

NELINEARNA DINAMIKA U PRIMENJENIM FIZIČKOHEMIJSKIM PROCESIMA*

Nelinearna dinamika se uočava u svim oblastima nauke i obuhvata između ostalog različite oblike samoorganizacije, narušavanja simetrije, pojavu histereza, oscilacije i putujuće talase pa sve do pojave determinističkog haosa i hiperhaosa. Ovde su prikazani odabrani primeri nelinearne dinamike koji su značajni iz aspekta primene fizičko-hemijskih procesa u kojima se javljaju: heterogena kataliza sa posebnim osvrtom na karakterizaciju katalizatora u oscilatornim reakcijama, dinamika elektrohemijjskih procesa, primena hemijskih oscilatora u analitici, interakcija polimera i gelova sa oscilatornim reakcijama, biokataliza.

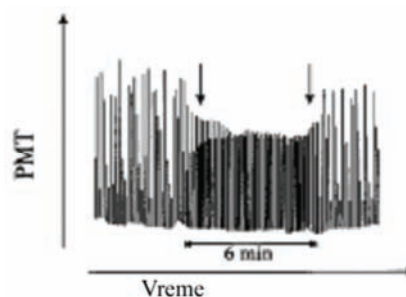
U svakodnevnoj praksi celokupne ljudske delatnosti, pa i u fizičkoj hemiji, nelinearna dinamika je zastupljena najmanje podjednako kao i linearna. [1] Verovatno su samo ljudska sklonost ka pojednostavljivanju i ograničena sposobnost ljudskog mozga da percipiraju i prognoziraju nelinearnu dinamiku, odgovorni razlog za dugogodišnju dominaciju linearnih modela prirodnih procesa. Tome u prilog govori i činjenica da su procesi nelinearne dinamike uočeni u svim oblastima koje su predmet naučnih razmatranja, među kojima su tipični primeri u fizici elementarnih čestica [2], u hemijskoj kinetici [3–7], u biohemijskim procesima u ćeliji [8] i na nivou višćelijskih organizama [9,10], u populacionim procesima na nivou ekosistema [11], u ekonomiji [12] i astrofizici [13].

Razvijanjem saznanja o prirodi fenomena koji uzrokuju pojave nelinearne dinamike postaje jasno da ove procese treba očekivati u različitim formama u svim oblastima u kojima se dinamički sistemi uopšte realizuju. Nelinearna dinamika obuhvata između ostalog različite oblike samoorganizacije, narušavanja simetrije, pojavu histereza, oscilacije i putujuće talase pa sve do pojave determinističkog haosa i hiperhaosa. Već i sami fazni prelazi, kao elementarni primer fizičko-hemijskog procesa, predstavljaju jednu formu nelinearne dinamike. S druge strane, i disperzne sisteme, tako česte u hemijskom inženjerstvu, možemo smatrati prototipom nelinearnih dinamičkih sistema [14].

Za upravljanje haotičnim dinamičkim sistemima razvijeni su posebni postupci [15] koji su primenjeni i u klasičnim hemijskim procesima kao što je, na primer, sagorevanje (slika 1) [16]. Primenljivost ovog sistema upravljanja haosom demonstrirana je i u upravljanju CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) reaktorima [17].

Ovde će biti posebno istaknuti neki od onih primera nelinearne dinamike koji su u najvećoj meri značajni iz aspekta primene fizičko-hemijskih procesa u kojima se

javljaju. Jedan od primera oblasti u kojima se važnost nelinearne dinamike veoma jasno sagledava jeste svako heterogena kataliza, [18,19] koja predstavlja opšti suštinski prototip fizičko-hemijskih procesa [20]. Naime, u heterogenoj katalizi se hemijske transformacije ubrzavaju posredstvom fizičkih interakcija i fizičko-hemijskih procesa, a pre svega posredstvom adsorpcije.



Slika 1. Primena postupka upravljanja haosom u procesu sagorevanja. Na grafiku je pokazan signal sa fotomultiplikatora u funkciji vremena. Pokazano je kako se nakon uključivanja kontrole sistem približava periodičnoj dinamici i kako se zatim ponovo uspostavlja haotična dinamika nakon isključenja kontrole. Preuzeto iz [16].

Figure 1. Example of chaos control in combustion. The record of the photomultiplier time series is given, indicating points where control is turned on and off. Dynamics is changed from chaotic to period-1 and then, back to chaotic, respectively. Taken from [16].

HETEROGENA KATALIZA

Mada heterogena kataliza u najširem smislu uključuje sve kombinacije različitih faza katalizatora i reaktanata, odnosno produkata, najčešće se u praksi sreće kombinacija čvrstog katalizatora i gasovitih ili tečnih reaktanata i produkata. Kao i u homogenoj katalizi, osnovna uloga katalizatora je da ubrza hemijsku reakciju, ali zbog specifičnosti heterogenog sistema, brzina katalitičke reakcije u slučaju heterogene katalize zavisi od najspornijeg stupnja u nizu koji čini više uzastopnih procesa: prenos reaktanata do katalizatora, adsorpcija reaktanata, reakcija na katalizatoru, desorpcija produkata, prenos produkata od katalizatora. U jednoj od najprostijih aproksimacija, smatra se da je brzina procesa koji se odigrava na heterogenom katalizatoru direktno (linearno) proporcionalna ukupnoj površini katalizatora,

Autor za prepisku: Ž. Čupić, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, 11000 Beograd.

E-pošta: zcupic@nanosys.ihtm.bg.ac.rs

Rad primljen: 15. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 25. oktobar 2009.

*Rad po pozivu povodom 20 godina od osnivanja Društva fiziko-hemičara Srbije.

po kojoj su aktivni centri raspoređeni. Upravo je to razlog što se savremeni katalizatori prave tako da imaju što veću površinu po jedinici mase. Zato su katalizatori po pravilu materijali sa velikim udelom pora u ukupnoj zapremini. Prisustvo pora povećava površinu katalizatora koja je u kontaktu sa reaktantima i time ubrzava reakciju.

Nažalost, materijali sa jako velikom unutrašnjom površinom obično su mikroporozni, odnosno imaju pore jako malih dimenzija, što predstavlja ograničenje za brzinu difuzije reaktanata i produkata kroz pore katalizatora. To je razlog što se u dizajnu katalizatora često kao optimalna pokazuje nepravilna porozna struktura sa širokom raspodelom pora po dijametrima, koji mogu međusobno da se razlikuju i za više redova veličina [21].

Nehomogena raspodela pora u strukturi katalizatora može i sama biti uzrok nelinearne dinamike katalitičkog procesa. Naime, sistemi sa geometrijskim strukturama raspodeljenim po širokom rasponu redova veličina opisuju se fraktalnom geometrijom i zakonima skaliranja [22,23]:

$$M \propto \ell^d \tag{1}$$

gde se M definiše kao neka mera raspodeljena po geometrijskoj strukturi (na primer, broj atoma ili molekula nekog gasa koji su potrebni da bi se prekrila površina katalizatoru – slika 2), ℓ predstavlja skalnu ili dužinu na kojoj se ta veličina meri (što može odgovarati dijametru molekula kojim se vrši prekrivanje, kao na slici 2 [24]), a d je eksponent skaliranja, i ne mora biti ceo broj. Ako je eksponent skaliranja razlomljen broj, onda je to fraktalna dimenzija objekta, a sam objekat je fraktal.

Realni katalizatori se po pravilu odlikuju nepravilnom površinom koja se opisuje fraktalnim osobinama, [25–27] među kojima je najvažnija „samo-sličnost“. Samo-sličnost označava da svaki deo fraktala po nekoj osobini predstavlja umanjenu sliku sopstvene celine. Zakoni skaliranja zapravo proističu iz osobine samo-sličnosti.

Kao posledica nepravilne i nehomogene raspodele aktivnih centara po unutrašnjoj površini pora u strukturi

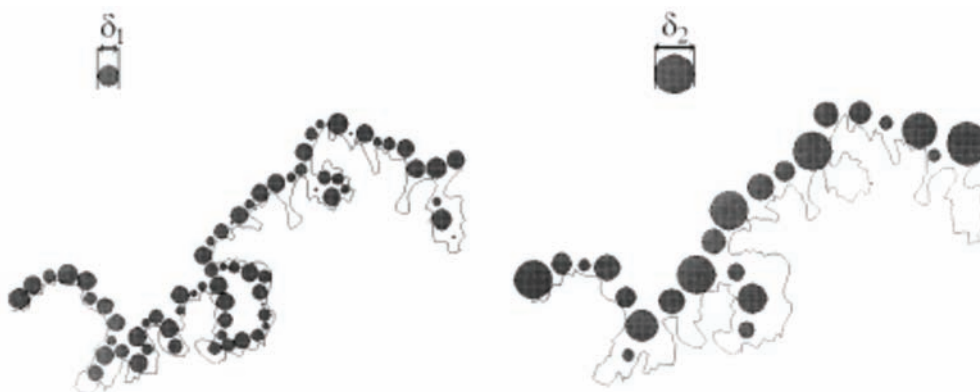
katalizatora, može nastati nelinearna dinamika katalitičkog procesa, koja se zahvaljujući osobinama samo-sličnosti fraktala svodi na kinetički zakon razlomljenog reda reakcije, što se često naziva fraktalna kinetika [28,29]:

$$\frac{dc}{dt} = kc^d \tag{2}$$

gde c označava koncentraciju reaktanta, t je vreme, k je konstanta brzine, a d red reakcije, koji je u ovom slučaju razlomljeni broj.

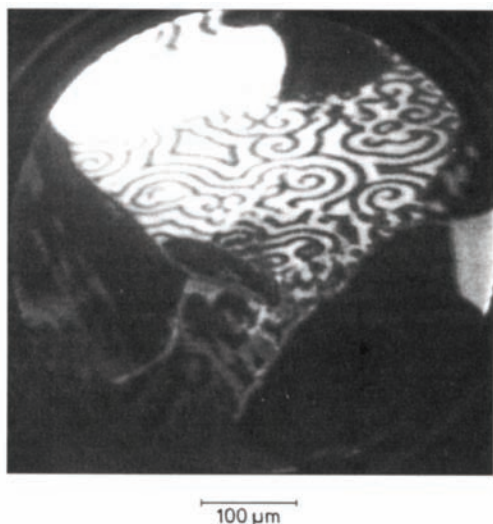
Fraktalna kinetika predstavlja samo jednu od najjednostavnijih formi nelinearne dinamike koje se javljaju u katalizi. Za razliku od homogenih sistema, heterogena kataliza se odlikuje i nizom specifičnosti koje mogu biti uzroci nelinearnosti i izvor nelinearnih povratnih sprega. Neke od ovih pojava, specifičnih za heterogene sisteme, su: difuzija kroz granični sloj i kroz pore katalizatora [30], restrukturiranje katalizatora [31], lokalno pregrevanje i lokalno koncentrovanje reaktanata, [32] pojava koncentracionih oscilacija i putujućih talasa na površini katalizatora (slika 3) [33]. Kruna višedecenijskih istraživanja u ovoj oblasti je Nobelova nagrada koju je dr Gerhard Ertl dobio 2007. godine za proučavanje hemijskih procesa na čvrstim površinama. Impresivan spisak njegovih referenci u ovoj oblasti govori puno i o istoriji razvoja interesovanja za nelinearnu dinamiku heterogenih katalitičkih procesa [34].

Oksidacija CO na Pt, koju je i dr Gerhard Ertl mnogo istraživao, ujedno je daleko najviše istraživani oscilatorni proces na heterogenim katalizatorima, mada nije jedini. Međutim, sama činjenica da se oscilacije i drugi fenomeni nelinearne dinamike javljaju u tako važnim procesima kao što je oksidacija CO na platini bila bi sama po sebi dovoljna da usmeri istraživanja ka detaljnijem upoznavanju i razumevanju ovih pojava. S druge strane, istraživače je inspirisalo i samo bogatstvo fenomena sa kojima su se sretali. Uz intenzivan razvoj savremenih fizičko-hemijskih metoda analize, izuzetan značaj prenosa mase u heterogenim sistemima doveo je do intenzivnih istraživanja koja su rezultirala otkrićem



Slika 2. Prekrivanje iste nepravilne površine molekulima različitog maksimalnog dijametra, δ_i . Preuzeto iz [24].
 Figure 2. Covering the same irregular surface with molecules of different maximal diameter, δ_i . Taken from [24].

različitih prostornih koncentracionih struktura u adsorpcionim slojevima na površini katalizatora. Tako su otkrivene različite forme putujućih i stojećih talasa, kao i interakcije koje se među njima javljaju na lokalnim nehomogenostima. Iako je odavno poznato da su oscilacije moguće i u homogenim sistemima [35], veliki broj različitih modela je predložen da bi se objasnila pojava oscilacija na katalizatorima pod dejstvom procesa specifičnih za heterogene sisteme, naprosto zato što ti fenomeni u ovim sistemima daju bitan doprinos dinamici [36–40].

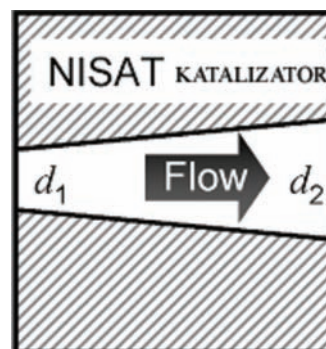


Slika 3. PEEM fotografija polikristalnog uzorka Pt koja pokazuje različite forme ponašanja u katalitičkoj oksidaciji CO na različitim kristalinitima. Preuzeto iz [33].
Figure 3. PEEM image from a polycrystalline Pt sample showing different types of behavior for different grains in catalytic CO oxidation. Taken from [33].

Pored toga što pojava nelinearne dinamike predstavlja izazov za istraživače koji žele da objasne zašto i kako do nje dolazi, ona takođe ima i efekat na primenu nelinearnih sistema. U tom smislu, dovoljno je primetiti da i eksplozije zapaljivih materijala, pa i samo gorenje, takođe predstavljaju oblike nelinearne dinamike. U slučaju eksplozija sasvim je jasno zašto je veoma često najvažnije upoznati uslove pod kojima se nelinearna dinamika javlja; upravo da bi se njena pojava sprečila i izbegla kao nepoželjna [41]. Međutim, pokazalo se u nekim slučajevima da upravo u blizini zone nestabilnosti hemijski reaktori daju najbolje prinose, što inspiriše dalja istraživanja ka optimizaciji rada baš u ovoj oblasti [42].

Pojava nestabilnosti, pa i oscilacija u radu katalitičkih reaktora je uočena i pre otkrića oscilatornih reakcija u homogenim izotermalnim sistemima, ali inspiriše hemijske inženjere i danas [43]. Tako, u hemijskom inženjstvu postoji već duže vreme tendencija da se iskoriste pogodnosti rada u stanjima udaljenim od ravnoteže da bi se ostvarila veća efikasnost reaktora u pogledu prinosa i naročito selektivnosti [44–48].

U jednom od svežih primera primena dinamičkih sistema, dizajnirana je posebna geometrija samog katalizatora da bi se optimizovao prenos mase [30]. Formirane su čestice katalizatora sa konusnim otvorom (slika 4) na čiju površinu je naneta aktivna komponenta za reakciju razlaganja vodonik-peroksida. Usled reakcije oslobađaju se gasoviti proizvodi koji formiraju mehurove čiji pritisak potiskuje fluid iz konusnog otvora i na taj način generiše usmereni prenos mase.



Slika 4. Struktura NISAT katalizatora sa konusnim otvorom. Aktivna komponenta je naneta na unutrašnju površinu konusa. Nadpritisak koji se stvara u mehurovima gasa oslobođenog na površini konusnog otvora dovodi do protoka fluida u smeru šireg otvora. Preuzeto iz [30].

Figure 4. The NISAT catalyst particle structure with cone hole. Active component is anchored on inner surface of the cone. Overpressure generated in gas bubbles leads to fluid flow directed to larger openings of the cone. Taken from [30].

Oscilatorna dinamika oksidacije CO na plemenitim metalima našla je direktnu primenu u dizajniranju senzora za CO [49]. U ovom slučaju sintetisani su senzori na bazi SnO₂ sa različitim aditivima i testirani u atmosferi vazduha sa različitim koncentracijama CO. Periodične promene provodljivosti su registrovane na uzorcima koji su sadržali Pd. Prag osetljivosti ovih senzora za detekciju CO zabeležen je pri vrednostima koncentracije od oko 200 ppm.

Karakterizacija katalizatora

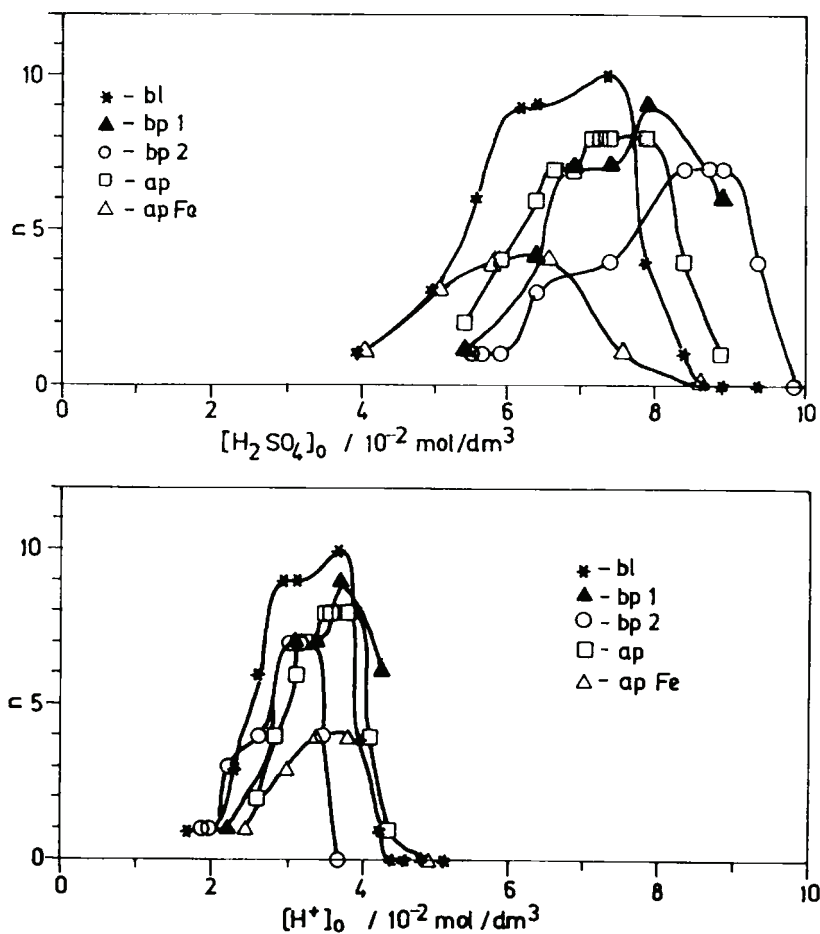
Poseban pravac istraživanja je usmeren na karakterizaciju katalizatora i reaktivnih materijala u okruženju oscilatornih procesa. Testiranje katalizatora je vršeno u oscilatornoj reakciji Bray–Liebhavsky (BL) [35,50,51] u zatvorenom i u otvorenom reaktoru. U ovoj reakciji se vodonik-peroksid, kao supstrat, razlaže do vode i kiseonika uz prisustvo jodatnih jona kao homogenog katalizatora u kiselj vodenoj sredini. Eksperimenti su izvođeni perturbovanjem dinamike BL reakcije pri dodavanju u sistem malih količina prirodnog enzima ili katalizatora na bazi sintetičkog polimera.

U zatvorenom reaktoru je sistematski istraživani uticaj polimernog katalizatora sa feri jonima u sulfatnoj formi (apFe), kao i polimernog nosača, poli-4-vinilpiridin-co-divinilbenzena (PVP), u osnovnoj – baznoj formi (bp)

kao i u prethodno pripremljenoj funkcionalisanoj kiseloj formi (ap), koja se takođe formira i u BL reakcionom sistemu *in situ* [52]. Utvrđeno je da u prisustvu svih polimernih formi dolazi do pomeranja oscilatornog domena u druge regione stehiometrijskih koncentracija sumporne kiseline, kao i do smanjenja broja oscilacija. Pokazano je da je promena oscilatornog domena isključivo uslovljena promenama koncentracija vodoničnog jona, (slika 5) dok su promene broja oscilacija posledica složenijih interakcija oscilatornog sistema sa polimernim nosačem i aktivnom komponentom katalizatora [53]. Daljim istraživanjem je pokazano da se uticaj polimernih katalizatora sa različitim koncentracijama feri jona na konverziju peroksida u BL sistemu ne može objasniti ukoliko se ne uzme u obzir uzajamno inhibirajući efekat jodata i feri jona kao dva katalizatora, aktivna za reakciju razlaganja vodonik-peroksida [54].

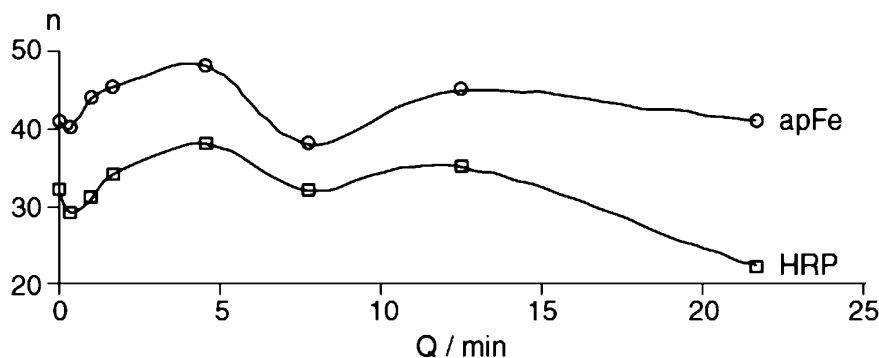
Detaljna analiza kinetičkih parametara oscilatorne reakcije BL u zatvorenom reaktoru je korišćena za uporednu analizu sintetičkog polimernog katalizatora PVP, aktiviranog nanetim feri jonima (apFe) sa prirodnim enzimom ekvivalentne katalitičke aktivnosti, a za tu svrhu je

korišćena peroksidaza izolovana iz korena rena [55,56]. Prisustvo oba katalizatora je dovelo do analognih promena forme oscilograma i kinetičkih parametara kao što su broj oscilacija, vremena trajanja preosilatornog i oscilatornog perioda, kao i frekvencija oscilacija. Na osnovu postojanja analognih, mada kvantitativno različitih odgovora oscilatornog sistema na perturbaciju ovim katalizatorima, zaključeno je da oni pokazuju analognu katalitičku aktivnost i da se stoga sintetički katalizator može smatrati pogodnim bioimitirajućim sistemom u odnosu na peroksidazu. Ovom prilikom je ustanovljen i poseban originalni oblik perturbacione analize oscilatornih reakcija na osnovu promena kinetičkog odgovora sistema na perturbaciju izazvanu dodatkom katalizatora koji je bio prethodno u kontaktu sa supstratom, vodonik-peroksidom, tokom vremenskih intervala (Q – vreme mešanja) koji su sistematski varirani. Odgovarajuća analogija je utvrđena i u ovom ispitivanju u odnosu na broj oscilacija kao kinetički parametar (slika 6). Time je potvrđeno da se aktivnost oba katalizatora dominantno usmerava na reakciju razlaganja peroksida, bez obzira na kompleksnost sveukupnih interakcija.



Slika 5. Zavisnost broja oscilacija od stehiometrijske koncentracije sumporne kiseline i od koncentracije vodoničnog jona, u prisustvu različitih formi polimernog katalizatora i nosača i u referentnom BL sistemu. Preuzeto iz [53].

Figure 5. Dependence of the oscillation number on sulfuric acid and hydrogen ion concentration, when various polymer catalysts are present in BL system. Taken from [53].



Slika 6. Uticaj perioda mešanja katalizatora i vodonik-peroksida na broj oscilacija u BL reakciji. Preuzeto iz [56].
 Figure 6. Influence of the mixing period Q on the oscillation number. Taken from [56].

Istraživan je i uticaj katalizatora sa jonima Co^{2+} nanetim na nosač PVP, koji se ostvaruje na dinamiku BL reakcije u zatvorenom reaktoru reakcije [57]. Pod uslovima koji su u ovom eksperimentu istraženi, prisustvo katalizatora nije menjalo dinamiku BL reakcije nego samo kinetičke parametre dinamike kao što su trajanje predoscilatornog perioda, τ_1 , i perioda od inicijacije do izlaska sistema iz oscilatornog režima – stanja, τ_{end} . Dobijeni su oscilogrami istog tipa kao i u odsustvu katalizatora, što ukazuje da dinamika nije promenjena. Sa porastom količine dodatog katalizatora, kao perturbatora oscilatorne reakcije, broj oscilacija, n , i trajanje oscilograma, τ_{end} , se smanjuju dok se trajanje predoscilatornog perioda produžava.

Pod uslovima otvorenog reaktora (continuous well-stirred tank reactor – CSTR) istraživan je u BL reakcionoj matrici samo uticaj polimernog nosača PVP [58]. Analizirane su dve različite granulacije kojima su odgovarale i različite specifične površine, S_{BET} . Temperatura u ovim eksperimentima bila kontrolni parametar čijim variranjem je konstruisan bifurkacioni dijagram. Ponašanje dinamike oscilatorne reakcije sa i bez prisustva polimera kao perturbatora, iskorišćeno je da se okarakteriše reaktivnost samog polimera. Na najnižim temperaturama dobijeno je uvek samo jedinstveno stabilno stacionarno stanje. Sa povećanjem temperature, dinamički sistem je prolazio kroz bifurkaciju iza koje su se javile različite forme haotične dinamike sa neperiodičnim oscilacijama koje odgovaraju neperiodičnoj smeši oscilacija velike i oscilacija male amplitude. Dalje povećanje temperature je uvodilo sistem u oblast regularnih oscilacija pravilne periodične dinamike. U blizini bifurkacione tačke u kojoj stacionarno stanje gubi stabilnost i nastaju haotične oscilacije, zapaženo je da oscilacije imaju približno konstantan period oscilovanja, dok kvadrat amplitude raste linearno sa porastom temperature, i za male i za velike oscilacije, kako u homogenom BL sistemu, tako i u prisustvu heterogene faze PVP, bez obzira na granulaciju. Ustanovljeno je da je odnos nagiba ove linearne zavisnosti za dva polimera jednak odnosu njihovih specifičnih površina.

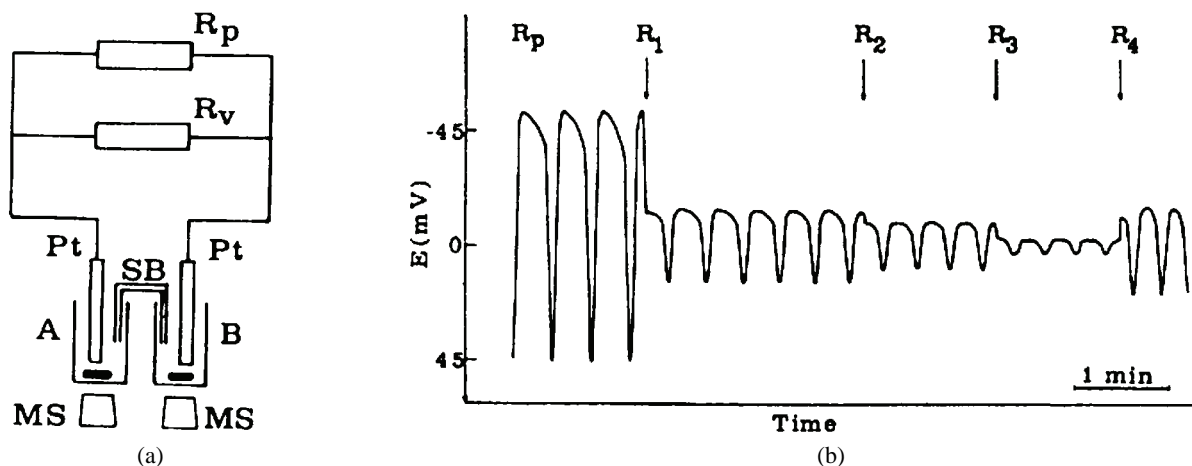
ELEKTROHEMIJSKE PRIMENE NELINEARNE DINAMIKE

Elektrokataliza i fizička hemija procesa na površinama elektroda u elektrohemijским sistemima predstavljaju oblast nelinearne dinamike koja je najstrojnija heterogenoj katalizi, tako da nakon detaljnijeg upoznavanja sa pojavama nelinearne dinamike u katalizi, nije nikakvo čudo što se one sreću i u elektrohemiji [59–61]. Osim toga, u istraživanju klasičnih homogenih oscilatorna potencijometrija daje nezamenljiv doprinos. Tako je prirodno došlo i do ideje da se formiraju hemijski izvori naizmjenične struje. U pionirskim radovima o elektrohemijским izvorima naizmjenične struje koji su zasnovani na oscilatornoj reakciji [62–64], eksplicitno je pokazana mogućnost i objašnjen princip takvih izvora struje na primeru Brigs–Raušerove (Briggs–Rauscher) oscilatorne reakcije (slika 7) [65–67].

I pored toga što je utvrđeno postojanje principijelne mogućnosti formiranja hemijskih izvora naizmjenične struje, njihova primena nije realizovana do sada delom zato što su prvi rezultati ukazivali da bi ovakvi uređaji bili inferiorni u odnosu na postojeće, zbog niske frekvencije. Moguće je da bi novija otkrića uslova pod kojima hemijske reakcije daju oscilacije visokih frekvencija, mogla da doprinesu daljem napretku i u ovoj oblasti [6].

ANALITIČKE PRIMENE

Veliku grupu istraživanja oscilatornih reakcija danas čine primene u analitici [68,69]. U ovom slučaju, od koristi je izuzetna osetljivost nelinearnih sistema u blizini bifurkacione tačke. Poznato je, naime, da su dinamička stanja sistema u blizini bifurkacionih tačaka izuzetno osetljiva na poremećaje. Ako se sistem u navedenom stanju poremeti dodavanjem veoma male količine nekog reaktivnog agensa, odziv sistema na izazvani poremećaj može biti znatno pojačan usled nelinearnih svojstava i, kao takav, lako merljiv. Ovakvim pristupom je postignuto snižavanje granice detekcije, na pri-



Slika 7. a) Šema elektrohemijskog izvora naizmjenične struje (PCSAV) baziranog na Brigs–Raušerovoj reakciji: platinske elektrode (Pt), uronjene u semielemente (A i B) povezane sa elektrolitičkim mostom (SB). Spoljno polje čine dva otpornika: promenljivi otpornik (R_v) i otpor pisača (R_p); MS – magnetna mešalica; b) naizmjenični napon PCSAV za različite spoljašnje omske otpore, R_v (k Ω): $R_1 = 500$, $R_2 = 300$, $R_3 = 100$, $R_4 = 800$; $R_p = 1M\Omega$. Preuzeto iz [67].

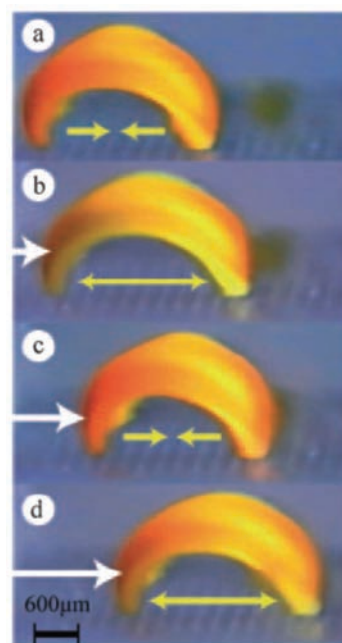
Figure 7. a) Scheme for electrochemical source of alternate current (PCSAV) based on Briggs–Rauscher reaction: platinum electrode (Pt), immersed in semi-elements (A and B) connected with electrolytic bridge (SB). External field is controlled by two resistors: changeable resistor (R_v) and recorder resistor (R_p); MS – magnetic stirrer; b) alternating voltage of PCSAV for various values of R_v (k Ω): $R_1 = 500$, $R_2 = 300$, $R_3 = 100$, $R_4 = 800$; $R_p = 1M\Omega$. Taken from [67].

mer kod određivanja Br^- i Cl^- u odnosu na one ostvarene u ravnotežnim uslovima. Osim toga, ovakav pristup dozvoljava potencimetrijsko određivanje reakcionih vrsta za koje ne postoje komercijalne elektrode [70–78]. Ovaj isti postupak se takođe nalazi i u osnovi metode primenjene za određivanje ukupnog antioksidantnog potencijala vina [79,80], ali i drugih prehrambenih namirnica [81]. Više detalja o ovoj oblasti može se naći u referenci [82].

POLIMERI I GELOVI U OSCILATORNIM REAKCIJAMA

Interakcije hemijskih oscilatora sa drugim reaktivnim agensima pružaju mogućnost i za razvoj novih proizvoda sa specifičnim osobinama i strukturom. Polimerizacijom u okruženju oscilatorne reakcije BŽ postignuto je kontrolisano formiranje makroskopskih struktura [83,84]. Ovi rezultati potvrđuju da se vođenjem toka polimerizacije pod uslovima odigravanja oscilatorne reakcije mogu dobiti materijali drugačije strukturne organizacije nego u klasičnom postupku.

Veliku grupu istraživanja u oblasti primene oscilatornih reakcija čine takođe eksperimenti i modeliranje oscilatornih procesa u gelovima kao specifičnoj reakcionoj sredini, koja se odlikuje bitno različitim vrednostima pokretljivosti reaktivnih vrsta, od onih karakterističnih za rastvore kao homogenu sredinu. Zahvaljujući periodičnim promenama koncentracija u toku oscilatorne reakcije koja se dešava u gelu, dolazi do periodičnog bubrenja polimera [85–87], što je osnova za niz mogućih primena. Konstruisanje samohodnih gelova (slika 8), predstavlja samo upečatljivu demonstraciju mogućnosti



Slika 8. Vremenski tok autonomnog kretanja samooscilujućeg gela. Tokom faze istezanja (b i d) prednji kraj slobodno klizi unapred, dok je kretanje zadnjeg kraja unazad ograničeno rebrastom podlogom. Tokom faze savijanja gela (a i c), kretanje prednjeg kraja unazad je ograničeno ali zadnji kraj klizi unapred. Ponavljanjem ove operacije pod dejstvom hemijskog oscilatora u gelu, dolazi do autonomnog kretanja gela unapred. Preuzeto iz [85].

Figure 8. Time course of self-walking motion of the gel actuator. During stretching (b and d), the front edge can slide forward on the base, but the rear edge is prevented from sliding backwards. Oppositely, during bending (a and c), the front edge is prevented from sliding backwards while the rear edge can slide forward. This action is repeated, and as a result, the gel walks forward. Taken from [85].

koje pruža nelinearna dinamika u ovoj oblasti. S druge strane, istraživanja su usmerena na dinamičku kontrolu otpuštanja biološki aktivnih supstanci i sintezu biometričkih materijala [87].

PERSPEKTIVE: BOKATALIZA

Na kraju, vredno je pomenuti da jedna od prodornih oblasti primene sistema nelinearne dinamike jeste i bioinženjering. Nakon uspeha u dešifrovanju genoma, definisana je mreža metaboličkih puteva koja određuje moguće pravce razvoja novih biotehnoških procesa. Analiza metaboličkih puteva pruža mogućnost optimizacije biokatalitičkih procesa i komplementarna je drugim metodama računarske hemije jer se odnosi na regulatorne mehanizme. Ova metoda bi trebalo da daje smernice genetičkim inženjerima u kom pravcu da modifikuju mikroorganizme da bi se prinosi biokatalitičkih procesa optimizovali. Međutim i analiza stabilnosti bi morala biti neophodno oruđe u modeliranju reakcione kinetike i dinamike biohemijskih procesa, pošto su oni tako bogati nelinearnim povratnim spregama i različitim oblicima nelinearne dinamike [8–10,88–91]. U ovoj oblasti već se istražuju mogućnosti da se u proizvodnji farmaceutskih supstanci primene i sintetički metabolički oscilatori [92]. Primena savremenih postupaka analize nelinearne dinamike će svakako biti korisna i sigurno će se sve češće sretati u regulaciji i dizajniranju biosintetičke proizvodnje.

Zahvalnost

Autor se zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (projekat br. 142019) na finansijskoj podršci.

LITERATURA

- [1] J.H. He, Nonlinear science as a fluctuating research frontier, *Chaos Soliton Fract.* **41** (2009) 2533–2537.
- [2] M.S. El Naschie, A review of E infinity theory and the mass spectrum of high energy particle physics, *Chaos Soliton Fract.* **19** (2004) 209–236.
- [3] P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*. Oxford University press, Oxford, 1990.
- [4] I.R. Epstein, K. Showalter, Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns, and chaos, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13132–13147.
- [5] Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić, Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi, *Hem. ind.* **52** (1998) 337–342.
- [6] T. Bánsági Jr., M. Leda, M. Toiya, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein, High-frequency oscillations in the Belousov–Zhabotinsky reaction, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 5644–5648.
- [7] S. Anić, D. Stanislavljev, Ž. Čupić, M. Radenković, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, The selforganization phenomena during catalytic decomposition of hydrogen peroxide, *Sci. Sinter.* **30** (1998) 49–57.
- [8] K. Nielsen, P. Graae Sørensen, F. Hynne, Chaos in glycolysis, *J. Theor. Biol.* **186** (1997) 303–306.
- [9] E. Haus, Chronobiology in the endocrine system, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **59** (2007) 985–1014.
- [10] S. Jelić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, Mathematical modeling of the hypothalamic-pituitary-adrenal system activity, *Math. Biosci.* **197** (2005) 173–187.
- [11] R.E. Ulanowicz, The dual nature of ecosystem dynamics, *Ecol. Model.* **220** (2009) 1886–1892.
- [12] L. Oxley, D.A.R. George, Economics on the edge of chaos: Some pitfalls of linearizing complex systems, *Environ. Modell. Softw.* **22** (2007) 580–589.
- [13] N.J. Cornish, J.J. Levin, Mixmaster universe: A chaotic farey tale, *Phys. Rev. D* **55** (1997) 7489–7510.
- [14] J.M. Ottino, Granular matter as a window into collective systems far from equilibrium, complexity, and scientific prematurity, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 4165–4171.
- [15] E. Ott, C. Grebogi, J.A. Yorke, Controlling chaos, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1196–1199.
- [16] M.L. Davies, P.A. Halford-Maw, J. Hill, M.R. Tinsley, B.R. Johnson, S.K. Scott, I.Z. Kiss, V. Gáspár, Control of Chaos in Combustion Reactions, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 9944–9952.
- [17] J.S. Lee, K.S. Chang, Applications of chaos and fractals in process systems engineering, *J. Proc. Cont.* **6** (1996) 71–87.
- [18] R. Imbihl, Nonlinear dynamics on catalytic surfaces, *Catal. Today* **105** (2005) 206–222.
- [19] R. Imbihl, Nonlinear dynamics on catalytic surfaces: The contribution of surface science, *Surf. Sci.* **603** (2009) 1671–1679.
- [20] G. Bošković, Heterogena kataliza u teoriji i praksi, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, 2007.
- [21] M.O. Coppens, G.F. Froment, Catalyst design accounting for the fractal surface morphology, *Chem. Eng. J.* **64** (1996) 69–76.
- [22] D. Farin, D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Wiley, New York, 1990.
- [23] M. Sheintuch, Reaction engineering principles of processes catalyzed by fractal solids, *Cataly. Rev.* **43** (2001) 233–289.
- [24] M.O. Coppens, The effect of fractal surface roughness on diffusion and reaction in porous catalysts – from fundamentals to practical applications, *Catal. Today* **53** (1999) 225–243.
- [25] Lj.S. Rožić, S.P. Petrović, T.B. Novaković, Ž.D. Čupić, Ž.B. Grbavčić, D.M. Jovanović, Textural and fractal properties of CuO/Al₂O₃ catalyst supports, *Chem. Eng. J.* **120** (2006) 55–61.
- [26] Lj. Rožić, T. Novaković, S. Petrović, Ž. Čupić, Ž. Grbavčić, A. Rosić, The sorption and crystallographic characteristics of alumina activated in a reactor for pneumatic transport, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 1237–1246.
- [27] Lj. Rožić, T. Novaković, S. Petrović, Z. Vuković, Ž. Čupić, Fractal analysis of physical adsorption on surfaces of acid activated bentonites from Serbia, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **14** (2008) 227–229.
- [28] R. Kopelman, Fractal reaction kinetics, *Science* **241** (1988) 1620–1626.

- [29] G.M. Zaslavsky, Chaos, fractional kinetics, and anomalous transport, *Phys. Rep.* **371** (2002) 461–580.
- [30] B. Blümich, L.B. Datsevich, A. Jess, T.Oehmichen, X. Ren, S. Stapf, Chaos in catalyst pores. Can we use it for process development? *Chem. Eng. J.* **134** (2007) 35–44.
- [31] V.P. Zhdanov, Surface restructuring and kinetic oscillations in heterogeneous catalytic reactions, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 7554–7557.
- [32] D. Luss, M. Sheintuch, Spatiotemporal patterns in catalytic systems, *Catal. Today* **105** (2005) 254–274.
- [33] R. Imbihl, G. Ertl, Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 697–733.
- [34] G. Ertl, Reactions at surfaces: From atoms to complexity (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 3524–3535.
- [35] W.C. Bray, A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 1262–1267.
- [36] G. Ananthkrishna, Current theoretical approaches to collective behavior of dislocations, *Phys. Rep.* **440** (2007) 113–259.
- [37] A.V. Matveev, E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii, Turbulent and stripes wave patterns caused by limited CO_{ads} diffusion during CO oxidation over Pd(110) surface: Kinetic Monte Carlo studies, *Chem. Eng. J.* **107** (2005) 181–189.
- [38] E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii, Monte Carlo model of oscillatory CO oxidation having regard to the change of catalytic properties due to the adsorbate-induced Pt(100) structural transformation, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **166** (2001) 23–30.
- [39] E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev, Stochastic simulation of physicochemical processes performance over supported metal nanoparticles, *J. Comput. Chem.* **29** (2007) 79–86.
- [40] F. Xie, M. Han, W. Zhang, Canard phenomena in oscillations of a surface oxidation reaction, *J. Nonlinear Sci.* **15** (2005) 363–386.
- [41] J.R. Chen, S.K. Chen, Experimental studies of ignition and explosions in cyclohexane liquid under oxygen oxidation conditions, *J. Loss Prevent. Proc.* **18** (2005) 97–106.
- [42] R.P. O'Connor, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of cyclohexane in a single-gauze reactor, *J. Catal.* **191** (2000) 245–256.
- [43] R.A. Mashelkar, Seamless chemical engineering science: The emerging paradigm, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 1–22.
- [44] M. Barto, A. Brunovská, V.G. Gomes, Optimal periodic control of the input into a heterogeneous catalytic reactor, *Comput. Chem. Eng.* **18** (1994) 219–226.
- [45] V.P. Zhdanov, Periodic perturbation of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions, *Surf. Sci. Rep.* **55** (2004) 1–48.
- [46] P.L. Silveston, R.R. Hudgins, Periodic Pressure Forcing of Catalytic Reactions, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 4055–4064.
- [47] P.L. Silveston, R.R. Hudgins, Periodic temperature forcing of catalytic reactions, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 4043–4053.
- [48] B. Suman, Study of unsteady state process operation, *Chem. Eng. J.* **104** (2004) 63–71.
- [49] H. Torvela, Feasibility of using oscillatory catalytic oxidation phenomenon for selective carbon monoxide sensing, *Active and Passive Elec. Comp.* **12** (1987) 291–301.
- [50] W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 38–44.
- [51] S. Anić, Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonik-peroksida, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1987.
- [52] Ž. Čupić, Uticaj polimernog katalizatora na oscilatorni tok reakcije Bray–Liebhafsky, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1993.
- [53] Ž. Čupić, S. Anić, A. Terlecki-Baričević, Lj. Kolar-Anić, Bray–Liebhafsky Reaction. The influence of some polymers based on poly (4-vinilpyridine), *React. Kin. Catal. Lett.* **54** (1995) 43–49.
- [54] A. Terlecki-Baričević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, S. Mitrovski, S. Ivanović, Polyvinilpyridine supported iron(III)catalyst in hydrogen peroxide decomposition, *J. Serb. Chem. Soc.* **60** (1995) 969–979.
- [55] N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, The oscillatory Bray–Liebhafsky reaction as a matrix for analyzing enzyme and polymeric catalysts for hydrogen peroxide, *Sci. Sinter.* **33** (2001) 107–115.
- [56] Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić in: A.M. Spasić, J.-P. Hsu (Eds.), *Finely Dispersed Particles: Micro-, Nano-, and Attoengineering*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006, pp. 191–216.
- [57] S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. Čupić, Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray–Liebhafsky oscillator, *Russ. J. Phys. Chem. A* **83** (2009) 1468–1472.
- [58] M. Milošević, N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor, *Mater. Sci. Forum* **494** (2005) 369–374.
- [59] I.Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos, P. Parmananda, Controlling Electrochemical Chaos in the Copper–Phosphoric Acid System, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 8668–8674.
- [60] N. Potkonjak, Lj. Kolar-Anić, T. Potkonjak, S.N. Blagojević, S. Anić, Oscillatory Phenomena during Anodic Copper Electrodeposition in Trifluoroacetic Acid Solution, *Materials Science Forum* **518** (2006) 301–306.
- [61] J.L. Hudson, T.T. Tsotsis, Electrochemical reaction dynamics: a review, *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994) 1493–1572.
- [62] S. Anić, D. Veselinović, V. Vukojević, M. Radenković, D. Stanisavljev, 11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Como 1990, Abstracts p.132.
- [63] S. Anić, D. Veselinović, V. Vukojević, M. Radenković, Electrochemical source of alternating current based on an oscillating reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* **59** (1994) 457–461.
- [64] D. Stanisavljev, Uticaj H_2O i D_2O na odvijanje Bray–Liebhafsky oscilatorne reakcije, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
- [65] T.S. Briggs, W.C. Rauscher, An oscillating iodine clock, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 496.
- [66] S. Anić, V. Vukojević, M. Radenković, Lj. Kolar-Anić, New approach to the study of the peroxide kinetics of the Briggs–Rauscher oscillatory reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* **54** (1989) 521–525.

- [67] S. Anić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, Ž. Čupić, D. Stanisavljev, M. Radenković, Braj-Liebhafski oscilatorna reakcija, u S. Anić, D. Marković (ured.), *Profesoru Draganu Veselinoviću, Društvo fizikohemičara Srbije i Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001*, pp. 175–192.
- [68] R. Jimenez-Prieto, M. Silva, D. Perez-Bendito, Determination of trace amounts of reduced glutathione by a chemical oscillating reaction, *Analyst* **121** (1996) 563–566.
- [69] R. Jimenez-Prieto, M. Silva, D. Perez-Bendito, Determination of gallic acid by an oscillating chemical reaction using the analyte pulse perturbation technique, *Anal. Chem. Acta* **321** (1996) 53–60.
- [70] Z. Ke, M. Wanhong, C. Ruxiu, L. Zhixin, G. Nanqin, Determination of riboflavin by the perturbation of active oxygen on a chemical oscillating reaction, *Anal. Chem. Acta* **413** (2000) 115–123.
- [71] J. Gao, H. Yang, X. Liu, J. Ren, X. Lu, J. Hou, J. Kang, Kinetic determination of ascorbic acid by the BZ oscillating chemical system, *Talanta* **55** (2001) 99–107.
- [72] J. Gao, J. Ren, W. Yang, X. Liu, H. Yang, Q. Li, H. Deng, Kinetic determination of hydroquinone by a Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction, *J. Electroanal. Chem.* **520** (2002) 157–161.
- [73] J. Gao, J. Ren, W. Yang, X. Liu, H. Yang, Determination of caffeine using oscillating chemical reaction in a CSTR, *J. Pharmaceut. Biomed.* **32** (2003) 393–400.
- [74] N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, Microquantitative determination of hesperidin by pulse perturbation of the oscillatory reaction system, *Anal. Bioanal. Chem.* **381** (2005) 775–780.
- [75] N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, D. Stanisavljev, Determination of paracetamol in pure and pharmaceutical dosage forms by pulse perturbation technique, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **41** (2006) 610–615.
- [76] N.D. Pejić, S.M. Blagojević, S.R. Anić, V.B. Vukojević, M.D. Mijatović, J.S. Ćirić, Z.S. Marković, S.D. Marković, Lj.Z. Kolar-Anić, Kinetic determination of morphine by means of Bray-Liebhafsky oscillatory reaction system using analyte pulse perturbation technique, *Anal. Chem. Acta* **582** (2007) 367–374.
- [77] N. Pejić, S. Blagojević, J. Vukelić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Analyte Pulse Perturbation Technique for the Determination of 6-O-Acetylmorphine in Seized Street Drug Samples, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** (2007) 1942–1948.
- [78] N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Determination of ascorbic acid in pharmaceutical dosage forms and urine by means of an oscillatory reaction system using the pulse perturbation technique, *Anal. Bioanal. Chem.* **389** (2007) 2009–2017.
- [79] R. Cervellati, K. Höner, S.D. Furrow, C. Neddens, S. Costa, The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants, *Helv. Chim. Acta* **84** (2001) 3533–3547.
- [80] E. Prenesti, S. Toso, S. Berto, Redox Chemistry of Red Wine. Quantification by an Oscillating Reaction of the Overall Antioxidant Power as a Function of the Temperature, *J. Agric. Food Chem.* **53** (2005) 4220–4227.
- [81] K. Höner, R. Cervellati, Measurements of the antioxidant capacity of fruits and vegetables using the BR reaction method, *Eur. Food Res. Technol.* **215** (2002) 437–442.
- [82] N. Pejić, Analitičke primene metode pulsne perturbacije Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije realizovane u otvorenom reaktoru, *Hem. Ind* **63** (5a) .
- [83] Y.Y. Kalishyn, V.O. Khavrus, P.E. Strizhak, M. Seipel, A.F. Münster, Macroscopically structured polymer formation governed by spatial patterns in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002) 534–539.
- [84] L. Adamčíková, M. Hupková, P. Ševčík, Pattern Formation in the Methylene Blue-Fructose-Oxygen System in Aqueous Solution and in Gel Systems, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **65** (2000) 1394–1402.
- [85] R. Yoshida, T. Sakai, O. Tambata, T. Yamaguchi, Design of novel biomimetic polymer gels with self-oscillating function, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **3** (2002) 95–102.
- [86] Y. Hara, R. Yoshida, Control of Oscillating Behavior for the Self-Oscillating Polymer with pH-Control Site, *Langmuir* **21** (2005) 9773–9776.
- [87] R. Yoshida, Self-Oscillating Polymer and Gels as Novel Biomimetic Materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81** (2008) 676–688.
- [88] Y. Zhang, A.M. Zamamiri, M.A. Henson, M.A. Hjortsø, Cell population models for bifurcation analysis and nonlinear control of continuous yeast bioreactors, *J. Process Contr.* **12** (2002) 721–734.
- [89] W. Wu, H.Y. Chang, Output Regulation of Self-Oscillating Biosystems: Model-Based Proportional-Integral/Proportional-Integral-Derivative (PI/PID) Control Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 4282–4288.
- [90] E. Haus, Chronobiology in the endocrine system, *adv. Drug deliver. Rev.* **59** (2007) 985–1014.
- [91] I.M. De La Fuente, L. Martínez L, A.L. Pérez-Samartín, L. Ormaetxea, C. Amezaga, A. Vera-López, Global Self-Organization of the Cellular Metabolic Structure, *PLoS ONE* **3** (2008) e3100.
- [92] E. Fung, W.W. Wong, J.K. Suen, T. Bulter, S. Lee, J.C. Liao, A synthetic gene-metabolic oscillator, *Nature* **435** (2005) 118–122.

SUMMARY**NON-LINEAR DYNAMICS IN APPLIED PHYSICOCHEMICAL PROCESSES**

Željko D. Čupić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Center for Catalysis and Chemical Engineering, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia

(Review paper)

Nonlinear dynamics is presented in all scientific areas, and it comprise various forms of selforganization, symmetry breaking, hysteresis phenomena, oscillations and traveling waves, ending with deterministic chaos and hyperchaos. Here, we present selected examples of nonlinear dynamics that are important from the view of application of physicochemical processes in which they appear: heterogeneous catalysis with special concern on catalyst characterization in oscillatory reactions, dynamics in electrochemistry, applications in analytical chemistry, interactions of chemical oscillators with polymers and gels, and biocatalysis.

Ključne reči: Nelinearna dinamika • Oscilatorna reakcija • Deterministički haos • Heterogena kataliza
Key words: Nonlinear dynamics • Oscillatory reaction • Deterministic chaos • Heterogeneous catalysis