

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Hyrla Cunha Leite de Oliveira

Dinâmica complexa no sistema homogêneo
Bromato/1,4-CHD/Ácido sulfúrico

São Carlos
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 31 / Março / 2011.

Hyrla Cunha Leite de Oliveira
Hyrla Cunha Leite de Oliveira

Hyrla Cunha Leite de Oliveira

Dinâmica complexa no sistema homogêneo

Bromato/1,4-CHD/Ácido sulfúrico

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador:
Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos
2011

*Aos meus pais (Luzimar e Léa), irmãs
(Helke e Hérica), sobrinhos (Vitor, Heitor
e Valentina) e ao meu querido Felipe.*

AGRADECIMENTOS

Dirijo o meu mais sincero agradecimento...

Ao Prof. Dr. Hamilton Varela pela orientação, dedicação e amizade que estiveram sempre presentes no decorrer destes anos.

Aos meus pais (Léa e Luzimar) e irmãs (Helke e Hérika), que foram fundamentais pelo amor e apoio de todas as horas.

A minha tia Lúcia (Lu), exemplo de vida e referência profissional. Sou imensamente grata pelo seu amor e apoio de todas as horas.

Ao meu querido Felipe, pelo amor e companheirismo compartilhado ao longo de todos estes anos.

A todos os meus queridos amigos pelo convívio, solidariedade e amizade compartilhadas todo esse tempo. Em especial a: Elton, Melissa, Marcelo, Adriano, Raphael, Bruno, Andressa, Flávio (Koxó), Roberto, Valéria, André (Smigol), Priscilla (Pucca), Érica, Cristiane, Paulo (Pardal).

A Gustavo Metzker pelas sínteses do trisbipiridina rutênio.

Aos funcionários, alunos e professores do Instituto de Química de São Carlos pelos anos de convivência.

Ao Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

*Assim os elementos trocavam entre si suas propriedades,
como num instrumento de cordas os sons mudam de ritmo.*

LIVRO DA SABEDORIA, XIX, 18.

RESUMO

OLIVEIRA, H. C. L. **Dinâmica complexa no sistema homogêneo bromato/1,4-CHD/ácido sulfúrico**. 2011. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Foram estudados na presente tese alguns aspectos da dinâmica oscilatória de sistemas envolvendo bromato em meio ácido e usando a 1,4-ciclohexanodiona (1,4-CHD) como substrato orgânico. Especificamente, os seguintes sistemas foram estudados: bromato/1,4-CHD/ácido (S_1), bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido (S_2 : S_{2a} e S_{2b}) e bromato/1,4-CHD/trisbipiridina rutênio/ácido (S_3). As investigações foram feitas por meio de sondas eletroquímicas e espectroscópicas na região do UV/Vis, em cinco temperaturas entre 5 °C e 45 °C. Parte dos resultados experimentais foram discutidos com a ajuda de simulações numéricas realizadas para os três sistemas. Experimentos espaço-temporais foram realizados em um reator *quasi*-2D para o sistema S_{2b} . Energias de ativação (E_a) foram estimadas de diferentes formas em regimes pré-oscilatório e oscilatórios. Em todos os casos, a E_a depende do catalisador, composição e concentrações iniciais. Adicionalmente, verificou-se que a ferroína e o trisbipiridina rutênio atuam como catalisadores apenas na transição entre o período de indução e o regime oscilatório. Por meio de simulações numéricas foi possível ilustrar como se classificam as reações em processos que contribuem para o aumento ou decréscimo do período oscilatório. No S_{2a} , oscilações nos comprimentos de onda 364 nm e 613 nm foram atribuídas à interação da hidroquinona (H_2Q) com ferroína; e em 446 nm, 487 nm e 529 nm, à interação H_2Q -ferroína. No S_3 , oscilações em 364 nm, 423 nm, 454 nm e 487 nm, foram atribuídas à interação H_2Q - $[Ru(bpi)_3]^{2+}$. Os padrões espaço-temporais observados foram facilmente visualizados e não apresentaram bolhas. Estruturas na forma de alvo com comprimento de onda característico de 1,3 cm e velocidade de propagação de $0,012 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ foram claramente observadas.

Palavras-chave: BZ, 1,4-Ciclohexanodiona, oscilações, cinética complexa.

ABSTRACT

OLIVEIRA, H. C. L. **Complex dynamics in the bromate/1,4- CHD/sulfuric acid homogeneous system**. 2011. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Some aspects of the oscillatory dynamics in systems consisting of bromate in acidic media with 1,4-cyclohexanedione (1,4-CHD) as the organic substrate were investigated in the present thesis. In particular, the following systems were studied: bromate/1,4-CHD/acid (S_1), bromate/1,4-CHD/ferroin/acid (S_2 : S_{2a} e S_{2b}) e bromate/1,4-CHD/trisbipyridine ruthenium/acid (S_3). Investigations were carried out by means of electrochemical and spectroscopic (in the UV/Vis region) probes, at five temperatures between 5 °C and 45 °C. Some experimental results were discussed in connection with numerical simulations carried out for the three systems investigated. Spatio-temporal experiments in a *quasi*-2D reactor were performed for the S_{2b} system. Activation energies (E_a) were estimated in different ways for pre-oscillatory and oscillatory regimes. In any case, the E_a was found to depend on the catalyst, composition and initial concentrations. In addition, it was observed that ferroin and trisbipyridine ruthenium act as catalysts only during the transition between the induction period and oscillatory regime. Numerical simulations helped establishing the impact of some individual steps on the oscillatory period. For the system S_{2a} , oscillation in the spectroscopic signals at 364 nm and 613 nm were attributed to the interaction between hydroquinone (H_2Q) and ferroin; and at 446 nm, 487 nm and 529 nm, to the interaction H_2Q -ferroin. For the S_3 , oscillations at 364 nm, 423 nm, 454 nm and 487 nm, were attributed to the interaction H_2Q - $[Ru(bpi)_3]^{2+}$. The spatiotemporal patterns observed were of very good visual quality and no bubble evolution was detected. Evolving target patterns with characteristic wavelength of 1,3 cm and propagating velocity of $0,012 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ were clearly observed.

Key-words: BZ, 1,4-Cyclohexanedione, oscillations, complex kinetics.

Lista de Figuras

1.1.1 Mecanismo de formação do 1,4-dihidroxibenzeno.	22
1.1.2 Oxidação e bromação da 1,4-CHD pelo íon bromato.	23
1.1.3 Padrões espaciais no sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido.	24
1.1.4 Reação da 1,4-CHD com o íon bromato.	26
1.1.5 Evolução temporal no sistema bromato/dois substratos/dois catalisadores.	31
3.0.1 Esquema do reator experimental.	36
5.0.1 Evolução temporal do potencial seletivo à brometo (E_{Br^-}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 25 °C.	39
5.0.2 Séries temporais de potencial de platina, seletivo a íons brometo e absorvância para o sistema S_{2a} na temperatura de 25 °C.	40
5.1.1 Espectro de absorção no UV/Vis para os sistemas S_{2b} e S₃ na temperatura de 45 °C.	41
5.1.2 Evolução temporal do potencial da platina (E_{Pt}) no sistema S₁ em todas as temperaturas estudadas.	42
5.1.3 Evolução temporal do potencial da platina (E_{Pt}) nos sistemas S₂ em todas as temperaturas estudadas.	43
5.1.4 Evolução temporal do potencial da platina (E_{Pt}) no sistema S₃ em todas as temperaturas estudadas.	44

Lista de Figuras

5.1.5 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 5 °C.	44
5.1.6 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 15 °C.	45
5.1.7 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 25 °C.	45
5.1.8 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 35 °C.	46
5.1.9 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 e S_{2a} na temperatura de 45 °C.	46
5.1.10 Período de indução em função da temperatura.	48
5.1.11 Período oscilatório em função da temperatura.	50
5.1.12 Amplitude média das oscilações em função da temperatura para os três sistemas estudados.	53
5.1.13 Número de oscilações em função da temperatura para os três sistemas estudados.	54
5.1.14 Gráfico nas coordenadas de Arrhenius para o sistema S_1	57
5.1.15 Evolução temporal do período em espectros de absorção no UV/Vis.	60
5.1.16 Evolução temporal do período no sistema S_1	61
5.1.17 Séries temporais divididas em três regiões.	62
5.1.18 Evolução temporal do período no sistema S_2	63
5.1.19 Evolução temporal do período no sistema S_3	64
5.1.20 Energia de ativação nos três sistemas estudados.	66
5.1.21 Sistema estudado por Nogueira et al.,2008.	67
5.2.1 Coeficientes de controle em simulações numéricas do sistema bromato/1,4-CHD/ácido, S_1	71

Lista de Figuras

5.2.2 Espécies que oscilam no sistema bromato/1,4-CHD/ácido, S₁	73
5.2.3 Comparação entre simulação numérica (a) e experimento (b) para o S₁	74
5.2.4 Reação de óxido-redução da Hidroquinona.	74
5.2.5 Perfil oscilatório do par redox em sistemas bromato-1,4-CHD-catalisador-ácido (simulação).	77
5.3.1 Seleção de λ na região do UV/Vis.	79
5.3.2 Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) com simultânea varredura na região do UV/Vis.	79
5.3.3 Estrutura química dos complexos metálicos ferroína, ferriína e trisbipiridina rutênio.	81
5.3.4 Estrutura química da <i>p</i> -benzoquinona (Q) e Hidroquinona (H ₂ Q).	82
5.3.5 Evolução temporal da absorvância no sistema S_{2a}	83
5.3.6 Perfil oscilatório do radical semiquinona (HQ•) e da hidroquinona (H ₂ Q).	85
5.3.7 Evolução temporal da absorvância no sistema S₃	86
5.4.1 Evolução espaço-temporal de padrões em forma de alvo sob regime oscilatório no sistema S_{2b}	90
5.4.2 Comprimento e velocidades de uma frente de onda no sistema S_{2b}	91

Lista de Tabelas

5.1	Concentrações iniciais dos reagentes nos sistemas estudados.	39
5.2	Período de indução nas cinco temperaturas e três sistemas estudados. . .	47
5.3	Período oscilatório nas cinco temperaturas e três sistemas estudados. . .	52
5.4	Amplitude média das oscilações nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.	53
5.5	Número de oscilações nas cinco temperaturas e três sistemas estudados. .	56
5.6	Coefficientes de controle b' para simulações numéricas do sistema bromato/1,4-CHD/ácido, S_1	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,4-CHD	1,4-Ciclohexanodiona
S ₁	Sistema sem catalisador
S ₂ : S _{2a} e S _{2b}	Sistemas com ferroína
S ₃	Sistema com trisbipiridina rutênio
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
<i>Quasi</i> -2D	<i>Quasi</i> -bidimensional
H ₂ Q	Hidroquinona
BZ	Belousov-Zhabotinskii
FKN	Field, Körös e Noyes
UBOs	<i>Uncatalyzed Bromate Oscillators</i>
CHDE	Forma enólica da 1,4-CHD
BrCHD	2- Bromo-1,4-ciclohexanodiona
CHED	2-Ciclohexeno-1,4-diona
Q	<i>p</i> -benzoquinona
BrH ₂ Q	2-Bromo-1,4-dihidroxibenzeno
Br ₂ CHD	2,5-Dibromo-1,4-ciclohexanodiona
M ⁿ⁺	Metal na forma reduzida
M ⁽ⁿ⁺¹⁾⁺	Metal na forma oxidada
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
EDO	Equação diferencial ordinária
HQ•	Radical semiquinona
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	grau Celsius
nm	nanômetro
cm	centímetro
s	segundo
CO ₂	Dióxido de carbono
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
T	Temperatura
S	Entropia
Ce(II)	Cério(número de oxidação)
BrO ₃ ⁻	Íon bromato
HBrO ₂	Ácido bromoso
H ⁺	Íon hidrogênio
BrO ₂ [•]	Íon bromito
Br ⁻	Íon brometo
HOBr	Ácido hipobromoso
CH ₂ (COOH) ₂	Ácido Malônico
BrCH(COOH) ₂	Ácido bromo malônico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HClO ₄	Ácido perclórico

H_3PO_4	Ácido fosfórico
mm	milímetro
min	minuto
mol	Quantidade de matéria
L	Litro
$[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$	Trisbipiridina rutênio(II)
$[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{3+}$	Trisbipiridina rutênio(III)
$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$	Ferroína
$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}$	Ferriína
NaBrO_3	Bromato de sódio
Br_2	Bromo
λ	Comprimento de onda
Mn	Manganês
HBr	Ácido bromídrico
J	Joule
E_a	Energia de ativação
$E_{a\text{ osc}}$	Energia de ativação de uma reação oscilatória
E_{Pt}	Potencial da platina
E_{Br^-}	Potencial seletivo a íons brometo
P	Período
τ_{ind}	Período de indução
τ_{osc}	Período oscilatório
ω	Frequência de oscilação
$\omega_{2^{\text{a osc}}}$	Frequência da segunda oscilação
b_i	Coefficiente de controle

N	Número de oscilações
ΔE	Amplitude
$H_2PO_2^-$	Hipofosfito
CH_3COCH_3	dimetilcetona (acetona)
k	Constante de velocidade
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de ferro(II) heptahidratado
$C_6H_8O_2$	1,4-Ciclohexanodiona
$C_{12}H_8N_2$	1,10-Fenantrolina
b	Caminho ótico
mV	miliVolts
R	Constante dos gases
A_i	Fator pré-exponencial
E^0	Potencial padrão
n	número de elétrons
K	Constante de equilíbrio
A	Absorvância
ε	Absortividade molar
C	concentração
ν	velocidade
D	Coefficiente de difusão

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Revisão Bibliográfica	18
1.1.1	Oscilações em sistemas químicos	18
1.1.2	Osciladores de bromato não catalisados	21
1.1.3	Reação da 1,4-ciclohexanodiona (1,4-CHD) com bromato em meio ácido	22
1.1.4	Efeito da temperatura	28
2	Objetivo	34
3	Metodologia experimental	35
4	Simulações numéricas	37
5	Resultados e discussão	38
5.1	Medidas potenciométricas	41
5.1.1	Potencial da Platina (E_{Pt})	41
5.1.2	Energia de ativação	56
5.2	Simulações numéricas	68
5.2.1	Sistema bromato/1,4-CHD/ácido (S_1)	68

Sumário

5.2.2	Sistemas bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido ($S_2 : S_{2a}$ e S_{2b}) e bromato-1,4-CHD-trisbipirutênio-ácido (S_3)	75
5.3	Espectrofotometria na região do UV/Vis	78
5.4	Dinâmica espaço-temporal	87
6	Conclusões	93

1 Introdução

Nos sistemas vivos existe um princípio de auto-organização temporal que consiste na repetição rítmica de determinado processo. Em muitas ocasiões estes processos são químicos, nos quais os fenômenos rítmicos observados correspondem a reações químicas acopladas cuja interação produz oscilações nas concentrações de espécies envolvidas. Algumas vezes tal interação produz um ciclo, como por exemplo, o ciclo de Krebs* (ciclo do ácido cítrico), outras vezes as oscilações resultam da combinação de ciclos elementares. Em todos os casos, o acoplamento de vários subsistemas cíclicos conduz a fenômenos coletivos macroscópicos. O resultado é geralmente um fenômeno periódico macroscópico, muitas vezes complexo, como os batimentos cardíacos; o ciclo menstrual; os ritmos circadianos[†]; o ciclo de Krebs e outros ciclos intracelulares como a glicólise; o sistema neural; o ciclo celular; as oscilações em sistemas ecológicos; ciclos de epidemias, etc. Muitas vezes o comportamento não é periódico no tempo, e sim no espaço, formando estruturas espaciais periódicas complexas [1, 2] .

Em uma reação química oscilatória as concentrações do catalisador e/ou das espécies intermediárias oscilam no tempo. Este comportamento é regido pelo decréscimo

*Série de reações químicas que ocorrem na vida da célula e seu metabolismo. É uma rota anfibólica com a finalidade de oxidar a acetil coenzima A, obtida da degradação de carboidratos, ácidos graxos e aminoácidos a duas moléculas de CO_2 .

[†]Designa o período de aproximadamente um dia (24 horas) sobre o qual se baseia todo o ciclo biológico do corpo humano e de qualquer outro ser vivo, influenciado pela luz solar. O ritmo circadiano regula todos os ritmos materiais bem como muitos dos ritmos psicológicos do corpo humano, com influência sobre, por exemplo, a digestão ou o estado de vigília, passando pelo crescimento e pela renovação das células, assim como a subida ou descida da temperatura.

da energia livre de Gibbs[‡] de uma reação química global que ocorre longe do estado de equilíbrio termodinâmico [3]. A difusão das espécies envolvidas pode cooperar com as etapas químicas envolvidas e em determinadas circunstâncias levar à formação de estruturas espaço-temporais [4]. As inhomogeneidades espaciais resultam do fato de que a concentração local de algumas espécies torna-se maior ou menor que as concentrações médias da mistura reacional. Estas ondas se propagam de maneira semelhante ao impulso nervoso [5]. Os trabalhos recentes nessa área resultam do reconhecimento de que as reações químicas oscilatórias podem ser utilizadas como protótipos ao estudo da dinâmica complexa observada em alguns sistemas biológicos [4, 6]. As reações oscilatórias apresentam-se como análogos químicos ideais para o estudo de sistemas biológicos, por exemplo, os quais são menos acessíveis experimentalmente. Métodos para estudar sistemas biológicos *in vivo*, tais como tecido cardíaco e neurônios, estão em desenvolvimento, mas em muitos casos é possível determinar aspectos genéricos investigando sistemas-modelo. Tais sistemas aparecem na química, física, geologia, biologia e engenharia e os resultados dos estudos em reações oscilatórias interessam a pesquisadores de diferentes áreas [7, 8, 9].

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Oscilações em sistemas químicos

Os primeiros relatos sobre oscilações em sistemas químicos foram feitos por Fechner em 1828, que descreveu oscilações de corrente em um sistema eletroquímico, e Ostwald em 1899 que verificou que a taxa de dissolução do cromo em meio ácido aumentava e diminuía periodicamente [10]. Neste século e durante boa parte do século seguinte, acreditava-se que não poderiam ocorrer oscilações em reações homogêneas. A primeira

[‡]Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é um potencial que mede o trabalho útil que se obtém em um sistema isotérmico e isobárico. Em sistemas fechados é definida como: $G = H - TS$.

1 Introdução

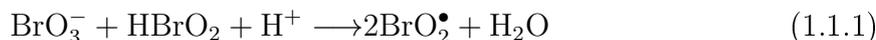
sugestão teórica da existência de reações químicas nas quais oscilações nas concentrações das espécies intermediárias ocorrem apenas como resultado da cinética química homogênea foi feito por Lotka [11, 12]. Em 1921, Bray [13] investigou a relação entre a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e seu papel dual como agente redutor e oxidante na reação com o iodo. Surge então o primeiro exemplo de reações oscilatórias homogêneas [10]. Bray [13] reconheceu a relação entre o seu trabalho e o de Lotka [11, 12], mesmo entendendo que seu sistema experimental fosse complicado em razão do desprendimento de oxigênio. Entretanto, estas descobertas permaneceram ignoradas por quase 40 anos. Algumas razões para essa inércia foram, o baixo nível de desenvolvimento na época de métodos que pudessem desvendar os mecanismos de reações químicas complexas e a falsa impressão de que a segunda lei da termodinâmica não permitiria a ocorrência de tais oscilações.

O início do estudo das reações químicas oscilatórias em fase líquida se deu na Rússia em 1951, quando Boris Pavlovich Belousov, interessado no ciclo de Krebs, estudava uma reação de bromato e ácido cítrico em meio ácido com íons cério Ce(IV). Belousov esperava observar uma mudança na coloração da solução (amarelo Ce(IV)/ incolor Ce(III)/ amarelo Ce(IV)), no entanto, a solução mudou do amarelo para o incolor por diversas vezes. Belousov só conseguiu publicar sua descoberta em 1958, ainda assim, sua publicação foi vista por um número reduzido de pesquisadores na área. Mais tarde, em 1961, Anatol M. Zhabotinskii deu continuidade ao trabalho do Belousov. Por meio de um estudo teórico, Zhabotinskii estabeleceu o que já havia sido previsto por Lotka [11, 12], que todo e qualquer mecanismo que se propõe explicar fenômenos oscilatórios, deve conter autocatálise [14]. No entanto, Noyes e colaboradores [15, 16] mostraram que autocatálise não é suficiente para explicar oscilações e sim, a existência de pelo menos dois ciclos de retroalimentação, onde um dos ciclos é autocatalítico (*feedback positivo*) e o outro ciclo, uma reação de inibição (*feedback negativo*), de tal forma que a velocidade

1 Introdução

da reação do *feedback negativo* seja de menor magnitude [17]. O núcleo do mecanismo proposto por Field, Kőrös e Noyes (conhecido como FKN) está descrito nas equações 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3 e 1.1.4.

(a) *feedback positivo* (autocatálise)



(b) *feedback negativo* (inibição)



Os ciclos de retroalimentação levam à não-linearidade nas equações diferenciais que descrevem o mecanismo e o sistema pode exibir todas as complexidades resultantes das leis da dinâmica não-linear [3]. Os sistemas químicos oscilatórios onde ocorre a oxidação de um substrato orgânico por bromato em meio ácido e catalisado por um cátion metálico [18, 19] passaram a ser chamados genericamente de reação oscilatória de Belousov-Zhabotinskii (BZ), devido a importante contribuição de Zhabotinskii ao fenômeno oscilatório constatado por Belousov.

A partir de 1950, Alan Turing e, posteriormente, Ilya Prigogine e colaboradores, desenvolveram um estudo matemático sobre oscilações e formação de padrões em sistemas químicos. Nesse momento havia uma estrutura teórica bem concordante nessa área. O atual estado da teoria foi então tratado por Othmer (oscilações temporais) [20] e por Ortoleva e Schmidt (fenômenos espaciais) [21]. A conexão entre o mecanismo da reação de BZ e a teoria foi feita por intermédio da redução do número de etapas reacionais, tornando o modelo do sistema relativamente tratável. Utilizando dessas simplificações, a derivação, as propriedades e a matemática deste modelo foram discutidas por Troy [22] e Tyson [23]. Ortoleva e Schmidt [21] relacionaram a cinética com a formação de padrões;

Rhemus e Ross [24] mostraram que os osciladores químicos governados por perturbações não periódicas, quasi-periódicas ou caóticas podem ser usados na compreensão de osciladores químicos, assim como no entendimento de propriedades termodinâmicas e cinéticas de um vasto número de sistemas químicos, físicos e biológicos [5]. No final da década de 60 a reação de BZ já era bastante conhecida. Os métodos para elucidar mecanismos de reações complexas tinham se tornado bastante conhecidos e uma compreensão mecanística básica de como funcionava a reação de BZ havia sido estabelecida.

1.1.2 Osciladores de bromato não catalisados

Atualmente são conhecidos vários sistemas químicos oscilatórios, muitos destes são originados a partir da substituição e/ou até mesmo da retirada de um ou mais componentes presentes na formulação original do sistema BZ [17]. Kőrös [25] e Orbán [26] mostraram que há osciladores químicos que não exigem a presença de um catalisador metálico, os quais são chamados de sistemas BZ não catalisados [17] ou osciladores de bromato não catalisados (*uncatalyzed bromate oscillators* - UBOs) [27]. A maioria dos UBOs utilizam em sua composição, compostos aromáticos (principalmente derivados do fenol ou da anilina) como substrato orgânico e o íon bromato em meio ácido (geralmente ácido sulfúrico) [28]. No entanto, Farage e Janjic [29, 30] descobriram que a 1,4-ciclohexanodiona (uma dicetona alicíclica) reage com o bromato em meio ácido apresentando um comportamento oscilatório. A originalidade dessa descoberta não reside apenas no fato de que o sistema oscila sem catalisador, mas no fato do fenômeno oscilatório ocorrer também em soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Farage e Janjic [29, 30] estudaram o efeito da temperatura, do oxigênio molecular dissolvido, do catalisador e da agitação na dinâmica oscilatória, no entanto não informaram quais produtos resultaram das reações de oxidação e bromação, ou seja, não fizeram nenhuma sugestão em relação ao mecanismo da reação.

1.1.3 Reação da 1,4-ciclohexanodiona (1,4-CHD) com bromato em meio ácido

Em 1994 com um trabalho intitulado “*The 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system. I. Its organic chemistry*”, Kurin-Csörgei e colaboradores [28] acompanharam o curso temporal da reação entre a 1,4-CHD e o íon bromato, em batelada, por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa. A análise das amostras retiradas da mistura reacional, em intervalos de tempo regulares, mostrou que a primeira etapa da oxidação da 1,4-CHD pelo íon bromato era a retirada de um hidrogênio (processo de aromatização), o que descartou a formação do dióxido de carbono (CO_2) e a consequente produção de bolhas, comumente observada nos demais sistemas, durante a reação. O composto majoritário encontrado foi o 1,4-dihidroxibenzeno (H_2Q) mais conhecido como hidroquinona (figura 1.1.1).

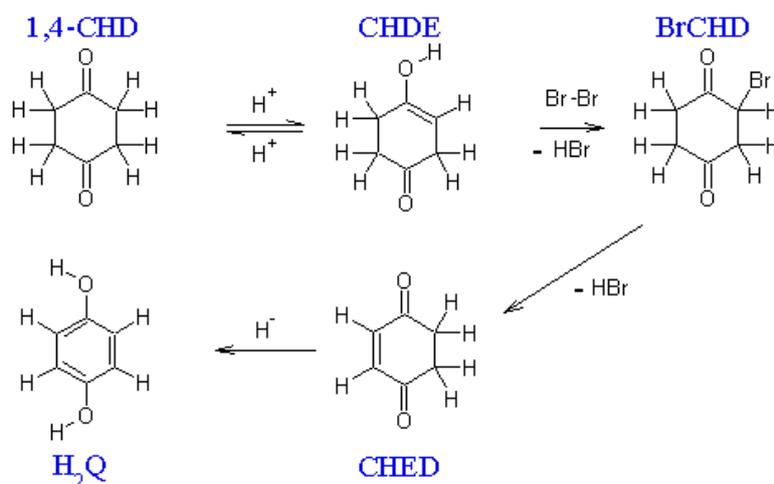


Figura 1.1.1: Mecanismo de formação do 1,4-dihidroxibenzeno. 1,4-CHD = 1,4-ciclohexanodiona; CHDE = forma enólica da 1,4-CHD; BrCHD = 2-bromo-1,4-ciclohexanodiona; CHED = 2-ciclohexeno-1,4-diona; H_2Q = 1,4-dihidroxibenzeno (hidroquinona). Figura adaptada de István Szalai e Endre Kőrös [27].

1 Introdução

Em seguida a hidroquinona (H_2Q) foi oxidada a 1,4-benzoquinona (Q), sendo este um dos principais produtos da reação. A reação de bromação, que está sempre acompanhada da oxidação quando o íon bromato é o oxidante, teve como principais produtos, mono- e dibromo-derivados da 1,4-CHD e 1,4-bromobenzoquinona. A rota mais provável da oxidação e bromação da 1,4-CHD pelo íon bromato segundo Kurin-Csörgei e colaboradores [28], está esquematizada na Figura 1.1.2.

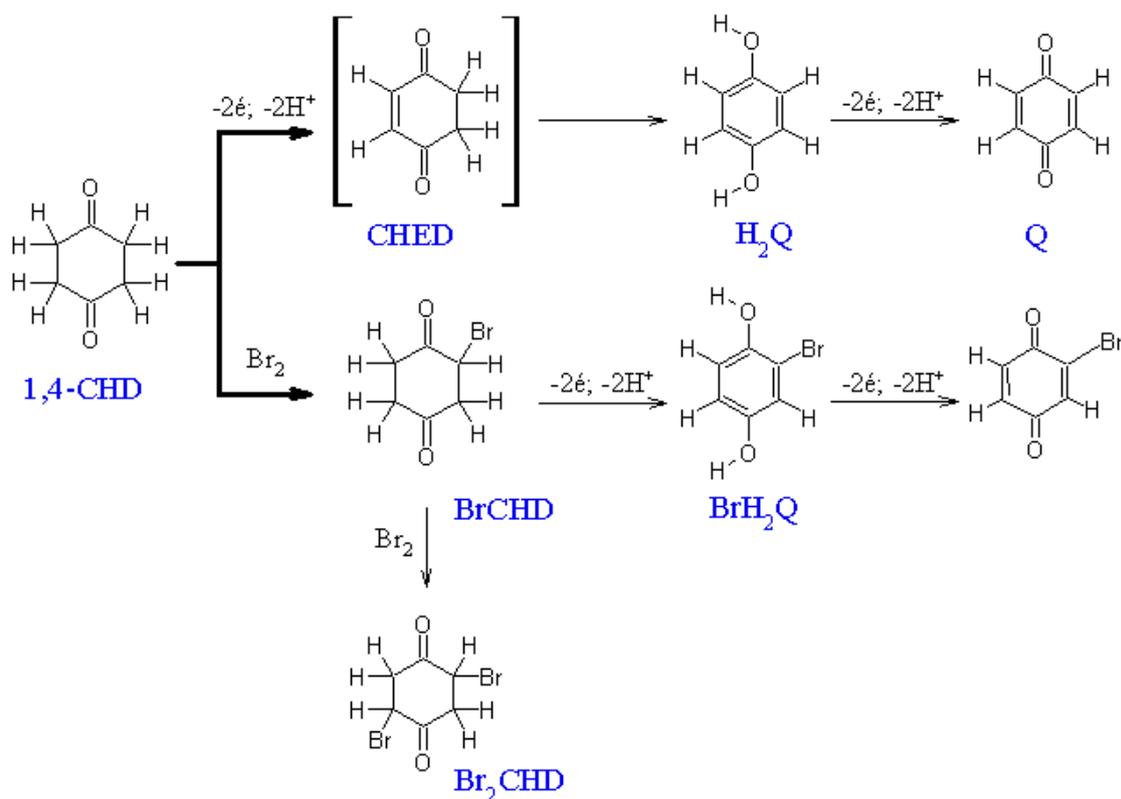


Figura 1.1.2: Oxidação e bromação da 1,4-CHD pelo íon BrO_3^- . 1,4-CHD = 1,4-ciclohexanodiona; CHED = 2-ciclohexeno-1,4-diona; H_2Q = 1,4-dihidroxibenzeno (hidroquinona); Q = 1,4-benzoquinona; BrCHD = 2-bromo-1,4-ciclohexanodiona; Br_2CHD = 2,5-dibromo-1,4-ciclohexanodiona; BrH_2Q = 2-bromo-1,4-dihidroxibenzeno (monobromohidroquinona). Figura adaptada de Kurin-Csörgei et al.[28].

Mais uma vez o sistema bromato/1,4-CHD/ácido despertou interesse por ser capaz de produzir ondas químicas livre de bolhas. Tal fato o torna bastante atraente

1 Introdução

uma vez que o sistema espacialmente estendido poderia ser estudado sem a perturbação decorrente do desprendimento de bolhas, em contraste ao normalmente observado na maioria dos protocolos tradicionais da reação BZ, nas quais a formação de bolhas de CO_2 limitam o estudo da dinâmica espaço temporal. Partindo desse fato, Kurin-Csörgei e colaboradores [31] foram levados a analisar como o sistema se comportava ao se espalhar uma fina camada de solução em uma placa de Petri mantida sem agitação. A esse sistema foi adicionado ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) para que fosse possível visualizar e seguir a propagação das ondas químicas. A $22\text{ }^\circ\text{C}$, após o surgimento da primeira frente de onda, a taxa de propagação das ondas químicas foi de $6,7 \pm 0,2\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. A Figura 1.1.3 exemplifica a propagação de ondas químicas em um meio reacional de mesma composição que o sistema estudado por Kurin-Csörgei e colaboradores [31]. Detalhes adicionais deste sistema são apresentados na Seção 5.4.



Figura 1.1.3: Padrões espaciais no sistema $\text{BrO}_3^-/1,4\text{-CHD}/\text{ferroína}/\text{ácido}$ obtidos no presente trabalho. Composição: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4\text{-CHD}]_0 = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+} = 0,5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

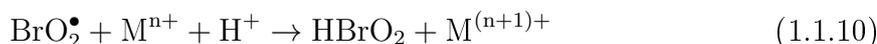
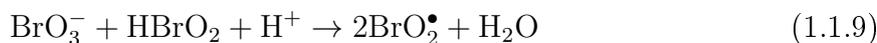
Com a finalidade de revelar a influência da ferroína, se houvesse, o comportamento temporal do sistema em batelada sob agitação também foi estudado. Kurin-Csörgei e colaboradores [31] concluíram que no sistema contendo ferroína, não havia a produção de gás e que na concentração em que foi utilizada parâmetros importantes tais como amplitude e frequência das oscilações, não foram alterados.

1 Introdução

Em 1998, Szalai e Kőrös [27] publicaram, o que eles consideram ser o mecanismo detalhado da oxidação e bromação da 1,4-CHD pelo íon bromato em meio ácido. O esquema sugerido de como provavelmente ocorre a bromação da 1,4-CHD em ácido sulfúrico é:



O meio reacional foi monitorado medindo a absorção na região do ultravioleta/visível (UV/Vis) variando-se as concentrações iniciais da 1,4-CHD, Br_2 e H_2SO_4 . A bromação da 1,4-CHD foi acompanhada em $\lambda = 400$ nm (absorção máxima do bromo); a formação dos produtos finais da bromação H_2Q em $\lambda = 290$ nm e a de CHED em $\lambda = 240$ nm. Os resultados obtidos mostraram uma cinética de pseudo ordem zero indicando que a etapa determinante é a enolização da 1,4-CHD (Equação 1.1.5) [27]. Ainda segundo Szalai e Kőrös é a hidroquinona (H_2Q) que desempenha o papel de agente redutor na reação, convertendo BrO_2^\bullet em HBrO_2 . A reação autocatalítica entre o íon bromato (BrO_3^-) e o ácido bromoso (HBrO_2) é considerada uma das etapas mais importantes no mecanismo dos osciladores de bromato (equações 1.1.9 e 1.1.10).



(M^{n+} é um catalisador, p. ex. Ce^{3+} ou Mn^{2+}).

À temperatura ambiente, a 1,4-CHD reage com o bromato muito lentamente. A razão para a reação ser lenta é que, ao contrário do que ocorre com os reagentes orgânicos

1 Introdução

até então utilizados, em sua maioria derivados do fenol ou da anilina, esta não é uma reação favorável por que a 1,4-CHD é simétrica e também por que ocorre por meio da retirada de um único hidrogênio ($\text{BrO}_2^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{R}^\bullet$). Portanto, é mais provável que os íons bromato ataquem as unidades ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$) da 1,4-CHD, produzindo um complexo ativado, não raro quando determinados oxianions (p. ex., MnO_4^- ou IO_3^-) reagem com um composto orgânico (figura 1.1.4) [27].

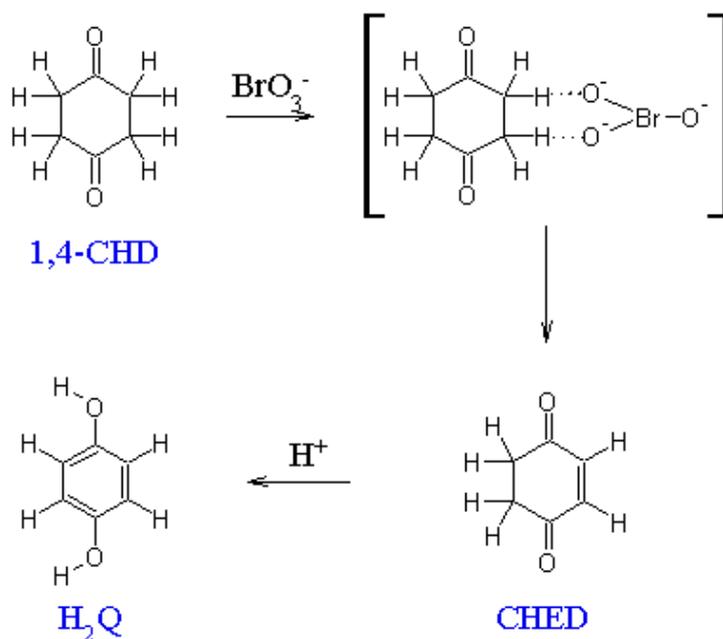


Figura 1.1.4: Reação da 1,4-CHD com o íon bromato. 1,4-CHD = 1,4-ciclohexanodiona; CHED = 2-ciclohexeno-1,4-diona; H_2Q = 1,4-dihidroxibenzeno (hidroquinona). Figura adaptada de Szalai e Kőrös [27].

Szalai e Kőrös [27] também fizeram estudos calorimétricos que mostram que durante o período de indução (período pré-oscilatório) a taxa de evolução de calor é baixa e constante, indicando uma reação exotérmica lenta. Durante a reação, quando uma considerável quantidade de H_2Q (10^{-5} - 10^{-4} mol \cdot L $^{-1}$) acumula, ocorre a reação direta entre o bromato e a H_2Q . A H_2Q , por sua vez, assume um papel fundamental nas oscilações. A 1,4-benzoquinona (Q) é formada como produto da oxidação e, em uma

1 Introdução

reação paralela, a 1,4-CHD é bromada. Em seguida, por meio da formação de BrCHD como intermediário, a 1,4-CHD é convertida a H₂Q pela eliminação de HBr. O íon brometo (Br⁻) age como inibidor até o momento que ocorre uma série de transferências de oxigênio e sua concentração cai abaixo de um valor crítico (Equação 1.1.11).



A geração da H₂Q é lenta porém contínua, por isso, mesmo em regime de batelada, um número elevado (200 – 300) de oscilações podem ser observadas [27]. Ao considerar o mecanismo do oscilador bromato/1,4-CHD/ácido, Szalai e Kőrös fizeram uma analogia com o sistema IO₃⁻ - SO₃²⁻ - Fe(CN)₆⁴⁻ (oscilador de Landolt) estudado por Edblom et al. [32]. Da mesma forma que a reação entre o IO₃⁻ e SO₃²⁻, a que ocorre entre a H₂Q e o BrO₃⁻ é uma reação relógio. A reação entre o IO₃⁻ e SO₃²⁻ pode tornar-se oscilatória pela adição de um segundo agente redutor, o íon hexacianoferrato (II). Uma situação semelhante parece existir quando a mistura reacional contém H₂Q, íon bromato, e 1,4-CHD. O papel da 1,4-CHD é comparável ao do hexacianoferrato (II). A grande diferença entre os dois sistemas (Landolt e 1,4-CHD) está no fato de que, no sistema com a 1,4-CHD, o agente redutor (H₂Q) é gerado durante a reação e no sistema Landolt, o agente redutor deve estar presente no início da reação [27].

Bromato/1,4-CHD/catalisador/ácido

Com a finalidade de explorar as vantagens, aqui descritas, oferecidas pelo sistema bromato /1,4-CHD/ácido, na compreensão da dinâmica temporal e espacial, muitos indicadores redox como a ferroína ([Fe(o-fen)₃]²⁺) e o trisbipiridina rutênio ([Ru(bpi)₃]²⁺) são adicionados. Isto torna visível qualquer oscilação ou formação de padrões que possa ocorrer. Contudo a presença de tais indicadores pode alterar sua cinética e dinâmica. Szalai e colaboradores [33] desenvolveram um mecanismo composto de 29 reações e 18 espécies

1 Introdução

para descrever o comportamento do oscilador bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido. Este mecanismo é uma versão estendida do proposto por Szalai e Kőrös [27] que previu de forma satisfatória (por meio de simulação numérica) as oscilações originadas no sistema bromato/1,4-CHD/ácido sem ferroína [33, 34, 35]. O atrativo deste é a aplicabilidade a ambos os sistemas, com ferroína e sem ferroína [33], visto que inclui todos os passos essenciais necessários para simular as oscilações observadas no sistema sem ferroína, e funciona bem na sua forma mais complexa, ou seja, quando todas as reações importantes da ferroína e ferroína são incorporadas. Os autores verificaram que os indicadores e/ou catalisadores adicionados ao oscilador bromato/1,4-CHD/ácido participam efetivamente em ambos os processos autocatalítico e inibidor (*feedback positivo e negativo*); abrem um novo caminho autocatalítico; aumentam a produção de um dos principais intermediários, a hidroquinona (H_2Q); e aumentam a regeneração de um intermediário de controle, o íon brometo (Br^-).

1.1.4 Efeito da temperatura

A temperatura é um dos fatores externos mais importantes que afeta significativamente o comportamento dos sistemas oscilatórios [36]. Em 1974, Kőrös [37] foi o primeiro a estudar o efeito da temperatura sobre oscilações na reação BZ. Kőrös avaliou o efeito da temperatura em três sistemas oscilatórios diferentes. Os sistemas foram estudados em batelada e continham ácido malônico; bromato de potássio; ácido sulfúrico e um catalisador metálico (Ce(III), Mn(II) ou $[Ru(bpi)]_3^{2+}$). Por intermédio da Equação de Arrhenius calculou a energia de ativação (E_a) utilizando a frequência do segundo ou terceiro período da oscilação e concluiu que na faixa de temperatura em que a reação foi investigada (15 °C, 25 °C e 35 °C), a E_a era independente da natureza do catalisador.

Pastapur e Kulkarni [38] em seu trabalho intitulado “*Apparent energy activation of Belousov-Zhabotinskii reaction with mixed organic substrate*” estudou o efeito da tem-

1 Introdução

peratura em um sistema em batelada contendo ácido oxálico, acetona, bromato, ácido sulfúrico e um catalisador (Ce(III) ou Mn(II)). O cálculo da energia de ativação do sistema foi feito da mesma forma que o Kőrös [37], por meio da Equação de Arrhenius utilizando a frequência da segunda oscilação. Pastapur e Kulkarni também verificaram que a energia de ativação era independente da natureza do catalisador para este sistema na faixa de temperatura estudada (25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C). No entanto, em um estudo realizado por Ganapathisubramanian e colaboradores [39] nos sistemas BrO_3^- /ácido málico envolvendo íons Ce(III) ou Mn(II) e em uma ampla faixa de temperatura (25 °C - 60 °C, intervalo de 5 °C), a energia de ativação para o sistema contendo íons Ce(III) foi maior do que para sistema contendo Mn(II) (cerca de 21-25 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ maior) em todos os casos, considerando os diferentes tempos utilizados (p. ex. período de indução, período oscilatório, etc.).

A dependência da frequência de oscilação com a temperatura em reações BZ foi analisada por Blandamer e Roberts [40]. O sistema, composto de ácido malônico, bromato de potássio, brometo de potássio, ácido sulfúrico e íons Ce(III), foi estudado em diferentes concentrações iniciais e em uma ampla faixa de temperatura (15 °C - 68 °C). Os resultados indicaram que a frequência de oscilação é controlada majoritariamente pela taxa de reação entre os íons brometo e bromato para formar HOBr e HBrO₂.

Em 1982, Farage e Janjic [30] estudaram o efeito da temperatura (15 °C - 45 °C) no sistema BrO_3^- /1,4-CHD/ácido em batelada (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 e H_3PO_4) e verificaram que a concentração, bem como a natureza do ácido, não afetam a energia de ativação. A energia de ativação média encontrada por Farage e Janjic foi de $E_a = 67 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, esse valor corrobora os valores de energia encontrados em sistemas oscilatórios catalisados [25] e não catalisados [37, 40, 41]. As diferenças observadas, segundo os autores, são devidas à natureza do substrato orgânico.

Embora o efeito da temperatura tenha sido estudados em vários sistemas BZ, o

1 Introdução

trabalho realizado por Nagy et al. [42] foi o primeiro a mostrar que a energia de ativação global é significativamente dependente do sistema BZ e de sua composição.

Anič e colaboradores consideram a energia de ativação uma informação importante da reação, e conhecer o seu valor, em muitos casos, pode contribuir de forma significativa para revelar o mecanismo de uma reação química. Quando o mecanismo é complexo, é difícil atribuir a energia de ativação obtida à uma única etapa do processo global. No entanto, segundo os autores, uma alteração no seu valor durante o curso da reação pode indicar a passagem de um caminho cinético para outro. Embora não seja fácil encontrar o passo determinante em um estado cinético, o tipo e a complexidade das reações podem ser analisados por meio das energias de ativação obtidas [43]. No trabalho realizado em 1997, Anič e colaboradores afirmaram que a energia de ativação é função da concentração dos reagentes e que mesmo em condições de concentrações constantes, dependendo do método de determinação, valores diferentes de energia de ativação podem ser obtidos. Os autores sugerem seis métodos diferentes que podem ser aplicados para calcular a energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio. Os sistemas analisados por eles possuíam a mesma composição inicial.

Recentemente o efeito da temperatura na dinâmica oscilatória do sistema bromato/hipofosfito/acetona dois catalisadores foi estudada. Três padrões oscilatórios (Figura 1.1.5) foram encontrados em cada temperatura sendo possível estimar a energia de ativação em cada caso. Os autores puderam traçar a evolução temporal da energia de ativação e observaram que esta aumenta a medida que os reagentes se transformam em produtos [44].

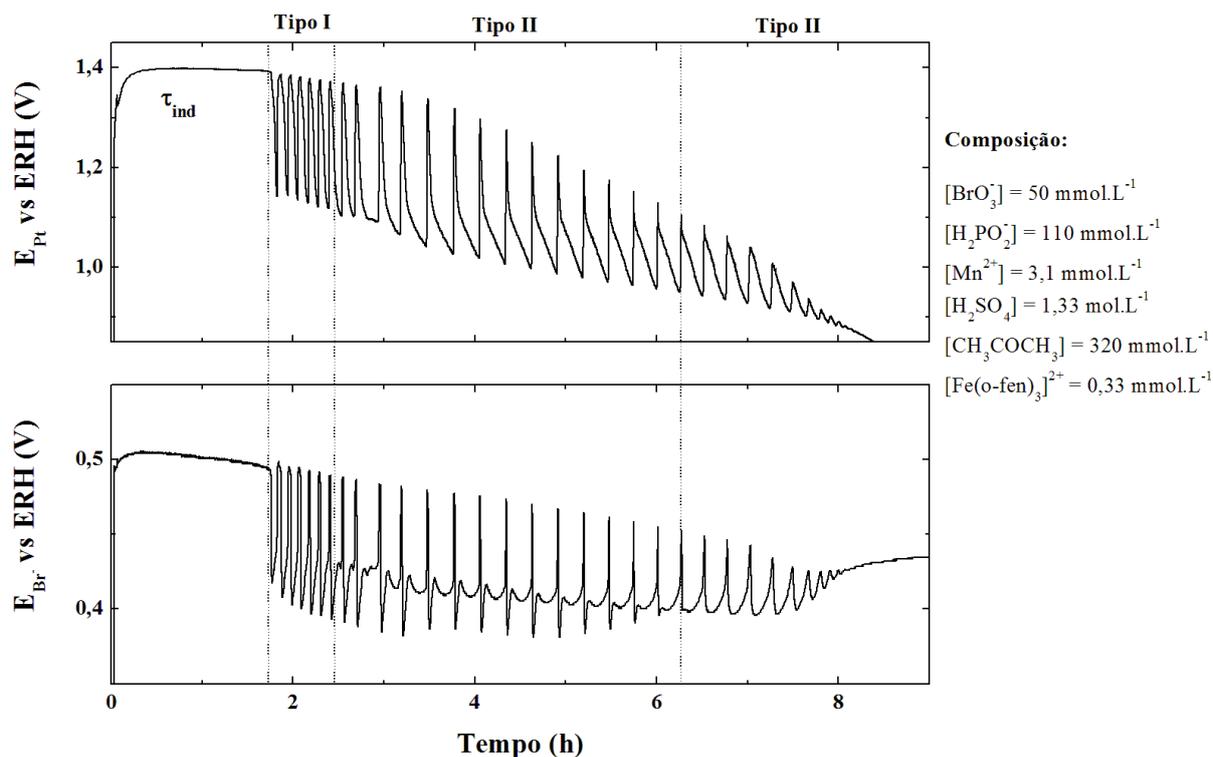


Figura 1.1.5: Evolução temporal no sistema bromato/dois substratos/dois catalisadores. T= 25 °C (Nogueira et al.,2008).

Até aqui, o entendimento de como a temperatura influencia em uma reação oscilatória, com base nos resultados revisados, é muito empírico.

Balço antagônico

Como já descrito anteriormente, uma condição necessária para a existência de qualquer reação oscilatória é a presença de pelo menos dois ciclos de retroalimentação acoplados (*feedback positivo* e *feedback negativo*), atuando simultaneamente sobre uma das variáveis cinéticas no sistema. Os ciclos de retroalimentação positivo e negativo do oscilador funcionam como reações concorrentes, onde um número praticamente ilimitado de diferentes combinações de taxas reacionais pode levar a valores bastantes diferentes de energia de ativação. Nesta descrição, um aumento nas constantes de velocidade das reações pertencentes ao ciclo de retroalimentação positivo (promovido, por exemplo,

1 Introdução

pela variação na temperatura) promove uma diminuição no período enquanto que um aumento nas constantes de velocidade das reações pertencentes ao ciclo de retroalimentação negativo irá aumentar a duração do período de oscilação [45, 46]. Dessa forma podemos entender o efeito da temperatura sobre o período de oscilação como uma combinação das contribuições de cada uma das etapas elementares que sustentam o processo oscilatório (balanço antagônico). A Equação 1.1.12 é a expressão matemática da energia de ativação em uma reação oscilatória [47].

$$E_{a,osc} = \sum_{j(P_+)}^n b_j E_{a,j} + \sum_{i(P_-)}^m b_i E_{a,i} \quad (1.1.12)$$

Nesta formulação, a energia de ativação é dada como uma combinação das energias de ativação das n etapas elementares que pertencem ao conjunto de reações que contribuem para o aumento do período, Σ^+ , e as m etapas elementares que pertencem ao conjunto de reações que contribuem para a diminuição do período, Σ^- , pesados pelos seus respectivos coeficientes de controle, b_j e b_i . O coeficiente de controle, por sua vez, relaciona o período de oscilação P e a constante de velocidade da reação k (Equação 1.1.13) [47].

$$b_i = \frac{\partial \ln P}{\partial \ln k_i} \quad (1.1.13)$$

Desta forma, reações que contribuem para o decréscimo do período, possuem $b < 0$, isto significa que um aumento na constante de velocidade, k , devido a um aumento na temperatura, por exemplo, resulta em uma diminuição do período de oscilação. Na mesma medida, reações com $b > 0$ pertencem ao grupo de reações nas quais o período de oscilação aumenta, diminuindo a dinâmica do oscilador, quando a temperatura do sistema é aumentada. Diante deste fato, a energia de ativação em um processo oscilatório $E_{a,osc}$, pode assumir valores positivos, zero e até mesmo negativos, dependendo do balanço entre as diversas etapas reacionais [47].

1 Introdução

Até o momento os comportamentos observados nos osciladores químicos de bromato em que o substrato orgânico é a 1,4-ciclohexanodiona (bromato/1,4-CHD/ácido e bromato/1,4-CHD/catalisador/ácido) não são tão compreendidos quanto os observados na reação BZ tradicionalmente conhecida. Tal fato tem sido um obstáculo para uma futura aplicação destas reações nos estudos dos fenômenos químicos não-lineares. Apesar de existir um desenvolvimento a respeito dos aspectos mecanísticos dessas reações (na presença e ausência de catalisadores) pouco se sabe sobre a influência que a temperatura exerce sobre suas dinâmicas oscilatórias. Outro aspecto que deve ser considerado é a falta de estudos que se utilizem de técnicas quantitativas, *in situ*, aliadas as tradicionalmente utilizadas como as medidas de potencial. É nesse sentido que espera-se que o presente trabalho, pelo menos parcialmente, deixe alguma contribuição.

2 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo central estudar o efeito da temperatura na dinâmica oscilatória do sistema químico homogêneo bromato/1,4-CHD/ácido sulfúrico, uma vez que entendemos ser este um parâmetro que possui grande influência em praticamente todas as reações químicas. Parâmetros como concentração do substrato orgânico; concentração do íon bromato; e a adição de catalisador também foram investigados. O efeito da temperatura foi avaliado por meio do cálculo da energia de ativação, o qual foi comparado em sistemas químicos similares com e sem catalisador. Os resultados apresentados nesta tese referem-se a três sistemas, assim identificados:

- **S₁**, bromato/1,4-CHD/ácido (sem catalisador);
- **S₂**, bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido (em dois conjuntos de concentração diferentes, **S_{2a}** e **S_{2b}**); e
- **S₃**, bromato/1,4-CHD/trisbipiridina rutênio/ácido.

3 Metodologia experimental

Os experimentos foram realizados em um reator cilíndrico de vidro (90 mL) com tampa de teflon sob agitação e temperatura constantes. A temperatura foi mantida constante por meio de um banho termostático (Marconi® MA184). Para o monitoramento da reação utilizou-se simultaneamente um eletrodo de platina (E_{Pt}) e um eletrodo comercial seletivo a íons brometo (E_{Br^-}) (Orion® 9435BN), ambos medidos com relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma concentração da solução de trabalho ($[H_2SO_4] = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Todos os valores de potencial apresentados tem como referência o eletrodo reversível de hidrogênio. Para a aquisição dos dados foi utilizado um sistema multi-canal da National Instruments®, modelo NI cDAQ-9172. Além do monitoramento eletroquímico, foi feito um monitoramento espectrofotométrico por meio de uma sonda (Ocean Optics® USB400 UV/Vis). Os comprimentos de ondas foram selecionados de acordo com o catalisador metálico. Para a ferroína ($[Fe(o-fen)_3]^{2+}$) os seguintes comprimentos de onda foram monitorados: 364 nm, 446 nm, 487 nm, 529 nm e 613 nm. Para o trisbipiridina rutênio, $[Ru(bpi)_3]^{2+}$, foram acompanhados os seguintes comprimentos de onda: 364 nm, 423 nm, 452 nm, 487 nm. O espectrôfotometro possui um sistema equipado com uma fibra ótica ligada a uma ponta de prova de mergulho com caminho ajustável (2 – 10 mm), a qual foi mantida no reator durante os experimentos. A Figura 3.0.1 exibe uma representação esquemática do sistema experimental descrito acima. A vantagem da configuração experimental acima descrita é realizar medidas de absorção *in situ*. Sempre que possível a análise *in situ* deve ser preferida em relação ao

3 Metodologia experimental

método convencional, deste modo evita-se que as espécies em análise (analito) sofram alterações durante o manuseio e transporte até o equipamento.

As soluções de ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) e trisbipiridina rutênio ($[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$) foram preparadas no momento da realização do experimento. Todas as soluções foram preparadas com água de alta pureza (Mili-Q[®], Millipore). Os reagentes: H_2SO_4 , ácido sulfúrico (Mallinckrodt[®] 97,5%), NaBrO_3 , bromato de sódio (Vetec[®]), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfato de ferro heptahidratado (Merk[®] p.a.), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, 1,4-ciclohexanodiona (Aldrich[®] 98%) e $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, 1,10-fenantrolina (Riedel-de Haën[®] p.a.) foram usados como recebidos.

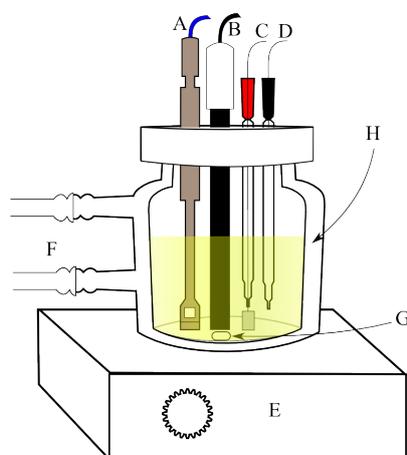


Figura 3.0.1: Esquema do reator experimental. Sonda Ocean Optics USB400 UV/Vis (**A**); eletrodo comercial seletivo a íons brometo Orion 9435BN (**B**); eletrodo de platina (**C**); eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) (**D**); agitador magnético Marconi MA089 (**E**); entrada e saída para banho térmico Marconi MA184 (**F**); barra magnética (**G**); camisa do reator (**H**).

As investigações espaço-temporais foram realizadas em um reator circular (146 mm de diâmetro). Após o início das oscilações no reator volumétrico a mistura foi colocada em um reator *quasi*-bidimensional, formando uma camada fina de solução (2-3 mm) mantida sob iluminação ambiente em uma capela. A evolução espaço-temporal foi registrada com uma câmera fotográfica Sony[®] (DSC-W120).

4 Simulações numéricas

Objetivando aprofundar o entendimento dos processos que compõem o sistema \mathbf{S}_1 , bromato/1,4-CHD/ácido, foram realizadas simulações numéricas com base no mecanismo proposto por Szalai e Kőrös [27]. O mecanismo consiste de 27 reações e 17 espécies (Equação 5.2.2). As constantes usadas nas simulações foram as mesmas relatadas na literatura [27]. O modelo utilizado para simular o comportamento dos sistemas bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido ($\mathbf{S}_2 : \mathbf{S}_{2a}$ e \mathbf{S}_{2b}) e bromato/1,4-CHD/trisbipiridina rutênio/ácido (\mathbf{S}_3), representa uma versão estendida do desenvolvido para explicar as oscilações originadas do sistema sem catalisador (\mathbf{S}_1) [33, 34]. Este mecanismo consiste de 29 reações e 18 espécies (Equação 5.2.4). As constantes usadas nas simulações foram as mesmas relatadas na literatura [33, 34]. A integração das equações diferenciais ordinárias (EDO) não lineares e acopladas foi realizada por meio do programa Wolfram Mathematica 7.0[®] com passo de tempo $\Delta t = 0,05$ para o \mathbf{S}_1 e $\Delta t = 0,03$ para os sistemas \mathbf{S}_2 e \mathbf{S}_3 . Detalhes sobre as condições iniciais podem ser encontrados na Seção 5.2.

5 Resultados e discussão

Três sistemas foram estudados nos quais os seguintes parâmetros foram variados: (a) temperatura (5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C e 45 °C); (b) a presença ou não de um complexo metálico (sem complexo metálico, com ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) ou com o trisbipiridina rutênio ($[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$); (c) a concentração do composto orgânico, o 1,4-ciclohexanodiona (1,4-CHD); e (d) a concentração do bromato (NaBrO_3).

As concentrações utilizadas em cada sistema foram:

(I) Sistema 1 (\mathbf{S}_1), $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(II) Sistema 2a (\mathbf{S}_{2a}), $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+} = 0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. **Sistema 2b (\mathbf{S}_{2b})**, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+} = 0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(III) Sistema 3 (\mathbf{S}_3), $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{bpi})_3]_0^{2+} = 0,33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A tabela 5.1 mostra de forma simplificada a composição de cada sistema estudado.

No presente trabalho a concentração do complexo metálico não varia. Houve tentativas no sentido de realizar experimentos no sistema \mathbf{S}_1 com as concentrações de [1,4-CHD] e $[\text{NaBrO}_3]$ iguais as do sistema \mathbf{S}_{2b} , mas o sistema não apresentou oscilações. Experimentos no sistema \mathbf{S}_3 com concentrações de [1,4-CHD] e $[\text{NaBrO}_3]$ iguais as do sistema \mathbf{S}_1 não foram realizados por não haver tempo hábil na síntese do complexo de

rutênio. Na Tabela 5.1, a coluna **Cor** equivale a cor em que os resultados de cada sistema serão apresentados.

Tabela 5.1: Concentrações iniciais dos reagentes nos sistemas estudados.

Sistema	Cor	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ mol · L ⁻¹	$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+}$ mmol · L ⁻¹	$[\text{Ru}(\text{bpi})_3]_0^{2+}$ mmol · L ⁻¹	$[\text{1,4-CHD}]_0$ mol · L ⁻¹	$[\text{NaBrO}_3]_0$ mol · L ⁻¹	
I) S ₁	preto	1,0	0	0	0,10	0,10	
II)	S _{2a}	verde 1	1,0	0,33	0	0,10	0,10
	S _{2b}	verde 2	1,0	0,33	0	0,05	0,15
III) S ₃	azul	1,0	0	0,33	0,05	0,15	

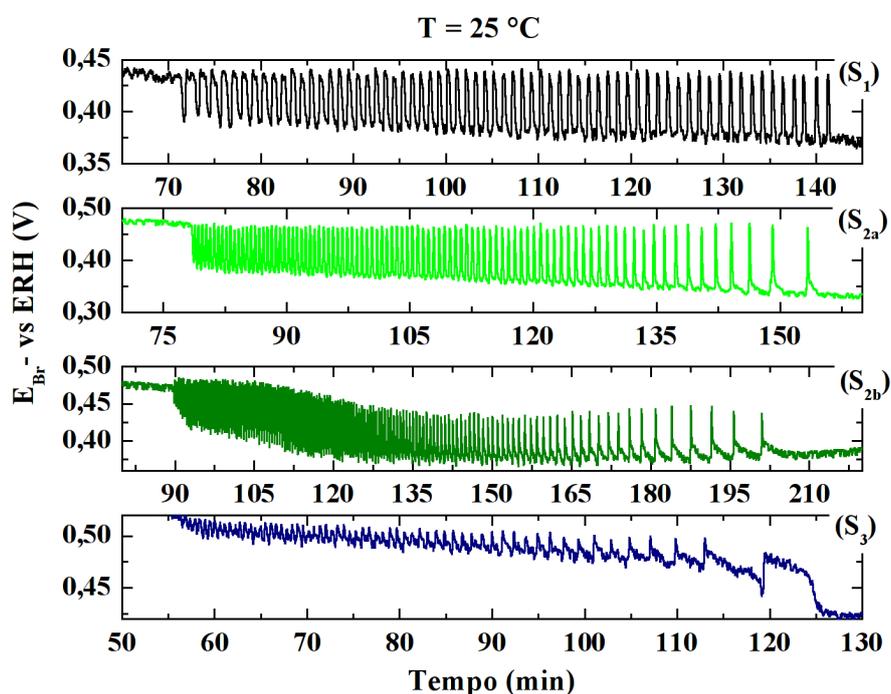
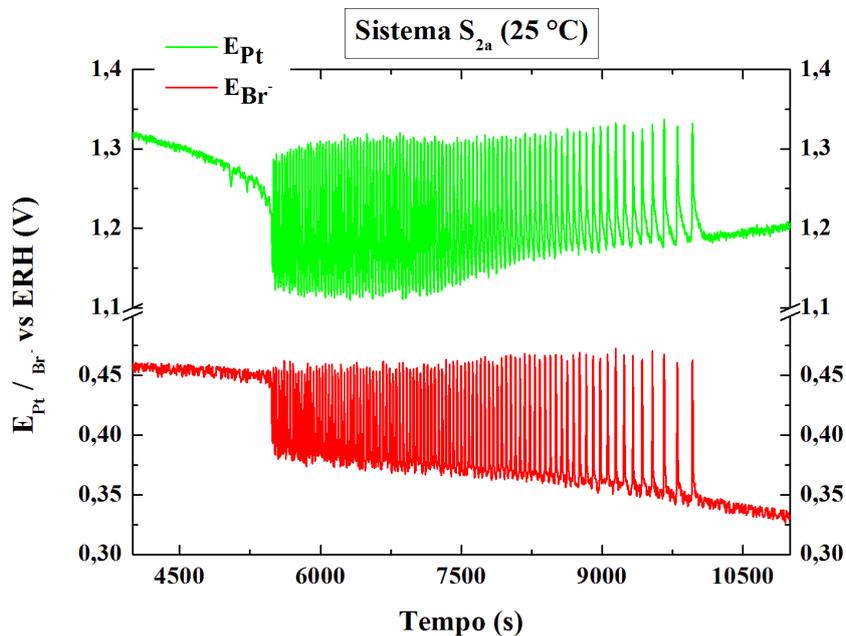


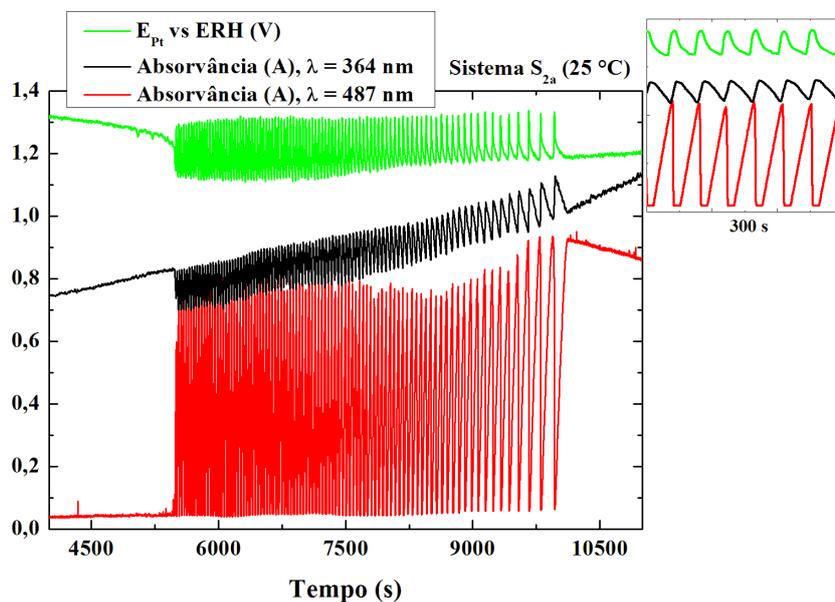
Figura 5.0.1: Evolução temporal do potencial seletivo à brometo (E_{Br^-}) em todos os sistemas estudados na temperatura de 25 °C. (a) S₁ (—). (b) S_{2a} (—). (c) S_{2b} (—). (d) S₃ (—).

Como foi descrito no procedimento experimental, os experimentos foram monitorados eletroquimicamente, com eletrodos de platina e seletivo a íons brometo, e espectrofotometricamente, por uma sonda de UV/Vis. No entanto, a maioria das discussões serão baseadas nas curvas de potenciais com o eletrodo de platina. As Figuras 5.0.1, 5.0.2a e 5.0.2b apresentam séries temporais do potencial seletivo a íons brometo para os

quatro sistemas estudados; do potencial de platina, potencial seletivo a íons brometo e de absorvância para o S_{2a} à 25 °C, respectivamente.



(a) Evolução temporal do potencial de platina E_{Pt} e do potencial seletivo à brometo E_{Br^-} para o sistema S_{2a} na temperatura de 25 °C .



(b) Evolução temporal do potencial de platina E_{Pt} e da absorvância para o sistema S_{2a} na temperatura de 25 °C .

Figura 5.0.2: Séries temporais de potencial de platina, seletivo a íons brometo e absorvância para o sistema S_{2a} na temperatura de 25 °C.

5.1 Medidas potenciométricas

5.1.1 Potencial da Platina (E_{Pt})

Nas medidas do potencial redox da reação de oxidação da 1,4-CHD pelo BrO_3^- em solução ácida, com e sem catalisador, observou-se após um período de indução (τ_{ind}), oscilações no potencial cujos períodos (τ_{ind} e τ_{osc}), amplitude (ΔE) e número total de oscilações (N) diferem substancialmente a cada temperatura considerada.

As Figuras 5.1.2, 5.1.3, 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6, 5.1.7, 5.1.8 e 5.1.9 exibem a evolução temporal do potencial da platina (E_{Pt}) nos três sistemas e cinco temperaturas em que foram estudados. Nas Figuras 5.1.2, 5.1.3 e 5.1.4 pode-se avaliar o efeito da temperatura em um só sistema, e nas Figuras 5.1.5, 5.1.6, 5.1.7, 5.1.8 e 5.1.9 os sistemas são comparados em um mesma temperatura. A 45 °C, a amplitude das oscilações de potencial para os sistemas S_{2b} e S_3 era baixa, de modo que não foi possível distinguir seu sinal do ruído (Figura 5.1.9).

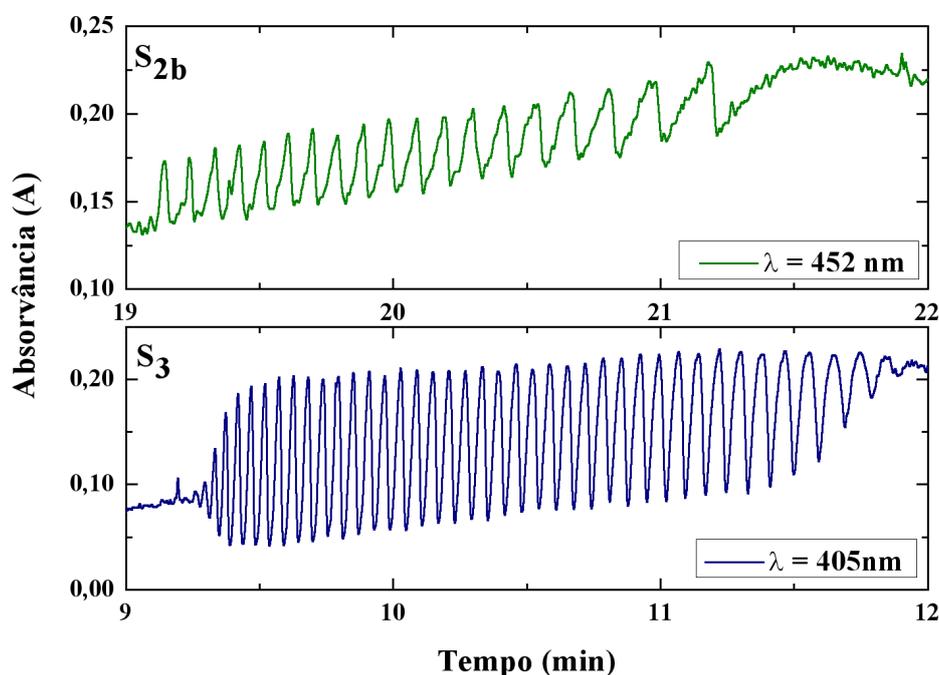


Figura 5.1.1: Espectro de absorção no UV/Vis para os sistemas S_{2b} e S_3 . $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$. Caminho ótico: $b = 4 \text{ mm}$.

Sendo assim, para o cálculo da energia de ativação nesta temperatura foram utilizados os dados (τ_{ind} , $\omega_{2^{\text{a}}\text{osc}}$, $\omega_{\text{média}}$, ω_{I} , ω_{II} e ω_{III}) da evolução temporal da absorvância (Figura 5.1.1). A partir dos resultados apresentados nas Figuras 5.1.2, 5.1.3, 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6, 5.1.7, 5.1.8 e 5.1.9 foi possível analisar e comparar todos os sistemas estudados nas cinco temperaturas por meio de parâmetros extraídos das próprias séries temporais, tais como: período de indução (período que antecede as oscilações), período oscilatório (período que o sistema passa oscilando), amplitude (potencial médio da região oscilatória, ΔE) e número de oscilações (N). A Figura 5.1.9 mostra de maneira esquemática os parâmetros que foram extraídos das séries temporais e que possibilitaram a comparação entre os sistemas estudados no presente trabalho.

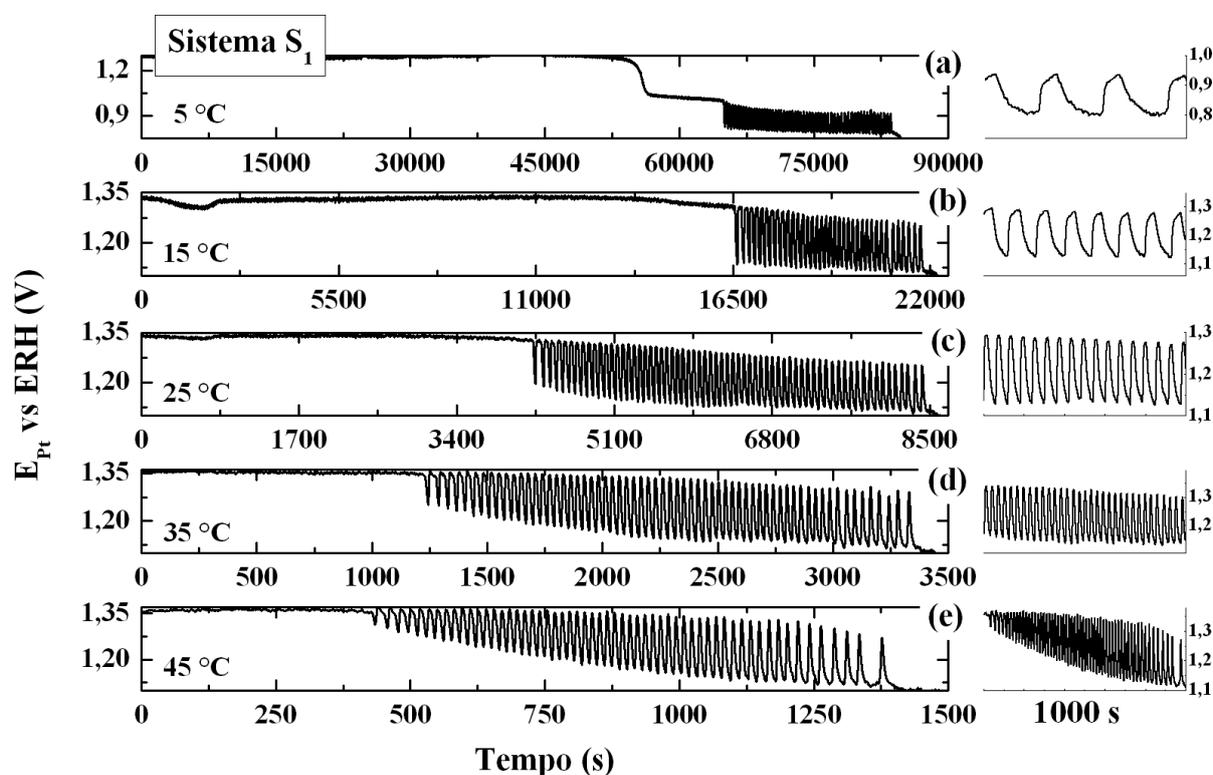
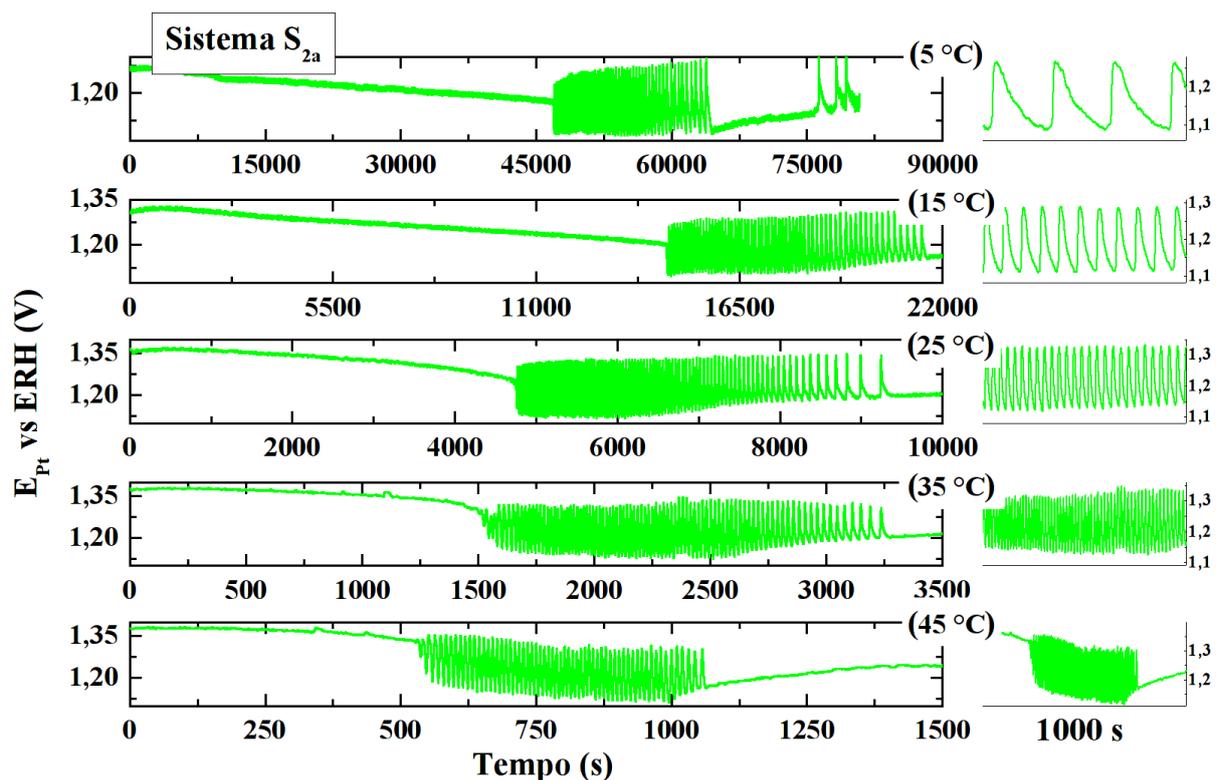
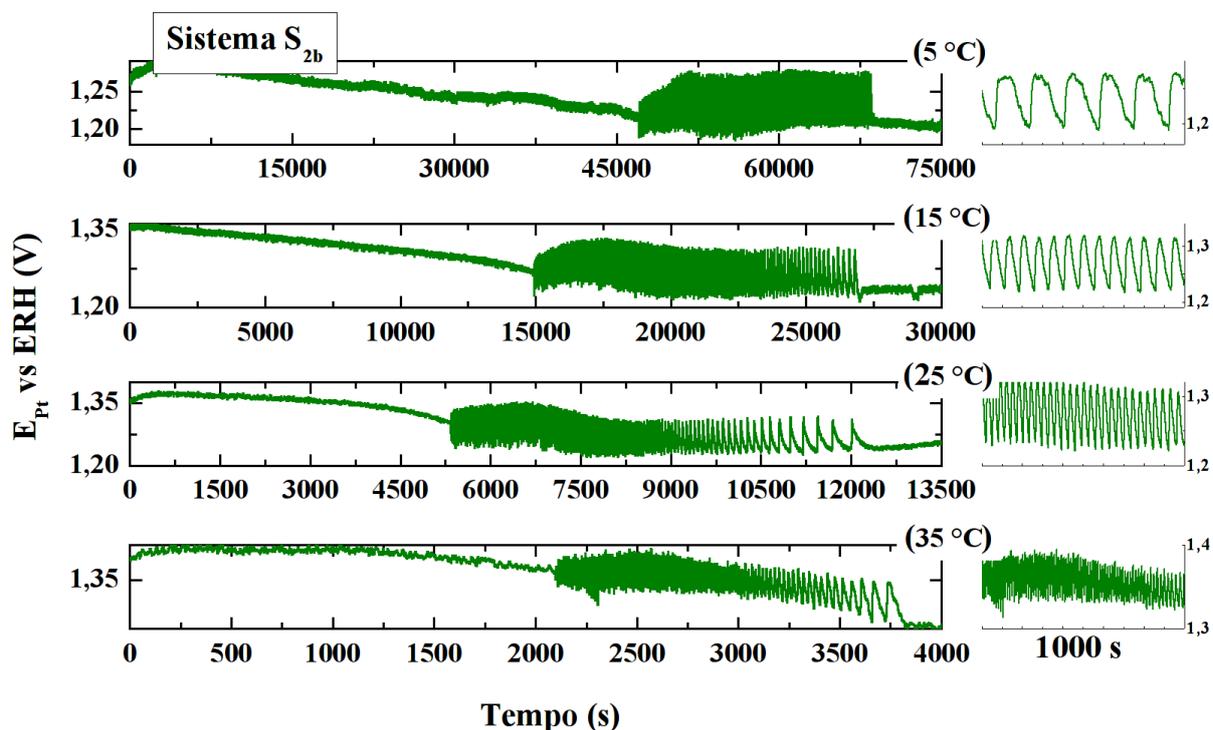


Figura 5.1.2: Evolução temporal do potencial da platina E_{Pt} no sistema S_1 (—) em todas as temperaturas estudadas. (a) 5 °C. (b) 15 °C. (c) 25 °C. (d) 35 °C. (e) 45 °C.



(a) Evolução temporal do potencial da platina E_{Pt} no sistema S_{2a} .



(b) Evolução temporal do potencial da platina E_{Pt} no sistema S_{2b} .

Figura 5.1.3: Evolução temporal do potencial da platina E_{Pt} nos sistemas S_2 em todas as temperaturas estudadas. (a) Sistema S_{2a} (—). (b) Sistema S_{2b} (—).

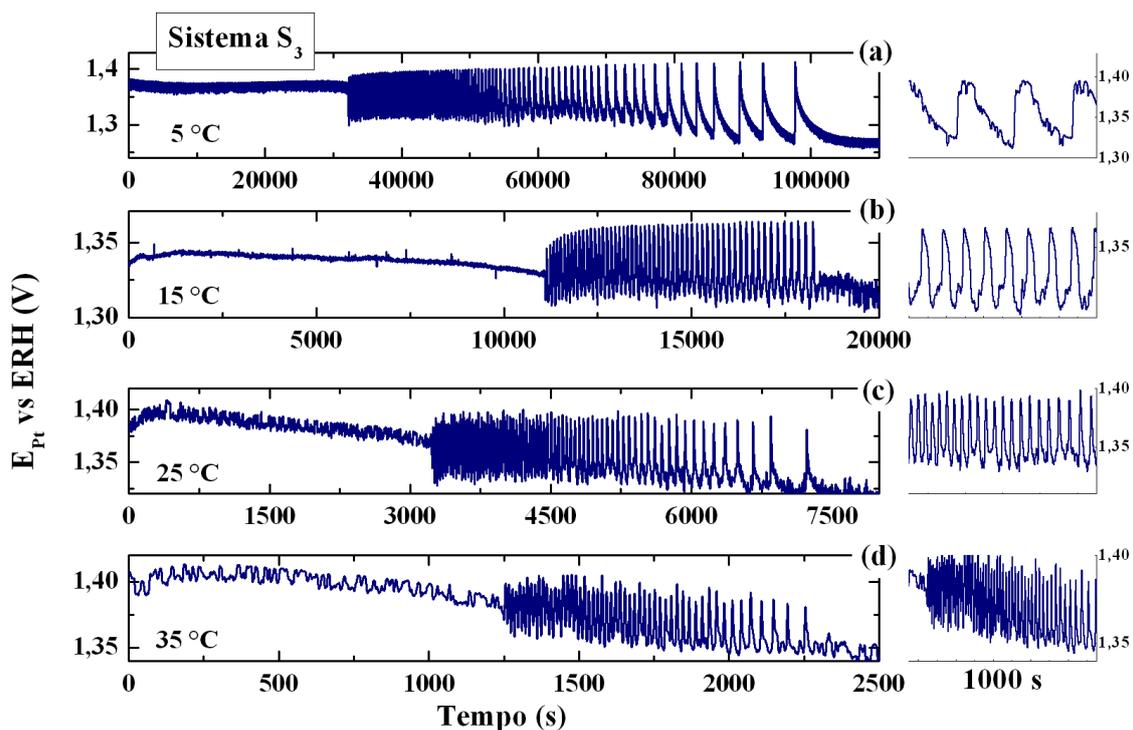


Figura 5.1.4: Evolução temporal do potencial da platina E_{Pt} (—) no sistema S_3 em todas as temperaturas estudadas. (a) 5 °C. (b) 15 °C. (c) 25 °C. (d) 35 °C.

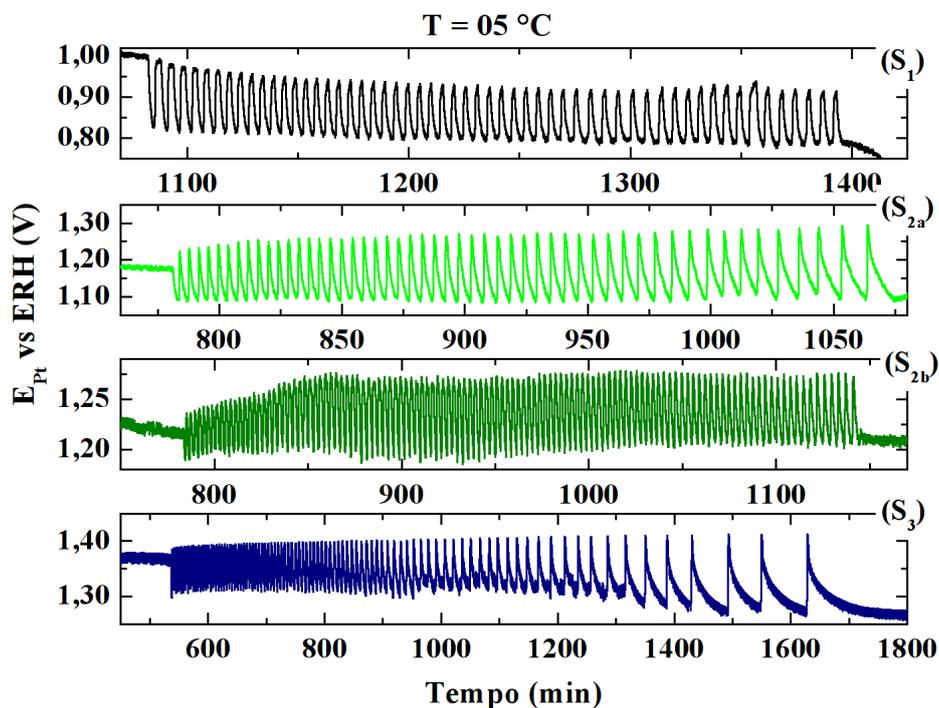


Figura 5.1.5: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 (—), S_{2a} (—), S_{2b} (—) e S_3 (—) na temperatura de 5 °C.

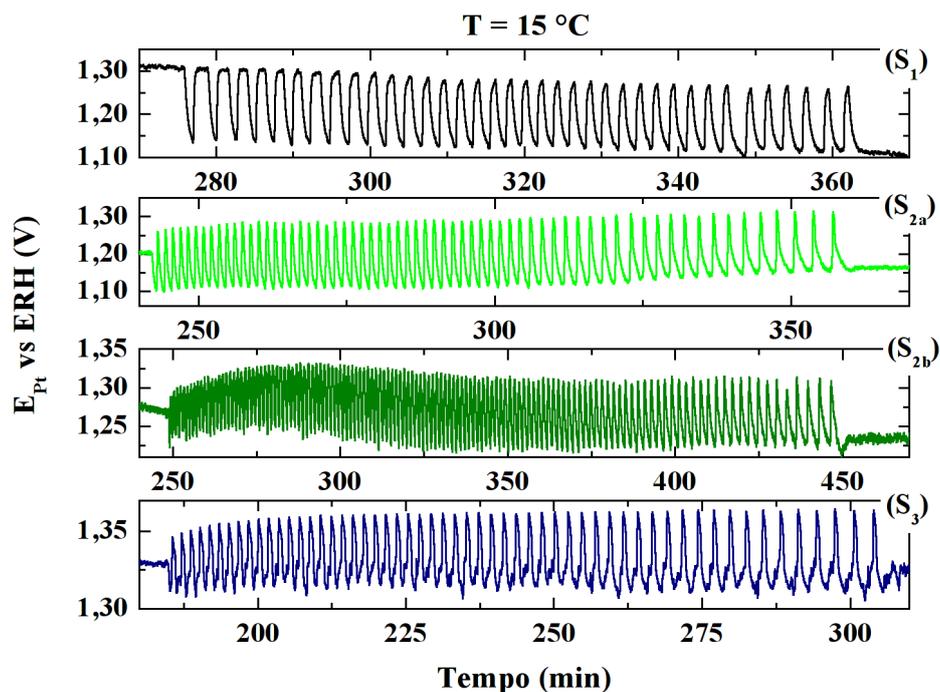


Figura 5.1.6: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 (—), S_{2a} (—), S_{2b} (—) e S_3 (—) na temperatura de 15 °C.

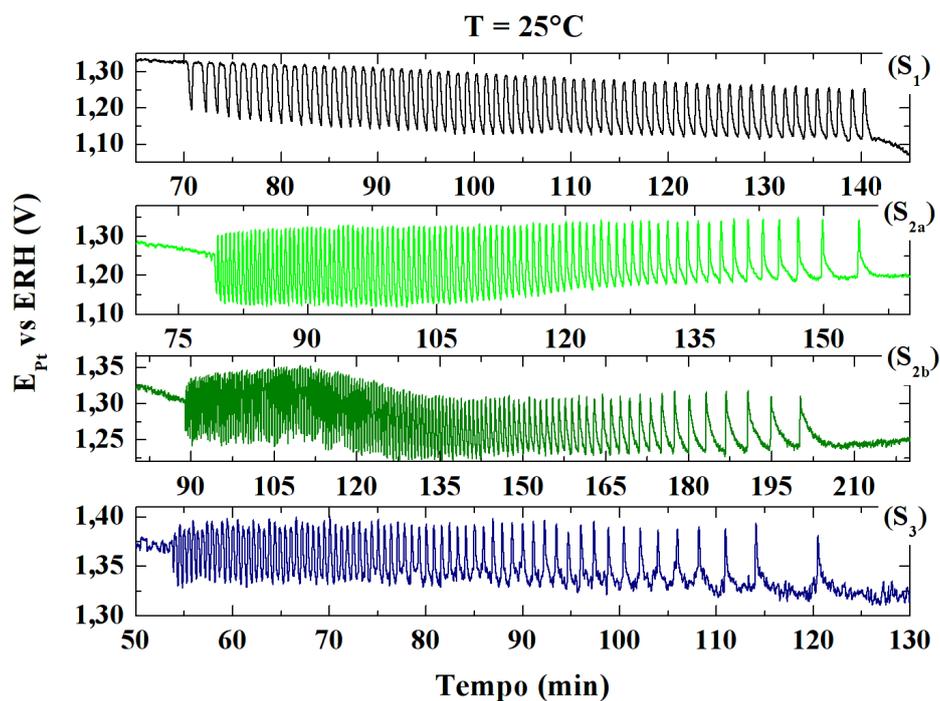


Figura 5.1.7: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 (—), S_{2a} (—), S_{2b} (—) e S_3 (—) na temperatura de 25 °C.

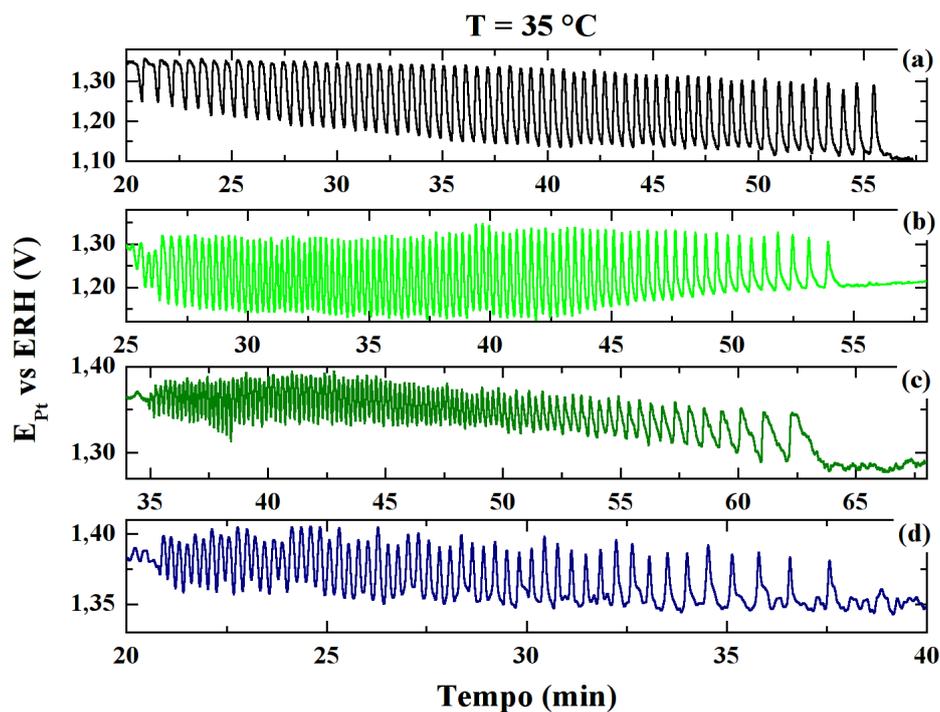


Figura 5.1.8: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 (—), S_{2a} (—), S_{2b} (—) e S_3 (—) na temperatura de 35 °C.

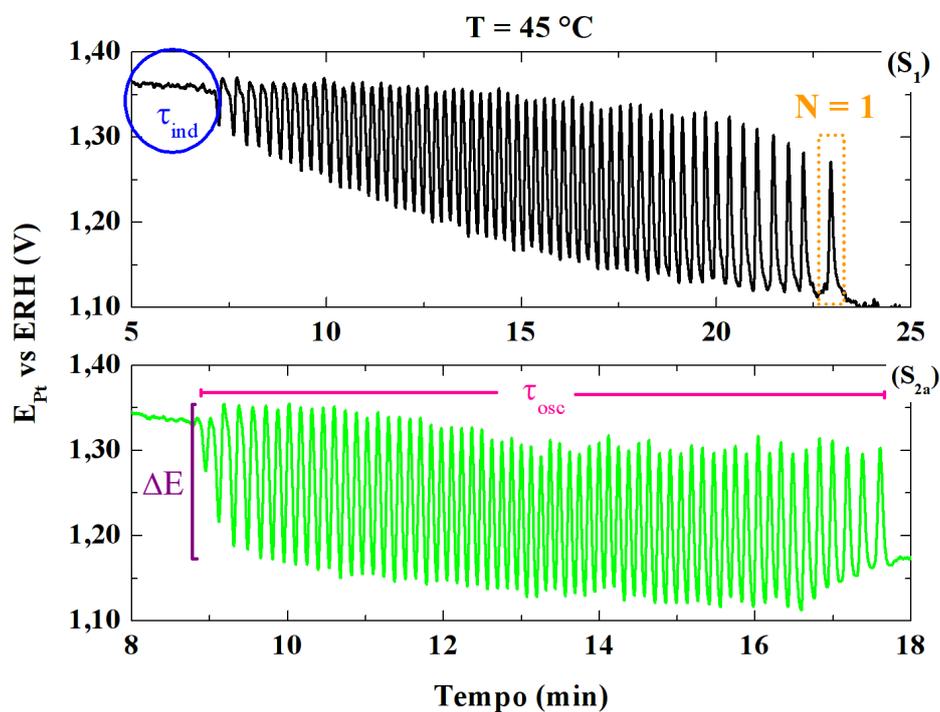


Figura 5.1.9: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) para os sistemas S_1 (—) e S_{2a} (—) na temperatura de 45 °C.

Período de indução ou período pré-oscilatório (τ_{ind})

Primeiramente, pode-se observar que em todos os sistemas, à medida que a temperatura diminui o período de indução aumenta. Em média, cada decréscimo de 10 °C na temperatura equivale a um aumento no período de indução de três vezes. Entretanto, em uma mesma temperatura observa-se dois comportamentos distintos. Nas temperaturas mais altas (25 °C, 35 °C e 45 °C), o sistema com trisbipiridina rutênio (**S₃**) tem menor período de indução comparado com os demais, enquanto que os sistemas com ferroína (**S_{2a}** e **S_{2b}**) possuem os maiores períodos de indução. Além disso, comparando os períodos de indução nos sistemas com ferroína, o **S_{2b}** tem períodos de indução médios 1,3 vezes maior que os do **S_{2a}**. Nas temperaturas mais baixas (15 °C e 05 °C), o sistema **S₃** continua possuindo o período de indução menor que os demais. No entanto, os maiores períodos de indução são encontrados no sistema **S₁**. Nos sistemas com ferroína, o **S_{2b}** possui maiores períodos de indução. A partir desses resultados, pode-se ter uma visão geral de como o complexo metálico influencia no período de indução. Nas temperaturas estudadas, a utilização do rutênio favoreceu a diminuição do tempo de indução. No entanto, para a ferroína, o tempo de indução diminui quando em temperaturas altas e essa diminuição é um pouco mais evidente no **S_{2a}**. A Tabela 5.2 exibe os períodos de indução (maior parte, resultado da média de 2 a 3 experimentos) nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.

Tabela 5.2: Período de indução nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.

Sistema	Período de indução (min)				
	Temperatura (°C)				
	5	15	25	35	45
I) S₁	1100 ± 26	278 ± 3	71 ± 1	21 ± 2	8 ± 1
II) S_{2a}	768 ± 18	242	79 ± 1	26 ± 1	9 ± 1
S_{2b}	784	249	94 ± 5	35	14
III) S₃	536	185	54	20 ± 2	7

A Figura 5.1.10 mostra o efeito da temperatura no período de indução (τ_{ind}) em

vários sistemas BZ (resultados do presente trabalho comparados com outros) [30, 38, 39].

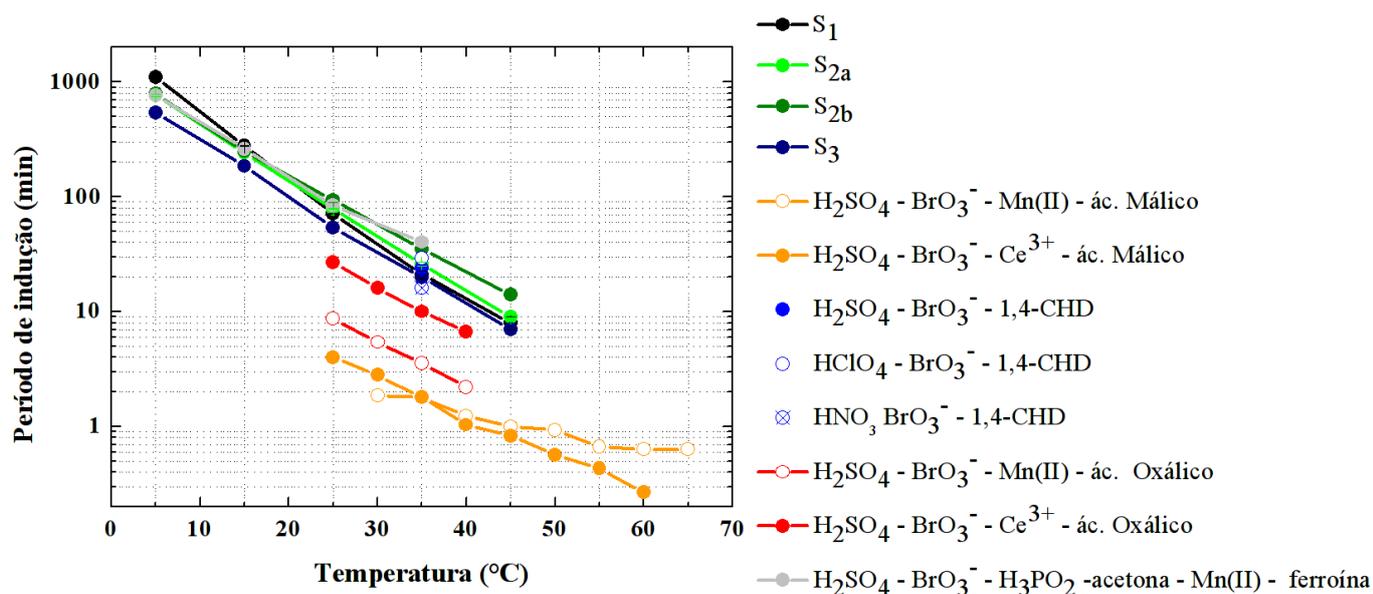


Figura 5.1.10: Período de indução em função da temperatura. S_1 (●). S_{2a} (●). S_{2b} (●). S_3 (●). Ganapathisubramanian, Jaya e Ramaswany (○, ●) [39]. Farage e Désimir (●, ○, ⊗) [30]. Pastapur e Kulkarni (○, ●) [38]. Nogueira, Oliveira e Varela (●) [44].

Observa-se que o τ_{ind} em todos os sistemas do presente trabalho são bem maiores que os τ_{ind} dos demais trabalhos [30, 38, 39] com exceção do sistema estudado por Nogueira et al. [44]. O período de indução está relacionado com o consumo de íons brometo em reações com o bromato, ácido bromoso e ácido hipobromoso (R3, R2 e R1, Eq. 5.2.2). Há evidências que a velocidade da R3 (Eq. 5.2.2) depende da concentração de íons brometo. Quando os íons brometo são consumidos, a velocidade da R2 se torna comparável a reações alternativas para o ácido bromoso ($HBrO_2$) (R4, R5 e R6, Eq. 5.2.2). Em seguida, a hidroquinona e o radical semiquinona (H_2Q e HQ^\bullet) produzem o $HBrO_2$ autocataliticamente (R8, Eq. 5.2.2) [48]. A produção autocatalítica do $HBrO_2$ ocorre somente quando a concentração de íons Br^- cai para um valor crítico. Essencialmente, o que difere os sistemas estudados neste trabalho aos da literatura mostrados na Figura 5.1.10 é o composto orgânico (ácido oxálico [38] e ácido málico [39]). A explicação para os altos valores dos períodos de indução está na reação entre a 1,4 - CHD com o BrO_2^\bullet ,

que não é uma reação favorável. Para que a concentração do íon brometo Br^- diminua é necessário que uma certa quantidade de H_2Q seja formada (10^{-5} - 10^{-4} mol · L⁻¹). Quando isso ocorre, há a reação direta entre o bromato e a H_2Q . Na sequência, a 1,4-benzoquinona (Q) é formada como produto da oxidação e, em uma reação paralela, a 1,4-CHD é bromada. Por meio da formação de BrCHD como intermediário, a 1,4-CHD é convertida a H_2Q pela eliminação de HBr. O íon brometo (Br^-) age como inibidor até o momento que ocorre transferências de oxigênio e sua concentração cai abaixo de um valor crítico. O mecanismo orgânico para a reação bromato/1,4-CHD/ácido foi proposto por Szalai e Kőrös [27] e pode ser visto com mais detalhes na Equação 5.2.2. Também é possível encontrar na Seção 1.1.3, de forma mais detalhada, a descrição de como ocorre o consumo de íons Br^- no sistema bromato/1,4-CHD/ácido.

Na Figura 5.1.10 também é possível observar um ponto de inversão de comportamento (em torno da temperatura de 20 °C) nos sistemas **S₁**, **S_{2a}** e **S_{2b}**. A mesma inversão de comportamento acontece ao sistema estudado por Ganapathisubramanian e colaboradores [39], no entanto em uma temperatura mais alta (em torno de 35 °C). O τ_{ind} observado na temperatura de 35 °C para o sistema **S₁**, é bem próximo ao valor obtido por Farage e Désimir [30] em seu trabalho com o mesmo sistema nas mesmas concentrações. No presente trabalho, em todos os sistemas, o logaritmo do τ_{ind} varia linearmente com a temperatura.

Período oscilatório (τ_{osc})

O período em que o sistema passa oscilando (τ_{osc}), a amplitude (ΔE) e o número (N) de oscilações são fatores que podem fornecer informações importantes sobre a dinâmica oscilatória quando se varia a temperatura.

A Figura 5.1.11 mostra o período oscilatório em função da temperatura nos três sistemas estudados. Inicialmente percebe-se que os sistemas estudados, passam mais tempo oscilando que os demais sistemas BZ encontrados na literatura [38, 39, 42, 49],

até mesmo quando comparado a um sistema de igual composição e concentração inicial [30].

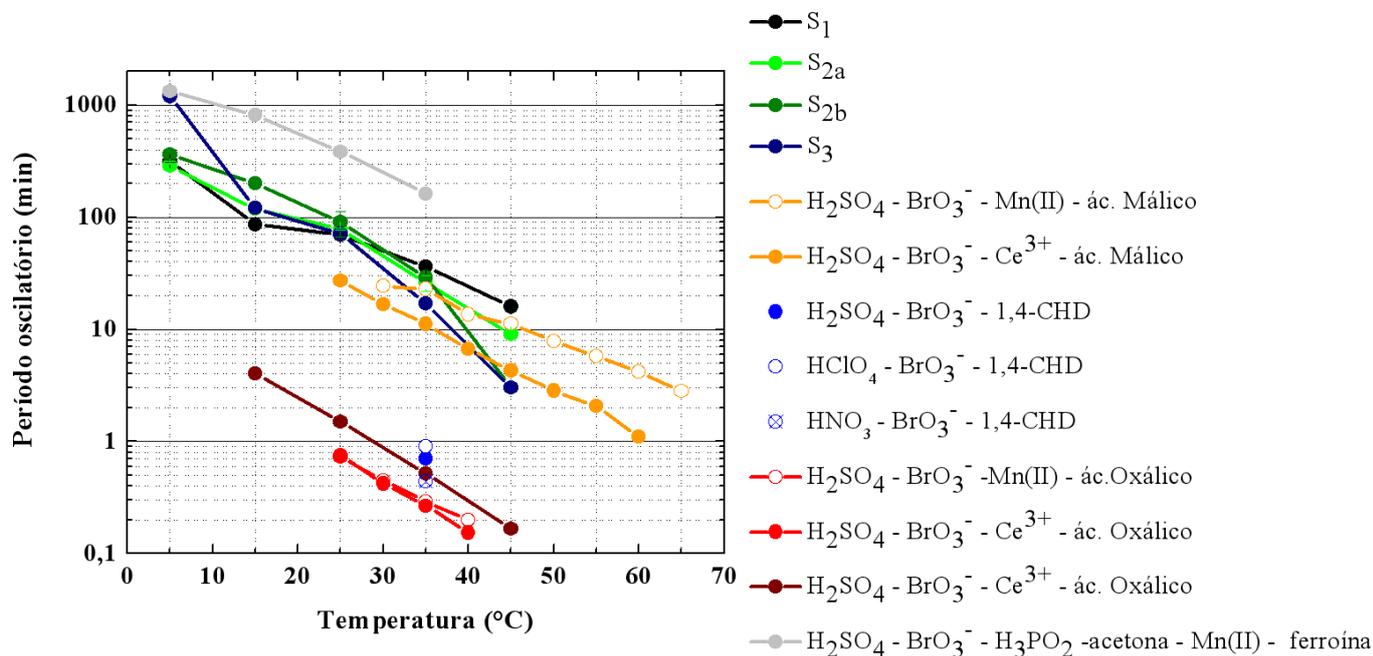


Figura 5.1.11: Período em que o sistema passa oscilando em função da temperatura. S_1 (●). S_{2a} (●). S_{2b} (●). S_3 (●). Ganapathisubramanian, Jaya e Ramaswamy (○, ●) [39]. Farage e Désimir (●, ○, ⊗) [30]. Pastapur e Kulkarni (○, ●) [38]. Basavaraja e Kulkarni (●) [49]. Nogueira, Oliveira e Varela (●) [44].

A segunda observação a ser feita, é a respeito da diferença considerável encontrada entre os valores de τ_{osc} para o S_1 e o sistema de igual composição, concentração e condições experimentais do Farage e Désimir [30]. Essa diferença não foi evidenciada no τ_{ind} ($\tau_{ind} = 21$ min, presente trabalho; $\tau_{ind} = 24$ min, [30]). Na tentativa de encontrar tendências, percebe-se que o τ_{osc} muda seu comportamento em função da temperatura em diversos pontos. Tais pontos de “inversão” de comportamento são:

- o S_1 e o S_{2a} se cruzam em duas temperaturas (≈ 7 °C e ≈ 27 °C), em torno dos 7 °C o τ_{osc} para o S_{2a} é ligeiramente maior que o τ_{osc} para o S_1 , no entanto aproximadamente na temperatura de 27 °C o τ_{osc} para o S_1 se torna maior que o τ_{osc} do S_{2a} ;

5 Resultados e discussão

- b. o \mathbf{S}_1 e o \mathbf{S}_{2b} se cruzam em torno da temperatura de 32 °C. Acima dessa temperatura, o τ_{osc} do \mathbf{S}_1 passa a ser maior;
- c. em 5 °C o \mathbf{S}_3 atinge o maior período oscilatório em relação aos demais sistemas e seu τ_{osc} permanece maior que o do \mathbf{S}_1 até aproximadamente os 25 °C, após essa temperatura o τ_{osc} do \mathbf{S}_1 se torna maior e o τ_{osc} curiosamente atinge o menor valor em relação aos demais sistemas (\mathbf{S}_{2a} , \mathbf{S}_{2b} e \mathbf{S}_3) na temperatura de 45 °C ;
- d. o \mathbf{S}_{2a} e o \mathbf{S}_{2b} se cruzam em torno da temperatura de 35 °C, de tal maneira que o τ_{osc} do \mathbf{S}_{2b} é maior até os 35 °C, chegando ao menor valor encontrado de τ_{osc} aos 45 °C;
- e. em torno da temperatura de 18 °C, os sistemas \mathbf{S}_{2a} e \mathbf{S}_3 se cruzam e em torno dos 20 °C o τ_{osc} do \mathbf{S}_{2a} é ligeiramente maior que o do \mathbf{S}_3 ;
- f. finalmente, em torno dos 13 °C, o τ_{osc} do \mathbf{S}_{2b} se torna maior do que no \mathbf{S}_3 .

Outras informações podem ser extraídas a respeito do efeito da temperatura no período oscilatório quando se observa a Figura 5.1.11: exceto o sistema estudado por Nogueira e colaboradores [44], apenas o estudado por Ganapathisubramaniam e colaboradores [39] possui períodos oscilatórios próximos aos dos sistemas estudados no presente trabalho; em nenhum dos sistemas estudados no presente trabalho, o logaritmo do τ_{osc} em função da temperatura possuir perfil linear, iguais aos encontrados nos sistemas estudados por Farage e Désimir [30], Pastapur e Kulkarni [38], Basavaraja e Kulkarni [49] e Nogueira e colaboradores [44]; e, finalmente o fato de que mesmo tendo sido operado em regime de fluxo contínuo (CSTR do inglês “*continuous-flow stirred-tank reactor*”), o sistema estudado por Basavaraja e Kulkarni exibe perfil semelhante aos demais, realizados em batelada. A Tabela 5.3 exibe os períodos oscilatórios (τ_{osc}) nos três sistemas e cinco

temperaturas estudadas. Na sua maioria os valores mostrados são resultado da média entre 2 e/ou 3 experimentos.

Tabela 5.3: Período oscilatório nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.

Sistema	Período oscilatório (min)				
	Temperatura (°C)				
	5	15	25	35	45
I) S_1	315 ± 9	86 ± 2	70 ± 2	36,3 ± 0,5	16 ± 1
II) S_{2a}	286 ± 12	118	78 ± 1	26 ± 4	9,2 ± 0,5
S_{2b}	362	201	90 ± 23	29	3
III) S_3	1203	121	71	17 ± 1	3

De maneira geral, comparando os sistemas estudados no presente trabalho (S_1 , S_{2a} , S_{2b} e S_3) com os da literatura [38, 39] tem-se que estes passam mais tempo oscilando, apesar de levarem um tempo maior para atingirem o regime oscilatório.

Amplitude (ΔE)

A amplitude média em função da temperatura para os três sistemas estudados é mostrada na Figura 5.1.12. Comparando os sistemas, dois comportamentos se destacam, o S_{2a} e o S_{2b} possuem perfis semelhantes e os sistemas S_1 e S_3 possuem perfis completamente distintos. Com relação aos sistemas S_{2a} e S_{2b} , destacamos o valor de $\Delta E = 2,6$ vezes maior do sistema S_{2a} em relação ao S_{2b} observado em quase toda a faixa de temperatura. Outro fato interessante está na temperatura coincidente em que foi encontrado o maior valor de ΔE em ambos os sistemas, 25 °C. Em um sistema estudado por Basavaraja e Kulkarni [49], o maior valor de ΔE também foi na temperatura de 25 °C, no entanto quando comparado ao S_{2a} esse valor é menor. Os sistemas S_1 e S_3 , por sua vez, exibiram comportamentos completamente distintos. Os maiores valores de ΔE para o S_1 estão nas temperaturas de 15 °C e 35 °C, exatamente onde estão os menores valores de ΔE para o S_3 e os maiores valores de ΔE para o S_3 , nas temperaturas de 5 °C e 45°C, estão exatamente onde encontram-se os menores valores de ΔE para o S_1 .

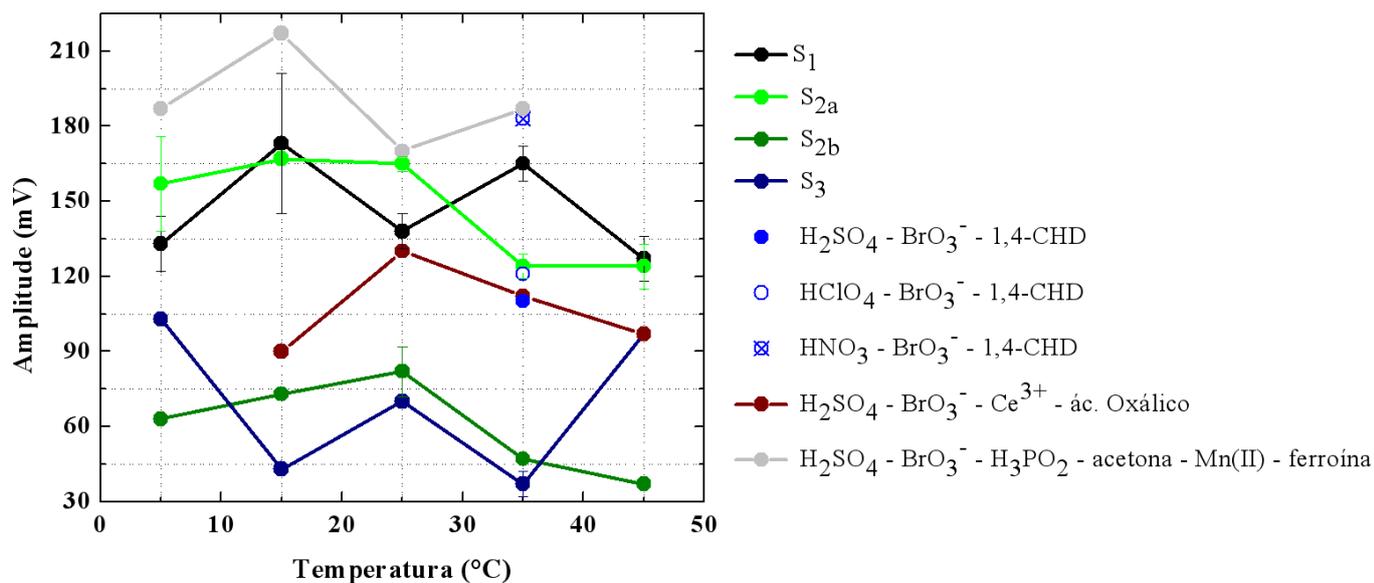


Figura 5.1.12: Amplitude média das oscilações em função da temperatura. S_1 (●). S_{2a} (●). S_{2b} (●). S_3 (●). Farage e Désimir (●, ○, ⊗) [30]. Basavaraja e Kulkarni (●) [49]. Nogueira, Oliveira e Varela (●) [44].

O valor médio de ΔE encontrado na temperatura de 35 °C no S_1 é 1,6 vezes superior ao valor obtido por Farage e Désimir [30] em um sistema estudado sob condições experimentais, composição e concentração inicial semelhantes.

Tabela 5.4: Amplitude média das oscilações nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.

Sistema	Amplitude (mV)				
	Temperatura (°C)				
	5	15	25	35	45
I) S_1	133 ± 11	173 ± 28	138 ± 7	165 ± 7	127 ± 9
II) S_{2a}	157 ± 19	167	165 ± 3	124 ± 5	124 ± 9
S_{2b}	63	73	82 ± 10	47	37
III) S_3	103	43	70	37 ± 5	97

Apesar de perfis diferentes, os sistemas S_1 e S_{2a} , bem como os sistemas S_{2b} e S_3 , se assemelham nos valores médios de ΔE . Vale ressaltar que as maiores amplitudes obtidas com o presente trabalho estão nos sistemas S_1 e S_{2a} ($\cong 150$ mV). Contudo o sistema estudado por Nogueira e colaboradores [44] apresentou maiores amplitudes ($\cong 190$ mV).

A Tabela 5.4 exibe os valores de ΔE obtidos nos três sistemas e cinco temperaturas estudadas. Os valores mostrados são resultado (na sua maioria) da média entre 2 e/ou 3 experimentos.

Número de oscilações (N)

A Figura 5.1.13 exibe o número de oscilações em função da temperatura para os três sistemas estudados e mais dois conjuntos da literatura [30, 44].

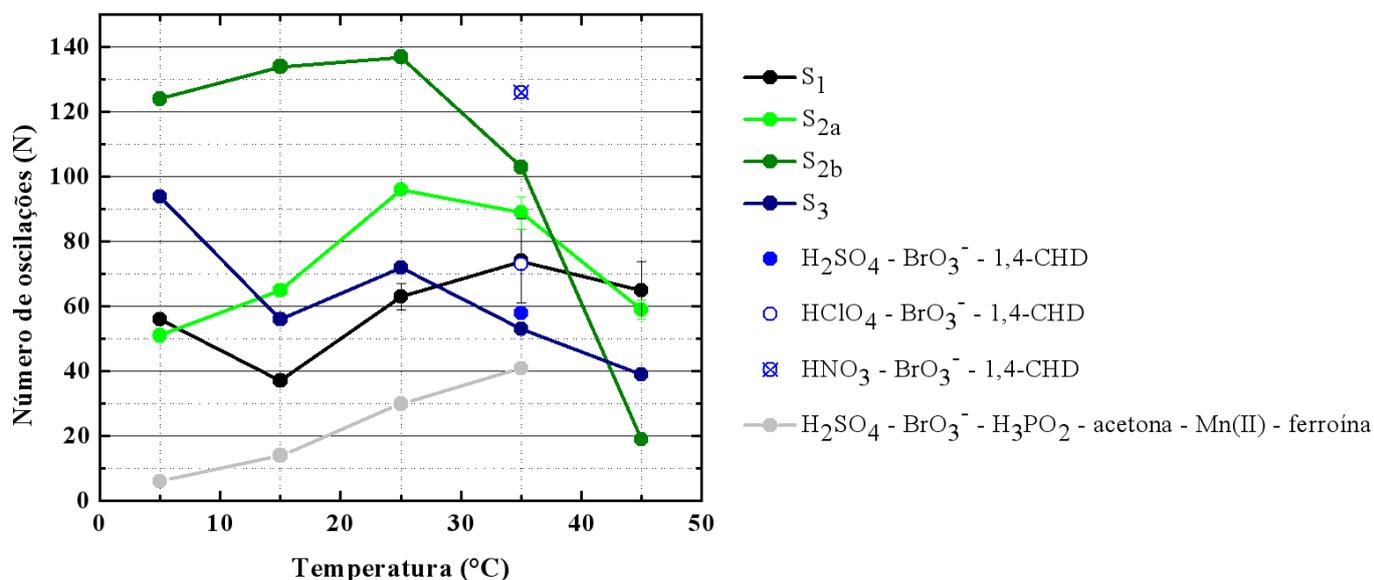


Figura 5.1.13: Número de oscilações em função da temperatura. S₁ (●). S_{2a} (●). S_{2b} (●). S₃ (●). Farage e Désimir (●, ○, ⊗) [30]. Nogueira, Oliveira e Varela (●) [44].

Inicialmente podemos perceber que, diferente do que foi visto para o tempo de indução, período oscilatório e amplitude, os sistemas que contém ferroína (S_{2a} e S_{2b}, presente trabalho e Nogueira e colaboradores [44]) possuem perfis distintos. No sistema estudado por Nogueira e colaboradores [44] o número de oscilações aumenta a medida que a temperatura aumenta. Em 35 °C o sistema atinge seu maior número de oscilações apesar de ainda ser o menor em relação aos demais sistemas na mesma temperatura. No entanto nos sistemas S_{2a} e S_{2b}, o aumento do número de oscilações com o aumento

5 Resultados e discussão

da temperatura ocorre até os 25 °C, após essa temperatura, o N cai. Outro fato que se destaca é o comportamento do \mathbf{S}_{2b} . Aos 5 °C o sistema \mathbf{S}_{2b} possui o maior N e quando chega aos 45 °C atinge o menor N (em relação aos demais sistemas). Mais uma vez o sistema de composição, concentração e condições experimentais semelhantes, estudado por Farage e Désimir [30], difere do \mathbf{S}_1 . Comparando agora os sistemas estudados no presente trabalho, verificamos mais uma vez inversões nos perfis das curvas, listadas a seguir:

- a. o \mathbf{S}_1 e o \mathbf{S}_{2a} se cruzam em dois pontos, em torno dos 7 °C onde N, para os dois sistemas, são próximos e, em torno de 42 °C, onde novamente o valor de N dos dois são próximos;
- b. o \mathbf{S}_1 e o \mathbf{S}_{2b} se cruzam em torno dos 38 °C. Durante toda a faixa de temperatura os perfis das curvas desses dois sistemas são opostos. Na temperatura de 45 °C o maior N é do \mathbf{S}_1 ;
- c. em aproximadamente 27 °C as curvas dos sistemas \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_3 se cruzam, no entanto, o N médio de ambos são semelhantes;
- d. os perfis das curvas dos sistemas \mathbf{S}_{2a} e \mathbf{S}_{2b} se cruzam em 37,5 °C e apesar de possuírem perfis semelhantes até a temperatura em que se cruzam, o N médio para o \mathbf{S}_{2b} é significativamente maior;
- e. as curvas dos sistemas \mathbf{S}_{2a} e \mathbf{S}_3 se cruzam em torno dos 14 °C, a partir desse ponto o comportamento das curvas são semelhantes, atingem o N máximo em 25 °C e o N mínimo em 45 °C;
- f. e finalmente os sistemas \mathbf{S}_{2b} e \mathbf{S}_3 que se cruzam em torno dos 42 °C, até esse ponto os perfis são bastantes distintos.

A Tabela 5.5 apresenta o número de oscilações para os três sistemas e cinco temperaturas estudadas.

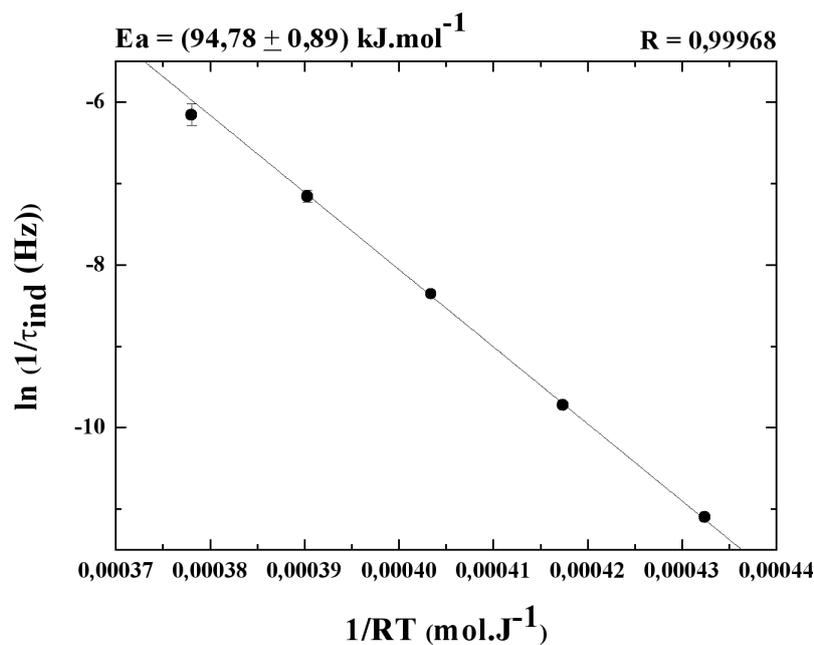
Tabela 5.5: Número de oscilações nas cinco temperaturas e três sistemas estudados.

Sistema	Número de oscilações (N)				
	Temperatura (°C)				
	5	15	25	35	45
I) S ₁	56 ± 1	37 ± 1	63 ± 4	74 ± 13	65 ± 9
II) S _{2a}	51 ± 1	65	96 ± 1	89 ± 5	59 ± 3
S _{2b}	124	134	137 ± 1	103	19
III) S ₃	94	56	72	53 ± 1	39

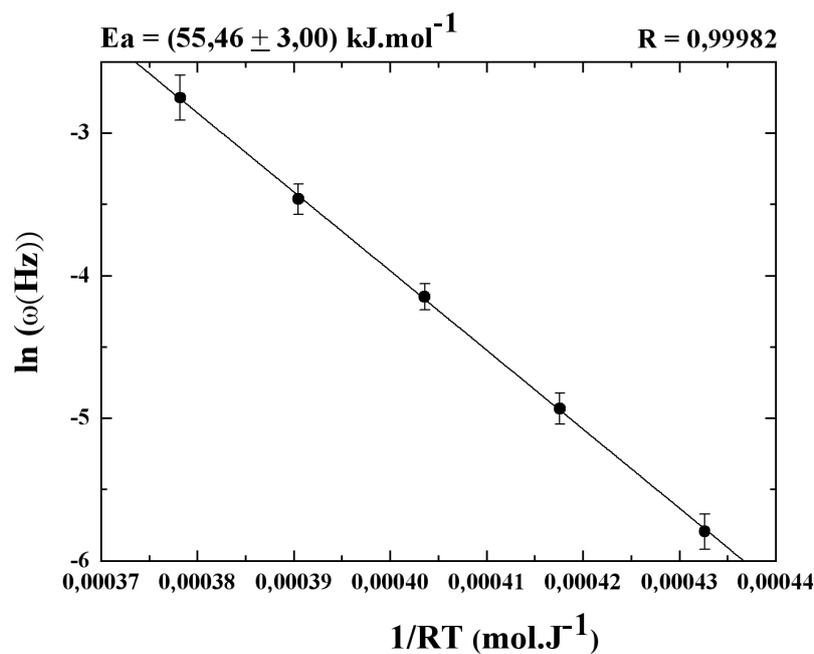
Os resultados indicam que os S_{2a} e S_{2b} são mais estáveis que os S₁ e S₃, uma vez que quanto maior o número de oscilações, maior é a estabilidade do oscilador.

5.1.2 Energia de ativação

Analisando a influência da temperatura em todos os sistemas estudados, verificou-se que o gráfico nas coordenadas de Arrhenius ($\ln \omega$ vs $1/RT$) é linear dentro da faixa de temperatura investigada, com um bom grau de correlação (coeficiente de correlação maior que 0,98). Como consequência pode-se caracterizar a dependência da temperatura por meio dos valores da energia de ativação (E_a). Da mesma forma a influência da temperatura no tempo de indução foi examinada, ainda nas coordenadas de Arrhenius ($\ln 1/\tau_{\text{ind}}$ vs $1/RT$), o que também fornece uma dependência linear na faixa de temperatura estudada (Figura 5.1.14) [37, 38, 50]. Uma vez que as séries de potenciais mostraram que as frequências (ω) das oscilações variam ao longo do tempo, foi necessário avaliar qual região seria a mais apropriada, ou qual região representaria melhor a reação global para efeito do cálculo da energia de ativação. Kőrös [37] justifica as variações nas frequências de oscilações ao longo do tempo devido a mudanças nas concentrações dos reagentes.



(a) $\ln\left(\frac{1}{\tau_{\text{ind}}}\right)$ vs $\frac{1}{RT}$



(b) $\ln(\omega)$ vs $\frac{1}{RT}$

Figura 5.1.14: Gráfico nas coordenadas de Arrhenius para o sistema S_1 . (a) $\ln(1/\tau_{\text{ind}})$ vs $1/RT$, coeficiente de correlação $R = 0,99968$; (b) $\ln(\omega)$ vs $1/RT$, coeficiente de correlação $R = 0,99982$.

Por considerar as oscilações químicas como uma série de reações autocatalíticas “explosivas” ocorrendo com certa frequência (a trata como uma reação monomolecular, calculando a energia de ativação por intermédio da Equação de Arrhenius e utilizando a frequência da segunda ou terceira oscilação). Kőrös [37] concluiu que a energia de ativação não depende da natureza do catalisador (potencial redox) e da concentração (na faixa em que foi considerada). Segundo Kőrös [37], este fato identifica a química de uma reação de “explosão”.

Em 1991, Pastapur e Kulkarni [38] calcularam a energia de ativação para sistemas com dois substratos orgânicos (ácido sulfúrico/bromato/ácido oxálico/acetona/Mn(II) ou Ce(III)) e concluíram que a energia de ativação para estes sistemas na faixa de concentração estudada, não depende da natureza do catalisador (potencial redox). No entanto, nesse mesmo trabalho Pastapur e Kulkarni [38] relatam que a abordagem utilizada foi baseada em um tratamento monomolecular mas que o sistema como um todo envolve uma série de etapas. Pastapur e Kulkarni [38] descrevem que é possível que as reações autocatalíticas que levam à produção de bromo e espécies metálicas oxidadas são semelhantes, mas que a parte final da reação onde existem oscilações de períodos diferentes do início da reação, envolva um consumo de bromo e de espécies metálicas oxidadas diferentes. Adicionalmente, os autores vão além quando afirmam que um melhor entendimento poderia ser alcançado se a energia de ativação fosse calculada para vários passos elementares como o realizado por Kumpinsky e Epstein [51].

Em 1978, Ganapathisubramanian e colaboradores [39], no trabalho intitulado “*Oscillatory Reaction - Apparent Energy of Activation*”, obtiveram a energia de ativação para o processo global da reação, utilizando também a Equação de Arrhenius e com períodos de oscilações do início da reação. O sistema era composto de ácido sulfúrico, ácido málico, bromato, Mn(II) ou Ce(III). Os autores verificaram que a energia de ativação do sistema contendo íons cério é maior ($21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) que para o

sistema contendo manganês em todos os casos e considerando os diferentes tempos (τ_{ind} ou $1/\omega$).

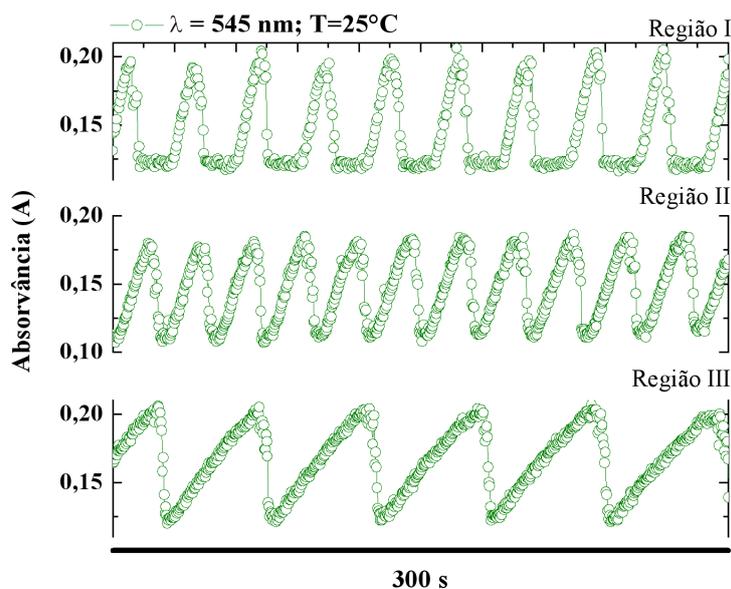
Strizhak e Didenko [50], também utilizaram a Equação de Arrhenius no cálculo da energia de ativação e afirmaram que os valores obtidos foram efetivos devido à reação BZ ser uma reação de muitos caminhos. Strizhak e Didenko [52] relataram que os valores de energia de ativação calculados a partir de dados experimentais não podem ser atribuídos a qualquer processo especial na reação BZ.

O trabalho de Nagy e Kőrös [42] foi provavelmente o primeiro a mostrar que a energia de ativação é significativamente dependente do sistema BZ e sua composição. Realizando uma análise numérica os autores alegaram que a frequência de oscilação era controlada pela taxa de reação entre íons brometo e íons bromato para formar ácido hipobromoso e ácido bromoso, e que outras reações que consomem íons brometo deveriam ser consideradas no cálculo da energia de ativação.

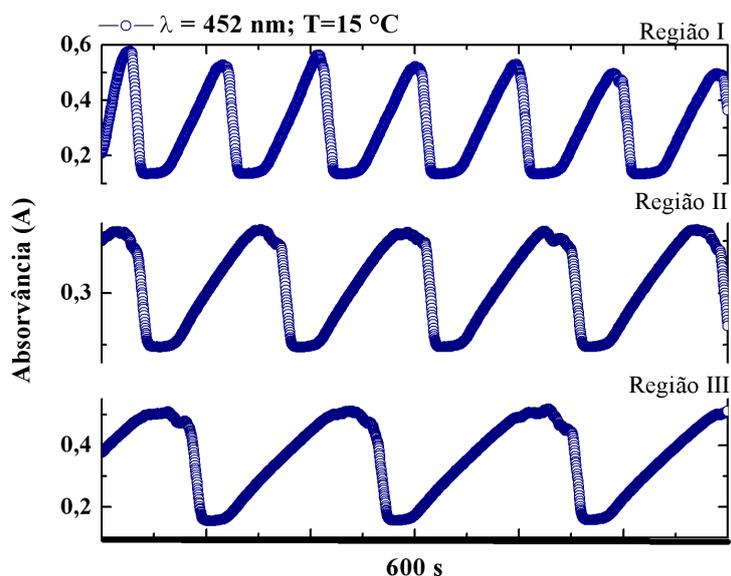
Em 1997, Anic e colaboradores [43] publicaram um trabalho a respeito do cálculo da energia de ativação em uma reação Bray-Liebhafsky. Os autores relataram que mesmo que as concentrações iniciais dos reagentes sejam constantes, dependendo do método de determinação, diferentes valores de energia de ativação podem ser obtidos. Os autores [43] sugeriram seis métodos diferentes que podem ser aplicados para calcular as energias de ativação na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Recentemente, Nogueira e colaboradores [44] verificaram a existência de três padrões oscilatórios sequenciais em cada temperatura como apresentados na introdução (Figura 1.1.5). Baseados nos diferentes padrões oscilatórios estimaram a energia de ativação em diferentes momentos da reação. No presente trabalho, percebe-se nas Figuras 5.1.15a e 5.1.15b como a frequência de oscilação varia no tempo em uma mesma série, apesar da forma da oscilação não se alterar.

5 Resultados e discussão



(a) Espectro de absorção no UV/Vis para o S_{2b} . $T = 25^\circ\text{C}$. Caminho ótico, $b = 4\text{ nm}$. $\lambda = 545\text{ nm}$.



(b) Espectro de absorção no UV/Vis para o S_3 . $T = 15^\circ\text{C}$. Caminho ótico, $b = 4\text{ nm}$. $\lambda = 452\text{ nm}$.

Figura 5.1.15: Evolução temporal do período. (a) Sistema S_{2b} . (b) Sistema S_3 .

Uma maneira encontrada para avaliar como a frequência das oscilações varia no tempo foi colocar os períodos de oscilação em função do tempo, em cada sistema e temperatura estudados (Figuras 5.1.16, 5.1.18a, 5.1.18b e 5.1.19). Esse procedimento

foi também realizado por Dutt e Banerjee [53].

As Figuras 5.1.16, 5.1.18, e 5.1.19 mostram a evolução temporal do período nos três sistemas e nas cinco temperaturas estudadas.

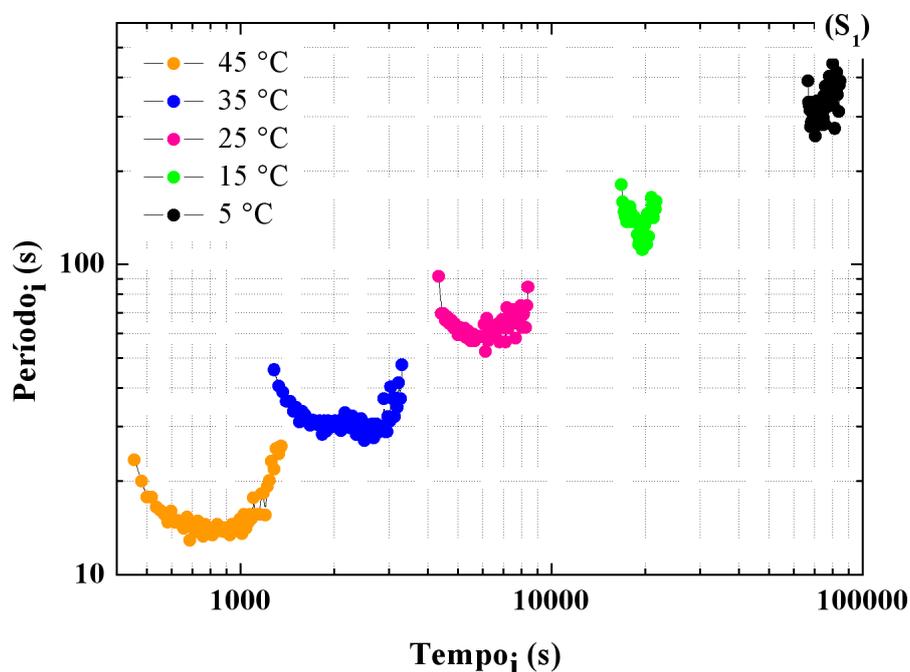
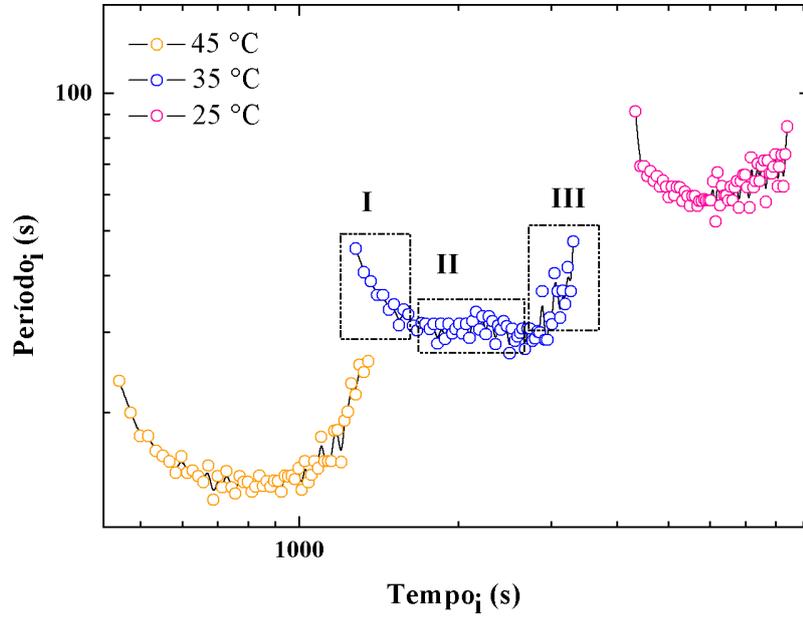


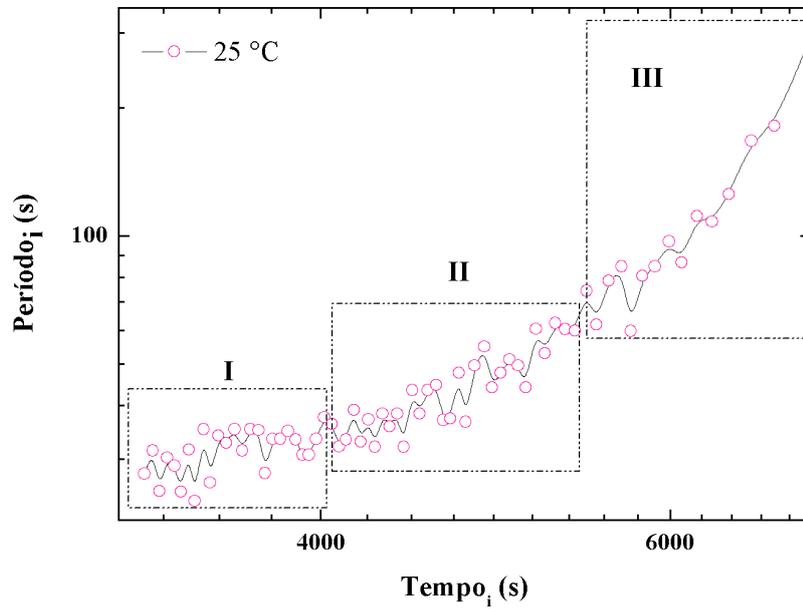
Figura 5.1.16: Evolução temporal do período no sistema S_1 . Temperaturas: (○) 45 °C; (○) 35 °C; (○) 25 °C; (○) 15 °C e (○) 5 °C.

Para o S_1 percebe-se três regiões distintas, na forma de “U”, no entanto, quando se adiciona o catalisador o perfil modifica de forma que as três regiões não sejam tão distinguíveis (Figura 5.1.17: 5.1.17a e 5.1.17b). A primeira região (região I) corresponde à transição de um regime estacionário para um regime oscilatório. A segunda região (região II) corresponde a um regime oscilatório intermediário com período aproximadamente constante (Figura 5.1.17: 5.1.17a e 5.1.17b). A terceira região (região III) corresponde ao final do regime oscilatório, e por isso o aumento do período (diminuição da frequência). Um sistema que tende ao equilíbrio (não esquecendo que o equilíbrio também corresponde a um estado estacionário) não oscila e o período tende ao infinito. Em razão da natureza dessas três etapas descritas anteriormente, o gráfico nas coordenadas período e tempo adquire a forma de “U”. A adição do catalisador ao sistema parece

favorecer uma transição mais rápida entre as regiões I e II de modo que o perfil se modifica de forma tal que a curva perde o ramo das regiões I e II (Figura 5.1.17: 5.1.17a e 5.1.17b).

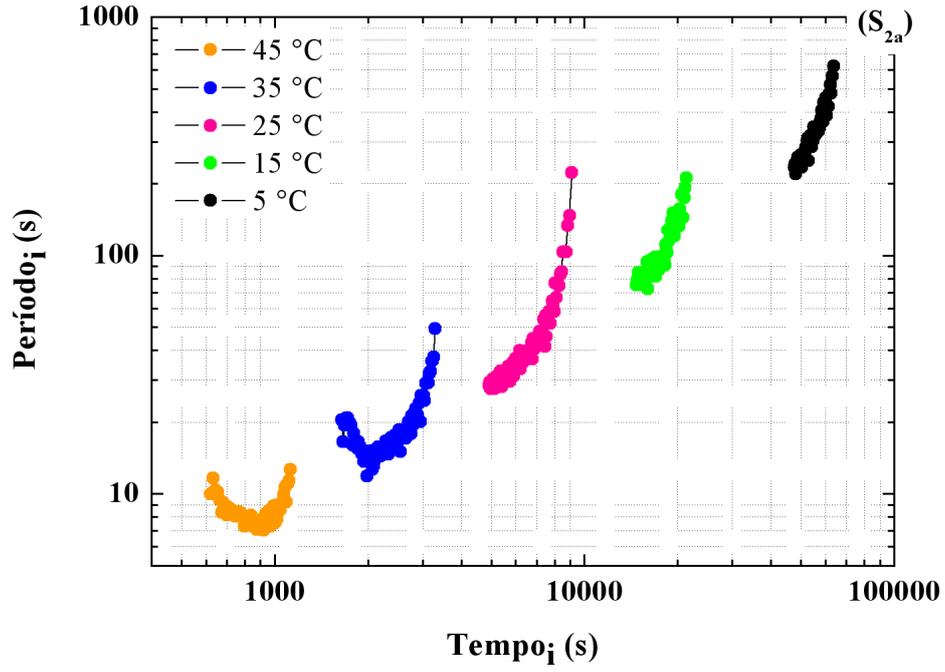


(a) Sistema S_1 .

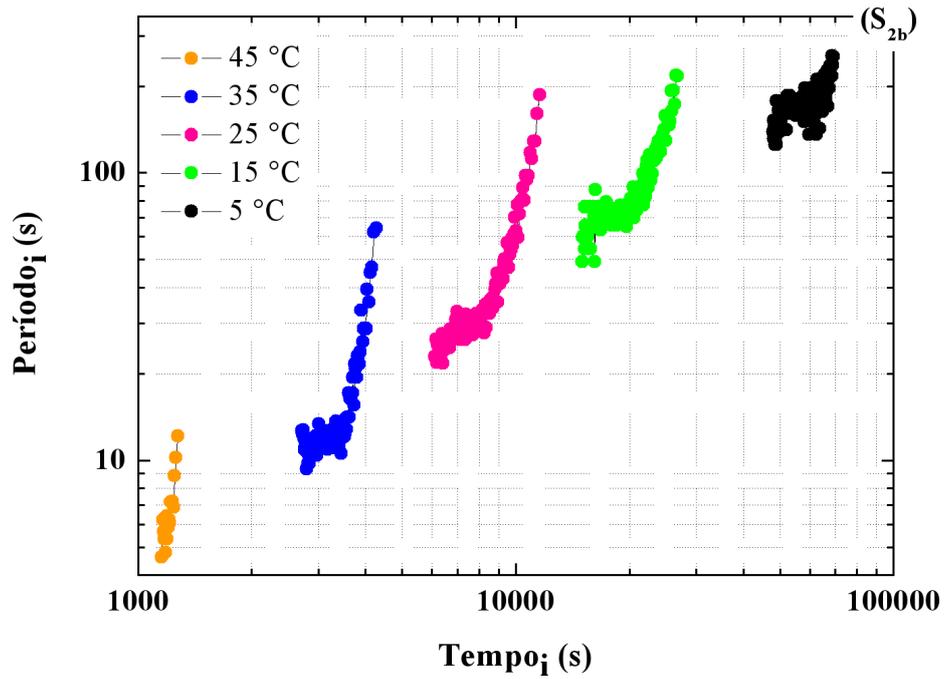


(b) Sistema S_3 .

Figura 5.1.17: Séries temporais divididas em três regiões.



(a) Evolução temporal do período no sistema S_{2a}



(b) Evolução temporal do período no sistema S_{2b}

Figura 5.1.18: Evolução temporal do período no sistema S_2 . (a) Sistema S_{2a} . (b) Sistema S_{2b} . Temperaturas: (○) 45 °C; (○) 35 °C; (○) 25 °C; (○) 15 °C e (○) 5 °C.

Partiu-se então da suposição de que em cada região anteriormente descrita pode caracterizar-se por processos distintos. Vale ressaltar mais uma vez que não visualizou-se nas séries temporais de potencial ou absorvância, uma mudança evidente na forma das oscilações, e que a definição das regiões seguiu o esquema mostrado na Figura 5.1.17. Além da frequência média de cada região ($\omega_{\text{média}}$) também utilizamos o tempo de indução (τ_{ind}). Na Figura 5.1.20a pode-se observar a evolução temporal da energia de ativação nas quatro regiões (τ_{ind} ; regiões I, II e III). O cálculo da energia de ativação também foi feito seguindo o procedimento que vários autores [29, 37, 38, 39, 42] utilizaram, por meio do período da segunda oscilação $\omega_{2^{\text{a}}\text{osc}}$, como pode ser visto na Figura 5.1.20b.

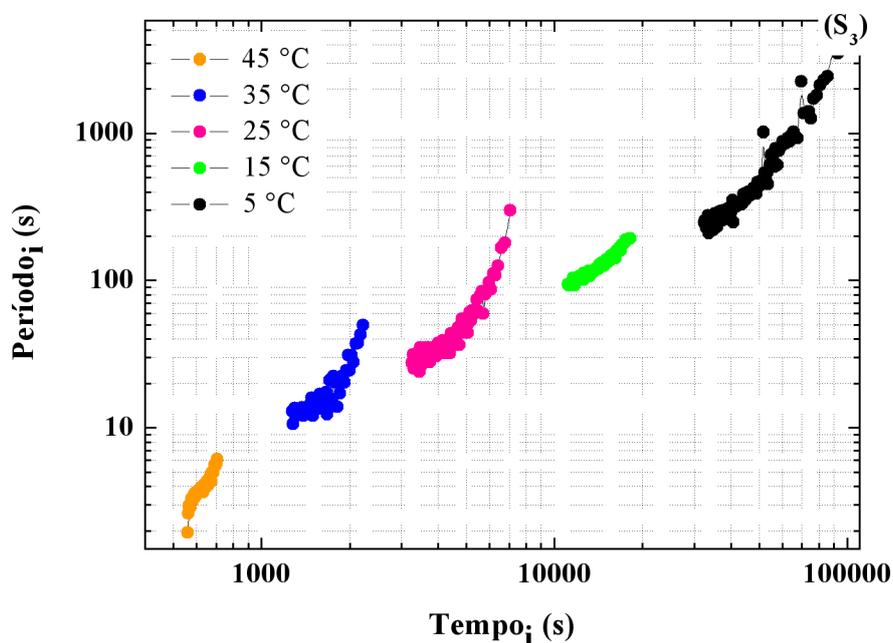


Figura 5.1.19: Evolução temporal do período no sistema S_3 . Temperaturas: (○) 45 °C; (○) 35 °C; (○) 25 °C; (○) 15 °C e (○) 5 °C.

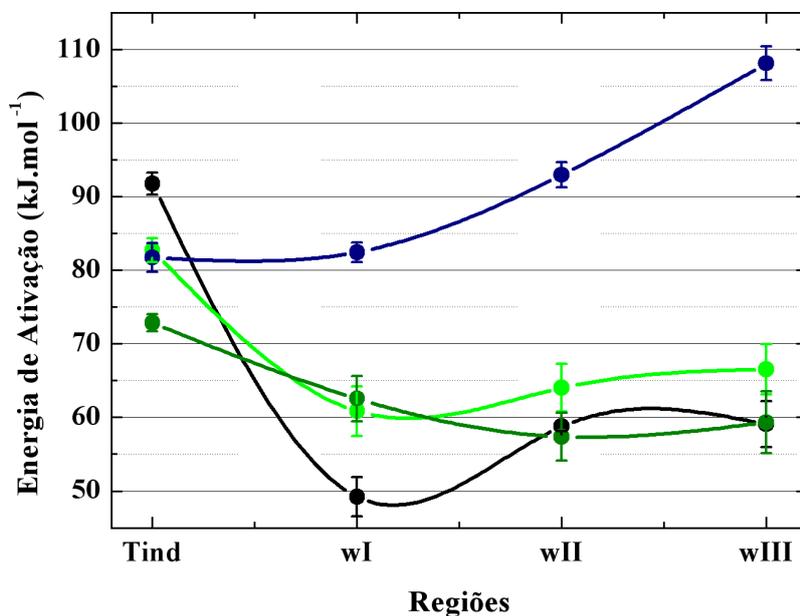
Baseado nos resultados obtidos pode-se inferir que a energia de ativação é dependente do tipo de catalisador utilizado bem como da composição e concentrações iniciais do sistema, diferente do que foi afirmado por Kőrös [37] e Pastapur e Kulkarni [38]. Analisando em um primeiro momento o período de indução, percebe-se que a adição do catalisador favorece a diminuição da E_a e essa diminuição é mais pronunciada para

o sistema \mathbf{S}_{2b} . No entanto a E_a aumenta nas regiões oscilatórias e o aumento é mais pronunciado no sistema \mathbf{S}_3 em todas as regiões oscilatórias. Comparando os sistemas que possuem ferroína, pode-se perceber que o \mathbf{S}_{2b} é o sistema que possui menor E_a em todas as regiões. Em comparação com os demais sistemas BZ relatados na literatura, percebe-se diferenças consideravelmente significantes, mesmo quando se compara sistemas de igual composição, concentração e condições experimentais como no caso do sistema \mathbf{S}_1 , com $E_a \cong 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ utilizando o período da segunda oscilação ($\omega_{2^{\text{a}}_{\text{osc}}}$) e o realizado por Farage e Désimir [30], $E_a \cong 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ também utilizando o período da segunda oscilação no cálculo.

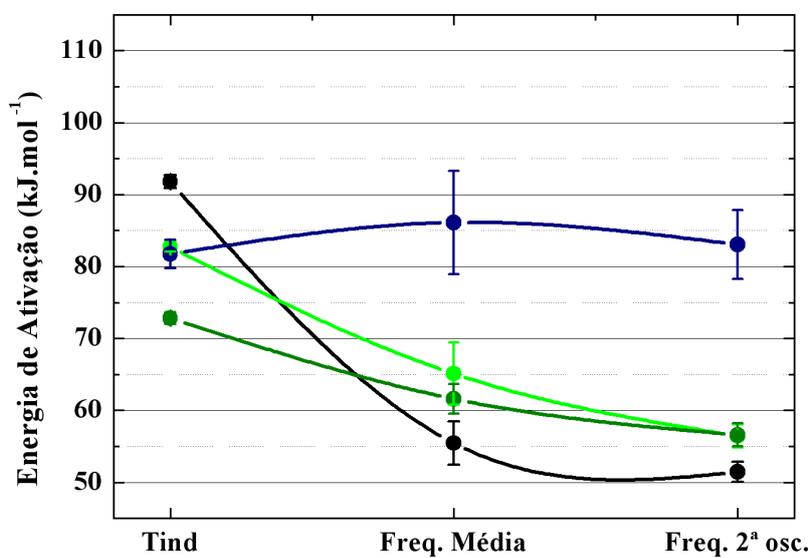
Considerando os resultados obtidos por meio do cálculo da energia de ativação e a definição de catalisador como sendo toda e qualquer substância que aumenta a velocidade de uma reação, diminuindo a energia de ativação e a energia do complexo ativado, sem ser consumido, durante o processo, pode-se supor que a ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) e o trisbipiridina rutênio ($[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$) agem de forma efetiva (promovendo um mecanismo molecular diferente para a reação, na transição do período de indução para o início da região oscilatória). É nessa região onde em quase todos os sistemas estudados, com exceção do \mathbf{S}_3 , que a energia de ativação tem seu valor diminuído. Em outros sistemas BZ [30, 38, 39], a E_a , é maior no início da reação. Esse valor, como no presente trabalho, decresce durante o período de indução até o momento em que a reação começa a oscilar. Vale ressaltar, que essa dedução é baseada na observação do comportamento global. Tal fato não exclui a possibilidade dos complexos metálicos agirem como catalisadores nas várias etapas (as quais não temos acesso) que compõem uma reação oscilatória.

Na tentativa de verificar o método escolhido na divisão de regiões e a possibilidade de distinguir processos diferentes que possam ocorrer durante a reação (quando não é possível a visualização de padrões oscilatórios), calculou-se as energias de ativação do sistema estudado por Nogueira e colaboradores [44] utilizando a curva período em

função do tempo. Os resultados mostram que, apesar do erro no ajuste (regressão linear) ser relativamente grande, o método proposto é útil para distinguir processos paralelos durante a reação.

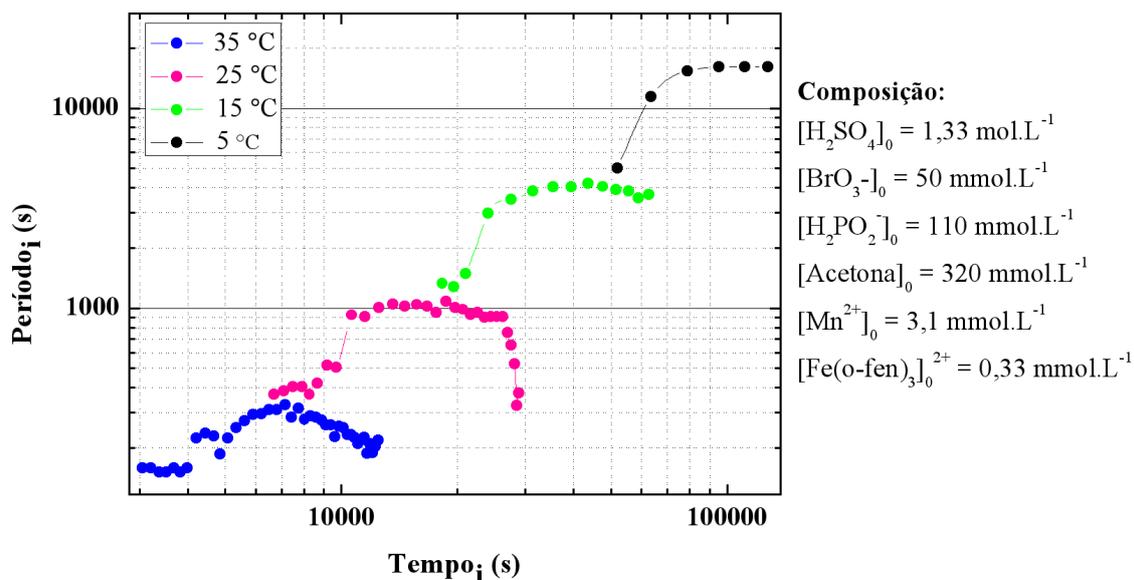


(a) Evolução temporal da Energia de Ativação.

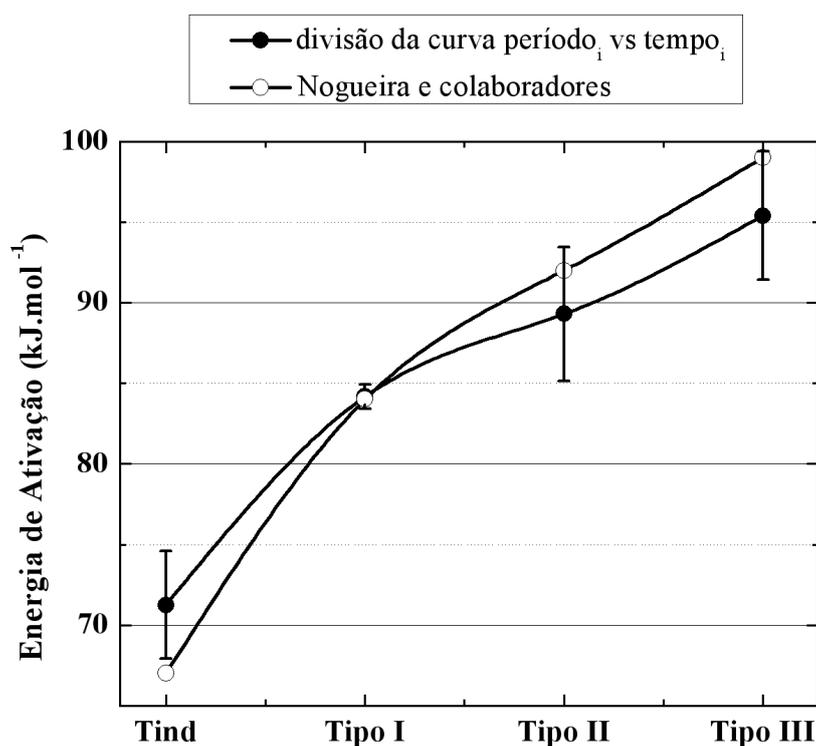


(b) Energia de ativação calculada utilizando a frequência média ($\omega_{\text{média}}$) da região oscilatória e da frequência da segunda oscilação ($\omega_{2^{\text{a}}\text{osc}}$).

Figura 5.1.20: Energia de ativação nos três sistemas estudados. S₁ (●). S₂: S_{2a} (●) e S_{2b} (●). S₃ (●).



(a) Evolução temporal do período no sistema estudado por Nogueira et al., 2008.



(b) Energias de ativação no sistema estudado por Nogueira et al., 2008.

Figura 5.1.21: Sistema estudado por Nogueira et al., 2008. (a) Evolução temporal do período no sistema estudado por Nogueira et al., 2008. (b) Energias de ativação no sistema estudado por Nogueira et al., 2008.

5.2 Simulações numéricas

5.2.1 Sistema bromato/1,4-CHD/ácido (S₁)

A influência da temperatura nos sistemas BZ, de maneira geral, é avaliada por meio do valor da energia de ativação que é obtida a partir da Equação de Arrhenius (Equação 5.2.1) fazendo essencialmente duas simplificações:

$$k_i = A_i \cdot e^{(-E_{ai}/RT)} \quad (5.2.1)$$

- considerar o fator pré-exponencial A_i , independente da temperatura [46]; e
- partir do princípio que a reação oscilatória é um processo elementar de primeira ordem, e como tal, possui uma constante de velocidade de primeira ordem (dimensão s^{-1}) [37]. Essa consideração permite que a constante de velocidade k_i na Equação 5.2.1 seja substituída pela frequência de oscilação (também de dimensão s^{-1}).

Tais simplificações impossibilitam atribuições dos valores de energia de ativação obtidos, a qualquer um dos muitos processos que compõem uma reação oscilatória.

O número de reações e espécies do mecanismo (Equação 5.2.2) que explica a origem das oscilações no sistema bromato/1,4-CHD/ácido proposto por Szalai e Kőrös [27, 54], é exemplo da complexidade de uma reação oscilatória. A Seção 1.1.3 o descreve com mais detalhes. Simulações numéricas baseadas nesse mecanismo [27, 33, 34, 35, 54] mostraram que este fornece uma boa descrição do seu comportamento.

Segundo Ruoff [46], os processos que compõem as reações oscilatórias pertencem a duas classes: aqueles cujos períodos de oscilação aumentam quando a velocidade da reação aumenta (processos P-positivo) e aqueles cujos períodos diminuem quando a velocidade da reação é aumentada (processos P-negativo) (Equação 1.1.12) [46]. Considerando estes dois aspectos, foram realizadas simulações variando a constante de velocidade

de algumas reações pertencentes ao mecanismo acima mencionado (em resposta a uma eventual variação na temperatura do sistema). A intenção era ilustrar como podemos classificar uma reação como um processo P-positivo (P^+) ou P-negativo (P^-). Se faz necessário ressaltar que: (i) o coeficiente de controle $b(k)$ é função da constante k ; e (ii) seu cálculo envolve uma derivada parcial (Equação 1.1.13), portanto não é possível calcular numericamente seu valor exato. No entanto, a partir do teorema do valor médio é possível provar que existe pelo menos um coeficiente de controle b igual ao coeficiente de controle b' no intervalo em que foi feita a variação finita.

Teorema 1. *Se a função f é definida e contínua no intervalo fechado $[a, b]$ e diferenciável no intervalo (a, b) , então existe pelo menos um número c com $a < c < b$ tal que*

$$f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}$$

As constantes de velocidade k_{-1} , k_{-3} , k_{-10} e k_{16} , que correspondem as constantes das reações R1 (inversa), R3 (inversa), R10 (inversa) e R16 foram variadas, uma a uma, e os coeficientes de controle (b') foram calculados em cada variação. O critério estabelecido na escolha dessas constantes foi a magnitude da variação do período (maior variação) em resposta a variação de cada constante.

5 Resultados e discussão

R1	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_1 = 8 \times 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-1} = 80 \text{ s}^{-1}$
R2	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HOBr}$	$k_2 = 2,5 \times 10^6 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-2} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R3	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$	$k_3 = 1,2 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{dm}^9 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-3} = 3,2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
R4	$\text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BrO}_2^+$	$k_4 = 2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-4} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
R5	$\text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{BrO}_2^+ \longrightarrow \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+$	$k_5 = 1,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R6	$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$k_6 = 48 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-6} = 3,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
R7	$\text{Br}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{BrO}_2^*$	$k_7 = 7,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{-7} = 1,4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R8	$\text{H}_2\text{Q} + \text{BrO}_2^* \longrightarrow \text{HQ}^* + \text{HBrO}_2$	$k_8 = 8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R9	$\text{HQ}^* + \text{BrO}_2^* \longrightarrow \text{Q} + \text{HBrO}_2$	$k_9 = 8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R10	$2\text{HQ}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q} + \text{Q}$	$k_{10} = 8,8 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-10} = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R11	$\text{CHD} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CHDE} + \text{H}^+$	$k_{11} = 2,13 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{-11} = 5,2 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R12	$\text{CHDE} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrCHD} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$k_{12} = 2,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R13	$\text{CHDE} + \text{HOBr} \longrightarrow \text{BrCHD} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13} = 2,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R14	$\text{BrCHD} \longrightarrow \text{CHED} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$k_{14} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R15	$\text{CHED} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{Q} + \text{H}^+$	$k_{15} = 1,94 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R16	$\text{H}_2\text{Q} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{Q} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$	$k_{16} = 3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R17	$\text{H}_2\text{Q} + \text{H}^+ + \text{BrO}_3^- \longrightarrow \text{Q} + \text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{17} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	
R18	$\text{H}_2\text{Q} + \text{HOBr} \longrightarrow \text{Q} + \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$k_{18} = 6 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
R19	$\text{CHD} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{Q} + \text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{19} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	

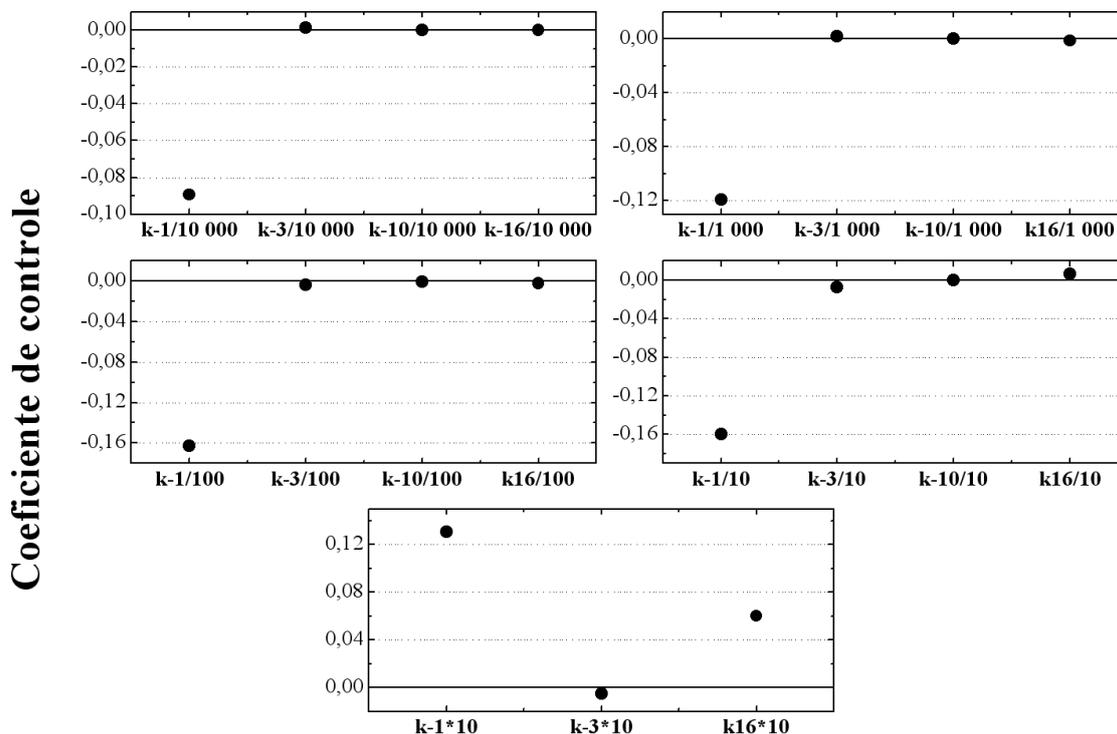
5.2.2

Os coeficientes de controle b' encontrados nas simulações estão listados na Tabela 5.6. Os resultados mostram que uma variação na temperatura do sistema que faça, por exemplo, a k_{-1} ser multiplicada por um fator de 10, o seu b' será maior que zero, e essa reação contribuirá para o aumento do período oscilatório. Portanto, para essa variação a reação R-1 é um processo P-positivo (P^+). Todavia, a reação R-1 também poderá ser um processo P-negativo (P^-). Ao considerar desta vez uma diminuição nessa mesma constante ($k_{-1}/10$), o b' contido nesta variação, será menor que zero, permitindo inferir que diferente do que foi visto anteriormente, a R-1 contribui para a diminuição do período oscilatório e pertence a um processo P-negativo.

Tabela 5.6: Coeficientes de controle b' para simulações numéricas do sistema bromato/1,4-CHD/ácido, \mathbf{S}_1 .

1ª simulação constante k (referência, Eq. 5.2.2)	2ª simul. $b' (k/10000)$	3ª simul. $b' (k/1000)$	4ª simul. $b' (k/100)$	5ª simul. $b' (k/10)$	6ª simul. $b' (k \times 10)$
$k_{-1} = 80 \text{ s}^{-1}$	-9×10^{-2}	-10×10^{-2}	-20×10^{-2}	-20×10^{-2}	10×10^{-2}
$k_{-3} = 3,2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,1 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$-0,3 \times 10^{-2}$	$-0,8 \times 10^{-2}$	$-0,6 \times 10^{-2}$
$k_{-10} = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,002 \times 10^{-2}$	$0,04 \times 10^{-2}$	$-0,04 \times 10^{-2}$	$0,009 \times 10^{-2}$	não oscila
$k_{16} = 3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,3 \times 10^{-2}$	$-0,1 \times 10^{-2}$	$-0,2 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	6×10^{-2}

Na Figura 5.2.1 pode-se ver a contribuição que cada reação daria ao período oscilatório do sistema bromato/1,4-CHD/ácido se ocorressem as variações aqui consideradas.



Variação na constante de velocidade

Figura 5.2.1: Coeficientes de controle em simulações numéricas do sistema bromato/1,4-CHD/ácido, S_1 .

Szalai e colaboradores [54] avaliam o mecanismo proposto em 1998 [27] por meio da análise de componentes principais PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) da matriz F (composta pelas variáveis $\partial \ln \omega_i(t) / \partial \ln k_j$) em determinados momentos de uma simulação. A PCA requer a determinação dos autovalores e autovetores da matriz $F^T F$. Os autovetores revelam as reações que interagem fortemente (acoplamento entre as reações) e os autovalores correspondentes medem o significado individual de cada reação pertencente ao mecanismo. Em síntese a PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Os autores concluíram que existiam dois principais grupos de reações no mecanismo. O

primeiro, a bromação da 1,4-CHD e a consequente formação da H_2Q e Br^- a partir do BrCHD (reações: R1, R2, R3, R11, R12, R13, R14, e R15). E o segundo grupo que corresponde as reações autocatalíticas do bromato e H_2Q (reações: R6, R7, R8, R9, e R10). Os autores também indentificaram quais reações eram insignificantes (R-2, R-3, R10, R-10, R16, e R18) para o período de oscilação naquele determinado tempo em que a análise foi realizada. Segundo os autores a análise permitiu a redução do modelo (de 27 para 21 reações e de 15 espécies para 14) de maneira tal que mesmo reduzido, o comportamento do modelo original foi reproduzido [54].

Os coeficientes de controle b' calculados no presente trabalho considerando variações hipotéticas, por meio das simulações numéricas do mecanismo proposto por Szalai e Kőrös [27] (Figura 5.2.1) permitem afirmar que as reações R-3 e R-10 não influenciam no período de oscilação quando suas constantes variam de $k/10\,000$, $k/1\,000$, $k/100$, $k/10$ e $k \times 10$. Para a reação R16, no entanto, variações na constante de $k/10\,000$, $k/1\,000$, $k/100$ e $k/10$ não influenciam no período de oscilação do processo oscilatório. Os resultados obtidos, ainda que com considerações fictícias, confirmam os anteriormente obtidos por Szalai e colaboradores por meio da PCA [54].

A integração das equações para a evolução temporal das 17 espécies (R1-R19, Eq. 5.2.2) mostrou que 10 das 17 espécies oscilam (Figura 5.2.2). As concentrações utilizadas nas simulações foram: $[\text{H}^+]_0 = 1,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (simular o sistema \mathbf{S}_1). Houve a tentativa de simular o sistema \mathbf{S}_1 com concentração de $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, no entanto, como ocorreu experimentalmente, o sistema não oscilou. Os resultados mostram que o mecanismo proposto por Kőrös [27] prevê uma descrição qualitativa do oscilador bromato/1,4-CHD/ácido, \mathbf{S}_1 . Fala-se descrição qualitativa uma vez que refere-se a previsão da forma da oscilação, mas não há reprodução nos períodos de indução e oscilatório, amplitude e número de oscilações. A retirada de

espécies que não oscilam do modelo, justifica-se quando há um tratamento matemático para redução de variáveis, como o realizado por Szalai et. al. [54].

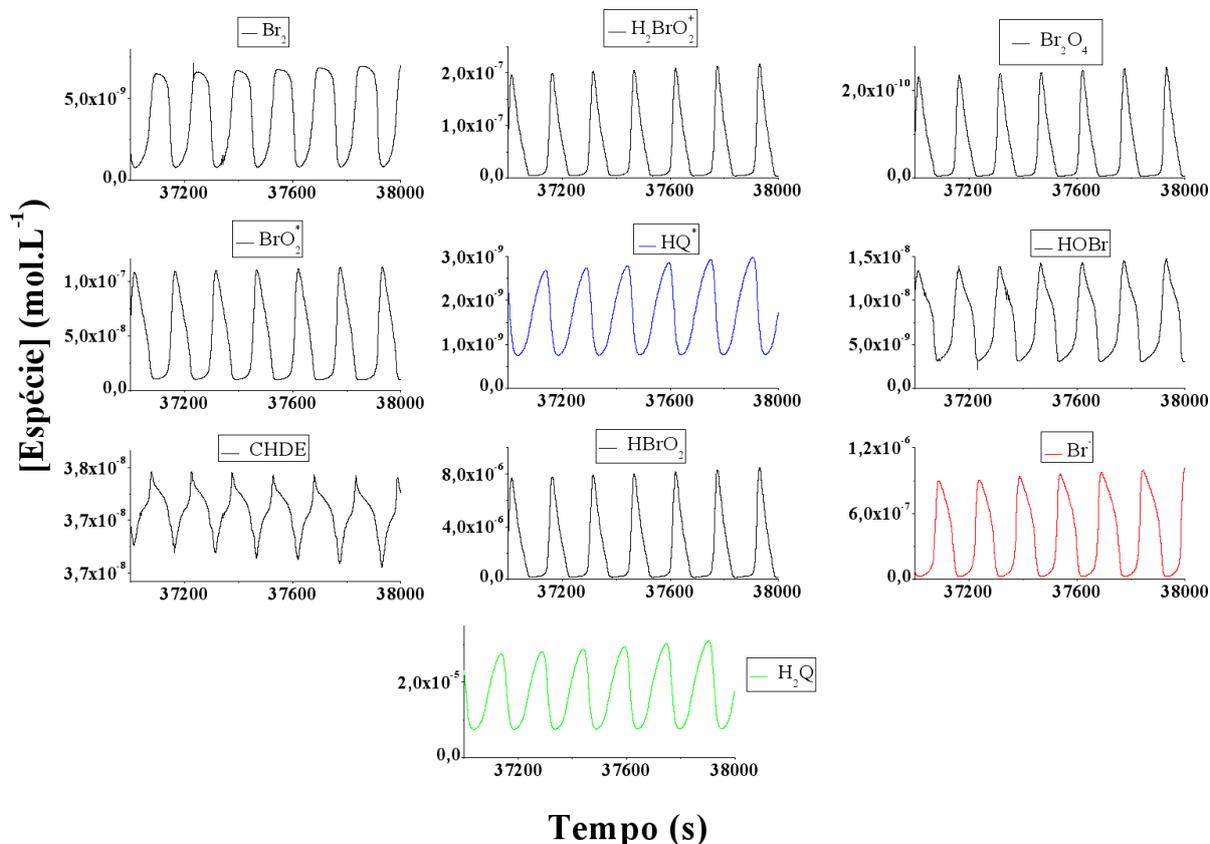


Figura 5.2.2: Espécies que oscilam no sistema bromato/1,4-CHD/ácido, S_1 . Condições iniciais: $[H^+]_0 = 1,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[H_2O]_0 = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[BrO_3^-]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4 - \text{CHD}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Simulação das 17 espécies (R1-R19, Eq. 5.2.2).

Embora a simulação forneça perfis de concentração em função do tempo, a utilização da *Equação de Nernst* (no equilíbrio, Equação 5.2.3) tornou possível a representação do perfil de potencial (Figura 5.2.3) [55]. A expressão K da lei de ação das massas usada é para a reação de óxido-redução da hidroquinona (Figura 5.2.4).

$$E^0 = \frac{0,0592}{n} \log K \quad (5.2.3)$$

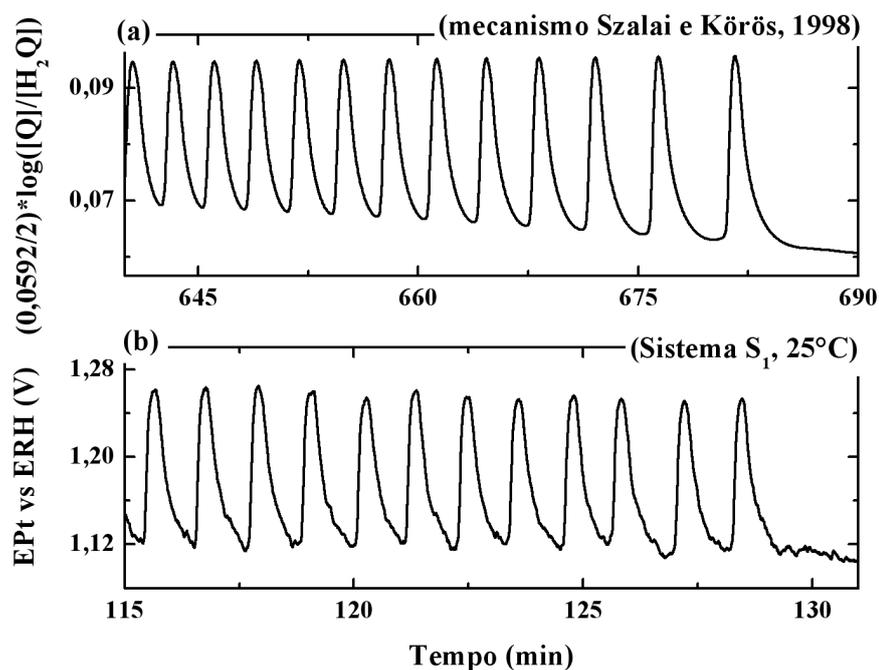


Figura 5.2.3: Comparação entre simulação numérica (a) e experimento (b) para o S_1 .

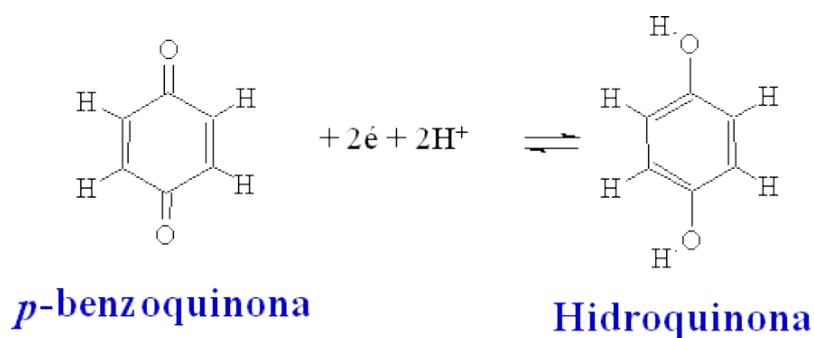


Figura 5.2.4: Reação de óxido-redução da Hidroquinona.

Quando se compara o potencial medido experimentalmente com o obtido pela simulação (Figura 5.2.3), percebe-se que o tempo de experimento e a amplitude de oscilação são bastantes diferentes. Deve-se levar em consideração que o potencial do eletrodo de platina não é dado somente pela hidroquinona (mede o potencial global da reação), e que o modelo proposto, como acima mencionado, prevê uma descrição

qualitativa (apenas na forma da oscilação), não conseguindo bons resultados no que diz respeito a tempo de experimento, τ_{ind} e τ_{osc} , período de oscilação (P), amplitude (ΔE) e número de oscilações (N). Mais detalhes a respeito do mecanismo utilizado na simulação do sistema bromato/1,4-CHD/ácido, \mathbf{S}_1 , pode ser encontrado na Seção 1.1.3.

5.2.2 Sistemas bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido (\mathbf{S}_2 : \mathbf{S}_{2a} e \mathbf{S}_{2b}) e bromato-1,4-CHD-trisbipirutênio-ácido (\mathbf{S}_3)

Simulações numéricas dos comportamentos do sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido e bromato-1,4-CHD-trisbipiridinarutênio-ácido foram baseadas na versão estendida do modelo concebido para explicar as oscilações originadas do sistema bromato/1,4-CHD/ácido (\mathbf{S}_1) [33, 34]. O mecanismo é composto de 29 reações e 18 espécies (Equação 5.2.4), entretanto as integrações foram realizadas com 16 das 18 espécies (sem a água e o hidrogênio). As constantes utilizadas nas simulações foram as mesmas relatadas na literatura [33, 34]. Tal procedimento visava principalmente obter um perfil oscilatório que pudesse ser reconhecido naqueles extraídos experimentalmente com a espectroscopia de absorção na região do UV/Vis. Contudo, as integrações com as mesmas condições iniciais que as experimentais para os sistemas \mathbf{S}_{2b} e \mathbf{S}_3 , resultaram em sistemas que não oscilam. No entanto, para esses sistemas (\mathbf{S}_{2b} e \mathbf{S}_3) oscilações foram obtidas em integrações onde as concentrações iniciais do substrato orgânico (1,4-CHD) e bromato eram iguais as utilizadas experimentalmente. No \mathbf{S}_{2a} , a integração foi realizada com condições iniciais iguais as experimentais.

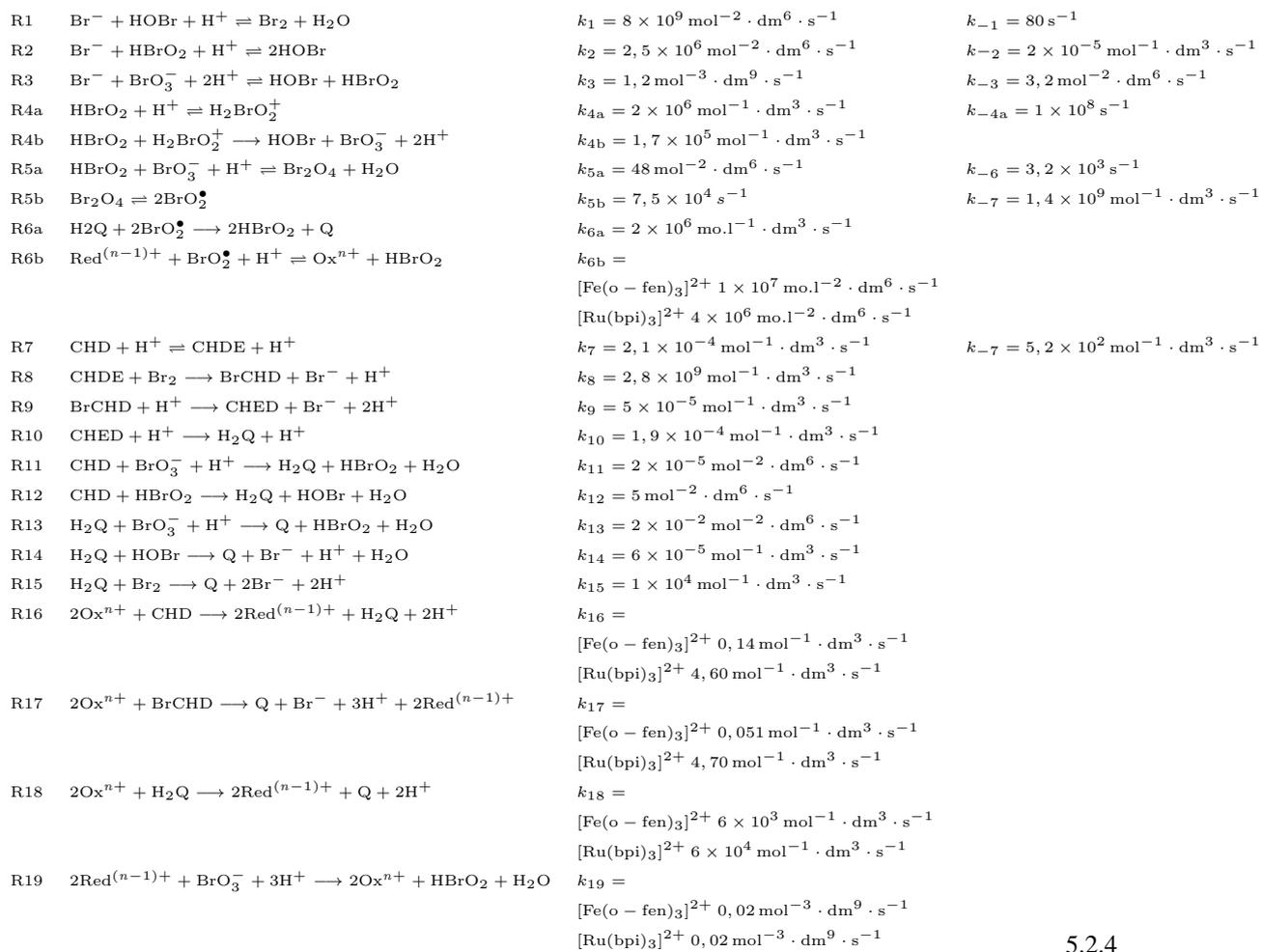
As condições iniciais utilizadas nas simulações foram:

- sistema \mathbf{S}_{2a} : $[\text{H}^+]_0 = 1,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4\text{-CHD}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+} = 0,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- sistema \mathbf{S}_b : $[\text{H}^+]_0 = 1,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[1,4\text{-CHD}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]_0^{2+} = 0,87 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5 Resultados e discussão

- sistema \mathbf{S}_c : $[\text{H}^+]_0 = 1,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[1,4\text{-CHD}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[\text{Ru}(\text{bpi})_3]_0^{2+} = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

O conjunto de reações que compõem o mecanismo proposto por Szalai [33, 34] está descrito abaixo na Equação 5.2.4:



5.2.4

A Figura 5.2.5 mostra o perfil oscilatório dos pares redox ferroína ($\text{Fe}[(\text{o-fen})_3]^{2+}$, vermelho)/ferriína ($\text{Fe}[(\text{o-fen})_3]^{3+}$, azul) e $\text{Ru}[(\text{bpi})_3]^{2+}$ (laranja)/ $\text{Ru}[(\text{bpi})_3]^{3+}$ (verde) nos sistemas acima mencionados. Apesar da falta de sucesso nas simulações dos sistemas \mathbf{S}_{2b} e \mathbf{S}_3 , os resultados obtidos com os \mathbf{S}_{2a} , \mathbf{S}_b (concentrações do substrato orgânico e bromato iguais ao \mathbf{S}_{2b}) e \mathbf{S}_c (concentrações do substrato orgânico e bromato iguais ao

S₃) forneceram perfis oscilatórios dos pares redox, estes foram úteis em analogias com os perfis oscilatórios de absorção dessas espécies.

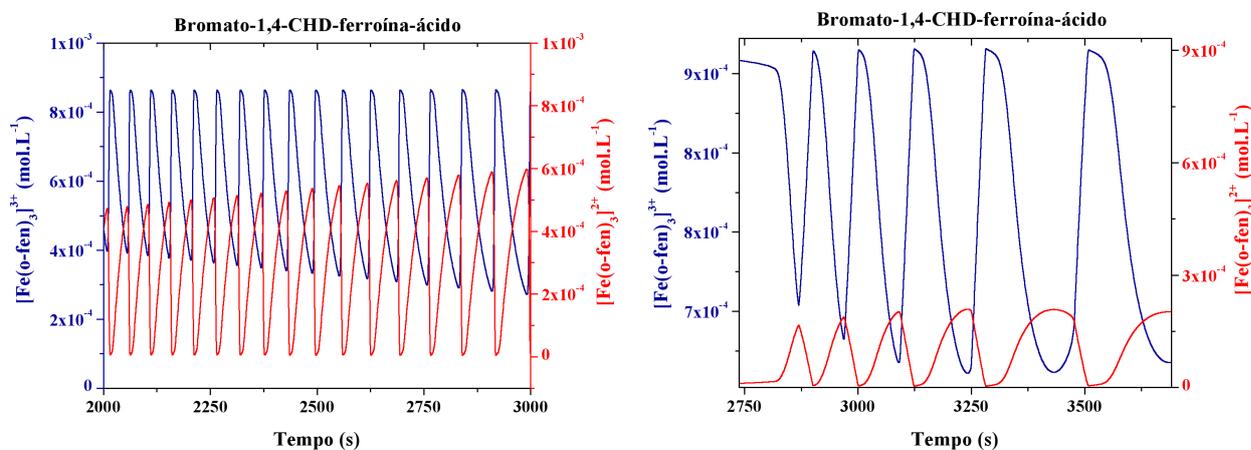
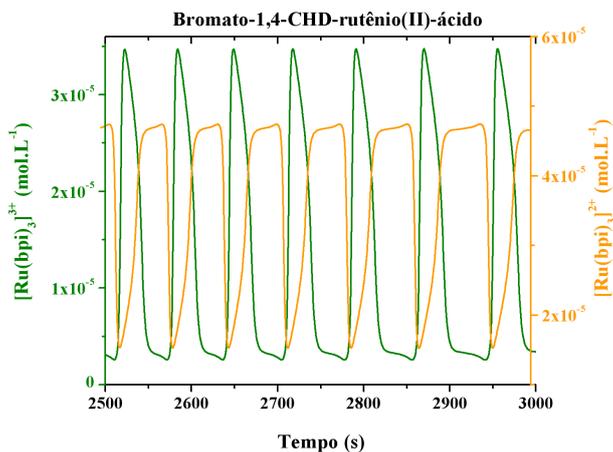
(a) Simulação do sistema S_{2a}.(b) Simulação do sistema S_b.(c) Simulação do sistema S_c.

Figura 5.2.5: Perfil oscilatório do par redox em sistemas bromato-1,4-CHD-catalisador-ácido (simulação). (a) sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido, S_{2a}. (b) sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido, S_b. (c) sistema bromato-1,4-CHD-rutênio(II)-ácido, S_c.

Nas Figuras 5.2.5a e 5.2.5b, as linhas azuis correspondem ao complexo de ferro (ferriína) em seu estado oxidado, que possui cor azul. As linhas vermelhas representam o estado reduzido do complexo de ferro (ferroína) e que possui a cor vermelha. Na Figura 5.2.5c, a cor laranja da linha faz referência a cor do complexo quando em seu estado

reduzido. Utilizando dessa mesma analogia, a cor verde na Figura 5.2.5c, faz referência ao estado oxidado do complexo de rutênio. A Seção 1.1.3 descreve o efeito da adição de complexos metálicos ao oscilador bromato/1,4-CHD/ácido [54].

5.3 Espectrofotometria na região do UV/Vis

O monitoramento espectrofotométrico nos sistemas S_2 e S_3 foram realizados por meio de uma sonda Ocean Optics USB400 UV/Vis como descrito na metodologia experimental (Capítulo 3). Para selecionar os comprimentos de onda, foram feitas varreduras na faixa de 200 nm à 700 nm e utilizando três caminhos óticos: 4 mm, 7 mm e 10 mm. Os diferentes caminhos óticos utilizados na varredura permitiram aumentar a intensidade das bandas facilitando suas identificações. Tal fato deve-se a proporcionalidade entre o caminho ótico (b) e a absorção (A) das espécies, dada pela Equação de *Beer-Lambert* (Equação 5.3.1) [56].

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (5.3.1)$$

Basicamente as varreduras foram realizadas da seguinte maneira: inicialmente foi registrada a linha de base, contendo apenas ácido sulfúrico e bromato. Em seguida, registrou-se espectros quando a 1,4-CHD e a ferroína foram adicionadas. Até esse momento, apenas os comprimentos 364 nm e 613 nm (grupo I) eram visualizados. O início das oscilações se deu e os demais comprimentos 446 nm, 487 nm e 529 nm (grupo II) foram visualizados. Enquanto o sistema oscilava, as bandas de absorção dos grupos I e II se alternavam. Os espectros foram registrados ao longo de todo o experimento até não haver mais absorção (Figuras 5.3.1 e 5.3.2). Os espectros na região do UV/Vis eram registrados simultaneamente as medidas de potencial como mostra a Figura 5.3.2.

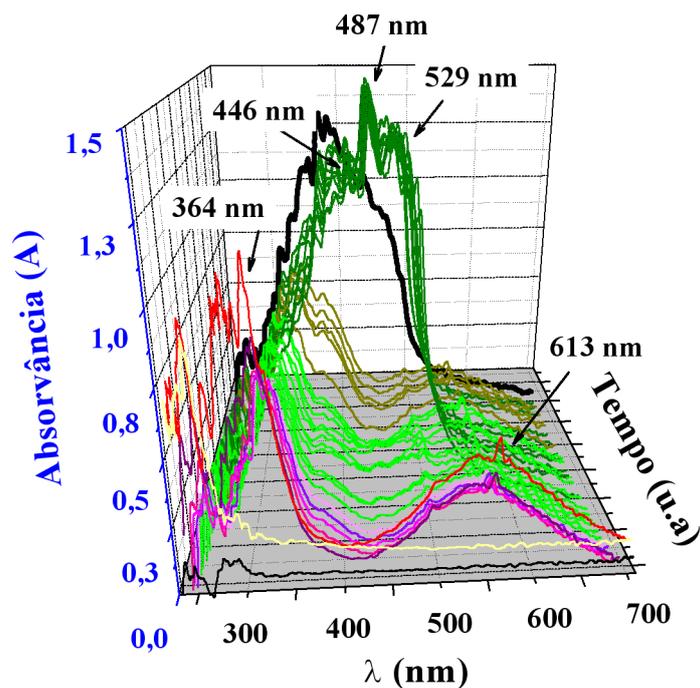


Figura 5.3.1: Seleção de λ na região do UV/Vis. Faixa da varredura: 200 nm-700 nm. Sistema S_{2a} . $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. $b = 10\text{ mm}$.

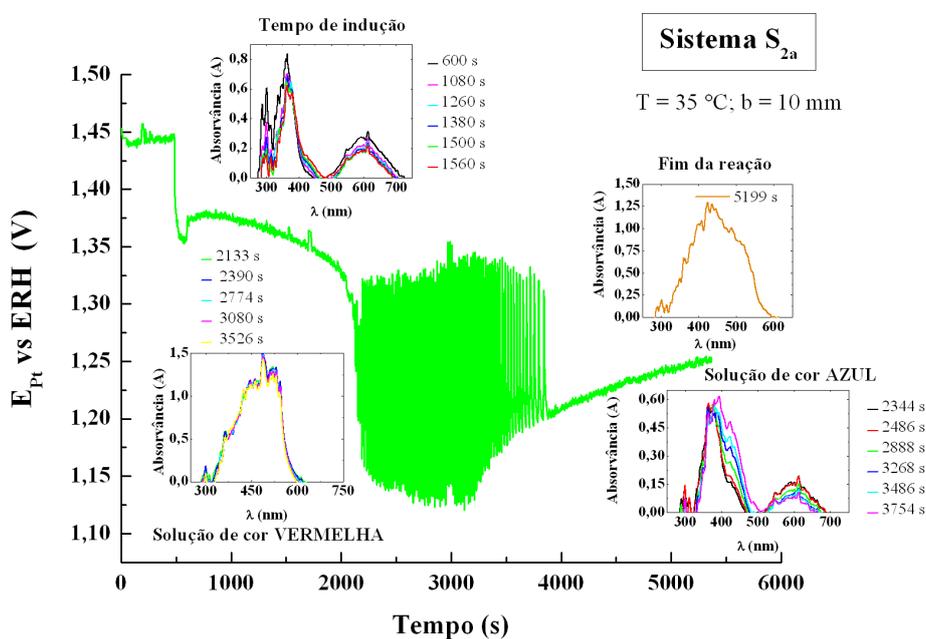


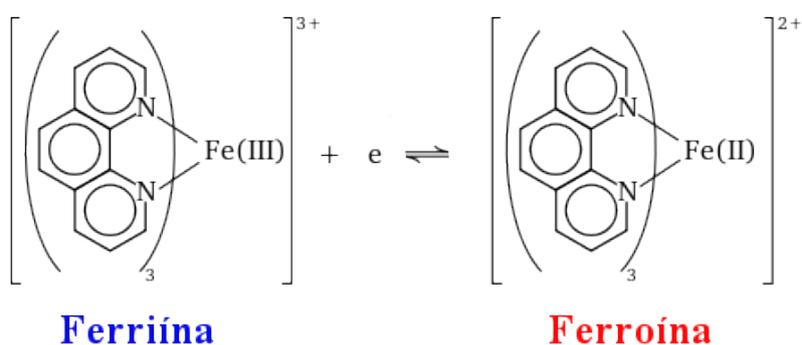
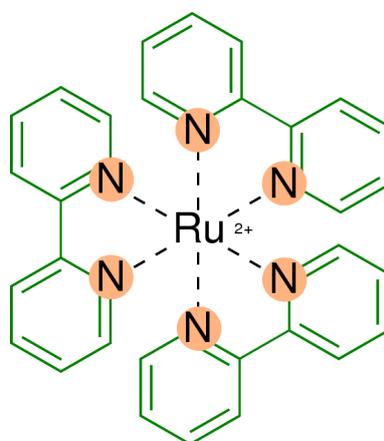
Figura 5.3.2: Evolução temporal do potencial de platina (E_{Pt}) com simultânea varredura na região do UV/Vis. Sistema S_{2a} . $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caminho ótico $b = 10\text{ mm}$.

Partiu-se da informação inicial, que a ferroína absorve em aproximadamente 490 nm e o trisbipiridina rutênio próximo a 460 nm, também no estado reduzido [48]. Por meio desse procedimento, para a ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) foram selecionados os seguintes comprimentos de onda (λ): 364 nm, 446 nm, 487 nm, 529 nm e 613 nm. Para o trisbipiridina rutênio, $[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$, os seguintes comprimentos de onda: 364 nm, 423 nm, 452 nm, 487 nm. A Figura 5.3.1 mostra o resultado da varredura feita no S_{2a} , $T=35^\circ\text{C}$ utilizando um caminho ótico de 10 mm.

O mecanismo orgânico existente para o sistema bromato/1,4-CHD/catalisador/ácido [33, 34, 54], possui 18 espécies no meio reacional. Foi observado na simulação do S_1 , que 10 espécies exibem perfil oscilatório (Figura 5.2.2). Estas espécies são: Br_2 ; H_2BrO_2^+ ; Br_2O_4 ; BrO_2^\bullet ; HQ^\bullet ; HOBr ; CHDE ; HBrO_2 ; Br^- ; e H_2Q . Adicionalmente, a simulação nos sistemas com catalisador S_{a-c} , mostrou que os pares redox Fe(II)/Fe(III) e Ru(II)/Ru(III) , também exibem perfis oscilatórios.

Praticamente todas as espécies acima mencionadas absorvem na região do ultravioleta, entretanto em uma faixa experimental não acessível. Algumas absorvem na faixa do UV próximo (200 nm à 380 nm), no entanto, o limite inferior de detecção do espectrofotômetro utilizado no presente trabalho abrange quase toda essa faixa, comprometendo quase toda medida realizada nesta região. Portanto, uma faixa muito restrita do UV estava acessível.

A absorção na região do visível só é possível a cromóforos cuja estrutura molecular possua alta conjugação e heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, metais). Os cromóforos constituem quase sempre sistemas conjugados *pi* (ligações simples e duplas alternadas como acontece nos sistemas aromáticos, por exemplo a hidroquinona) ou complexos metálicos, como por exemplo, a ferroína e o trisbipiridina rutênio (Figura 5.3.3) [57].

(a) Redução da ferríina $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}$ a ferroína $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$.

(b) Trisbipiridina rutênio.

Figura 5.3.3: Estrutura química dos complexos metálicos. (a) Ferríina e Ferroína. (b) Trisbipiridina rutênio.

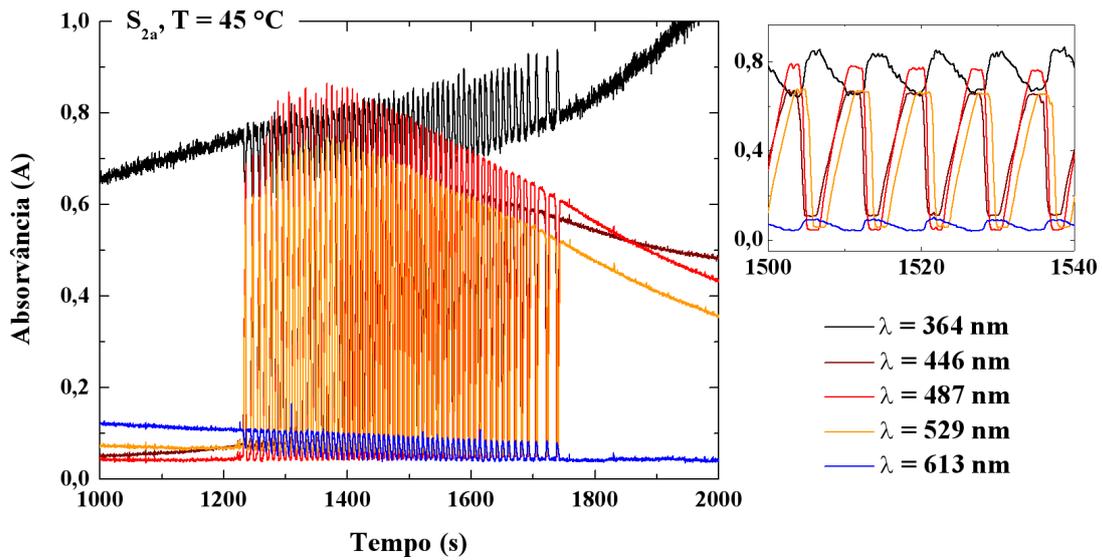
Este fato explica o porque não se obteve séries oscilatórias de absorção (região considerada nesse trabalho) para o S_1 . Os cromóforos presentes no sistema bromato/1,4-CHD/ácido são: a benzoquinona (Q, Figura 5.3.4a), o radical semiquinona (HQ^\bullet , Figura 5.3.4b), e a hidroquinona (H_2Q , Figura 5.3.4c). Estudos realizados em benzoquinonas mostram espectros eletrônicos com bandas de absorção em duas regiões: 245 nm à 275 nm (absorção máxima) e 316 nm à 400 nm [58, 59]. As regras de *Woodward-Fieser*, um conjunto de regras derivadas empiricamente, que calcula o comprimento de onda de

máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) em um espectro de UV/Vis para um dado composto orgânico, prevê $\lambda_{\text{máx}} = 253 \text{ nm}$ para espécies como a Q e HQ^\bullet (cetona α, β insaturada) e $\lambda_{\text{máx}} = 225 \text{ nm}$ e 293 nm para a H_2Q (benzeno *p*-substituído) [57].

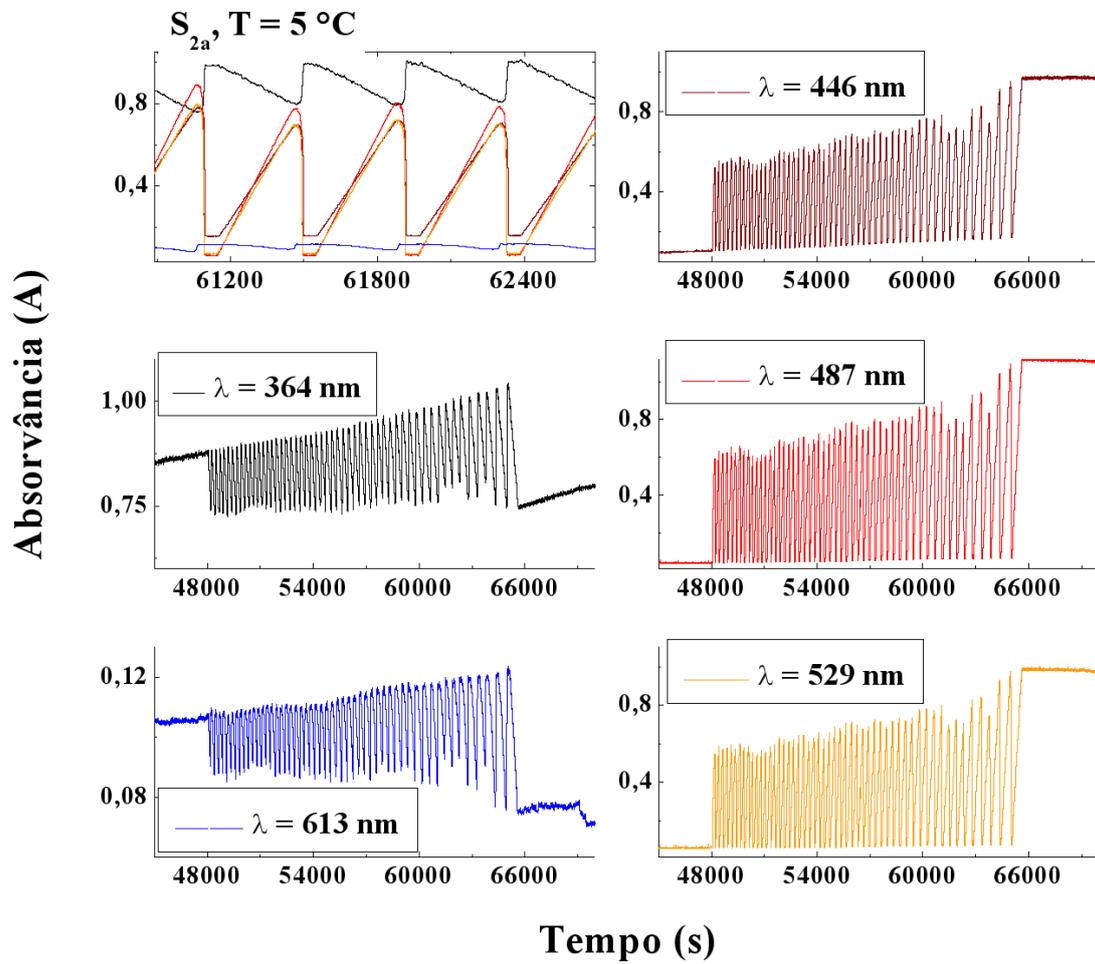
(a) *p*-benzoquinona, Q.(b) Radical semiquinona, HQ^\bullet .(c) Hidroquinona, H_2Q

Figura 5.3.4: Estrutura química da *p*-benzoquinona (Q) e Hidroquinona (H_2Q).

Tem-se então, um número limitado de espécies que possam originar as absorções experimentalmente encontradas. As Figuras 5.3.5 e 5.3.7 exibem os perfis oscilatórios encontrados nos sistemas \mathbf{S}_{2a} (Figuras 5.3.5a e 5.3.5b) e \mathbf{S}_3 (Figuras 5.3.7a e 5.3.7b) respectivamente. Na varredura para o sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido (\mathbf{S}_2), dos λ selecionados no \mathbf{S}_{2b} , obteve-se oscilação apenas em $\lambda = 487 \text{ nm}$ e $\lambda = 545 \text{ nm}$, nas temperaturas 25°C , 15°C e 5°C . Para esse sistema em particular, os comprimentos de onda medidos foram: (405 nm, 452 nm, 487 nm e 545 nm). Apesar disso, as formas de oscilação obtidas nesses comprimentos foram muitos semelhantes aos obtidos no sistema \mathbf{S}_{2a} . Por acreditar que as oscilações originadas nesses λ acima mencionados para o \mathbf{S}_{2b} pertencem a mesma espécie, optou-se por não mostrar as curvas.



(a) Sistema S_{2a} : $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e caminho ótico $b = 4\text{ mm}$.



(b) Sistema S_{2a} : $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e caminho ótico $b = 4\text{ mm}$.

Figura 5.3.5: Evolução temporal da absorvância no sistema S_{2a} .

Na Figura 5.3.5 pode-se perceber dois tipos de oscilações: as originadas nos comprimentos de onda $\lambda = 364 \text{ nm}$ e $\lambda = 613 \text{ nm}$ (grupo I), nessas séries percebe-se no final do período oscilatório que a absorvância é baixa em relação aos demais valores obtidos durante a oscilação; e aquelas originadas nos $\lambda = 446 \text{ nm}$, $\lambda = 487 \text{ nm}$ e $\lambda = 529 \text{ nm}$ (grupo II), onde a absorvância no final do período oscilatório é o valor mais alto em relação aos demais na mesma série. Outro fato importante a se destacar é que esses dois grupos estão completamente fora de fase, ou seja, os máximos do grupo II se encontram com os mínimos do grupo I. Pode-se relacionar esse comportamento ao encontrado na simulação para um sistema com ferroína (Figura 5.2.5a), onde o par redox ferroína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$)/ferriína ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}$) estão fora de fase, e atribuir as absorções do grupo II a ferroína sendo seu $\lambda_{\text{máx}} = 487 \text{ nm}$. A literatura relata para ferroína um $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ [48].

Ainda que com a simulação se obtenha um perfil de concentração e experimentalmente o perfil seja de absorvância, a Equação de *Beer-Lambert* (Equação 5.3.1) mostra que a concentração de uma espécie é proporcional à sua absorvância [56]. Verifica-se ao observar o perfil das curvas simuladas para as demais espécies que originaram oscilações (HQ^\bullet e H_2Q) e que podem gerar absorções na região do espectro considerada neste trabalho (Figura 5.3.6), que a forma da oscilação se assemelha bastante ao obtido experimentalmente. Como já foi dito, estas espécies por si só, não poderiam absorver no visível, no entanto, a interação com outros cromóforos (neste caso a ferroína) é plenamente possível, promovendo um deslocamento batocrômico (deslocamento para maiores comprimentos de onda). Portanto, acredita-se que as absorções do grupo II são geradas devido a interação da ferroína com a hidroquinona (H_2Q) uma vez que a o radical semiquinona (HQ^\bullet) não está presente no mecanismo do sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido. Partindo do princípio que a ferriína promova absorções totalmente fora de fase com as geradas pela ferroína, atribui-se a ela as absorções do grupo I.

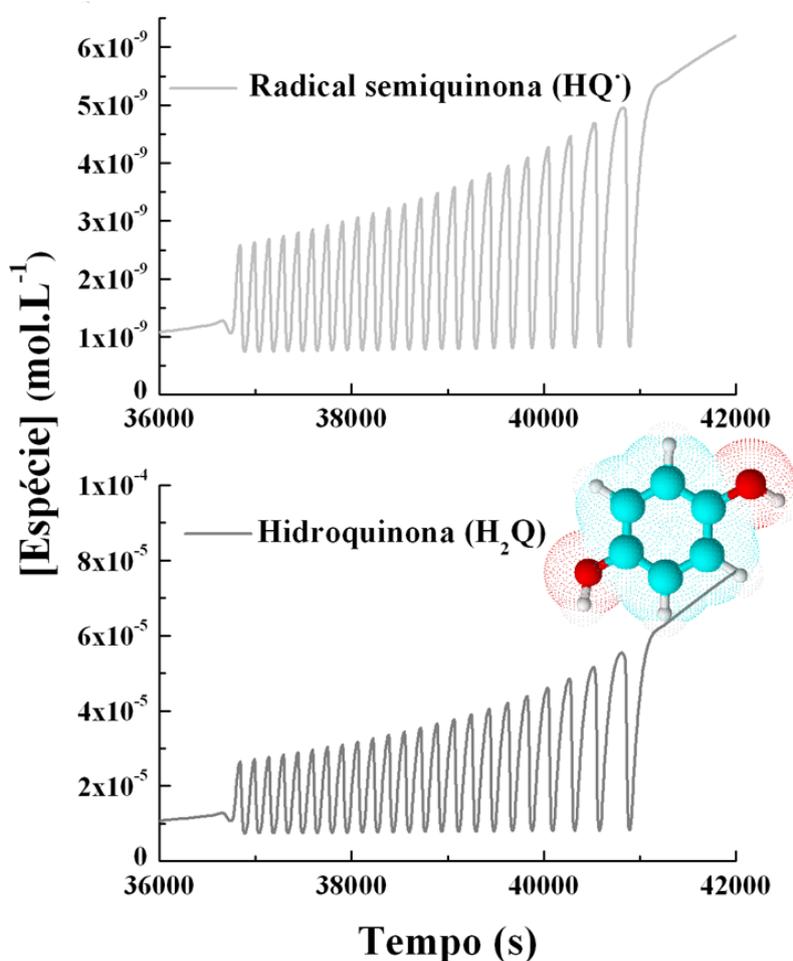
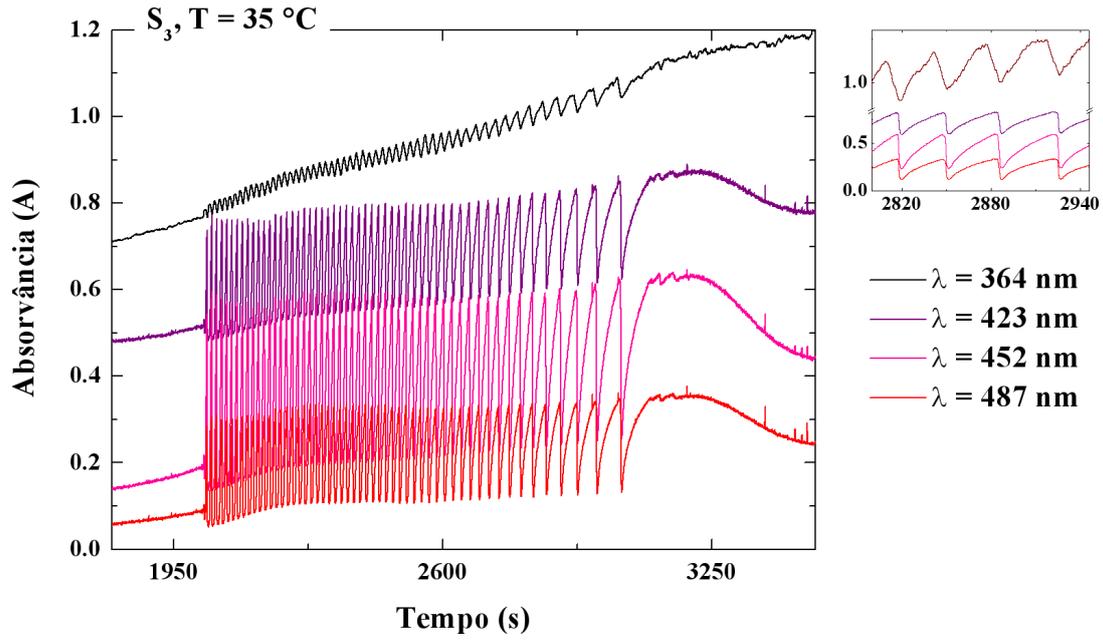
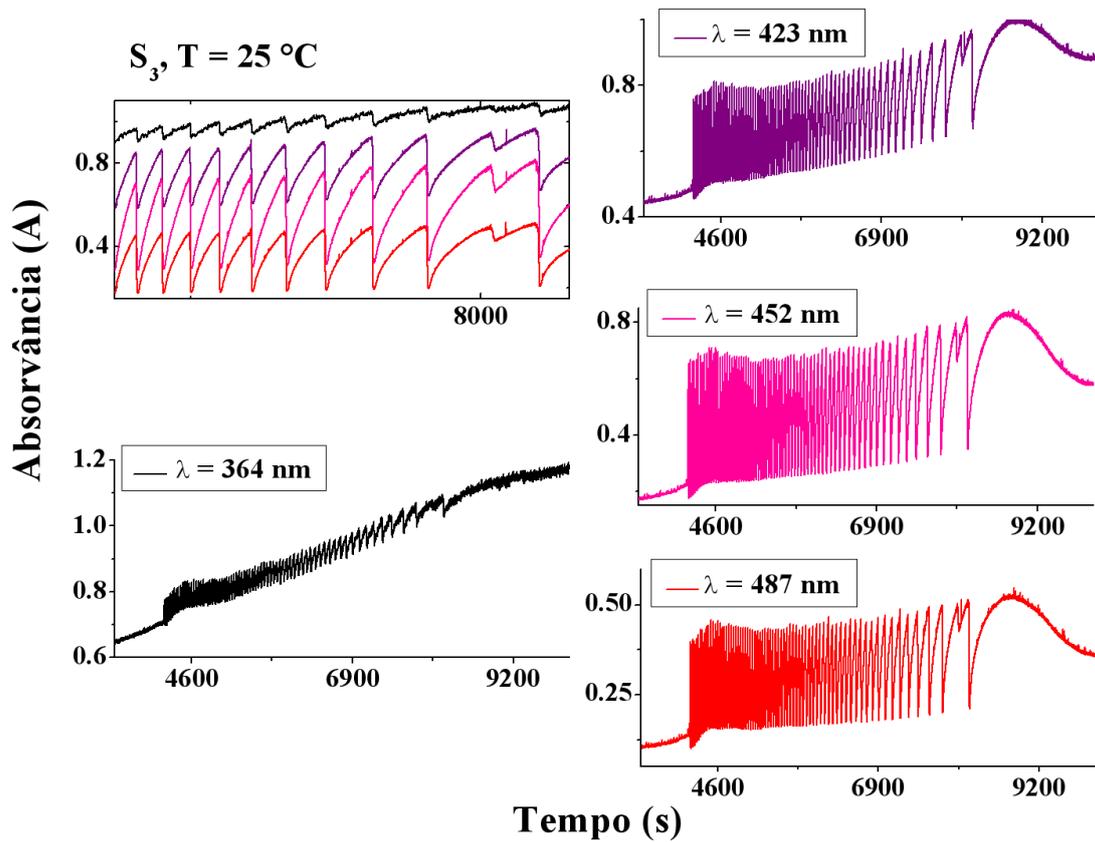


Figura 5.3.6: Perfil oscilatório do radical semiquinona (HQ^\bullet) e da hidroquinona (H_2Q).

A Figura 5.3.7 mostra as curvas de absorção obtidas experimentalmente no S_3 . Diferente do que foi visto para o S_{2a} , não se observa oscilações fora de fase. As oscilações em $\lambda = 364 \text{ nm}$ são de pequena amplitude mas a forma de oscilação é preservada nos 4 comprimentos medidos. A literatura relata para o rutênio(II) um comprimento de onda máximo de $\lambda_{\text{máx}} = 460 \text{ nm}$ [48]. Com base nesta informação, atribui-se a absorção gerada no $\lambda = 454 \text{ nm}$ como a máxima para o trisbipiridina rutênio(II) nesse sistema.



(a) Sistema S_3 : $T = 35^\circ\text{C}$ e caminho ótico $b = 4$ mm.



(b) Sistema S_3 : $T = 25^\circ\text{C}$ e caminho ótico $b = 4$ mm.

Figura 5.3.7: Evolução temporal da absorvância no sistema S_3 .

Da mesma forma que no S_{2a} , acredita-se que o trisbipiridina rutênio também possa interagir com outros cromóforos. Como o mecanismo proposto para o sistema com ferroína é o mesmo para o sistema com o rutênio, e a única espécie que pode gerar absorção na região considerada, é a hidroquinona (H_2Q), atribui-se então todas as absorções observadas experimentalmente para o sistema S_3 a interação do rutênio(II) com a hidroquinona. Nenhuma absorção pode ser atribuída ao rutênio(III), pois acredita-se que esta geraria oscilações que fossem fora de fase com as demais. Provavelmente as absorções referentes a interação do rutênio(III) com a hidroquinona não foram observadas por estar contida em uma região inferior ao limite de detecção do equipamento utilizado. A literatura reporta que complexos de bipiridina rutênio apresentam absorções em 460 nm, 300 nm e 240 nm, esta informação suporta a suposição acima mencionada [60].

5.4 Dinâmica espaço-temporal

Na biologia, reações oscilatórias fazem parte de processos que desempenham um papel importante no controle de eventos metabólicos e celulares. Diversos estudos vêm sendo realizados no sentido de esclarecer quais funções as reações oscilatórias exercem sobre a regulação e coordenação destes processos. Acredita-se que estas possam atuar como relógios celulares e processar informações codificadas. Estudos teóricos e experimentais demonstram que reações oscilatórias em sistemas bioquímicos e celulares exibem formação espontânea de padrões espaço-temporais em sistemas de reação-transporte. Um pré-requisito necessário para este tipo de auto-organização é o acoplamento de um processo autocatalítico a um processo de transporte, como a difusão. Nestas circunstâncias estão eventos tão diversos como as oscilações glicolíticas; oscilações de cálcio em ovos de rã e células cardíacas; e agregação de células amebóides na *Dictyostelium discoideum*. Informações a respeito da dinâmica e dos princípios básicos que geram as

ondas de reação-difusão tais como a velocidade da onda excitável (v), em geral, depender do coeficiente de difusão (D) da espécie autocatalítica (HBrO_2) e da constante de velocidade (k) da etapa autocatalítica (Equação 5.4.1);

$$v \approx 2(k \cdot D \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{H}^+])^{1/2} \quad (5.4.1)$$

e o fato de que ondas excitáveis, ao contrário de ondas eletromagnéticas ou acústicas, não apresentam reflexão nas superfícies que limitam a sua propagação e interferência; foram obtidas a partir de investigações em reações BZ [48, 61, 62, 63, 64].

Resultados obtidos em sistemas BZ provam ser bases valiosas nas investigações da auto-organização biológica e qualquer esforço no sentido de obter maiores informações sobre tais sistemas é importante, uma vez que a dinâmica de ondas de excitação química possuem grandes similaridades com aquelas encontradas em sistemas biológicos.

Com o intuito de contribuir nesse aspecto, adicionalmente aos experimentos conduzidos em reator volumétrico mantido sob agitação constante, experimentos em reator *quasi*-bidimensional também foram realizados.

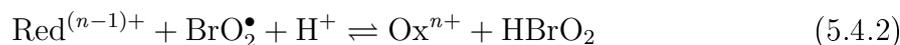
Nesses experimentos, após o início das oscilações no reator volumétrico, a mistura reacional foi colocada em um reator *quasi*-2D e mantida estagnada, encerrando uma espessura aproximada entre 2-3 mm. Inicialmente, uma fonte pontual, deu origem a ondas de expansão circular. Surgiu uma série de anéis concêntricos que deram origem a padrões na forma de alvos compostos de círculos de cor azul pálido ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}$, ferriína) aninhados em um fundo vermelho alaranjado ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$, ferroína) (Figura 5.4.1). A frente de onda é uma onda de oxidação, resultado de um aumento nas concentrações de HBrO_2 e M_{ox} ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{3+}$, ferriína) e conseqüente queda na concentração de Br^- . Enquanto que a região de cor vermelho alaranjado corresponde a onda de redução, onde as espécies HBrO_2 e M_{ox} são consumidas e íons Br^- são produzidos. A iniciação espontânea das ondas é geralmente nucleada pela presença de heterogeneida-

des, partículas de poeira e/ou defeitos na superfície da placa de Petri. A frequência de cada alvo reflete a do seu núcleo. Por ser causado por heterogeneidades aleatórias, núcleos diferentes possuem frequências diferentes. A velocidade das ondas, variam de um alvo para outro e quando estas colidem, se aniquilam. Depois de várias colisões, as ondas de maior frequência crescem em detrimento das de baixa frequência e por fim tomam conta da placa como um todo [61].

Em linhas gerais, os padrões obtidos foram de boa qualidade, apresentando frentes reacionais relativamente nítidas e com um bom contraste. Assim como relatado previamente [27, 31, 65, 66], não foi observado a formação de bolhas e precipitados durante esses experimentos.

A sequência de imagens mostrada na Figura 5.4.1 indica a evolução de padrões em forma de alvo (“*target patterns*”). O comprimento de onda dessas estruturas foi estimado como sendo da ordem de $1,3 \pm 0,3$ cm (Figura 5.4.2a), enquanto as frentes reacionais se propagam com velocidade média de aproximadamente $0,012 \pm 0,001$ cm · s⁻¹ ($\approx 7,2$ mm · min⁻¹) (Figura 5.4.2b). Velocidade semelhante ($6,7 \pm 0,2$ mm · min⁻¹) foi relatada no mesmo sistema estudado por Kurin-Csörgei et al. [31].

Considerando que a etapa autocatalítica no sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido seja a R6b (Equação 5.4.2) proposta por Szalai e colaboradores [34] e utilizando a Equação 5.4.1, podemos calcular o coeficiente de difusão[§] das espécies HBrO₂ nesse meio.



Então, para o sistema **S_{2b}** temos: $c = 0,012$ cm · s⁻¹; $k_{6b} = 1 \times 10^7$ mol⁻² · dm⁶ · s⁻¹; $[\text{BrO}_3^-] = 0,15$ mol · L⁻¹ e $[\text{H}^+] = 1,29$ mol · L⁻¹, isso nos dá um valor de coeficiente de difusão em torno de $D = 1,86 \times 10^{-11}$ cm² · s⁻¹. O valor de coeficiente de difusão en-

[§]o coeficiente de difusão ou difusividade de massa é um valor que representa a facilidade com que cada soluto em particular se move em um determinado solvente.

contrado por meio da Equação 5.4.1 e utilizando a constante de velocidade da etapa autocatalítica do sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido [34] não é coerente com valores de coeficiente de difusão de espécies em líquido. Para esse sistema especificamente, não encontrou-se dados na literatura para efeito de comparação.

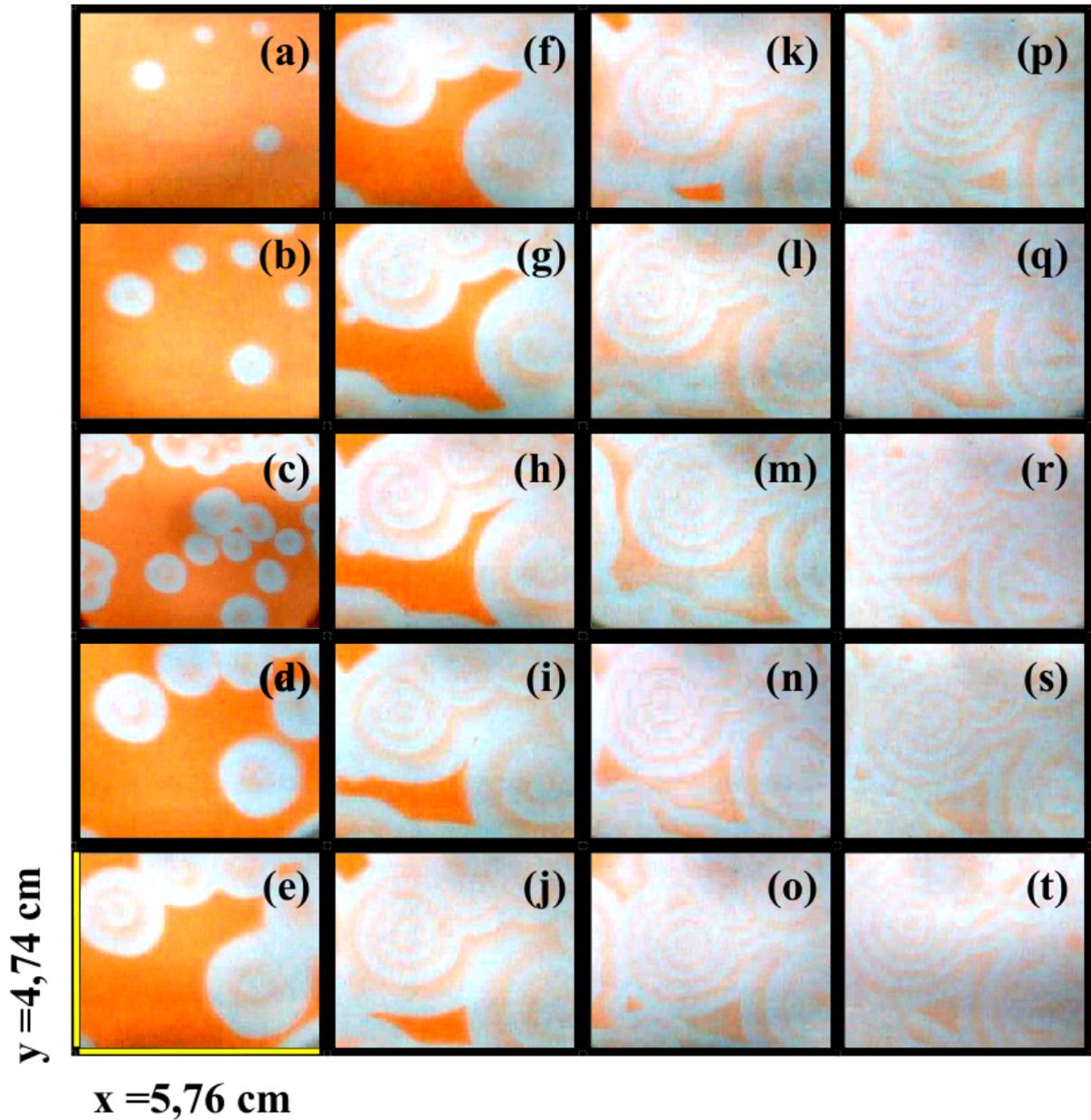
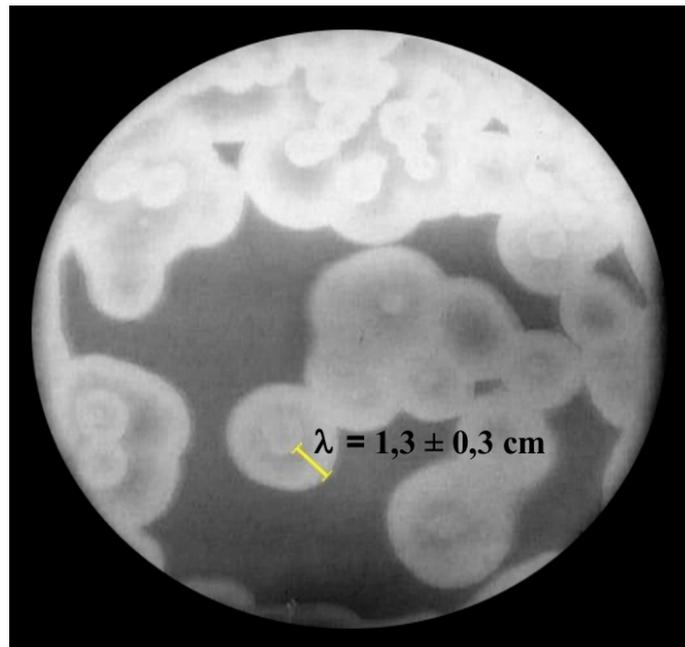
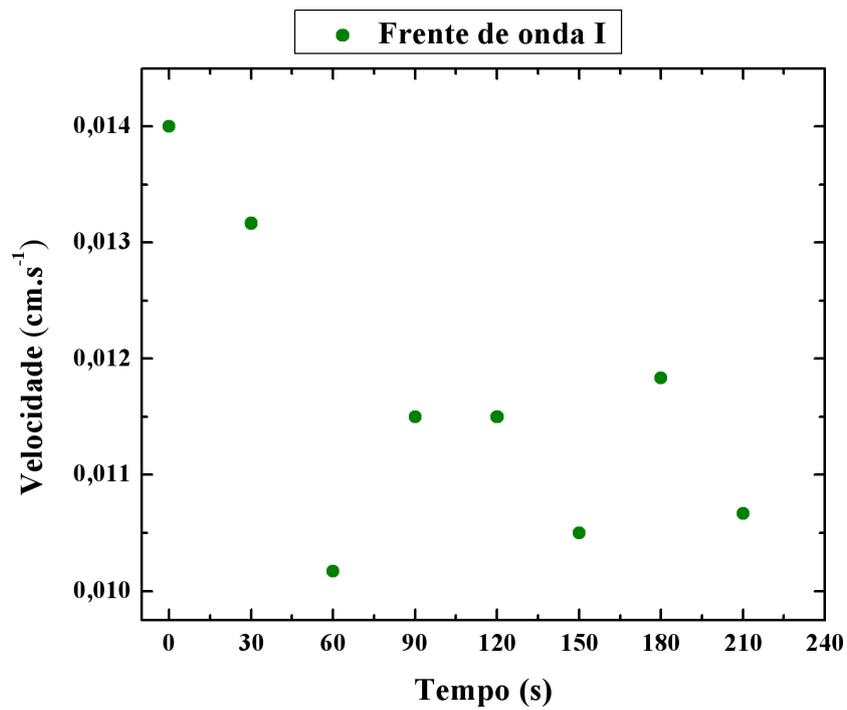


Figura 5.4.1: Evolução espaço-temporal de padrões em forma de alvo sob regime oscilatório no sistema S_{2b} . Intervalo de 30 s entre as fotos. Largura $x = 5,76$ cm e altura $y = 4,74$ cm.



(a) Frente de onda no sistema S_{2b} . $\lambda = 1,3 \pm 0,3$ cm.



(b) Velocidades de uma frente de onda no sistema S_{2b} .

Figura 5.4.2: Comprimento e velocidades de uma frente de onda no sistema S_{2b} . (a) Comprimento de onda no sistema S_{2b} . (b) Velocidades de uma frente de onda no sistema S_{2b} .

5 Resultados e discussão

Os experimentos realizados nessa Seção foram motivados pela tentativa de se estabelecer um protocolo experimental, até então, inédito no nosso grupo. Os resultados são bem promissores. Houve tentativas no sentido de estudar esse sistema em várias temperaturas, no entanto, não se obteve sucesso.

Experimentos nos demais sistemas onde seriam possíveis a visualização de padrões espaço-temporais (\mathbf{S}_{2a} e \mathbf{S}_3) não foram realizados por não haver tempo para a execução.

6 Conclusões

As discussões apresentadas neste trabalho referem-se principalmente ao efeito da temperatura (cinco temperaturas na faixa de 5 °C - 45 °C) sobre a dinâmica oscilatória nos sistemas bromato/1,4-CHD/ácido (**S₁**); bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido (**S₂** : **S_{2a}** e **S_{2b}**) em dois conjuntos de concentração; e bromato/1,4-CHD/trisbipiridina rutênio/ácido (**S₃**). Simulações numéricas dos sistemas **S₁**, **S_{2a}** (**S_a**), **S_{2b}** (**S_b**) e **S₃** (**S_c**) à 22 °C e experimentos *quasi*-bidimensionais no sistema **S_{2b}** também foram investigados. As séries temporais foram obtidas por meio do monitoramento eletroquímico, espectrofotométrico na região do UV/Vis e simulações numéricas.

A partir das séries temporais experimentais foi possível avaliar como a temperatura influencia parâmetros importantes, tais como período de indução (τ_{ind}), período oscilatório (τ_{osc}), amplitude (ΔE), número de oscilações (N) e energia de ativação (E_a). Por sua vez, a partir dos perfis das séries temporais simuladas, foi possível atribuir os perfis oscilatórios de absorção a determinadas espécies.

Observou-se que os altos valores dos períodos de indução para todos os sistemas estudados se deve ao fato da reação entre a 1,4-CHD e o BrO_2^\bullet ser desfavorável. Em temperaturas mais altas (25 °C, 35 °C e 45 °C), o sistema com rutênio, **S₃** possui menor tempo de indução comparado com os demais sistemas, enquanto que os sistemas contendo ferroína (**S_{2a}** e **S_{2b}**) possuem os maiores tempos de indução. Nas temperaturas estudadas, a utilização do rutênio favoreceu a diminuição do tempo de indução. No entanto, em sistemas contendo ferroína, o tempo de indução diminuiu quando em baixas

temperaturas.

Com relação ao período oscilatório, os valores encontrados no presente trabalho são maiores que aqueles obtidos para a maioria dos sistemas BZ relatados na literatura, ainda que se compare sistemas de mesma composição, concentração inicial e condições experimentais.

Ao avaliar o efeito da temperatura sobre a amplitude das oscilações, dois comportamentos se destacam. Os sistemas **S_{2a}** e **S_{2b}** possuem perfis semelhantes e os sistemas **S₁** e **S₃** possuem comportamentos totalmente opostos.

As inversões de comportamento vistas nos períodos de indução e oscilatório e na amplitude, também são encontrados quando se analisa o número de oscilações do sistema.

Em todos os sistemas estudados o gráfico nas coordenadas de Arrhenius é linear dentro da faixa de temperatura investigada, com um bom grau de confiabilidade. Como consequência pode-se analisar a dependência da temperatura por intermédio dos valores da energia de ativação.

As energias de ativação foram obtidas de três formas: (i) seguindo o procedimento utilizado por diversos autores (frequência da segunda oscilação); (ii) utilizando a frequência média da região oscilatória; e (iii) e por meio da divisão em três regiões do gráfico período versus tempo. Em todos os casos, a energia de ativação é dependente do tipo de catalisador utilizado, bem como da composição e concentrações iniciais do sistema. Adicionalmente, verificou-se que globalmente, a ($[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$) e o ($[\text{Ru}(\text{bpi})_3]^{2+}$) atuam como catalisadores durante a transição do período de indução para o período oscilatório, uma vez que é durante esse período que a energia de ativação decresce, em quase todos os sistemas estudados. Contudo, não se pode afirmar que nas regiões oscilatórias estes não tenham exercido a função de catalisador uma vez que o comportamento global da região oscilatória é resultado da combinação de várias etapas.

Por intermédio de simulações numéricas no sistema **S₁**, variando-se a constante de

6 Conclusões

velocidade de 4 reações, uma a uma, pode-se ilustrar como classificá-las em processos que contribuem para o aumento (P-positivas) ou a diminuição (P-negativas) do período oscilatório. As séries temporais simuladas também forneceram bases para atribuir os perfis oscilatórios de absorção a espécies do meio reacional. Os resultados mostram que o mecanismo utilizado na simulação, prevê uma descrição qualitativa do oscilador bromato/1,4-CHD/ácido (**S₁**).

Os resultados obtidos com o monitoramento espectrofotométrico mostraram que os complexos metálicos (ferroína e trisbipiridina rutênio) interagem com as espécies formadas no meio reacional (intermediários e/ou produtos) e essas interações promovem absorções em comprimentos de onda mais altos (deslocamento batocrômico). Utilizando as regras de *Woodward-Fieser* para as estruturas químicas possíveis de serem encontradas no meio reacional e os perfis de concentração em função do tempo obtidos com simulações, pode-se inferir que as absorções são geradas pela interação da hidroquinona com os complexos metálicos.

Para o sistema **S_{2a}**, as absorções em $\lambda = 364$ nm e $\lambda = 613$ nm (grupo I) foram atribuídas a interação da hidroquinona H₂Q com a ferroína [Fe(o-fen)₃]³⁺; e as absorções em $\lambda = 446$ nm, $\lambda = 487$ nm, e $\lambda = 529$ nm (grupo II) atribuídas a interação entre a hidroquinona e a ferroína [Fe(o-fen)₃]²⁺. O comprimento de onda máximo encontrado para a ferroína foi de $\lambda_{\text{máx}} = 487$ nm. Este valor de $\lambda_{\text{máx}}$ é concordante com o relatado pela literatura. As oscilações das séries de absorção do grupo I, estão completamente fora de fase com as oscilações das séries de absorção do grupo II. Este fato dá suporte as atribuições realizadas.

Para o sistema **S₃**, as absorções nos comprimentos de onda: $\lambda = 364$ nm, $\lambda = 423$ nm, $\lambda = 454$ nm e $\lambda = 487$ nm foram atribuídas a interação da hidroquinona H₂Q com o trisbipiridina rutênio(II) [Ru(bpi)₃]²⁺ sendo a absorção máxima em $\lambda_{\text{máx}} = 454$ nm. Nenhuma absorção pôde ser atribuída a interação do rutênio(III) com a hidroquinona.

6 Conclusões

Provavelmente essa interação origine absorções em região do espectro abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

Os padrões espaço-temporais observados nos experimentos em uma configuração *quasi*-bidimensional apresentaram um bom contraste e ausência de produtos gasosos e sólidos. Estruturas em forma de alvo com comprimento de onda de aproximadamente $\lambda = 1,3 \pm 0,3$ cm e com velocidade de $c = 0,012 \pm 0,001$ cm \cdot s⁻¹ surgiram espontaneamente quando a mistura reacional foi encerrada no reator. Para esse sistema o coeficiente de difusão das espécies autocatalíticas (HBrO₂) foi de $D = 1,86 \times 10^{-11}$ cm² \cdot s⁻¹.

Finalmente, o sistema bromato/1,4-CHD/ferroína/ácido **S_{2b}** mostrou-se bastante adequado ao estudo da dinâmica espaço-temporal em sistemas químicos oscilantes.

Referências Bibliográficas

- [1] MURRAY, J. D. Biological oscillators and swiches. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 3. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. cap. 7.
- [2] ABRAMSON, G. *Osciladores Biológicos*. 2007. Notas de Aula do Instituto Balseiro.
- [3] FIELD, R. J.; KÖRÖS, E.; NOYES, R. M. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of the American Chemical Society*, v. 94, n. 25, p. 8649–8664, 1972.
- [4] LUENGVIRIYA, C. et al. An elegant method to study an isolated spiral wave in a thin layer of a batch Belousov-Zhabotinsky reaction under oxygen-free conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 8, p. 1425–1429, 2006.
- [5] FIELD, R. J.; BURGER, M. *Oscillations and travelling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985.
- [6] TOKORO, G.; OLIVEIRA, H. C. L. de; VARELA, H. Dinâmica complexa no sistema bromato/hipofosfito/acetona/manganês e ferroína. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1930–1937, 2007.
- [7] AGLADZE, K. I.; PANFILOV, A. V.; RUDENKO, A. N. Nonstationary rotation of spiral waves: three-dimensional effect. *Physica D: nonlinear phenomena*, v. 29, p. 409–415, 1988.

Referências Bibliográficas

- [8] WINFREE, A. T. Electrical turbulence in three-dimensional heart muscle. *Science*, v. 266, p. 1003–1006, 1994.
- [9] GRAY, R. A.; PERTSOV, A. M.; JALIFE, J. Spatial and temporal organization during cardiac fibrillation. *Nature*, v. 392, p. 75–78, 1998.
- [10] EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A.; STEINBOCK, O. Introduction: Self-organization in nonequilibrium chemical systems. *Chaos*, v. 16, n. 3, 2006.
- [11] LOTKA, A. J. Contribution to the theory of periodic reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 14, n. 3, p. 271–274, 1910.
- [12] LOTKA, A. J. Undamped oscillations derived from the law of mass action. *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, n. 8, p. 1595–1599, 1920.
- [13] BRAY, W. C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 43, n. 6, p. 1262–1267, 1921.
- [14] ZHABOTINSKII, A. M. The early period of systematic studies of oscillations and waves in chemical systems. In: _____. *Oscillations and travelling waves in chemical systems*. New York: Wiley-Interscience, 1985. cap. Introduction, p. 1–6.
- [15] NOYES, R. M.; FIELD, R. J.; KÖRÖS, E. Oscillations in chemical systems. I. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 94, n. 4, p. 1394–1395, 1972.
- [16] FIELD, R. J.; NOYES, R. M. Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 60, n. 5, p. 1877–1884, 1974.
- [17] FARIA, R. de B. Introdução aos sistemas químicos oscilantes. *Química Nova*, v. 18, n. 3, p. 281–294, 1995.

Referências Bibliográficas

- [18] OUYANG, Q. et al. Bubble-free Belousov-Zhabotinskii-type reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 2181–2184, 1987.
- [19] NOYES, R. M. A generalized mechanism for bromate-driven oscillators controlled by bromide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, p. 4644–4649, 1980.
- [20] OTHMER, H. G. The mathematical aspects of temporal oscillations in reacting systems. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. cap. 1, p. 7–54.
- [21] ORTOLEVA, P. J.; SCHMIDT, S. L. The structure and variety of chemical waves. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1986. cap. 10, p. 333–418.
- [22] TROY, W. C. Mathematical analysis of the oregonator model of the belousov-zhabotinskii reaction. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. cap. 4, p. 145–170.
- [23] TYSON, J. J. A quantitative account of oscillations, bistability, and traveling waves in the belousov-zhabotinskii reaction. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. cap. 3, p. 93–144.
- [24] REHMUS, P.; ROSS, J. Periodically perturbed chemical systems. In: _____. *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. cap. 9, p. 287–332.
- [25] KÖRÖS, E.; ORBÁN, M. Uncatalysed oscillatory chemical reactions. *Nature*, v. 273, p. 371–372, 1978.
- [26] ORBÁN, M.; KÖRÖS, E. Chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. 1. Search for chemical oscillators. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n. 14, 1978.

Referências Bibliográficas

- [27] SZALAI, I.; KÖRÖS, E. The 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system. 3. Detailed mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 35, p. 6892–6897, 1998.
- [28] KURIN-CSÖRGEI, K. et al. The 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system. I. Its organic chemistry. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 53, n. 1, p. 115–121, 1994.
- [29] FARAGE, V. J.; JANJIC, D. Uncatalysed oscillatory chemical reactions. Oxidation of 1,4-cyclohexanedione by bromate in sulfuric or nitric acid solution. *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 301–304, 1982.
- [30] FARAGE, V. J.; JANJIC, D. Uncatalysed oscillatory chemical reactions. Effect of different "constraints" during the oxidation reaction of 1,4-cyclohexanedione by acidic bromate. *Chemical Physics Letters*, v. 93, n. 6, p. 621–624, 1982.
- [31] KURIN-CSÖRGEI, K.; SZALAI, I.; KÖRÖS, E. The 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system II. Chemical waves. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 54, n. 1, p. 217–224, 1995.
- [32] EDBLOM, E. C.; ORBÁN, M.; EPSTEIN, I. R. A new iodate oscillator: the Landolt reaction with ferrocyanide in a CSTR. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 11, p. 2826–2830, 1986.
- [33] SZALAI, I.; KURIN-CSÖRGEI, K.; ORBÁN, M. Mechanistic studies on the bromate-1,4-cyclohexanedione-ferroin oscillatory system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 8, p. 1271–1275, 2002.
- [34] SZALAI, I. et al. Dynamics and mechanism of bromate oscillators with 1,4-cyclohexanedione. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 10074–10081, 2003.

Referências Bibliográficas

- [35] LI, N.; ZHANG, Y.; WANG, J. Numerical investigations of photochemical behavior in bromate-1,4-cyclohexanedione reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 5, p. 833–838, 2009.
- [36] MISRA, G. P. Effect of temperature and associated bifurcation in the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction in a flow reactor. *Chemical Physics Letters*, v. 191, n. 5, p. 435–440, 1992.
- [37] KÖRÖS, E. Monomolecular treatment of chemical oscillation. *Nature*, v. 251, n. 5477, p. 703–704, 1974.
- [38] PASTAPUR, S. M.; KULKARNI, V. R. Apparent energy of activation of Belousov-Zhabotinskii reaction with mixed organic substrate. *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 68, p. 293–294, 1991.
- [39] GANAPATHISUBRAMANIAN, N.; JAYA, S.; RAMASWAMY, R. Oscillatory reaction-apparent Energy of Activation. *Current Science*, v. 47, p. 770–772, 1978.
- [40] BLANDAMER, M. J.; ROBERTS, D. L. Analysis of the dependence on temperature of the frequency of oscillation of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 73, p. 1056–1065, 1977.
- [41] BURGER, M.; KÖRÖS, E. Conditions for the onset of chemical oscillation. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 84, p. 496–500, 1980.
- [42] NAGY, G. et al. Effect of temperature in cerium-ion-catalyzed bromate-driven oscillators. *Chemical Physics Letters*, v. 250, p. 255–260, 1996.
- [43] ANIC, S.; KOLAR-ANIC, L.; KÖRÖS, E. Methods to determine activation energies for the two kinetic states of the oscillatory Bray-Liebhafsky reaction. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 61, n. 1, p. 111–116, 1997.

Referências Bibliográficas

- [44] NOGUEIRA, P. A.; OLIVEIRA, H. C. L. de; VARELA, H. Time evolution of the activation energy in a batch chemical oscillator. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 8, p. 12412–12415, 2008.
- [45] RUOFF, P. Introducing temperature-compensation in any reaction kinetic oscillator model. *Journal of interdisciplinary cycle research*, v. 23, n. 2, p. 92–99, 1992.
- [46] RUOFF, P. Antagonistic balance in the oregonator: about the possibility of temperature-compensation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physica D: non-linear phenomena*, v. 84, p. 204–211, 1995.
- [47] SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, p. 15195–15206, 2010.
- [48] TAYLOR, A. F. Mechanism and phenomenology of an oscillating chemical reaction. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, v. 27, p. 247–325, 2002.
- [49] BASAVARAJA, C.; KULKARNI, V. R. Effect of temperature on the BZ reaction system containing mixed organic substrate in a CSTR. *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 81, p. 427–429, 2004.
- [50] STRIZHAK, P. E.; DIDENKO, O. Z. Temperature dependence of quantitative characteristics of chaotic regime in belousov-zhabotinskii reaction. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 29, n. 2, p. 128–131, 1993.
- [51] KUMPISNKY, E.; EPSTEIN, I. R. Effects of temperature on oscillatory behavior in the bromate-bromide-manganous system. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, p. 688–692, 1985.

- [52] STRIZHAK, P. E.; DIDENKO, O. Z. Effect of temperature on bifurcation of self-oscillating modes in the Belousov-Zhabotinskii reaction in a continuous-flow stirred-tank reactor. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 59–64, 1995.
- [53] DUTT, A. K.; BANERJEE, R. S. Behaviour of a BZ oscillating system at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, v. 99, n. 2, p. 186–188, 1983.
- [54] SZALAI, I.; KÖRÖS, E.; GYÖRGYI, L. 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system. IV. Reduced models. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 2, p. 243–249, 1999.
- [55] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. 2. ed. [S.l.]: Edusp, 2005.
- [56] SKOOG, D. A. et al. *Fundamentals of analytical chemistry*. 8. ed. [S.l.]: Thomson Learning, 2004.
- [57] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy. In: _____. 3. ed. [S.l.]: Thomson Learning, 2001. cap. Ultraviolet Spectroscopy, p. 353–389.
- [58] OKUMURA, N.; UNO, B. Electronic spectra of the electrogenerated 1,4-benzoquinone π -dianion and the strongly hydrogen-bonded charge-transfer complex. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 72, n. 1999, p. 1213–1217, 1999.
- [59] GÖRNER, H. Photoprocesses of *p*-benzoquinones in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 11587–11595, 2003.
- [60] SANTOS, W. B. dos. *Estudo e construção de dispositivos conversores de energia solar em elétrica através de sistemas supramoleculares de rutênio-cromo e rutênio-rutênio*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2005.

Referências Bibliográficas

- [61] SCOTT, S. K. *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994.
- [62] MÜLLER, S. C.; MAIR, T.; STEINBOCK, O. Travelling waves in yeast extract and in cultures of *Dictyostelium discoideum*. *Biophysical Chemistry*, v. 72, p. 37–47, 1998.
- [63] BASAVARAJA, C. et al. Spatial symmetry breaking in the revival wave of the Belousov-Zhabotinsky reaction containing 1,4-cyclohexanedione. *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 30, n. 4, p. 907–912, 2009.
- [64] PEKALA, K. et al. Monitoring of spatiotemporal patterns in the oscillatory chemical reactions with the infrared camera: experiments and model interpretation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 30, p. 7903–7911, 2010.
- [65] BRITTON, M. M. Nuclear magnetic resonance studies of the 1,4-cyclohexanedione-bromate-acid oscillatory system. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 5033–5041, 2003.
- [66] KURIN-CSÖRGEI, K. et al. Bromate-1,4-cyclohexanedione-ferroin gas-free oscillating reaction. 1. Basic features and crossing wave patterns in a reaction-diffusion system without gel. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 5393–5397, 1996.