

Autocatálise e complexidade*

D. LAVABRE¹, G. LEVY¹ E J. C. MICHEAU^{1*}

A Química ocupa um lugar muito importante no nosso quotidiano. No entanto, é frequentemente relegada para um plano de simples técnica poluente ou, ainda mais insidiosamente, de Ciência menos fundamental do que seriam a Física ou a Matemática. O que se ignora, no entanto, é que do ponto de vista conceptual ela se encontra na encruzilhada entre a Física e a Biologia, sendo esta posição privilegiada a consequência directa de duas das suas características muitas vezes negligenciadas mas essenciais: a irreversibilidade e a complexidade.

A irreversibilidade das reacções químicas está ligada ao consumo dos reagentes. As reacções desenvolvem-se até à dissipação total do potencial químico. No fim da reacção, o sistema atinge um estado de equilíbrio a partir do qual não evolui mais. A reacção química fornece assim um sentido à flecha do tempo: um antes, onde os reagentes não foram ainda consumidos e um após, onde a reacção já terminou e onde o sistema se encontra relaxado num estado de equilíbrio.

A complexidade das reacções químicas surge quando nos interessamos pelo seu desenvolvimento; por exemplo, quando passamos de uma situação de equilíbrio (onde não existe nenhuma evolução visível) a uma situação de não-equilíbrio (onde as reacções se encontram em desenvolvimento). Comporta-

mentos dinâmicos fora do normal podem ocorrer. Tudo depende dos mecanismos que se encontram em jogo. Se existem várias reacções *autocatalíticas acopladas*, podem produzir-se fenómenos não-lineares, em que os mais conhecidos são as *reacções oscilantes* e o *caos químico*. A observação destes fenómenos de evolução química não é trivial, pois as teorias que foi necessário desenvolver para os explicar têm consequências nas ciências físicas e naturais.

A *Dinâmica Química* é um ramo da Química que se interessa pela evolução das reacções químicas e, em particular, com os aspectos relacionados com a sua irreversibilidade e complexidade.

O equilíbrio químico

A tendência de um sistema químico para o equilíbrio é uma necessidade que resulta do segundo princípio da termodinâmica. Este princípio de entropia crescente ($\Delta S \geq 0$), ou de potencial químico decrescente ($\Delta G \leq 0$) continua válido, tanto para as reacções industriais como para as reacções bioquímicas.

O equilíbrio é um *estado atractivo*: os sistemas químicos em evolução são para ele atraídos. Ele é estável, uma vez que se encontra no fundo de um fosso de potencial: o sistema retorna sempre ao equilíbrio quando dele é afastado ligeiramente (figura 1).

Este efeito é conhecido pelo nome de Princípio de Le Chatelier². Neste estado, não é visível nenhuma evolução macroscópica: a reacção parece parada. Esta aparente tranquilidade resulta simplesmente da igualdade das velocidades das reacções directa e inversa.

O não-equilíbrio

Os efeitos conhecidos e espectaculares das reacções químicas (efeito térmico, mecânico, eléctrico, farmacológico etc.) não se manifestam *nunca* no equilíbrio, mas apenas quando as reacções progredem, ou seja, quando o sistema evolui. Diz-se então que ele se encontra numa situação de não-equilíbrio.

Nos casos mais simples a velocidade da reacção química é proporcional à concentração dos reagentes por consumir. A dinâmica é então linear e as evoluções efectuam-se de forma monótona (figura 2). Num sistema fechado (ou seja, que não é alimentado com reagentes frescos), a situação de não-equilíbrio só se mantém até que o equilíbrio seja atingido. A evolução de uma reacção química simples ou de uma substância radioactiva obedecem a esta dinâmica.

Pelo contrário, se a reacção química se efectua num sistema aberto, alimentado continuamente de matéria e energia, a situação de não-equilíbrio pode ser mantida indefinidamente. Para melhor clarificar as ideias, mencionemos al-

¹ Laboratoires des IMRCP, Université P. Sabatier, F-31062 Toulouse, France

* Artigo publicado na revista *Fréquence Chimie*, escrito com base num capítulo de um livro "Le défis de la complexité". Tradução e publicação autorizada pelos autores para a *Química*. Tradução de Maria João Melo, revisão de A. J. Parola e F. Pina, consultor científico M. N. Berberan-Santos

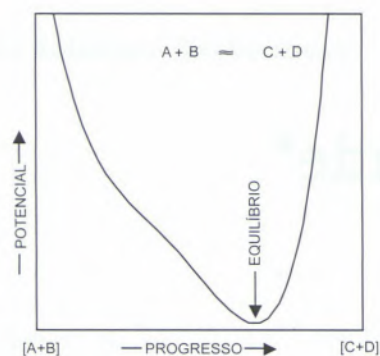


figura 1 Variação do potencial químico de um sistema em função do avanço da reacção. O mínimo de energia corresponde à posição de equilíbrio onde temos uma mistura de reagentes $[A+B]$ e de produtos $[C+D]$.

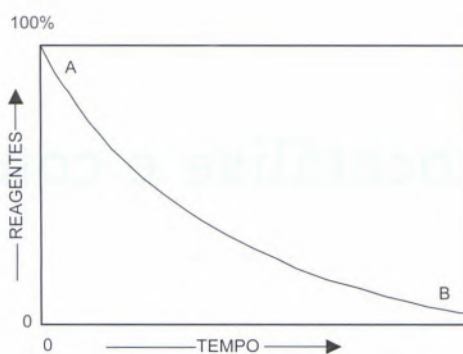


figura 2 Evolução monotona de uma reacção química simples que se processa num sistema fechado. A velocidade é máxima no início (A) e vai diminuindo (B) até o sistema atingir o equilíbrio.

guns sistemas abertos comuns: um reactor químico trabalhando em modo contínuo, um motor de explosão, um ser vivo... Estes sistemas abertos são o lugar de estados de funcionamento peculiares: os estados estacionários de não-equilíbrio.

Para ilustrar a noção de estado estacionário de não-equilíbrio, tomemos como exemplo um reactor químico industrial funcionando em modo contínuo (figura 3A).

Este reactor tem como função a conversão de reagentes de partida em produtos finais. A sua taxa de conversão depende do tempo de permanência dos reagentes. Se o tempo de permanência é longo, a quantidade de reagentes por consumir será pequena. Pelo contrário,

se o tempo de permanência for curto, a quantidade de reagentes que sobram será grande porque a reacção química não terá tido tempo para se completar. Para um determinado tempo de permanência, observa-se uma taxa de conversão determinada que se mantém enquanto o sistema for alimentado: chamam-se estes regimes de *estados estacionários*.

Se a evolução da reacção não é influenciada pelos produtos resultantes, encontramos-nos num domínio linear. Uma situação deste género produz relaxações monótonas em sistema fechado e, em sistema aberto uma relação *unívoca* entre a restrição (neste caso, tempo de permanência) e a resposta (neste caso,

a quantidade estacionária de reagentes por reagir) (figura 3B).

Nesta situação, as propriedades dinâmicas dos estados estacionários são iguais às dos equilíbrios. Estes estados são caracterizados pelo princípio de moderação que lhes garantiu a estabilidade.

Fenómenos não-lineares

Se pelo contrário, os processos químicos em jogo não são lineares (ou seja, a velocidade depende da concentração de várias espécies e, em particular, dos produtos da reacção) podem surgir comportamentos dinâmicos de uma riqueza espantosa.

figura 3A Representação esquemática de um reactor químico funcionando em regime de fluxo contínuo. É a relação entre o volume total do reactor e o débito de alimentação que determina o tempo de permanência. Desde que alimentado e agitado correctamente este reactor pode funcionar indefinidamente num determinado estado/regime estacionário. A composição do fluxo de saída é igual à composição interna.

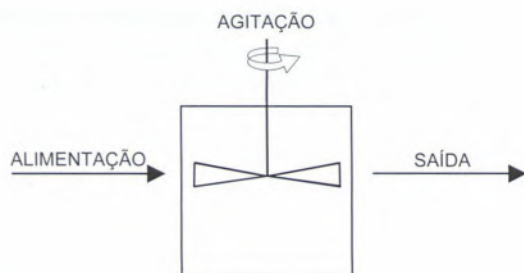
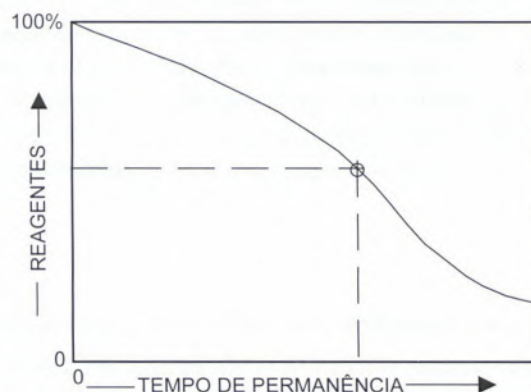


figura 3B Relação entre o tempo de permanência no reactor químico e a quantidade de reagentes não consumidos em estado/regime estacionário. Para tempos de permanência curtos, a reacção não tem tempo para se realizar e a quantidade de reagentes por consumir é máxima.



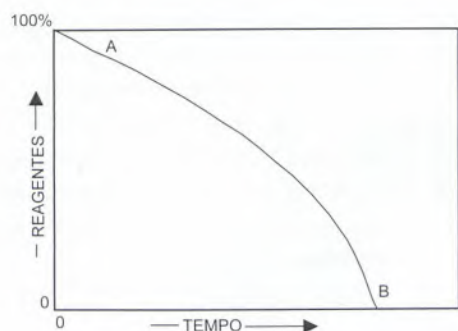


figura 4 Evolução temporal de uma reacção auto-catalítica em reator fechado. Observe-se a existência de uma fase lenta (A) seguida de uma fase mais rápida (B). Observe-se ainda a diferença de forma geométrica quando comparada com a de uma cinética monótona (ver fig 2).

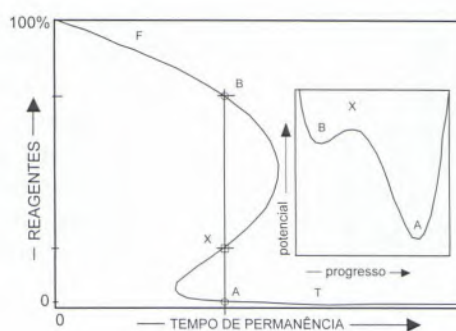


figura 5 Relação entre a quantidade de reagentes no estado estacionário e o tempo de permanência num reator aberto onde ocorre uma reacção autocatalítica biestável. Observe-se o plissar da curva. Na inserção representa-se em diagrama o "potencial" vs progresso que mostra que os dois estados estáveis (A e B) enquadram um estado estacionário instável (X). Mesmo que fraca, uma pequena flutuação pode afastar definitivamente o sistema deste estado intermediário.

Em Química, uma fonte importante de não-linearidade é a autocatálise. Caracteriza-se por um *feedback* positivo (quanto maior a quantidade de catalizador, ou seja, de produto da reacção, mais rápida é a reacção; quanto mais rápida a reacção maior a quantidade de catalizador formado...). A sua dinâmica manifesta-se por um período de latência seguido de uma fase de aceleração (figura 4).

Encontramos reacções autocatalíticas em certos processos biológicos (glicólise, replicação do DNA).

Biestabilidade

Quando efectuamos uma reacção auto-catalítica num reator alimentado em contínuo, podemos observar em certos casos uma *biestabilidade*. A curva dos estados estacionários não é unívoca: dobra-se sobre si própria. Um mesmo tempo de permanência pode dar lugar a duas taxas de conversão diferentes (figura 5).

Para tempos de permanência longos, a autocatálise encontra-se no seu período de expansão, forma-se muito catalizador, a reacção é portanto muito rápida e a quantidade de reagentes não consumidos é pequena: o sistema encontra-se no ramo termodinâmico (T). Pelo contrário, para tempos de permanência curtos, a autocatálise encontra-se no seu período de latência, não se produz

catalizador, a reacção é lenta e a quantidade de reagentes não consumidos mantem-se elevada: o reator funciona em regime de fluxo (F).

É para os tempos de permanência intermédios que aparece a biestabilidade. Com efeito, uma ou outra das duas situações descritas anteriormente é possível. Tudo depende da *história* do sistema, ou seja, do seu estado anterior. Se se parte de uma situação de expansão, ou seja, rica em autocatalizador, o estado estacionário corresponde a uma quantidade de reagentes baixa (A). Por outro lado, se se parte de um período de latência, logo pobre em catalizador, o sistema estabilizará no outro estado estacionário, correspondente a uma quantidade de reagentes por reagir elevada (B).

A biestabilidade é um dos mais simples dos fenómenos não-lineares; parecendo contradizer a afirmação intuitiva segundo a qual as mesmas causas produzem os mesmos feitos. No fundo, não há qualquer contradição, basta incluir a história do sistema na lista das causas.

A passagem de um estado monoestável a um estado biestável é um fenómeno de bifurcação. O parâmetro que determina o plissar da curva dos estados estacionários é denominado *parâmetro de bifurcação*.

De uma forma geral, o termo bifurcação designa uma mudança radical (ou uma

descontinuidade) no tipo de comportamento macroscópico de um sistema não-linear.

Oscilações

Podemos compreender o princípio de um oscilador químico a partir de um biestável. Para isso, consideremos um reator alimentado em contínuo no qual uma reacção é biestável em função da injeção lenta de um aditivo químico, cuja presença influencia o evoluir da reacção. Aumentando ou diminuindo a velocidade de injeção desse aditivo, podemos descrever um ciclo de histerese, por exemplo o ciclo BDEFB (figura 6).

Uma rotação regular em torno de um ciclo de histerese deste tipo vai provocar oscilações. Por isso, é necessário que a variação do valor da restrição C que define o biestável seja acoplado convenientemente ao estado de resposta R. A restrição C deve crescer quando R é grande: o que produz o deslizamento (B D). De seguida, a queda (D E) é devida ao facto de a partir de C2, existir um só estado estacionário (R é baixo quando $C > C2$). Quando R é pequeno, a restrição C decresce, o que produz um deslizamento no sentido inverso (E F). Enfim, o salto (F B) é devido ao facto de abaixo de C1 existir um só estado estacionário (R é grande quando $C < C1$). O ciclo de histerese é assim percorrido indefinidamente no sentido B D E F, o que provoca a manutenção das oscilações.

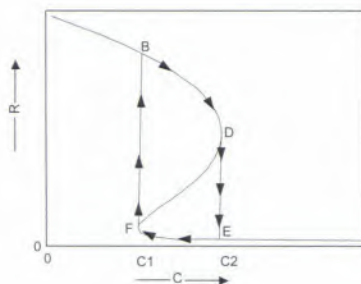


figura 6 Ciclo de histerese descrito em redor de um biestável. A restrição *C* representa por exemplo o débito de injeção de um aditivo químico que cataliza a reacção; a resposta *R* representa a quantidade de reagentes por consumir.

Um ciclo deste género é denominado ciclo *limite*. Representa o papel de atractor, pois o sistema químico acaba sempre por ir ao seu encontro para produzir oscilações regulares.

As oscilações químicas correspondem assim a variações periódicas nas concentrações das espécies intermediárias da reacção. Se estas são coradas, o fenómeno traduz-se em mudanças de cor (ver folha de Actividades na sala de aula).

Caos

Quando a reacção de Belousov-Zhabotinsky³ (reacção BZ) é efectuada num reactor aberto e alimentado em contínuo as oscilações são regulares e podem manter-se indefinidamente. Por outro lado, para alguns valores de débito da alimentação, as oscilações deixam de ser perfeitamente regulares. Não é possível atribuir estas irregularidades a erros experimentais ou a defeitos no instrumento de medida: trata-se de turbulência química (por analogia com turbulência hidrodinâmica) que é uma manifestação particular do *caos determinista*.

A sua origem reside unicamente na não-linearidade dos processos e não numa qualquer indeterminação no mecanismo reaccional ou nas condições experimentais. Para ilustrar as propriedades do caos determinista, podemos considerar o comportamento dado pela fórmula de Feigenbaum:

$$X_{n+1} = kX_n(1-X_n)$$

Trata-se de uma fórmula iterativa que traduz a evolução de uma população que se reproduz num espaço limitado. Ela exprime que a população na $(n+1)$ ésima geração é proporcional, simultaneamente, à população da geração precedente, X_n , e ao espaço disponível que resta $(1-X_n)$.

O parâmetro k é a taxa de crescimento da população: é o parâmetro de bifurcação utilizado. A evolução temporal do sistema é simulado por iterações sucessivas.

Em função do valor do parâmetro de bifurcação k , esta fórmula conduz a diferentes tipos de atractores.

A importância do caos

O exemplo da fórmula de Feigenbaum, tão simples, permite pensar que numerosos fenómenos naturais possam ser de natureza caótica.

Actualmente, conhecem-se numerosos sistemas deterministas simples que se comportam de forma caótica: dois pêndulos ligados por um íman, uma torneira com fuga, a reacção de Belousov-Zhabotinsky, uma bússola num campo magnético, etc. Não é necessário que o sistema seja muito complicado, 3 graus de liberdade são suficientes.

Isso vai contra a antiga ideia segundo a qual o caos derivava de um número elevado de graus de liberdade.

O aparecimento da noção de caos ilustra o carácter pluridisciplinar da aproximação dinâmica, como vamos mostrar com alguns exemplos.

Em Meteorologia:

Não é possível prever como será o tempo para períodos tão grandes quanto o desejado. Não basta acumular um número máximo de dados sobre o estado da atmosfera, incorporá-los em modelos numéricos cada vez mais sofisticados e utilizar super-computadores. De facto, o comportamento da atmosfera é caracterizado por diversas variáveis (vento, temperatura, pressão, densidade do ar...) relacionadas entre si por leis deterministas cuja evolução pode tor-

nar-se caótica. Deste modo se explica que haja um limite "teórico" para a precisão das previsões meteorológicas feitas a longo prazo. Existe um modelo simplificado (de Lorenz) que descreve o comportamento dinâmico da atmosfera. Resume-se a 3 equações diferenciais não-lineares:

$$dX/dt = Pr(X-Y)$$

$$dY/dt = -XZ + rX-y$$

$$dZ/dt = XZ-bZ$$

Este modelo apresenta um comportamento caótico para certos valores dos seus parâmetros (figura 7A).

A figura 7B ilustra uma outra característica importante dos sistemas caóticos: a sua sensibilidade às condições iniciais.

Em Biologia:

Ainda que seja difícil distinguir, em Biologia, entre resultados puramente aleatórios e os pertencentes ao caos determinista, torna-se cada vez mais plausível que muitos aspectos da vida apresentam propriedades caóticas.

O ritmo cardíaco de um indivíduo são varia muito, mesmo em repouso. Análises minuciosas mostram que o espectro de frequência é amplo e que o estado atractor correspondente apresenta uma dinâmica caótica. Estes mecanismos têm provavelmente origem nos efeitos antagónicos do sistema simpático e parasimpático. Por outro lado, numerosas patologias são caracterizadas por uma perda de variabilidade e uma periodicidade mais vincada. Deste modo, indivíduos doentes apresentarão uma dinâmica mais regular e menos complexa. Contrariamente ao que se poderia pensar antigamente, uma dinâmica caótica é sinal de boa saúde! Em certas patologias, como arritmia e palpitações, a dinâmica é diferente do caos determinista.

O indivíduo saudável apresenta variações diárias caóticas no número de glóbulos; em certas leucemias, por outro lado, essas variações tornam-se periódicas.

De forma semelhante, o sistema nervoso pode sofrer de uma perda de variabi-

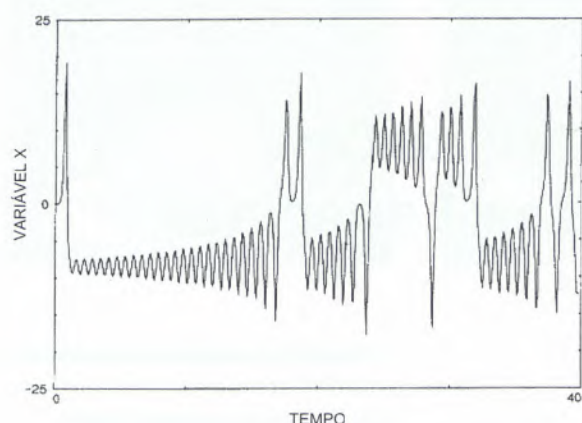


figura 7A Modelo de Lorenz, evolução de X em função do tempo para $X_0=0.01$, $Pr=10$, $b=8/3$ e $r=28$.

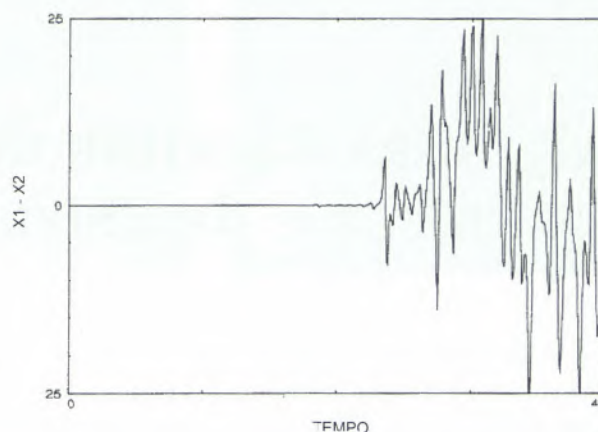


figura 7B Sensibilidade às condições iniciais: $X1-X2$ representa a diferença entre 2 simulações onde o valor inicial variou de 0.01 para 0.0100001. Observe-se a divergência que aparece para tempos mais longos: o desvio fica da mesma ordem de grandeza do sinal.

lidade e de um aumento de periodicidade. É o que sucede em doenças como a epilepsia ou a doença de Parkinson.

Conclusão

Todos os sistemas físico-químicos tendem a evoluir de forma a consumir os gradientes que lhes são impostos (temperatura, pressão, potencial químico, concentração, etc.). Esta evolução atrai-os de forma irreversível para o equilíbrio. Apesar disso, existem muitas variantes no que diz respeito ao tipo, forma e duração dessa evolução. Recordemos a propósito, que a termodinâmica clássica apenas prevê o sentido global da evolução de um sistema, mas não a sua natureza, forma ou duração. Se algumas condições são respeitadas (não-linearidade), podem surgir fenómenos de auto-organização que por sua vez produzem, de forma transitória, estruturas dissipativas temporais ou espaciais. Num sistema aberto, estes fenómenos de auto-organização podem ser mantidos indefinidamente desde que os débitos de alimentação sejam mantidos.

Aparecem, sempre em maior número, resultados que demonstram a generalidade dos sistemas não-lineares. Em Química é um dado adquirido que a aproximação dinâmica se revela parti-

cularmente frutuosa, tanto quando aplicada na análise quantitativa dos mecanismos reaccionais, como no domínio e compreensão da evolução de sistemas químicos complexos. É justo recordar que os Químicos tiveram um papel pioneiro graças ao seu trabalho de experimentalistas, permitindo a disciplinas vizinhas, como a Física ou a Biologia, beneficiar dos conceitos resultantes da dinâmica não-linear. Podemos citar, por exemplo, os trabalhos sobre as estruturas espaciais que conhecem um sucesso seguro, dado que permitem compreender melhor os processos da morfogénese biológica. Os resultados obtidos em Bordéus por Kepper e Boissonade e em Austin por Ouyang e Swinney mostram como uma reacção química não-linear é capaz, quando colocada num reaktor apropriado, de produzir estruturas espaciais estacionárias (bolos, hexágonos). A existência destes últimos tinha sido prevista em 1952 por um matemático inglês, Turing, mas ainda não tinha sido demonstrada experimentalmente.

Algumas leituras recomendadas

J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer Verlag, 2.ª edição, 1993

P. Bergé, Y. Pomeau e C. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Hermann, 1984.

C. Vidal e H. Lemarchand, *La réaction créatrice*, Hermann, 1988.

P. W. Atkins, *The 2nd Law: Energy, chaos and form*, Scientific American Library, 1994.

C. Vidal, G. Dewel, P. Borckmans, *Au delà de l'équilibre*, Coll. Enseignement des Sciences, Hermann, 1994.

I. Prigogine e I. Stengers, *La Nouvelle Alliance*, Gallimard, 1979.

I. Prigogine e I. Stengers, *Entre le temps et l'éternité*, Fayard, 1988.

I. Stengers, *D'une science à l'autre-Des concepts nomades*, Le Seuil, 1987.

I. Prigogine, *La fin des certitudes*, Odile Jacob, 1996.

D. Driebe, *Fully chaotic maps and broken time symmetry*, Kluwer Academic Publishers, 1999.

P. Ball, *The self-made tapestry: pattern formation in nature*, Oxford University Press, 1999.

Textos publicados no n.º20 do Boletim da SPQ (Junho 1985); estarão também acessíveis na publicação electrónica deste número da Química.

Notas

² Também designado pelos autores de Princípio de "moderação" ou de "acção-reacção" (nota do tradutor)

³ Segundo as regras de transliteração russo-português, em português, Zhabotinsky escreve-se e lê-se Jabotinski