



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



MIKELÂNE DE OLIVEIRA CARNEIRO

REAÇÕES OSCILANTES E A ENTROPIA

Recife
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MIKELÂNE DE OLIVEIRA CARNEIRO

REAÇÕES OSCILANTES E A ENTROPIA

Monografia a ser apresentada à
Coordenação do Curso de
Licenciatura Plena em Química pela
Universidade Federal Rural de
Pernambuco, como requisito
necessário à obtenção do grau de
licenciada em Química.

Recife
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

C289r Carneiro, Mikelâne de Oliveira
Reações oscilantes e a entropia / Mikelâne de Oliveira
Carneiro. – 2019.
56f. : il.

Orientador: Luciano Azevedo Soares Neto.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) –
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de
Química, Recife, BR-PE, 2019.
Inclui referências.

1. Química – Estudo e ensino 2. Entropia 3. Reações químicas
4. Prigogine, I. (Ilya) I. Soares Neto, Luciano Azevedo, orient.

II. Título

CDD 540

MIKELÂNE DE OLIVEIRA CARNEIRO

Monografia a ser apresentada à Coordenação do Curso em Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de licenciada em Química pela banca examinadora representada pelos membros:

REAÇÕES OSCILANTES E A ENTROPIA

Aprovada em: 29/7/2019

Orientador

Prof. Dr. Luciano de Azevedo Soares Neto (UFRPE)

Examinadora 1:

Profª Dra. Katia Cristina Silva De Freitas (UFRPE)

Examinadora 2:

Profª Dra. Claudia Cristina Cardoso da Silva (UFRPE)

AGRADECIMENTOS

O dicionário traz várias definições à palavra gratidão, mas a que eu quero enfatizar é esta: “Ser grato é reconhecer um benefício recebido de outra pessoa”.

Antes tudo gostaria de agradecer a meu Deus por tudo o que Ele tem me proporcionado até o momento, pelos benefícios e maravilhas a mim concedido.

Não posso deixar de agradecer a minha família por todo o suporte oferecido ao longo desses anos, a pessoa a qual me tornei, devo muitíssimo a vocês, principalmente aos meus pais Izolda e Francisco, sei que não foi fácil nos criar, e nos proporciona tudo isto, mas até aqui o Senhor tens no ajudado. A meu noivo que têm suportado todos os meus estresses no período de escrita deste trabalho e por me apoiar em todas as minhas decisões.

Gostaria de agradecer todos os meus Professores da graduação, que me ajudaram que não desistiram de mim, compartilharam comigo os seus conhecimentos tanto pedagógicos como da vida, tornando-me um profissional e uma pessoa melhor, principalmente meu orientador, Luciano Azevedo, pelo carinho e paciência, por me entregar um trabalho esplêndido como este, que através deste trabalho, a paixão pela busca do conhecimento aumentou cada vez mais.

Quero agradecer cada um dos meus amigos que construí nessa longa estrada que foi a nossa graduação e que perdure por toda a vida, compartilhando momentos alegrias e tristezas (as avaliações finais da vida e as aprovações por média). Eu sei que sozinha não conseguiria, mas Deus colocou no meu caminho pessoas maravilhosas para que juntos pudéssemos ajudar uns aos outros. E hoje eu não posso dizer que encontrei só amigos, mas sim joias raras, porque quem encontra um amigo encontra o maior tesouro do mundo.

*Quanto mais eu estudo a natureza,
mais eu fico maravilhado com as
obras do Criador.*

Louis Pasteur

RESUMO

Este trabalho tem como principal objetivo descrever a reação oscilante e sua relação com a entropia de acordo com a contribuição de Prigogine. As reações oscilantes por muito tempo, não eram aceitas, pois, pensava-se que violavam a segunda lei da termodinâmica, a entropia, por acontecerem em sistemas abertos e longe do equilíbrio químico, pois muitos cientistas só reconheciam o termo entrópico em sistemas isolados e reversíveis, esta ideia ganhou notoriedade porque o termo entrópico surgiu a partir do funcionamento da máquina térmica de Carnot. Com a necessidade de explicar a entropia em sistemas da natureza, dando lugar ao termo de “irreversibilidade”, Boltzmann traz em sua análise o comportamento do gás. Por meio disto ele trata a entropia de maneira probabilística, porém, Boltzmann não leva em consideração que o gás pode interagir, acarretando em um balanço energético do sistema, isso só é possível por meio da energia livre de Gibbs, acarretando assim se a reação é ou não espontânea. Em 1950 surge a primeira reação oscilante aceita pela comunidade científica, chamada reação de Belousov-Zhabotinsky. Com a dificuldade de compreender a entropia nessas reações e até mesmo de se criar um mecanismo, Ilya Prigogine em seus estudos desenvolve uma teoria que lhe deu total prestígio, as estruturas dissipativas, dando-lhe assim o Prêmio Nobel, por tamanha proeza, pois estas estruturas dissipativas permitiram a análise da entropia nestas reações. Através da análise de Prigogine sobre estruturas dissipativas reproduzimos dois sistemas de oscilações, temporal e espacial a partir do sistema reacional de Belousov-Zhabotinsky. No decorrer da reação a qual reproduzimos, essas oscilações ocorrem devido a um balanço energético entre a entropia e a energia livre de Gibbs. De acordo com Prigogine isso acontece porque num sistema, aberto e muito afastado do equilíbrio, a entropia é capaz de evoluir de modo a reestruturar-se e reorganizar-se, sobrevive dissipando a energia do sistema no processo local, de modo que a queda que obtém na sua entropia interna é “paga” pela dissipação entrópica do seu sistema. Sendo assim a entropia é um tema estruturante para a Química, gerando uma visão mais correta do seu significado e suas implicações.

Palavras Chaves: Reações oscilantes, Entropia, Ilya Prigogine, Estruturas dissipativas.

OBSTRACT

This work has as main objective to describe the oscillating reaction and its relation with entropy according to the contribution of Prigogine. Oscillating reactions for a long time were not accepted, as it was thought to violate the second law of thermodynamics, entropy, because they occur in open systems and away from chemical equilibrium, as many scientists only recognized the term entropy in isolated systems. Reversible, this idea gained notoriety because the entropic term arose from the operation of Carnot's thermal machine. With the need to explain entropy in systems of nature, giving rise to the term "irreversibility", Boltzmann brings in his analysis the behavior of gas. In this way he treats entropy in a probabilistic manner, but Boltzmann does not take into account that gas can interact, resulting in an energy balance of the system, this is only possible through the free energy of Gibbs, thus causing if the reaction is or not spontaneous. In 1950 comes the first oscillating reaction accepted by the scientific community, called Belesouv-Zhabostinsky reaction. With the difficulty of understanding the entropy in these reactions and even creating a mechanism, Ilya Prigogine in her studies develops a theory that gave her full prestige, the dissipative structures, thus giving her the Nobel Prize for such prowess, as these dissipative structures allowed the analysis of entropy in these reactions. Through Prigogine's analysis of dissipative structures we reproduce two systems of oscillations, temporal and spatial from the Belesouv-Zhabostinsky reaction system. During the reaction we reproduce, these oscillations occur due to an energy balance between entropy and Gibbs free energy. According to Prigogine this happens because in a system, open and far from equilibrium, entropy is capable of evolving in order to restructure and reorganize, surviving by dissipating the energy of the system in the local process, so that the fall that gets in your internal entropy is "paid" for the entropic dissipation of your system. Thus entropy is a structuring theme for chemistry, generating a more accurate view of its meaning and its implications.

Keywords: Oscillating Reactions, Entropy, Ilya Prigogine, Dissipative Structures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do ciclo de Carnot em um diagrama $P \times V$.	20
Figura 2: A seta do tempo associada à multiplicidade.	23
<i>Figura 3: Variação gráfica da energia livre.</i>	25
Figura 4: Energia livre de Gibbs no sistema.	26
Figura 5: Ylia Prigogine	37
Figura 6: Bifurcação proposta por Prigogine.	39
Figura 7: O Brusselator: oscilações de X e Y obtidas por simulação numérica.	40
Figura 8: Variação de cor da solução no oscilador (BR).	43
Figura 9: Variação de cor da solução no oscilador BZ.	44
Figura 10: Variação de cor da solução no oscilador de ácido gálico	45
Figura 11: Oscilador espacial baseado no sistema BZ.	47
Figura 12: O kit completo do Show da química.	48
Figura 13: Kit fornecido para desenvolver a reprodução das reações oscilantes.	48
Figura 14: Oscilador Espacial BZ, obtido experimentalmente.	49
Figura 15: Variações de cores na solução do oscilador BZ, obtido experimentalmente.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo da influência da entropia e energia de Gibbs.....	26
--	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Definição de variação de entropia.	21
Equação 2: Definição da entropia de Boltzmann.....	23
Equação 3: Potencial químico de “j”	27
Equação 4: Energia de Gibbs da mistura.	27
Equação 5: Expressão da energia de Gibbs da mistura, quando volume e pressão for constante.....	28
Equação 6: Potencial químico na solução.....	28
Equação 7:	31
Equação 8:	31
Equação 9:	31
Equação 10: Mecanismo de reação proposta por Prigogine.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BZ- Belezouv- Zhabostinsky

UFRPE – Universidade Federal Rural de Pernambuco

GEF-UFSM- Grupo de Ensino de Física da Universidade Federal de Santa Maria

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

BR- Briggs-Rausher

V- Volume

P- Pressão

S- Entropia

dS- Variação da Entropia

dq_{rev} – Derivada do Calor no reservatório

T- Temperatura

H- Entalpia

G- Energia Livre de Gibbs

μ -Potencial Químico

NaBr- Brometo de sódio

NaBrO₃- Bromato de sódio

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

[Ce(NH₄)₂(NO₃)₆]- Nitrato de cério amoniacal

H₂O₂- Água oxigenada

KIO₃- Iodato de potássio

MnSO₄ - Sulfato de Manganês

CO₂- Dióxido de carbono ou gás carbônico

CO- Monóxido de Carbono

Mn²⁺ - manganês II

HIO – Ácido Hipiodoso

IO₃⁻ - Iodato

Br⁻ - Brometo

Ag⁺ - Prata

Ce³⁺ - Cério III

Ce⁺⁴ – Cério IV

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	METODOLOGIA	17
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
4.1	TERMODINÂMICA	19
4.1.1	Entropia	20
4.1.2	Energia livre de Gibbs	24
5	REAÇÕES OSCILANTES	28
5.1	Histórico	29
5.1.1	Ilya Prigogine	33
5.1.1.1	Auto-organização e Estruturas Dissipativas	37
6	EXEMPLOS DE REAÇÕES OSCILANTES	42
6.1	Oscilador BR (Briggs-Rauscher)	42
6.2	Oscilador BZ (Belousov- Zhabotinsky)	43
6.3	Oscilador de Ácido Gálico	44
6.4	Oscilador com Evolução de Gás (GEO)	45
6.5	Oscilador Espacial	45
7	REPRODUÇÃO DE UMA REAÇÃO OSCILANTE Error! Bookmark not defined.	
8	DISCUSSÕES	48
9	CONCLUSÃO	52
10	PERSPECTIVAS FUTURAS	53
11	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

A Segunda Lei da Termodinâmica foi enunciada no Século XIX por conta da impossibilidade de se conseguir uma máquina perfeita. Buscava-se melhorar o desempenho das máquinas térmicas. O físico e engenheiro militar francês Nicolas Sadi Carnot (1796-1832) publicou em 1824 o livro “Reflexões sobre a potência motriz do fogo”, em que propõe uma teoria sobre o funcionamento das máquinas térmicas, com a descrição de um ciclo ideal capaz de proporcionar o máximo rendimento.

Carnot não propôs a existência da entropia, que só foi feito em 1850 pelo físico alemão Rudolf Clausius. Clausius enunciou a Segunda Lei da Termodinâmica como: “É impossível a construção de um dispositivo que, operando em ciclos, produza como único efeito a transferência de calor de um corpo frio a um quente” (QUADROS S., 1996). A segunda lei introduz uma nova variável de estado, que Clausius chamou de entropia. Nesse aspecto, ela difere bastante das outras leis da Física porque foi formulada em termos de uma desigualdade que determina que a variação da entropia em qualquer processo espontâneo em um sistema isolado é sempre maior que zero ($\Delta S > 0$).

Com o avanço da Termodinâmica Química, a entropia passou a ser diretamente relacionada com a espontaneidade dos processos. A entropia foi relacionada à “energia livre” que o sistema tem disponível para realizar “trabalho” no trabalho pioneiro de Willard Gibbs publicado no Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Science de 1874 (GIBBS, 2009). Justíssima foi o reconhecimento de chamar a “energia livre” de “energia de Gibbs”, que passou a ser o principal critério determinante na espontaneidade de um processo.

Em 1877 Ludwig Boltzmann introduziu uma formulação estatística para a entropia de um gás perfeito, relacionando-a com a “organização” do sistema. Boltzmann mostrou que a entropia seria uma medida do grau de desordem do sistema (MOURA M., 2016). A definição da entropia através da Termodinâmica Estatística de Boltzmann tornou-se o ponto principal na interpretação molecular da Segunda Lei da Termodinâmica (PAULA J. e ATKINS P, 2012).

Segundo Boltzmann, o aumento da entropia em um processo estaria diretamente relacionado ao aumento na distribuição dos estados possíveis, ou seja, da desordem.

Com o avanço do atomismo e da Teoria Quântica, a Termodinâmica Química passou a ser fundamental no estudo do comportamento das substâncias e dos processos químicos (reações químicas). A relação da entropia com a espontaneidade dos processos levou a relacioná-la a hoje chamada de “fecha do tempo termodinâmica” (QUADROS S., 1996), que não vamos explorar por não ser esse o objetivo do presente trabalho.

A relação da entropia com a espontaneidade e com o aumento da desordem não se encaixava bem quando percebemos inúmeros exemplos na natureza de sistemas organizados e extremamente estáveis. Além dos seres vivos, das células e de tantos outros processos, ficava difícil explicar como o aumento na desordem, atrelada à espontaneidade, se encaixaria nessa realidade.

Um grupo de reações químicas desafiava a Segunda Lei da Termodinâmica, eram as chamadas “reações oscilantes”. Nas reações oscilantes acontece um processo dinâmico onde ocorre a formação de diversos produtos de forma alternada e sempre na mesma sequência e isso pode ocorrer em grandes intervalos de tempo, podendo chegar a horas. Como explicar uma organização espontânea dessas?

O mistério das reações oscilantes começou a ser desvendado somente na década de 1970 com os trabalhos do Físico-Químico russo Ilya Prigogine (1917-2003) na Termodinâmica fora do equilíbrio. Prigogine mostrou que o avanço da desordem em diversos sistemas faz surgir partes organizadas à custa da energia do resto do sistema, à essas partes organizadas Prigogine chamou de “ESTRUTURAS DISSIPATIVAS”. A descrição termodinâmica das estruturas dissipativas deu à Prigogine o Prêmio Nobel de Química de 1977.

Para Prigogine, a produção de entropia traduz uma evolução irreversível e o seu crescimento caracteriza uma evolução espontânea e não o fim dos sistemas. A entropia torna-se, desta forma, um indicador de evolução, não mais de degradação, incorporando à física a “flecha” ou a “seta do tempo”, que é um dos elementos da ciência da complexidade, responsável pela introdução de novas teorias e modelos de auto-organização (DOS SANTOS R. C. M, 2010).

As reações oscilantes por muito tempo foram descartadas pelos periódicos científicos, pois, muitos cientistas pensavam que este tipo de reação violava os princípios termodinâmicos e que essas oscilações ocorriam devido às partículas de poeira, processos como corrosão ou formação de filmes no decorrer da reação (DE JESUS C.H., 2018).

Os processos químicos oscilantes estão entre os mais fascinantes da química. Na maioria das vezes, a mistura de soluções dos reagentes apresenta uma sequência de cores que se repete periodicamente, por ocorrerem em sistema aberto e longe do equilíbrio (ARROIO ET AL., 2006).

O que faz com que certas reações apresentem este comportamento peculiar é o caminho adotado pela reação para chegar ao equilíbrio, ou seja, depende dos mecanismos da reação. O caminho que a reação segue determina como as concentrações dos componentes mudam com o decorrer da reação. Quanto mais complexo é o caminho de uma reação, mais complexas podem ser as variações nas concentrações dos componentes da mistura (ARROIO ET AL., 2006).

A espontaneidade dos processos é um dos aspectos fundamentais da Química. A relação da espontaneidade com as propriedades termodinâmicas de um sistema mostra a importância que tem o estudo dessa parte fundamental da Físico-Química. O caso das reações oscilantes é um caso emblemático que podemos explorar para discutir com os estudantes no sentido de já nos primeiros anos de estudo da Química, despertar a curiosidade científica. Esse foi na verdade o que motivou o nosso trabalho.

São poucos os livros que descrevem as reações oscilantes, seus fundamentos e principalmente como reproduzi-las. Por isso nesse trabalho buscamos descrever um pouco dos fundamentos da Termodinâmica que embasam a explicação desse tipo de reação química, chegando até ao legado de Prigogine e por fim, buscamos reproduzir experimentalmente alguns casos de reações oscilantes que poderão ser usadas pelo professor em sala de aula.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Descrever as reações oscilantes e seus fundamentos além de reproduzir o processo químico oscilante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reproduzir em laboratório uma reação oscilante.
- Analisar seus aspectos termodinâmicos.

3 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos descritos acima, nós realizamos pesquisa em diversos livros de química e na internet, que trouxesse as características das reações químicas oscilantes e a sua relação com os fundamentos termodinâmicos e esta relação foi obtida através dos trabalhos de Ilya Prigogine sobre as estruturas dissipativas. Os livros didáticos analisados foram, Química Geral Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio ambiente, dos autores ATKINS P. e PAULA J.,(2012), há um tópico intitulado “Entropia e Desordem” (capítulo 8, seção 8.2), em que a interpretação da entropia como medida da desordem é, por diversas vezes, reforçada. Alguns trechos seguem: “[...] a energia e a matéria tendem a ficar mais desordenadas” (p. 288); “[...] veremos como usar a ideia do aumento da desordem para explicar qualquer mudança espontânea” (p. 288); “Entropia baixa significa pouca desordem e entropia alta significa muita desordem” (p. 288); “A direção natural do sistema e sua vizinhança [...] é ir da ordem para a desordem, do organizado para o aleatório, da menor para a maior entropia” (p. 289). No livro de Russel Química Geral (1994), a entropia é discutida no capítulo “Termodinâmica Química”, em que o autor apresenta uma discussão em termos de uma suposta tendência natural à desordem, e, ao mesmo tempo, conecta essa abordagem com a probabilidade de estados. O seguinte fragmento é destacado: “[...] os sistemas tendem a transformar-se em estados mais desordenados por causa de a probabilidade de tais estados serem maior do que a de um estado mais ordenado” (p. 835). Na 9ª edição Química a Ciência Central, do autor BROWN et al., (2013), traduzida para o português, a entropia também é associada à desordem de maneira explícita. Destaca-se algumas passagens: “A desordem é expressa por uma grandeza termodinâmica chamada entropia” (p. 449); “Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua entropia” (p. 688). “De modo geral, a entropia de todo e qualquer sistema aumenta à medida que ele se torna mais aleatório ou espalhado”(p. 858). Os sites a qual pesquisamos foram periódicos, como o Scielo, e Google acadêmico, utilizando as seguintes palavras chaves: reações químicas oscilantes, Ilya Prigogine, complexidade e estruturas dissipativas.

A partir das pesquisas feitas em sites, pela internet tomamos conhecimento do trabalho do professor Honerio Coutinho de Jesus da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), resolvemos entrar em contato com o professor para

conseguirmos os reagentes necessários para reproduzir uma reação oscilante.

De posse do levantamento bibliográfico realizado, partimos para a reprodução em laboratório de um caso típico de uma reação oscilante com a finalidade de observar a possibilidade de um caso especial desse poder ser usado como prática de ensino.

Com a necessidade de fazer-se uma análise mais qualitativa das reações oscilantes, com o objetivo de compreender os principais tópicos deste trabalho, tal como a entropia, levando em consideração os princípios da teoria de Prigogine, reproduziu-se dois sistemas de osciladores, o Oscilador Belousov- Zhabotinsky (BZ), e Oscilador Espacial (BZ). Essas reações foram extraídas do livro “O Show da Química: aprendendo a química de forma lúdica e experimental”, de Honerio Coutinho de Jesus.

A primeira reação foi realizada utilizando o oscilador BZ, onde se preparou três soluções, descritas como solução A, B e C. Na *solução A* foram dissolvidos 2,38 g de NaBrO_3 (Bromato de sódio) em 70 mL de água destilada; a *solução B* dissolveu-se 2,24 g de ácido malônico e 0,42 g de NaBr (Brometo de sódio) em 70 mL de água destilada. Para a *solução C*, preparou-se a dissolução de 10 mL do ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, tendo bastante cautela no manuseio, em 60 mL de água destilada, lentamente e com a agitação pra posterior resfriamento. Tendo a solução já resfriado foi dissolvido 0,74g de $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ (nitrato de cério amoniacal). Após a preparação das soluções, em um béquer de 250 mL foram postas a *solução A e B*, sob agitação até a descoloração da solução âmbar durante 1 minuto, logo após adicionou-se a solução C, também sob agitação com o auxílio do bastão de vidro, por fim foram adicionadas 20 gotas do indicador redox ferroína a 0,05 M, obtendo-se variações de cor, verde, azul, violeta e vermelho.

Para a obtenção do oscilador espacial BZ foram dissolvidas 0,40 g de NaBrO_3 (Bromato de sódio) juntamente com 0,08 g de NaBr (Brometo de sódio) em 7 mL de água destilada com a adição de 8 gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 6 M, agitando-se até que a coloração vermelha formada pela liberação do bromo se extinga. Após a total liberação do bromo, na mesma solução adicionou-se 0,15 g de ácido malônico para ser dissolvido, posteriormente a dissolução adicionou 3 gotas de ferroína. Em seguida a solução final foi espalhada em uma placa de Petri, a qual foi colocada numa superfície branca e rigorosamente horizontal, após 1 minuto observou-se pontos azulados e a migração das ondas oscilantes.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 TERMODINÂMICA

Podemos afirmar que a termodinâmica se desenvolveu a partir da metade do século XVIII por conta da invenção das máquinas térmicas na primeira Revolução Industrial (PADUA, PADUA e SILVA; 2010).

Entende-se por máquina térmica qualquer dispositivo que, operando em ciclos, absorva calor, converta parte dele em trabalho, e rejeite o restante (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007). Podemos dizer que a termodinâmica surgiu de um interesse puramente prático, qual seja a possibilidade do calor gerar movimento, por este motivo muitos autores definem a termodinâmica como a parte da física que trata do calor e do trabalho ou que trata da energia e da entropia (PADUA, PADUA e SILVA; 2010).

Existem quatro leis na Termodinâmica, primeira, segunda e terceira. Cronologicamente, somente a terceira está corretamente enumerada. A segunda começou a ser formulada em 1824, com o trabalho de Sadi Carnot, sua forma final foi enunciada por Clausius em torno de 1850. A primeira lei surgiu com os trabalhos de Mayer, baseando-se nas experiências de Joule. A terceira lei teve sua origem nos trabalhos de Nernst, no início do século XX (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

As duas leis básicas da termodinâmica expressam com clareza alguns comportamentos importantes da natureza. A primeira lei corresponde ao princípio de conservação de energia, a qual estabelece de forma ampla que a energia do universo é constante, considerando para isso, o calor como uma forma de energia. A segunda lei expressa um princípio de evolução, que Arthur Edding chamou de “flecha do tempo”, exprimindo de forma primordial o caráter irreversível dos processos físicos naturais onde a entropia do universo tende a um máximo (PADUA, PADUA e SILVA, 2010). No entanto, colocada em termos da limitação das máquinas térmicas, a segunda lei pode ser estabelecida uma vez que nenhuma delas pode absorver calor e convertê-lo integralmente em trabalho (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

Atualmente, a Termodinâmica é entendida como a parte da física que estuda as transformações de energia, suas causas e seus efeitos, dentre eles as transições defase. Desta forma, o sistema, objeto de estudo, pode ser constituído por um

número grande de partículas microscópicas, como átomos, moléculas, etc (PADUA, PADUA e SILVA, 2010).

4.1.1 Entropia

O estudo sobre a entropia se inicia através da análise de Sadi Carnot sobre o funcionamento da máquina térmica, a qual transforma energia térmica obtida a partir da queima do carvão gerando vapor para a obtenção de energia mecânica. Esse processo ocorre de maneira cíclica.

Existe um aspecto marcante sobre as pesquisas de Carnot. Ele encontrou que a eficiência com que o calor pode ser convertido em movimento mecânico depende da natureza dos processos cíclicos empregados, não da substância de trabalho. As conclusões de Carnot são verdadeiramente monumentais: sem o benefício de uma teoria correta do calor (ele acreditava no calórico), ele estabeleceu o padrão último de eficiência de uma máquina térmica (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

“O princípio de Carnot afirma que a razão entre o trabalho realizado e o calor recebido por um sistema que opera segundo um ciclo de Carnot depende somente das temperaturas dos reservatórios” (SADI CARNOT, 1824. apud SANTOS R. C. M, p. 31, 2010).

O Sistema mostrado na Figura 1 corresponde à análise do funcionamento da máquina térmica de Carnot através de um processo reversível em um gráfico de pressão versus volume (PxV). Os ramos A-B e C-D representam as isotérmicas à temperatura T_1 e T_2 respectivamente. Os ramos B-C e D-A representam as curvas adiabáticas.

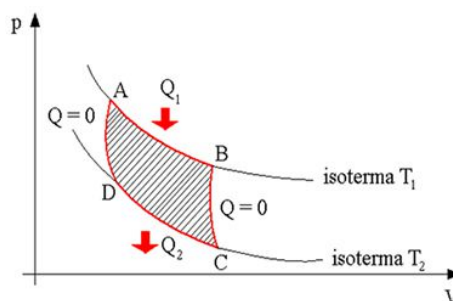


Figura 1: Representação do ciclo de Carnot em um diagrama PxV.

Fonte: Google.

Baseando-se na construção da máquina térmica de Carnot, a qual era

considera “perfeita”, surgem alguns questionamentos quanto ao seu funcionamento, abrindo assim caminho para a formulação da segunda lei da termodinâmica, a entropia. Clausius em 1850, e Kelvin em 1851, apresentam seguinte em seus anunciados (ATKINS P. e PAULA J., 2012):

“Não é possível um processo que tenha como único resultado a absorção de calor de um reservatório térmico e sua completa conversão em trabalho” (KELVIN, 1851, apud SANTOS R. C. M, p. 31, 2010). “É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente” (Clausius, 1850, apud SANTOS R. C. M, p. 31, 2010).

A segunda lei da termodinâmica foi enunciada na forma de uma impossibilidade de se conseguir uma máquina perfeita. Nesse aspecto, ela difere bastante das outras leis da Física uma vez que não foi formulada em termos de uma equação ou de relação quantitativa. Entretanto, pode adquirir essa característica quantitativa através do conceito de entropia. A lei zero se refere a um parâmetro denominado temperatura; a primeira lei define uma variável de estado, a energia interna do sistema. A segunda lei introduz uma nova variável de estado, que Clausius chamou de entropia. Uma troca de calor reversível, como acontece no ciclo de Carnot, só é possível se a temperatura do sistema difere infinitesimalmente das temperaturas dos reservatórios (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

A partir de então a definição termodinâmica da entropia centraliza-se na variação de entropia (dS) que ocorre em consequência de uma mudança física ou química, em geral, como o resultado de um processo. Esta definição é motivada pela ideia de que uma modificação da extensão com que a energia é dispersa depende da quantidade de energia que é transferida no processo em forma de calor (ATKINS P. e PAULA J., 2012).

A entropia (S) é uma função termodinâmica de estado, uma propriedade do sistema implicitamente definida para todos os estados de equilíbrio. A definição da entropia está baseada na expressão da Equação 1:

Equação 1: Definição de variação de entropia.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

De acordo com a Equação 1, dq_{rev} é a derivado do calor no reservatório sob a

temperatura T do sistema. A entropia depende das trocas térmicas entre o sistema e sua vizinhança, conseqüentemente, das temperaturas. No entanto, esta afirmação é válida somente para processos reversíveis (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

Mesmo com o exposto na Equação 1, o conceito de entropia ainda permanece vago, não sendo possível responder a pergunta “O que a entropia mede?”. Além desse questionamento, surgem dúvidas sobre a seta do tempo e a necessidade de relacionar as leis mecanicistas deterministas ao nosso cotidiano. Uma vez que a natureza dispõe de complexidade e sistemas irreversíveis. O estudo sobre a seta do tempo é essencial para entender a irreversibilidade, pois o tempo segue um sentido único, definindo passado e futuro. Desta forma, como a irreversibilidade tem um aspecto geral do nosso dia a dia, é de se esperar que exista uma lei fundamental da física, válida para qualquer tipo de sistema. Entretanto, as leis físicas mais fundamentais não distinguem passado de futuro (MOURA M., 2016).

Por isso a seta do tempo coloca duas questões que devem ser respondidas:

- Por que os fenômenos à nossa volta são irreversíveis?
- Porque essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Foi buscando respostas a esses questionamentos que Ludwig Boltzmann em 1877, visualizou uma maneira probabilística para medir a entropia de um gás perfeito. Na formulação de Boltzmann a entropia é proporcional ao logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

Para Boltzmann a irreversibilidade surge porque é muito mais fácil ir de um estado de baixa multiplicidade (e, portanto pouco provável) para um de alta multiplicidade (muito provável) do que realizar espontaneamente o caminho inverso. Se o número de partículas for muito grande, ou seja, se o sistema for macroscópico, será praticamente obrigatório ir para o estado de equilíbrio e praticamente impossível sair dele. A relação entre a seta do tempo e o aumento da multiplicidade em sistemas macroscópicos é mostrada de forma simplificada na Figura 2. Nesta explicação, a seta do tempo tem um efeito estatístico, causado pelo fato de vivermos num mundo com muitas partículas. Num mundo microscópico, com poucas partículas, é possível e comum encontrarmos processos reversíveis (MOURA M., 2016).

Moura (2016) traz o seguinte exemplo padrão de irreversibilidade: supondo que um recipiente dividido em duas partes iguais por uma parede, onde um gás ocupa

uma dessas partes e a outra está vazia (Figura 2). Se a divisória entre os dois lados for removida, todos sabem que o gás fluirá para a metade vazia até ocupar uniformemente todo o recipiente, atingindo o que chamamos de estado de equilíbrio. Ninguém diria que o gás pode voltar espontaneamente a ocupar uma metade do recipiente deixando um vácuo na outra.



Figura 2: A seta do tempo associada à multiplicidade. Fonte: MOURA M., 2016

A expansão livre de um gás em um sistema com muitas partículas é muitíssimo provável (obrigatório) a evolução de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável (impossível) seria uma evolução de alta multiplicidade para baixa multiplicidade (MOURA M., 2016).

Do ponto de vista estatístico, o estado de equilíbrio corresponderá ao estado de maior multiplicidade do sistema. Desta forma, chega-se ao enunciado da segunda lei da termodinâmica: a multiplicidade de um sistema isolado nunca diminui. Nas palavras de Ludwig Boltzmann, o responsável pela solução estatística da questão da seta do tempo:

Na maioria dos casos o estado inicial será um estado muito improvável. A partir dele o sistema evolui rapidamente para estados mais prováveis até finalmente atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio térmico. [...] O sistema de partículas sempre evolui de um estado improvável para um estado provável (MOURA M., 2016).

Boltzmann propôs que a entropia de um sistema é dada pela seguinte equação (Eq.2): (ATKINS P. e PAULA J., 2012).

Equação 2: Definição da entropia de Boltzmann.

$$S = k \ln W$$

Em que k é constante de Boltzmann e W é o número de microestados, maneiras pelas quais as moléculas de um sistema podem ser distribuídas mantendo-se a energia total constante. O logaritmo torna a entropia uma grandeza

aditiva ou extensiva, como a termodinâmica retrata (MOURA M., 2016). Diante disto, a equação 2 é interpretada de forma que, se o número de moléculas que podem participar na distribuição de energia aumenta, então existem mais microestados para uma determinada energia total e a entropia é maior do que quando a energia esta confinada em número menor de moléculas. Tendo assim como resultado o aumento de microestado e consequentemente o aumento da entropia (ATKINS P. e PAULA J., 2012).

Como $W \geq 1$, S é sempre positivo. Além disso, a entropia também é uma função crescente da multiplicidade, ou seja, se a multiplicidade nunca é reduzida num sistema isolado, o mesmo ocorre para entropia. Isso nos leva a reescrever a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma: “A entropia de um sistema isolado nunca diminui” (MOURA M., 2016).

Esta é uma das formulações canônicas da segunda lei da termodinâmica. Nenhuma outra lei física define um sentido para a passagem do tempo como a segunda lei, pois, as leis microscópicas da física não distinguem passado de futuro. Dizer que a entropia de um sistema isolado nunca diminui significa afirmar que ela aumenta ou permanece constante. Se a entropia aumentar durante o processo, este não pode ser revertido, pois isso violaria a segunda lei. Processos desse tipo são ditos irreversíveis, caracterizados por $\Delta S > 0$. Se a entropia permanecer constante no processo ($\Delta S = 0$), esse pode ser revertido sem violar a segunda lei. Muito naturalmente, processos como esse são ditos reversíveis (MOURA M., 2016).

Boltzmann foi o primeiro a enfatizar que a entropia de um sistema é uma medida de sua aleatoriedade ou desordem. Desordem em nível molecular é registrada macroscopicamente como um aumento de entropia e essas ideias evoluíram do domínio microscópico da teoria cinética dos gases e da mecânica estatística (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

4.1.2 Energia livre de Gibbs

A definição da entropia proposta por Boltzmann foi criticada por vários cientistas principalmente por Bohr, que chegou a afirmar que Boltzmann “estragou tudo ao insistir nas propriedades de sistemas mecânicos”. (DAHMEN R. SÍLVIO, 2006). Isto implica dizer que Boltzmann não considerou que as moléculas de gases podem reagir ente si, e consequentemente variar sua entropia. Deste modo a

energia livre de Gibbs surgiu para acrescentar ao sistema mecânico as interações atômico-moleculares (ATKINS P. e PAULA J., 2012).

A energia livre de Gibbs surgiu pela primeira vez no trabalho independente de Gibbs em 1875, designada por ele como ϵ e definida como um potencial termodinâmico que expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho em um sistema isotérmico e isobárico (PINTO. J.W., SILVA C. M., 2011).

A variação da energia de Gibbs é definida como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH representa a variação da Entalpia, T é a temperatura absoluta e ΔS a variação da entropia. A variação de G negativa indica a espontaneidade de um processo (PINTO. J.W., SILVA C. M., 2011.).

Na Figura 3, o gráfico do lado esquerdo mostra que quando ΔG é negativo, a reação se processa de forma espontânea, exergônica (exotérmica), nesse caso a energia livre dos produtos é menor que a dos reagentes. Já a curva do gráfico do lado direito apresenta que quando ΔG é positivo, a reação é endergônica (endotérmica), nesse caso a energia livre dos produtos é maior que a dos reagentes (PINTO. J.W., SILVA C. M., 2011).

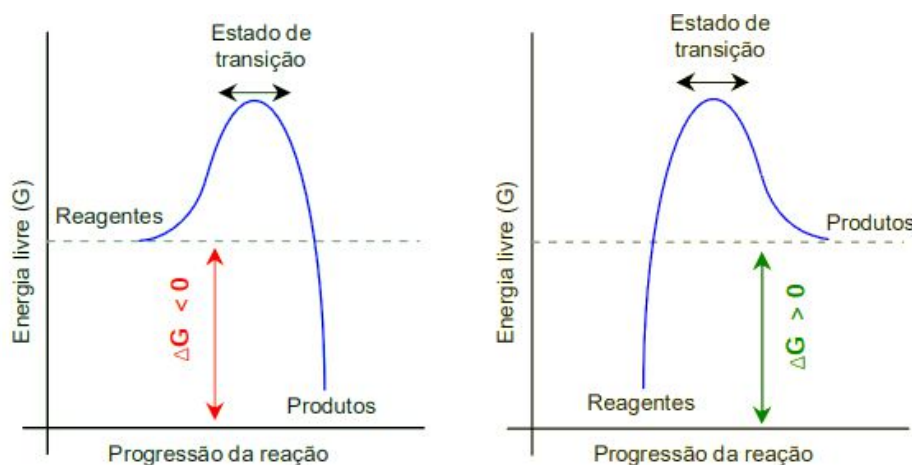


Figura 3:Variação gráfica da energia livre. Fonte: PINTO. J.W., SILVA C. M., 2011

Os valores de ΔG determinam o sentido da reação, por exemplo, na reação $A \leftrightarrow B$, o elemento A será espontaneamente convertido em B se ΔG for negativo ($\Delta G < 0$). Nesse caso, fazendo-se a relação da energia de Gibbs com a entalpia, ocorre perda líquida de energia (reação exotérmica), possibilitando que a reação ocorra na direção de A para B. Contudo, se ΔG apresentar valor positivo ($\Delta G > 0$) indica que o sistema necessita de energia para que a reação ocorra nesse caso a reação irá

absorver calor (reação endotérmica). Nas condições onde ΔG é igual a zero ($\Delta G=0$) a reação encontra-se em equilíbrio (PINTO. J.W.,SILVA C. M., 2011.).

A (Figura 4) auxilia na compreensão do conceito de variação de energia de Gibbs. Quando $\Delta G < 0$, a reação acontece de forma espontânea, o que equivale a empurrar um carro em um declive (A). Contudo, quando $\Delta G > 0$, energia deve ser adicionada ao sistema para que a reação ocorra, o que equivale a empurrar um carro em um aclive (B). Finalmente, se $\Delta G = 0$, a reação pode ocorrer em ambas as direções, o que equivale a empurrar um carro em um nível plano de forma bem resumida à definição da energia livre de Gibbs tem-se os critérios para a espontaneidade das reações (PINTO. J.W.,SILVA C. M., 2011).

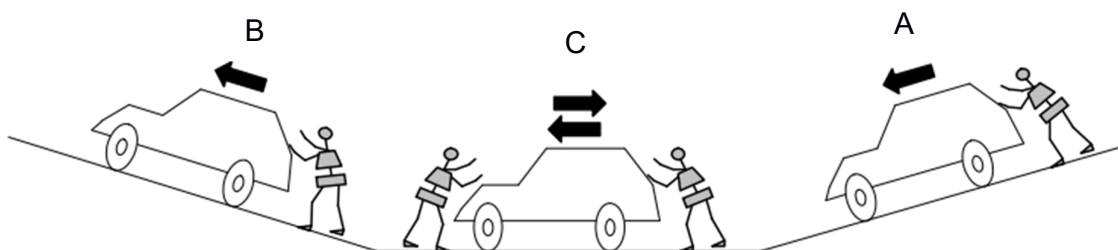


Figura 4: Energia livre de Gibbs no sistema.
Fonte: PINTO. J.W.,SILVA C. M., 2011.

A tabela 1 descreve o que ocorre com a entalpia e a entropia em termos de espontaneidade ao longo de uma reação química. Observamos que há a necessidade de verificar a magnitude dos valores da variação da entalpia e da entropia para obter a variação da energia de Gibbs negativa, garantindo a espontaneidade de um processo.

Tabela 1: Resumo da influencia da entropia e energia de Gibbs.
Fonte: Própria, 2019

Cenários para a possível mudança de entalpia e entropia, consequentemente a espontaneidade da reação, energia livre de Gibbs.	
$\Delta H > 0$ (Endotérmico)	$\Delta H < 0$ (Exotérmico)

$\Delta S > 0$ Aumento da entropia	$\Delta G < 0$ A alta temperatura; $\Delta G > 0$ A baixa temperatura; O processo é espontâneo a alta temperatura	$\Delta G < 0$ A qualquer temperatura; O processo é espontâneo a qualquer temperatura
$\Delta S < 0$ Diminuição da entropia	$\Delta G > 0$ A qualquer temperatura; O processo é não espontâneo a qualquer temperatura	$\Delta G < 0$ A baixa temperatura; $\Delta G > 0$ A alta temperatura; O processo é espontâneo a baixa temperatura.

Até agora a energia livre de Gibbs teve como principal foco a mudança nos sistemas em que as principais variáveis físicas foram pressão, temperatura e volume. Mas nas reações químicas, substâncias mudam sua forma química. Portanto, é necessário começar a analisar a energia de Gibbs na interação molecular, no decorrer de um processo. A qual chamou de potencial químico, μ , a energia de Gibbs parcial molar (Eq. 3) (ATKINS P. e PAULA J., 2012).

Equação 3: Potencial químico de “j”.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{P, T, n}$$

Para misturas binárias, a energia de Gibbs da mistura é dada por:

Equação 4: Energia de Gibbs da mistura.

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

A dependência da energia de Gibbs com a pressão, temperatura e a composição da mistura é dada pela Equação Fundamental da Termodinâmica Química (Eq. 5):

Equação 5: Expressão da energia de Gibbs da mistura, quando volume e pressão for constante.

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A d\mu_A + \mu_B d\mu_B$$

A Equação acima demonstra como a energia de Gibbs de uma mistura, seja reacional ou não, depende da composição. A forma de como calcular as energias de Gibbs molares de cada componente é um tema vasto e que não é escopo de nosso trabalho. O fundamental é ver que a energia de Gibbs da mistura depende da composição, ora, dependendo da contribuição de cada componente na energia da mistura, o valor de G da mistura poderá indicar a direção para a espontaneidade ou não, e nesse efeito, entra a contribuição da entropia, que é parte da energia de Gibbs, como vimos anteriormente. Esse efeito é determinante para nossos estudos.

Nas soluções consideradas ideais a energia de Gibbs do solvente é depende de sua concentração como mostra a Eq. 6 (ATKINS P. e PAULA J., 2012):

Equação 6: Potencial químico na solução.

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

5 REAÇÕES OSCILANTES

As reações oscilantes por muito tempo eram descartadas pelos periódicos científicos, pois, pensava-se que este tipo de reação violava os princípios termodinâmicos e que essas oscilações ocorriam devido às partículas de poeira, processos como corrosão ou formação de filmes no decorrer da reação (DE JESUS C.H., 2018).

Reações oscilantes estão entre as reações demonstrativas mais fascinantes dentro da química. Uma mistura de soluções apresenta uma sequência de cores que se repete periodicamente (ARROIO ET AL., 2006).

O que faz com que certas reações apresentem este comportamento peculiar é o caminho adotado pela reação para chegar ao equilíbrio, ou seja, depende dos mecanismos da reação. O caminho que a reação segue determina como as concentrações dos componentes mudam com o decorrer da reação. Quanto mais complexo é o caminho de uma reação, mais complexas podem ser as variações nas

concentrações dos componentes da mistura (ARROIO ET AL., 2006).

Os mecanismos das reações oscilantes apresentam pelo menos três características em comum. Primeiro, quando a oscilação ocorre, o sistema está longe do equilíbrio e o ciclo se repete conforme a energia diminui. Segundo, a queda de energia pode se dar por, pelo menos, dois caminhos diferentes, e a reação procede alternando periodicamente um caminho e outro. Terceiro, um desses caminhos produz um intermediário que o outro caminho consome. Quando a concentração desse intermediário é baixa, a reação segue o caminho que o produz. Se a concentração é alta, a reação segue o outro caminho. Assim a reação repetidamente muda de um caminho para o outro. Essas reações são ditas autocatalíticas (ARROIO ET AL., 2006).

5.1 Histórico

Em 1910 surge o primeiro trabalho teórico, que descreve o comportamento oscilatório proposto por A.J. Lotka. O modelo consistia de duas reações autocatalíticas acopladas e uma decomposição unimolecular, que davam oscilações sustentáveis (DE JESUS C.H., 2018).



O mecanismo acima descrito por Lotka é interpretado através da seguinte analogia:

Considerando um campo contendo grama como reagente, coelhos e lobos como intermediários, e a decomposição dos lobos em produtos finais. Para uma dada quantidade inicial de grama, a população de coelhos aumentará à medida que comem a grama. (reação 1). Contudo, o aumento na população de coelhos causa um aumento na população de lobos (reação 2) até um nível crítico, quando por falta de comida (coelhos) a população de lobos começa a diminuir e a de coelhos volta a aumentar. O ciclo então se repete. Como produto, teríamos a matéria orgânica graças a morte dos lobos. (reação 3) (DE JESUS C.H., p.206, 2018).

Este modelo de Lotka não foi aceito nem aplicável às reações químicas, porém o seu pensamento guiou muitos químicos, e a sua teoria tem utilidade na descrição de oscilações de populações presa-predador em sistemas ecológicos (DE JESUS C.H., 2018).

W.C Bray cria a primeira reação química oscilante homogênea em 1921, onde estudou o papel catalítico de iodato na decomposição de água oxigenada formando água e oxigênio, onde observou que a velocidade do I_2 mudavam periodicamente, ou seja ele observou um sistema efervescente oscilatório. Posteriormente Herman A. Liebhafsky (1931) insistentemente investigou esta reação na tentativa de propor um o mecanismo dessa reação, portanto a reação oscilante iodato-peróxido de hidrogênio, é conhecida como oscilador Bray- Liebhafsky ou BL (DE JESUS C.H., 2018).

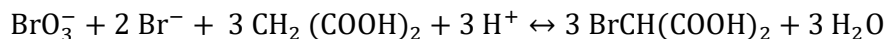
As reações oscilantes por muito tempo eram descartadas, pois, muitos cientistas pensavam que este tipo de reação violava os princípios termodinâmicos e que essas oscilações ocorriam devido às partículas de poeira, processos como corrosão ou formação de filmes no decorrer da reação, por este motivo os estudos de Lotka e Bray- Liebhafsky não tiveram muita repercussão (DE JESUS C.H., 2018).

Quase quarenta anos depois em 1951, a moderna era da reação oscilante começou na Rússia com Boris Pavlovich Belousov, ao tentar entender a catálise no ciclo de Krebs, descobriu oscilações temporais na razão $[Ce(IV)/ Ce(III)]$ durante a oxidação do ácido cítrico pelo íon bromato catalisada pelo íon cério. A coloração da solução varia entre amarelo e incolor, tentou publicar suas observações diversas vezes, mas seu relato foi rejeitado pela comunidade científica. Só a partir de 1961, com os estudos cinéticos feitos por Anatol Markovick Zhabotinsky, que partiu de uma receita de autoria até então desconhecida e que produzia oscilações de cor, é que se pode dizer que essa reação começou a ganhar renome. Zhabotinsky, então aluno de pós-graduação da Universidade Estadual de Moscou, substituiu o ácido cítrico pelo ácido malônico obtendo uma melhor formulação que não produzia precipitado e investigou a influência da adição dos íons brometo (Br^-), Prata (Ag^+) e o íon cério (III) (Ce^{3+})

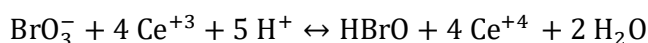
A reação entre bromato (BrO_3^-), ácido malônico ($C_3H_4O_4$) e o íon Cério (IV) (Ce^{+4}), em meio ácido, ficou conhecida como reação oscilante Belousov-Zhabotinsky, ou simplesmente BZ. Nessa reação o bromato age como agente oxidante sobre o substrato orgânico, ácido malônico, na presença de um catalisador

metálico, Ce(IV). De acordo com as seguintes reações resumidas 7,8 e 9 (MAIA O. F. L; 2009):

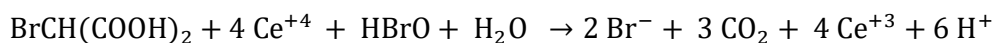
Equação 7:



Equação 8:



Equação 9:



Os processos das equações 7 e 8 são as principais, pois alternadamente controlam a reação BZ resultando em oscilações na concentração da espécie intermediária. O processo da equação 9 é o vínculo entre os dois processos anteriores. No processo 8, os íons bromato, brometo e o ácido malônico reagem para formar o ácido bromomalônico ($\text{BrCH}(\text{COOH})_2$). Quando a concentração de brometo diminui, ficando abaixo do ponto crítico, o controle da reação muda para o processo da equação 8, no qual o Ce^{3+} é oxidado por bromato a Ce^{4+} . O Ce^{4+} é reduzido a Ce^{3+} pelo ácido bromomalônico no processo 9. Quando uma quantidade suficiente de brometo é formada no processo 9, o controle da reação é devolvido para o processo 7. A reação continua até a concentração de um dos reagentes diminuir, ficando abaixo do nível necessário para sustentar o ciclo (MAIA O. F. L; 2009)

A reação oscilante Belousov-Zhabotinsky foi a segunda reação oscilante descoberta, mas a primeira a ganhar notoriedade (a primeira a convencer a comunidade científica). Desta forma, pode-se dizer que o campo das reações oscilantes surgiu realmente em 1951 através da descoberta dessa reação (EPSTEIN; FARIA1995).

Zaikin e Zhabotinsky descobriram que a ferroína sozinha, sem o indicador cério, era também capaz de catalisar essa reação. Essa descoberta permitiu o estudo de oscilações espaciais (ondas), mais tarde descobertas por Turing (EPSTEIN; FARIA 1995).

Essas ondas espaciais foram obtidas acidentalmente através de estudo dos padrões de Turing. Com a finalidade de aumentar o contraste e facilitar a visualização das ondas químicas presentes na reação CIMA (clorito, iodeto, ácido

malônico (chlorite– iodide – malonicacid, CIMA), adicionaram amido no meio reacional que funciona como um indicador na presença de íon iodeto. A escolha do indicador realmente foi muito acidental uma vez que os íons iodeto ligam-se reversivelmente à macromolécula, que por sua vez, diminui efetivamente a difusão dos íons. A modelagem do mecanismo reacional e a constatação das estruturas de Turing viam um modelo químico realístico, a qual foram confirmadas por Lengyel e Epstein (NAGAO R., VARELA H., 2016).

A maioria das reações oscilantes que surgiram depois é fruto de modificações na composição original da reação BZ, alterando-se, geralmente, o substrato orgânico e/ou o catalisador. O substrato orgânico, ácido malônico, foi substituído por várias substâncias como ácido málico ($C_4H_6O_5$), ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), ácido gálico ($C_7H_6O_5$), acetoacetato de etila ($C_6H_{10}O_3$), ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), 1,3-propanodiol ($C_3H_8O_2$), ciclo-hexanona ($C_6H_{10}O$) e 1,4-ciclo-hexanodiona ($C_6H_8O_2$) entre outras. Além do par do íon cério [Ce(III)/Ce(IV)], são conhecidas também reações oscilantes com outros catalisadores metálicos como o íon manganês [Mn(II)/Mn(III)], ferro [Fe(II)/Fe(III)], rutênio [Ru(II)/Ru(III)], cobalto [Co(II)/Co(III)] e crômio [Cr(II)/Cr(III)] sendo os quatro últimos geralmente complexados com fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) ou bipyridina ($C_{10}H_8N_2$). Também são conhecidos osciladores químicos que não necessitam de catalisador metálico. Eles são conhecidos como sistemas BZ não catalisados ou osciladores de bromato não catalisados. A maioria destes sistemas usam compostos aromáticos como substrato e o primeiro a ser descoberto foi com ácido gálico (FARIA, 1995). A reação oscilante BZ e suas variantes são as mais estudadas.

Com relação às técnicas experimentais, os sistemas oscilantes podem ser observados de duas formas: em batelada (sistema fechado), onde os reagentes são adicionados de uma única vez, ou em regime de fluxo, onde eles são adicionados continuamente (sistema aberto). Ambos os processos são feitos em reator agitado. No sistema fechado, o número de oscilações produzidas é limitado. Já no sistema aberto, uma vez que a alimentação é contínua, o sistema pode oscilar por longos períodos (FARIA, 1995).

As reações oscilantes ganharam muita credibilidade após o final da década de 60 e, por meio disto muitos outros osciladores derivados ou novos foram divulgados e descobertos. Na seção 6 dispõem-se dos principais sistemas oscilatórios das reações oscilantes.

5.1.1 Ilya Prigogine

Ilya Prigogine, nasceu em Moscou, em 1917, ano da revolução russa, filho de judeus. A família Prigogine transferiu-se para Bruxelas em 1929. O interesse pela música, literatura, arqueologia, psicologia, direito e história tece a formação humanista de um cientista que centra suas pesquisas na química orgânica e depois na físico-química. Avançando nas investigações de Théophile de Donder, seu mestre e pai da Escola de Termodinâmica de Bruxelas (ALMEIDA C. M., 2004).

Prigogine se interessa pela “dinâmica dos sistemas longe do equilíbrio”; trata dos fenômenos irreversíveis e das estruturas dissipativas. Descobre que a ordem pode nascer da desordem; que o tempo é irreversível; que a “flecha do tempo” indica probabilidades e nunca certezas, porque a evolução do universo abriga desvios, flutuações, bifurcações e acontecimentos criadores de novas ordens, como bem reafirma Prigogine (2002): de uma Ciência que permite à criatividade humana viver como expressão singular de um traço fundamental de todos os níveis da natureza (ALMEIDA C. M., 2004).

É considerado um químico-filósofo devido à parceria intelectual com Isabelle Stengers, química e filósofa da ciência, onde ele próprio vivenciou um diálogo fecundo com a filosofia (ALMEIDA C. M., 2004). O principal objetivo de Prigogine era dar à luz um critério de evolução geral que pudesse ser utilizado longe de equilíbrio em ramificações não lineares, fora do domínio de validade do teorema de produção de entropia mínima. Os critérios de estabilidade daí resultantes conduziram à descoberta de estados críticos, de inesperados desdobramentos e ao possível aparecimento de novas estruturas. Essa manifestação inesperada dos processos de desordem/ordem, longe do equilíbrio que valida a segunda lei da termodinâmica, constituía a oportunidade de transformar profundamente a interpretação tradicional. Além da estrutura de equilíbrio clássica, para condições longe de equilíbrio suficientes, a qual denominou de estruturas dissipativas (PRIGOGINE, 1987). Trataremos com mais detalhe, as estruturas dissipativas na seção 4.2.1.1.1.

Em 1977, Ilya Prigogine recebe o Prêmio Nobel de Química, por suas contribuições para a termodinâmica do não equilíbrio graças ao conceito de “estrutura dissipativa”. Foi diretor dos Institutos Solvay de Física e Química, em Bruxelas, e diretor do Centro Ilya Prigogine de Mecânica Estatística, Termodinâmica

e Sistemas Complexos, em Austin, Texas. Entre outros, recebeu o Prêmio Franqui, o Prêmio E. J. Solvay, a Medalha Burke da Sociedade Química da Grã-Bretanha e a Medalha Descartes da Universidade de Paris. Seu PhD. foi obtido na Universidade de Bruxelas (VIEIRA A. J., 2003).

Marcado por uma ética do reconhecimento e da cumplicidade intelectual abre mão das honras que o distinguem como gênio individual. Credita suas descobertas aos trabalhos em equipe. Especialmente com o colega e amigo Paul Glansdorff partilha a descoberta das “estruturas dissipativas”, um conceito revolucionário nas apresentações de livros e entrevistas, faz questão de assinalar que “foi ao longo dos anos” e “graças a meus colaboradores” que conseguiu chegar a tal resultado, a tal concepção de universo, a tal representação matemática (ALMEIDA C. M., 2004).

Faleceu em 2003, na Bélgica. Foi autor de diversos livros, entre eles: A Nova Aliança (1991), O fim das certezas (1996) e As Leis do Caos (2002). Ele foi um dos que permitiram o efetivo retorno dos estudos e pesquisas nas chamadas ciências da complexidade, abrindo caminho para uma maior unificação entre várias ciências, até então compreendidas como ontologias regionais estritamente isoladas. Processo histórico emergente em um mundo cada vez mais instável e sujeito exatamente a crises complexas, tal unificação encontrou em Prigogine um dos seus maiores expoentes (VIEIRA A. J., 2003).

Em consequência a este estudo surge a análise sobre complexidade dos sistemas dinâmicos, que vai além de sistemas físicos e químicos, cobrindo assim todas as áreas de esforço humano, como biologia, engenharia, ecologia, economia, sociologia e etc.. O estudo sobre a complexidade tem como objetivo de proporcionar ferramentas teóricas para analisar de forma analítica, sistema não-linear ou do não equilíbrio, tal como a reação oscilante (VASCONCELLOS R. A. *et al.* 2015).

As leis da mecânica determinista não conseguem explicar esses sistemas complexos, de não equilíbrio, por não conseguir distinguir passado do futuro e por não considerar sistemas complexos.

Prigogine desenvolve suas ideias descortinando ambientes inerentes à química, à física clássica e à física quântica, penetrando também na biologia e na cosmologia, além de frisar pensamentos filosóficos que se correspondem com os seus quais sejam o da existência do “tempo” e o da realidade da “incerteza”. O ideário prigoginiano questiona o consagrado determinismo das leis naturais e a correspondente simetria (ou seja, a inexistência) do tempo, alicerces científicos tidos

como inabaláveis até o XX (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

O livre-arbítrio existe ou será que o Universo é regido por leis que alcançam o porvir? O futuro pode ser construído ou será que é pré-determinado? O tempo é uma realidade ou será que não existe a flecha temporal? Estas são algumas das questões que ecoam ao longo da obra de Prigogine, e as respostas sugeridas por esse pensador, mesmo que ainda controversas para grande parte da comunidade acadêmica, certamente trazem um alento aos defensores da liberdade e da criatividade humanas. Através desse pensamento Prigogine publicou inúmeros trabalhos, mas os principais com parceria com Isabelle Stengers foram “O fim das certezas”, “A nova aliança” e a sua principal obra “As leis do Caos”, “Entre o tempo e a Eternidade” (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

As físicas clássica, quântica e relativista repousam na crença da inexistência do tempo, o que implica haver tão somente fenômenos reversíveis, que são regulares, estáveis, repetitivos, isto é, processos que podem retornar espontaneamente (reversão) à sua situação inicial. Um exemplo claro de reversibilidade é o movimento de um pêndulo em que atritos/resistências são desprezíveis (condições ideais). Tal movimento, caso fosse filmado por um observador e depois projetado sobre uma tela, produziria a mesma impressão se o filme corresse de trás para frente ou da frente para trás. Em ambos os sentidos, valeriam as mesmas leis físicas, tornando-se descartável o papel do tempo. Einstein disse em várias ocasiões: “O tempo é ilusão” (apud PRIGOGINE, 1996, p.10). As tradicionais leis da física, que são deterministas, presas a processos reversíveis, descrevem, entretanto, a exceção. Na prática, nenhuma transformação é totalmente reversível. As referidas leis não refletem plenamente o mundo instável, evolutivo e complexo em que vivemos. A física clássica/newtoniana pretende conduzir ao cálculo da trajetória quando se conhecerem posição e velocidade. Tamanho determinismo anuncia a equivalência entre descrições individuais, que correspondem a trajetórias únicas, e descrições estatísticas, que correspondem a conjuntos. Segundo Prigogine (1996), na mecânica quântica, a função de onda desempenha papel similar ao da trajetória na mecânica clássica. A equação de Schrödinger calcula os comportamentos/evoluções de uma função de onda, e as da mecânica clássica, conforme citado, delineiam a trajetória de um corpo. São equações deterministas e compatíveis com um tempo reversível ou, melhor dizendo, com um tempo inexistente (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

Contudo, a validade das equações determinísticas, em contraposição às estocásticas, revela-se extremamente limitada. Os sistemas que levam a certezas (vide processos reversíveis) correspondem a exceções. Formulações usuais, como o problema de dois corpos, por exemplo, o Sol e a Terra (desprezando-se, nesse caso, influências de outros elementos/corpos), não representam a regra tampouco à realidade da natureza, pois, na prática, os objetos/partículas tendem a compor conjuntos de muitos elementos. O Universo é um sistema gigante e complexo (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).

Prigogine destaca que os processos irreversíveis, em oposição aos ditos reversíveis, são aqueles orientados no tempo:

Enquanto os processos reversíveis são descritos por equações de evolução invariantes em relação à inversão dos tempos, como a equação de Newton na Dinâmica Clássica e a de Schrödinger na Mecânica Quântica, os processos irreversíveis implicam uma quebra de simetria temporal (PRIGOGINE, 1996, p.25)

A demora para se generalizarem as leis da natureza em termos de irreversibilidade (denotativa de incertezas) deveu-se, afirma o autor (PRIGOGINE, 1996), a dois grandes motivos: 1º) Ao “ideológico”, referente ao ponto de vista praticamente divino sobre a natureza, a qual seria eternamente determinável quanto ao seu comportamento; 2º) Ao fato de a formulação estatística da natureza requerer um “novo arsenal matemático”, indisponível outrora.

O comportamento de um sistema cujos processos são irreversíveis só é “previsível” por meio de leis estatísticas apropriadas. Temos, de um lado, as leis deterministas, ancoradas nos fenômenos reversíveis (considerando, que na prática, nenhum processo é totalmente reversível), na atemporalidade, e, de outro lado, os processos irreversíveis, relacionados com a existência do tempo, um tempo que, segundo indagação de Bergson, “não provaria que há certa indeterminação nas coisas?”. O conceito de entropia e o papel das incertezas na dança das partículas de um sistema dinâmico, noções essas que respaldam a (e são respaldadas pela) realidade/existência do “tempo”, tanto quanto as leis ditas deterministas a descartam/desconsideram (LEVY F. L.; SANTO E. O. A., 2007).



Figura 5: Ilya Prigogine. Fonte: DE ALMEIDA C. M., 2004.

5.1.1.1 *Auto-organização e Estruturas Dissipativas*

A comunidade científica por muito tempo permaneceu resistente em aceitar a existência das reações oscilantes. E o principal motivo era a má interpretação do adjetivo oscilante. Erroneamente, a maioria dos pesquisadores considerou uma reação oscilante como análoga a um pêndulo, que passa por seu ponto de equilíbrio a cada ciclo de oscilação, violando assim os princípios da Termodinâmica, o que é inaceitável. Em qualquer processo espontâneo a energia livre de Gibbs diminui ao longo da reação. E uma vez que uma reação alcança o equilíbrio ela não pode voltar à condição inicial, pois isso resultaria em um aumento da energia livre. Mas um sistema químico oscilante não passa por seu estado de equilíbrio periodicamente no decorrer da reação. Como toda reação química, ela caminha sempre na direção do equilíbrio, sem que haja oscilação entre os reagentes e os produtos. A concentração dos reagentes diminui e a dos produtos aumenta, mas alguns intermediários podem sofrer oscilações em sua concentração. Portanto, um sistema químico oscilante só exibe oscilações até alcançar o equilíbrio (SHAKHASHIRI et al, 1992; EPSTEIN; POJMAN, 1998; PELLITERO; LAMSFUS; BERGE, 2013).

Em 1967, Prigogine apresentou pela primeira vez sua concepção de estruturas dissipativas, numa conferência proferida em um Simpósio Nobel em Estocolmo, e publicou a teoria completa, juntamente com Paul Gransdorff, em 1971, afirmando que estas estruturas não apenas se mantêm num estado estável longe do equilíbrio, como são passíveis de evoluir. Quando o fluxo de energia e de matéria que passa

através delas aumenta, elas podem experimentar novas instabilidades, transformando-se em novas estruturas, de complexidade crescente. A detalhada análise desse fenômeno notável, procedida por Prigogine, mostrou que, embora as estruturas dissipativas recebam sua energia do exterior, as instabilidades e os saltos para novas formas de organização são o resultado de flutuações amplificadas por laços de realimentação positivos (DOS SANTOS R. C. M, 2010).

Na tentativa de compreender as reações oscilantes, denominadas por Prigogine de estruturas dissipativas altamente organizadas, começou a analisar a complexidade que se manifesta, não só em sistemas físico-químico, como também na biologia, na sociedade, em varias situações típicas que aparecem na dinâmica de sistemas. Tendo como principais duas situações uma é o caráter caótico em sistemas físicos e outros, quando a ideia de que um sistema pode ser determinístico, porém com comportamento imprevisível. A razão deste fato pode se dar a extrema sensibilidade (hipersensibilidade) em relação as condições iniciais. A outra, sendo aquela que nos interessa aqui, é o caso de sistemas abertos levados para longe do equilíbrio pela ação de fontes externas intensas, quando resulta possível a emergência de padrões ordenados em uma escala macroscópica. Estas são as estruturas dissipativas, assim chamadas por Prigogine (VASCONCELLOS R. A. *et al.* 2015).

Neste sentido o termo de “estrutura dissipativas” ganha o seguinte significado, “dissipativas” por acontecerem em sistemas abertos em condições fora do equilíbrio termodinâmico, isto é, em seu regime dissipativo; e o termo “estruturas” porque dão lugar a um comportamento coerente em um nível macroscópico envolvendo um número enorme de componentes individuais do sistema (moléculas, átomos, quase partículas, etc.). Considerando que estas estruturas dissipativas são auto-organizadas porque, esta presente uma organização a nível temporal, espacial, ou funcional, desse número enorme de componentes ocorrendo em uma escala macroscópica, e auto pelo motivo de que tal organização é o resultado das características peculiares das leis de evolução do estado macroscópico do sistema, não sendo impostas por nenhum agente externo (VASCONCELLOS R. A. *et al.* 2015).

A concepção de auto-organização inicialmente introduzida pela cibernética foi modificada para incluir a criação de novas estruturas e de novos modos de comportamento nos processos de desenvolvimento, de aprendizagem e de

evolução. Pode-se, assim, partir das características comuns a todos os modelos até hoje desenvolvidos, nas mais diferentes frentes teóricas, para conceituar a auto-organização como o surgimento espontâneo de novas estruturas e novos padrões de comportamento em sistemas abertos, longe do equilíbrio, os quais ostentam laços de realimentação internos e são passíveis de descrição matemática por meio de equações não-lineares (DOS SANTOS R. C. M, 2010)

A maior parte do esforço de pesquisa por Prigogine desenvolvido foi na tentativa de entender como ordem e organização podem emergir de condições complexas envolvendo aleatoriedade, estocasticidade e caoticidade. O que ele chamava de “ordem a partir das flutuações”. Aqui, o termo “ordem” é empregado como os físicos costumam fazer até hoje, englobando não só a ordem matematicamente definida, mas também a noção, mais complexa, de “organização”. É assim utilizado tanto para designar a ordem por simetria, sequenciamento, etc., como acontece na formação dos cristais, como para denotar as formas complexas de organização, com maior organicidade, como no caso dos sistemas vivos. Ou seja, Prigogine trabalhou principalmente com a rota que leva do que é entrópico ao que é organizado. E com isso, teve que elaborar o problema da irreversibilidade temporal nos processos naturais, abandonando a visão clássica newtoniana, que sempre trabalhou com tempos reversíveis e com o predomínio do determinismo e da ordem. A expressão “flutuações” foi utilizada para falar de sinais complexos, sejam formas de ruído ou não (VIEIRAA. J., 2003)

Os conceitos de bifurcação (o que é da ordem do acontecimento novo) e o de flutuação (o que diz respeito ao não previsível que está em potencial) constroem as bases epistemológicas do pensamento prigoginiano e se constituem em ferramentas para a emergência das ciências da complexidade, figura 6 (ALMEIDA C. M., 2004).

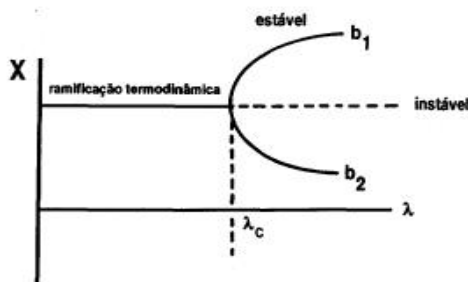


Figura 6: Bifurcação proposta por Prigogine. Fonte: Google.

Longe do equilíbrio, em compensação, a situação é muito distinta. Produzem-se as bifurcações, pontos de encruzilhadas nos quais a matéria elege um caminho ou outro. Essa eleição está sujeita ao acaso e às probabilidades e introduz um elemento histórico, contingente, na descrição dos fenômenos físicos: somente algumas possibilidades se atualizarão, não todas. Os pontos de bifurcação são zonas altamente instáveis, muito sensíveis a qualquer mínima alteração ou modificação de seu ambiente. As perturbações, uma vez ocorridas, amplificam-se. Isso se “denomina sensibilidade às condições iniciais e é característica distinta do caos, a marcada instabilidade mais radical” (IBÁÑEZ, 2010, p. 117).

Ao longo de suas investigações científicas, Prigogine percebeu que, juntamente com as estruturas clássicas de equilíbrio, aparecem também, a uma distância suficiente do equilíbrio, estruturas dissipativas coerentes, que são novas organizações espaços-temporais surgidas de uma situação instável no equilíbrio, as leis da natureza são universais; longe do equilíbrio, tornam-se específicas, dependendo dos tipos de processos irreversíveis. Longe do equilíbrio, a matéria adquire novas propriedades, nas quais as flutuações e as instabilidades são marcantes para a escolha de um novo regime de funcionamento do sistema. As correlações de longo alcance aparecem em condições de não equilíbrio. Em um tom metafórico, podemos dizer que, no equilíbrio, a matéria é cega, ao passo que, longe do equilíbrio, ela começa a ver (PRIGOGINE, 1996).

Em 1968, Prigogine e Levefer apresentaram um modelo simples de reação química que mostrava uma instabilidade que podia aparecer longe do equilíbrio e dar lugar a comportamentos oscilantes. Através da análise do “Brusselator”, assim chamado, devido às propagações químicas e numerosos fenômenos que se produzem longe do equilíbrio (Figura 7).

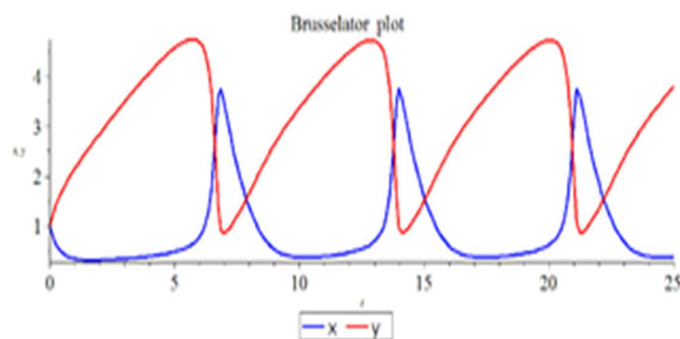
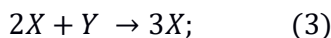


Figura 7: O Brusselator: oscilações de X e Y obtidas por simulação numérica.

Esse modelo possuiu uma etapa trimolecular descrita na reação (Eq. 7):

Equação 10: Mecanismo de reação proposta por Prigogine.



Vê-se o caráter catalítico deste esquema: X produz Y , mas é produzido em compensação por Y (reação 2 e 3). O balanço é $A + B \rightarrow D + E$. As concentrações dos reagentes A e B são mantidos com valores constantes. Os produtos D e E são extraídos à medida em que são produzidos. O sistema é mantido homogêneo (PRIGOGINE I., KONDEPUDI D., 2001)

Mediante a descrição apresentada acerca dessas estruturas, ainda que conheçamos o estado inicial de um sistema o processo de que ele é sede e as condições nos limites, não podemos prever qual dos regimes de atividades esse sistema escolherá. Um sistema que progressivamente se afasta do equilíbrio ao longo do tempo, em sua evolução, possui o elemento histórico. Assim, segundo a perspectiva prigoginiana, a atividade humana, criativa e inovadora, imbuída de historicidade, não é estranha à natureza. “Podemos considerá-la como uma amplificação e uma intensificação de traços já presentes no mundo físico e que a descoberta dos processos longe do equilíbrio nos ensinou a decifrar” (PRIGOGINE, 1996. p. 4). Isso significa que não estamos separados da natureza e que o elemento histórico nos tece em conjunto.

Para ele, já não se pode fazer ciência sem que se exponham, em nossas descrições, as raízes da irreversibilidade, pois, conforme assegura, o que marca a transição entre a “velha” e a “nova” ciência é a inclusão do elemento temporal, o qual, no nível macroscópico, desempenha um papel construtivo fundamental na natureza (DOS SANTOS R. C. M, 2010).

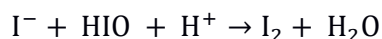
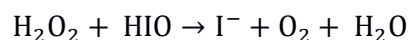
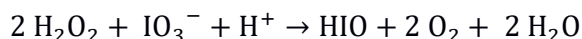
6 EXEMPLOS DE REAÇÕES OSCILANTES

6.1 Oscilador BR (Briggs-Rauscher)

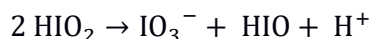
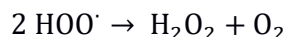
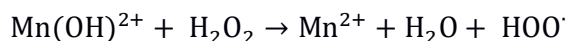
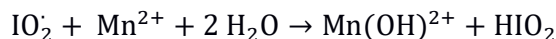
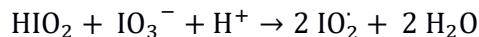
Esse sistema oscila por cerca de 7 minutos à temperatura ambiente apresentando umas 35 oscilações resultantes das flutuações na concentração de iodo e iodeto, com formação ou não do complexo azul com o amido. Após a fase oscilatória, a reação química continua tendendo para o equilíbrio com a liberação do CO_2 e permanecendo na cor azulada, ou seja, no final da reação resta-se apenas o iodo.

A reação oscilante consiste no uso dos reagentes como, iodato de potássio (KIO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido malônico, sulfato de manganês (MnSO_4), amido e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), tendo uma duração de a temperatura ambiente, variação de cor da reação BR varia entre amarelo e azul (DE JESUS C.H., 2018).

Após a combinação das soluções incolores, os íons IO_3^- reagem com H_2O_2 produzindo o ácido hipoiódico (HIO), essa reação é catalisada no íon manganês II (Mn^{2+}), que parcialmente é reduzido a iodeto pela água oxigenada. HIO reage com íon iodeto (I^-) formando iodo e que reage lentamente com o ácido malônico formando iodeto novamente de acordo com as reações abaixo:



O efeito catalítico do manganês é mostrado nas reações a seguir:



A solução fica âmbar quando um pouco de I_2 é produzido, depois fica azul quando a concentração de I^- for superior à concentração de HIO . A alteração de cores se dá até que todo o ácido malônico seja consumido, variando entre as cores amarelo para azul (figura 8) (DE JESUS C.H., 2018).

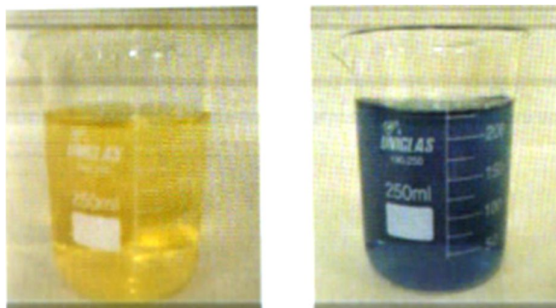


Figura 8: Variação de cor da solução no oscilador (BR). Fonte: COUTINHO H., 2018.

6.2 Oscilador BZ (Belousov- Zhabotinsky)

Nesse sistema, é utilizado os seguintes reagentes, bromato de sódio (NaBrO_3), água destilada, ácido malônico, brometo de sódio (NaBr), ácido sulfurico (H_2SO_4), nitrato de cério amoniacal $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ e vinte gotas de ferroína (DE JESUS C.H., 2018).

O íon cério no sistema fica oscilando entre os estados de oxidação (III), incolor, e o (IV) de cor amarela, sem a presença da ferroína, quando se utiliza a ferroína no sistema a solução terá coloração vermelha no estado reduzido e azul no estado oxidado (DE JESUS C.H., 2018).

A fase inicial do oscilador BZ, a tonalidade verde seria consequência da mistura azul do complexo com o amarelo do íon Ce^{4+} . Esse oscilador produz um período de oscilação inicial maior que o oscilador BR (DE JESUS C.H., 2018).

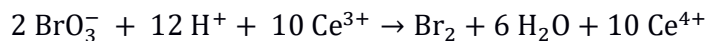
O mecanismo do oscilador BZ pode ser dividido em dois processos. O processo 1 é representado pela equação global abaixo:



Essa reação representa a redução dos íons bromato (BrO_3^-) pelos íons brometo (Br^-), através de uma série de transferências de oxigênio, reduções de 2 elétrons. A geração de bromo no sistema confere à solução de coloração âmbar, que desaparece à medida que o bromo reage com ácido malônico, conforme a equação a seguir:



Uma vez que no processo 1 fornece uma quantidade suficiente de intermediários e consome a maior parte de Br^- , o segundo processo começa a dominar. Apresentando assim a respectiva reação global:



O processo 2 produz Ce(IV) e Br_2 e ambos oxidam o material orgânico, gerando íons brometo. Como a concentração deste íon volta a aumentar, o processo 1 volta a dominar, as variações de cores é de verde a azul, violeta e finalmente vermelho (figura 9) (DE JESUS C.H., 2018).

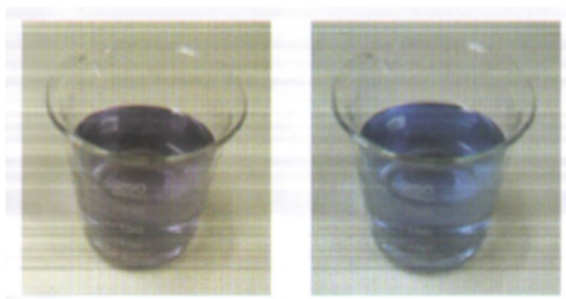


Figura 9: Variação de cor da solução no oscilador BZ. Fonte: COUTINHO H., 2018.

6.3 Oscilador de Ácido Gálico

Esse oscilador é uma adaptação de um oscilador investigado por M. Orbán em 1978, a qual pertence à classe de osciladores com bromo não catalisados. No sistema contendo bromato, ácido gálico e ácido sulfúrico, foi reportado por Orbán somente um conjunto de oito oscilações. Em 1992 decidiu por a ferroína como catalizador e indicador redox, o que lhe permitiu observar um grande número de oscilações, mais de 30.

Seu sistema de oscilação consiste nos seguintes reagentes: ácido gálico, NaOH , ácido sulfúrico H_2SO_4 , NaBrO_3 e ferroína. Possuindo assim uma coloração de vermelho para verde e vice-versa (figura 10) (DE JESUS C.H., 2018).

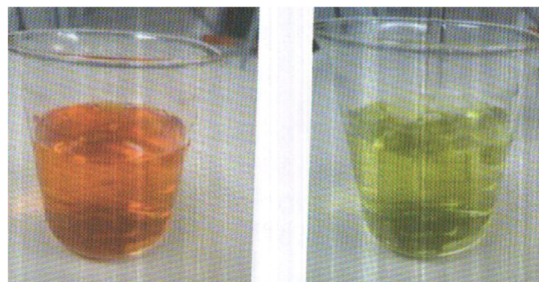


Figura 10: Variação de cor da solução no oscilador de ácido gálico. Fonte: COUTINHO H., 2018.

6.4 Oscilador com Evolução de Gás (GEO)

Há um século, Morgan em 1916 observou a evolução oscilatória de monóxido de carbono (CO) durante a decomposição de ácido fórmico em ácido sulfúrico concentrado. Sendo assim a primeira reação química oscilante, descoberta cinco anos antes da reação Bray- Liebhafzky e quarenta anos antes do oscilador Belousov-Zhabotinsky. Desde então, muitos outros osciladores com evolução de gás (GEO) foram descobertos.

Na desidratação do ácido fórmico catalisada por ácido H_2SO_4 , parece que a nucleação homogênea da solução supersaturada tem um papel importante no mecanismo da evolução oscilatória do CO. Quando o ácido nítrico (HNO_3) também esta presente, além do CO e o dióxido de carbono (CO_2) formando, outros gases de nitrogênio aparecem, gerando tonalidades amarelas e azuladas devido à presença de destes gases. Bowers e Noyes, em 1983, reportaram uma serie de experimentos com outros ácidos orgânicos, como ácido málico, oxálico, tartárico, cítrico e malônico, contudo o sistema com ácido fórmico é um dos mais notáveis, seja devido à baixa temperatura para se desenvolver, seja devido ao grande número de oscilações da pressão do sistema observadas.

Nos osciladores GEO's, o gás é liberado pela espuma onde é monitorado por medidores de pressão, acoplados a finos tubos de saída do gás e é possível perceber visualmente essas variações de pressão pela formação e destruição de espuma, cuja altura num tubo cilíndrico varia com o processo oscilatório.

6.5 Oscilador Espacial

A oscilação temporal é estabelecida quando a solução é bem agitada, na ausência de agitação pode haver zonas de heterogeneidade de concentração de

espaço.

Zaikin e Zhabotinsky (1970) foram os primeiros a reportar o surgimento de ondas químicas num sistema composto de bromato, ácido malônico, ácidos bromomalônico, ácido sulfúrico e ferroína quando a solução era espalhada numa fina camada numa Placa de Petri. Field e Noyes explicaram esse fenômeno através de um mecanismo de reação baseado na oscilação temporal de intermediários acoplado com a difusão deles (DE JESUS C.H., 2018).

Esse fenômeno é conectado às oscilações químicas. São ondas viajantes de atividade química. Para alguns sistemas oscilantes sob concentrações adequadas, ondas de concentração podem surgir e viajar através da solução por difusão. O resultado obtido é devido ao espalhamento da solução em fina camada em adicionada à placa de Petri. Essa formação de ondas em um sistema homogêneo é devido a uma flutuação randômica de concentração criando assim uma “semente” de concentração que perturbe o sistema, (suponha que um estado reduzido), acarretando numa mudança de estado para outra região (agora oxidado) e induzindo autocataliticamente as regiões vizinhas. Essa perturbação se propaga radialmente ao redor da “semente”, como a reação é oscilante, zonas centrais do disco volta ao estado inicial, neste caso reduzido. Frentes de ondas surgiram por consequência e se aniquilam com outras frentes graça a outras “sementes” no sistema reacional.

Existem diversos osciladores espaciais baseados em compostos orgânicos tais como, anilina, fenol, ácido 4-aminobenzenosulfônico, e etc., mas o mais conhecido é o que baseia-se na reação oscilante BZ, a qual utiliza-se os seguintes reagentes, bromato de sódio (NaBrO_3), brometo de sódio (NaBr), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido malônico e ferroína. Após algum tempo, começa a se formar na solução vermelha e pontos azuis que viajam pela solução em forma de anéis. Essas ondas viajantes são também oscilatórias, resultando assim num lindo mosaico de anéis azuis e vermelhos intercalados e que se anulam quando uma frente de ondas se encontra com a outra frente (Figura 11) (DE JESUS C.H., 2018).

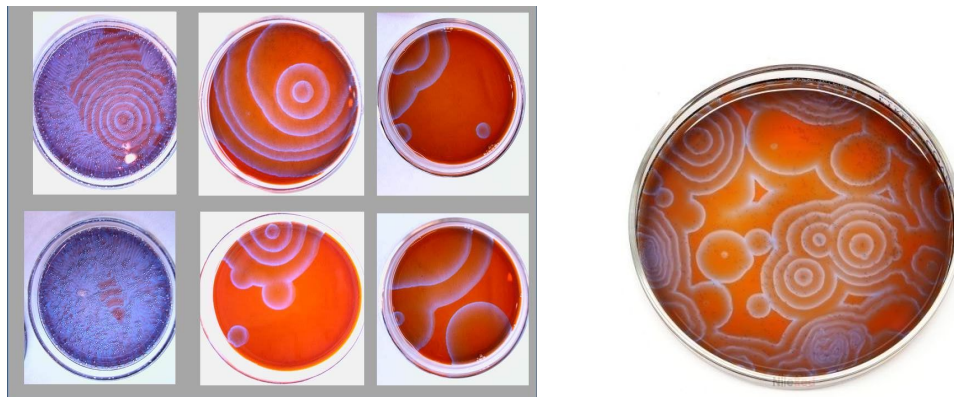


Figura 11: Oscilador espacial baseado no sistema BZ. Fonte Google.

Oscilações químicas estão por toda parte na natureza controlando inúmeros processos naturais como ritmos ultradianos (batimentos cardíacos), ritmos circadianos (vigília-sono), ciclos hormonais, ciclo de Krebs, entre outros. A existência desses ritmos nas funções regulatórias é uma característica marcante dos sistemas vivos. Desta forma torna-se importante o estudo físico-químico de sistemas oscilantes que podem servir como análogos de sistemas biológicos, que são menos tratáveis do ponto de vista matemático e experimental (EPSTEIN; NOGUEIRA, 2011).

7 DISCUSSÕES

As reações oscilantes estão entre as reações demonstrativas mais fascinantes dentro da química. Nas duas reações apresentadas neste trabalho, uma mistura de soluções apresenta uma sequência de cores que se repete periodicamente e a outra forma ondas.

Para que pudéssemos reproduzir a reação em laboratório foi necessária a compra do kit fornecido por Honerio Coutinho de Jesus, que é autor do livro *O Show da Química* onde buscamos a metodologia para o desenvolvimento da reação. A compra do kit foi necessária (figura 12), pois em nossos laboratórios não tinha o substrato orgânico, o ácido malônico. Este kit possui vários reagentes de modo fracionado (um pouco de cada reagente), que conseguisse reproduzir os mais variados sistemas de osciladores que caracteriza as reações oscilantes (figura 13).



Figura 12: O kit completo do Show da química. Fonte: Google.



Figura 13: Kit fornecido para desenvolver a reprodução das reações oscilantes. Fonte: Própria.

Essas reações oscilantes são muito sensíveis, obrigando-nos assim a ter uma maior atenção nas preparações das soluções, pois qualquer perda de massa na hora da pesagem pode interferir no resultado das oscilações.

Quando realizamos a reprodução do oscilador espacial BZ não conseguimos uma melhor visualização das ondas viajantes e nem a formação mais nítida dos pontos azuis, devido ao tamanho da Placa de Petri, por ser grande, para a pouca quantidade de solução, perda da massa do cério durante a transferência e a contaminação da solução. Obtivemos ondas de forma circulares bem brandas (figura 14). De acordo com Coutinho, as ondas viajantes são mais intensas e azuladas. Essas ondas são obtidas através da difusão de seus intermediários da solução, como o ácido malônico e o ácido sulfúrico.



Figura 14: Oscilador Espacial BZ, obtido experimentalmente. Fonte: Própria.

Na reação oscilante no oscilador BZ, repetimos o procedimento duas vezes. Na primeira tentativa obtivemos todas as cores descritas na literatura. Já na segunda tentativa não conseguimos visualizar as oscilações, devido à contaminação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a perda de massa do nitrato de cério amoniacal. A contaminação do ácido sulfúrico foi obtida por meio da utilização de uma pipeta com vestígios de sujeira, e a perda de massa do cério adquiriu-se na transferência de uma vidraria para outra.

Esse sistema de oscilações do mecanismo BZ é dividido em dois processos, no primeiro processo, obtendo-se assim as cores azul (D), violeta (B), verde (C) e vermelha (A), essas cores são características dos seus respectivos íons (Br^- e Ce III/IV) e da sua reação com o intermediário o ácido malônico.

Na fase inicial, no primeiro processo a cor vermelha/âmbar (figura 15-A), que

obtivemos é devido a redução do íon bromato (BrO_3^-) pelo íon brometo (Br^-), caracterizando da presença de bromo na solução (Eq.11), quando a coloração começa a ficar com coloração violeta é devido a reação do bromo com o ácido malônico (Eq.12), que é o intermediário da reação (figura 15-B), de acordo com as equações abaixo:

Equação 11: Reação global da redução do íon bromato pelo íon brometo.

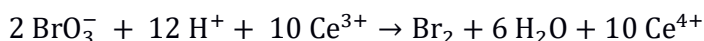


Equação 12: Reação do bromo com o ácido malônico.



Quando o processo um fornece uma quantidade suficiente de intermediários e consome a maior parte de Br^- , o processo dois começa a dominar de acordo com a (Eq. 13).

Equação 13: Equação global da produção do íon cério.



Neste processo dois tem-se a obtenção do íon cério (IV) e Br_2 , tendo assim a coloração azul (figura 15-D), tanto o íon cério (IV) quanto o bromo (Br_2) oxidam o material orgânico, que neste caso foi utilizado o ácido malônico, gerando íons brometo. Como a concentração deste íon volta a aumentar o processo um volta a dominar, acarretando assim em um sistema oscilatório. A coloração verde obtida (figura 15-C), é uma consequência da mistura do complexo (ferroína) com o amarelo do íon Ce^{4+} .

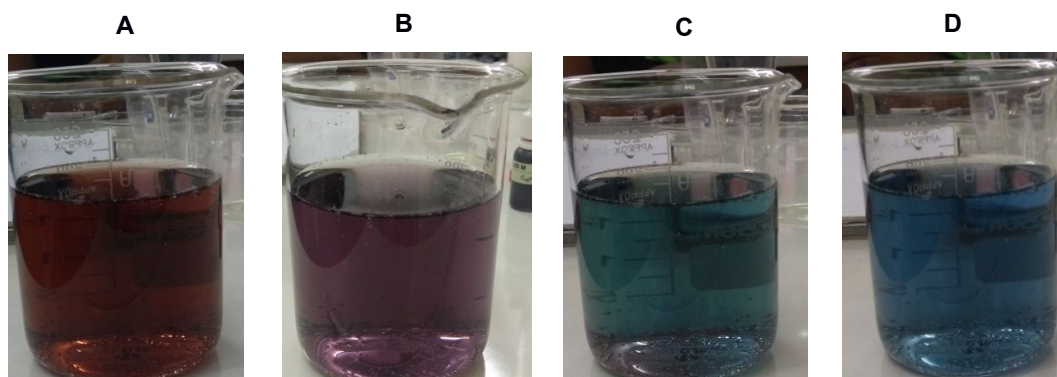


Figura 15: Variações de cores na solução do oscilador BZ, obtido experimentalmente, A-vermelha/âmbar, B- violeta, C- verde e D- azul. Fonte: Própria.

Segundo Prigogine em qualquer processo espontâneo a energia livre de Gibbs diminui ao longo da reação. E uma vez que uma reação alcança o equilíbrio ela não pode voltar à condição inicial, pois isso resultaria em um aumento da energia livre. Mas um sistema químico oscilante não passa por seu estado de equilíbrio periodicamente no decorrer da reação. Como toda reação química, ela caminha sempre na direção do equilíbrio, sem que haja oscilação entre os reagentes e os produtos. A concentração dos reagentes diminui e a dos produtos aumenta, mas alguns intermediários podem sofrer oscilações em sua concentração. Portanto, um sistema químico oscilante só exhibe oscilações até alcançar o equilíbrio. Longe do equilíbrio, a matéria adquire novas propriedades, novos caminhos nas quais as flutuações e as instabilidades são marcantes para a escolha de um novo regime de funcionamento do sistema.

8 CONCLUSÃO

Mediante a idealização deste trabalho verificamos sua importância do estudo e análise sobre a entropia. Analisamos que a entropia não pode ser somente associada ao grau de desordem, termo trago por cientistas e autores de diversos livros, até mesmo os futuros graduandos da disciplina de química na intenção de facilitar a concepção sobre o conteúdo, pois de acordo com a perspectiva de Prigogine a entropia ela está muito além da desordem, ela também está relacionada a auto-organização e ao caos que se encontra longe do equilíbrio. Nesta mesma análise de Prigogine os termos entrópicos também está relacionado a irreversibilidade e as interações moleculares, afirmando assim ;” se as leis surgem para explicar os fenômenos da natureza, e se essas mesma lei não consegue explicá-las de nada servem”.

As reações oscilantes a qual reproduzimos dois sistemas de osciladores em laboratório é uma boa problemática pra colocar em cheque o termo desordem, pois como vimos ao longo das discussões, estas reações são tidas como auto-organizadas.

Ilya Prigogine principal teórico analisado nos proporcionou uma melhor justificativa ou análise do comportamento dessas reações, onde as chamou de estruturas dissipativas. Estrutura por que tem a capacidade de se organizar-se, dissipativas por que parte da sua energia é dispersada, ocasionando assim um balanço energético da entropia e a energia livre de Gibbs.

Prigogine, para mim é um dos principais cientistas da contemporaneidade, por trazer uma reflexão de como se pensar ciências, buscando a retomada da aproximação do homem com a natureza, com a filosofia. Em uma das suas obras Prigogine cita a seguinte frase “As leis surgiram para explicar os fenômenos da natureza, se essas mesmas leis não conseguem explicar as interferências, as complexidades do universo, de nada servem”. Foi a partir dessa análise sobre o tempo que ele construiu uma das mais interessantes teorias, as estruturas dissipativas.

A termodinâmica Clássica não conseguiu justificar essas reações oscilantes por não diferenciar o passado do futuro e nem tão pouco considerar que qualquer sistema, seja ele físico-químico, biológico e dentre outros, pode ocorrer interferências tendenciando á complexidade e ao caos.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Refazer os experimentos de modo que se perceba a reprodutibilidade dos resultados.
- Levar esta discussão sobre a reação oscilante e sua relação com a entropia para a sala de aula, pois a entropia como foi elencada no trabalho é um assunto que ainda tem muito a ser explorado nos cursos de química nos seus mais diversos níveis. Por ser um tema estruturante pra a química, é preciso explorar metodologias para o professor de química, em especial o da educação básica, para que ele possa ter uma compreensão mais ampla do significado e implicações de entropia.
- Evidenciar que é possível reproduzir a reação oscilante nas salas de aulas, nos seus diversos níveis de ensino, médio e superior, com a finalidade de validar de forma clara a importância da entropia, por não ser um conteúdo trivial.
- Ressaltar e discutir os trabalhos de Prigogine, trazer esse autor como a peça chave nas discussões sobre entropia e acima de tudo a maneira de como se pensar ciências, fazendo a aproximação do homem com a natureza e com a filosofia. Apresentando assim um dos seus belos trabalhos as estruturas dissipativas.

10 REFERÊNCIAS

ALMEIDA C. M., **A ciência como bifurcação: uma homenagem a Ilya Prigogine**- Artigo extraído da Revista FAMECOS, Porto Alegre, nº 23, abril quadrimestral, 2004.

ARROIO ET AL., **O Show Da Química: Motivando O Interesse Científico**. - Quim. Nova, Vol. 29, No. 1, 173-178, 2006.

DAHMEN R. S., **A obra de Boltzmann em Física**. - Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 3, p. 281 - 295, (2006).

DE JESUS C.H ., **Show de química: aprendendo química de forma lúdica experimental** .- 3ª edição; São Paulo, Editora livraria da física, 2018.

DOS SANTOS R. C. M, **Ilya Prigogine: Estabilidade afastada do equilíbrio e irreversibilidade temporal**. - Projeto de mestrado, Goiânia, 2010.

EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A., **An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: oscillations, waves, patterns and chaos**.-New York: Oxford University Press, 1998. 392 p.

EPSTEIN, I. R.; SHOWALTER, K., **Nonlinear Chemical Dynamic: Oscillations, patterns and chaos**.-The Journal of Physical chemistry, v. 100, n. 31, p. 13132 – 13147, 1996.

FARIA R. B.,**Introdução aos sistemas químicos oscilantes**. - Química Nova, v. 18, n.3, p. 281 – 293,1995.

GIBBS W. J., **Transactions connecticut academy of arts and sciences**. - Vol.3, Published by the academy, 1874 to 1878; p. 108 e 109.

IBÁÑEZ E., **Historicidad e irreversibilidad em la concepción prigoginiana y agustiniana del tiempo.**- Asociación Revista de Filosofía de Santa Fe. Santa Fé, República Argentina, p. 107-124, 2010.

LEVY F. L.; SANTO E. O. A., **Tríade distinção–união–incerteza: os pensamentos de Edgar Morin e de Ilya Prigogine como contribuição à área de ensino de ciências.** - Acta Scientiae, v.9, n.2, jul./dez. 2007.

MAIA O. F. L., **Determinação potenciométrica de paracetamol em formulações farmacêuticas através da reação oscilante de Belesouv- Zhabotinsky por perturbação do padrão de oscilação.**- Projeto de mestrado, Viçosa – Minas Gerais, 2009.

MOURA M., **Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica.** - Projeto de mestrado, Rio de Janeiro, 2016.

NAGAOA R.; VAREALA H., **Padrões de Turing em sistemas químicos,** Química Nova, Vol. 39, N°. 4, 474-485, 2016.

PÁDUA B. A., **A história da termodinâmica clássica: uma ciência fundamental** - 1ª edição– Londrina: Eduel, 2010.

PÁDUA B. A.; PÁDUA G. C.; SILVA C. L. J.; MARTINS S. R.; POSTALI B. F.; TIRITAN C. A. L., **Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: aspectos conceituais básicos**- Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina, v. 29, n. 1, p. 57-84, jan./jun. 2008.

PAULA J. e ATKINS P., **Físico-química** – Vol. 1, 9ª edição – Editora LTC, São Paulo, 2012.

PINTO J. W., **Bioquímica Clínica.**- 1ª edição- Editora Guanabara Koogan LTDA, Rio de Janeiro, 2017.

PRIGOGINE I. , **Autobiografia**- Texto publicado originalmente em PRIGOGINE, I. (1987), MARGEM, SÃO PAULO, Nº 17, P. 221-233, JUN. 2003.

PRIGOGINE I., ESTENGERS I., **A nova aliança: metamorfose da ciência**.- Revista de Administração de Empresas São Paulo, 34(1): 100-103 Jan./Fev. 1994.

PRIGOGINE I., **Exploring complexity**. - North-Holland, Elsevier Science Publishers B.V. 0377-2217/87, (1987).

QUADROS S., **A termodinâmica e a Invenção das máquinas Térmicas**. - Editora Scipione, São Paulo, 1996.

VASCONCELLOS R. A., RODRIGUES G. C. e LUZZI R., **Complexidade, auto-organização e informação em sistemas dinâmicos**- Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 37, n. 2, 2314-4 (2015).

VIEIRA J., **Entre o tempo e a eternidade**.- Texto extraído da Revista Galáxia da PUC SP, nº 6. Outubro de 2003, p. 291 a 299.