

O afastamento ao equilíbrio na origem de comportamentos complexos da matéria *

Grégoire Nicolis ^a

Introdução

Dizer que os seres vivos são sistemas complexos possuidores de uma ordem e de uma coerência muito grandes é uma afirmação que em pouco ultrapassa a redundância. Em todos os níveis de organização biológica, da mais ínfima bactéria ao ser humano, encontram-se sempre fenómenos de regulação e formas espaciais de grande diversidade, bem como ritmos temporais cujo período vai do segundo ao ano. Por outro lado os sistemas vivos possuem a capacidade de evoluir, de armazenar experiência e de a transmitir aos seus descendentes. É sem dúvida esta dimensão histórica — e através dela a inserção do tempo na matéria — que constitui a especificidade tão própria da vida quando comparada com outros fenómenos naturais.

Aceitando tal especificidade como parte integrante do nosso património, é contudo natural perguntar se o abismo existente entre as diferentes manifestações da vida e os fenómenos físico-químicos é realmente intransponível, por outras palavras, se a complexidade está limitada à biologia. O desenvolvimento verificado na Física e na Química nos últimos anos permite abordar de uma forma nova esta problema.

A perspectiva geral na qual esta abordagem se insere foi já definida na introdução de I. Prigogine. Hoje em dia constata-se que o abismo entre “desordem” e “ordem” e entre “simples” e “complexo” é muito mais pequeno do que se julgava. Assim, e retomando exemplos já apresentados na referida introdução, sistemas tão vulgares como um fluido aquecido ou uma mistura de compostos químicos podem, em certas condições, produzir fenómenos de auto-organização à escala macroscópica (a nossa escala) sob a forma de estruturas espaciais ou de ritmos temporais. A descoberta de tais fenómenos, que anteriormente se atribuíam exclusivamente à vida, sugere assim que a complexidade se encontra profundamente enraizada nas leis da natureza.

É objectivo destas breves notas dar uma visão de conjunto deste domínio das Ciências Físicas que se poderia designar por “Dinâmica dos Sistemas Complexos”. Após a apresentação de alguns conceitos de base serão referidos exemplos particularmente representativos que ilustram o aparecimento de comportamentos complexos no seio dos sistemas físico-químicos.

Instabilidade e bifurcações nos sistemas longe do equilíbrio

Todos nós temos uma ideia intuitiva de estabilidade graças à observação dos fenómenos mecânicos elementares: uma bola colocada no fundo de uma cova

está em equilíbrio mecânico *estável*, dado que qualquer pequeno deslocamento gera outro em sentido contrário, por forma a levar a bola de retorno à posição inicial. A mesma bola, quando colocada no alto de uma elevação, afastar-se-á da sua posição inicial a uma velocidade crescente em consequência do mais pequeno deslocamento: a posição de equilíbrio em que se encontra inicialmente é pois *instável*.

Consideremos agora uma situação menos elementar; um sistema de dimensões macroscópicas, contendo um número de moléculas da ordem do número de Avogadro ($\sim 10^{23}$), encontra-se imerso num meio cuja temperatura T_0 , pressão P_0 e composição química, expressa nas concentrações das espécies químicas C_0 , são passíveis de contrôlo.

Se os valores T_0 , P_0 e C_0 , respectivamente temperatura, pressão e composição do sistema, são iguais a T_0 , P_0 e C_0 , o sistema identifica-se de alguma maneira com o seu meio envolvente. Diremos então que se encontra no estado de *equilíbrio termodinâmico*. Qual a estabilidade deste estado? Tal como no caso da bola, perturbemo-lo ligeiramente provocando, por exemplo, um pequeno aumento local de temperatura na fronteira entre o sistema e o exterior. Verificaremos que a temperatura tenderá para a uniformização: a perturbação atenua-se com o tempo e acaba por desaparecer, sem que o sistema guarde dela qualquer traço. Diz-se que o estado de equilíbrio termodinâmico é *assintoticamente estável*.

Este tipo de estabilidade é na realidade mais extremo do que a estabilidade dos estados de equilíbrio mecânico atrás referida. Com efeito, num sistema conservativo regido pelas leis da mecânica, o regresso ao estado de equilíbrio estável faz-se por um movimento oscilatório em torno desse estado que o móvel executa indefinidamente. Pelo contrário, no estado de equilíbrio termodinâmico o sistema atinge num tempo finito um regime único, independente do tempo. A estabilidade do equilíbrio termodinâmico traduz pois, de forma particularmente notável, o carácter irreversível de uma grande variedade de fenómenos existentes na Natureza.

Esta universalidade evolutiva desaparece desde que o sistema esteja longe de equilíbrio. Verifica-se nesse caso que as duas propriedades características do estado de equilíbrio, unicidade e estabilidade, podem não existir. A razão desta alteração profunda é que o desvio

* Publicado com a autorização do autor. Traduzido de *Nouvelles de la Science et des Technologies*, vol. 2 (Março 1984) por Mário N. Berberan e Santos.

^a Service de Chimie Physique II Campus Plaine — Université Libre de Bruxelles
Bouvêlard du Triomphe
1050 BRUXELLES

em relação ao equilíbrio permite ao sistema manifestar toda a complexidade da sua cinética.

Nessas condições pode dar-se um novo fenómeno, conhecido na teoria dos sistemas dinâmicos pelo nome de *bifurcação*. Caracterizemos o estado do sistema pelo parâmetro λ . Teremos então um diagrama como o da figura 1. Suponhamos que para $\lambda=0$ o sistema está em equilíbrio. O contínuo de estados que nasce desse ponto mantém a unicidade e a estabilidade (caracterís-

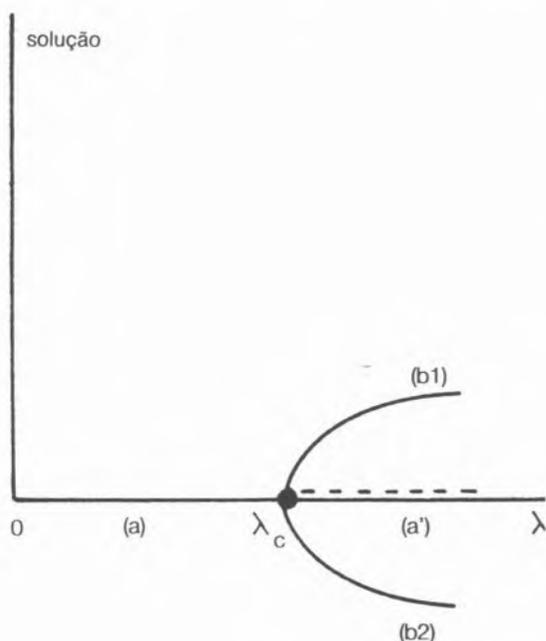


Figura 1
Representação gráfica do fenómeno de bifurcação

ticas do equilíbrio) para um intervalo mais ou menos largo de valores de λ_c para além do qual os estados correspondentes à extrapolação da linha anterior são incapazes de amortecer as perturbações. O sistema evolui então para novos estados, distintos dos anteriores para $\lambda \neq \lambda_c$ mas que se confundem com estes para $\lambda = \lambda_c$. Diremos que λ_c é um *ponto de bifurcação*. Pode mostrar-se que se trata de um fenómeno típico, na medida em que se dá em inúmeras classes de sistemas físico-químicos. Para além disso, são assim introduzidas verdadeiras quebras na evolução do sistema. Do ponto de vista matemático estas traduzem-se pela dependência única das soluções com o desvio ao ponto de bifurcação, $\lambda \neq \lambda_c$. Do ponto de vista físico a situação é ainda mais marcante. Com efeito a bifurcação é um momento de tomadas de decisões, pois em λ_c o sistema vê-se confrontado com escolhas múltiplas. Torna-se assim muito sensível a efeitos aleatórios, que por meio das flutuações estatísticas acabam por decidi-lo por um dos estados acessíveis. Uma vez entrado num dos ramos que parte da bifurcação, o sistema terá um percurso largamente determinado pela escolha no ponto crítico. De certa forma, ele constitui-se daí em diante em *objecto histórico*, pois trará para sempre em si a marca dos acontecimentos passados prevaletentes em cada um dos pontos de bifurcação sucessivamente encontrados. Em suma, para além dos elementos determinísticos, conceitos tais como o acaso e a história desempenham um papel primordial na evolução.

Instabilidades químicas

Um domínio onde se encontram fenómenos de bifurcação especialmente notáveis é o da Cinética Química. Um caso experimental muito conhecido é a reacção de Belousov-Zhabotinski, que está no entanto longe de ser caso único.

Muitas famílias de reacções isotérmicas em fase homogénea apresentam comportamento análogo. O mesmo se passa com reacções de superfície e com reacções exotérmicas de grande importância industrial (catálise heterogénea, combustão) e também com reacções electroquímicas e fotoquímicas. Característica comum a todos estes processos é a existência de *passos cooperativos*, nos quais a velocidade de variação da concentração de uma substância já presente é condicionada pelo nível de concentração atingido por essa substância ou por outras a ela acopladas. Fala-se então de *retroacção*. Resumamos alguns comportamentos característicos que surgem depois da bifurcação.

O exemplo da figura 2 é o mais familiar. Descreve um *sistema de atracção periódica*, verdadeiro *relógio químico*. A evolução é representada de duas maneiras: variação da concentração com o tempo e trajectória no espaço das fases (o espaço das variáveis do sistema).

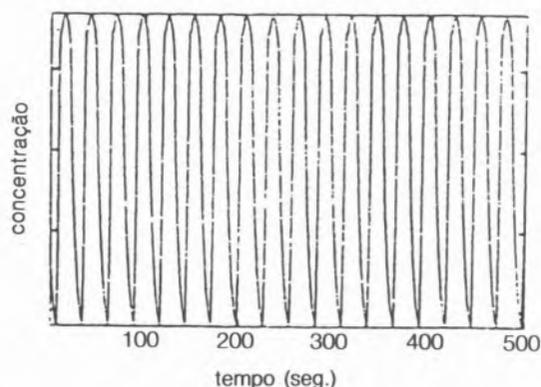


Figura 2a

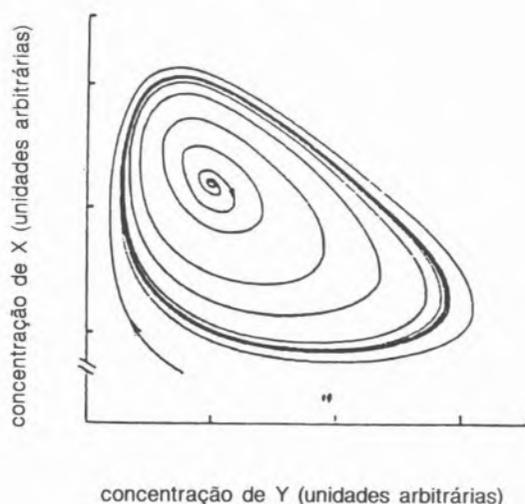


Figura 2b

Figura 2
DUAS MANIFESTAÇÕES DE UM RELÓGIO QUÍMICO.
(a): As concentrações dos produtos químicos variam ao longo do tempo de forma reprodutível, com uma amplitude e um período característicos de sistema;
(b): as trajectórias no espaço das fases convergem para uma curva fechada, o ciclo limite.

Ao cabo de um tempo longo o sistema atinge uma órbita fechada, reproduzindo de forma perfeitamente coerente uma única sucessão de estados. A amplitude e o período associados a este comportamento são determinados pelos parâmetros intrínsecos ao sistema (constantes cinéticas, etc.), independentemente das condições iniciais. Eis aqui uma diferença importante relativamente aos fenómenos periódicos mais familiares observados nos sistemas conservativos como o pêndulo, em que a órbita periódica depende das condições iniciais.

Pode assim afirmar-se constituírem os sistemas de atracção periódica o modelo natural de numerosos fenómenos rítmicos da Física, Química e Biologia.

De um ponto de vista fundamental, a aparição e persistência de um comportamento oscilante, auto-sustentado à escala macroscópica, implica que diferentes partes do sistema, estando a distâncias macroscópicas umas das outras, ajam de forma concertada. Por outras palavras, surgem no seio do sistema *correlações de longo alcance*, induzidas pelo afastamento ao equilíbrio, e que mantêm o sistema num estado organizado. Contudo, um sistema químico no qual os mecanismos reaccionais são capazes de produzir oscilações não gera necessariamente correlações de longo alcance. Para que tal suceda é necessário que a sincronização entre as diferentes partes do sistema, assegurada por fenómenos de transferência tais como a difusão, seja suficientemente eficaz. Pode mostrar-se que esta exigência só é satisfeita quando a dimensionalidade do espaço é relativamente elevada. Pode pois suceder, em certos casos, a inexistência de uma ordem global em todo o sistema. É precisamente o que se passa em sistemas quase bidimensionais como uma camada cuja espessura seja muito inferior às dimensões laterais. A figura 3 representa o comportamento típico de uma tal camada, na qual se dá a reacção de Belousov-Zhabotinski.

A impotência do sistema em manter uma oscilação global — manifestação de ordem e coerência perfeitas — traduz-se na aparição de centros de oxidação a partir de cada um dos quais se propagam trens de ondas de alcance limitado. Julga-se que o número de tais centros, bem como as características das ondas são tão determinados pelos parâmetros do sistema como pelas flutuações. Em particular as ondas de simetria cilíndrica nascem espontaneamente, enquanto que a formação de espirais está associada a fenómenos de nucleação.

Mais uma vez determinismo e acaso cooperam, para dar desta feita origem a formas espaciais num sistema inicialmente não estruturado. Designamos este fenómeno por *quebra de simetria*. A sua importância está longe de se limitar ao fenómeno químico apresentado. Numerosos fenómenos de natureza biológica, tais como a morfogénese aquando do desenvolvimento embrionário têm com efeito mecanismos muito semelhantes.

O fenómeno de bifurcação parece pois estar na origem de comportamentos complexos. Contudo, não é acontecimento singular. Constitui sim o princípio de toda uma sequência de transições capazes de conduzir a uma grande multiplicidade de soluções, mas também a um comportamento menos previsível resultando numa evolução errática conhecida pelo nome de *caos*. Numa dinâmica caótica situações inicialmente muito próximas, contrariamente ao relógio químico da figura 2, conduzem a evoluções divergentes.

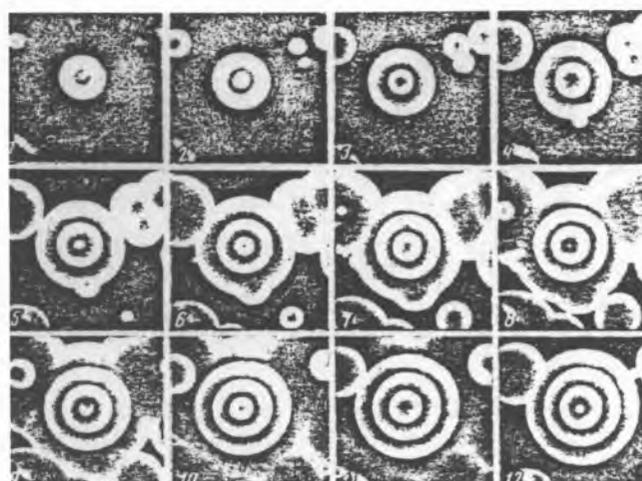
Um aspecto fascinante da evolução para o caos é a sua generalidade. Sistemas tão diversos como um

fluido em escoamento, uma cavidade ressonante ou uma liga em solidificação brusca apresentam, sob certas condições, comportamentos análogos.

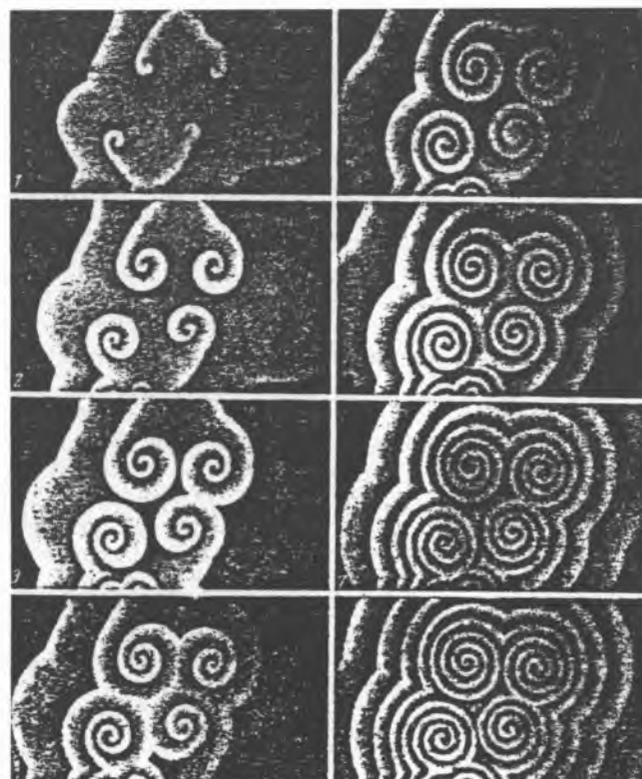
No caso dos fluidos tais comportamentos eram já conhecidos no século passado, após a descoberta da turbulência, mas a sua origem permanecia mal conhecida. Pensa-se actualmente não constituir aquela senão uma manifestação da tendência que os sistemas têm, sob certas condições, de evoluir de forma estocástica. Mais uma vez o aleatório intervém em força, e isto em domínios até há pouco considerados como determinísticos.

Conclusões

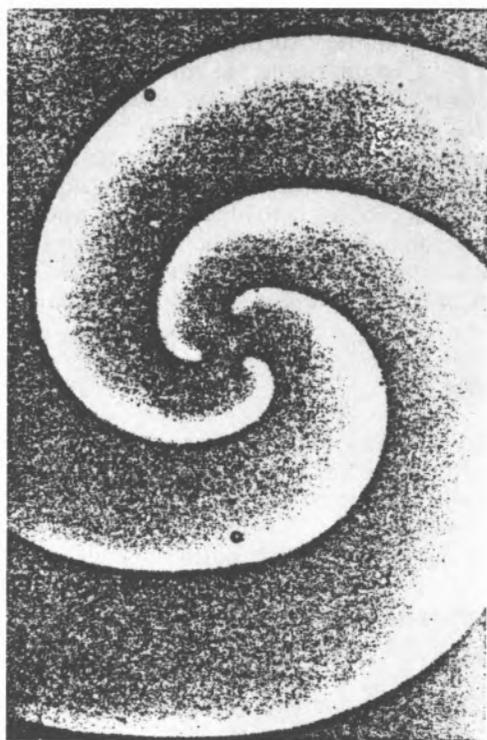
Uma das consequências mais notáveis da existência de bifurcações em sistemas longe do equilíbrio é o aparecimento de comportamentos radicalmente diferentes mas apresentados pelo mesmo sistema e integrados numa descrição única. Por outras palavras, apercebe-



(a)



(b)



(c)

Figura 3

Ondas de propagação numa camada horizontal de solução de Belousov-Zhabotinski

- (a) ondas concêntricas;
- (b) espirais simples;
- (c) espirais com diversos braços.

mo-nos de uma diversidade e de uma especificidade excepcionais dos estados de não-equilíbrio e, simultaneamente, de uma unidade profunda nos conceitos de base que intervêm na sua descrição. Podemos pois afirmar que os fenómenos de não-equilíbrio nos sistemas regidos por interacções não-cooperativas constituem o enquadramento natural para a compreensão dos comportamentos complexos da matéria.

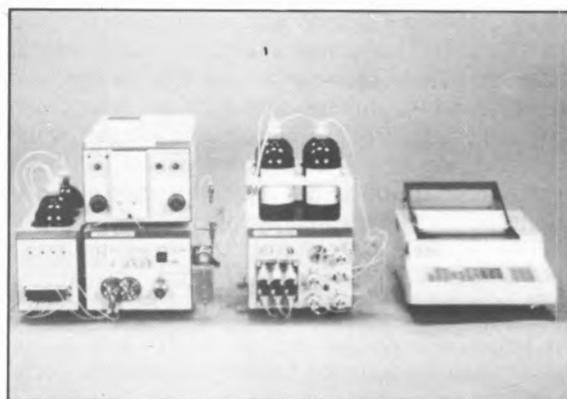
No artigo introdutório I. Prigogine insistiu no novo diálogo que o Homem mantém com a Natureza por meio de Ciência. É interessante constatar que um tal diálogo vai até à renovação de ramos da ciência que pareciam ter atingido um estado de maturidade definitiva, tais como a Mecânica Clássica e a Cinética Química.

A Cinética Química foi desde sempre uma ciência dos fenómenos irreversíveis, uma vez que as reacções químicas aproximam o sistema do seu estado de equilíbrio, mas era uma ciência determinística. O que constitui novidade do ponto de vista conceptual é o reconhecimento da importância dos factores aleatórios. Aqui como noutros campos, estamos apenas no início de uma mudança radical. Nos últimos anos o número de reacções oscilantes conhecidas tem aumentado de forma exponencial. Devemos ainda esperar novos progressos, à medida que esta nova abordagem fôr penetrando noutros domínios do conhecimento.

MERCK

Aparelhos HPLC

O sistema modular com todas as possibilidades



Aparelho base:

- sistema isocrático
- sistema de gradientes com mistura a baixa pressão
- sistema de gradientes com mistura a alta pressão

Detectores:

- Detector UV com comprimento de onda variável
- Detector de fluorescência com 2 monocromadores
- Detector de reacção

Integrador:

- Processador de dados com Printer Plotter
- Reintegração rápida
- Apresentação do cromatograma com linha base etc.

É favor pedir folhetos

Merck Portuguesa, Limitada
Rua Miguel Lupi, 12 — 1200 Lisboa
Tel. 67 70 24 — Telex 16112 MPLLI5 P

Divisão Químicos

Representantes de:
E. MERCK, Darmstadt/R.F.A.
Dynamit Nobel AG, Troisdorf, R.F.A.
Eppendorf Gerätebau Netheler +
Hinz GmbH, Hamburg R.F.A.