

Roberto de Barros Faria

Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Cx. P. 68563 - 21945-970 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 30/5/94; aceito em 27/10/95

The oscillating chemical reactions area is introduced from a historical point of view. The most important and very well known systems are presented, including a brief mathematical overview of the bistability, multistability and oscillating phenomena.

Keywords: oscillating reactions; chemical kinetics; chemical dynamics.

## APRESENTAÇÃO

O campo das reações oscilantes nasceu quando Boris Pavlovich Belousov, em 1951, observou pela primeira vez o fenômeno oscilatório numa mistura reacional contendo bromato de potássio, sulfato cérico, ácido cítrico e ácido sulfúrico<sup>1,2,3</sup>. Devido às dificuldades que teve para publicar suas observações, somente em 1958 é que apareceu uma pequena comunicação de seu achado<sup>4</sup>. Apesar de Belousov não ter alcançado de imediato a devida notoriedade pela publicação dos seus resultados, a sua fórmula para a demonstração do fenômeno oscilante percorria a Rússia (0,2 g de  $\text{KBrO}_3$ , 0,16 g de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , 2g de ácido cítrico, 2ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:3 e água suficiente para completar 10mL). E foi dessa maneira que essa receita de Belousov chegou ao conhecimento de Anatol M. Zhabotinsky ao final de 1961 quando seu orientador, S. E. Schnoll, lhe sugeriu o estudo do fenômeno oscilatório produzido pela formulação acima, de autoria desconhecida para eles naquele momento.

As primeiras publicações de Zhabotinsky<sup>5,6</sup>, aparecidas em 1964 ainda em russo, consistiam em um aprofundamento no estudo desse sistema químico. Zhabotinsky substituiu o ácido cítrico pelo ácido malônico, investigou o efeito da adição dos íons  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Ce}^{3+}$  e propôs as bases mecânicas que explicavam as oscilações observadas. Ele, assim, estabelecia o que já havia sido previsto anteriormente por Lotka<sup>7,8</sup>, através de um estudo teórico, ou seja, a obrigatoriedade de qualquer mecanismo que se proponha a explicar os fenômenos oscilatórios incluir autocatálise. (Na verdade, conforme descrito por Field e Noyes<sup>9</sup>, não é necessária exatamente uma autocatálise mas sim que pelo menos uma das etapas do mecanismo da reação envolva algum tipo de retroalimentação de tal forma que a concentração de um dos produtos de uma etapa tenha efeito sobre a sua velocidade). Como consequência disso, denomina-se hoje em dia de reação oscilante Belousov-Zhabotinsky, BZ, aos sistemas químicos oscilantes baseados na oxidação de um substrato orgânico (geralmente ácido malônico) por bromato em meio ácido e catalisado por um metal, geralmente cério, manganês ou ferro, este último complexado com fenantrolina.

Muitos estudos se seguiram a estes e o campo das reações oscilantes é hoje uma das áreas que ainda apresenta um número crescente de publicações. Fenômenos como a formação de ondas químicas que se propagam em mistura reacional<sup>10,11</sup>, caos<sup>12,13,14,15</sup> e, mais recentemente, estruturas de Turing<sup>16,17</sup>, são temas importantes e que se interpenetram com os estudos sobre reações oscilantes. Vários livros têm surgido abordando esse campo segundo diversos pontos de vista<sup>14,18,19,20,21,22</sup>. Vale dizer que só a temática do caos é hoje clamada como uma nova ciência, em face do grande número de consequências

importantes desse novo conceito<sup>22</sup>.

Em face da amplitude do tema, restringiremos nossa abordagem tratando inicialmente das técnicas mais utilizadas para a observação do fenômeno oscilatório, seguida de uma apresentação de alguns dos sistemas oscilantes mais estudados. Por fim, buscaremos abordar os conceitos matemáticos mais importantes para que se possa apreciar adequadamente a grande riqueza de possibilidades dinâmicas que esses sistemas oscilantes oferecem. Uma discussão detalhada dos mecanismos de reação dos sistemas oscilantes, mesmo que restrita aos mais estudados, está fora de cogitação nesse trabalho. Cada sistema oscilante, separadamente, define na prática uma área de estudo tão ampla e complexa que a essa altura, necessitaria de uma revisão separada para cada um deles.

Ao final encontram-se receitas para observação em laboratório de alguns sistemas oscilantes.

## A OBSERVAÇÃO DO FENÔMENO OSCILATÓRIO

A experimentação com sistemas químicos oscilantes, do ponto de vista da forma de mistura dos reagentes, pode ser feita, basicamente, de duas maneiras. No processo em batelada, duas ou mais soluções contendo os reagentes são misturadas em um reator dotado de agitação. No caso do fenômeno oscilatório produzir uma variação repetitiva de cor, esse poderá ser facilmente observado ou monitorado por intermédio de um espectrômetro de absorção UV-VIS. Nesse caso coloca-se o reator, que deve possuir janelas de material ópticamente adequado, dentro do compartimento de amostra do espectrômetro. Uma vez que todos os sistemas oscilantes conhecidos envolvem processos de oxirredução, o acompanhamento das reações pode ser feito também por método eletroquímico. Assim, pode-se utilizar um eletrodo de platina ou um eletrodo seletivo que, nesse caso, permitirá o acompanhamento das oscilações da concentração da espécie química para a qual o respectivo eletrodo for sensível. É comum a utilização de eletrodos seletivos sensíveis a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e também eletrodos de pH, para o caso de se ter um oscilador de pH, sendo esse caso mais raro. Para eletrodo de referência, ao se monitorar sistemas oscilantes derivados do sistema BZ, prefere-se o eletrodo de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  a fim de se evitar a interferência de  $\text{Cl}^-$ , o que poderia ocorrer no caso do uso do eletrodo de calomelano.

Todavia, o método preferido para a experimentação com reações oscilantes faz uso do reator de fluxo contínuo agitado (RFCA) e não do processo em batelada. Ao se usar um RFCA faz-se com que as soluções de reagentes sejam continuamente alimentadas ao reator por meio de uma bomba peristáltica ou por um conjunto de seringas impulsadas conjuntamente por

um mesmo sistema propulsor. O reator, dotado de agitação, é mantido com volume interno constante fazendo-se com que o excesso de solução transborde por um ladrão ou seja retirado pelo uso de uma conexão a uma trompa de vácuo. Dizendo-se de outra forma, com o uso de um RFCA tem-se um sistema aberto de volume constante, com entrada e saída contínua de reagentes e produtos. No sistema em batelada tem-se um sistema fechado.

Utilizando-se a estratégia de sistema aberto consegue-se estudar o formato das oscilações por longo tempo. Isto não é possível em um sistema fechado, pois se produzem sempre um número limitado de oscilações, com amplitude e frequência variáveis, até que o sistema para de oscilar. Utilizando-se um RFCA pode-se também verificar, com muito mais facilidade, como cada modificação das condições experimentais, tais como a concentração dos reagentes ou a vazão do reator, afeta o fenômeno oscilatório. Esse tipo de experimentação permite ainda determinar a existência ou não de condições de monoestabilidade e biestabilidade, conforme será discutido adiante.

Recentemente, foi relatado um novo procedimento para a adição de soluções de reagentes, denominado semi-batelada<sup>23</sup>. Nesse caso, todas as soluções, excetuando-se uma delas, são adicionadas de uma só vez a um reator com agitação. A última solução é então lentamente adicionada por meio de uma bomba peristáltica, de modo a evitar que qualquer parte da mistura reacional venha a extravazar. Evidentemente o procedimento de adição terá que ser interrompido ao se atingir o limite de capacidade do reator. Embora interessante como inovação, um estudo de modelagem cinética utilizando-se este novo método ainda não pôde ser feito até o presente momento, pela ausência de um tratamento matemático adequado. No entanto, as possibilidades de estudo são bem maiores para os sistemas fechados e abertos anteriormente descritos. No caso de um sistema aberto, já se dispõe de todo ferramental matemático necessário à interpretação do comportamento dinâmico do sistema em termos de estados estacionários, biestabilidade e perda de estabilidade (oscilações), conforme será visto adiante.

Por razões práticas, tem-se dado preferência à agitação magnética no reator. No entanto, o revestimento utilizado na peça imantada que fica em contato com a solução pode levar a resultados diversos. Materiais, como TEFLON, podem adsorver bromo ou iodo, acelerando certas reações em sua superfície. Revestimentos de vidro apresentam arranhões em sua superfície, que podem catalisar processos pela adsorção seletiva de certas espécies químicas, conforme relatado para o sistema BZ catalisado por  $Mn^{2+}$  e utilizando hipofosfito e acetona como substratos<sup>24</sup>.

Do ponto de vista da eficiência da agitação tem-se observado que quase todos os sistemas oscilantes apresentam alguma sensibilidade à eficiência da agitação empregada. Em função disso, vários trabalhos recentes têm se dedicado a verificar os efeitos de diferentes velocidades de agitação nos mais diversos sistemas químicos oscilantes<sup>25,26,27,28,29,30</sup>, alguns até mesmo buscando verificar o efeito da aplicação de agitação por ultrassom<sup>28,31</sup>. Ao que parece, a sensibilidade de um sistema oscilante à agitação sugere que uma ou mais etapas do seu mecanismo devem ser controladas pela velocidade de difusão de algum dos seus reagentes, o qual deverá estar em concentração muito baixa<sup>28</sup>.

Com relação a temperatura de trabalho podemos dizer que todos os diferentes sistemas oscilantes conhecidos têm suas faixas de temperatura ótima, sendo uns mais exigentes do que outros nesse particular. Há sistemas que oscilam em temperaturas em torno de 20°C, como o sistema BZ, e outros que necessitam de temperaturas mais altas como 35°C e até mesmo 50 a 60°C, como o sistema Bray-Liebhafsky, descrito adiante. Com relação à sensibilidade podemos dizer que há sistemas cujo comportamento oscilatório pouco se altera mesmo quando sujeito a variações de temperatura de até 10°C. Há outros,

porém, cujo fenômeno oscilatório se modifica sensivelmente quando a temperatura se altera de apenas 1°C. Um exemplo para este último caso é o do sistema bromato mínimo, descrito adiante, cujo fenômeno oscilatório só é observado numa faixa estreita de cerca de 3°C<sup>32</sup>.

Efeitos do oxigênio atmosférico têm sido investigados em vários sistemas oscilantes sendo comprovada a sua influência no sistema BZ<sup>33</sup>, enquanto que o sistema bromato mínimo não é sensível<sup>32</sup>. Assim, dependendo do sistema oscilante, poderemos obter resultados diferentes caso o reator possua interface líquido-gás. Se esse gás for o ar atmosférico ou um gás inerte, poderá, então, ocorrer ou não a absorção do oxigênio pela solução e a sua conseqüente reação com os componentes do meio reacional. Por outro lado, a existência da interface líquido-gás permitirá, também, a evaporação de compostos presentes na mistura reacional, independentemente se o gás é o ar ou qualquer outro, alterando os resultados observados. Como exemplo, tem-se o sistema BZ catalisado por  $Mn^{2+}$  e utilizando substrato misto de hipofosfito e acetona, já referido acima, no qual se verificou a supressão de oscilação quando o reator não possuía interface líquido-gás. Esse comportamento experimental foi atribuído a impossibilidade de evaporação de bromo e bromoacetona, detectados na fase gasosa pela aplicação da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas ao se utilizar reator com interface líquido-gás<sup>24</sup>.

Efeitos da incidência de luz são esperados e têm sido relatados, em especial quando está presente um catalisador metálico sabidamente fotossensível, como no caso da reação BZ catalisada pelo íon tris(bipiridil)rutênio(II),  $Ru(bpy)_3^{2+}$ <sup>34,35,36</sup>. Outrossim, mesmo na ausência de fotossensibilizadores, efeitos da incidência de luz ultravioleta têm sido descritos para o sistema BZ<sup>37</sup>, BZ não catalisado<sup>38</sup> e outros sistemas oscilantes<sup>39</sup>.

## ALGUNS SISTEMAS QUÍMICOS OSCILANTES CONHECIDOS

Existe hoje um número não muito pequeno de sistemas químicos oscilantes conhecidos. O primeiro deles a ter grande destaque, conforme já comentado acima, foi o sistema BZ que conta com a presença característica do bromato, oxidante da matéria orgânica. Esse também é o sistema mais estudado até agora, a partir do qual outros inúmeros sistemas oscilantes foram produzidos através da substituição de um ou mais componentes presentes na formulação original.

Field<sup>40</sup> indica que é possível obter-se oscilações utilizando-se outros catalisadores além do par Ce(III)/Ce(IV), tais como Mn(II)/Mn(III), Fe(II)/Fe(III), Ru(II)/Ru(III), Cr(II)/Cr(III) e Co(II)/Co(III), os quatro últimos, geralmente complexados com fenantrolina ou bipiridina. Embora os novos sistemas oscilantes, assim produzidos, sejam quimicamente bastante semelhantes ao sistema original BZ, as oscilações que então se observam podem possuir características diferentes.

Com relação ao meio reacional, observa-se que a utilização do par Ce(III)/Ce(IV) como catalisador do sistema BZ só permite que se observem oscilações em  $H_2SO_4 \cong 1 \text{ mol L}^{-1}$ , mas em meio de  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  ou ácido tricloroacético pode-se observar oscilações utilizando-se algum dos outros pares de íons metálicos citados acima.

Oscilações foram também observadas em sistemas onde não havia a presença de qualquer íon metálico. Chama-se, genericamente a esses de sistemas BZ não catalisados e o primeiro a ser descoberto utiliza o ácido gálico (ácido 3,4,5-triidroxi-benzóico) como substrato orgânico<sup>41</sup>. Outras variantes do sistema BZ não catalisado<sup>41,42,43,44</sup> utilizam como substrato orgânico diferentes compostos aromáticos derivados do fenol ou da anilina, totalizando 23 sistemas oscilantes diferentes. Parece haver o requisito de que substrato orgânico possua um hidrogênio ligado ao oxigênio (caso do fenol) ou ao nitrogênio (caso da anilina e seus derivados, tais como  $C_6H_5NHR$ , onde R é um

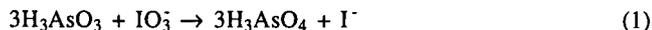
grupo alquila) e tenha também a posição orto em relação ao oxigênio ou nitrogênio livre para ser bromada. Mesmo com o  $C_6H_5N(CH_3)_2$  observaram-se oscilações, o que é explicado pela possibilidade de formação do  $C_6H_5NH(CH_3)_2^+$  uma vez que o meio é fortemente ácido. Por outro lado, a utilização de compostos nos quais ocorreu a substituição do H do grupo OH do fenol por grupos alquila não produziu oscilações.

Como substrato orgânico, a ser oxidado pelo bromato em meio ácido catalisado por íon metálico, podem-se usar, ao invés do ácido cítrico da fórmula original de Belousov, os ácidos málico, malônico (uma das variantes mais estudadas) e bromomalônico ou acetoacetato de etila. Observa-se, nesse caso, a necessidade de que o composto orgânico utilizado tenha um hidrogênio ligado a carbono situado entre duas carbonilas, ou seja, um hidrogênio de carácter ácido.

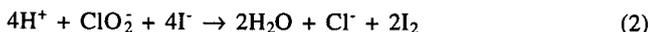
Além desses sistemas, que contêm um substrato orgânico a ser oxidado pelo bromato, foi descoberto, independentemente por Geiseler<sup>45</sup> e por Orbán e colaboradores<sup>46</sup>, o *Oscilador de Bromato Mínimo* que envolve o uso apenas do bromato, brometo e o íon Mn(II) ou Ce(III), não possuindo qualquer substrato orgânico na sua formulação.

O número conhecido de variantes do sistema BZ se eleva a um número de tal ordem que tem sido possível elaborar propostas de classificação desses sistemas oscilantes segundo diferentes critérios. Numa dessas propostas, Noyes<sup>47</sup> propõe 5 classificações diferentes. Mais recentemente, outros esquemas para classificação dos sistemas oscilantes surgiram, valendo a pena citar o esquema proposto por Eiswirth, Freund e Ross<sup>48,49</sup>, que se apoia numa análise da rede estequiométrica das reações que compõem o mecanismo de cada sistema oscilante.

Uma outra família importante envolve o uso do íon clorito,  $ClO_2^-$ , como agente oxidante. O primeiro desses sistemas oscilantes a ser descoberto, o sistema arsenito-iodato-clorito<sup>50</sup>, foi o primeiro oscilador químico obtido de maneira planejada, utilizando a abordagem fenomenológica proposta por Boissonade e De Kepper<sup>51</sup>. Nessa abordagem, a descoberta das condições experimentais necessárias à observação das oscilações foi precedida pelo mapeamento das regiões de monoestabilidade e biestabilidade desse sistema (ver adiante definição e discussão sobre mono- e biestabilidade), utilizando-se um RFCA. Até então os osciladores que eram criados consistiam de sistemas derivados de outros já conhecidos como o sistema BZ, por exemplo, através de substituições mais ou menos óbvias. De Kepper e colaboradores sabiam que, para se chegar a um oscilador químico havia a necessidade da participação de uma reação na qual ocorresse o fenômeno de autocatalise. A reação escolhida, Eq. 1,



tem no íon iodeto o seu autocatalisador. Além do fenômeno autocatalítico, sabiam também da necessidade de que um dos intermediários da reação pudesse ser oxidado por um dos reagentes e reduzido por um terceiro reagente. Dessa forma, haveria a possibilidade de que a concentração de uma forma de iodo, um dado estado de oxidação, intermediário entre os do iodato e do iodeto, oscilasse, conforme um dos reagentes ( $H_3AsO_3$  ou um terceiro redutor a ser introduzido) estivesse momentaneamente em concentração um maior do que o outro. Isto dependeria se a reação autocatalítica, Eq. 1, estivesse atuando ou não em determinado momento, ou seja, se houvesse ou não  $I^-$  presente em quantidade suficiente para catalisar a reação 1. Para terceiro reagente foi, então, escolhido o clorito,  $ClO_2^-$ , que já se sabia oxidar o iodeto conforme a reação representada pela Eq. 2,



a qual tem o  $I_2$  como autocatalisador.

Após o mapeamento das regiões de mono- e biestabilidade,

pode-se prever as condições em que deveria ocorrer o fenômeno oscilatório, o que de fato se verificou. Os resultados obtidos dão conta de que foram observadas oscilações ao se monitorar a absorvância no comprimento de onda de 460 nm, onde  $I_2$  e  $I_3^-$  absorvem. Verificou-se assim, que a concentração do iodo, no estado de oxidação zero, oscila entre dois valores de concentração.

Cabe aqui um parêntese nessa apresentação de diferentes sistemas oscilantes, para se chamar a atenção de um dos conceitos básicos necessários à sua compreensão. Pelo que acabamos de ver com relação ao sistema arsenito-iodato-clorito, em face do comprimento de onda utilizado para se observar o fenômeno oscilatório, fica claro que é a concentração do iodo, sob a forma de  $I_2(aq)$  ou  $I_3^-(aq)$ , que oscila e não a concentração de qualquer dos produtos finais da reação, a saber,  $I^-$ ,  $Cl^-$  e  $H_3AsO_4$ . E não poderia ser diferente! Uma reação tende sempre para a posição de equilíbrio final e, a medida que se aproxima dessa posição de equilíbrio, sua velocidade vai diminuindo. Quando a reação estiver bastante próxima da sua posição de equilíbrio final, a sua velocidade será muito pequena e quando o equilíbrio final tiver sido atingido a velocidade da reação será zero e nada mais ocorrerá a partir daí. Antes porém da reação atingir a sua posição de equilíbrio final é que poderemos ter variações periódicas das concentrações de quaisquer intermediários, desde que esse intermediário sofra decomposição através de um processo autocatalítico. Em outras palavras, as oscilações acontecem à medida que a reação caminha rumo ao equilíbrio e não em torno da posição de equilíbrio. Para visualizarmos melhor a necessidade da presença de uma etapa autocatalítica podemos fazer uso do modelo bastante simples proposto por Lotka já em 1920<sup>8</sup>.



Notemos que se trata de um mecanismo contendo duas etapas autocatalíticas, Eqs. 3 e 4. Se a concentração do precursor  $A$  for constante e se ignorarmos o produto  $P$  verifica-se que, inicialmente, a concentração de  $X$  aumenta exponencialmente. A medida que a reação 4 começa a ocorrer, esta aumenta de velocidade exponencialmente, de tal forma que esgota total ou quase totalmente o intermediário  $X$ . Uma vez que  $A$  está sempre disponível,  $X$  torna a se formar exponencialmente até que novamente a reação 4 faça a sua concentração se reduzir a valores próximos de zero. Dessa forma, a concentração do intermediário  $X$  oscila, mas não a concentração de  $P$ , que aumenta sem cessar. No caso de um sistema fechado, a concentração de  $A$  vai decrescendo o que torna as oscilações mais espaçadas em tempo e a cada vez de menor amplitude, até que o sistema para de oscilar. No caso de se ter um sistema aberto,  $A$  é alimentado continuamente ao reator, ao mesmo tempo que  $P$  é continuamente retirado e o fenômeno oscilatório pode ser observado indefinidamente.

Para o caso do sistema arsenito-iodato-clorito, como este foi estudado em sistema aberto, observaram-se também oscilações na concentração do iodeto, uma vez que este é formado autocataliticamente pela Eq. 1 e consumido autocataliticamente pela Eq. 2. O produto final, se  $I^-$  ou  $I_2$  dependerá, de fato, de quem estiver em excesso, se o arsenito ou o clorito. De qualquer forma, dois pontos importantes ficam aqui registrados. Em primeiro lugar, só é possível observar oscilações em concentrações longe da posição final de equilíbrio químico do sistema. Em segundo, se o sistema for fechado, observam-se oscilações apenas nas concentrações das espécies intermediárias e nunca dos reagentes ou produtos finais.

Quanto aos possíveis variantes do sistema oscilante arsenito-iodato-clorito, verifica-se que o trabalho de substituição siste-

mática do arsenito e do iodato por outras substâncias inorgânicas, em apenas um ano de trabalho, levou a se obter 15 sistemas oscilantes diferentes, que passaram a ser chamados de família de osciladores químicos do clorito<sup>52,53</sup>. Atualmente já são conhecidos 17 sistemas dessa família<sup>54</sup>. Dentre esses, três merecem especial destaque. O primeiro é o sistema ClO<sub>2</sub>-I-ácido malônico que, embora não sendo totalmente inorgânico, é um dos pouquíssimos que, além do sistema BZ, apresenta formação de ondas químicas em processo em batelada não agitado<sup>55</sup>. Outro é o sistema clorito-tiosulfato, o único da família do clorito que não inclui qualquer espécie química iodada. E por último, o sistema ClO<sub>2</sub>-I<sup>-</sup>, também chamado *sistema mínimo*, que foi o primeiro oscilador da família do clorito que teve um mecanismo proposto capaz de explicar as oscilações observadas (modelo EK)<sup>56</sup>.

Com o objetivo de mostrar um pouco da complexidade dos mecanismos desses sistemas oscilantes, deixe-nos detalhar um pouco a discussão mecanística do sistema oscilante clorito-iodeto, ClO<sub>2</sub>-I<sup>-</sup>.

O primeiro mecanismo, proposto por Epstein e Kustin, modelo EK<sup>56</sup>, consistia de 13 reações químicas, 4 delas reversíveis e mais 2 equilíbrios rápidos. Este mecanismo desempenhou papel importante na compreensão da química dos osciladores da família do clorito (ver Tabela 1). Esse mecanismo era capaz de modelar não só o fenômeno oscilatório mas também o comportamento em batelada. Incluindo as espécies I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ICIO<sub>2</sub>, de existência questionável nesse meio reacional, trata-se de um mecanismo que não propõe explicitamente qualquer radical livre. Embora essas espécies possam ser encaradas como o produto de dimerização dos radicais livres IO e ClO, esse mecanismo difere de todos os outros até então propostos para explicar os sistemas oscilantes contendo bromato que, tal qual para o sistema BZ, sempre incluem a participação de um radical livre, no caso o BrO<sub>2</sub><sup>57</sup>.

Uma comparação mais atenta entre o formato dos dados experimentais, num gráfico de absorvância contra tempo, seja para o comportamento do sistema em batelada ou em reator agitado de fluxo contínuo, com o formato das curvas calculadas pelo modelo EK<sup>56</sup> para esse sistema clorito-iodeto, mostra que o desempenho desse modelo teórico deixava um pouco a desejar. A situação mais crítica correspondia à modelagem para o processo em batelada que, experimentalmente, acompanhando-se a

absorvância em 460 nm devido ao I<sub>2</sub> e I<sub>3</sub>, mostrava uma curva com 3 etapas distintas, a saber 1) aumento da absorvância num formato tipicamente autocatalítico (consultar a Fig. 1a da ref. 56); 2) queda brusca e, por último, 3) um novo aumento da absorvância mas agora em formato não autocatalítico. A curva produzida pelo modelo EK não mostrava uma queda brusca da concentração do I<sub>2</sub> na segunda etapa, bem como não exibia qualquer aumento adicional de [I<sub>2</sub>] após sua queda faltando, assim, a terceira etapa do comportamento da reação (consultar a Fig. 1b da ref. 56). Como agravante, a escala de tempo do modelo era aproximadamente o dobro da escala de tempo do fenômeno experimental em batelada.

Um ano mais tarde, Beck e Rábai<sup>58</sup>, sugeriram a participação do ICl como um intermediário importante nessa reação e efetivamente propuseram um mecanismo para o processo em batelada cujos resultados se assemelhavam mais aos experimentais do que os resultados do modelo EK. Tratava-se, porém, de um modelo composto basicamente por leis experimentais de velocidade, bastante distante de um mecanismo formado por etapas elementares.

No ano seguinte, Citri e Epstein<sup>59</sup> publicaram uma reformulação grande do mecanismo EK para o sistema clorito-iodeto, no qual não incluíram o ICl proposto por Beck e Rábai, mas excluíram as espécies I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ICIO<sub>2</sub> (ver Tabela 2). Além disso, reduziram bastante o tamanho do modelo para apenas 8 reações químicas, sendo duas delas reversíveis, devendo-se notar a alteração do valor da constante de velocidade de algumas reações integrantes dos dois modelos, em especial R5, R10 e R12. Esse mecanismo, tal qual os propostos anteriormente para o sistema clorito-iodeto, também não inclui qualquer radical livre. A concordância com os resultados experimentais é, sem sombra de dúvida, bem superior ao mecanismo EK, tanto no que se refere ao formato das curvas como em relação a escala de tempo. Nota-se, porém, que nesse mecanismo Citri-Epstein é suposto que o HOClO e o ClO<sub>2</sub> têm a mesma reatividade, sendo representados genericamente por Cl(III).

O acoplamento de sistemas químicos oscilantes consiste numa outra forma de se produzir novos comportamentos dinâmicos. Esses acoplamentos podem ser feitos, em princípio, de duas maneiras diferentes. Pode-se ter dois reatores contendo sistemas oscilantes distintos em cada um deles e estabelecer-se uma forma de interação entre os reatores como, por exemplo,

**Tabela 1.** Mecanismo Epstein-Kustin para o sistema oscilante clorito-iodeto<sup>56</sup>.

		<i>k</i>	<i>k</i> <sub>reversa</sub>
R1	H <sup>+</sup> + ClO <sub>2</sub> + I <sup>-</sup> → HOCl + IO <sup>-</sup>	1 x 10 <sup>3</sup>	
R2	HOCl + I <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + HOI	2 x 10 <sup>8</sup>	
R3	HOI + I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	3,1 x 10 <sup>12</sup>	2,2
R4	HOI + ClO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> → HOIO + HOCl	1 x 10 <sup>7</sup>	
R5	HOIO + I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → 2HOI	2 x 10 <sup>9</sup>	
R6	HOI + HOCl → HOIO + Cl <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	2 x 10 <sup>8</sup>	
R7	I <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub> ⇌ ICIO <sub>2</sub> + I <sup>-</sup>	11 + 0,010/[H <sup>+</sup> ]	1 x 10 <sup>5</sup> k <sub>R7</sub>
R8	ICIO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HOIO + HOCl	1 x 10 <sup>3</sup>	
R9	ICIO <sub>2</sub> + I <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → HOI + IO <sup>-</sup> + HOCl	4,6 x 10 <sup>4</sup>	
R10	HOCl + HOIO → Cl <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup>	2 x 10 <sup>8</sup>	
R11	2H <sup>+</sup> + IO <sub>3</sub> + I <sup>-</sup> ⇌ I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	4 x 10 <sup>9</sup>	4 x 10 <sup>4</sup>
R12 <sup>a</sup>	HOI + HOIO ⇌ I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1 x 10 <sup>5</sup>	8 x 10 <sup>-2</sup>
R13	I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + I <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → 2HOI + IO <sup>-</sup>	6 x 10 <sup>3</sup>	
Equilíbrios rápidos			
R14	HOI ⇌ H <sup>+</sup> + IO <sup>-</sup>		
R15	HOClO ⇌ H <sup>+</sup> + ClO <sub>2</sub>		

<sup>a</sup>Escrita no sentido reverso ao do artigo original, para facilitar comparação com a Tabela 2.

**Tabela 2.** Mecanismo Citri-Epstein para o sistema oscilante clorito-iodeto<sup>59</sup>.

		$k$	$k_{reversa}$
R1	$H^+ + Cl(III) + I^- \rightarrow HOCl + HOI$	$5 \times 10^2$	
R2	$HOCl + I^- \rightarrow Cl^- + HOI$	$1,4 \times 10^8$	
R3	$HOI + I^- + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$	$\frac{5 \times 10^9 [H^+]}{[H^+] + 2 \times 10^{-3}}$	$\frac{1,6 \times 10^{-3}}{[H^+] + 2 \times 10^{-3}}$
R4	$HOI + HOClO \rightarrow HOIO + HOCl$	$6 \times 10^7$	
R5	$HOIO + I^- + H^+ \rightleftharpoons 2HOI$	$1 \times 10^6$	25
R10	$HOCl + HOIO \rightarrow Cl^- + IO_3^- + 2H^+$	$1 \times 10^3$	
R12*	$HOI + HOIO \rightleftharpoons IO_3^- + I^- + 2H^+$	$2,3 \times 10^2$	
	$2HOIO \rightarrow HOI + IO_3^- + H^+$	$3 \times 10^3$	

Buscou-se manter os mesmos números indicativos das reações já utilizadas no modelo EK, Tabela 1<sup>56</sup>. O asterisco indica uma reação com os mesmos reagentes, mas produtos diferentes nesse modelo.

pela transferência de parte do meio reacional de um para o outro reator e vice-versa. Uma outra forma é colocar-se num mesmo reator dois sistemas oscilantes, simultaneamente. Um exemplo desse último caso é o oscilador bromato-clorito-iodeto<sup>60</sup>,  $BrO_3^- - ClO_2^- - I^-$ , obtido pela simples mistura num mesmo RAFC dos reagentes que produzem os sistemas oscilantes bromato-iodeto<sup>61</sup> e clorito-iodeto<sup>62</sup>.

Citri e Epstein<sup>63</sup> ao proporem o mecanismo desse sistema acoplado, partiram dos mecanismos dos osciladores bromato-iodeto<sup>64</sup> e clorito-iodeto<sup>59</sup>, incluindo novas reações que estabeleçam a interação entre esses dois sistemas oscilantes mais simples e, também, retirando algumas reações, além de alterar algumas constantes de velocidade (Tabela 3). Dessa forma, obtiveram

um modelo que reproduz relativamente bem as observações experimentais do sistema acoplado bromato-clorito-iodeto mas que não foi ainda testado quanto a capacidade de reproduzir as mais recentes observações experimentais sobre esse sistema<sup>65</sup>. Todavia, queremos ressaltar que nossa intenção ao reproduzirmos e comentarmos aqui alguns dos modelos propostos para esses sistemas oscilantes não é o de discutirmos detalhadamente a química desses sistemas mas tão somente buscar mostrar o grau de dificuldade envolvido na elaboração de mecanismos para sistemas complexos como esses.

Outro sistema oscilante bastante interessante pode ser obtido pelo uso dos reagentes iodato, peróxido de hidrogênio e ácido malônico em meio de ácido perclórico, contendo ainda sulfato

**Tabela 3.** Mecanismo Citri-Epstein para o sistema oscilante bromato-clorito-iodeto<sup>63</sup>.

		$k$	$k_{reversa}$
R1	$H^+ + Cl(III) + I^- \rightarrow HOCl + HOI$	$5 \times 10^2$	
R2	$HOCl + I^- \rightarrow Cl^- + HOI$	$1,4 \times 10^8$	
R3	$HOI + I^- + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$	$\frac{5 \times 10^9 [H^+]}{[H^+] + 2 \times 10^{-3}}$	$\frac{1,6 \times 10^{-3}}{[H^+] + 2 \times 10^{-3}}$
R4*	$HOI + HOClO \rightarrow HOIO + HOCl$	$1,5 \times 10^8$	
R5	$HOIO + I^- + H^+ \rightleftharpoons 2HOI$	$2 \times 10^6$	25
	$H^+ + BrO_3^- + I^- \rightarrow HOBrO + HOI$	45	
	$HOBrO + HOI \rightarrow HOIO + HOBr$	$2 \times 10^7$	
	$BrO_3^- + HOI + H^+ \rightarrow HOBrO + HOIO$	$1,5 \times 10^2$	
	$BrO_3^- + HOIO \rightarrow IO_3^- + HOBrO$	$1 \times 10^3$	
	$HOBr + I_2 \rightleftharpoons HOI + IBr$	$5 \times 10^6$	1,66
	$IBr + H_2O \rightleftharpoons HOI + Br^- + H^+$	$1,5 \times 10^3$	$5 \times 10^9$
	$HOBrO + Br^- + H^+ \rightarrow 2HOBr$	$1 \times 10^6$	
	$HOBr + Br^- + H^+ \rightleftharpoons Br_2 + H_2O$	$\frac{5 \times 10^9 [H^+]}{[H^+] + 0,25}$	$\frac{68,8}{[H^+] + 0,25}$
	$BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \rightleftharpoons HOBrO + HOBr$	2,1	
	$Br^- + HOIO + H^+ \rightleftharpoons HOI + HOBr$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^8$
	$HOIO + HOBr \rightarrow IO_3^- + Br^- + 2H^+$	$1 \times 10^6$	
**	$HOI + HOCl \rightarrow HOIO + Cl^- + H^+$	$5 \times 10^5$	
**	$HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^-$	$3 \times 10^3$	
**	$HOBrO + HOCl \rightarrow BrO_3^- + Cl^- + 2H^+$	$5 \times 10^7$	
**	$HOClO + HOBr \rightarrow HOBrO + HOCl$	$1 \times 10^6$	

\* Notar a modificação da constante de velocidade em relação à Tabela 2.

\*\* Reações que não constavam dos modelos de partida para os sistemas oscilantes bromato-iodeto (não mostrado) e clorito-iodeto (Tabela 1).

manganoso e amido como indicador, este último incluído apenas no caso de se desejar observar com mais facilidade a produção cíclica de iodo. Trata-se do sistema oscilante descoberto por dois professores de escola secundária, Thomas S. Briggs e Warren C. Rauscher, chamada reação *oscilante de Briggs-Rauscher*, de amplo uso em demonstrações do fenômeno oscilatório em face do seu grande efeito visual e fácil reprodutibilidade<sup>66</sup>. Quando realizada em sistema fechado (batelada) observam-se oscilações durante cerca de 10 minutos e que mostram uma seqüência de cores que vão do incolor ao amarelo seguido do aparecimento repentino do azul escuro, tornando então a se repetir. Esse sistema oscilante constitui-se de uma superposição de dois outros já conhecidos anteriormente, o sistema BZ e a primeira reação oscilante de fato observada experimentalmente, mas não acreditada na época, a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por iodato, chamado de sistema oscilante Bray-Liebafsky, a ser apresentado em seguida. Trata-se, portanto, de mais um exemplo de acoplamento de sistemas oscilantes.

Essa reação oscilante de Briggs-Rauscher, quando em sistema aberto, apresenta grande variedade de comportamentos dinâmicos. Dentre esses podemos citar o aparecimento de estados estacionários múltiplos acompanhados de uma variedade de fenômenos de bifurcação e histerese<sup>67,68,69,70</sup>, oscilações sustentadas<sup>71</sup>, oscilações complexas<sup>68,69,72,73,74</sup>, e excitação<sup>75,76</sup>. Estudos adicionais têm procurado verificar os efeitos da substituição do ácido malônico da formulação original por acetona<sup>77</sup>, ácido metilmalônico<sup>78</sup>, acetilacetona<sup>79</sup>, acetoacetato de etila e malonato de dietila<sup>80</sup>. Outros estudos têm verificado os efeitos da adição de várias substâncias, tais como, acrilamida, fenol,  $\text{Ag}^+$ , ácido oxálico, pirofosfato e dicromato, afim de obter informações adicionais que permitam estabelecer um mecanismo para essa reação oscilante<sup>81</sup>.

A reação oscilante de Bray-Liebafsky, foi, na verdade, o primeiro sistema oscilante homogêneo observado, conforme relatado por Bray, em 1921<sup>82</sup>. Trata-se da decomposição de uma solução de peróxido de hidrogênio em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$ ) contendo iodato, na temperatura de 50 a 60°C, cujo comportamento oscilatório pode ser percebido visualmente ou espectrofotometricamente pela variação cíclica da cor, devido à formação e ao consumo de  $\text{I}_2$ . A reação pode também ser seguida pelo potencial de eletrodos seletivos aos íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{I}^-$  ou por um eletrodo seletivo sensível à concentração de oxigênio dissolvido. A reação global envolve a decomposição simples na decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ . O estudo mecanístico dessa reação foi perseguido insistentemente por Liebafsky que produziu mais de 20 trabalhos nos quais essa reação oscilante foi estudada, bem como foram estudadas reações supostas participar do seu mecanismo, daí o seu nome<sup>83,84</sup>. Trata-se de um sistema que até o momento ainda não tem uma boa proposta de mecanismo, capaz de explicar os resultados experimentais observados<sup>31</sup>.

Tal qual o sistema oscilante BZ, o fenômeno oscilatório observado no sistema Bray-Liebafsky, a princípio não foi acreditado ocorrer. Alguns autores argumentaram que o fenômeno era fruto de artifícios experimentais os mais variados, tais como impurezas presentes no peróxido de hidrogênio, efeito da incidência de luz, do oxigênio do ar e dos inibidores utilizados para estabilizar o  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>85</sup>. Somente após o trabalho de Degn<sup>86</sup>, em 1967, que mostrou a persistência do comportamento oscilatório mesmo com o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  purificado por cristalização, é que Liebafsky<sup>87</sup> retomou o estudo dessa reação oscilante.

O sistema oscilante chamado *sistema de Landolt misto*, se baseia na reação relógio de Landolt na qual os íons sulfito e iodato, em meio ácido, produzem  $\text{I}_2$ <sup>88</sup>. Adicionando-se a esse sistema, que já apresenta o fenômeno não linear de reação relógio, o íon ferrocianeto, passamos a ter o sistema oscilante  $\text{SO}_3^{2-}\text{-IO}_3^-\text{-Fe(CN)}_6^{4-}$ , também conhecido como sistema oscilan-

te EOE<sup>89</sup>. Esse sistema oscilante, que pode ser observado na faixa de temperatura de 30 a 40°C, apresenta oscilações no potencial de um eletrodo de Pt ou de um eletrodo seletivo sensível ao íon iodeto e também num eletrodo de pH. Trata-se assim de um oscilador de pH, o que não é o caso com os sistemas BZ e bromato mínimo, acima citados. Três propostas de mecanismos já foram feitas para descrever o sistema Landolt misto<sup>90,91,92</sup>. O modelo proposto por Gáspár e Showalter<sup>90</sup> propõe um mecanismo baseado em leis de velocidade empíricas. Já os modelos de Epstein e colaboradores são mecanismos baseados em etapas elementares, sendo a segunda versão, proposta por Luo e Epstein<sup>92,93</sup>, a que melhor reproduz os resultados experimentais. Recentemente Ibson<sup>94</sup> avaliou esses mecanismos através de uma análise de sensibilidade, buscando localizar as etapas elementares que, eventualmente, foram incluídas mas que pouco contribuem para o seu funcionamento. Dessa forma obteve-se um mecanismo com oito etapas tendo-se utilizado como ponto de partida aquele proposto por Edblom, Györgyi, Orbán e Epstein, mecanismo EGOE<sup>91</sup>, de treze etapas. Nesse estudo Ibson mostrou, também, que o mecanismo baseado em leis empíricas de velocidade, desenvolvido por Gáspár e Showalter<sup>90,95</sup> é uma versão simplificada do mecanismo EGOE. Por outro lado, segundo ainda a análise de Ibson, o mecanismo proposto mais recentemente por Luo e Epstein<sup>92,93</sup>, mecanismo LE, contendo onze etapas, é diferente dos outros dois tanto no que se refere ao tipo de retroalimentação que produz o fenômeno não linear como, também, na sua forma geral, ou seja, no que se refere a quais espécies químicas estão envolvidas nas etapas elementares que dominam o comportamento dinâmico do sistema. Uma apreciação mais detalhada das diferenças entre os mecanismos EGOE e LE pode ser obtida observando-se as etapas elementares e suas respectivas constantes de velocidade descritas na Tabela 4. Nesta, se observa a grande variação no valor das constantes de velocidade utilizadas em um modelo e no outro, como por exemplo, na reação  $R_2$ , cujo valor foi reduzido de  $2,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$  para  $5,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ . Esse último valor foi derivado de trabalho experimental que estabeleceu esse valor como o limite superior para  $k_{R2}$ <sup>96</sup>. Note-se também a inclusão da etapa reversa de  $R_2$  e da reação  $R_9$ , a qual está longe de ser uma etapa elementar, no mecanismo LE. Observando-se esses mecanismos notamos também a presença sempre constante do HOIO, embora não exista ainda qualquer evidência experimental da sua ocorrência, sendo, portanto, uma espécie química de existência apenas proposta. Adicionalmente, estudo cinético recente de Yiin e Margerum<sup>97</sup> da reação entre o íon sulfito e as espécies  $\text{I}_2$  e  $\text{I}_3^-$ , estabeleceu um novo mecanismo para a interação dessas espécies o qual ainda não foi incorporado por qualquer nova proposta de mecanismo para o sistema oscilante Landolt misto. Além disso,  $R_{10}$  está muito longe de ser considerada uma etapa elementar. Fica bastante claro, nesse caso, que ainda há muito que se evoluir na elaboração de um mecanismo contendo etapas elementares que descrevam corretamente esse sistema oscilante.

Cabe a essa altura aproveitar a oportunidade para enfatizar que, dada a complexidade química dos sistemas oscilantes, para qualquer deles não há ainda uma boa proposta mecanística que possamos indicar como definitiva. Mesmo o sistema BZ e o sistema bromato mínimo, os dois mais estudados, ainda apresentam dificuldades não superadas pelas mais recentes propostas. Para os outros bem menos estudados, a situação é ainda mais crítica.

Um sistema oscilante derivado do Landolt misto foi obtido através da substituição do iodato por bromato<sup>98</sup>. Dessa forma obteve-se o chamado *sistema de Landolt modificado*, formado pelos reagentes bromato-sulfito-ferrocianeto, o qual apresenta oscilações no potencial dos eletrodos de Pt e pH, a 30°C.

Osciladores químicos que variam de pH constituem uma subdivisão dos sistemas oscilantes que só mais recentemente

**Tabela 4.** Mecanismos EGOE<sup>91</sup> e LE<sup>92,93</sup> para o sistema oscilante Landolt misto.

		$k_{\text{EGOE}}$	$k_{\text{LE}}$
R <sub>1</sub>	$\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HOIO}$	$2,95 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-1}$
R <sub>2</sub>	$\text{HOIO} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOI}$	$2,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^7$
R <sub>3</sub>	$\text{HOIO} + \text{HOI} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+$	$1,0 \times 10^5$	
R <sub>3</sub>	$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOIO} + \text{HOI}$	$3,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^3$
R <sub>4</sub>	$\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$
R <sub>4</sub>	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+$	2,2	2,2
R <sub>5</sub>	$\text{I}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$1,0 \times 10^6$	$2,2 \times 10^7$
R <sub>6</sub>	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$
R <sub>6</sub>	$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{H}^+$	$3,0 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$
R <sub>7</sub>	$\text{I}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{I}_2^- + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,3 \times 10^3$	
R <sub>7</sub>	$\text{I}_2^- + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$2,0 \times 10^8$	
R <sub>8</sub>	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^-$	$1,0 \times 10^8$	
R <sub>8</sub>	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$	$1,3 \times 10^{-3}$	
R <sub>9</sub>	$2\text{HOI} \rightarrow \text{HOIO} + \text{I}^- + \text{H}^+$		$6,0 \times 10^5$
R <sub>10</sub>	$\text{IO}_3^- + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 3\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{HOIO} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{H}_2\text{O}$		$2,0 \times 10^2$

começaram a ser observados. O primeiro deles a ser descoberto foi o sistema sulfito-peróxido de hidrogênio<sup>99</sup>. No relato da sua descoberta os autores deram maior ênfase ao fato deste ser o primeiro a não incluir qualquer espécie halogenada na sua composição e mesmo assim, apresentar o fenômeno de biestabilidade. Observa-se, pela sua composição, que esse oscilador se baseia na química de espécies sulfuradas que, da mesma forma como ocorre com os halogênios, também é muito rica em possibilidades, face aos diferentes estados de oxidação que o enxofre pode assumir.

O fato desses osciladores de pH só terem sido descobertos mais recentemente se deve a que o sistema BZ e, portanto, todos os outros, de uma forma ou outra derivados desse, operarem sempre em concentração elevada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou outro ácido forte, o que acaba por impedir uma variação sensível do pH. Já o sistema S<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi observado alimentando-se um RAFC com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> o que já nos fornece como ponto de partida um pH da ordem de 3. Uma vez que as três soluções que são alimentadas ao RAFC contêm, cada uma delas, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a conversão do S<sup>2-</sup> para HS<sup>2-</sup>, imediatamente já provoca o consumo de H<sup>+</sup> e, portanto, o aumento de pH, facilitando mais ainda a observação da sua variação. Mas não é só isso que vai provocar a observação da oscilação de pH. Embora um mecanismo para esse sistema, baseado em etapas elementares, ainda não tenha sido desenvolvido, segundo o mecanismo proposto por Rábai, Orbán e Epstein, composto de lei empíricas, o H<sup>+</sup> participa de inúmeras etapas que controlam o comportamento dinâmico do sistema, descrito por esses autores como quimicamente muito complexo. Mais ainda, o H<sup>+</sup> participa inclusive de etapas em que ele tem papel autocatalítico como na reação abaixo, integrante desse último mecanismo proposto.



Assim, podemos dizer que os sistemas osciladores de pH apresentam, de fato, um dificuldade maior na sua compreensão. Parte dessa dificuldade pode ser atribuída a presença da química do enxofre ou nitrogênio nesses sistemas, que diferente da química dos halogênios em solução aquosa, não está tão desenvolvida. Notamos assim que os osciladores de pH conhecidos são os sistemas: S<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o primeiro a ser descoberto conforme já citado<sup>99</sup>; IO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, sistema oscilante de Landolt misto<sup>89</sup>; BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, sistema de Landolt

modificado<sup>98</sup>; IO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-SC(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>101</sup>; IO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>102,103</sup>; IO<sub>4</sub><sup>-</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>104</sup>; IO<sub>4</sub><sup>-</sup>-NH<sub>2</sub>OH<sup>105</sup>; IO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NH<sub>2</sub>OH<sup>106</sup>.

Acrescente-se a esses o mais recente oscilador de pH descoberto, o sistema BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>-I<sup>-</sup><sup>107</sup>, que, talvez, por não conter espécies envolvendo enxofre ou nitrogênio, já teve seu mecanismo desvendado<sup>108</sup>.

#### OREGONATOR - UM MECANISMO SIMPLIFICADO PARA O SISTEMA BZ

Como pudemos observar através de alguns dos exemplos já apresentados, os mecanismos baseados em etapas elementares para sistemas químicos oscilantes são bastante complexos. Assim, a análise matemática detalhada das possibilidades dinâmicas desses sistemas, ou seja, a caracterização dos seus múltiplos estados estacionários, regiões de oscilação e caos, é sempre difícil. Em face disso, têm surgido diversos modelos mecanísticos simplificados que buscam englobar em uma única etapa diversos processos elementares mantendo, porém, intactas as etapas determinantes do comportamento dinâmico do sistema.

O primeiro desses mecanismos simplificados, elaborado para o sistema BZ, é o chamado "Oregonator" proposto por Field e Noyes<sup>9</sup> a partir do famoso mecanismo FKN<sup>57</sup>, composto de 10 reações incluindo 7 intermediários. Já o mecanismo Oregonator, conforme se observa abaixo, consiste apenas de 5 etapas.



Aqui, A e B são reagentes, P e Q são produtos e X, Y e Z são os únicos três intermediários, os quais podem ser associados às espécies HOBrO, Br<sup>-</sup> e Ce<sup>4+</sup>, respectivamente. Dessa forma, o fator f se apresenta como um coeficiente a ser ajustado de forma a se obter o mesmo conjunto de comportamentos dinâmicos observado para o sistema BZ. Note-se que a Eq. (11) engloba todos os processos envolvendo espécies orgânicas derivadas

do ácido malônico, um dos reagentes. Assim, a constante de velocidade da Eq. (11) é também um parâmetro a ser ajustado nesse modelo, um vez que essa não é uma reação de fato.

Field e Noyes<sup>9</sup> encontraram que para  $k_{11} \approx 200 \text{ s}^{-1}$  e  $f \approx 1$  esse modelo exibia todos os fenômenos até então observados para o sistema BZ. Troy<sup>109</sup> ampliou a análise de Field e Noyes mostrando como a escolha de  $k_{11}$  e  $f$  afetam não só as regiões de oscilação como também a estabilidade dos estados estacionários calculados, a excitabilidade desse sistema, a ocorrência de oscilações em rajadas ("bursting"), ou seja, a ocorrência de seqüências de oscilações separadas por períodos de silêncio, aparecimento de caos e a formação e propagação de ondas químicas em meios não agitados.

Embora existam outras propostas de mecanismos simplificados, não só para o sistema BZ como também para outros sistemas oscilantes, o modelo Oregonator tem sido sempre uma escolha preferida nos mais diferentes estudos envolvendo o sistema BZ ou mesmo outros assemelhados. Apenas para citar alguns casos o modelo Oregonator tem sido empregado no estudo da propagação de ondas<sup>110,111,112,113</sup>, acoplamento de reatores<sup>114</sup>, efeito de luz e oxigênio<sup>115</sup>, introdução de efeitos de retardo<sup>116</sup>, ressonâncias em sistemas excitáveis<sup>117</sup>, comportamentos dinâmicos em geral<sup>118</sup>, redes de reações complexas<sup>119</sup>. Existem propostas de aperfeiçoamento desse modelo como, por exemplo, o Oregonator amplificado<sup>120,121</sup>.

Como se vê, embora a elaboração de um mecanismo, detalhado e quimicamente realista, seja sempre um objetivo a ser alcançado, outros contendo um número menor de etapas e espécies intermediárias podem, muitas vezes, simular corretamente vários dos comportamentos dinâmicos desses sistemas complexos.

## A MULTIESTABILIDADE DOS SISTEMAS AUTOCATALÍTICOS

Fenômenos como as reações relógio e as reações oscilantes são chamados coletivamente de fenômenos não lineares. Na base desses fenômenos não lineares encontramos sempre a presença de um processo autocatalítico. Seguindo a nomenclatura de Gray e Scott<sup>21</sup>, seja a reação genérica autocatalítica, Eq. (12), cuja velocidade está expressa pela Eq. (13).



$$\text{velocidade} = v = -d[A]/dt = k[A][B]^n \quad (13)$$

Nos casos em que  $n$  tem os valores 0, 1 ou 2, os processos são respectivamente denominados como: não catalíticos, de autocatálise quadrática ou de autocatálise cúbica. Essa nomenclatura dá ênfase a ordem global expressa pela lei de velocidade, podendo-se notar que para uma autocatálise quadrática está-se falando de um processo global de segunda ordem e, no caso da autocatálise cúbica trata-se de um processo de terceira ordem. Claro que neste último caso não se está propondo a existência de um processo elementar termolecular mas apenas escrito dessa forma para efeito de simplicidade do tratamento matemático.

Se tomarmos  $n=2$  teremos que a descrição das variações das concentrações das espécies  $A$  e  $B$  é dada pelas Eqs. (15) e (16).



$$d[A]/dt = -v \quad (15)$$

$$d[B]/dt = -2v + 3v = v \quad (16)$$

A integração numérica desse sistema de equações diferenciais ordinárias usando os valores  $k = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[B]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$  nos leva ao comportamento de reação relógio mostrado na Fig. 1.

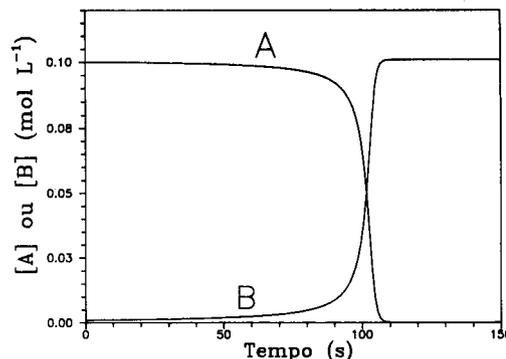


Figura 1. Reação relógio por autocatálise cúbica em batelada;  $A + 2B \rightarrow 3B$ ;  $a = [A]$ ,  $b = [B]$ ;  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[B]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $k = 100 \text{ s}^{-1}$ .

Se ao invés de um processo em batelada estivermos em um sistema aberto, utilizando um reator de fluxo contínuo agitado, RFCA, deveremos modificar as Eqs. (15) e (16) para incluir a entrada contínua do reagente  $A$  no reator e a saída contínua de  $A$  (que não reagiu) e do produto  $B$ , em função da razão de fluxo,  $k_0$ .

$$k_0 (\text{s}^{-1}) = \text{vazão} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1}) / \text{volume do reator} (\text{m}^3) \quad (17)$$

$$d[A]/dt = -v + k_0[A]_0 - k_0[A] \quad (18)$$

$$d[B]/dt = v + k_0[B]_0 - k_0[B] \quad (19)$$

Aqui,  $[A]_0$  e  $[B]_0$  são as concentrações de  $A$  e  $B$  na solução que alimenta o reator e não mais as concentrações iniciais de  $A$  e  $B$  como no processo em batelada. Chamamos especial atenção para o significado de  $[A]_0$  e  $[B]_0$ . Se estivermos alimentando um reator utilizando uma bomba peristáltica de dois canais, um contendo a solução de  $A$  e outro a de  $B$ , com iguais vazões para ambas as soluções, as concentrações  $[A]_0$  e  $[B]_0$  a serem usadas nas Eqs. (18) e (19) serão exatamente a metade do valor das concentrações das soluções contidas nos frascos dos reagentes utilizados.

Ao procedermos agora à integração numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias dado pelas Eqs. (18) e (19) vamos observar que, para uma certa faixa de valores de  $k_0$ , a solução desse sistema de equações depende da sua história, ou seja, do seu estado anterior, conforme mostrado na Fig. 2. Nessa figura observamos que o valor de  $[A]$  é baixo para valores pequenos de  $k_0$ , digamos, menor do que  $0,04 \text{ s}^{-1}$ . À medida que aumentamos  $k_0$ , lentamente, o valor de  $[A]$  também aumenta lentamente. Porém, ao atingirmos um determinado valor limite de  $k_0$ , em torno de  $0,26 \text{ s}^{-1}$ , o sistema mostra um comportamento não linear e que leva  $[A]$  a dar um salto (*extinção*)

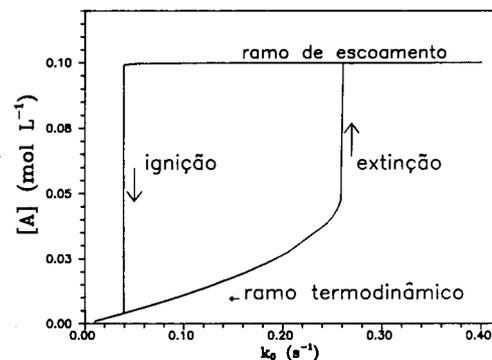


Figura 2. Efeito de histerese em catalise cúbica em RAFC.  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[B]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $k = 100 \text{ s}^{-1}$ .

para um valor bem mais alto, tornando-se praticamente igual a  $[A]_0$ . Aumentando-se ainda mais o valor de  $k_0$  o valor de  $[A]$  não se altera de forma significativa. A redução de  $k_0$ , lentamente, nos leva, entretanto, por valores de  $[A]$  diferentes daqueles obtidos pelo aumento progressivo de  $k_0$ . Observamos que  $[A]$  praticamente não se altera até que seja atingido um valor de  $k_0$  próximo de  $0,04 \text{ s}^{-1}$  quando então observamos uma queda brusca (*ignição*) no valor de  $[A]$  para um patamar bem mais baixo. A este comportamento os experimentalistas chamam de biestabilidade. Trata-se, na verdade, da existência de 3 estados estacionários, um deles instável, sendo mais correto denominarmos esse fenômeno de multiestabilidade.

Para podermos compreender um pouco mais esse fenômeno de multiestabilidade devemos lembrar sempre que se trata de um processo onde ocorre autocatálise. Nas condições descritas na Fig. 2, a concentração da espécie autocatalítica  $B$  acaba por ser reduzida a um valor muito baixo, quando  $k_0$  é muito alto. Essa condição de  $k_0$  alto corresponde a uma lavagem do reator com uma solução que contém quase que exclusivamente a espécie  $A$  (note que  $[B]_0$  é pequeno mas não zero). Nessas condições, a reação descrita pela Eq. (14) praticamente não ocorre e por isso esse estado estacionário é chamado de *ramo de escoamento*. Mesmo procedendo-se a uma redução de  $k_0$ , a concentração do autocatalisador não tem como aumentar, pois o reator continua sendo lavado por uma solução contendo essencialmente apenas o reagente  $A$ . Como a reação química praticamente não está ocorrendo, o autocatalisador não tem tempo de se formar. Existe, porém, um valor crítico para  $k_0$ , abaixo do qual a reação, Eq. (14), tem tempo de aumentar a concentração de  $B$  levando, então, a um maior consumo de  $A$  que, por sua vez, leva à formação de mais  $B$ . O sistema sofre ignição passando para um outro estado estacionário caracterizado pela baixa concentração de  $A$  e alta concentração de  $B$  ( $[B]$  não é mostrada na Fig. 2, por simplicidade). A reação química descrita pela Eq. (14) passa a ocorrer de forma a atingir, praticamente, sua posição de equilíbrio e por isso diz-se que neste caso o sistema está no *ramo termodinâmico*.

Uma outra forma de se discutir a estabilidade dos estados estacionários desse sistema autocatalítico cúbico, em RAFC, é observar que um estado estacionário se caracterizará pela igualdade entre a entrada líquida de um reagente,  $L$ , e o seu consumo pela reação química que está ocorrendo dentro do reator,  $v$ .

$$L = k_0([A]_0 - [A]) \quad (20)$$

$$[B] = [A]_0 - [A] + [B]_0 \quad (21)$$

$$v = -d[A]/dt = k[A][B]^2 = k[A]([A]_0 - [A] + [B]_0)^2 \quad (22)$$

Definindo-se  $\zeta$  como avanço da reação,

$$\zeta = [A]_0 - [A] \quad (23)$$

podemos, graficamente, observar os pontos em que  $L = v$  para um determinado conjunto de valores para  $k_0$ ,  $k$ ,  $[A]_0$  e  $[B]_0$  a medida que variamos  $\zeta$ , conforme mostrado na Fig. 3.

A forma da curva de  $v$  contra  $\zeta$  se justifica observando-se que esta possui um máximo em  $\zeta = 0,0682$  e um mínimo em  $\zeta = 0,005$ , que se pode calcular conforme indicado abaixo.

$$dv/d[A] = 3k[A]_2 - 4k(A_0 - B_0)[A] + k(A_0 - B_0)^2 = 0 \quad (24)$$

Aqui,  $A_0$  e  $B_0$  correspondem a  $[A]_0$  e  $[B]_0$ , respectivamente, e cujas raízes são,

$$[A] = A_0 - B_0 = 0,095 \rightarrow \zeta = 0,005 \quad (25)$$

$$[A] = A_0 - B_0/3 = 0,0318 \rightarrow \zeta = 0,0682 \quad (26)$$

Adicionalmente, podemos verificar o seu ponto de inflexão

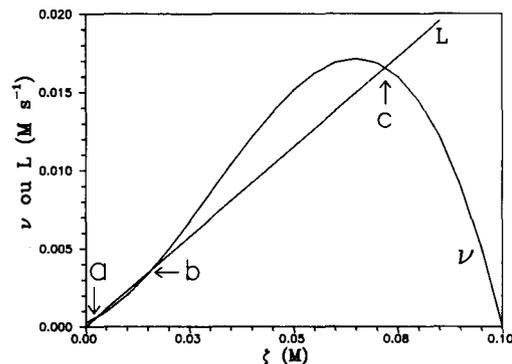


Figura 3. Estabilidade dos estados estacionários para autocatálise cúbica em RAFC.  $k = 100 \text{ s}^{-1}$ ;  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[B]_0 = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $k_0 = 0,23 \text{ s}^{-1}$ .

para quando sua derivada segunda toma o valor zero.

$$d^2v/d[A]^2 = 6k[A] + 4(B_0 - A_0)k = 0 \quad (27)$$

$$[A] = 2(A_0 - B_0)/3 = 0,063 \rightarrow \zeta = 0,037 \quad (28)$$

Embora não representado na Fig. 3, devemos notar que a reta que descreve a entrada líquida de reagente (ver Eq. (18)), depende da vazão que passa pelo reator, ou seja, para um valor de  $k_0$  grande, teremos uma reta com inclinação positiva maior do que a representada na Fig. 3, passando pela origem mas cortando  $v$  em apenas um ponto próximo de  $a$ . Para valores muito baixos de  $k_0$ ,  $L$  cortará  $v$  em apenas um ponto, correspondendo a valores de  $\zeta$  próximos de 0,1.

Para valores intermediários de  $k_0$ ,  $L = v$  em 3 pontos distintos, a saber,  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Devemos notar também  $\zeta = 0,1$  corresponde a  $[A] = 0$  e, da mesma forma,  $\zeta = 0$  corresponde a  $[A] = 0,1$ . Primeiramente, se para um determinado valor de  $\zeta$  tivermos  $v > L$ , o sistema químico estará numa situação tal que irá se modificando de forma a aumentar o valor de  $\zeta$ . Isto se explica, pois  $v$  tende a consumir a espécie  $[A]$  enquanto  $L$  tende a aumentar  $[A]$ . Como a situação é de  $v > L$ ,  $[A]$  será reduzida, o que corresponde a um aumento de  $\zeta$ , ou seja, nos movemos para a direita na Fig. 3. Obviamente, o contrário ocorre quando tivermos a situação  $v < L$ , quando então nos moveremos para a esquerda na Fig. 3.

Constata-se assim que, se o sistema estiver no estado estacionário designado por  $c$  na Fig. 3, qualquer perturbação que o sistema sofra tal que  $[A]$  seja aumentada por uma quantidade mínima ( $\zeta$  terá um valor um pouco menor que o do ponto  $c$ ),  $v$  será maior do que  $L$ , ou seja, o consumo de  $A$  pela reação, Eq. (14), será maior do que a quantidade de reagente que é introduzida no reator, acarretando uma redução de  $[A]$  (aumento de  $\zeta$ ), até que o valor do ponto  $c$  seja novamente atingido. O inverso ocorreria se o sistema sofresse uma pequena perturbação tal que  $[A]$  fosse diminuída (aumento de  $\zeta$ ), levando a que o influxo de  $A$  passasse a ser maior do que o seu consumo pela reação química. Isso acarreta que  $[A]$  irá aumentar até atingir o valor do ponto  $c$  novamente. Significa dizer que  $c$  é um ponto estável para esse sistema, ou seja, um estado estacionário.

O ponto  $a$  na Fig. 3 tem o mesmo comportamento que o ponto  $c$ , sendo, então, o outro estado estacionário desse sistema. Já o ponto  $b$  tem um comportamento oposto. Suponhamos estar o sistema no ponto  $b$ . Se ele for perturbado de tal forma que  $[A]$  tenha sido reduzida por uma pequena fração, estaremos um pouco a direita do ponto  $b$  na Fig. 3. Ou seja, estaremos numa situação de  $v > L$ . Conforme já vimos no parágrafo anterior, nessa situação  $[A]$  será ainda mais reduzida e o sistema caminhará em direção a situações cada vez mais à direita na Fig. 3, até que o ponto  $c$  seja atingido. O oposto ocorrerá se o sistema no ponto  $b$  sofrer uma perturbação tal que  $[A]$  seja

aumentada. O sistema se deslocará para a esquerda até que o ponto *a* seja atingido. Temos assim, que *b* é um estado estacionário instável e, dependendo da direção em que o sistema for inicialmente perturbado, este será levado ao estado estacionário estável *a* ou *c*. Daí se dizer que o sistema descrito pela reação, Eq. (14), possuir multiestabilidade mas, do ponto de vista experimental poderemos caracterizar apenas dois estados estacionários e daí os experimentalistas falarem da biestabilidade do sistema.

## O FENÔMENO OSCILATÓRIO

A questão do fenômeno oscilatório pode ser remetida a uma análise da estabilidade dos estados estacionários de um sistema químico. Sejam as Eqs. (18) e (19), que descrevem como variam as concentrações de *A* e *B* com o tempo, expressas apenas como funções *f* e *g*.

$$d[A]/dt = -k[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] = f([A],[B]) \quad (29)$$

$$d[B]/dt = k[A][B]^2 + k_0[B]_0 - k_0[B] = g([A],[B]) \quad (30)$$

No caso de termos as concentrações [*A*] e [*B*] perturbadas por valores infinitesimais teremos,

$$[A] = [A]_{ee} + \Delta[A] \quad (31)$$

$$[B] = [B]_{ee} + \Delta[B] \quad (32)$$

onde o subscrito *ee* indica que estamos falando de concentrações em um estado estacionário. O que interessa saber é se com o passar do tempo o valor das perturbações  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  se reduzem ou aumentam, o que se traduz em saber se o estado estacionário que temos é estável ou instável. Certamente que nas condições descritas na Fig. 3, se estivermos nos pontos *a* ou *c*,  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  diminuirão até se reduzirem a zero, restabelecendo-se as concentrações de *A* e *B* dos respectivos estados estacionários. Já se estivermos no ponto *b*,  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  aumentarão uma vez que já sabemos que este é um estado estacionário instável.

Assim, para expressarmos matematicamente como variam  $\Delta[A]$  e  $\Delta[B]$  em relação ao tempo derivamos as Eqs. (31)-(32) e, fazendo uso de expansão em série de Taylor para o valor dessas derivadas, desprezando os termos de ordem superior e usando o fato de que *f* e *g* são iguais a zero para as concentrações do estado estacionário, teremos,

$$d\Delta[A]/dt = (\partial f/\partial [A])_{ee}\Delta[A] + (\partial f/\partial [B])_{ee}\Delta[B] \quad (33)$$

$$d\Delta[B]/dt = (\partial g/\partial [A])_{ee}\Delta[A] + (\partial g/\partial [B])_{ee}\Delta[B] \quad (34)$$

Sistemas de equações diferenciais lineares ordinárias como esse têm como soluções funções que são uma simples soma de termos exponenciais.

$$\Delta[A](t) = c_1 \exp(\lambda_1 t) + c_2 \exp(\lambda_2 t) \quad (35)$$

$$\Delta[B](t) = c_3 \exp(\lambda_1 t) + c_4 \exp(\lambda_2 t) \quad (36)$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os autovalores da matriz jacobiana, Eq. (37), do sistema de Eqs. (35)-(36).

$$J = \begin{pmatrix} \partial f/\partial [A] & \partial f/\partial [B] \\ \partial g/\partial [A] & \partial g/\partial [B] \end{pmatrix}_{ee} \quad (37)$$

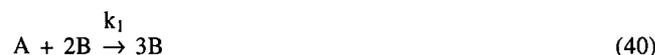
Uma vez que esses autovalores são obtidos como as raízes do polinômio característico, Eq. (38), podemos concentrar a nossa análise na natureza das raízes desse polinômio em função da combinação dos diferentes valores que o traço e o determinante da matriz jacobiana possam ter.

$$\lambda^2 - \text{tr}(J)\lambda + \det(J) = 0 \quad (38)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \{ \text{tr}(J) \pm [\text{tr}(J)^2 - 4\det(J)]^{1/2} \} \quad (39)$$

O conjunto das possibilidades que esses valores de  $\lambda_{1,2}$  podem assumir, em função da variação de um ou mais parâmetros do sistema ( $k_0$ , por exemplo) e os correspondentes comportamentos que o sistema assume em cada caso, encontram-se descritos na Tabela 5. Note-se que toda vez que tivermos valores reais positivos para quaisquer das raízes, teremos o comportamento oscilatório presente. O ponto em que deixamos de ter todas as raízes com suas partes reais negativas, para termos ao menos uma delas com a parte real positiva (o ponto em que pelo menos uma raiz cruza o valor zero do eixo real), é chamado de *ponto de bifurcação de Hopf* em homenagem ao autor do teorema que prova serem possíveis soluções oscilantes para um sistema de equações diferenciais ordinárias<sup>21,112,123</sup>.

Para um sistema químico operado em condições de fluxo e dotado de autocatálise cúbica, conforme descrito pelas Eqs. (14) e (18)-(19) não encontraremos soluções matemáticas oscilantes. Se acrescentarmos, porém, mais uma equação ao nosso mecanismo, conforme mostrado abaixo, já haverá a possibilidade de observação do fenômeno oscilatório.



$$d[A]/dt = -k_1[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] = f([A],[B]) \quad (42)$$

$$d[B]/dt = k_1[A][B]^2 - k_2[B] + k_0[B]_0 - k_0[B] = g([A],[B]) \quad (43)$$

Resolvendo agora o sistema de equações (33)-(34) considerando esse novo mecanismo de duas etapas, Eqs. (40)-(41),

**Tabela 5.** Mapa das situações de estabilidade possíveis para um sistema de equações diferenciais lineares ordinárias, em função das raízes do polinômio característico (adaptado da ref. 21).

tr(J)	det(J)	tr(J) <sup>2</sup> - 4det(J)	$\lambda_{1,2}$	estabilidade
-	+	+	reais e negativos	nodo estável, retorno monofônico
-	+	-	complexos, partes reais negativas	foco estável (vórtex) retorno por oscilações amortecidas
0	+	-	imaginários partes reais iguais a zero	bifurcação de Hopf
+	+	-	complexos, partes reais positivas	foco instável, oscilação
+	+	+	reais e positivas	nodo instável, oscilação
±	0	+	um valor = 0 e outro + ou -	ponto de bifurcação
±	-	+	reais de sinais opostos	ponto de sela
0	0	0	ambos iguais a zero	ponto de bifurcação

verificaremos que para  $[A]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_1 = 1000 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $k_2 = 2 \text{ s}^{-1}$  teremos  $\text{tr}(J) > 0$  para a faixa de  $0,095 < k_0 < 0,26 \text{ s}^{-1}$ . Assim, dentro dessa faixa de valores de  $k_0$ , o sistema apresenta soluções oscilantes, conforme mostrado na Fig. 4 para o valor de  $k_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ . Os pontos extremos dessa faixa de valores para  $k_0$  são os chamados pontos de bifurcação de Hopf, entre os quais observa-se o fenômeno oscilatório.

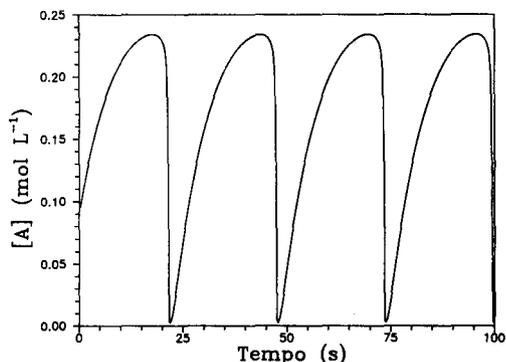


Figura 4. Oscilações para o sistema dotado de catalise cúbica, Eqs. (40)-(41), em RAFC.  $[A]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[B]_0 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $k_1 = 1 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 2 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ .

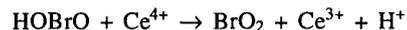
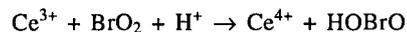
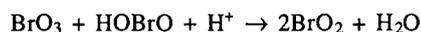
Deve-se notar, entretanto, que o cálculo desses pontos de bifurcação de Hopf exigem um certo cuidado pois como as concentrações de A e B passam a oscilar (podendo variar de algumas ordens de grandeza) quando se entra na faixa em que o  $\text{tr}(J)$  torna-se positivo, necessita-se de um método de integração capaz de seguir o estado estacionário instável (ou seja, capaz de ajustar automaticamente o seu passo de integração), permitindo-nos calcular corretamente [A] e [B] a cada instante nessas condições de oscilação. Hoje em dia essa dificuldade já está bastante diminuída, uma vez que existem programas comerciais para computador pessoal<sup>124,125</sup> e de grande porte<sup>126</sup> pelos quais se pode investigar com certa facilidade a estabilidade das soluções de sistemas de equações diferenciais relativamente grandes.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Não há, a essa altura, qualquer dúvida de que o estudo das reações oscilantes constitui uma área de personalidade própria. Não se trata de um modismo ou simples novidade acadêmica de interesse passageiro. Inúmeras conseqüências de importância crucial para a compreensão da natureza têm tido correlação com esse campo<sup>15</sup>. Uma das mais importantes se refere a produção de caos em sistemas químicos, cuja observação se iniciou com os estudos sobre o sistema BZ e hoje se estendem por inúmeros outros. Assim, observa-se que estudos sobre comportamento caótico de sistemas químicos constituem tema dos trabalhos mais recentes publicados nessa área, como, por exemplo, os de Schneider sobre os sistemas oscilantes peroxidase-oxidase<sup>127,128</sup> e BZ<sup>129,130,131,132</sup>, assim como estudos de outros autores tratando do mesmo sistema BZ<sup>12,133,134,135,136</sup> e de outros tais como  $\text{BrO}_3^- \text{-ClO}_2^- \text{-I}^-$  e  $\text{BrO}_3^- \text{-I}^- \text{-Mn}^{2+}$ <sup>137</sup>,  $\text{ClO}_2^- \text{-S}_2\text{O}_3^{2-} \text{-I}^-$ <sup>138</sup>,  $\text{ClO}_2^- \text{-SCN}^-$ <sup>139</sup>. Pode-se mesmo dizer que o estudo do caos, por si só, já se constitui num dos grandes temas científicos atuais e é justamente nesse tema particular que os sistemas químicos oscilantes podem contribuir, servindo como fonte de dados sobre o comportamento caótico, o que já não se pode conseguir com a mesma facilidade ao se estudar outros sistemas caóticos como, por exemplo, os correspondentes aos estudos meteorológicos ou de economia de mercado.

Em relação à química propriamente dita, temos observado

que um grande impulso foi dado à química de halogênios em solução aquosa, um tanto esquecida antes de surgirem os estudos mais recentes sobre sistemas químicos oscilantes. Assim, verifica-se que existe uma grande carência de dados termodinâmicos, relativos às constantes de equilíbrio das inúmeras reações propostas como etapas elementares dos mecanismos, bem como valores para as constantes de velocidade dessas mesmas reações. Como um exemplo podemos citar o caso do radical livre  $\text{BrO}_2$ , uma espécie incluída em todos os mecanismos até agora propostos para o sistema BZ. O valor proposto inicialmente para o  $\Delta G_f(\text{BrO}_2) = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$  por Field, Köros e Noyes<sup>57</sup>, foi revisto recentemente para  $131 \text{ kJ mol}^{-1}$ , baseado no novo valor do pKa do  $\text{HBrO}_2$  inserido numa análise matemática do mecanismo FKN para o sistema BZ<sup>140</sup>. Esse radical livre,  $\text{BrO}_2$ , torna-se uma espécie quase obrigatória para explicar o sistema BZ, uma vez que esse sistema sempre conta com a presença de um catalisador metálico capaz de realizar processos de transferência de um elétron, tal como o par  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , cuja principal função parece ser justamente a de interagir com o  $\text{BrO}_2$ , conforme se observa das reações abaixo extraídas do mecanismo proposto por Györgyi, Rempe e Field<sup>12</sup>



Entretanto, além de não se ter isolado até hoje a espécie  $\text{BrO}_2$ , do seu espectro só temos até agora um único registro, obtido através da técnica de radiólise de pulso por Buxton e Dainton<sup>141</sup>. Certamente, essa dificuldade de isolamento e obtenção de dados se deve à sua grande instabilidade. Dessa forma, entendemos que o  $\text{BrO}_2$ , embora sempre presente nos mecanismos propostos, em função da sua grande instabilidade termodinâmica, nos tem parecido sempre um intermediário de participação questionável nos mecanismos até então propostos para o sistema BZ. A esse, podemos acrescentar o  $\text{Br}_2\text{O}_4$ , que apesar de não ser um radical livre pode ter o seu  $\Delta G_f$  estimado em  $196 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ou seja, é mais instável ainda do que o  $\text{BrO}_2$ . Apesar disso, tem sido também incluído nos mecanismos mais recentes do sistema BZ<sup>142</sup>. Já o radical  $\text{BrO}$  não tem sido incluído nos mecanismos até agora propostos, apesar do seu espectro também já ter sido determinado por radiólise de pulso<sup>141,143</sup>. Essa mesma técnica, aliás, produziu também os únicos espectros conhecidos para outras espécies do tipo radical bromado, igualmente nem sempre incluídas nos mecanismos dos sistemas oscilantes contendo o elemento bromo, como, por exemplo o  $\text{Br}_2$  e mesmo do  $\text{Br}_3$ <sup>141,143</sup>. Isso demonstra, ainda mais, as dificuldades que se tem em trabalhar com a química dos halogênios, em face da grande reatividade das espécies envolvidas, exigindo muitas vezes técnicas sofisticadas para a sua observação.

Se, ao invés de nos atermos aos sistemas oscilantes envolvendo a química do bromo em solução aquosa, olharmos em direção dos sistemas oscilantes contendo espécies iodadas, observaremos que a situação é ainda mais crítica em relação ao conhecimento de propriedades químicas e físicas das espécies envolvidas. Apenas para exemplificar, podemos citar o par iodito,  $\text{IO}_2$  e seu ácido correspondente, o ácido iodoso,  $\text{HOIO}$ . (Este de existência questionável e cuja constante de dissociação não é conhecida, embora se possa estimar o seu pKa como sendo em torno de 3, pela regra de Pauling<sup>144</sup>.) Na verdade, a química das espécies iodadas em solução aquosa é, com certeza, mais complexa do que a do bromo, dada a maior tendência das espécies iodadas em produzirem dímeros ou outros agregados mais complexos<sup>145</sup>. Se considerarmos agora os sistemas envolvendo espécies sulfuradas, teremos então uma diversidade

talvez ainda maior, com muitas dúvidas a serem resolvidas. Em suma, a parte mecanística dos sistemas oscilantes ainda nos deve reservar várias surpresas sob o ponto de vista químico.

Além da dificuldade de se saber quais as espécies que efetivamente participam do mecanismo de um sistema oscilante, temos o problema, que mesmo a elaboração de mecanismos realistas e bem detalhados pode sofrer uma outra forma de limitação: raros são os casos em que as mesmas reações elementares são utilizadas em mecanismos de sistemas oscilantes diferentes, com as mesmas constantes de velocidade. Observa-se que um mecanismo proposto para explicar o comportamento de um sistema oscilante em batelada tem de ter algumas de suas constantes de velocidade alteradas para que se possa modelar corretamente o comportamento desse mesmo sistema quando em fluxo (RAFC). Só recentemente é que começaram a aparecer na literatura propostas de mecanismos que descrevem mais de um sistema oscilante, utilizando as mesmas constantes de velocidade para as mesmas reações em ambos os mecanismos<sup>108</sup>. É obvio, que essa dificuldade pode ter várias origens, entre elas, a falta de conhecimento sobre as espécies químicas presentes no meio reacional. Porém, um outro ponto que desejamos chamar a atenção é que, se por um lado, somente com uma modelagem cinética do mecanismo proposto poderemos corretamente avaliar se uma proposta mecanística faz sentido, por outro lado, o fato de se obter uma boa reprodução dos resultados experimentais não é um critério definitivo para se tomar um mecanismo como válido. Nessa área de sistemas químicos complexos, propostas contendo espécies químicas comprovadamente inexistentes, ou utilizando constantes de velocidade equivocadas, podem produzir resultados surpreendentemente semelhantes aos obtidos experimentalmente. Como exemplo, podemos citar que vários dos mecanismos até então propostos para o sistema BZ ignoram em grande parte as reações que levam o ácido malônico a ser transformado em CO<sub>2</sub> (como exemplo temos o mecanismo simplificado Oregonator, já apresentado acima), sem que isso afete significativamente a descrição dinâmica do sistema oscilante. Uma compreensão correta desses sistemas químicos complexos só se dará com um estudo continuado. Para isso, deve-se corretamente identificar os intermediários químicos realmente presentes no sistema reacional e determinar experimentalmente as constantes de velocidade associadas às diferentes etapas presentes nos mecanismos propostos.

Em relação à descoberta de novos sistemas oscilantes, temos observado muitos progressos e, apesar do grande número de sistemas oscilantes até agora descobertos, ainda estamos muito longe de montarmos em laboratório sistemas oscilantes "biológicos", ou seja, utilizando apenas compostos presentes em organismos vivos. Certamente essa é uma das surpresas que o futuro nos trará.

Para finalizar, o próprio fato de se aceitar a possibilidade de se construir em laboratório um sistema químico oscilante, já se constitui numa tentativa de redefinir ou tornar mais clara a definição de vida. Podemos comparar um reator de fluxo, ao qual alimentamos continuamente compostos oxidantes e redutores e retiramos continuamente parte do meio reacional exausto, a um animal, que respira oxigênio e ingere proteínas e hidratos de carbono. Só não se encaixa ainda nesse consenso a suposição de como poderíamos estabelecer o processo de automultiplicação.

## RECEITUÁRIO

Reproduzimos abaixo duas das receitas que temos usado habitualmente para demonstrações em salas de aula e laboratório, embora outras formulações igualmente úteis possam ser encontradas na literatura<sup>146</sup>. A primeira consiste do sistema Briggs-Rauscher<sup>66</sup> que produz a seqüência de cores azul, amarelo e incolor, a medida que o sistema oscila, permitindo uma

fácil visualização mesmo por uma audiência numerosa. A segunda produz ondas concêntricas azuis que se propagam num meio não agitado de cor alaranjada.

## Reação de Briggs-Rauscher

Solução A: NaIO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup> (27,7 g/L)

Solução B: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,2 mol L<sup>-1</sup> (160 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% em 500 mL)  
HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,17 mol L<sup>-1</sup> (4,7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. em 500 mL)

Solução C: ácido malônico 0,15 mol L<sup>-1</sup> (15,6 g/L)  
MnSO<sub>4</sub> 0,024 mol L<sup>-1</sup> (ou Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 5,88 g/L)  
amido solúvel 10 g/L

Misture volumes iguais das três soluções em um becher e mantenha o sistema agitado por meio de um agitador magnético. **Atenção!** O manuseio do peridrol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, deve ser feito com cuidado por ser substância potencialmente explosiva.

## Ondas no sistema Belousov-Zhabotinsky

Solução A: NaBrO<sub>3</sub> 0,6 mol L<sup>-1</sup> (95,4 g/L)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,6 mol L<sup>-1</sup> (33 mL/L)

Solução B: ácido malônico 0,48 mol L<sup>-1</sup> (50 g/L)

Solução C: NaBr 1 g/10 mL ou KBr 1,16 g/10 mL

Solução D: ferroína 0,025 mol L<sup>-1</sup> (isenta de cloreto)

Misture 14 mL de A com 7 mL de B e 2 mL de C em um frasco tampado, até que toda a cor do Br<sub>2</sub> formado tenha desaparecido da solução e do gás sobre a mesma. Adicione 1 mL de D e agite até que a solução fique homogênea e avermelhada. Despeje a solução em um disco de Petri de forma a cobrir todo o fundo com uma fina camada da solução. Deixe o disco de Petri em repouso. Cubra-o se houver correntes de ar que perturbem a solução. Aguarde. Se os padrões espaciais que aparecem não forem nítidos ou se ocorrerem oscilações homogêneas de azul para vermelho, homogeneize a solução com movimentos circulares do disco de Petri e deixe-a novamente em repouso. **Atenção!** Sendo o bromo tóxico, deve-se evitar inalar os vapores que emanam dessa reação.

A solução de ferroína (tri-1,10-fenantrolina ferro(II), [Fe(fen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) pode ser preparada<sup>146</sup> dissolvendo-se 6,9 g de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O em 750 mL de água destilada, adicionando-se 13,5 g de 1,10-fenantrolina e completando-se o volume com água destilada para 1 L.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao permanente incentivo do Prof. Angelo da Cunha Pinto para que elaborássemos esse trabalho e ao Prof. José Alberto Portela Bonapace pela revisão detalhada de todo o manuscrito e a inúmeras sugestões que visaram tornar o texto mais claro. Agradecemos, também, a um dos assessores anônimos de Química Nova pela completa e detalhada revisão de português, nomenclatura e pela sugestão de se incluir algumas receitas para demonstrações. Agradecemos ainda ao apoio financeiro do CNPq (proc.520471/93-8) e do CEPG-UFRJ (SID nº310404P022-7).

## REFERÊNCIAS

1. Zhabotinskii, A. M.; *The Early Period of Systematic Studies of Oscillations and Waves in Chemical Systems*. In: Field, R. J.; Burger, M.; eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque (1985). p. 1-6.
2. Winfree, A. T.; *J. Chem. Educ.* (1984), **61**, 661.
3. Zhabotinsky, A. M.; *Chaos* (1991), **1**, 379.
4. Belousov, B. P.; *Sb. Ref. Radiats Med.* (ou *Collection of Short Papers on Radiation Medicine*) (Med. Publ., Moscou)

- (1959), **1**, 145.
5. Zhabotinsky, A. M.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (ou Proc. Acad. Sci. USSR)* (1964), **157**, 392.
  6. Zhabotinsky, A. M.; *Biofizika* (1964), **9**, 306.
  7. Lotka, A. J.; *J. Phys. Chem.* (1910), **14**, 271.
  8. Lotka, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1920), **27**, 1595.
  9. Field, R. J.; Noyes, R. M.; *J. Chem. Phys.* (1974), **60**, 1877.
  10. Winfree, A. T.; *Sci. Am.* (1974), **230**, 82.
  11. Winfree, A. T.; Organizing Centers for Chemical Waves in two and three Dimensions. In: Field, R. J.; Burger, M.; eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque (1985). p. 441-72.
  12. Györgyi, L.; Rempe, S. L.; Field, R. J.; *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 3159.
  13. Peng, B.; Petrov, V.; Showalter, K.; *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 4957.
  14. Scott, S. K.; *Chemical Chaos*. In: International Series of Monographs on Chemistry, 24., Clarendon Press; Oxford (1991).
  15. Glasser, L.; *J. Chem. Educ.* (1989), **66**, 997.
  16. Lengyel, I.; Epstein, I. R.; *Science* (1991), **251**, 650.
  17. Agladze, K.; Dulos, E.; De Kepper, P.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 2400.
  18. Vidal, C.; Pacault, A.; *Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, Springer; Berlin (1984).
  19. Field, R. J.; Burger, M.; eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque (1985).
  20. Berge, P.; Pomeau, Y.; Vidal, C.; *Order within-chaos*, John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque (1986).
  21. Gray, P.; Scott, S. K.; *Chemical Oscillations and Instabilities; Non-linear Chemical Kinetics*. In: International Series of Monographs on Chemistry. 21., Oxford University Press; Nova Iorque (1990).
  22. Gleick, J.; *Caos - A criação de uma nova ciência*. 4a. ed., Editora Campus Ltda; Rio de Janeiro (1991). 310p.
  23. Rábai, G.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 1529.
  24. Pojman, J. A.; Hedeaux, H.; Fortenberry, D.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 7331.
  25. Menzinger, M.; Boukalouch, M.; De Kepper, P.; Boissonade, J.; Roux, J. C.; Saadaoui, H.; *J. Phys. Chem.* (1986), **90**, 313.
  26. Dutt, A. K.; Menzinger, M.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 4867.
  27. Dutt, A. K.; Menzinger, M.; *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 3429.
  28. Noszticzius, Z.; Bodnár, Z.; Garamszegi, L.; Wittmann, M.; *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 6575.
  29. Menzinger, M.; Jankowski, P.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 4123.
  30. Menzinger, M.; Giraudi, A.; *J. Phys. Chem.* (1987), **91**, 4391.
  31. Treindl, L.; Noyes, R. M.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 11354.
  32. Bar-Eli, K.; Geiseler, W.; *J. Phys. Chem.* (1983), **87**, 3769.
  33. Sevičik, P.; Adamčíková, I.; *Chem. Phys. Lett.* (1988), **146**, 419.
  34. Jinguji, M.; Ishihara, M.; Nakazawa, T.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 4279.
  35. Srivastava, P. K.; Mori, Y.; Hanazaki, I.; *Chem. Phys. Lett.* (1992), **190**, 279.
  36. Jinguji, M.; Ishihara, M.; Nakazawa, T.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 1226.
  37. Stuk, L.; Roberts, J.; McCormick, W. D.; Noszticzius, Z.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 6734.
  38. Srivastava, P. K.; Mori, Y.; Hanazaki, I.; *Chem. Phys. Lett.* (1991), **117**, 213.
  39. Mori, Y.; Hanazaki, I.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 9083.
  40. Field, R. J.; Experimental and Mechanistic Characterization of Bromate-Ion-Driven Chemical Oscillations and Traveling Waves in Closed Systems. In: Field, R. J.; Burger, M.; eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque (1985). p. 55-92.
  41. Körös, E.; Orbán, M.; *Nature* (1978), **273**, 371.
  42. Orbán, M.; Körös, E.; *J. Phys. Chem.* (1978), **82**, 1672.
  43. Orbán, M.; Körös, E.; Noyes, R. M.; *J. Phys. Chem.* (1979), **83**, 3056.
  44. Körös, E.; Orbán, M.; Habon, I.; *J. Phys. Chem.* (1980), **84**, 559.
  45. Geiseler, W.; *J. Phys. Chem.* (1982), **86**, 4394.
  46. Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 2657.
  47. Noyes, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1980), **102**, 4644.
  48. Eiswirth, M.; Freund, A.; Ross, J.; *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 1294.
  49. Eiswirth, M.; Freund, A.; Ross, J.; Mechanistic classification of chemical oscillators and the role of species. In: Prigogine, I.; Rice, S. A.; eds. *Advances in Chemical Physics*, John Wiley; Nova Iorque, (1991).
  50. De Kepper, P.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1981), **103**, 2133.
  51. Boissonade, J.; De Kepper, P.; *J. Phys. Chem.* (1980), **84**, 501.
  52. Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; *Nature* (1981), **292**, 816.
  53. Orbán, M.; Dateo, C.; De Kepper, P.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 5911.
  54. De Kepper, P.; Boissonade, J.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 6525.
  55. De Kepper, P.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; Orbán, M.; *J. Phys. Chem.* (1982), **86**, 170.
  56. Epstein, I. R.; Kustin, K.; *J. Phys. Chem.* (1985), **89**, 2275.
  57. Field, R. J.; Körös, E.; Noyes, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1972), **94**, 8649.
  58. Beck, M. T.; Rábai, G.; *J. Phys. Chem.* (1986), **90**, 2205.
  59. Citri, O.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1987), **91**, 6034.
  60. Alamgir, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1983), **105**, 2500.
  61. Alamgir, M.; De Kepper, P.; Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1983), **105**, 2641.
  62. Dateo, C. E.; Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 504.
  63. Citri, O.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 1865.
  64. Citri, O.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1986), **108**, 357.
  65. Mahootian, F.; Hauri, D. J.; Earley, J. E.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 1014.
  66. Briggs, T. S.; Rauscher, W. C.; *J. Chem. Educ.* (1973), **50**, 496.
  67. Degn, H.; *Nature* (1968), **217**, 1047.
  68. De Kepper, P.; Pacault, A.; Rossi, A.; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C., Paris* (1975), **282C**, 199.
  69. Pacault, A.; De Kepper, P.; Hanusse, P.; Rossi, A.; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C., Paris* (1975), **281**, 215.
  70. Pacault, A.; Hanusse, P.; De Kepper, P.; Vidal, C.; Boissonade, J.; *Acc. Chem. Res.* (1976), **9**, 438.
  71. Pacault, A.; De Kepper, P.; Hanusse, P.; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B., Paris* (1975), **280**, 157.
  72. Vavilin, V. A.; Zhabotinsky, A. M.; Zaikin, A. N.; *J. Phys. Chem. (USSR)* (1968), **42**, 1649.
  73. Sorensen, P. G.; *Faraday Symp. Chem. Soc.* (1974), **88**.
  74. De Kepper, P.; Pacault, A.; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C., Paris* (1978), **286C**, 437.
  75. Field, R. F.; Noyes, R. M.; *Faraday Symp. Chem. Soc.* (1974), **21**.

76. De Kepper, P.; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, Paris* (1976), **283**, 25.
77. Cooke, D. O.; *Int. J. Chem. Kinet.* (1980), **12**, 683.
78. Furrow, S. D.; *J. Phys. Chem.* (1981), **85**, 2026.
79. Dutt, A. K.; Banerjee, R. S.; *J. Indian Chem. Soc.* (1980), **57**, 751.
80. Ramaswamy, R.; Mohan, S.; *Curr. Sci.* (1985), **54**, 1063.
81. Furrow, S. D.; Noyes, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 42.
82. Bray, W. C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1921), **43**, 1262.
83. Bray, W. C.; Liebhafsky, H. A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1931), **53**, 38.
84. Liebhafsky, H. A.; Furuichi, R.; Roe, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1981), **103**, 51.
85. Sharma, K. R.; Noyes, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1976), **98**, 4345.
86. Degn, H.; *Acta Chem. Scand.* (1967), **21**, 1057.
87. Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A.; *Nature* (1969), **224**, 690.
88. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press; Nova Iorque (1986). p. 1012.
89. Edblom, E. C.; Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1986), **108**, 2826.
90. Gáspár, V.; Showalter, K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 4869.
91. Edblom, E. C.; Györgyi, L.; Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 4876.
92. Luo, Y.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 1398.
93. Luo, Y.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 6882.
94. Ibson, P.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 6321.
95. Gáspár, V.; Showalter, K.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 4973.
96. Noszticzius, Z.; Noszticzius, E.; Schelly, Z. A.; *J. Phys. Chem.* (1983), **87**, 510.
97. Yiin, B. S.; Margerum, D. W.; *Inorg. Chem.* (1990), **29**, 1559.
98. Edblom, E. C.; Luo, Y.; Orbán, M.; Kustin, K.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 2722.
99. Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1985), **107**, 2302.
100. Rábai, G.; Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 5414.
101. Rábai, Gy.; Nagy, Zs.; Beck, M. T.; *React. Kinet. Catal. Lett.* (1987), **33**, 23.
102. Rábai, Gy.; Beck, M. T.; *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 2804.
103. Rábai, Gy.; Beck, M. T.; *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 4831.
104. Rábai, Gy.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 2853.
105. Rábai, Gy.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 7556.
106. Rábai, Gy.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 6361.
107. Orbán, M.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 1252.
108. Faria, R. B.; Lengyel, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 1164.
109. Troy, W. C.; Mathematical analysis of the Oregonator model of the Belousov-Zhabotinskii reaction. In: Field, R. J.; Burger, M.; eds. *Oscillations and travelling waves in chemical systems*, John Wiley; Nova Iorque (1985). p. 145.
110. Reusser, E. F.; Field, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1979), **101**, 1063.
111. Schmidt, S.; Ortoleva, P.; *J. Chem. Phys.* (1980), **72**, 2733.
112. Rinzel, J., Ermentrout, G. B.; *J. Phys. Chem.* (1982), **86**, 2954.
113. Zhang, Y.-X.; Foerster, P.; Ross, J.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 8898.
114. Bar-Eli, K.; *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 3616.
115. Krug, H.-J.; Pohlmann, L.; Kuhnert, L.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 4862.
116. Epstein, I. R.; Luo, Y.; *J. Chem. Phys.* (1991), **95**, 244.
117. Dolnik, M.; Marek, M.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 3218.
118. Gáspár, V.; Showalter, K.; *J. Chem. Phys.* (1988), **88**, 778.
119. Masuda, M.; *J. Chem. Phys.* (1990), **92**, 6030.
120. Ruoff, P.; Noyes, R. M.; *J. Chem. Phys.* (1986), **84**, 1413.
121. Ruoff, P.; Noyes, R. M.; *J. Chem. Phys.* (1988), **89**, 6247.
122. Kubíček, M.; Marek, M.; *Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures*, Springer-Verlag; Nova Iorque (1983).
123. Hassard, B. D.; Kazarinoff, N. D.; Wan Y.-H.; *Theory and Applications of Hopf Bifurcation*, Cambridge University Press; Cambridge (1981).
124. Ermentrout, B.; PHASEPLANE; Versão 3.0. Brooks/Cole Publishing Company; Pacific Grove (1990).
125. Seydel, R.; BIFPACK; A program package for continuation, bifurcation and stability analysis; Versão 2.3. Würzburg (1988).
126. Doedel, E.; AUTO; Software for continuation and bifurcation problems in ordinary differential Equations. Pasadena (1986).
127. Hauck, T.; Schneider, F. W.; *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 2072.
128. Hauck, T.; Schneider, F. W.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 391.
129. Blittersdorf, R.; Münster, A. F.; Schneider, F. W.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 5893.
130. Schneider, F. W.; Blittersdorf, R.; Förster, A.; Hauck, T.; Lebender, D.; Müller, J.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 12244.
131. Roesky, P. W.; Doumbouya, S. I.; Schneider, F. W.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 398.
132. Doumbouya, S. I.; Münster, A. F.; Doona, C. J.; Schneider, F. W.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 1025.
133. Györgyi, L.; Field, R. J.; *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 7079.
134. Györgyi, L.; Field, R. J.; Noszticzius, Z.; McCormick, W. D.; Swinney, H. L.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 1228.
135. Wang, J.; Sørensen, P. G.; Hynne, F.; *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 725.
136. Petrov, V.; Gáspár, V.; Masere, J.; Showalter, K.; *Nature* (1993), **361**, 240.
137. Alamgir, M.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 2848.
138. Mase ko, J.; Epstein, I. R.; *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 5305.
139. Doona, C.; Doumbouya, S. I.; *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 513.
140. Faria, R. B.; Epstein, I. R.; Kustin, K.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 6861.
141. Buxton, G. V.; Dainton, F. S.; *Proc. R. Soc. London* (1968), **304A**, 427.
142. Györgyi, L.; Turanyi, T.; Field, R. J.; *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 7162.
143. Buxton, G. V.; Dainton, F. S.; Wilkinson, F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1966), 320.
144. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed. Wiley; Nova Iorque (1988). p. 104-106.
145. Ref. 88, pgs. 997, 1010, 1022-1025.
146. Shkhashiri, B. Z.; *Chemical Demonstrations. A handbook for Teachers of Chemistry, Vol. 2*, The University of Wisconsin Press; Madison, Wisconsin (1985). p. 248 e p. 297.