

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA**  
**LICENCIATURA EM QUÍMICA**

ANDREWS ALVES DANIEL

**MODELO MATEMÁTICO PARA O SISTEMA OSCILANTE DE  
GLICINA CATALISADO PELO COMPLEXO  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

LONDRINA

2019

ANDREWS ALVES DANIEL

**MODELO MATEMÁTICO PARA O SISTEMA OSCILANTE DE  
GLICINA CATALISADO PELO COMPLEXO  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso 2 de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado(a) em Química.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Nazira Hanna Harb

Co-orientador(a): Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

LONDRINA

2019



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina  
Departamento Acadêmico de Química  
Coordenação de Licenciatura em Química



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

**Andrews Alves Daniel**

### MODELO MATEMÁTICO PARA O SISTEMA OSCILANTE DE GLICINA CATALISADO PELO COMPLEXO $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 11 de dezembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Licenciado(a) em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Edson Luiz Valmorbida  
(UTFPR – DAMAT)

---

Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira  
(UTFPR – DAQUI)

---

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro – (Co-orientador)  
(UTFPR – DAQUI)

---

Profa. Dra. Nazira Hanna Harb – (Orientadora)  
(UTFPR – DAMAT)

## RESUMO

DANIEL, Andrews Alves. **Modelo Matemático para o Sistema Oscilante de Glicina Catalisado pelo complexo  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$** . 2019. 43 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Em 2010, foi relatado um sistema oscilante que constitui uma variante da reação de Belousov-Zhabotinskii (BZ), no qual o substrato orgânico são ambos o aminoácido glicina e a acetona, catalisado por um complexo tetraazomacrocíclico níquel II,  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ . O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático simples na forma de um sistema não-linear de EDO's que descreva o sistema oscilante descrito acima utilizando um mecanismo proposto e os intervalos de concentração observados experimentalmente para os quais se observa oscilações, tendo em vista já estabelecido modelo FKN. A partir de um mecanismo proposto, foi elaborado um modelo transiente de 15 variáveis, cuja análise numérica mostrou que, para esse sistema, o catalisador não desempenha um papel importante na descrição matemática das oscilações. Com base nesses resultados e utilizando aproximações, obteve-se um modelo em estado estacionário de três variáveis. O modelo de três variáveis foi explorado numericamente para se determinar os intervalos de concentração para os quais se observa oscilações, mostrando que ele apresenta ciclo-limite. Não foi possível prever os intervalos exatos, mas observa-se comportamento oscilante em valores próximos dos obtidos experimentalmente para o bromato, glicina e  $\text{H}^+$ , mas não para a acetona, devido às aproximações utilizadas. O modelo apresenta limitações, mas consegue descrever o comportamento dinâmico, podendo ser aprimorado e explorado por meio de análise de estabilidade em trabalhos futuros.

**Palavras-chave:** EDO's; reações oscilantes; Belousov-Zhabotinskii; glicina; acetona.

## ABSTRACT

DANIEL, Andrews Alves. **Mathematical Model for Glycine Oscillating System Catalysed by NiL(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Complex**. 2019. 43 sheets. Monograph. (Degree in Chemistry) - UTFPR. Londrina, 2019.

In 2010, an oscillating system was reported that constitutes a variant of the Belousov-Zhabotinskii reaction (BZ), in which the organic substrate are both the amino acid glycine and acetone, catalyzed by a nickel II tetraazomacrocyclic complex, NiL(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The objective of this work was to develop a simple mathematical model in the form of a nonlinear EDO's system that describes the oscillating system described above using a proposed mechanism and the concentration intervals observed experimentally for which oscillations are observed, with a view to the established FKN model. From a proposed mechanism, a transient model of 15 variables was elaborated, whose numerical analysis showed that, for this system, the catalyst does not play an important role in the mathematical description of oscillations. Based on these results and using approximations, a stationary model of three variables was obtained. The three-variable model was numerically explored to determine the concentration intervals for which oscillations are observed, showing that it has a limit cycle. It was not possible to predict exact intervals, but oscillating behavior was observed in values close to those obtained experimentally for bromine, glycine and H<sup>+</sup>, but not for acetone, due to approximations. The model presents limitations but can describe dynamic behavior and can be improved and explored through stability analysis in future work.

**Keywords:** ODE's; oscillating reactions; Belousov-Zhabotinskii; glycine; acetone.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Oscilações típicas para o sistema oscilante de glicina .....	15
Figura 2: Estrutura do catalisador perclorato de tetraazomacrocíclico níquel II $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ .....	16
Figura 3: Estrutura da glicina nas formas iônicas e zwitteriônicas .....	18
Figura 4: Gráfico de $[\text{Br}^-]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	28
Figura 5: Gráfico de $[\text{HBrO}_2]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	28
Figura 6: Gráfico de $[\text{Br}_2]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	29
Figura 7: Gráfico de $[\text{HBrO}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	29
Figura 8: Gráfico de $[\text{BrO}_2^-]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	29
Figura 9: Gráfico de $[\text{ENOL}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	30
Figura 10: Gráfico de $[\text{BrGly}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	30
Figura 11: Gráfico de $[\text{NiL}^{3+}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	30
Figura 12: Gráfico de $[\text{BrO}_3^-]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	31
Figura 13: Gráfico de $[\text{Gly}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	31
Figura 14: Gráfico de $[\text{AC}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	31
Figura 15: Gráfico de $[\text{BrAC}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	32
Figura 16: Gráfico de $[\text{Br}_2\text{AC}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	32
Figura 17: Gráfico de $[\text{FD}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	32
Figura 18: Gráfico de $[\text{FA}]$ em função do tempo nas concentrações típicas .....	33
Figura 19: Gráfico de $[\text{Br}_2]$ em função do tempo nas concentrações ajustadas .....	37
Figura 20: Gráfico de $[\text{HBrO}_2]$ em função do tempo nas concentrações ajustadas ...	38
Figura 21: Gráfico de $[\text{Br}^-]$ em função do tempo nas concentrações ajustadas .....	38
Figura 22: Ciclo-limite de $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}_2]$ nas concentrações ajustadas .....	39
Figura 23: Ciclo-limite de $[\text{Br}^-]$ vs $[\text{Br}_2]$ nas concentrações ajustadas .....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Intervalos de concentrações iniciais de reagentes para a ocorrência de oscilações .....	15
Tabela 2: Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo completo (inorgânico) .....	25
Tabela 3: Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo completo (orgânico) .....	26
Tabela 4: Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo simplificado .....	36
Tabela 5: Comparação dos intervalos de oscilação experimentais vs teóricos .....	40

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>10</b>
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
4.1 REAÇÃO DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII (BZ) .....	11
4.1.1 Características gerais .....	11
4.1.2 Processo A .....	11
4.1.3 Processo B .....	11
4.1.4 Processo C .....	12
4.2 REAÇÕES BZ COM AMINOÁCIDOS .....	13
4.2.1 Estrutura e reatividade de aminoácidos .....	13
4.2.2 Literatura sobre reações BZ com aminoácidos .....	13
4.3 SISTEMA OSCILANTE DE GLICINA .....	14
4.3.1 Características gerais .....	14
4.3.2 Reações do catalisador .....	16
4.3.3 Reações da acetona .....	17
4.3.4 Reações da glicina .....	18
4.4 ANÁLISE NUMÉRICA DE SISTEMAS NÃO-LINEARES.....	20
4.4.1 Sistemas não-lineares e ciclos-limite .....	20
4.4.2 Análise de estabilidade de reações químicas em sistemas fechados .....	21
4.4.3 Sistemas rígidos .....	22
4.4.4 Método Runge-Kutta e Rosenbrock .....	22
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
6.1 MODELO COMPLETO (TRANSIENTE) .....	25
6.1.1 Reações químicas e leis de velocidade.....	25
6.1.2 Considerações adicionais .....	26
6.1.3 Sistema de equações diferenciais .....	27
6.1.4 Análise numérica .....	27
6.2 MODELO SIMPLIFICADO (ESTADO ESTACIONÁRIO) .....	33
6.2.1 Aproximações e considerações química .....	33
6.2.2 Reações químicas e leis de velocidade química .....	36
6.2.3 Sistema de equações diferenciais químicas .....	36
6.2.4 Análise numérica .....	37
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>41</b>
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>42</b>



## 1 INTRODUÇÃO

As reações oscilantes são reações compostas nas quais são observadas oscilações periódicas, temporais e/ou espaciais, na concentração de uma ou mais espécies químicas presentes (reagentes, intermediários ou produtos), que pode se refletir em uma variação de alguma propriedade macroscópica do sistema (EVANS, FINDLAY, 2000; LEVINE, 2009, p. 50). Desde os anos 60, com os primeiros relatos de reações químicas oscilantes como as reações de Liebhafsky e Bray (LB), de Belousov-Zhabotinskii (BZ), e a de Briggs-Rauscher (BR), assim como o trabalho teórico de Prigogine e seus colaboradores, que consolidou a existência do fenômeno, as reações oscilantes vêm se mostrando uma ativa área de pesquisa (EVANS, FINDLAY, 2000).

Em 2010, os autores Li e Yuan relataram um sistema oscilante que constitui uma variante da reação de Belousov-Zhabotinskii (BZ), no qual os substratos orgânicos são o aminoácido glicina e a acetona e o catalisador é o complexo tetraazomacrocíclico níquel II  $NiL(ClO_4)_2$ , onde L representa o ligante 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazobutadecaciclo-7,12-dieno (LI, YUAN; 2010). Os intervalos de concentração dos reagentes onde as oscilações são observadas e os períodos de oscilação e indução foram estudados, mas não se propôs um mecanismo e nem um modelo matemático que descreva a reação.

Como as taxas de velocidade de uma reação química são equações diferenciais, as concentrações de cada espécie química em função do tempo podem ser determinadas integrando essas as leis de velocidade. Os sistemas de EDO's provenientes de sistemas reacionais químicos são muitas vezes não-lineares e portanto geralmente não solucionáveis analiticamente. Uma das opções no estudo desses sistemas é a utilização de métodos numéricos (LEVINE, 2009, p. 520, 539). Uma outra opção é a análise de estabilidade das soluções, que busca a obtenção de informações qualitativas sobre o comportamento das soluções por meio de métodos geométricos, não sendo necessário resolver as equações (BOYCE, 2001, p.460). Portanto, para o sistema em questão, será realizada análise numérica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver e explorar numericamente um modelo matemático simples na forma de um sistema não-linear de EDO's que descreva o sistema oscilante em questão com base no modelo FKN original e em um mecanismo proposto para a reação.

### 2.2 Objetivos específicos

- 1) Propôr um mecanismo capaz de descrever a dinâmica da reação
- 2) Elaborar um sistema de EDO's transiente e em estado estacionário capaz de descrever essa dinâmica
- 3) Explorar computacionalmente o modelo proposto por meio de análise numérica, de modo a determinar em qual intervalo de parâmetros (concentrações iniciais) o sistema exhibe oscilações.

## 3 JUSTIFICATIVA

Os sistemas oscilantes do tipo BZ envolvendo aminoácidos foram muito estudados nas últimas décadas, mas seus mecanismos, apesar de seguirem em parte o já estabelecido FKN, não são conhecidos em detalhe, nem houve qualquer desenvolvimento em termos de sua descrição matemática. No decorrer do desenvolvimento deste trabalho, optou-se por estudar o sistema oscilante de glicina ao invés do de L-arginina, pois o primeiro aminoácido é mais simples e conseqüentemente seu mecanismo também. Destaca-se ainda que a glicina apresenta uma semelhança maior com o substrato original, o ácido malônico. A troca do catalisador e de substratos orgânicos em relação à reação original resultam na alteração das constantes e taxas de reação de algumas etapas do mecanismo, podendo ocasionar mudanças significativas no comportamento do sistema. Uma vez que as reações do tipo BZ são importantes do ponto de vista histórico, teórico e prático, e que sistemas BZ com aminoácidos nunca foram explorados matematicamente, o estudo do sistema em questão pode ser promissor.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

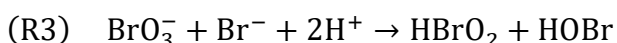
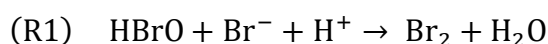
### 4.1 Reação de Belousov-Zhabotinskii (BZ)

#### 4.1.1 *Características Gerais*

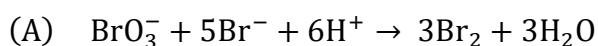
A reação oscilante de Belousov-Zhabotinskii (BZ), foi descoberta em 1951 por B. P. Belousov, consistindo na redução do bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) por ácido malônico  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , catalisada por cério ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) em solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). As etapas do mecanismo FKN, desenvolvidos para a reação BZ original com ácido malônico e catalisador íon  $\text{Ce}^{3+}$ , são agrupadas em 3 processos, A, B e C, de acordo com sua atuação no comportamento oscilatório (EVANS, FINDLAY, 2000).

#### 4.1.2 *Processo A*

O Processo A consiste na redução do  $\text{BrO}_3^-$  pelo brometo ( $\text{Br}^-$ ) por meio de uma série de transferências de átomos de oxigênio (EVANS, FINDLAY, 2000). Nessa etapa da reação, há uma concentração relativamente alta de brometo e a maior parte do catalisador está na forma reduzida,  $\text{Ce}(\text{III})$ . As reações mais importantes desse processo são:



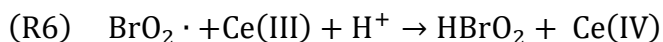
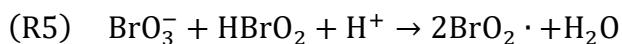
Nessas 3 etapas, ocorre a remoção do brometo por meio da redução do bromato para gerar bromo. A estequiometria geral do processo, dada por  $(R3) + (R2) + 3(R1)$  é (SCOTT, 1991, p. 197):



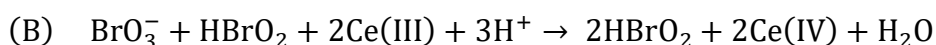
#### 4.1.3 *Processo B*

Quando a concentração de  $\text{Br}^-$  cai até determinado valor crítico, se inicia o Processo B, no qual o  $\text{Ce}^{3+}$  é oxidado pelo radical  $\text{BrO}_2$ , produzindo de maneira autocatalítica o  $\text{HBrO}_2$  (EVANS, FINDLAY, 2000). As taxas dos processos (R3) e (R4)

caem, e a etapa determinante do processo é (R5), sendo que a etapa envolvendo o radical é extremamente rápida (R6). As reações envolvidas são:



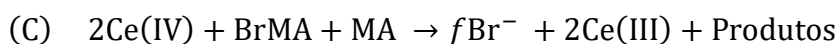
A estequiometria geral do processo, que leva a um aumento da concentração de  $\text{HBrO}_2$ , é dada por (R5) + 2(R6) (SCOTT, 1991, p. 198):



#### 4.1.4 Processo C

Os processos A e B removem o íon brometo e oxidam o catalisador. O processo C restabelece as condições de oscilação, produzindo  $\text{Br}^-$  e reduzindo o catalisador. A espécie orgânica, nas suas formas original e bromada, que na reação original são o ácido malônico (MA) e o ácido bromomalônico (BrMA), são oxidados pelo íon  $\text{Ce}^{4+}$ , regenerando o  $\text{Ce}^{3+}$  e o  $\text{Br}^-$  que, após sua concentração se restaurar acima do valor crítico, reinicia o Processo A (SCOTT, 1991, p. 198). O processo C constitui-se de um mecanismo com 80 reações elementares e 26 espécies químicas diferentes, já estudado em detalhe. O estudo indica a formação de compostos como os ácidos tartrônico, oxálico e mesoxálico e inclui etapas radicalares, fornecendo as constantes de velocidade para cada etapa (GYÖRGYI et al., 1990).

Na elaboração do sistema de EDO's Oregonator, no entanto, a etapa orgânica é considerada uma reação com lei de velocidade de primeira ordem tanto para o catalisador quanto para o substrato orgânico, com a estequiometria:



Onde  $f$  é o denominado 'fator estequiométrico', que representa o número de íons  $\text{Br}^-$  produzidos para cada dois íons  $\text{Ce(IV)}$  reduzidos, e 'produtos' se refere aos demais produtos da reação, irrelevantes para as oscilações. Supondo que catalisador oxidado reaja exclusivamente com o BrMA,  $f = 2$ . Para  $f > 2/3$ , há um aumento da concentração de  $\text{Br}^-$  no ciclo completo. O fator  $f$  representa um parâmetro ajustável que permitia incorporar ao modelo a formação de brometo quando o mecanismo da etapa orgânica não era inteiramente compreendido (SCOTT, 1991, p. 198).

## 4.2 Reações BZ com aminoácidos

### 4.2.1 *Estrutura e reatividade de aminoácidos*

Os  $\alpha$ -aminoácidos apresentam um grupo carboxila (COOH) e um grupo amino (NH<sub>3</sub>) ligados ao carbono  $\alpha$ . Diferem entre si pelo grupo R (cadeias laterais), que apresentam diferentes tamanhos, cargas e polaridade, influenciando na sua solubilidade em água e também na reatividade. De acordo com o grupo R, podem ser classificados em 5 grupos: alifáticos (apolares), aromáticos, polares não-carregados, carregados positivamente e carregados negativamente. Todos eles são quirais, exceto a glicina (NELSON, COX, 2013, p. 76, 77)

A oxidação de aminoácidos por meio do ácido hipobromoso (HOBr) resulta em aldeído ou nitrila, bem como amônia e CO<sub>2</sub>. A proporção entre aldeído e nitrila formados dependem do pH, sendo o aldeído favorecido em condições mais ácidas. A reação é de primeira ordem em relação à ambos os reagentes (ANTELO et al., 1993). No entanto, pode-se encontrar uma proporção maior de aldeído mesmo em condições ácidas (RAMACHANDRAN et al., 1996), e por isso, supõe-se que nas condições da reação BZ haverá também maior formação de aldeído.

Em um estudo de bromação de aminoácidos por N-bromosuccinimida (NBS), com a bromação da glicina na faixa de pH de 4,0 a 8,5, mostra-se que a velocidade diminui conforme aumenta o pH, e propõe-se que ocorra no grupamento amino por meio do ácido hipobromoso (HOBr) (ANTELO et al., 1995). Ramachandran et al. (1996) estudou a bromação em meio ácido e propôs que nessas condições ela ocorra por meio do HOBr ou Br<sub>2</sub>. Para a decomposição de N-bromoaminoácidos, encontrou-se uma constante de velocidade é de  $1,2 \cdot 10^{-3}$  para a L-alanina, em pH = 9-11, aumentando de valor conforme o meio se torna mais ácido ou mais básico (ANTELO et al., 1993).

### 4.2.2 *Literatura sobre reações BZ com aminoácidos*

Diversos estudos de reações BZ com aminoácidos como substrato orgânico foram realizados. Os períodos de indução e oscilação para reação BZ de 7 aminoácidos (L-treonina, L-arginina, L-leucina, L-histidina, L-ácido glutâmico, L-alanina e glicina) com acetona e catalisadas por Mn<sup>2+</sup> foram estudados (LI, YUAN, 1993). Mais tarde, realizaram-se estudos semelhantes para 13 aminoácidos (LI et al.,

2005). Por fim, reações oscilantes com os aminoácidos glicina (LI, YUAN, 2010), L-alanina (LI, YUAN, 2011) e L-arginina (LI, YUAN, 2018) também foram relatadas, utilizando o complexo tetraazomacrocíclico níquel (II) como catalisador.

Li et al (2002a) estudou essas reações, classificando-as em 4 tipos diferentes:

**Reações BZ clássicas:** utilizando L-ácido aspártico como substrato orgânico, e dois catalisadores,  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  (ferroína) para reduzir o bromato e  $\text{Mn}^{3+}$  para oxidar o aminoácido.

**Reações BZ não-catalisadas:** utilizando L-tirosina, que apresenta insaturações em sua cadeia radical e dispensando a utilização de qualquer catalisador para se obter oscilações.

**Reações BZ com substratos mistos:** utilizando L-alanina, L-cistina, L-glutamato ou glicina como substratos em conjunto com a acetona e catalisadas por  $\text{Mn}^{3+}$ , nas quais se atribui à acetona o papel de remover excesso de bromo e ao aminoácido o papel de reduzir o catalisador (os autores afirmam que estes aminoácidos não podem ser bromados).

**Reações BZ sem bromação:** utilizando L-serina como substrato orgânico e  $\text{Mn}^{3+}$  como catalisador, onde segundo os autores, o aminoácido não sofre bromação. O sistema oscila sem a presença de acetona, mas a adição desta pode alterar as oscilações. Dependendo da concentração, pode não apresentar efeito algum, pode gerar dois períodos oscilatórios (Tipo I e Tipo II) diferentes intercalados por um período de transição ou gerar apenas um período de oscilação (do Tipo II) (LI et al, 2002a, 2002b)

### 4.3 Sistema Oscilante de Glicina

#### 4.3.1 Características gerais

O sistema descrito por Li, Yuan (2010) é composto dos seguintes reagentes: ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), bromato de potássio ( $\text{KBrO}_3$ ), perclorato de tetraazomacrocíclico níquel (II) ( $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ ), acetona ( $\text{H}_3\text{CCOCH}_3$ ) e glicina ( $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ ). As concentrações típicas para que ocorram oscilações são as seguintes:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,332\text{M}$ ,  $[\text{KBrO}_3] = 0,040\text{M}$ ,  $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2] = 0,0118\text{M}$ ,  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_3] = 0,081\text{M}$  e  $[\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}] = 0,080\text{M}$ . Nessas condições, a 303K, o tempo de indução é de ~ 2,5min e as oscilações podem durar até 16min (LI, YUAN, 2010).

O sistema ainda oscila dentro de certos intervalos de concentrações iniciais para cada reagente, mantendo-se as demais concentrações centrais (Tabela 1):

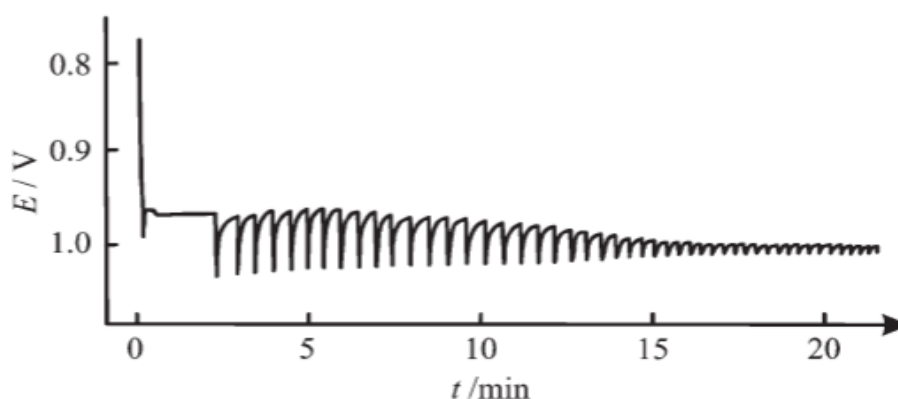
**Tabela 1:** Intervalos de concentrações iniciais de reagentes para a ocorrência de oscilações

Reagente	Concentrações Típicas	Intervalo de Oscilação
[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0,040M	0,012M – 0,076M
[NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH]	0,080M	0,016M – 0,185M
[H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub> ]	0,081M	0,027M – 0,216M
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	1,332M	0,812M – 2,068M
[NiL(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,0118M	0,00394M–0,0315M

Fonte: adaptado de LI, YUAN (2010)

As oscilações medidas (Figura 1) são referentes à variação do potencial elétrico (determinado por eletrodo de platina), com diminuição de amplitude ao longo do tempo. Os autores atribuem a variação de potencial ao par redox NiL<sup>2+</sup>/NiL<sup>3+</sup>, mas esse pode não ser o caso, pois há outros pares redox que podem estar contribuindo com o potencial medido, sendo que oscilações em quaisquer destes produzirão oscilações no potencial.

**Figura 1:** Oscilações típicas para o sistema oscilante de glicina



Fonte: LI, YUAN, 2010

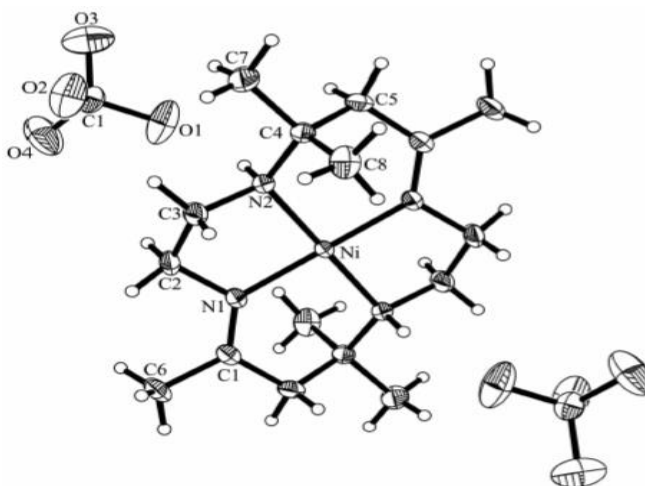
Baseando-se no mecanismo FKN original e nas propriedades do catalisador tetraazomacrocíclico níquel II, da acetona e da glicina, foram propostas reações para cada um destes dentro do contexto das condições da reação BZ.

### 4.3.2 Reações do catalisador

A química redox dos complexos de níquel em solução aquosa foi estudada detalhadamente. O termo tetraazomacrocíclico se refere a um conjunto de complexos de níquel com diferentes números de oxidação (I, II e III) que têm em comum ligantes cíclicos nos quais grupamentos amino atuam como doadores de elétrons para o núcleo metálico. Para o par redox  $\text{NiL}^{2+}/\text{NiL}^{3+}$  especificamente, as aminas saturadas proveem um campo ligante significativamente maior que o da água, permitindo a oxidação do Ni(II) em uma variedade de condições (ZILBERMANN et al, 2005).

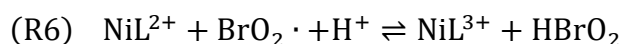
O complexo utilizado no sistema oscilante de glicina é denominado *meso*-Ni(Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>). O ligante L, neste caso o 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazobutadecaciclo-7,12-dieno, também denominado hexametilciclano ou Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>, é um anel de 14 carbonos que apresenta 6 grupamentos metil, 4 grupamentos amino e 2 insaturações (Figura 2). O tamanho e a presença de substituintes metil no esqueleto macrocíclico afetam o potencial redox e a estabilidade dos complexos de níquel. O par redox  $\text{NiL}^{2+}/\text{NiL}^{3+}$  (L = Ni(Me<sub>6</sub>[14]aneN<sub>4</sub>)) apresenta potencial redox de 1,22V, significativamente maior do que para outros ligantes menores e não substituídos (ZILBERMANN et al, 2005).

**Figura 2:** Estrutura do catalisador perclorato de tetraazomacrocíclico níquel II  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$



Fonte: LI, YUAN, 2010

De maneira similar ao  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{NiL}^{2+}$  vai atuar na etapa de produção autocatalítica de  $\text{HBrO}_2$  (Processo B), sendo oxidado a  $\text{NiL}^{3+}$  nessa etapa (R6):



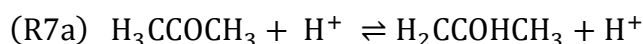


As demais reações do par redox  $\text{NiL}^{3+}/\text{NiL}^{2+}$  envolvem os subprodutos da bromação/oxidação da glicina e são descritas em 4.3.4.

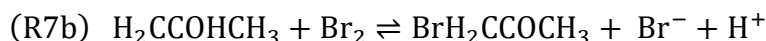
#### 4.3.3 Reações da acetona

A acetona ( $\text{H}_3\text{CCOCH}_3$ ) foi utilizada em estudos da reação BZ com ácido oxálico  $(\text{COOH})_2$ . No artigo, considera-se que seu papel se limita ao consumo de bromo, não sendo oxidada pelo catalisador  $\text{Ce}^{3+}$ , de baixo potencial redox. Dado que o potencial redox do  $\text{NiL}^{2+}$  é menor do que o do  $\text{Ce}^{3+}$ , a oxidação por ele é ainda menos provável. Considera-se que a bromação da acetona ocorra apenas pela via de enolização, ocorrendo no carbono  $\alpha$  carbonila. São fornecidos dados cinéticos para as reações diretas e inversas (FIELD, BOYD, 1985).

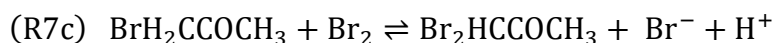
Por esse mecanismo, a acetona primeiro é convertida em enol ( $\text{H}_2\text{CCOHCH}_3$ ) por meio de catálise ácida:



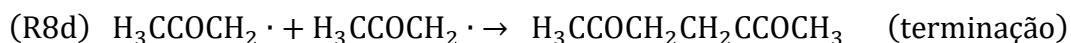
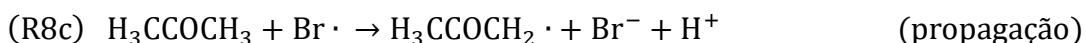
O enol reage com o bromo, formando a bromoacetona ( $\text{BrH}_2\text{CCOCH}_3$ ),  $\text{Br}^-$  e  $\text{H}^+$ :



Uma segunda bromação também pode ocorrer, gerando a dibromoacetona ( $\text{Br}_2\text{HCCOHCH}_3$ ), não requerendo para isso formação de enol:



De acordo com os autores, também ocorrem reações radicalares envolvendo a acetona, mas a partir do radical  $\text{BrO}_2\cdot$ , e não do catalisador. Essas reações, para as quais não são fornecidos dados cinéticos, seguem abaixo (FIELD, BOYD, 1985):

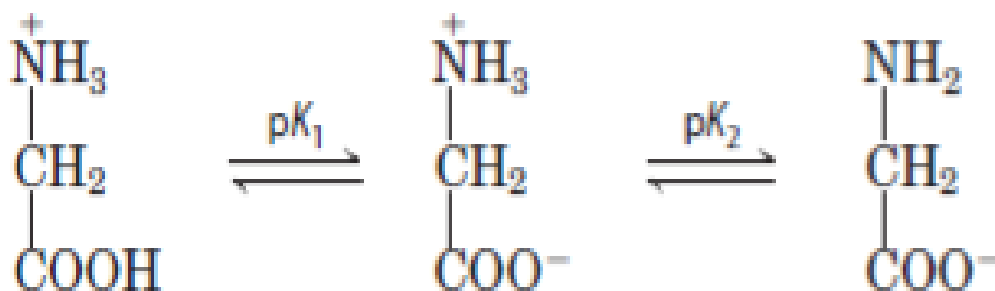


Entretanto, tais reações, embora possíveis, foram descartadas na elaboração do mecanismo proposto, por não afetarem de maneira significativa o comportamento oscilatório.

#### 4.3.4 Reações da glicina e seus subprodutos

A glicina é o aminoácido mais simples, com o grupo R sendo o H. Os valores de pKa para os grupamentos carboxila e amino são 2,34 e 9,60, respectivamente, o que significa que nas condições de acidez da reação BZ, ambos os grupamentos estarão protonados (NELSON, COX, 2013, p. 77), conforme mostra a Figura 3, e portanto, ela estará em sua forma iônica carregada positivamente (estrutura à esquerda). A reatividade de glicina, tanto em relação ao bromo quanto ao catalisador foram investigadas. Devido ao seu baixo potencial redox, o catalisador não é capaz de oxidar a glicina, embora seja capaz de complexá-la. Contudo, a formação desse complexo é favorável apenas em pH's neutros ou alcalinos, e mesmos nessas condições, se degrada rapidamente (ZILLBERMANN et al, 2005), não sendo considerada neste trabalho.

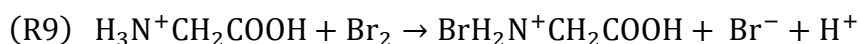
**Figura 3:** Estrutura da glicina nas formas iônicas e zwitteriônica



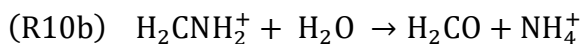
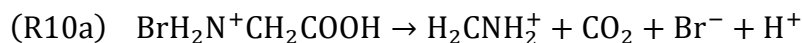
Fonte: NELSON, COX, 2013, p. 83

A reação da glicina com o Br<sub>2</sub> segue um mecanismo diferente daquele proposto para o ácido malônico. Os aminoácidos são bromados no grupamento amino, levando à formação de aminoácidos N-bromados que são rapidamente descarboxilados para formar uma imina (H<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>), liberando CO<sub>2</sub>. A imina é convertida em aldeído ou no ácido ceto-carboxílico correspondente (no caso da glicina, no formaldeído ou no ácido glioxálico), com a liberação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ANTELO et al, 1993). Aqui, propõe-se que o formaldeído (H<sub>2</sub>CO) pode reduzir NiL<sup>3+</sup> a NiL<sup>2+</sup>. Essa sequência de reações é detalhada a seguir.

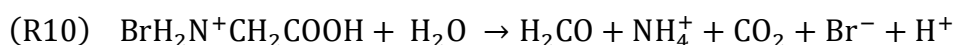
A reação da glicina com o Br<sub>2</sub> forma a N-bromoglicina (R9)



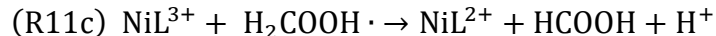
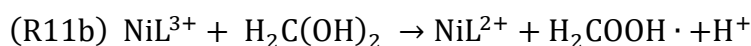
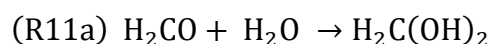
A N-bromoglicina é então descarboxilada a imina ( $\text{H}_2\text{CNH}_2^+$ ) em um processo lento (R10a), que é em seguida convertida a formaldeído em um processo rápido (R10b) (ANTELO et al, 1993):



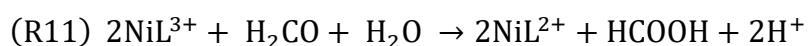
A velocidade de (R10) é determinada por (R10a) e a estequiometria geral é dada por (R10a) + (R10b):



O formaldeído produzido em R10 forma um hidrato (R11a), que pode ser oxidado a ácido fórmico (SANKHLA, MEHROTRA; 1972). Com base em Sankhla, Mehrotra, 1972, propõe-se que o hidrato ( $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ ) é oxidado pelo  $\text{NiL}^{3+}$  gerando um radical  $\text{H}_2\text{COOH}\cdot$  na etapa R11b. O radical é então rapidamente oxidado por  $\text{NiL}^{3+}$ , gerando  $\text{HCOOH}$ :



Supõe-se que o radical não participa de nenhuma rota de reação em cadeia, podendo ser eliminado das equações por aproximação do estado estacionário. Sendo assim, a conversão de formaldeído a ácido fórmico pode ser vista como um processo único (R11), com estequiometria  $\text{R11a} + \text{R11b} + \text{R11c}$ :



Por fim, propõe-se que o ácido fórmico é oxidado pelo  $\text{NiL}^{3+}$  gerando o radical  $\cdot\text{COOH}$  (R12a), que também é posteriormente oxidado a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}^+$  (R12b):



Novamente, pode se considerar que o radical não participa de rotas de reação em cadeia e aplica-se a aproximação do estado estacionário para ele. Assim, (R12a) e (R12b) podem ser vistos com um processo único (R12) com estequiometria (R12a) + (R12b):



## 4.4 Análise Numérica de Sistemas Não-Lineares

### 4.4.1 Sistemas não-lineares e ciclos-limite

Para os sistemas não-lineares em questão (provenientes de reações químicas oscilantes), soluções que exibem comportamento periódicos são de particular interesse. Em um sistema autônomo  $\mathbf{x}' = f(\mathbf{x})$ , soluções periódicas são aquelas que satisfazem  $\mathbf{x}(t + T) = \mathbf{x}(t)$ , para todo  $t$  e onde  $T$  (positivo) representa o período, e cujas trajetórias no plano de fase são curvas fechadas. Para sistemas lineares homogêneos com coeficientes constantes de 2 variáveis  $x_1$  e  $x_2$  de representação matricial:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Onde  $\mathbf{A}$  é uma matriz 2x2 e  $\mathbf{x}$  uma função vetorial  $(x_1, x_2)$ , possui soluções periódicas se e somente se os autovalores de  $\mathbf{A}$  forem puramente imaginários (parte real nula), ocorrendo a presença de um centro como ponto crítico na origem. No caso de sistemas não-lineares, cuja análise de estabilidade pode ser realizada por meio da **linearização**, isso não é necessariamente verdadeiro (BOYCE, 2001, p. 521, 522).

Alguns desses sistemas exibem o denominado **ciclo-limite**, uma curva fechada no plano de fase onde outras trajetórias não-fechadas, provenientes de dentro e de fora, se movem em espiral em sua direção quando  $t \rightarrow \infty$ . Se todas as curvas que se iniciam próxima desta se movem em espiral em direção à curva fechada quando  $t \rightarrow \infty$ , então o ciclo-limite é **assintoticamente estável**. Caso as curvas de um lado se afastem enquanto as de outro lado se aproximam da curva fechada, o ciclo-limite é **semi-estável**; quando todas as curvas se afastam, o ciclo-limite é **instável** e por fim, se as curvas não se afastam nem se aproximam então o ciclo-limite é **estável**. A existência ou não-existência de ciclos-estáveis pode ser avaliada resolvendo-se as equações explicitamente (geralmente não possível) ou através de teoremas gerais (BOYCE, 2001, p. 524).

Nos sistemas bidimensionais, o ciclo-limite deve conter necessariamente um ponto de equilíbrio instável em seu interior. O ponto no espaço de parâmetros onde o ciclo-limite surge é chamado de ponto de **bifurcação de Hopf**. Nesse ponto, o ciclo-limite tem amplitude zero e corresponde ao ponto de equilíbrio que perde estabilidade

no espaço de fase, isto é, quando a parte real dos autovalores, que devem ser complexos, muda de sinal de negativo para positivos e se anula na bifurcação de Hopf. Isso permite que o surgimento do ciclo limite possa ser identificado pela análise de instabilidade local dos autovalores nos pontos de equilíbrio do sistema. Na vizinhança do ponto de bifurcação, o ciclo-limite cresce em amplitude de maneira quadrática com o parâmetro de bifurcação. Longe do ponto de bifurcação essa relação deixa de ser satisfeita e as características do ciclo-limite não podem ser obtidas por análise local (SCOTT,1991; p. 32-37).

#### 4.4.2 *Análise de estabilidade de reações químicas em sistemas fechados*

Reações químicas em sistemas fechados sempre irão atingir um único estado final de equilíbrio, como é o caso das reações tipo BZ, como do sistema aqui investigado. Isso indica que as oscilações químicas nesses sistemas só podem ocorrer de forma transiente (ver Figura 1), enquanto o sistema estiver longe do estado de equilíbrio. Isso não impede que as oscilações sejam duradouras o suficiente para serem caracterizadas e estudadas, como mostra a Figura 1. No entanto, os modelos matemáticos que descrevam tais reações em sistema fechado devem apresentar comportamento oscilatório apenas em regime transiente também. Isso impede que seja feita a análise de estabilidade em modelos desse tipo pois, conforme descrito acima, a análise de estabilidade é feita pela linearização em torno dos estados estacionários (SCOTT,1991; p. 32-37).

Para se contornar essa dificuldade, utiliza-se do seguinte procedimento: a partir do modelo completo (com oscilações transientes) obtém-se um modelo reduzido no qual as variáveis que não apresentam comportamento oscilatório e/ou variam relativamente pouco no decorrer das oscilações transientes são consideradas constantes. Normalmente esta condição é verificada para os reagentes principais. Com as concentrações dos reagentes principais mantidas constantes, os intermediários cujas concentrações apresentam comportamento oscilatório em curtos intervalos de tempo se tornam as únicas variáveis consideradas em um sistema de equações diferenciais que pode ser analisado em estado estacionário e que formam o mecanismo essencial que captura a dinâmica oscilatória da reação (SCOTT,1991; p. 32-37).

#### 4.4.3 Sistemas rígidos

Alguns sistemas de EDO's apresentam um problema relativo às soluções numéricas denominado **rigidez**, que pode ocorrer em EDO's lineares e não-lineares de primeira ordem ou de ordens superiores, bem como em sistemas lineares e não-lineares. Uma EDO é rígida se o passo de integração requerido para sua estabilidade é muito menor que o requerido para a precisão e se sua solução apresenta termos que decaem rapidamente em comparação a outros termos. Um sistema de EDO's é considerado rígido se pelo menos um dos autovalores da matriz jacobiana é negativo e grande em comparação aos outros autovalores do sistema. Na prática, isso significa que, para tais EDO's ou sistemas de EDO's, o esforço computacional requerido para se obter soluções estáveis e/ou precisas é grande. O sistema estudado aqui é rígido, visto que as constantes de velocidade diferem grandemente em ordem de magnitude. Sistemas rígidos podem ser integrados numericamente por meio de uma adaptação do método clássico Runge-Kutta de 4ª ordem (HOFFMANN, 2001, p. 401, 402).

#### 4.4.4 Método Runge-Kutta e Rosenbrock

Problemas de valor inicial podem ser resolvidos numericamente por métodos de marcha, pelo **método das diferenças finitas**. Basicamente, transforma-se um problema de cálculo (EDO) em um problema de álgebra, por meio dos seguintes passos: 1) discretização do domínio físico contínuo para uma diferença finita discreta; 2) aproximação das derivadas na EDO pelas aproximações de diferenças finitas; 3) substituição destas na EDO para a obtenção de uma equação de diferenças discretas; 4) solução desta equação algebricamente (HOFFMANN, 2001, p. 337).

Os métodos de **Euler** (explícito e implícito) e os de **Runge-Kutta** são métodos de uma etapa, o que significa que se utiliza um único ponto,  $x_n$ , para avançar a solução para o ponto  $x_{n+1}$ . Quanto maior a ordem do método, melhor é a aproximação para a derivada (HOFFMANN, 2001, p. 364). Assim, para uma dada equação  $dx/dt = f(x,t)$ , utiliza-se a aproximação  $\Delta x/\Delta t = f(x,t)$  ou  $\Delta x = f(x,t)\Delta t$  para um ponto inicial conhecido (condição inicial)  $(t_n, x_n)$ , que pode ser utilizado para determinar o ponto seguinte  $(t_{n+1}, x_{n+1})$ , usado para determinar o ponto posterior, e assim por diante. Cada ponto representa uma solução  $x$  (aproximada) para um dado valor de  $t$ . O conjunto de pontos determinados podem ser utilizados para plotar um gráfico, por exemplo.

No método de Runge Kutta, calcula-se  $\Delta x = (x_{n+1} - x_n)$  como uma soma ponderada de vários  $K_i$  ( $i=1,2,3,\dots$ ), onde cada  $K_i$  é calculado pela multiplicação de  $\Delta t$  pela função da derivada  $f(t, x)$ , determinada em algum ponto no intervalo  $t_n \leq t \leq t_{n+1}$ , com  $C_i$  ( $i=1,2,3,\dots$ ) sendo os fatores que ponderam os termos. Então,  $x_{n+1} = x_n + \Delta x_n = x_n + (x_{n+1} - x_n)$ , onde  $\Delta x$  é dado por  $\Delta x = C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3 + C_4K_4$ . Para o método Runge-Kutta de quarta ordem, a fórmula numérica geral (com os fatores  $C_i$  inclusos) é:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (2)$$

Para a qual os termos  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são:

$$K_1 = hf(t_n, x_n) \quad (3.1)$$

$$K_2 = hf\left(t_n + \frac{h}{2}, x_n + \frac{K_1}{2}\right) \quad (3.2)$$

$$K_3 = hf\left(t_n + \frac{h}{2}, x_n + \frac{K_2}{2}\right) \quad (3.3)$$

$$K_4 = hf(t_n + h, x_n + K_3) \quad (3.4)$$

Onde  $h$  representa o **passo de integração**, e  $f$  é a função da derivada. A descrição exposta acima se aplica a EDO's, mas pode ser facilmente ser generalizada para sistemas de EDO's (HOFFMANN, 2001, p. 370, 372).

Os métodos explícitos de Runge-Kutta não são apropriados para sistemas rígidos, ao passo que os implícitos são, mas requerem a resolução de um sistema de equações implícitas não-lineares a cada passo, enquanto que para os métodos explícitos isso não é necessário. Com base nisso, foi criado em 1963 o **Método Rosenbrock**, que concilia os métodos explícitos e implícitos de Runge-Kutta e permite o desacoplamento do sistema de equações não-lineares implícitas em sistemas de equações lineares a cada etapa (FERREIRA, 1990). No software Maple, o comando "dsolve" com as opções numéricas e método Rosenbrock encontra soluções numéricas quando o argumento "stiff" (rígido) é utilizado.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

Primeiramente, foi elaborado um mecanismo da reação tendo em vista o mecanismo FKN original e os estudos envolvendo a reatividade da glicina, acetona e do catalisador nas condições da reação BZ. Com base nas leis de velocidade obtidas a partir desse mecanismo, obteve-se um sistema de EDO's de 15 variáveis (modelo completo transiente), utilizando parâmetros cinéticos provenientes da literatura. Neste modelo, quaisquer reações secundárias envolvendo o catalisador foram desconsideradas, assim como algumas das reações inorgânicas descritas por Györgyi et al. (1990). Dado que a glicina e a acetona estão em excesso em relação ao bromato, a segunda bromação de ambas também pode ser ignorada.

O sistema de 15 variáveis foi integrado numericamente, utilizando-se o software Maple 13, mostrando oscilações transientes após alguns ajustes nas condições iniciais e parâmetros. Com base nos resultados observados, foram selecionadas as espécies cujas concentrações apresentavam oscilações em curto intervalo de tempo como as variáveis relevantes para o modelo simplificado de estado estacionário. Nesse processo, foram também aplicadas aproximações do estado estacionário e da etapa determinante de velocidade, dentre outras considerações e simplificações, para se obter o modelo de 3 variáveis, que foi explorado numericamente para se determinar o intervalo de concentrações iniciais para os quais se obtém oscilações.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Modelo Completo (Transiente)

#### 6.1.1 Reações químicas e leis de velocidade

A Tabela 2 mostra as reações inorgânicas do mecanismo completo para a reação BZ com glicina e acetona utilizando o complexo de Ni como catalisador. As constantes das etapas de R1 a R6 são provenientes do trabalho de Györgyi et al. (1990), para as quais foi incluso  $[H_2O] = 55M$ . Para R6, foram utilizadas as constantes referentes às reações correspondentes envolvendo  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ .

**Tabela 2:** Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo completo (inorgânico)

Reações químicas e leis de velocidade	Constantes
(R1) $HOBr + Br^- + H^+ \rightleftharpoons Br_2 + H_2O$ $v_1 = k_1[HOBr][Br^-][H^+] - k_{-1}[Br_2]$	$k_1 = 2,3 \times 10^9 M^{-2}s^{-1}$ $k_{-1} = 2,0 \times 10^0 s^{-1}$
(R2) $HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightleftharpoons 2HOBr$ $v_2 = k_2[HBrO_2][Br^-][H^+] - k_{-2}[HOBr]^2$	$k_2 = 2,0 \times 10^6 M^{-2}s^{-1}$ $k_{-2} = 2,0 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1}$
(R3) $BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \rightleftharpoons HBrO_2 + HOBr$ $v_3 = k_3[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2 - k_{-3}[HBrO_2][HOBr]$	$k_3 = 2,0 \times 10^0 M^{-3}s^{-1}$ $k_{-3} = 3,3 \times 10^0 M^{-1}s^{-1}$
(R4) $2HBrO_2 \rightleftharpoons BrO_3^- + HOBr + H^+$ $v_4 = k_4[HBrO_2]^2 - k_{-4}[BrO_3^-][HOBr][H^+]$	$k_4 = 3,0 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$ $k_{-4} = 7,5 \times 10^{-9} M^{-2}s^{-1}$
(R5) $BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \rightleftharpoons 2BrO_2 \cdot + H_2O$ $v_5 = k_5[BrO_3^-][HBrO_2][H^+] - k_{-5}[BrO_2 \cdot]^2$	$k_5 = 3,3 \times 10^0 M^{-2}s^{-1}$ $k_{-5} = 4,2 \times 10^7 M^{-2}s^{-1}$
(R6) $NiL^{2+} + BrO_2 \cdot + H^+ \rightleftharpoons NiL^{3+} + HBrO_2$ $v_6 = k_6[NiL^{2+}][BrO_2 \cdot][H^+] - k_{-6}[NiL^{3+}][HBrO_2]$	$k_6 = 1,0 \times 10^9 M^{-2}s^{-1}$ $k_{-6} = 2,13 \times 10^0 M^{-1}s^{-1}$

Fonte: autoria própria

A Tabela 3 mostra as reações orgânicas do mecanismo completo. As constantes referentes às reações da acetona (R7a, R7b e R7c) são de Field, Boyd (1984). Para as reações da glicina (R9 e R10), os valores são provenientes de Antelo et al. (1993) e (1995), respectivamente, utilizando-se a constante de reação para a alanina (de estrutura semelhante a glicina) em R10. Por fim, para as reações envolvendo o par redox  $NiL^{2+}/NiL^{3+}$  (R11 e R12), também se fez uso das constantes das reações correspondentes envolvendo  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  de Györgyi et al. (1990).

**Tabela 3:** Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo completo (orgânico)

Reações químicas e leis de velocidade	Constantes
(R7a) $\text{H}_3\text{CCOCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCOHCH}_3 + \text{H}^+$ $v_{7a} = k_{7a}[\text{AC}][\text{H}^+] - k_{-7a}[\text{ENOL}][\text{H}^+]$	$k_{7a} = 8,3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-7a} = 2,13 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R7b) $\text{H}_2\text{CCOHCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrH}_2\text{CCOCH}_3 + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $v_{7b} = k_{7b}[\text{ENOL}][\text{Br}_2]$	$k_{7b} = 1,03 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(R7c) $\text{BrH}_2\text{CCOCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2\text{HCCOCH}_3 + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $v_{7c} = k_{7c}[\text{BrAC}][\text{Br}_2]$	$k_{7c} = 2,13 \times 10^1 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(R9) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $v_9 = k_9[\text{Gly}][\text{Br}_2]$	$k_9 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R10) $\text{BrH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $v_{10} = k_{10}[\text{BrGly}]$	$k_{10} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R11) $2\text{NiL}^{3+} + \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiL}^{2+} + \text{HCOOH} + 2\text{H}^+$ $v_{11} = k_{11}[\text{NiL}^{3+}][\text{FD}]$	$k_{11} = 8,2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R12) $2\text{NiL}^{3+} + \text{HCOOH} \rightarrow 2\text{NiL}^{2+} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ $v_{12} = k_{12}[\text{NiL}^{3+}][\text{FA}]$	$k_{12} = 1,0 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Fonte: autoria própria

### 6.1.2 Considerações adicionais

Efeitos de temperatura e de força iônica foram desconsiderados, e assumiu-se que  $[\text{H}^+]_0 = [\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ ,  $[\text{NiL}^{2+}]_0 = [\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2]_0$  e  $[\text{BrO}_3^-]_0 = [\text{KBrO}_3]_0$ . Apenas  $[\text{H}^+]$  foi considerado como constante. A variável  $[\text{NiL}^{2+}]$  pôde ser eliminada pela lei de conservação de massa para o catalisador,  $[\text{NiL}^{2+}] = [\text{NiL}^{2+}]_0 - [\text{NiL}^{3+}]$ . A variável  $[\text{BrO}_3^-]$  também poderia ser eliminada por conservação de massa para átomos de Br,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = [\text{BrO}_3^-] + [\text{HOBr}] + (1/2)[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-] + [\text{HBrO}_2] + [\text{BrO}_2\cdot] + [\text{BrAC}] + [\text{Br}_2\text{AC}] + [\text{BrGly}]$ , mas a complexidade das expressões resultantes complicaria a análise numérica. Tomando cada espécie química restante (com exceção dos produtos) como uma variável, obtém-se 15 variáveis:  $[\text{BrO}_3^-]$ ,  $[\text{HOBr}]$ ,  $[\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Br}^-]$ ,  $[\text{HBrO}_2]$ ,  $[\text{BrO}_2\cdot]$ ,  $[\text{AC}]$ ,  $[\text{ENOL}]$ ,  $[\text{BrAC}]$ ,  $[\text{Br}_2\text{AC}]$ ,  $[\text{Gly}]$ ,  $[\text{BrGly}]$ ,  $[\text{FD}]$ ,  $[\text{FA}]$  e  $[\text{NiL}^{3+}]$ .

### 6.1.3 Sistema de equações diferenciais

O sistema de equações diferenciais referentes às reações químicas tem 15 variáveis em termos de velocidades (expostas na forma estendida acima):

$$\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = -v_1 + 2v_2 + v_3 + v_4 \quad (4.1)$$

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3 + v_{7b} + v_{7c} + v_9 + v_{10} \quad (4.2)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -v_1 - v_{7b} - v_{7c} - v_9 \quad (4.3)$$

$$\frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = -v_2 + v_3 - 2v_4 - v_5 - v_6 \quad (4.4)$$

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = -v_3 + v_4 - v_5 \quad (4.5)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2\text{AC}]}{dt} = v_{7c} \quad (4.6) \quad \frac{d[\text{BrO}_2 \cdot]}{dt} = 2v_5 - v_6 \quad (4.7)$$

$$\frac{d[\text{NiL}^{3+}]}{dt} = v_6 - 2v_{10} - 2v_{11} \quad (4.8) \quad \frac{d[\text{AC}]}{dt} = -v_{7a} \quad (4.9)$$

$$\frac{d[\text{ENOL}]}{dt} = v_{7a} - v_{7b} \quad (4.10) \quad \frac{d[\text{BrAC}]}{dt} = v_{7b} - v_{7c} \quad (4.11)$$

$$\frac{d[\text{Gly}]}{dt} = -v_9 \quad (4.12) \quad \frac{d[\text{BrGly}]}{dt} = v_9 - v_{10} \quad (4.13)$$

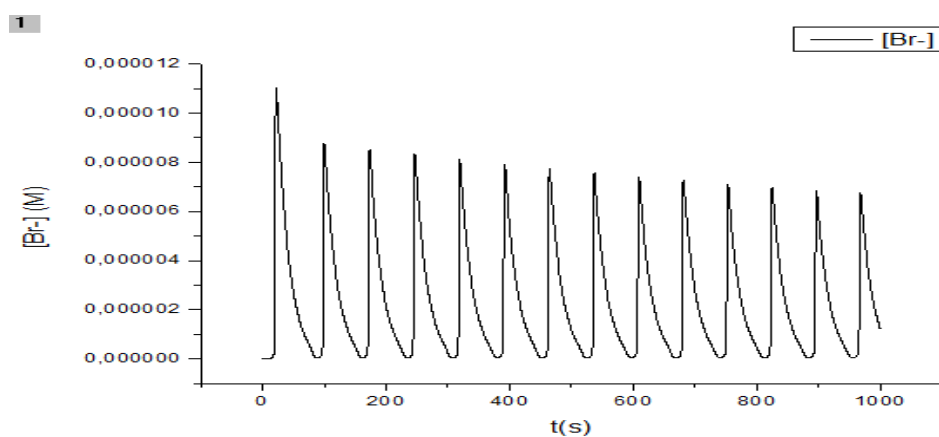
$$\frac{d[\text{FD}]}{dt} = v_{10} - v_{11} \quad (4.14) \quad \frac{d[\text{FA}]}{dt} = v_{11} - v_{12} \quad (4.15)$$

### 6.1.4 Análise numérica

O sistema acima foi integrado numericamente utilizando as seguintes condições iniciais:  $[\text{HBrO}_2](0) = 0$ ,  $[\text{HOBr}](0) = 0$ ,  $[\text{Br}_2](0) = 0$ ,  $[\text{Br}^-] = 10^{-8}$ ,  $[\text{BrO}_3^-](0) = [\text{BrO}_3^-]_0 = 0,04$ ,  $[\text{BrO}_2 \cdot](0) = 0$ ,  $[\text{NiL}^{3+}](0) = 0$ ,  $[\text{AC}](0) = [\text{AC}]_0 = 0,2$ ,  $[\text{Gly}](0) = [\text{Gly}]_0 = 0,08$ ,  $[\text{ENOL}](0) = 0$ ,  $[\text{BrAC}](0) = 0$ ,  $[\text{BrGly}](0) = 0$ ,  $[\text{FD}](0) = 0$  e  $[\text{FA}](0) = 0$ . Para  $[\text{NiL}^{2+}]_0$  e  $[\text{H}^+]_0$  foram utilizados os valores de 0,0118 e 1,332, respectivamente.  $[\text{Br}^-](0)$  foi ajustado para  $10^{-8}$  para evitar soluções triviais (uma pequena quantidade inicial de Br é necessária para dar início ao processo). De maneira similar,  $[\text{AC}]_0$  foi alterado para 0,2, acima do valor de 0,081 utilizado por Li, Yuan (2010) no experimento e o valor de

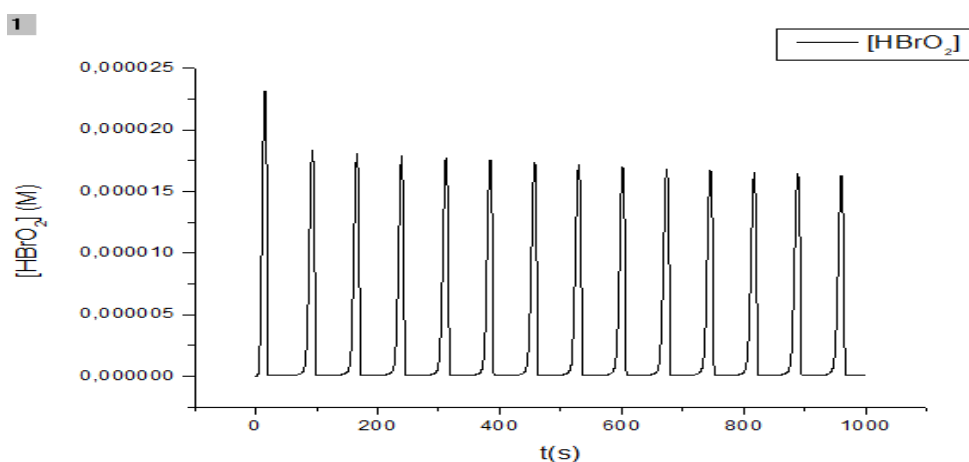
$k_9 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ , inicialmente utilizado, para  $k_9 = 1 \cdot 10^2$ , com intuito de obter oscilações. As Figuras de 4 a 18 mostram os resultados da simulação, apresentando o comportamento no tempo das concentrações de cada espécie participante da reação. A natureza transiente das oscilações pode ser facilmente observada nas figuras. Também, os períodos das oscilações e seus tempos de duração estão condizentes com as observações experimentais, não de forma exata, mas ao menos em termos de ordens de magnitude.

**Figura 4:** Gráfico de  $[\text{Br}^-]$  em função do tempo nas concentrações típicas



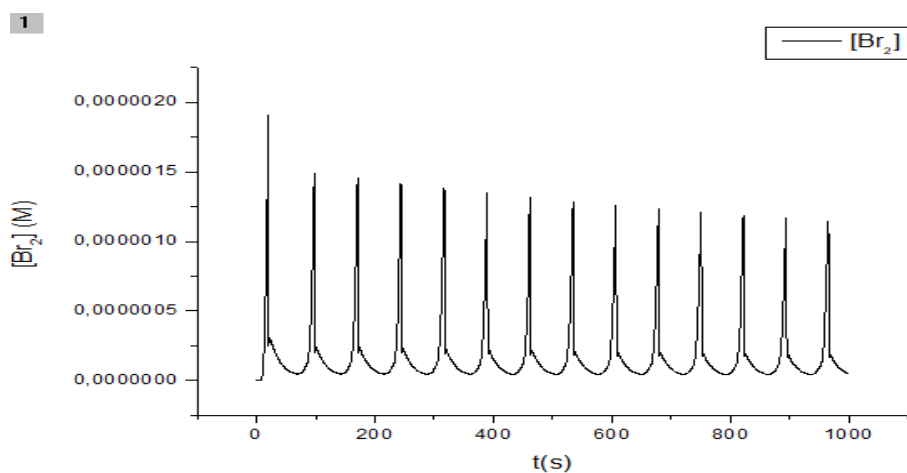
Fonte: autoria própria

**Figura 5:** Gráfico de  $[\text{HBrO}_2]$  em função do tempo nas concentrações típicas



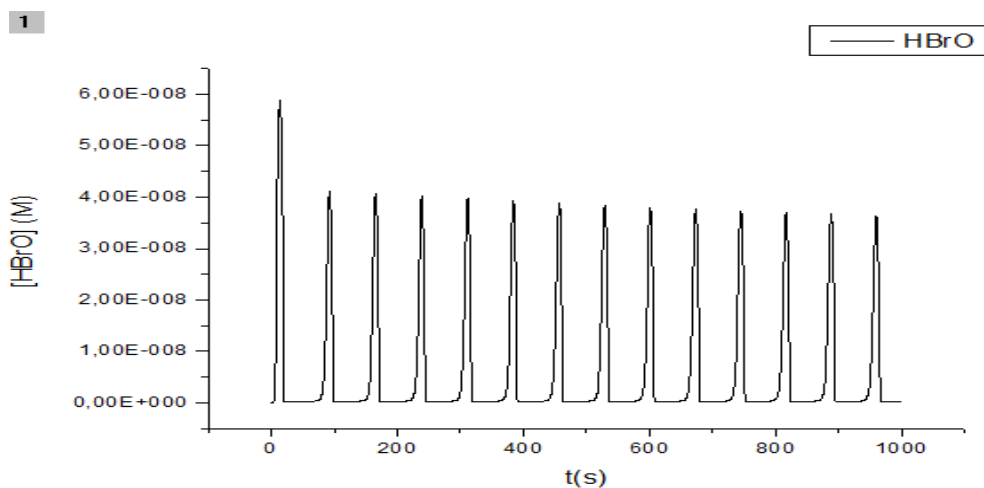
Fonte: autoria própria

**Figura 6:** Gráfico de  $[Br_2]$  em função do tempo nas concentrações típicas



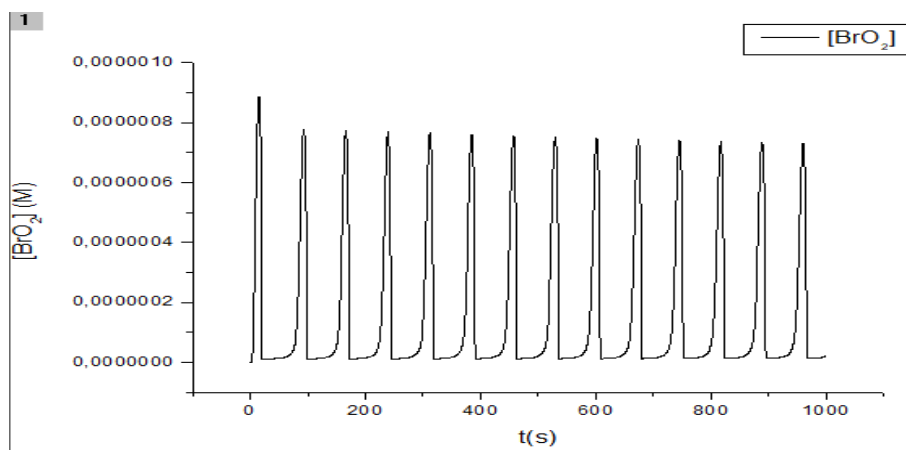
Fonte: autoria própria

**Figura 7:** Gráfico de  $[HBrO]$  em função do tempo nas concentrações típicas



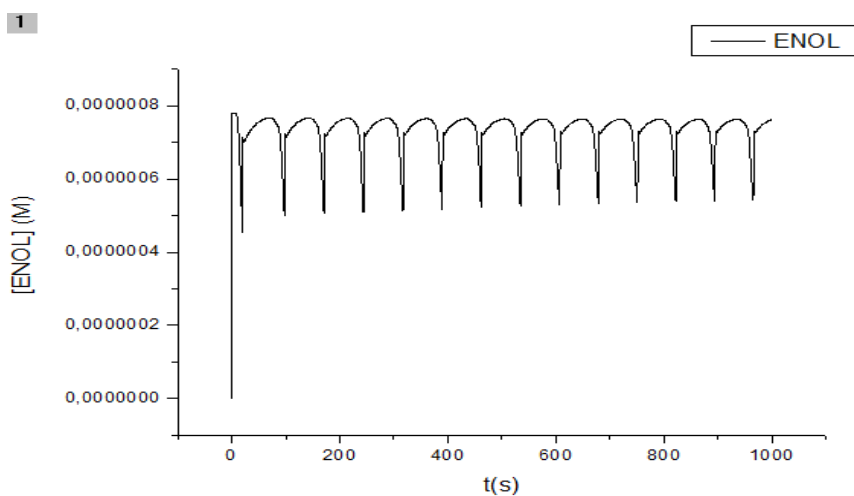
Fonte: autoria própria

**Figura 8:** Gráfico de  $[BrO_2 \cdot]$  em função do tempo nas concentrações típicas



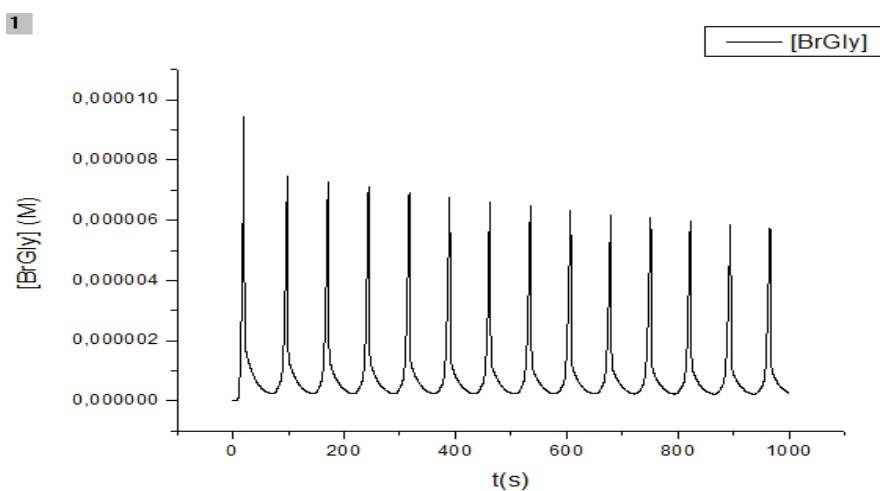
Fonte: autoria própria

**Figura 9:** Gráfico de [ENOL] em função do tempo nas concentrações típicas



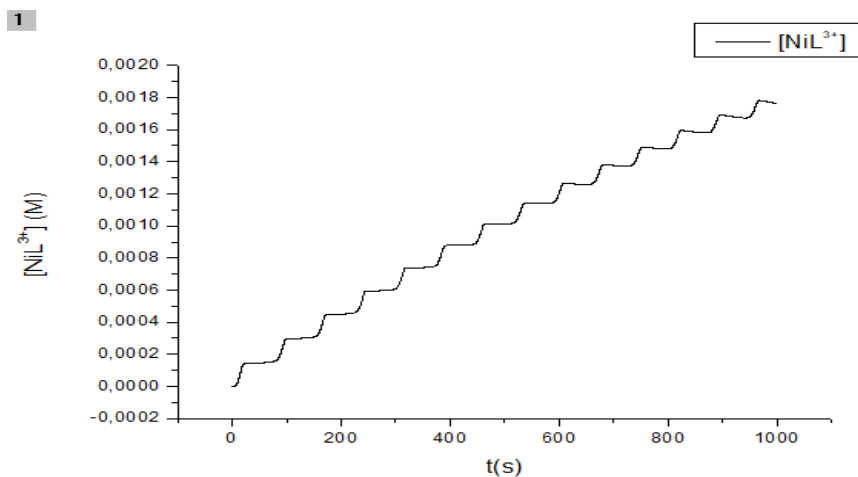
Fonte: autoria própria

**Figura 10:** Gráfico de [BrGly] em função do tempo nas concentrações típicas



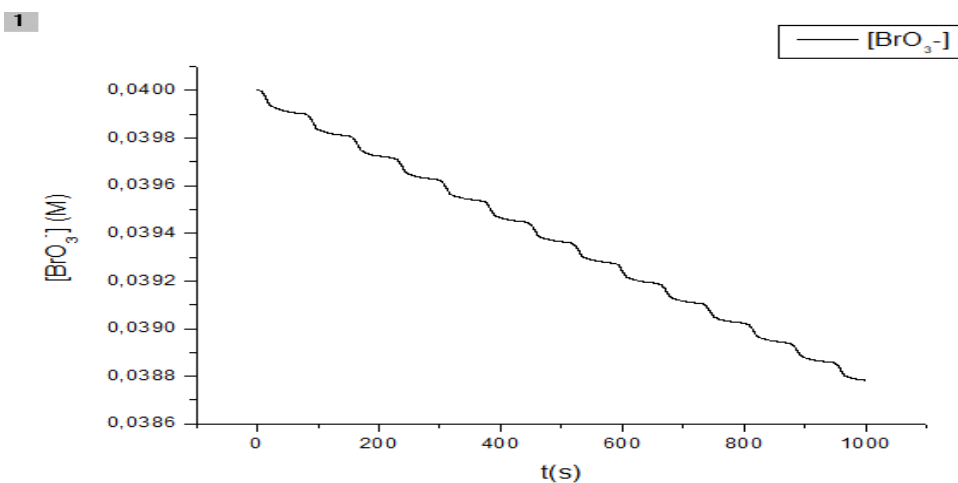
Fonte: autoria própria

**Figura 11:** Gráfico de [NiL<sup>3+</sup>] em função do tempo nas concentrações típicas



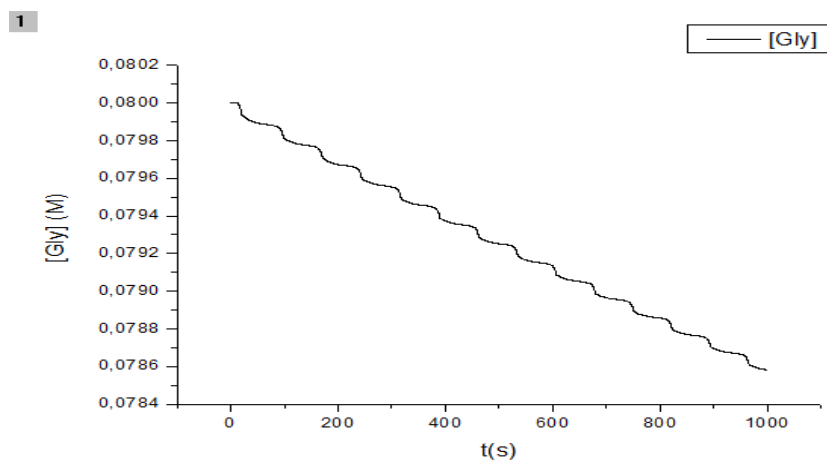
Fonte: autoria própria

**Figura 12:** Gráfico de  $[\text{BrO}_3^-]$  em função do tempo nas concentrações típicas



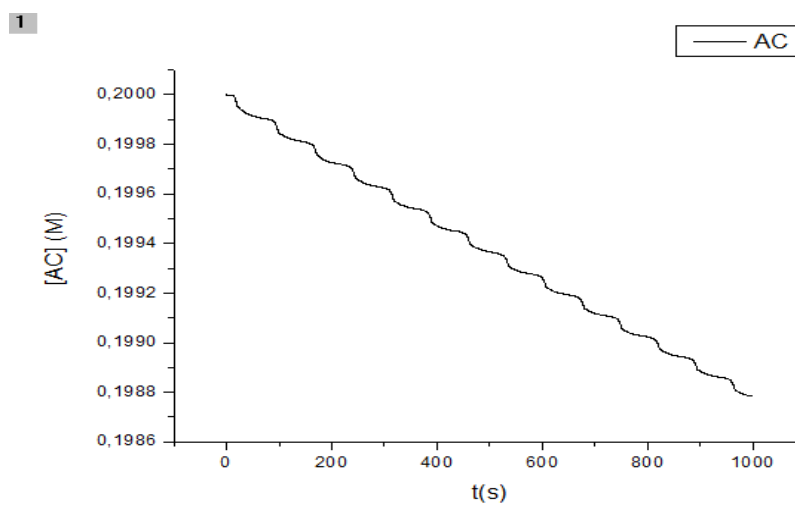
Fonte: autoria própria

**Figura 13:** Gráfico de  $[\text{Gly}]$  em função do tempo nas concentrações típicas



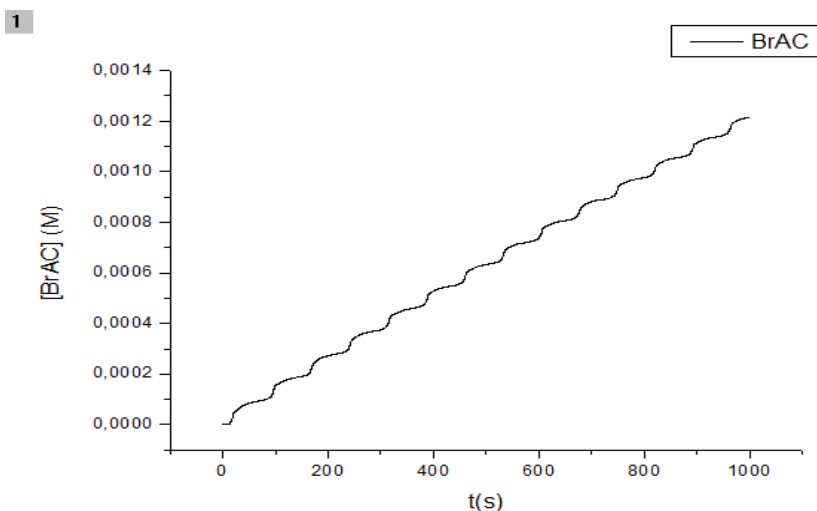
Fonte: autoria própria

**Figura 14:** Gráfico de  $[\text{AC}]$  em função do tempo nas concentrações típicas



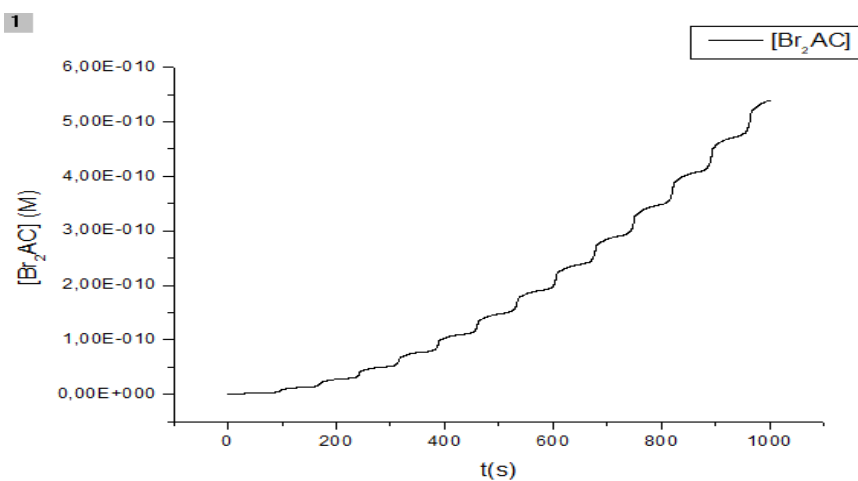
Fonte: autoria própria

**Figura 15:** Gráfico de [BrAC] em função do tempo nas concentrações típicas



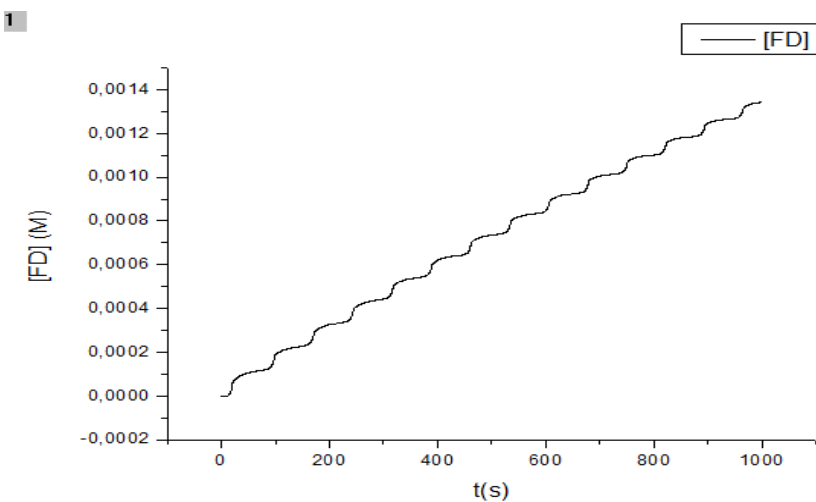
Fonte: autoria própria

**Figura 16:** Gráfico de [Br<sub>2</sub>AC] em função do tempo nas concentrações típicas



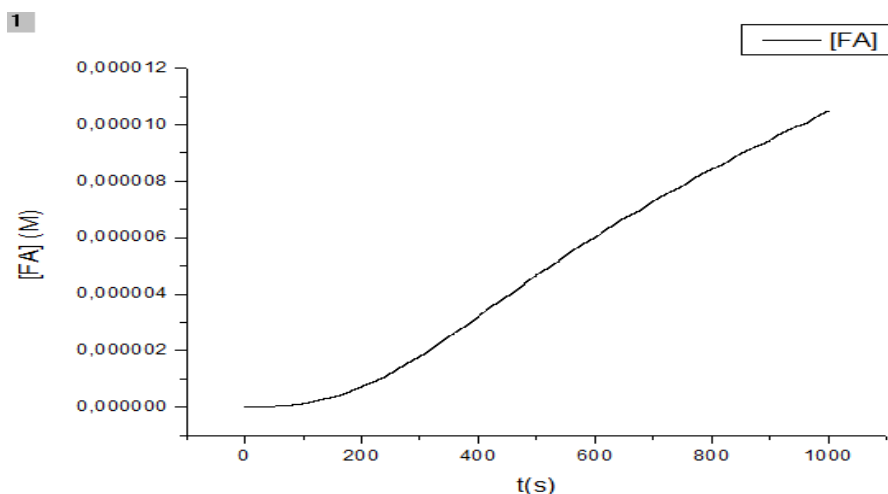
Fonte: autoria própria

**Figura 17:** Gráfico de [FD] em função do tempo nas concentrações típicas



Fonte: autoria própria



**Figura 18:** Gráfico de [FA] em função do tempo nas concentrações típicas

Fonte: autoria própria

A integração numérica mostrou que as variáveis referentes às formas inorgânicas do bromo ( $[\text{HOBr}]$ ,  $[\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Br}^-]$ ,  $[\text{HBrO}_2]$  e  $[\text{BrO}_2\cdot]$ ) e  $[\text{ENOL}]$  exibiram oscilações. Em contraste,  $[\text{NiL}^{3+}]$  não apresentou oscilações significativas. Isso mostra que neste sistema, ao contrário da reação BZ original, o catalisador não representa um papel fundamental na descrição matemática das oscilações. No entanto, ele ainda se mostra indispensável pois participa da etapa autocatalítica de formação de  $\text{HBrO}_2$ . As variáveis  $[\text{BrO}_3^-]$ ,  $[\text{AC}]$ ,  $[\text{Gly}]$ ,  $[\text{BrAC}]$ ,  $[\text{BrGly}]$  e  $[\text{FD}]$  exibiram variações, mas poucas oscilações.  $[\text{Br}_2\text{AC}]$  e  $[\text{FA}]$  se mantiveram próximos de zero, mostrando que quase não houve formação de bromoacetona e ácido fórmico o que, conseqüentemente, refletiu também na pouca variação do catalisador.

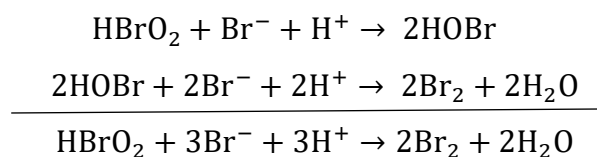
## 6.2 Modelo Simplificado (Estado Estacionário)

### 6.2.1 Aproximações e considerações

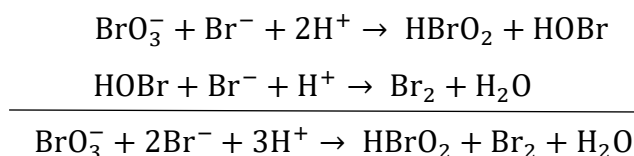
Com base nos resultados obtidos na análise numérica e nas aproximações comumente utilizadas, um modelo simplificado foi elaborado. Neste modelo, todos os reagentes iniciais ( $[\text{BrO}_3^-]$ ,  $[\text{Gly}]$ ,  $[\text{AC}]$ , e  $[\text{H}^+]$ ) são considerados constantes, tornando  $[\text{BrO}_3^-]_0$ ,  $[\text{Gly}]_0$ ,  $[\text{AC}]_0$  e  $[\text{H}^+]_0$  parâmetros variáveis nas equações. As reações inversas foram desconsideradas e os intermediários  $[\text{HOBr}]$ ,  $[\text{BrO}_2\cdot]$ ,  $[\text{ENOL}]$  e  $[\text{BrGly}]$  foram eliminados por aproximações de estado estacionário e etapa determinante. As variáveis  $[\text{NiL}^{3+}]$ ,  $[\text{BrAC}]$ ,  $[\text{Br}_2\text{AC}]$ ,  $[\text{FD}]$  e  $[\text{FA}]$  não foram incluídas no modelo devido

ao seu papel irrelevante nas oscilações. Após essas aproximações, restaram apenas 3 variáveis:  $[Br_2]$ ,  $[HBrO_2]$  e  $[Br^-]$ , que são as variáveis realmente importantes para a descrição das oscilações.

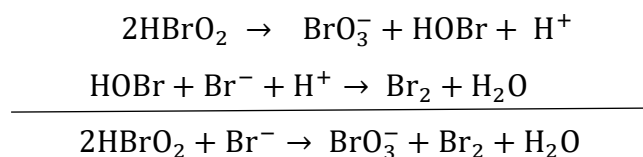
O HOBr produzido nas etapas (R2), (R3) e (R4) é rapidamente consumido na etapa (R1) produzindo  $Br_2$  ( $k_1 \sim 10^9$ ), permitindo a eliminação da variável  $[HOBr]$ . Isto significa que (R1) pode ser incluído como parte destes processos, determinados pelas velocidades de (R2), (R3) e (R4). Somando (R2) + 2(R1) obtém-se:



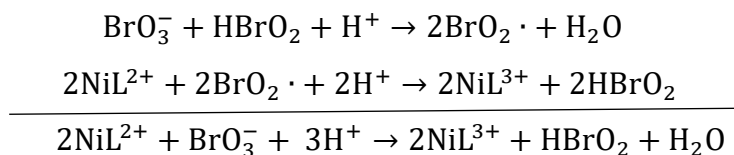
Para (R3), soma-se (R3) + (R1), o que resulta em:



Para (R4), (R4) + (R1) fornece:



Similarmente, o radical  $BrO_2\cdot$  produzido na etapa (R5) é rapidamente consumido na etapa (R6), o que permite a eliminação da variável  $[BrO_2]$ . Sendo assim, o processo todo é determinado pela velocidade de (R5) e a estequiometria é dada por (R5) + 2(R6):



A bromação da acetona consiste em uma etapa lenta (determinante) de enolização (R7a) e na etapa rápida de bromação do enol (R7b). A aplicação da aproximação do estado estacionário para  $[ENOL]$  resulta em:

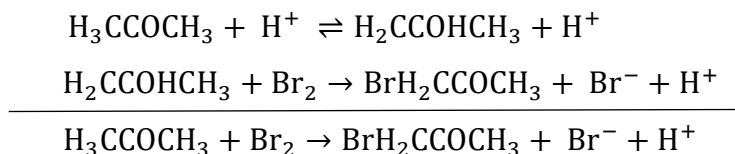
$$\frac{d[ENOL]}{dt} = v_{7a} - v_{7b} = k_{7a}[AC][H^+] - k_{-7a}[ENOL][H^+] - k_{7b}[ENOL][Br_2] = 0$$

$$[ENOL] = \frac{k_{7a}[H^+][AC]}{k_{-7a}[H^+] + k_{7b}[Br_2]}$$

A substituição em  $v_{7a}$  e posterior divisão por  $k_{7b}$  fornece um  $v_7$  igual a:

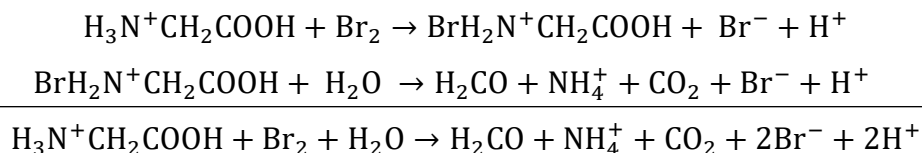
$$v_7 = k_{7b}[\text{ENOL}][\text{Br}_2] = \frac{k_{7a}[\text{H}^+][\text{AC}][\text{Br}_2]}{\frac{k_{-7a}}{k_{7b}}[\text{H}^+] + [\text{Br}_2]}$$

E a estequiometria geral do processo é dada por (R7a) + (R7b):



Inicialmente, foi utilizada apenas a aproximação da etapa determinante, resultando em uma lei de velocidade  $v_7 = v_{7a} = k_{7a}[\text{H}^+][\text{AC}]$ , que é independente de  $[\text{Br}_2]$ , ocasionando um consumo mínimo de acetona e gerando inconsistências como valores de concentração negativos (e, portanto, quimicamente impossíveis). Isso porque, como R7 é uma reação que consome bromo ao passo que a forma muito aproximada de  $v_7$  não dependia da concentração de bromo, no início, quando a concentração deste é zero, o termo  $v_7$  fazia com que houvesse consumo dele mesmo nessa situação. De fato, a independência de  $v_7$  na concentração de bromo só é boa quando  $[\text{AC}] > k_{7a}[\text{H}^+]/k_{7b}$ . A adoção da lei de velocidade obtida acima, que leva em consideração a reversibilidade da enolização e a dependência em relação a  $[\text{Br}_2]$ , eliminou essa inconsistência, mas o sistema requer uma readequação de  $k_{7a}$  ou  $[\text{AC}]_0$  para a ocorrência de oscilações.

A bromação da glicina consiste em uma etapa rápida (determinante) de formação da glicina N-bromada (R9), seguida da lenta conversão em imina, que é então rapidamente decomposta em formaldeído e amônio (R10), o que permite a eliminação de  $[\text{BrGly}]$  enquanto variável. A velocidade do processo é determinada por (R9) e a estequiometria geral é dada por (R9) + (R10):



### 6.2.2 Reações químicas e leis de velocidade

A Tabela 4 mostra o mecanismo simplificado. Devido às aproximações utilizadas, toda a química do sistema oscilante pode ser resumida em 6 etapas compostas, o que significa que suas leis de velocidade não necessariamente refletem a estequiometria da reação.

**Tabela 4:** Reações químicas e respectivas leis de velocidade do mecanismo simplificado

Reações químicas e leis de velocidade	Constantes
(O1) $\text{HBrO}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $v_2 = k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-]$	$k_2 = 2,0 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(O2) $\text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $v_3 = k_3[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]$	$k_3 = 2,0 \times 10^0 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$
(O3) $2\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $v_4 = k_4[\text{HBrO}_2]^2$	$k_4 = 3,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(O4) $2\text{NiL}^{2+} + \text{BrO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NiL}^{3+} + \text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $v_5 = k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]$	$k_5 = 3,3 \times 10^0 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(O5) $\text{H}_2\text{CCOHCH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrH}_2\text{CCOHCH}_3 + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $v_7 = \frac{k_{7a}[\text{H}^+][\text{AC}][\text{Br}_2]}{\frac{k_{-7a}}{k_{7b}}[\text{H}^+] + [\text{Br}_2]}$	$k_{7a} = 8,3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{-7a} = 2,13 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_{7b} = 1,03 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(O6) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$ $v_9 = k_9[\text{Gly}][\text{Br}_2]$	$k_9 = 1 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Fonte: autoria própria

### 6.2.3 Sistema de equações diferenciais

O sistema de EDO's referente às reações químicas tem 3 variáveis:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 2v_2 + v_3 + v_4 - v_7 - v_9 \quad (5.1)$$

$$\frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = -v_2 + v_3 - 2v_4 + v_5 \quad (5.2)$$

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -3v_2 - 2v_3 - v_4 + v_7 + 2v_9 \quad (5.3)$$

Na forma estendida, fica:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = & 2k_2[\text{H}^+]_0[\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] \\ & + k_3[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-]_0[\text{Br}^-] + k_4[\text{HBrO}_2]^2 - \frac{k_{7a}[\text{H}^+]_0[\text{AC}]_0[\text{Br}_2]}{\frac{k_{-7a}}{k_{7b}}[\text{H}^+]_0 + [\text{Br}_2]} - k_9[\text{Gly}]_0[\text{Br}_2] \end{aligned} \quad (6.1)$$

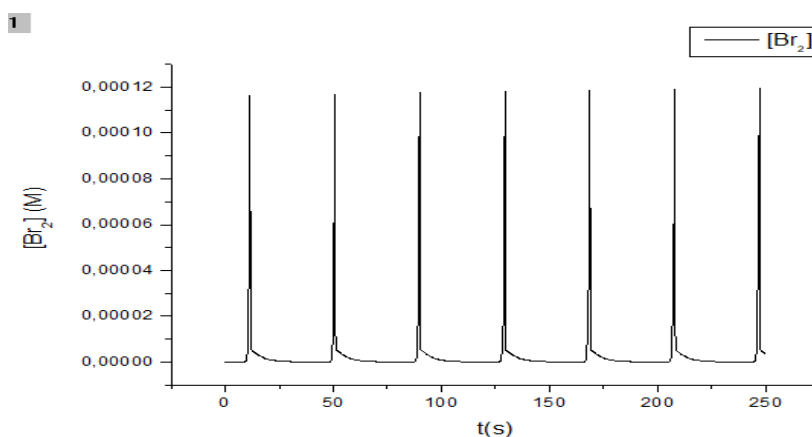
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = & -k_2[\text{H}^+]_0[\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] \\ & + k_3[\text{H}^+]_0^2[\text{BrO}_3^-]_0[\text{Br}^-] - 2k_4[\text{HBrO}_2]^2 + k_5[\text{H}^+]_0[\text{BrO}_3^-]_0[\text{HBrO}_2] \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = & -3k_2[\text{H}^+]_0[\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] \\ & - 2k_3[\text{H}^+]_0^2[\text{BrO}_3^-]_0[\text{Br}^-] - k_4[\text{HBrO}_2]^2 - \frac{k_{7a}[\text{H}^+]_0[\text{AC}]_0[\text{Br}_2]}{\frac{k_{-7a}}{k_{7b}}[\text{H}^+]_0 + [\text{Br}_2]} + 2k_9[\text{Gly}]_0[\text{Br}_2] \end{aligned} \quad (6.3)$$

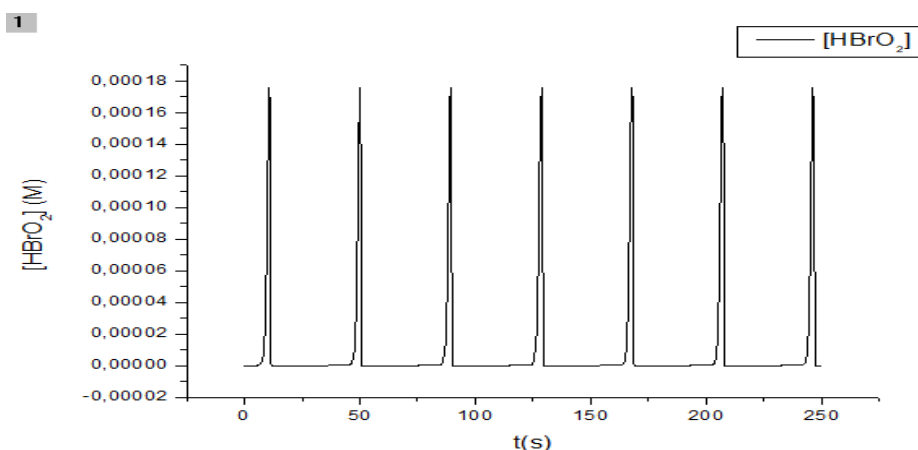
#### 6.2.4 Análise numérica

O sistema acima foi integrado numericamente nas condições iniciais:  $[\text{HBrO}_2](0) = 0$ ,  $[\text{Br}_2](0) = 0$  e  $[\text{Br}^-] = 10^{-8}$  e com os seguintes valores de parâmetros:  $[\text{BrO}_3^-] = 0,04$ ,  $[\text{Gly}] = 0,08$ ,  $[\text{AC}] = 0,8$  e  $[\text{H}^+] = 1,3$ . Os intervalos de oscilação para cada reagente foram estudados por meio da análise numérica, variando-se cada um enquanto se mantiveram os demais constantes nos valores típicos. Os resultados da integração numérica são mostrados nas Figuras 19, 20 e 21 para as concentrações de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBrO}_2$  e  $\text{Br}^-$ , respectivamente, seguem abaixo:

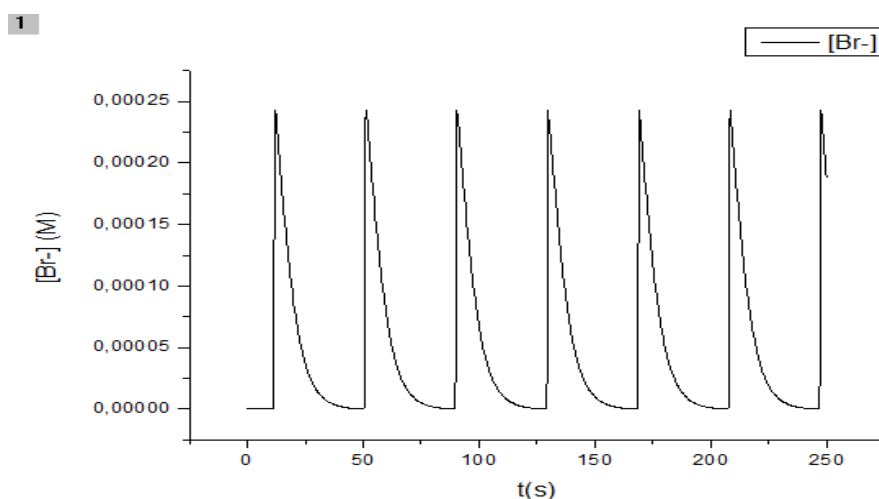
**Figura 19:** Gráfico de  $[\text{Br}_2]$  em função do tempo nas concentrações ajustadas



Fonte: autoria própria

**Figura 20:** Gráfico de  $[\text{HBrO}_2]$  em função do tempo nas concentrações ajustadas

Fonte: autoria própria

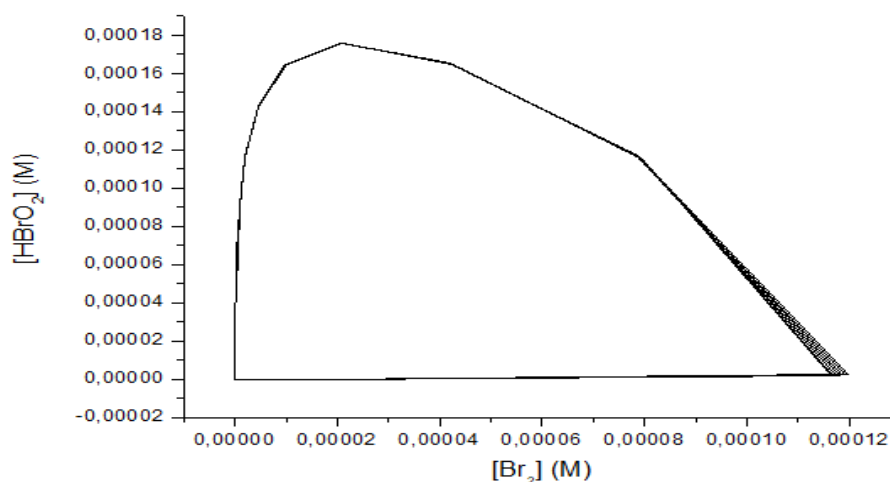
**Figura 21:** Gráfico de  $[\text{Br}^-]$  em função do tempo nas concentrações ajustadas

Fonte: autoria própria

Por estas figuras, pode ser comprovado que o sistema apresenta comportamento oscilatório em estados estacionário, de forma que o modelo simplificado consegue capturar a dinâmica do sistema completo. As oscilações são do tipo simples, de um período apenas, e para os valores utilizados dos parâmetros de fixos utilizados, essas oscilações apresentam características de relaxação. Isto também indica que o ciclo-limite está bem distorcido, e que, portanto, o sistema foi integrado para valores dos parâmetros longe do ponto de bifurcação de Hopf. As projeções dos ciclos limites nos espaços de fase bidimensionais são mostrados nas Figuras 22 e 23.

**Figura 22:** Ciclo-limite de  $[\text{HBrO}_2]$  vs  $[\text{Br}_2]$  nas concentrações ajustadas

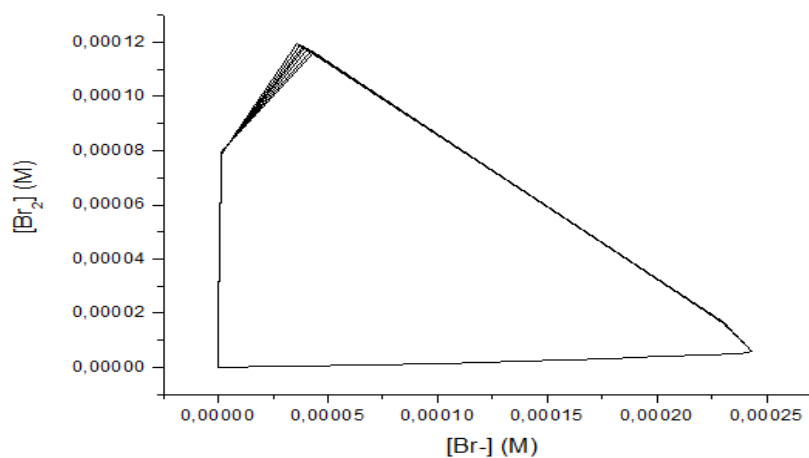
1



Fonte: autoria própria

**Figura 23:** Ciclo-limite de  $[\text{Br}^-]$  vs  $[\text{Br}_2]$  nas concentrações ajustadas

1



Fonte: autoria própria

As oscilações do tipo relaxação observadas estão relacionadas ao fato de as variáveis decaírem lentamente até um certo valor limite, quando, de repente, crescem quase instantaneamente para reentrarem no ciclo. Isso é característico de sistemas em que há processos com tempos característicos (autovalores) de magnitudes muito distintas, um lento e outro muito rápido. Isso está relacionado com a rigidez observada na integração do sistema de equações diferenciais.

Os resultados obtidos de diversas simulações com valores distintos dos parâmetros concentrações de glicina e acetona são comparados com os dados experimentais de Li, Yuan (2010) na Tabela 5.

**Tabela 5:** Comparação dos intervalos de oscilação experimentais vs teóricos

Reagente	Concentrações Experimentais (LI, YUAN, 2010)	Concentrações Teóricas (Este trabalho)	Intervalo de Oscilação Experimental (LI, YUAN, 2010)	Intervalo de Oscilação Teórico (Este trabalho)
[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0,040M	0,04M	0,012M – 0,076M	0,018M – 0,054M
[Gly]	0,080M	0,08M	0,016M – 0,185M	0,05M – 0,5M
[AC]	0,081M	0,8M	0,027M – 0,216M	0,4M – 3,0M
[H <sup>+</sup> ]	1,332M	1,3M	0,812M – 2,068M	0,3M – 1,7M

Fonte: autoria própria

Com base nos resultados obtidos, é possível perceber que os intervalos de oscilação não correspondem exatamente aos valores experimentais. Devido às aproximações utilizadas e a diversos fatores que não puderam ser considerados, no entanto, tais desvios são esperados, e, exceto para a acetona, todos exibiram oscilações nas proximidades dos valores típicos do experimento. No entanto, para acetona, uma outra possibilidade seria ajustar o valor da constante  $k_7$ . É possível perceber que, nesse modelo, as oscilações têm menor duração que no modelo completo e que o observado experimentalmente. Há variações na amplitude, frequência e duração das oscilações de acordo com as concentrações iniciais. De uma maneira geral, a quantidade, a duração e amplitude das oscilações diminuem conforme as concentrações se distanciam dos valores típicos. O sistema de 3 variáveis é capaz de exibir ciclos limite, conforme observado.



## 7 CONCLUSÃO

Com base no mecanismo proposto, obtiveram-se 2 sistemas de EDO's, um transiente (15 variáveis) e outro de estado estacionário (3 variáveis). A integração numérica do modelo transiente mostrou que apenas 3 variáveis ( $[Br^-]$ ,  $[HBrO_2]$  e  $[Br_2]$ ) controlam o comportamento oscilante, e que  $[NiL^{3+}]$  não desempenha um papel importante na descrição matemática das oscilações. O modelo de 3 variáveis proposto oscila e exibe ciclo-limite, embora para isso tenha que se ajustar os valores de  $k_{7a}[AC]$  e  $k_9$ .

Não foi possível prever os intervalos de oscilação exatos, mas observa-se comportamento oscilante em valores próximos dos obtidos experimentalmente para o bromato, glicina e  $H^+$ , mas não para a acetona, devido às aproximações utilizadas. Com isso, conclui-se que os parâmetros chave no controle das oscilações são  $k_{7a}[AC]$  e  $k_9$ , referentes às reações orgânicas com a acetona e a glicina. As aproximações utilizadas e o fato de não se conhecer o mecanismo exato e as constantes de velocidade da etapa orgânica são as prováveis fontes dos desvios, assim como fatores que não foram levados em consideração.

O modelo apresenta limitações, mas consegue descrever o comportamento dinâmico, podendo ser aprimorado e explorado por meio de análise de estabilidade em trabalhos futuros. No entanto, somente o estudo experimental detalhado do mecanismo da reação pode responder questões fundamentais como o papel do catalisador e a atuação exata da acetona e da glicina.

## 8 REFERÊNCIAS

ANTELO, J. M; ARCE, F; CRUGEIRAS, J. Decomposition Kinetics of the N-Bromoaminoacids, N-Bromoalanine, N-Bromo-2-Aminobutyric Acid and N-Bromovaline. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 25, p. 995-1004, 1993.

ANTELO, J. M; ARCE, F; CRUGEIRAS, J. Kinetics of electrophilic bromine transfer from N-bromosuccinimide to amines and amino acids. **J. Chem. Soc. Perkins Trans.** **2**, p. 2275-2279, 1995.

BOYCE, W. E; DIPRIMA, R. C. **Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems**, 7<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc, 2001.

EVANS, C. M; FINDLEY, G. L. Analytic Solutions to the Lotka-Volterra Model for Sustained Chemical Oscillations. **Recent Research Developments in Chemical Physics**, p.1-32, 2000.

FERREIRA, V. G. **Métodos de Runge-Kutta-Rosenbrock para Equações Diferenciais Ordinárias**. 1990. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Computação e Matemática Computacional) - Instituto de Ciências Matemáticas de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

FIELD, R. J; BOYD, P. M. Bromine-Hydrolysis Control In the Cerium Ion-Bromate Ion-Oxalic Acid-Acetone Belousov-Zhabotinskii Oscillator. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 17, p.3707-3714, 1985.

GYÖRGYI, L; TURÁNYI, T; FIELD. J. F. Mechanistic Details of the Oscillatory Belousov-Zhabotinskii Oscillator. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 18, p.7162-7170, 1990.

HOFFMANN, J. D. **Numerical Methods for Engineers and Scientists**, 2<sup>th</sup> ed (revised and expanded). New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2001.

LEVINE, I. **Physical Chemistry**, 6<sup>th</sup> ed. New York: McGraw Hill, 2009.

LI, H; XU, Y; WANG, M. Several Types of Oscillations in Belousov-Zhabotinskii Reactions with Amino Acids as Organics Substrates. **International Journal of Chemical Kinetics**, n. 34, p. 405-410, 2002a.

LI, H; XU, Y; WANG, M. New Types of Oscillations in the Serine -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  System. **Chemical Letters**, p. 754-755, 2002b.

LI, Z.; YUAN, C. Study of the Oscillating Belousov-Zhabotinskii Type Reaction of Seven Amino Acids. **Chinese Science Bulletin**, v. 38, n. 10, p. 878-879, 1993.

LI, Z.; YUAN, C; FEI, N. Kinetic Parameters of amino acid -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - acetone system. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 01, p. 15-20, 2005.

LI, Z; YUAN, C. Nonlinear Kinetic and Thermodynamics to Glycine Oscillating System Catalyzed by Tetraazomacrocyclic Nickel (II) complex. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 07, p. 1230-1234, 2010.

LI, Z; YUAN, C. Study on nonlinear kinetic and thermodynamics of oscillating reaction of amino acid -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -acetone system. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, n. 08, p. 1332-1335, 2011.

NELSON, D. L; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**, 6<sup>th</sup> ed. New York: W. H. Freeman and Company , 2013.

RAMACHANDRAN, M. S; EASWARAMOORTHY, D; SAYEEKANNAN, R. Role of amino acids by bromine in acid medium. **Indian Journal of Chemistry**, v. 37A, p. 696-700, 1996.

REN, L.; YUAN, C. Thermodynamics characteristics of L-arginine oscillating system catalyzed by tetraazomacrocyclic nickel (II) complex. **Indian Journal of Chemistry**, v. 57A, p. 626-636, 2018.

SANKHLA, P. S; MEHROTRA, R. N. Kinetics of Cerium (IV) oxidation of formaldehyde in aqueous sulphuric acid solution. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, p. 3781-3788, 1972.

SCOTT, S. K. **Chemical Chaos**. Oxford: Oxford University Press, 1991.

YUAN, C. The study of alanine oscillating reaction catalyzed by tetraazomacrocyclic nickel (II) complex. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, n. 05, p. 697-701, 2011.

ZILLBERMANN, I; MAIMON, E; COHEN, H; MEYERSTEIN, D. Redox Chemistry of Nickel Complexes in Aqueous Solutions. **Chemical Reviews**, n. 105, p. 2609-2625, 2005.