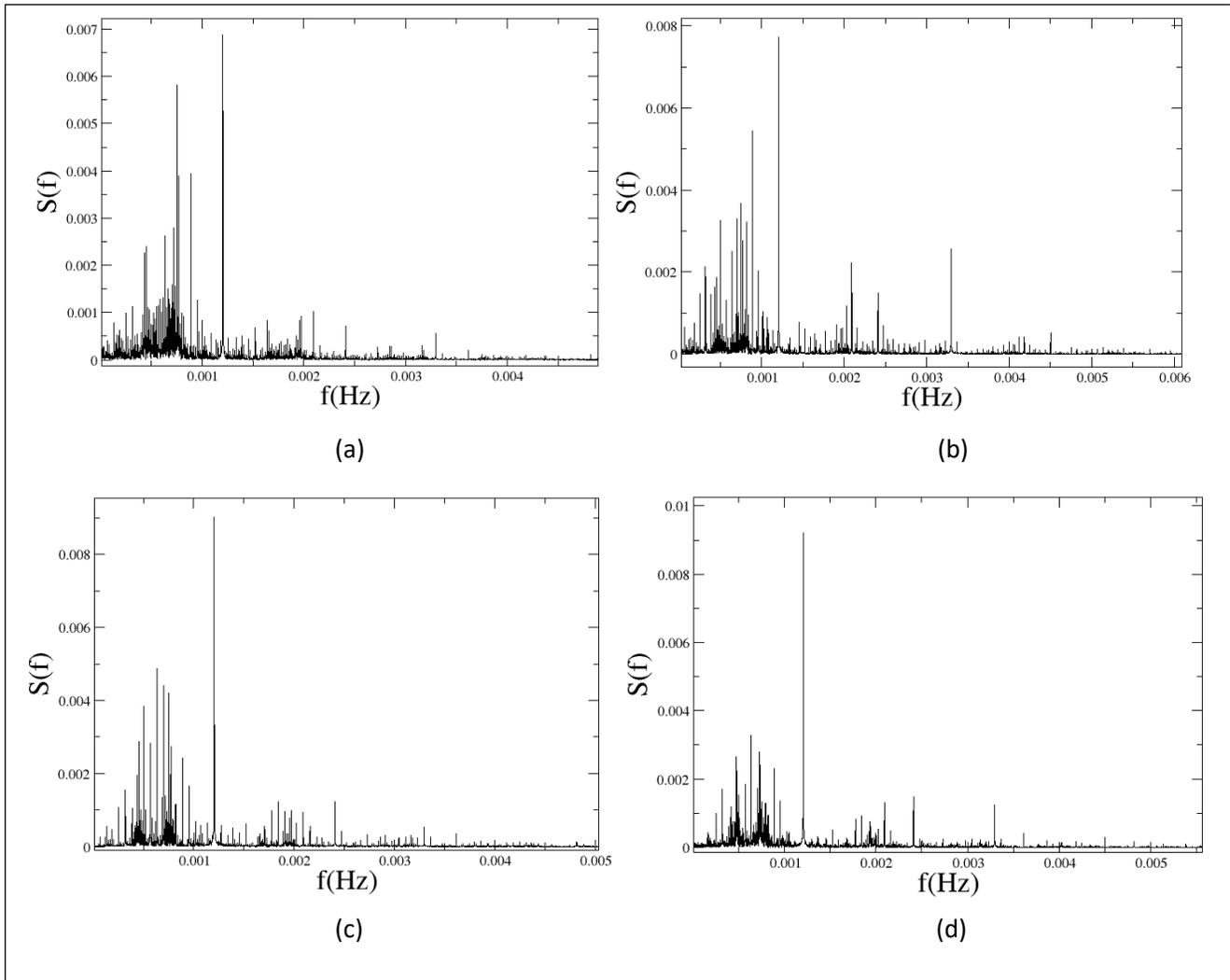


Figura 4.7: Espectro de Fourier. (a) dinámica SNA para  $A_1 = 3$  y  $A_2 = 1$ , (b) dinámica caótica para  $A_1 = 3$  y  $A_2 = 4$ , (c) dinámica para SNA para  $A_1 = 4$  y  $A_2 = 1$ , (d) dinámica caótica para  $A_1 = 4$  y  $A_2 = 2$ .

En la Figura (4.7) se muestran los espectros de Fourier de las series de tiempo de la Figura (4.6). Por la manera en cómo se muestran, en el panel derecho tenemos las dinámicas caóticas, mientras que en el izquierdo tenemos las de atractor extraño no-caótico. A partir de una inspección simple no es posible distinguir entre ambas dinámicas, donde el contenido de frecuencias parece ser similar.

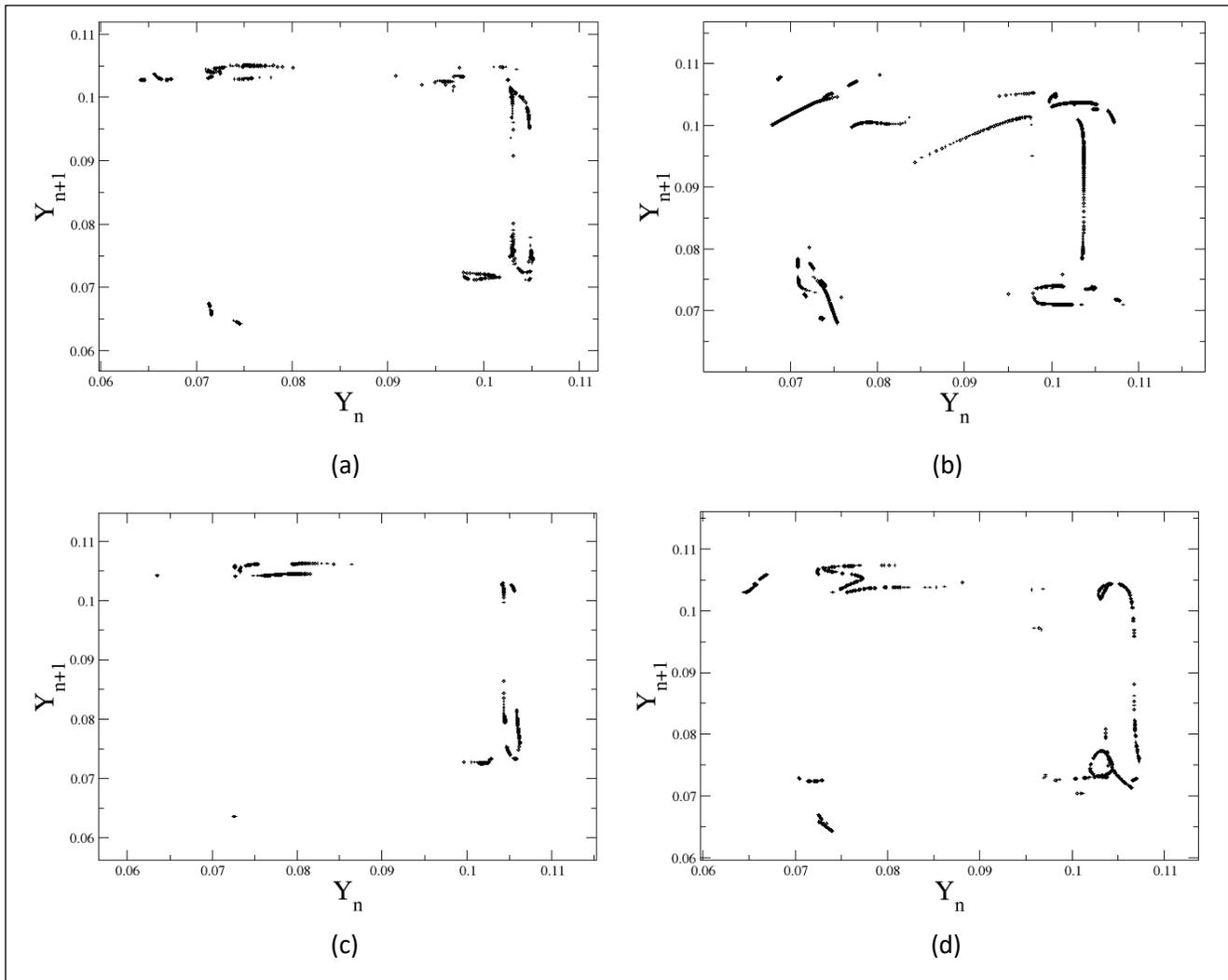


Figura 4.8: Mapa de Retorno. (a) dinámica SNA para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 2.0$ .

En la Figura (4.8) se muestran los mapas de retorno para la variable  $Y$ , asociados a la Figura (4.6). Los incisos (a) y (c) muestran el mapa de retorno para una dinámica SNA, mientras que para los incisos (b) y (d) se muestra el mapa de retorno de una dinámica caótica. Nuevamente, esta herramienta no es la más apropiada para distinguir entre un atractor extraño caótico de uno no-caótico tipo SNA, debido a que ambos muestran una estructura definida visualmente semejante.

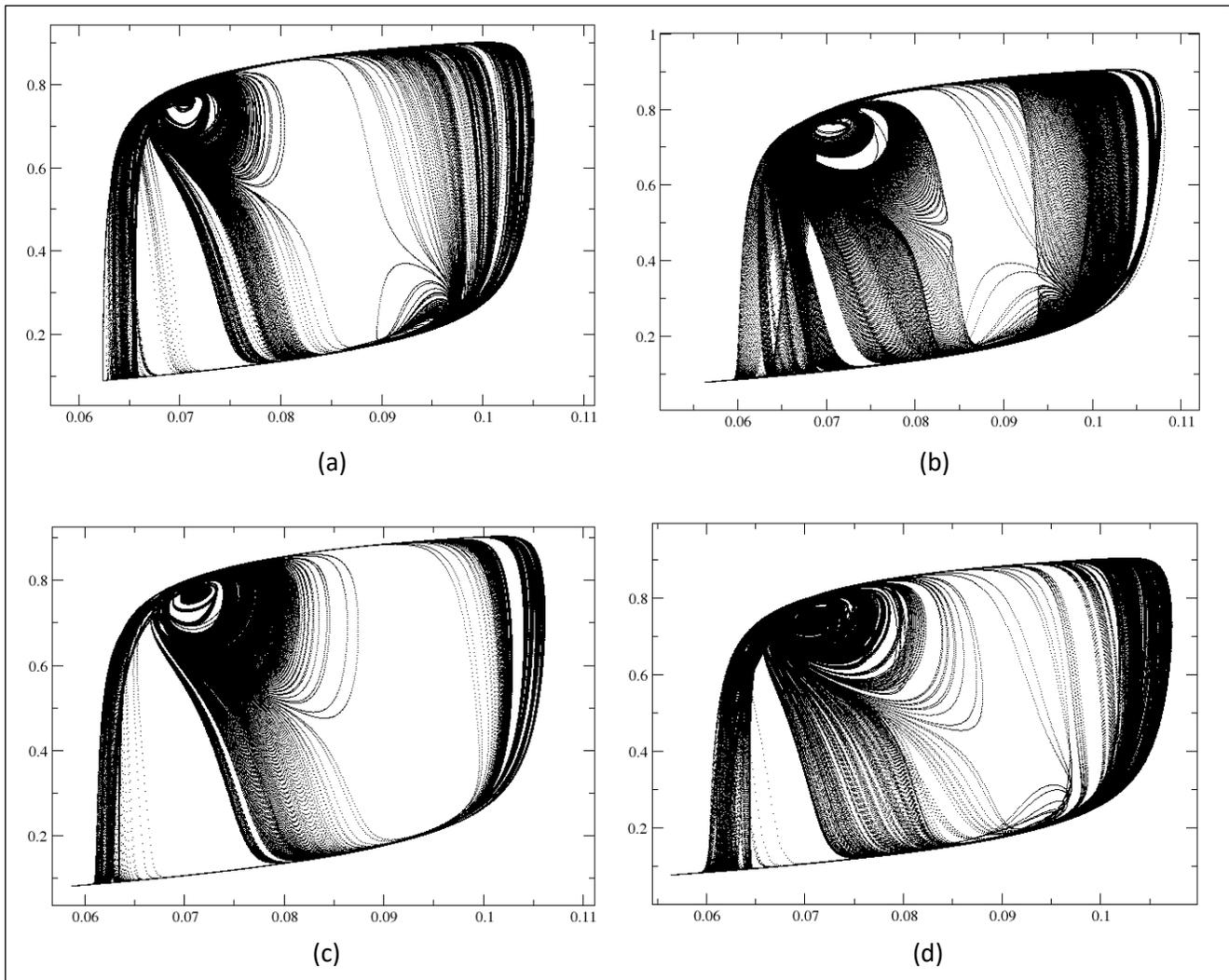


Figura 4.9: Atractor asociado a la trayectoria en el espacio de variables de dos dimensiones. (a) dinámica SNA para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 2.0$ .

En la Figura (4.9) podemos observar los atractores asociados a las trayectorias para las series de tiempo de la Figura (4.6). Como era de esperarse, todos los atractores muestran estructuras autosimilares, o como se les ha definido formalmente, son atractores extraños. A simple vista es imposible distinguir entre el atractor que es caótico de aquel que es un SNA.

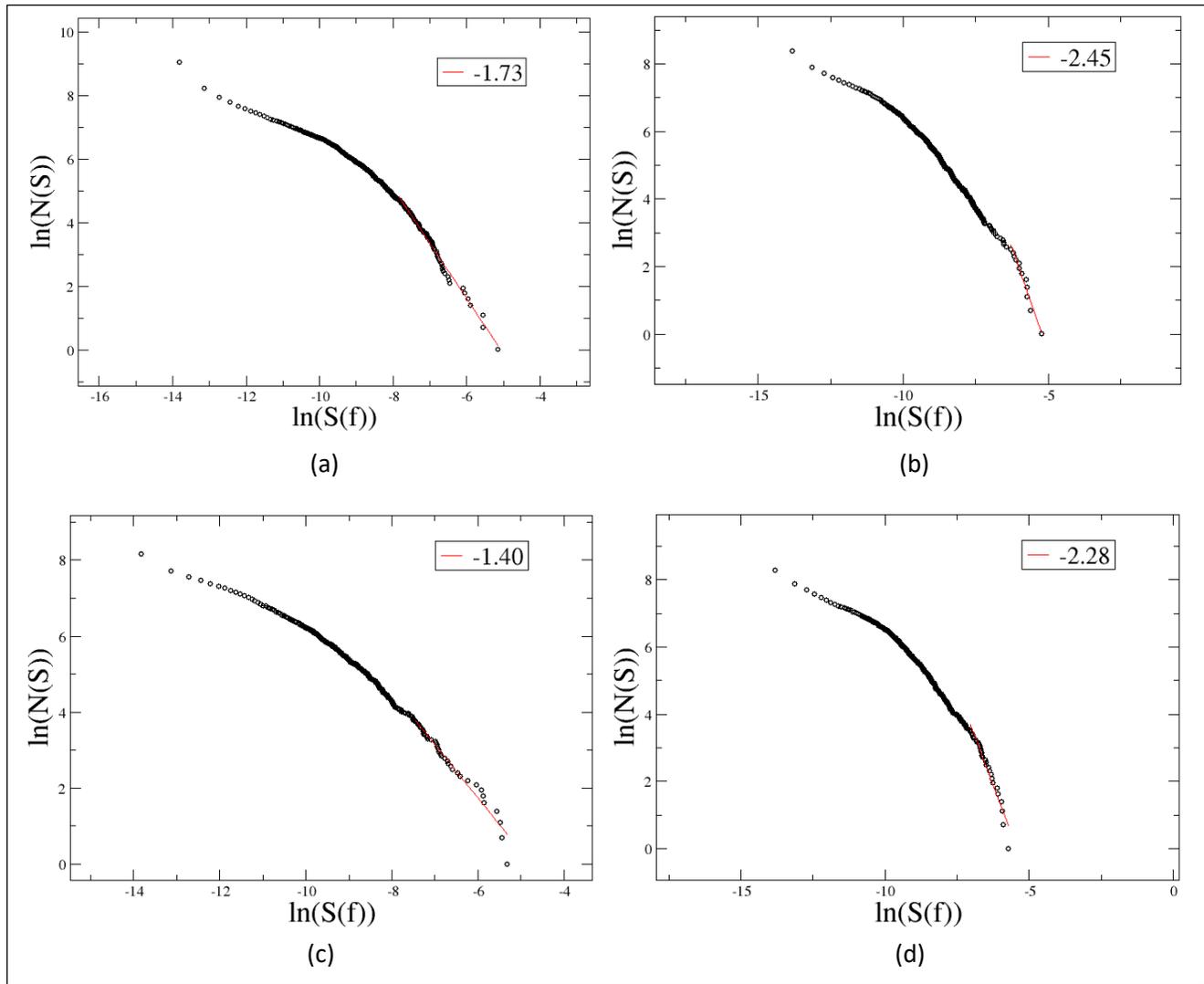


Figura 4.10: Distribución Espectral. (a) dinámica SNA para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (b) dinámica caótica para  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$ , (c) dinámica SNA para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$ , (d) dinámica caótica para  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 2.0$ .

Como se ha observado con las herramientas anteriores, es muy difícil distinguir entre dinámicas caóticas y no-caóticas tipo SNA. En este punto la mejor herramienta matemática, con potencial aplicación para los sistemas experimentales, es el cálculo de la distribución espectral. En la Figura (4.10) se muestran las distribuciones espectrales correspondientes a las series de tiempo de la Figura (4.6), en el inciso (a) para los parámetros  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 1.0$  se tiene que  $|d| = 1.73$  que corresponde a una dinámica SNA. En el inciso (b) para los parámetros  $A_1 = 3.0$  y  $A_2 = 4.0$  se

observa que  $|d| = 2.45$  por lo tanto la dinámica corresponde a una dinámica caótica. Para el inciso (c) tenemos que  $|d| = 3.17$ , que corresponde a una dinámica SNA para los parámetros  $A_1 = 4.0$  y  $A_2 = 1.0$ . Finalmente, en el inciso (d) se muestra que para los parámetros  $A_1 = 4$  y  $A_2 = 2$  se tiene que  $|d| = 2.28$ , asociado a una dinámica caótica. Los datos analizados en este capítulo se usan como referencia para aplicarse al sistema experimental propuesto en este proyecto de tesis y además este mismo análisis se aplicará a los resultados experimentales.

# Capítulo 5

## Sistema Experimental

---

En el estudio de la corrosión de metales las mediciones de electroquímicas son importantes ya que permiten conocer los factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase entre el metal (electrodo) y la solución (electrolito) que lo rodea, permitiéndonos obtener información relevante sobre las reacciones llevadas a cabo en la superficie.

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera se introducirán algunos conceptos básicos de electroquímica que permitirán entender mejor los experimentos desarrollados en este proyecto de tesis. En la sección 5.1 se presenta la descripción de una celda electroquímica básica y se aborda la importancia del potencióstato en los experimentos de electroquímica. En la segunda parte se describe a detalle el sistema experimental utilizado para este proyecto de tesis, incluyendo información sobre los sistemas de adquisición y control utilizados.

## 5.1 Conceptos Básicos

### 5.1.1 Celda Electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental que consta de al menos dos electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en un electrolito. Un electrodo es un material conductor a través del cual se realiza la transferencia de electrones en la celda electroquímica. El ánodo es el electrodo sobre el cual ocurre el proceso de oxidación, existe una pérdida de electrones y por lo tanto la especie de interés se oxida. El cátodo es el electrodo sobre el cual se produce la reducción, hay una ganancia neta de electrones y por lo tanto un proceso de reducción [44]. La celda electroquímica puede ser de dos tipos distintos, Galvánica o Electrolítica. En la celda Galvánica se puede generar corriente en el sistema mediante las reacciones químicas que ocurren en la celda, por el contrario, en la celda Electrolítica la aplicación de una corriente en el sistema da lugar a una serie de reacciones químicas.

Las reacciones redox (óxido-reducción) que ocurren en la interfase líquido-metal se conocen como reacciones electroquímicas y dan lugar al proceso de electrodisolución de la muestra (corrosión). Una celda electroquímica básica consiste de dos electrodos, un electrodo de trabajo y un contra electrodo. El electrodo de trabajo (ET) consiste de la muestra metálica en el cual se produce la reacción electroquímica que se está estudiando. El contra electrodo o electrodo auxiliar (CE) permite el paso de la corriente generada a través del electrolito, cerrando entonces el circuito eléctrico.

Cuando un electrodo se pone en contacto con un electrolito se genera un potencial en la superficie debido al equilibrio químico entre el metal en su estado basal y el estado oxidado. Este potencial no puede ser medido de manera absoluta, por lo que debe medirse en comparación con un electrodo especializado, conocido como electrodo de referencia (ER). Los ER, como su nombre lo indica, se utilizan para proporcionar un potencial al que se pueden referir otros potenciales (diferencia de potencial), por lo tanto, los potenciales en la muestra metálica a analizar sólo se

pueden medir como diferencias con respecto a un valor de referencia elegido, es decir, que el potencial del ET puede medirse únicamente con referencia a un ER. Un buen electrodo de referencia tiene asociado un potencial que es estable por largo tiempo y además no se ve afectado por pequeñas perturbaciones en el sistema, ya sea por la temperatura o gradientes de concentración en el electrolito.

De manera muy particular, el potencial de los ER en general es referido a un electrodo de referencia universal conocido como el electrodo de hidrógeno. Este tipo de electrodo tiene el inconveniente de que es complicado su montaje en una celda electroquímica, por lo tanto, se utilizan otros electrodos de referencia, como son: saturado de Calomel (Mercurio/Cloruro de Mercurio), Electrodo de Plata (Plata/Cloruro de Plata), por mencionar un par de ejemplos. El ER utilizado para la configuración experimental en este proyecto de tesis es el electrodo saturado de Calomel, el cual cumple que el potencial de equilibrio en la reacción redox sea constante  $Hg_2 Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$ .

### 5.1.2 Potenciostato

El potenciostato es un instrumento de gran importancia en los experimentos electroquímicos ya que éste nos permite estudiar las reacciones redox y otros fenómenos químicos. Los datos obtenidos en estos experimentos dependen en gran medida del trabajo realizado por este aparato. El potenciostato puede operarse de dos maneras distintas, potencioestáticamente y galvanostáticamente. El modo potencioestático permite mantener un potencial fijo aplicado en el ET de la celda y monitorear los cambios en la corriente generada durante la electrodisolución. Por otra parte, el modo galvanostático permite fijar una corriente entre el ET y el CE para entonces medir los cambios en el potencial del ET (muestra metálica). Para los experimentos desarrollados en la presente tesis se utilizó el modo potencioestático, para el cual el instrumento consigue mantener un potencial constante en el electrodo de trabajo, medido con respecto al electrodo de referencia (ER).

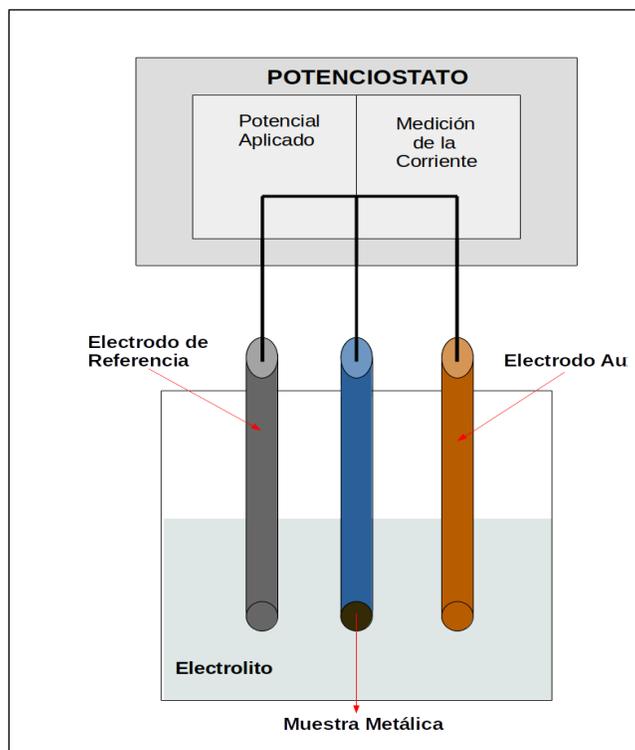


Figura 5.1: Configuración de un potenciostato con una celda electroquímica básica de tres electrodos

## 5.2 Configuración Experimental

La configuración experimental que se propuso en este proyecto está conformada de una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se cuenta con un disco de cobre (Alfa AESAR 99.99% de pureza) de 5 mm de diámetro, el cual se encuentra rodeado de un cilindro de resina epóxica (12 mm). El ET está montado en un sistema de rotación (EG&G INSTRUMENTS modelo 616) para el cual se puede controlar la velocidad de rotación entre 0 y 9999 rpm. Como contra electrodo o electrodo auxiliar se utiliza una placa de platino de  $2.5\text{cm}^2$  área y finalmente, el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomel de la marca Schott Instruments modelo B2810. Los tres electrodos están sumergidos en 100 ml de un electrolito consistente de una mezcla de 70 ml de ácido acético glacial y 30 ml de acetato de sodio en concentración de 2M. En la Figura (5.2) se muestra en detalle el arreglo de la celda electroquímica de tres electrodos.

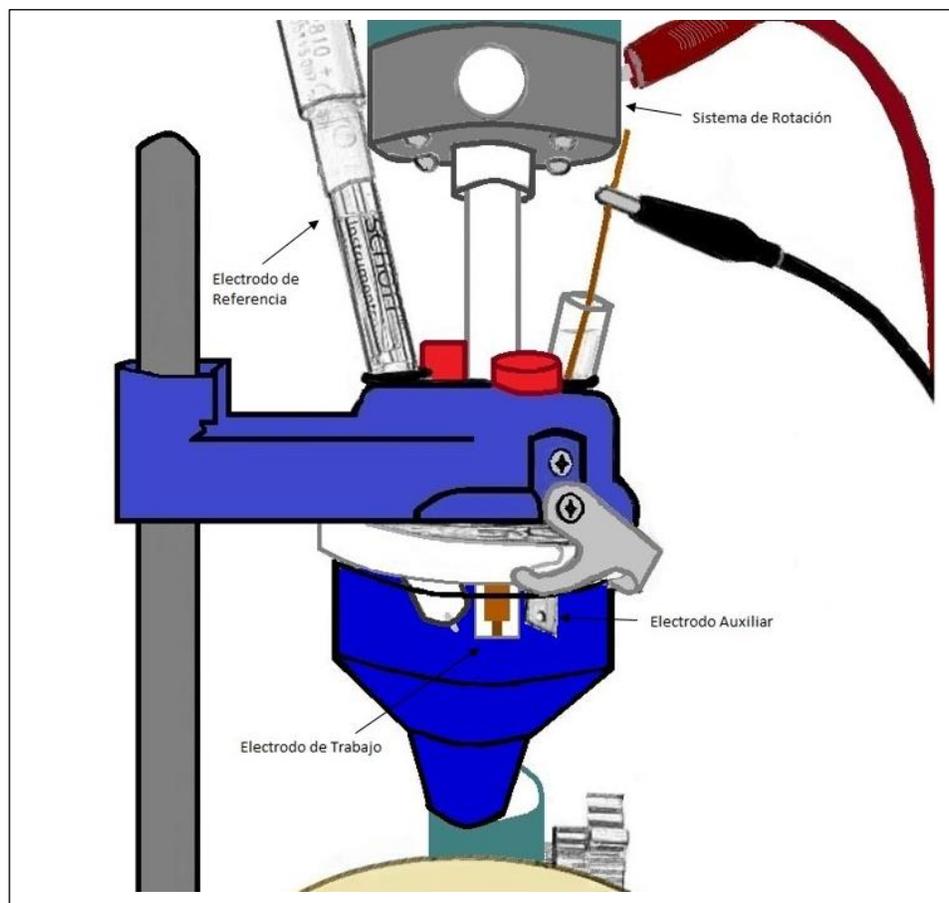


Figura 5.2: Celda electroquímica de tres electrodos para el sistema de generación de SNA en un sistema electroquímico.

En la Figura (5.3) se muestra una vista de la parte inferior del diseño propuesto para el electrodo de trabajo, el cual consiste en una barra de cobre unido a una rosca hembra, la cual nos permite montar el electrodo de trabajo al sistema de rotación. El electrodo de trabajo se encapsula con resina epóxica para evitar que la rosca a la cual está unida no entre en contacto con el electrolito permitiendo además tener un área transversal (disco) de la barra cilíndrica de cobre reaccionando con el electrolito.

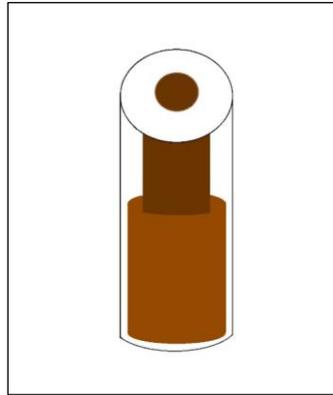


Figura 5.3: Esquema del electrodo de trabajo (ánodo), en el cual se muestra el disco de cobre rodeado de resina epóxica.

Para esta tesis se utilizó el potenciostato (PINE INSTRUMENT COMPANY modelo AFRDE5) bajo condiciones potencioestáticas. El potenciostato continuamente ajusta el potencial  $V$  de la celda para mantener el valor deseado, con o sin señal externa de control. El potencial anódico de la celda ( $V$ ) es utilizado como el parámetro de control dinámico del sistema. El forzamiento en el parámetro de control se realiza de la siguiente manera:

$$V = V_0 + \Delta V \quad 5.1$$

dónde  $V_0$  es el potencial característico del sistema autónomo y

$$\Delta V = A(A_1 \sin \omega_1 t + A_2 \sin \omega_2 t) \quad 5.2$$

es la señal de perturbación utilizada para generar las dinámicas SNA, entre otras.

La señal de forzamiento es implementada con una tarjeta de salida de voltaje analógico (control) de 32 bits (MC USB-3101) la cual se adiciona al potencial anódico de la celda electroquímica por medio del potenciostato. La corriente que fluye entre el ánodo y cátodo se adquiere y almacena en una computadora por medio de una tarjeta de adquisición de 16 bits (MC USB-1608FS). En la figura (5.4) se muestra en detalle el arreglo del potenciostato con las tarjetas de adquisición/control y la celda electroquímica.

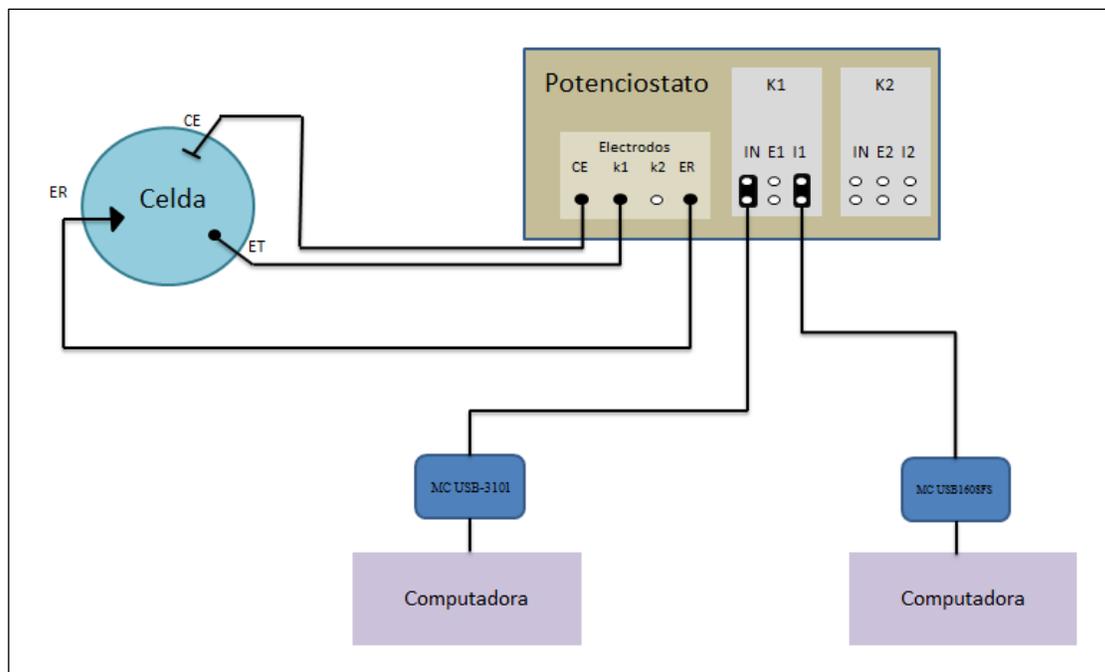


Figura 5.4: Esquema de conexión del potenciostato con la celda para la generación de SNA en sistemas electroquímicos.

## 5.3 Características Dinámicas del Sistema

### 5.3.1 Observaciones preliminares del sistema autónomo

Durante el experimento, el disco rotatorio de cobre (ET) se disuelve continuamente bajo la acción del potencial aplicado con el potenciostato. En la Figura 5.5 (a) observamos la fotografía del ET limpio y pulido, listo para montarlo al sistema de rotación y observamos a simple vista la uniformidad en el pulido del metal. Por otra parte, en el inciso (b) se muestra el ET después de realizar el experimento y observamos que la superficie ahora tiene una estructura rugosa, producto de la electrodisolución del metal.

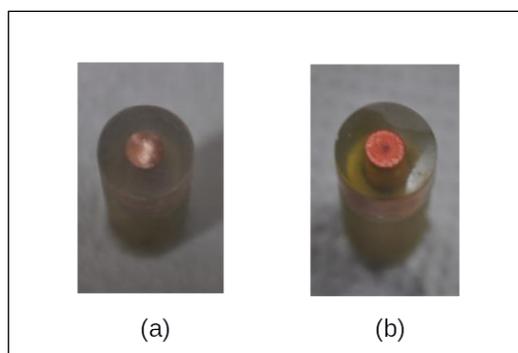


Figura 5.5: En la figura del inciso (a) mostramos el electrodo de trabajo antes de iniciar el experimento. En el inciso (b) se observa el electrodo de trabajo después de haber realizado el experimento.

En la Figura (5.6) se muestran fotografías del contra electrodo (placa de platino). La figura del inciso (a) nos permite observar el CE antes de realizar el experimento, mientras que en el inciso (b) se muestra el CE después de concluirlo. El cambio en la coloración se debe al proceso de reducción de los iones de cobre a su forma metálica, la cual se deposita en la superficie del electrodo de platino.

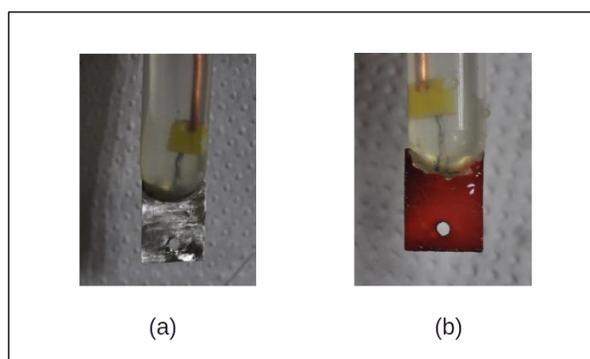


Figura 5.6: En la figura del inciso (a) mostramos el contra electrodo antes de iniciar el experimento. En el inciso (b) se observa el contra electrodo después de haber realizado el experimento.

### 5.3.2 Dinámicas del sistema autónomo

Para este sistema experimental se ha reportado la existencia de oscilaciones periódicas y caóticas en la corriente anódica, las cuales fueron reportadas por P. Parmananda *et al.* [45]. Dependiendo de la velocidad de rotación del electrodo, manteniendo el potencial aplicado constante, el sistema exhibe oscilaciones

caóticas en modo mixto, consistentes de una secuencia de ventanas periódicas y caóticas intercaladas. Estas oscilaciones tienen la particularidad de que la dinámica caótica intermedia es una mezcla de las dinámicas periódicas adyacentes, tal como se muestra en la siguiente figura tomada de la tesis de M. Rivera.

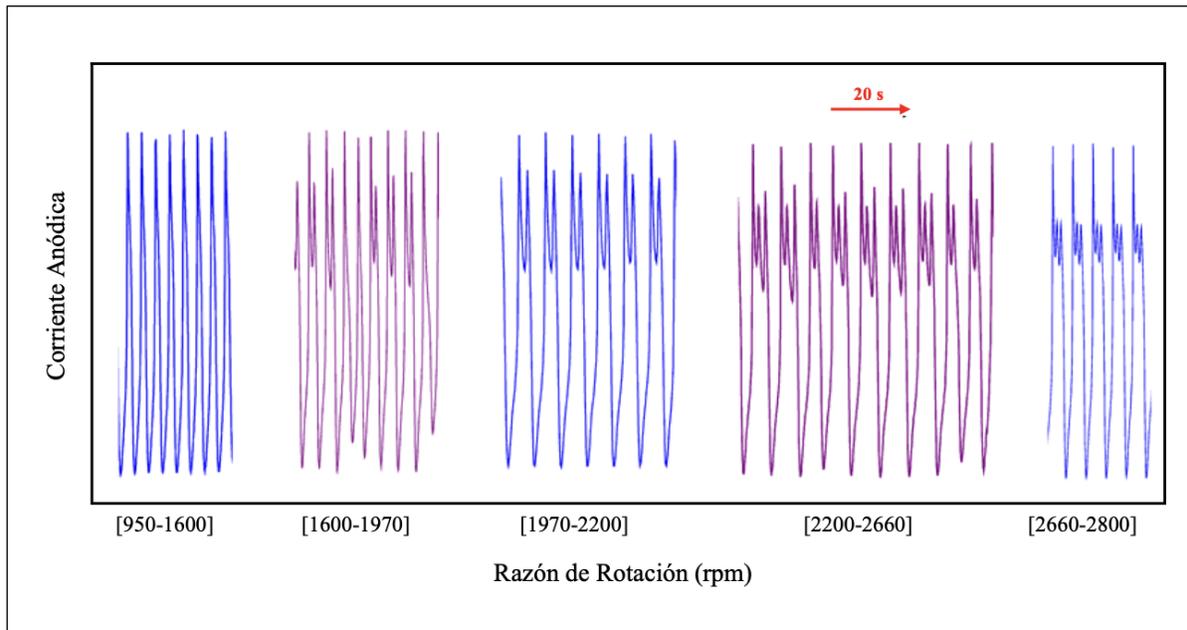


Figura 5.7: Dinámicas del sistema experimental tomada de la tesis de M. para distintas razones de rotación para un potencial anódico fijo.

Nos basamos en este trabajo como guía para reproducir algunas de las dinámicas periódicas y caóticas que ahí se mencionan, las cuales dependen de las condiciones del sistema experimental, específicamente del potencial aplicado y la razón de rotación del electrodo.

En las Figuras. (5.8, 5.9) se muestra un par de ventanas en las cuales podemos observar dos distintas dinámicas que se obtienen con el sistema experimental propuesto, por ejemplo, en la Figura (5.8) se muestran oscilaciones de periodo uno con 1400 rpm a un potencial anódico de 960mV, mientras que en la Figura (5.9) se observa una dinámica de oscilaciones mixtas de periodo dos + periodo tres, con un potencial anódico de 900 mV y 1800 rpm.

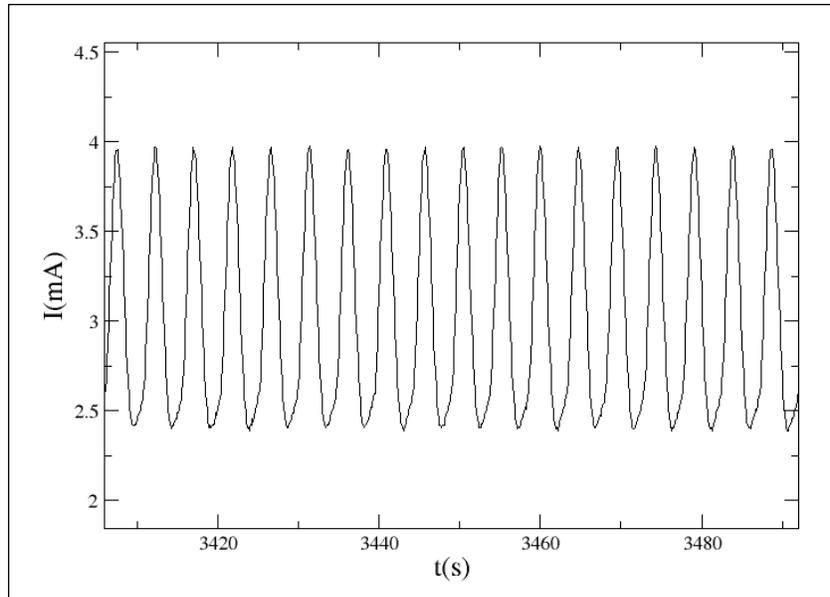


Figura 5.8: Dinámica del sistema experimental para 1400 rpm con un potencial anódico de 960 mV, exhibe oscilaciones de periodo uno.

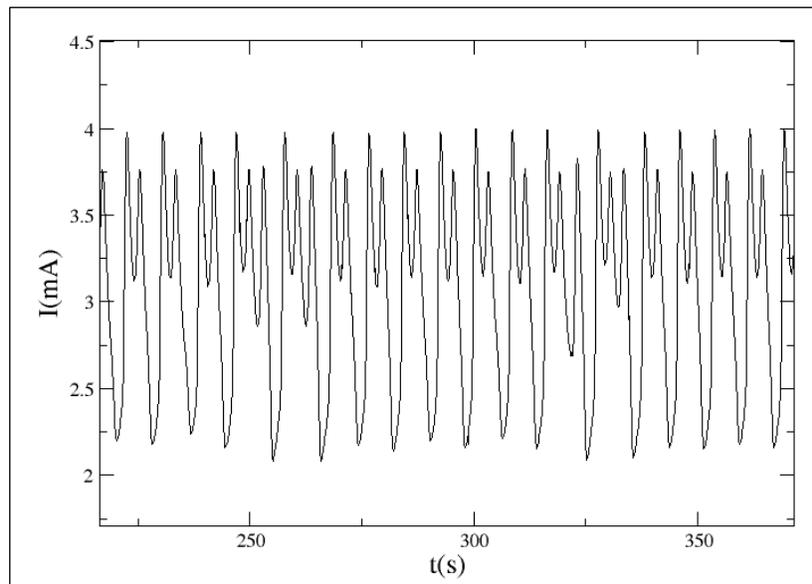


Figura 5.9: Dinámica del sistema experimental para 1800 rpm con un potencial anódico de 900mV. Se muestra una dinámica de oscilaciones mixtas de periodo dos con periodo tres.

Para este proyecto de tesis nos interesa determinar las condiciones en las que se exhiben oscilaciones periódicas de periodo-1. Estas dinámicas se pueden mantener

estables durante un largo tiempo, y una vez localizadas procedemos a perturbar el potencial anódico del sistema experimental para generar los SNA. Esta perturbación externa la manejaremos en modo de encendido y apagado, para verificar si las oscilaciones después de ser perturbadas vuelven a su dinámica natural periódica.

## Capítulo 6

# Análisis Experimental para la Generación de Atractores Extraños no Caóticos

---

En este capítulo se muestran los resultados experimentales que describen el efecto de la señal de forzamiento cuasiperiódico en la generación de nuevos atractores, caóticos y no-caóticos tipo SNA. Se muestran los principales resultados experimentales obtenidos con el sistema electroquímico para la disolución de un electrodo rotatorio de cobre en un buffer de acetato, forzado cuasiperiódicamente. En la sección (6.1) se describe a detalle las características de la señal externa utilizada para forzar al sistema experimental. En la sección (6.2) se reportan las dinámicas obtenidas y los resultados los análisis de los datos experimentales, los cuales nos indican las características dinámicas de los atractores generados.

## 6.1 Aplicación de la Señal de Perturbación al Sistema Experimental

El potencial anódico de la celda ( $V$ ) es utilizado como el parámetro de control dinámico del sistema, donde  $V_0$  es el potencial característico del sistema autónomo y el forzamiento en el parámetro de control se realiza de la siguiente manera:

$$V(t) = V_0 + A(A_1 \sin(\omega_1 t) + A_2 \sin(\omega_2 t)) \quad 6.1$$

La señal de forzamiento depende, al igual que en las simulaciones numéricas, de 5 parámetros  $\{A, A_1, A_2, \omega_1, \omega_2\}$ .

El cociente entre frecuencias ( $\omega_2/\omega_1$ ) es un número irracional. Basándonos en las simulaciones numéricas y a través de prueba y error, en los experimentos, tenemos el siguiente conjunto de parámetros de perturbación:  $\{A = 15.0mV, A_1 = 3.0, A_2 = 1.0, \omega_1 = 2\pi f, \omega_2 = \omega_1\sqrt{2}\}$ , así:

$$V(t) = V_0 + 15mV * (3 \sin(2\pi f t) + \sin(\omega_1\sqrt{2} t)) \quad 6.2$$

En la Figura (6.1) se puede observar la señal cuasiperiódica con la cual el sistema experimental es forzado a través de su potencial anódico. Para todos los experimentos reportados en este capítulo se mantiene la misma señal de forzamiento, lo que se cambia son los parámetros del sistema autónomo.

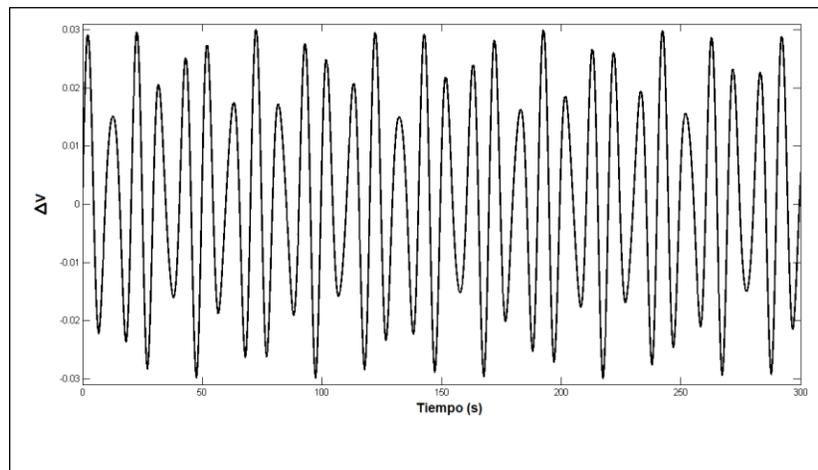


Figura 6.1 Señal cuasiperiódica utilizada para forzar a la dinámica natural del sistema experimental.

A continuación, se mostrará el protocolo utilizado para la aplicación de la señal cuasiperiódica a las oscilaciones periódicas. Primero se localizan las ventanas de parámetros (potencial/razón de rotación) para las cuales el sistema experimental exhiba oscilaciones de tipo periódicas y que además estas oscilaciones puedan mantenerse estables por un tiempo prolongado, suficientemente grande para aplicar la perturbación. Un ejemplo de estas oscilaciones periódicas se puede observar en la Figura (6.2) para los siguientes parámetros, 1400 rpm y con un potencial anódico de 910 mV.

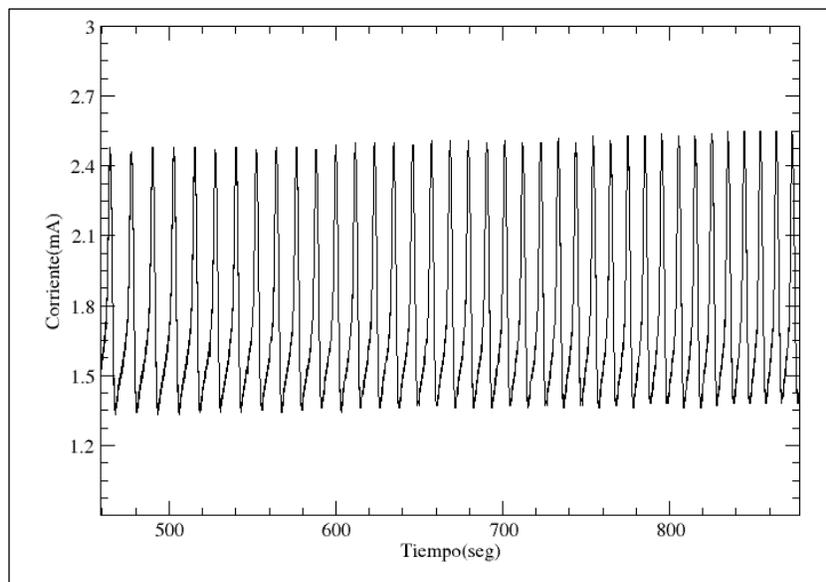


Figura 6.2 Oscilaciones de periodo-1 que corresponden a la dinámica natural del sistema experimental con los siguientes parámetros, 1400 rpm con un potencial anódico de 910 mV.

Encontradas las oscilaciones de periodo-1 deseadas se procede a perturbar el sistema experimental, la señal de perturbación se controla de manera de apagado/encendido/apagado. En la Figura (6.3) se muestran dos ventanas para las series de tiempo, en donde el inciso (a) corresponde a la dinámica natural del sistema, con la señal de perturbación apagada, mientras que en el inciso (b) se muestra la dinámica resultante cuando la señal de perturbación está encendida. Esta nueva dinámica, después de realizar el análisis de datos, corresponde a una dinámica caótica.

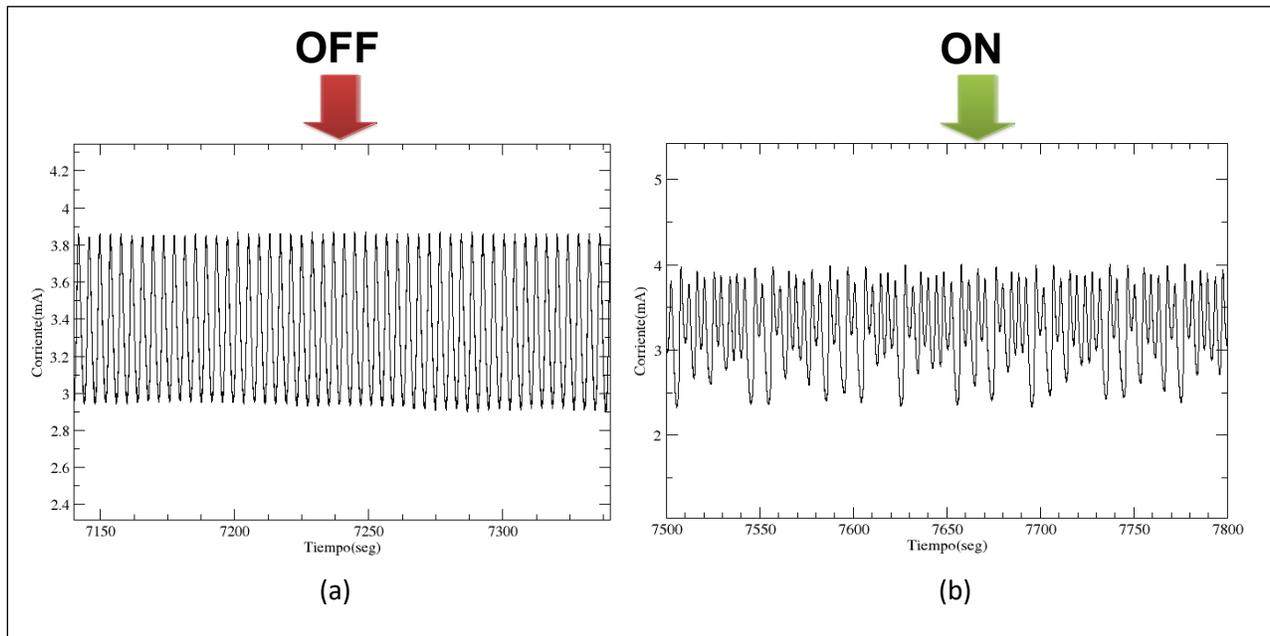


Figura 6.3 Ventanas de las series de tiempo con parámetros: 1400 rpm y 910 mV. En el inciso (a) se muestra la dinámica natural del sistema, con la señal de perturbación apagada, y en el inciso (b) observamos la dinámica del sistema con la señal de perturbación encendida.

## 6.2 Análisis de Datos del Sistema Experimental Forzado Cuasiperiódicamente

En esta sección presentamos el análisis de datos de los principales resultados obtenidos en el sistema electroquímico forzado con una señal cuasiperiódica. El análisis de datos que se muestran a continuación corresponde a las siguientes ventanas de parámetros indicadas en la Tabla (6.1). Con 1400 rpm y  $V_0=910$  mV presentamos dos resultados (incisos a y b) obtenidos al manejar la señal de forzamiento de manera de apagado y encendido. Para 1000 rpm con  $V_0=930$  mV se muestra 3 resultados (inciso c, d y e) obtenidos al controlar la señal de forzamiento de manera de apagado y encendido.

Parámetros	Inciso
1400 rpm, $V_0=910$ mV	(a)
	(b)
1000 rpm, $V_0=930$ mV	(c)
	(d)
	(e)

Tabla 6.1. Ventana de parámetros de oscilaciones periódicas forzadas cuasiperiódicamente.

En la Figura (6.4) se muestran las series de tiempo de las dinámicas periódicas perturbadas (control ON) de las ventanas de parámetros de la Tabla (6.1). Los incisos (a) y (b) corresponden a 1400 rpm con  $V_0=910$  mV, mientras que los incisos (c), (d) y (e) corresponden a 1000 rpm con  $V_0=930$  mV. Como se puede observar en las series de tiempo de las dinámicas generadas estas parecen exhibir un perfil de oscilaciones caóticas, pero nosotros no podemos determinar con solo observar la serie de tiempo si la dinámica corresponde a una dinámica SNA o caótica.

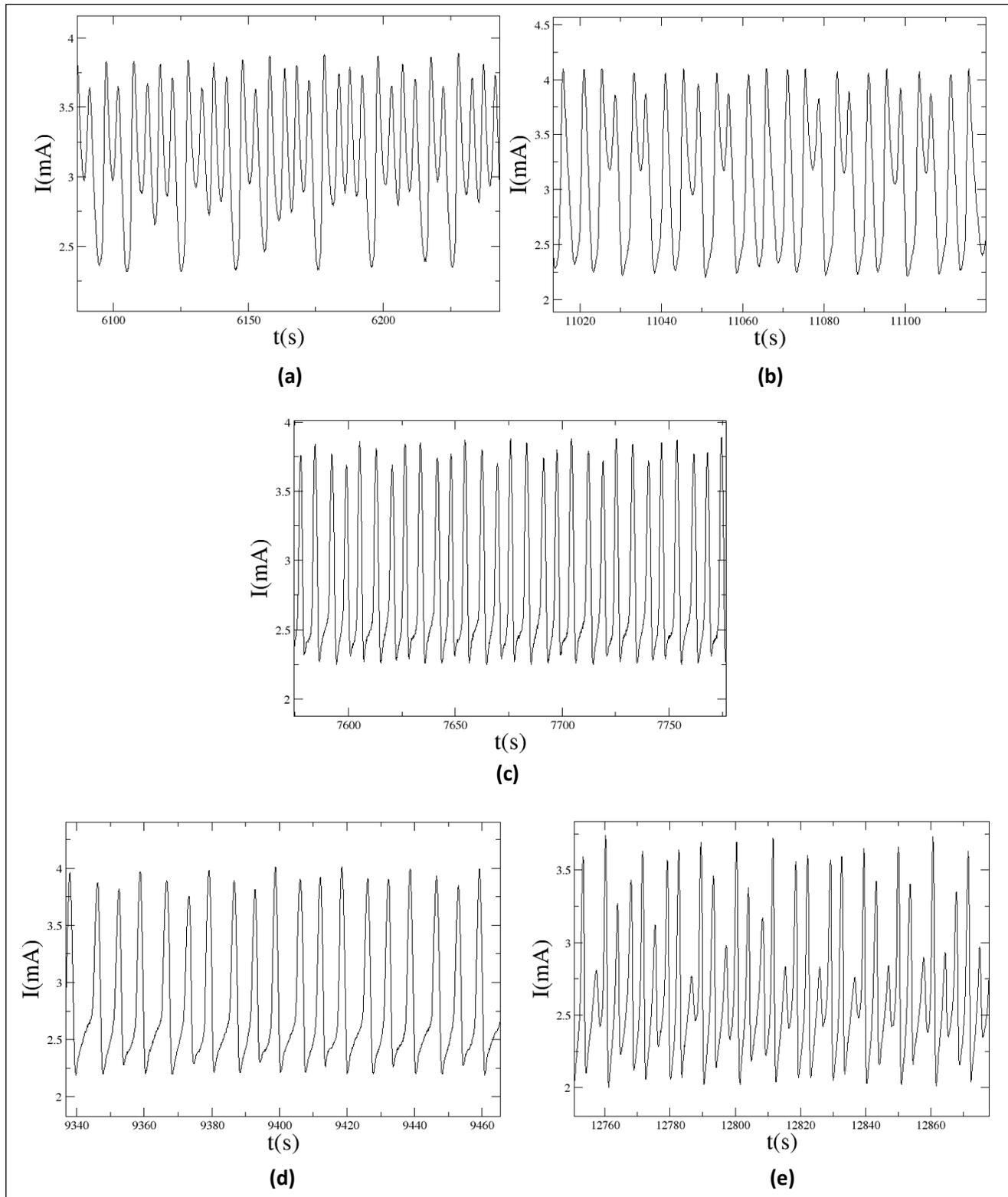


Figura 6.4. Series de datos de las dinámicas perturbadas, Los parámetros para el forzamiento son  $\{A = 15.0mV, A_1 = 3.0, A_2 = 1.0, \omega_1 = 2\pi f, \omega_2 = \omega_1\sqrt{2}\}$ . (a) y (b) con 1400 rpm con  $V_0=910$  mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con  $V_0=930$  mV.

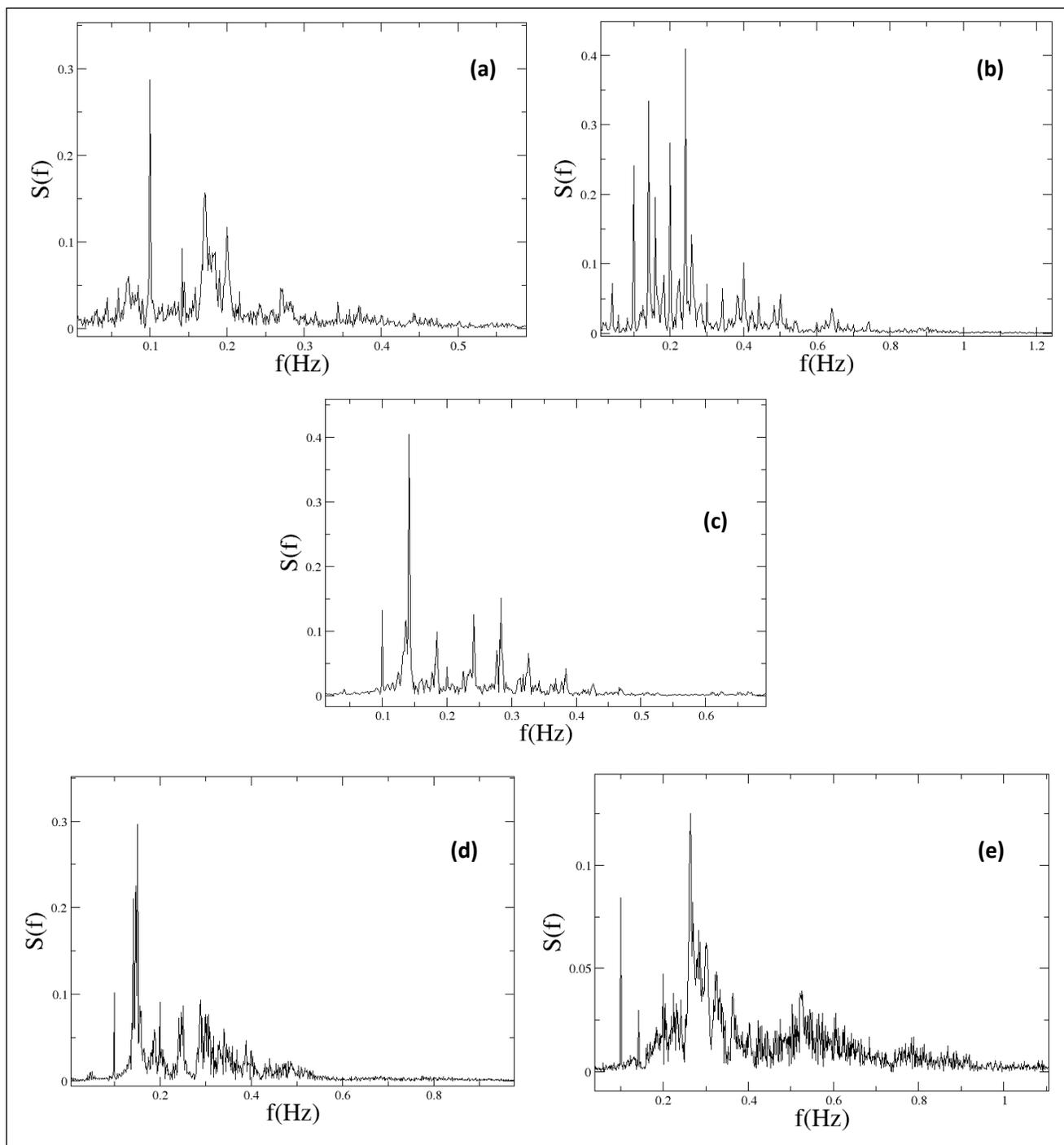


Figura 6.5 Espectros de Fourier de las series de datos de las dinámicas perturbadas, mostradas en la Figura (6.4). (a) y (b) con 1400 rpm con  $V_0=910$  mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con  $V_0=930$  mV.

Para distinguir que dinámica estamos observando necesitamos analizar las series de datos esto lo realizamos al utilizando algunas herramientas matemáticas como por ejemplo el espectro de Fourier. En la Figura (6.5) se muestran los espectros de Fourier de las series de tiempo de la Figura (6.4). Se puede observar que los espectros muestran una gran cantidad de componentes en un amplio rango de frecuencias, desafortunadamente este análisis no es concluyente para distinguir la dinámica que se está observando si corresponde una dinámica SNA o una caótica. Por simple inspección, el contenido de frecuencias es semejante en cada una de las gráficas.

En la Figura (6.6) se muestran los mapas de retorno construidos con los máximos sucesivos para las correspondientes series de datos de la Figura (6.4). Para series de tiempo suficientemente largas podríamos observar algún tipo de estructura dependiendo de la dinámica, desafortunadamente las series de tiempo en nuestra celda electroquímica no son lo suficientemente largas para llegar a una conclusión, sin embargo, podemos observar en los incisos (a), (c) y (d) que los mapas tienen una estructura similar. La Figura del inciso (e) se observa un mapa de retorno con una estructura que, aunque difusa, es similar al del inciso (b), sugiriendo que la dinámica puede ser SNA o caótica. Desafortunadamente, de manera similar a las simulaciones numéricas, esta herramienta no es concluyente para etiquetar la dinámica correspondiente.

A continuación, en la Figura (6.7) se muestra la reconstrucción de los atractores para las series de datos experimentales que se observan en la Figura (6.4). Podemos notar que los atractores generados son distintos en forma y son similares a los atractores caóticos de la dinámica autónoma [45], pero aun así no podríamos distinguir un atractor caótico de un SNA, lo cual es una de las características de estas dinámicas. Por todos los análisis anteriores es que se utiliza la distribución espectral como herramienta para determinar la naturaleza de la dinámica observada ya que, la serie de tiempo, el espectro de Fourier, el mapa de retorno y la reconstrucción del atractor no son pruebas concluyentes .

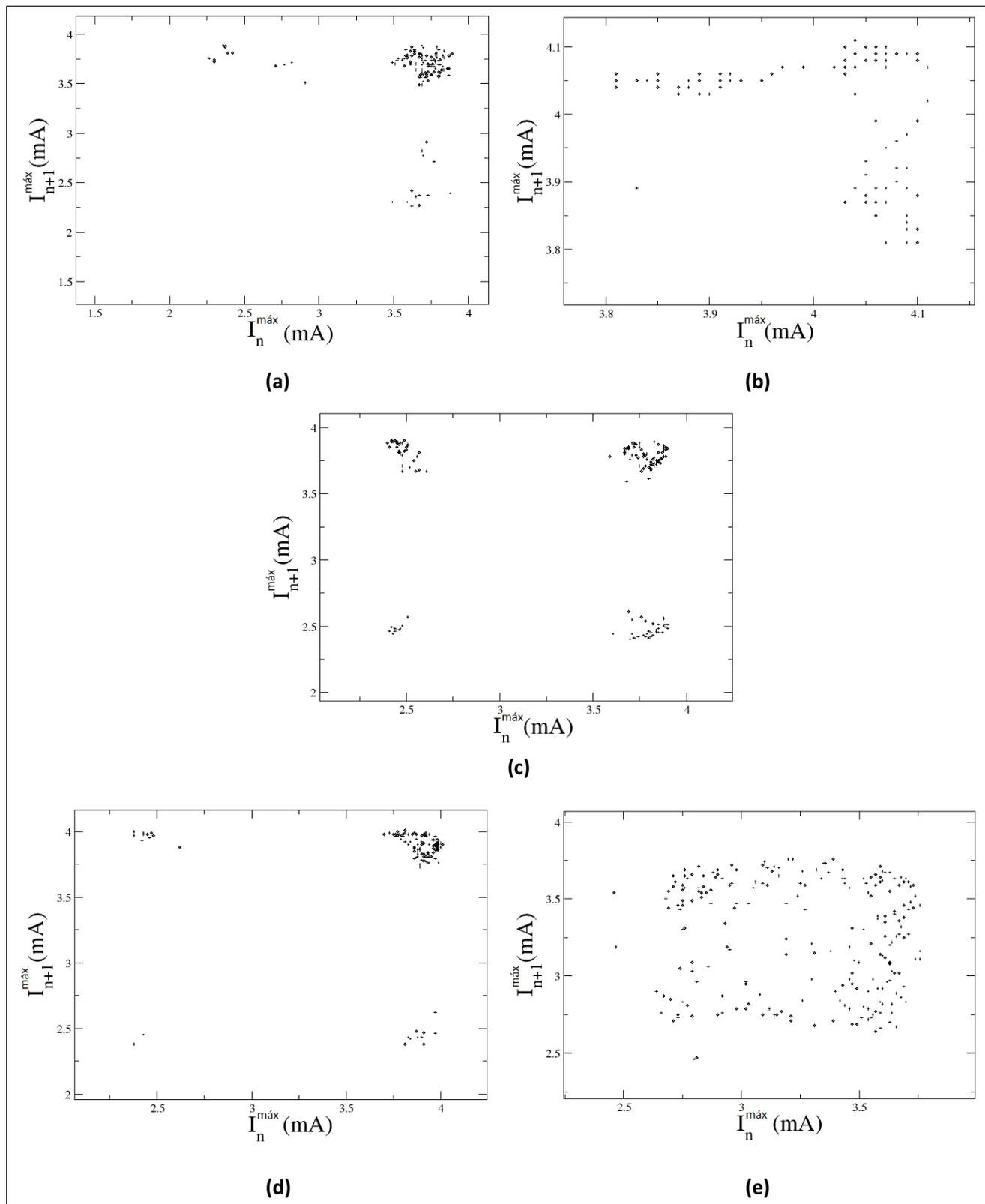


Figura 6.6. Mapas de retornos para las series de datos de las dinámicas perturbadas de la Figura 6.4. (a) y (b) con 1400 rpm con  $V_0=910$  mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con  $V_0=930$  mV.

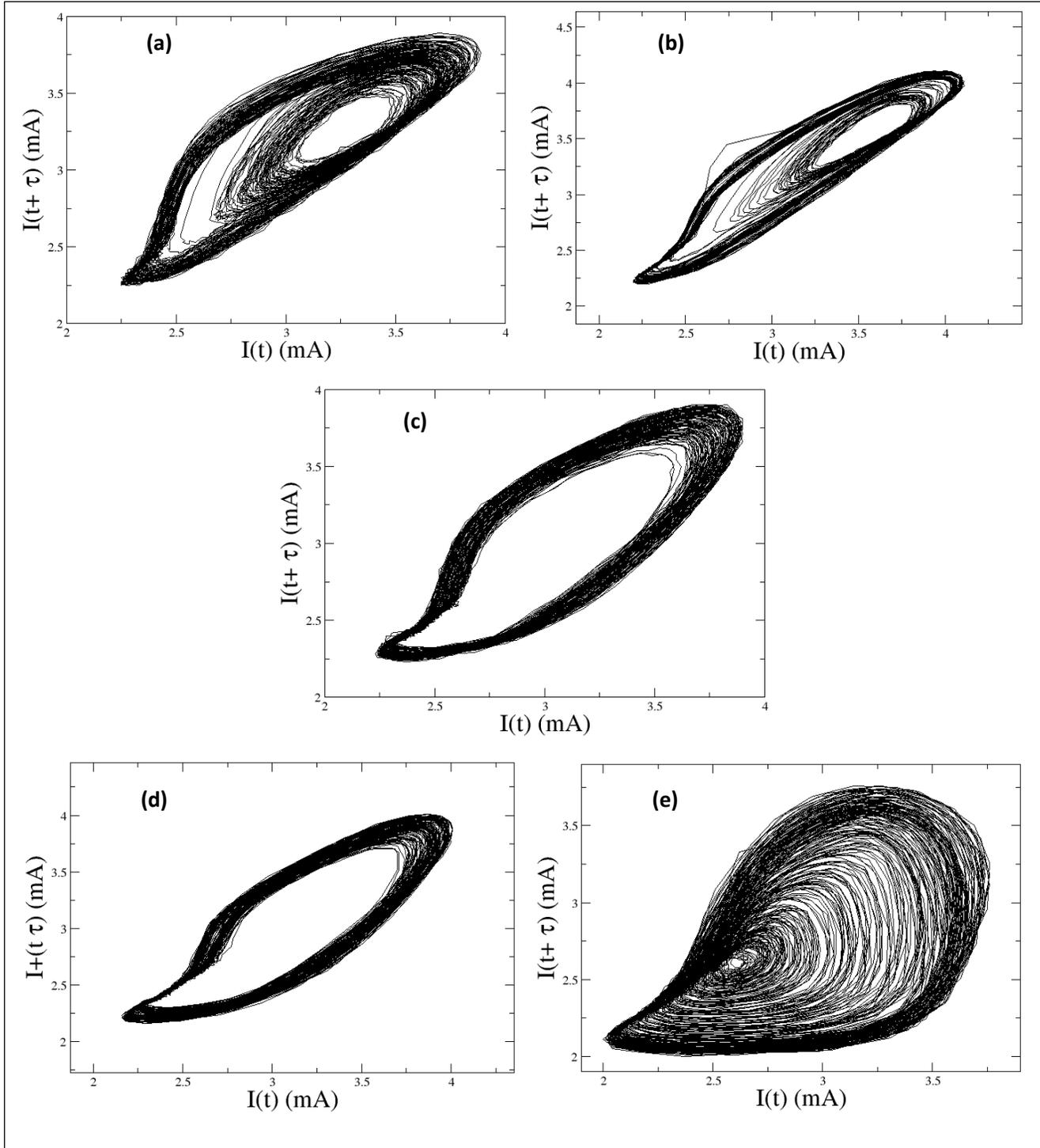


Figura 6.7 Reconstrucción de los atractores (proyección en dos dimensiones) generados de las series de datos de las dinámicas perturbadas que se muestran en la Figura 6.4. (a) y (b) con 1400 rpm con  $V_0=910$  mV donde ambos son SNA. (c), (d) y (e) 1000 rpm con  $V_0=930$  mV, (c) es SNA, (d) y (e) son atractores caóticos generados.

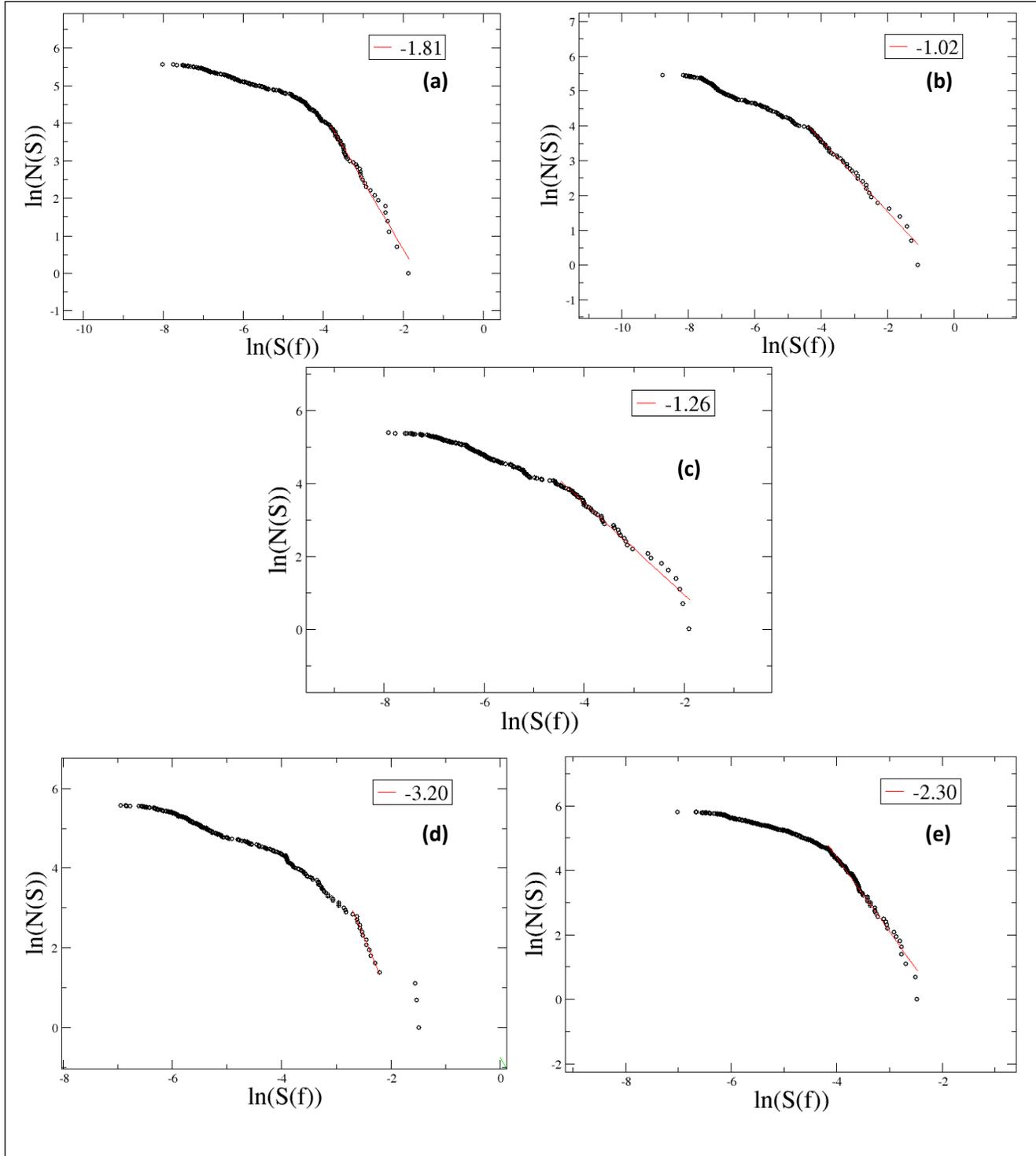


Figura 6.8 Distribución espectral de las series de datos de las dinámicas perturbadas de la Figura 6.4. Para (a)  $d = -1.81$ , (b)  $d = -1.02$ , en ambos casos la dinámica corresponde a un SNA con parámetros 1400 rpm,  $V_0=910$  mV. (c), (d) y (e) 1000 rpm con  $V_0=930$  mV, para (c)  $d = -1.26$  que corresponde a una dinámica SNA, para (d)  $d = -3.20$  y (e)  $d = -2.30$  ambos corresponden a una dinámica caótica.

Finalmente, en la Figura (6.8) se observa la distribución espectral para las series de datos de la Figura (6.4). Esta es una prueba cuantitativa que nos indica si la dinámica analizada corresponde a una dinámica SNA o a una caótica.

Las figuras de los incisos (a) y (b) correspondientes a una velocidad de rotación de 1400 rpm con  $V_0=910$  mV. Para el inciso (a) se obtuvo  $d = -1.81$ , mientras que para el inciso (b), el valor obtenido es  $d = -1.02$ , y en ambos casos  $1 < |d| < 2$ . Se puede concluir entonces que la dinámica observada corresponde a un atractor extraño no-caótico.

Para los incisos (c), (d) y (e), que corresponden a 1000 rpm con  $V_0=930$  mV. Para el inciso (c) se obtiene  $d = -1.26$ , por lo tanto, la dinámica corresponde a un SNA. Para el inciso (d) tenemos que  $d = -3.20$  y para el inciso (e)  $d = -2.30$ , para ambos casos tenemos que  $|d| > 2$ , entonces las dinámicas analizadas son del tipo caótico.

# Capítulo 7

## Conclusiones

---

Con ayuda del sistema experimental propuesto en este trabajo de tesis fue posible implementar una señal de control externo que modula el potencial anódico de una celda electroquímica con una señal cuasiperiódica. Considerando un conjunto de frecuencias de perturbación y con una selección particular de amplitudes, fue posible generar diferentes dinámicas. La influencia de la señal cuasiperiódica en un sistema que exhibe oscilaciones periódicas puede generar atractores extraños los cuales estos pueden ser caóticos o no caóticos. El objetivo de los experimentos fue el proporcionar evidencia experimental para las corridas numéricas realizadas en el Capítulo 4, en el que se reporta la generación de atractores extraños caóticos y no caóticos en un modelo electroquímico que exhibe naturalmente oscilaciones periódicas y caóticas.

Utilizando herramientas matemáticas propias de la caracterización series de tiempo de dinámicas caóticas: Espectro de Fourier, Reconstrucción del Atractor y Mapa de Retorno, llegamos a la conclusión, tanto en los experimentos como en las simulaciones numéricas, que no son herramientas apropiadas para discriminar entre una dinámica caótica y una de tipo SNA. En este punto resultó una prueba concluyente el uso de la Distribución Espectral, asociada al Espectro de Fourier de las series de tiempo. De esta manera nos fue posible identificar cuantitativamente la dinámica observada, considerando el valor absoluto de la pendiente de la gráfica correspondiente. Es importante mencionar en este punto, que, aunque el cálculo de los exponentes de Lyapunov es también una prueba concluyente (exponente positivo dominante para la dinámica caótica), experimentalmente estas pruebas

pueden arrojar falsos positivos, debido a pequeñas fluctuaciones en la lectura de la corriente anódica o al efecto de arrastre característico de los sistemas electroquímicos.

Es importante mencionar que, aunque hay varios reportes numéricos sobre la generación de SNA usando forzamiento cuasiperiódico, nosotros utilizamos como punto de referencia las corridas numéricas en el modelo electroquímico para obtener las características apropiadas de los parámetros de la señal de forzamiento cuasiperiódico y así posteriormente proceder experimentalmente.

Los resultados experimentales obtenidos confirman entonces la posibilidad de generar atractores extraños no caóticos y caóticos, en sistemas que exhiben oscilaciones periódicas relajadas. Se menciona esto en comparación con los resultados publicados para sistemas con dinámicas excitables [39].

Los resultados experimentales obtenidos son de gran interés debido a que los sistemas químicos son base fundamental de los sistemas biológicos, es decir, que debido a las condiciones e interacciones consideradas sus implicaciones tienen un mayor impacto en ellos.

# Referencias

---

- [1] Edward N. Lorenz, *J. A. Sciencies*, 20,130, (1963).
- [2] S. H. Strogatz, "Nonlinear Dynamics and chaos", Editorial Perseus Publishing, Cambridge Massachusetts, (2000).
- [3] M. Lakshmanan, S. Rajasekar, *Dynamics and Chaos*, Springer, (2003).
- [4] B. P. Belousov, *Sb. Radiats. Med. Za.* 1, 145 (1958)
- [5] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics-Oscillations, Waves, Patterns and Chaos*, Oxford University Press, (1998)
- [6] Yong-Jun Li, J. Oslovitch , N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer and G. Ertl, *Science AAA Journal*, 291, 5512, (2001).
- [7] N. Mazouz and K. Krischer, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (25), (2000).
- [8] G. Fechner, *S. J. Chem. Phys.* 53, 29 (1828)
- [9] J. J. Podesta, V. C. R. Piatti and A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1363 (1979).
- [10] P. P. Russell and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 130, 547 (1983)
- [11] R. Rico-Martínez, K. Krischer and I.G. Kevrekidis, *Chem. Eng. Comm.*, 118, 25-48, (1992).
- [12] P. Parmananda, P. Sherard y R. W. Rollins, *Physical Review E* 47, 5. R3003-R3006, (1993) .
- [13] P. Parmananda, M. Rivera and R. Madrigal, *Electrochemical Acte*, 44, pp. 4677-4683, (1998).
- [14] J. L. Hudson, T. T Totsis, *Rev Chem. Eng. Sci.* 49,1493 (1994).

- [15] R. Gonzalez-García, R. Rico-Martínez, W. Wolf, M. Lubke y M. Eiswirth, 345, pp 173-182, (1998).
- [16] G. J. Escalera, J. Escalona and P. Paramananda, Physical Review E, 73, pp. 042102-1,042102-4, (2006).
- [17] G. J. Escalera Santos, M. Rivera, M. Eiswirth and P. Parmananda, Physical Review E 70, 021103, (2004).
- [18] C. Grebogi, E. Ott, S. Pelikan and J. A. Yorke, Physica D., 13,261-268 (1984).
- [19] U. Feudel, J. Kurths, and A. Pikovsky, Physica D 88, 176, (1995).
- [20] J. F. Heagy and S. Hammel, Physica D 70, 140, (1994).
- [21] M. Ding, C. Grebogi, and E. Ott, Phys. Lett. A 137, 167, (1989).
- [22] F. J. Romeiras and E. Ott, Phys. Rev. A 35, 4404, (1987.68)
- [23] B. R. Hunt and E. Ott, Phys. Rev. Lett. 87, 254101, (2001).
- [24] J. W. Shuai and D. Durand, Int. J. Bifurcation Chaos 13, 251, (2003).
- [25] W. Lim and S. Kim, J. Phys. A: Math. Theor. 42, 265103, (2009).
- [26] T. Mitsui and Y. Aizawa, Phys. Rev. E 81, 046210, (2010).
- [27] T. Mitsui, S. Uenohara, T. Morie, Y. Horio, and K. Aihara, Phys. Lett. A 376, 1907, (2012).
- [28] K. Suresh, A. Prasad, and K. Thamilmaran, Phys. Lett. A 377, 612, (2013).
- [29] E. J. Ngamga, A. Nandi, R. Ramaswamy, M. C. Romano, M. Thiel y J. Kurths, Phys. Rev. E 75, 036222 (2007)
- [30] A. Bondeson, E. Ott y T. M. Antonsen, Phys. Rev. Lett. 55, 2103 (1985)
- [31] T. Kapitaniak. Phys. Rev. E 47 1408 (1993)
- [32] J. Brinley y T. Kapitaniak, Chaos, Solitons y Fractals 1(4), 323-337 (1991)
- [33] W. Ditto, M. Spano, H. Savage, S. Rauseo, J. Heagy, and E. Ott, Phys. Rev. Lett. 65, 533, (1990).
- [34] T. Zhou, F. Moss, and A. Bulsara, Phys. Rev. A 45, 5394, (1992).
- [35] T. Yang and K. Bilimgut, Phys. Lett. A 236, 494, (1997).
- [36] K. Thamilmaran, D. Senthilkumar, A. Venkatesan, and M. Lakshmanan, Phys. Rev. E 74, 036205, (2006).

- [37] D. V. Senthilkumar, K. Srinivasan, K. Thamilmaran, and M. Lakshmanan, Phys. Rev. E 78, 066211, (2008).
- [38] K. -P. Zeyer, A. F. Münster and F. W. Schneider, J. Phys. Chem., 99, 13173-13180, (1995).
- [39] G. Ruiz and P. Parmananda Phy. Lett. A 367, 478, (2007).
- [40] J. K. McCoy, P. Parmananda, R. W. Rollins y A. J. Markworth, J. Mater 8, 1858 (1993)
- [41] J. B. Talbot y R. A. Oriani, Electrochimica 30, 1277 (1985)
- [42] K. Gupta, A. Prasad, H. P. Singh y R. Ramaswamy, Phys. Rev. E 77, 046220 (2008)
- [43] O. E. Rössler, Phys. Lett. 57<sup>a</sup>, 397 (1976)
- [44] Gilbert W. Castellan fisicoquímica 3ra. Edición Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1998, 393-427 3.1
- [45] P. Parmananda, H. D. Dewald y R. W. Rollins, Electrochimica 39, 917 (1994)
- [46] M. Rivera y P. Parmananda, Phys. Rev. E 65, 025201 (2002)

**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Generación de atractores extraños no caóticos en sistemas electroquímicos**, que presenta la alumna **Roxana Elizabeth Vidal Gutiérrez (10036248)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Thomas Werner Buhse CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Federico Vázquez Hurtado CInC-UAEM	APROBADO	
Dr. Gustavo Carlos Martínez Mekler ICF-UNAM	APROBADO	
Dr. Joaquín Escalona Segura CInC-UAEM	APROBADO	
Dr. Marco Antonio Rivera Islas CInC-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**MARCO ANTONIO RIVERA ISLAS | Fecha:2022-10-14 11:55:49 | Firmante**

QY8lJIX0T4AboRX80/xxRKY5zd5cKNw8b/GxHJ0QpfSR7Y3ZVhM0qQz6vHGpxk83YSbJTaFciOiDgx2eX6a+1Rx5L+ldvi27isO/WhiRjXqpCbaVyLmqglQppQAB5TSL6+IUDBWQW9hoJXMDMI4kyycdTJccEz6exjfc2UCVK1WP2Vtp3mYUV8mb/tOjYpY17FmjnibvdyJot//xh5At3+UcWV3at5HX/tuGjM+LITPU7/HwtPqW5dTy8uTro1S6KUlpszak6vdiCnO1qznJxKN3FukLmJkSXC5CDI1yWS3SLUFJhMAqjiwitV0Swl3vnTsiKNeBbQtr7mndJ/eaQ==

**THOMAS WERNER BUHSE | Fecha:2022-10-14 12:15:31 | Firmante**

kGEe8LLzvb7fc+RD5g8AZHWX96Yk998a/lBbcepGyPIVWgeemQ88OJ4yuBtooK/CKNI9fzx2lkwyI3WkuS4I5GbADMI/DuuDBOMzjQGo/Kjs9UUDwc3dYSJB6UZSllwuDq8zSkgg7MkmuFg8VoxjXwOSuumMMzsG4BR5XzspZp/s9+w46cfuzhFO9wLJbh8xvdpQDw9v9r2TeE39ajLQG5T5WrFhXWbilZBBTTVwuOLRyd0ZFooU56cWkgxK+b1qaPSb6dGEuaiS2nl1iwQoolPgOR3L+Njs8zJ9QMUEXJ9PRI8VRDYY/6g3MmrDnJtdfG/Ny/dfKktANQXad/Q==

**JOAQUIN ESCALONA SEGURA | Fecha:2022-10-14 14:34:13 | Firmante**

X3u4NL3tsGA5/AjsvIKfMfww7odxR/Ph2lb866zrSbXs5ooN4sOPulk2emm5cGUtVFCir2BB4YBOFE04xUEOWGDFV1URmrt0zleyJw2iNM5F2F1HzplPH/Wk6B2ot8H6DYu6JX739DP8KuTNIhriqsdmW3PRBzxavlrTG++7Esu+niq3clqRAIRM7VuENsiBvp3vCHxgUJVVWhQwG+ZWun8JF1+j2qXJbVad18si33rs3MiP+Y1405UDhUXbYaM6/IGF51drk+QbA9KDbxKGcZXL1zrPBnsQNRiRu1loWFSNzSS6/qkQFUTQBRDFwv9U19JNMn+BNiFcgBGEUCiGw==

**FEDERICO VAZQUEZ HURTADO | Fecha:2022-10-14 16:00:22 | Firmante**

I9LxmjiNIDOZYUzAsMF/95WTwrZzrhloVlpZsLUv53FnwEKrXaD0a5bebYlfowPhTbXVS7lraXstcl5Wx0GIYySmLcJaB09k8LU+K2ReWzA+A2HCM3vYZ3i//iAK9da99NEOoAdtTVRijJuntxBi4bdLd8pciw+wbLY4b0Ugc9w+KkpJKpL+Qmkt5GevtTSRbFvaC1EWgJCKVMFumBqo3Uj74/Dxfcpb6NFssCtQGuBhRc/9RCkRfLhUv4VdiwE2sqg8ASoLzn9OTPccEDD42eQs2jKvW1xTbSHNsBm0CbiPvDto18Vxw0LBc0kZNRk9ddRnokz4TRVOr6ONoYsw==

**GUSTAVO CARLOS MARTÍNEZ MEKLER | Fecha:2022-10-25 23:38:03 | Firmante**

NQwHWae6DxHD7knh7632keR4uFOCugF62NX6JBUX8gmNz1PzosCwTnwWbTbHBzIK2XoLJ0K2jfQ/sPgfkFzikouAGXeLXoSyZCjnO17DeWi7eNyiW/6Vh/wfxKpv1aejGcPELFUanYRPMf5RjbmGqXPuUY6ty/Y9Cif77HFI/LaY9jyzaWmuKYddbP7PyVOi0xpGWWC/ivv8OWaOrKe9OvcaCBcoaoUxNzGhHhtjvYtf3XLUnT8GT32dneQnz87ldLqX3X9R/EF3MdtYxofR+V2uD+dDPdxJzzYKVCU6X8TgcKiPYpLvm1lffkaRJEyLH0+qUbuqY7CRTduzllLeQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



0fYDyVmki

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/hV11bQpvQwYYoy2fEGFlqWNtiOjVHnkR>

