

Reações Oscilantes

Leandro Martínez
Instituto de Química - UNICAMP
14 de Agosto de 2015

Reações oscilantes são curiosas, mas muito mais do que isso. São exemplos de que, em sistemas fora do equilíbrio, a natureza pode ser dependente de condições iniciais particulares e pode apresentar comportamentos dinâmicos e estruturais complexos. Por esta razão, um dos mais importantes trabalhos em que a possibilidade da existência de reações oscilantes foi demonstrada recebeu um título nada modesto: “The Chemical Basis of Morphogenesis” (Turing, 1952). Aliás, vale aqui mencionar que este trabalho foi desenvolvido pelo grande cientista Alan Turing, que é o principal teórico da estrutura dos computadores modernos, talvez um dos maiores gênios do século XX (há uma rua aqui na Unicamp que leva seu nome). Turing se suicidou após passar anos obrigado pelo Estado a tomar coquetéis de hormônios para curar sua condição gay na Inglaterra de, nada menos, 1954. Ser gay era crime no país mais desenvolvido do mundo há menos de 60 anos. É sempre bom lembrar que muitas conquistas da sociedade são muito recentes e, portanto, frágeis.

Morfogênese é, em uma definição mais geral, o surgimento de estruturas. Na biologia é a formação das estruturas características de uma espécie a partir do embrião. O que uma reação oscilante tem a ver com isso? Por que o artigo de Turing, que descreve vários sistemas dinâmicos simples, é tão ousado e provocativo a ponto de sugerir que o estudo desses sistemas tem relação com algo tão complexo como a formação das estruturas que compõem a vida?

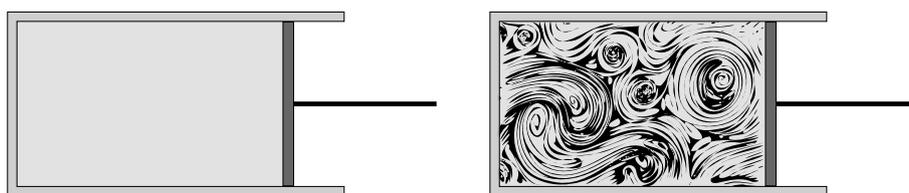


Figura 1: Expansão de um gás: Se reversível, como representado à esquerda, não gera fluxos nem gradientes de densidade. O gás está sempre homogêneamente distribuído em todo o volume. Em uma expansão irreversível, como a da direita, surgem fluxos e gradientes de densidade. Estes fluxos e gradientes serão distintos em cada execução da expansão irreversível. Neste caso, são aqueles do famoso quadro “Noite Estrelada”, de Van Gogh.

No currículo tradicional das ciências da natureza estudamos dois aspectos aparentemente dissociados da físico-química: a termodinâmica e a cinética. Na termodinâmica estudamos sistemas em equilíbrio. Estudamos quais são as propriedades dos sistemas em sua condição mais provável. Aprendemos que um gás ocupa todo o volume de um recipiente, por exemplo,

porque essa é a condição de máxima entropia do gás. A complexidade das estruturas da natureza, das formas de vida entre elas, não pode ser explicada pela observação de um sistema em equilíbrio, no qual a entropia é máxima. Além disso, as transformações úteis para os estudos termodinâmicos são todas *reversíveis*. Isto é, são sucessões de estados de equilíbrio. Ou seja, todos os estados intermediários de uma transformação reversível têm entropia máxima para as condições colocadas. Por exemplo, em uma expansão reversível de um gás, o gás ocupa, em todas as etapas intermediárias, todo o volume do recipiente em que está contido. Não pode haver nenhuma inhomogeneidade na densidade do gás, portanto nada muito complexo pode surgir, como representado na Figura 1.

A mesma expansão do gás, levada a cabo de forma irreversível, acontece de forma bastante distinta. O gás se expande de forma irregular, surgem gradientes de densidade. Qualquer assimetria, por menor que seja, no recipiente, na distribuição do gás, ou nas condições do ambiente, gera turbulências de formatos objetivamente imprevisíveis e transientes. Emerge, de um sistema aparentemente homogêneo e simples, um sistema de altíssima complexidade.

Quando estudamos a cinética de reações, por outro lado, estudamos sistemas fora do equilíbrio. No entanto, a maior parte das reações que usamos como exemplos são reações relativamente simples. Exemplos clássicos são reações S_N2 , por exemplo,



onde esta representação é, efetivamente, uma representação do mecanismo reacional (é uma reação elementar). A concentração de uma das espécies, nesse caso, varia de forma simples no tempo, de acordo com a equação diferencial,

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Br}].$$

Uma reação que obedece esta lei de velocidade vai progredir de maneira facilmente previsível, independentemente das concentrações iniciais. No caso mais simples, se a reação for irreversível, sabemos, sem precisar conhecer a preparação do experimento, que as concentrações dos reagentes vão diminuir ao longo do tempo formando produtos, até o esgotamento de um dos reagentes.

Será que outras reações químicas, com mecanismos diferentes, podem ser menos previsíveis? Ou seja, será que a evolução temporal das concentrações dos reagentes em um sistema químico pode ser tão complexa que não podemos ter uma ideia clara do que vai acontecer sem conhecer exatamente as condições iniciais? Será que reações químicas podem *gerar* gradientes de concentração, ou flutuações de concentrações, em direções distintas daquelas que levam às concentrações de equilíbrio?

Uma visão positivista do universo leva à conclusão inequívoca de que as respostas às perguntas anteriores deveriam ser afirmativas. Afinal de contas, a natureza é repleta de

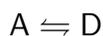
estruturas, gradientes de concentração, resultados pouco previsíveis. Inclusive nosso comportamento deve ser o resultado físico-químico de reações às condições a que estamos sujeitos. A diversidade, e imprevisibilidade, de muitos aspectos da natureza decorre de que tudo o que acontece é, efetivamente, a evolução de um sistema dinâmico extremamente complexo, caótico (dependente das condições iniciais em todo seu detalhe) e, fundamentalmente, muito distante do equilíbrio.

É por essa perspectiva do universo que a demonstração da existência de reações, mesmo simples, que geram padrões, estruturas, gradientes, flutuações periódicas, se faz importante. A possibilidade de que mesmo em sistemas físicos ou químicos simples a complexidade possa emergir enquanto o sistema estiver distante do equilíbrio é uma condição necessária para a visão materialista do universo. Não é uma condição *suficiente*, é importante frisar. Os sistemas dinâmicos complexos são, em sua essência, imprevisíveis. Sempre é possível argumentar que a existência de complexidade em um sistema não implica que a complexidade de outros sistemas que não entendemos são de mesma natureza. Sempre vão existir exemplos de processos mal compreendidos que os positivistas acreditarão *ser possível* descrever em termos puramente físico-químicos, mas essa possibilidade pode nunca se realizar na prática. Em última instância, a visão materialista do mundo não deixa de ser uma escolha filosófica, suportada por evidências experimentais, talvez cada vez mais contundentes.

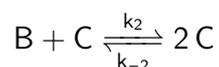
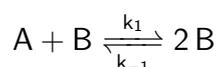
Neste experimentos observaremos duas reações que têm evoluções dinâmicas complexas e inusuais. A reação de Belousov-Zhabotinsky é uma reação oscilante que gera sofisticados padrões visuais, impossíveis de reproduzir exatamente em dois experimentos. É um exemplo clássico de sistema dinâmico caótico, isto é, cuja evolução depende em todos os detalhes das condições iniciais do experimento. A reação de Briggs-Rauscher, por sua vez, é também uma reação oscilante que, nas condições iniciais e com os indicadores adequados, demonstra de forma marcante a existência de sistemas químicos fora do equilíbrio com flutuações periódicas. Os mecanismos destas duas reações são complicados, envolvem várias etapas, e são ainda objeto de estudos científicos. No entanto, ambas possuem etapas auto-catalíticas, que parecem ser recorrentes em reações oscilantes.

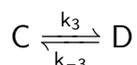
Antes de conhecer as reações de Belousov-Zhabotinsky e de Briggs-Rauscher em mais detalhes, vamos estudar uma reação hipotética mais simples, que contém os elementos essenciais que podem levar a oscilações de concentração.

Seja a reação unimolecular



que ocorre segundo o mecanismo abaixo, de 3 etapas, envolvendo dois intermediários,





Note que a primeira e segunda etapas são auto-catalíticas, ou seja, são catalisadas pelo próprio produto da reação, e que estes produtos, B e C, são apenas intermediários da reação total que leva de A a D. Do mecanismo assim, derivam-se as equações diferenciais que descrevem a cinética desta reação:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[B]^2 \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[B]^2 - k_2[B][C] + k_{-2}[C]^2 \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B][C] - k_{-2}[C]^2 - k_3[C] + k_{-3}[D] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_3[C] - k_{-3}[D] \end{aligned}$$

Uma reação com essas características pode ter comportamentos estranhos. Este comportamento não é evidente, e a explicação que daremos agora se percebe apenas após o estudo, de fato, da cinética reacional: A partir de uma concentração inicial grande de A e pequenas concentrações de B e C, a primeira reação avança. Essa reação se auto-catalisa e o consumo de A é rápido produzindo B. B é consumido na segunda reação, de início lentamente, mas o aumento da concentração de C auto-catalisa esta segunda etapa, acelerando-a. Isso faz com que a concentração de C aumente muito rápido, mas faz também a concentração de B diminuir muito rápido. C é consumido produzindo D. A redução na concentração de B reduz a velocidade da primeira reação, e A deixa de ser consumido. O avanço da segunda etapa derruba a concentração de B e a segunda etapa também tem sua velocidade reduzida. Nesse ponto, o processo se reinicia: o consumo de A, agora lento, acelera-se novamente pela produção de B, e este começa a acelerar a produção de C. As concentrações de B e C, assim, oscilam de valores baixos a valores altos, ao longo do processo que leva de A a D.

A evolução temporal específica destas concentrações depende, naturalmente, das constantes de velocidade (k_1, \dots, k_{-3}) e das concentrações iniciais. Por exemplo, se a concentração de C for nula a segunda etapa não avança e não há produção do produto D. Se, por outro lado não for nula, mesmo que seja muito pequena, a reação avança de acordo com a descrição acima. Este é um exemplo de como a cinética pode ser muito dependente dos detalhes da condição inicial.

No site

<http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico/qf632/oscilantes>

encontra-se um simulador da cinética da reação acima, no qual as concentrações iniciais e constantes de velocidade podem ser ajustadas. O simulador não tem nada de misterioso. Dadas as concentrações iniciais e as constantes de velocidade, as equações diferenciais descritas acima permitem calcular a derivada de cada uma das concentrações no tempo, isto é,

como elas variam no tempo. Usando estas derivadas, é possível calcular as concentrações em um instante posterior no tempo usando uma aproximação de Taylor de primeira ordem, por exemplo,

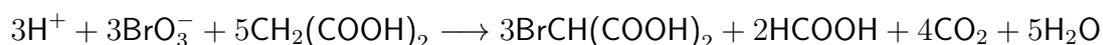
$$[A](t + \Delta t) = [A](t) + \frac{d[A]}{dt} \Delta t.$$

Equações equivalentes podem ser escritas para as outras concentrações. Com as concentrações no tempo $t + \Delta t$ podemos calcular as derivadas em $t + \Delta t$ e repetir o procedimento para calcular as novas concentrações em $t + 2\Delta t$. A repetição deste procedimento leva à obtenção das concentrações ao longo do tempo. Vale a pena ver o código do simulador, que é bem simples. Varie as concentrações iniciais e as constantes de velocidade, e procure condições que geram ou inibem as oscilações. Note, em particular, o que acontece com as concentrações quando uma pequena quantidade do reagente C está presente, em comparação com a situação em que este reagente está efetivamente ausente. Note como a variação, mesmo que diminuta, de uma concentração, pode levar a resultados totalmente diferentes.

Estas reações oscilantes devem envolver, além dos reagente cujas concentrações efetivamente oscilam, outras espécies. Uma reação unimolecular de mecanismo $A \rightleftharpoons B$ não pode apresentar oscilações, porque a reação só pode ser espontânea em uma das direções, aquela direção que leva às concentrações de equilíbrio. Para que aconteçam oscilações nas concentrações, deve haver outros processos acontecendo, no mesmo meio reacional, que suportam as oscilações de parte das concentrações enquanto que invariavelmente a energia livre do sistema decresce - de acordo com a segunda lei da termodinâmica.

As reações de Belousov-Zhabotinsky e de Briggs-Rauscher têm mecanismos muito mais complicados que a reação da simulação, mas possuem os mesmo elementos essenciais. Em particular, ambas possuem etapas auto-catalíticas (Field, 1972; Degn, 1972). Não são as únicas reações oscilantes conhecidas, há muitas, mas estas são particularmente úteis para demonstrações porque geram padrões visuais chamativos.

A reação de Belousov-Zhabotinsky consiste na seguinte transformação:



catalizada por íons Cério (Field, 1972). Esta reação envolve várias etapas, que produzem ou consomem íons Ce(IV) e íons Brometo, e tanto o Brometo como o Ce(IV) atuam como catalizadores, ou inibidores, de outras etapas da reação (Field, 1972). As concentrações desses dois íons oscila por esses processos de formação e consumo em reações competitivas, à medida que a reação global avança. Dependendo da forma como a reação é realizada, as oscilações nas concentrações podem ser vistas não só no tempo, mas também no espaço. As pequenas flutuações das condições em cada ponto da solução iniciam processos independentes, que geram padrões dinâmicos e heterogêneos de cores. Como são dependentes das condições iniciais exatas, os padrões são sempre distintos em realizações independentes dos experimentos. Este é mais um exemplo de como a complexidade e a imprevisibilidade podem surgir de

sistemas praticamente homogêneos, quando as leis cinéticas que regem os fenômenos levam a comportamentos caóticos.

A reação de Briggs-Rauscher, por sua vez, consiste na seguinte reação global (Shakhashiri, 1985):



A reação acontece, aparentemente, em pelo menos 14 etapas (Furrow, 1995). Há etapas auto-catalíticas. O mecanismo envolve formação e consumo de íons iodeto (I^-), formando ou consumindo iodo (I_2). O iodo, em solução aquosa, tem coloração amarelada, enquanto que o iodo complexado com amido, na presença de iodeto, forma um complexo azul. A formação e consumo de iodeto leva à flutuação da cor azul. O amido é adicionado como indicador, mas a reação é tão complexa que estudos têm mostrado que sua presença afeta diretamente o mecanismo (Furrow, 1995). Quando fizer em laboratório esta reação, note como a variação das cores pode ser brusca, e compare com os perfis de concentração em função do tempo obtidos nas simulações.

Fontes:

Este texto é um texto original, que pode ser encontrado em versões eventualmente corrigidas e atualizadas no site

<http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico.shtml>

Naturalmente, textos de físico-química clássicos e artigos são as fontes originais de consulta dos conteúdos nos quais este texto se baseia. Em particular, as referências abaixo.

1. A. M. Turing, The Chemical Basis of Morphogenesis. Phil. Transact. Royal Soc. Chem. 237, 37-72, 1952.
2. R. J. Field, A reaction periodic in time and space. J. Chem. Educ. 49, 308-3011, 1972.
3. H. Degn, Oscilating chemical reactions in homogeneous phase. J. Chem. Educ. 49, 302-307, 1972.
4. S. D. Furrow, Comparison of Several Substrates in the Briggs-Rauscher Oscillating System. J. Phys. Chem. 99, 11131-11140, 1995.
5. B. Z. Shakhashiri, Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry. Vol. 2, The University of Wisconsin Press, 248-256, 1985.