

50,00 ml de ácido clorídrico $2,00 \times 10^{-2}$ M), cujo calor de neutralização é igual a 55,8 kJ/mol. Pode-se também realizar a calibração eletricamente, com a vantagem de maior exatidão e a necessidade de equipamento próprio.

Constantes de velocidades de reações podem ser obtidas ²⁴ registrando-se a variação do ΔT em função do tempo, após a injeção da solução contida na seringa. Este método permite o estudo de reações moderadamente rápidas, tornando possível a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, com uma única experiência.

10. CONCLUSÃO

Os termistores têm experimentado crescente aplicação como sensores de temperatura de um grande número de técnicas. O seu uso eficiente requer, no entanto, um conhecimento completo de suas potencialidades e limitações. As características mais marcantes são a sua elevada sensibilidade, o seu baixo custo, e a simplicidade de operação. Entre as limitações, deve-se mencionar a não linearidade da resposta e a restrição sobre a magnitude da faixa de temperatura das medidas. Contudo, o uso adequado de termistores na instrumentação química tem permitido a obtenção de equipamentos relativamente simples, mas capazes de produzir resultados de grande precisão.

Agradecimento — O autor agradece ao Prof. Dr. Aécio P. Chagas pela fotografia do termistor e pelo interesse demonstrado no presente trabalho.

- ¹ E. E. Swartzlander, Jr., em *Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry*, editado por H. H. Plumb, Instruments Society of America, Pittsburgh, PA, 1972, Vol. 4, Parte 3, pág. 2342.
- ² P. J. Reilly e L. G. Hepler, *J. Chem. Ed.*, 49, 514 (1972).
- ³ W. A. de Oliveira, *Rev. Sci. Instrum.*, 48, 1278 (1977).
- ⁴ H. W. Trolander, D. A. Case e R. W. Harruff, em *Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry*, editado por H. H. Plumb, Instruments Society of America, Pittsburgh, PA, 1972, Vol. 4, Parte 2, págs. 997-1009.
- ⁵ J. Jordan, *J. Chem. Ed.*, 40, A5 (1963).
- ⁶ L. Lampugnani e L. Meites, *Thermochim. Acta*, 5, 351 (1973).
- ⁷ P. W. Carr, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2, 491 (1972).
- ⁸ E. A. Boucher, *J. Chem. Ed.*, 44, A935 (1967).
- ⁹ Thermometrics Inc. (808 U.S. Highway nº 1, Edison, N.J., 08817, USA), Bulletin SL
- ¹⁰ W. A. de Oliveira, J. M. B. Lima e F. G. de Azevedo, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 50, nº 3 (1978).
- ¹¹ O. A. Vassallo, *Anal. Chem.*, 33, 1823 (1961).
- ¹² J. Jordan, J. K. Grime, D. H. Waugh, C. D. Miller, H. M. Cullis e D. Lohr, *Anal. Chem.*, 48, 427A (1976).
- ¹³ H. A. Skinner, J. M. Sturtevant e S. Sunner, em *Experimental Thermochemistry*, editado por H. A. Skinner, Interscience, Londres, 1962, Vol. 2, Cap. 9.
- ¹⁴ J. L. Janier-Dubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, 1573 (1975).
- ¹⁵ B. J. Gudzinowicz, em *The Practice of Gas Chromatography*, editado por L. S. Ettre e A. Zlatkis, Interscience, Londres, 1967, Cap. 5.
- ¹⁶ W. A. de Oliveira e L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 93, 3 (1978).
- ¹⁷ R. S. Bradley, *J. Sci. Instrum.*, 31, 129 (1954).
- ¹⁸ R. J. Corruccini, em *Treatise on Analytical Chemistry*, editado por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience, Londres, 1968, Vol. 8, Parte 1, pág. 4958.
- ¹⁹ E. D. West, em *Treatise on Analytical Chemistry*, editado por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience, Londres, 1968, Vol. 8, Parte 1, págs. 5331-5369.
- ²⁰ D. J. Curran, em *Treatise on Titrimetry*, editado por J. Jordan, Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1974, Vol. 2, págs. 123-135.
- ²¹ H. J. V. Tyrrell e A. E. Beezer, *Thermometric Titrimetry*, Chapman and Hall Ltd, Londres, 1968.
- ²² W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley & Sons, Nova York, 1974, 2ª ed., pág. 212.
- ²³ G. A. Vaughan, *Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*, Van Nostrand Reinhold Co, London, 1973.
- ²⁴ W. A. de Oliveira e L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 70, 383 (1974).

ARTIGO

REAÇÕES OSCILANTES: REVISÃO E DEMONSTRAÇÃO EXPERIMENTAL

Wilson Mazalla Jr. *, Ulf Schuchardt e Marco Aurelio De Paoli
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13.100
Campinas — SP — Brasil
(Recebido em 19/05/78)

1. INTRODUÇÃO FENOMENOLÓGICA

Em concordância com as leis termodinâmicas, todas as mudanças químicas espontâneas em sistemas fechados à pressão e temperatura constantes, são acompanhadas por uma diminuição da entalpia livre do sistema. Nestes sistemas podem ser formados intermediários que passam por um máximo ou por um mínimo de concentração. Com velocidades adequadas, reações paralelas e opostas geram condições de consumo e produção destes intermediários estabelecendo um estado quase estacionário,

geralmente a um valor médio de concentração. Para reações que possuem intermediários com vida curta, a situação se torna mais complexa; suas concentrações podem passar rapidamente por um máximo ou por um mínimo, produzindo assim um sistema oscilante. Embora as leis termodinâmicas excluam as oscilações no equilíbrio, ou próximo deste, elas não explicam como estes sistemas atingem o equilíbrio.

Oscilações homogêneas podem ser observadas, como mudanças rítmicas temporais ou espaciais de concentrações. Com o tempo podemos calcular o período, a frequência e amplitude das oscilações; com o espaço poderão ser observadas ondas esféricas na superfície da mistura reacional.

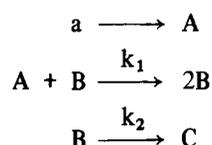
As oscilações não dependem da introdução de reagentes por transporte de massa; os mesmos podem também ser produzidos por uma reação química. Em sistemas homogêneos fechados, elas poderão ocorrer até serem consumidos os reagentes, ou ser atingido o equilíbrio. Em sistemas homogêneos abertos, as oscilações poderão ser mantidas indefinidamente.

Datam aproximadamente de 1900 os primeiros trabalhos publicados sobre reações oscilantes. Nos últimos anos o interesse pela investigação destes fenômenos cresceu muito rapidamente. São conhecidos relatos experimentais sobre oscilações homogêneas, heterogêneas, eletroquímicas, termoquímicas e bioquímicas¹⁻⁵.

É pesaroso pensarmos que quaisquer destas questões fenomenológicas já ocuparam os químicos do século XIX, e ainda não tenhamos obtido nenhuma explicação satisfatória.

2. TEORIAS DAS REAÇÕES OSCILANTES

No trabalho pioneiro teórico, Lotka⁶ formulou o seguinte esquema reacional hipotético das reações oscilantes:

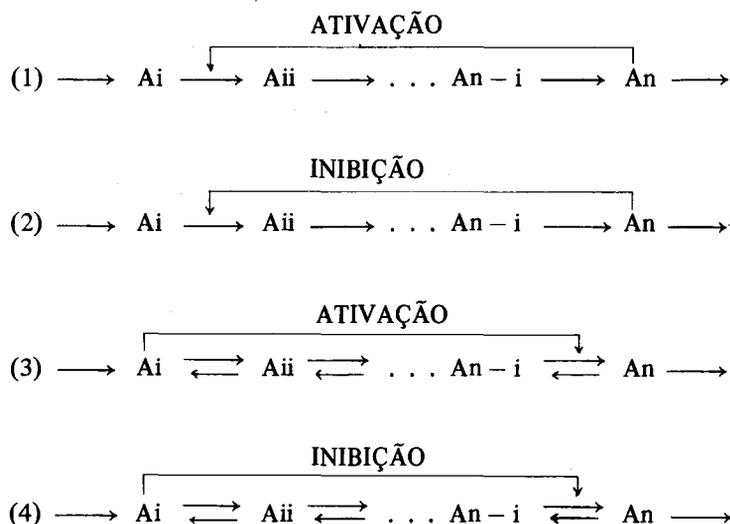


A substância A é formada à velocidade constante e é convertida, numa reação autocatalítica, em B, que reage, em uma reação de primeira ordem, para formar C. Lotka encontrou que a concentração de A no estado estacionário será k_2/k_1 , e que esta concentração pode ser aproximada através de uma oscilação amortecida.

No segundo trabalho⁷, Lotka demonstrou que um esquema de reação contendo duas reações auto-catalíticas em uma seqüência pode produzir oscilações não amortecidas.

Os esquemas de reações de Lotka possuíam somente duas espécies e assim foi possível integrar as equações diferenciais correspondentes. Contrariamente, para esquemas de reações químicas que apresentam três ou mais espécies é impossível resolver rigorosamente as equações diferenciais para o sistema, sendo possível apenas a aproximação com auxílio de computadores.

Através de modificações do modelo de Lotka, tornou-se evidente que a retro-alimentação é essencial no esquema da reação química, para que as oscilações possam ser observadas⁸⁻⁹. A seqüência de semi-reações deste esquema deve constituir um ciclo fechado, onde a retro-alimentação pode ocorrer como um efeito de ativação ou inibição. Podem ocorrer quatro tipos gerais de ciclos de retro-alimentação.



Em (3) e (4) não ocorre um ciclo de retro-alimentação, a menos que as etapas de reações na seqüência sejam reversíveis. O esquema de Lotka é um exemplo do tipo (1).

Atualmente conhecemos vários esquemas hipotéticos de reações que podem oscilar; porém, todos os autores assumem que os reagentes são ilimitadamente abastecidos. Isso poderia ser questionado se a predição da cinética oscilatória em sistemas abertos fôsse aplicada para sistemas que estão fechados para transferência de massa. Diferentes autores tentam aproximar este problema pela investigação de equações diferenciais, as quais descrevem tipos de reação em sistemas fechados.

A conclusão dos trabalhos teóricos é que as oscilações podem ocorrer em modelos cineticamente plausíveis; somente são excluídas as oscilações no equilíbrio ou próximo do equilíbrio. Embora muitos estudos experimentais e teóricos tenham sido feitos com este tipo de reação, o seu mecanismo detalhado ainda é uma questão em aberto.

3. DEMONSTRAÇÃO EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII

A reação de Zhabotinskii^{10,11} é um exemplo de oscilação em sistema homogêneo fechado. Ela é uma variação da reação descoberta por Belousov em 1958¹². A mistura reacional consiste em bromato de sódio, ácido malônico, brometo de sódio, ácido sulfúrico e ferroina. Também são observadas oscilações, quando substituímos a ferroina por sulfato de cério ou cloreto de manganês, e o ácido malônico por ácido cítrico ou qualquer ácido β -ceto-carboxílico de configuração comum $R-CO-CH_2-COOH$.

Em um erlenmeyer, sob agitação moderada, foram adicionadas as seguintes soluções aquosas, em seqüência: 8,0 ml de bromato de sódio 0,25 M, 10,0 ml de ácido malônico 0,75 M, 10,0 ml de ácido sulfúrico 2,5 M, 7,0 ml de água, 4,0 ml de brometo de sódio 0,15 M e 1,0 ml de solução indicador de ferroina. Foram usados reagentes RPE Carlo Erba**.

Após a adição dos reagentes, observamos que é necessário um tempo de aproximadamente 30 segundos para que as oscilações se iniciem; a este tempo dá-se o nome de período de indução.

As oscilações são observadas através da mudança contínua de cores em freqüências definidas. As concentrações acima mencionadas não são condições fenomenológicas necessárias, apenas traduzem boas condições para observação do fenômeno, tais como: tonalidade da coloração, período de oscilação e tempo de reação.

A ordem de adição dos reagentes descrita acima deve ser seguida, uma vez que certas combinações não permitiriam a verificação das oscilações; por exemplo, se houver liberação de bromo a partir de bromato de sódio, ácido sulfúrico e brometo de sódio, antes da adição do ácido malônico. A ferroina somente deve ser adicionada depois que a coloração amarela da solução tenha desaparecido, evitando assim que a mesma seja destruída pelo bromo livre na solução.

Através do uso da espectroscopia na região do visível, podemos estudar a reação de uma maneira quantitativa (Fig. 1), não sendo necessário para isso um espectrofotômetro-registrador sofisticado.

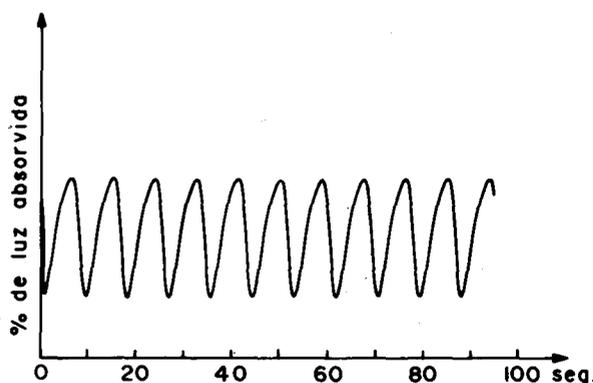


Fig. 1 - Oscilação observada a 460 nm no sistema ferroina/ferriina conforme procedimento descrito no trabalho. Utilizamos um Espectrofotômetro Zeiss DMR-21 com velocidade de registro 60 mm/min e cela de vidro com caminho ótico de 2 cm. A medida foi iniciada 5 min após o período de indução.

Em princípio, para a obtenção de um espectro do tipo da Figura 1 é necessário apenas que se fixe um comprimento de onda no aparelho. Tendo em vista a mudança de coloração estar entre o azul e o vermelho, temos toda a região do visível para a experiência. Observa-se que os máximos de absorbância ocorrem nos comprimentos de onda 525 e 460 nm. As oscilações podem ser medidas de 370 a 620 nm com amplitude de absorbância variando para cada comprimento de onda.

As oscilações se mantêm por uma hora aproximadamente. Apenas uma pequena parte dos reagentes é consumida em cada ciclo, pois a sua concentração é muito maior do que a da ferroina. Nestas condições, a reação de Belousov-Zhabotinskii comporta-se aproximadamente como um sistema aberto e as oscilações são somente pouco amortecidas.

Apesar de, aparentemente, as oscilações estarem relacionadas só com o tempo (período e freqüência), podemos demonstrar que elas também variam com o espaço. Para isso utiliza-se um procedimento análogo, colocando em uma placa de Petri de 17 cm, 15,0 ml de bromato de sódio 0,25 M, 3,0 ml de ácido malônico 0,75 M, 2,0 ml de ácido sulfúrico 2,5 M, 5,0 ml de brometo de sódio 0,15 M e 5,0 ml de ferroina. Para evitar a ocorrência de partículas na mistura reacional todas as soluções deverão ser previamente filtradas e o recipiente deverá estar limpo e livre de pó. Agita-se levemente a placa de Petri para homogeneizar a mistura e coloca-se a mesma em repouso sobre uma superfície perfeitamente horizontal. Os efeitos visuais obtidos são ondas circulares na superfície do líquido, sendo a mudança de coloração a própria progressão da onda no plano (Fig. 2). Estas ondas circulares não são refletidas quando encontram as paredes do recipiente.

Experiências realizadas variando a temperatura não mostraram nenhum efeito térmico para o fenômeno oscilatório. Observa-se somente o aumento da freqüência das oscilações com o aumento da temperatura. A aproximadamente 90°C há uma forte evolução de dióxido de carbono e o desaparecimento da coloração característica da mistura.

Observamos que a freqüência das oscilações varia com a agitação magnética; quando aumentamos a agitação, a freqüência da oscilação diminui. Uma questão em aberto é de que maneira ações físicas, como a velocidade de agitação, podem influenciar a freqüência das oscilações e se existem ou não implicações fenomenológicas.

Embora existam ainda outras questões em aberto, a reação de Belousov-Zhabotinskii é, entretanto, um excelente processo para demonstração e constitui-se numa interessante experiência de laboratório.

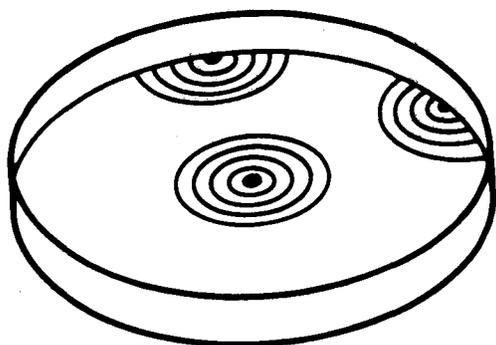
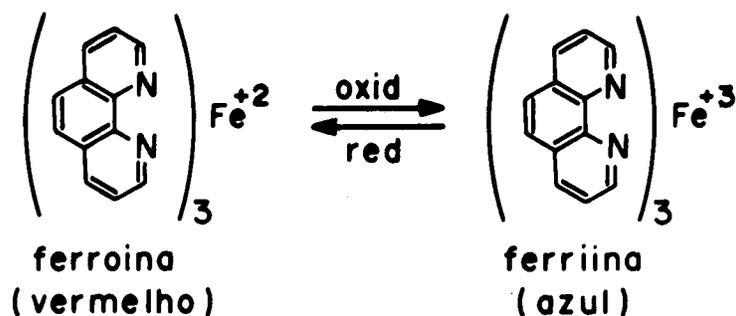


Fig. 2 - Tipo de recipiente a ser usado e representação esquemática do efeito visual das ondas na superfície do líquido.

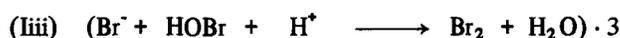
4. DISCUSSÃO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII

A reação de Belousov-Zhabotinskii é uma reação complexa que envolve processos de oxidação e redução, na qual ferroina é usada como indicador e como catalizador para a oxidação do ácido malônico através do íon bromato em solução de ácido sulfúrico.

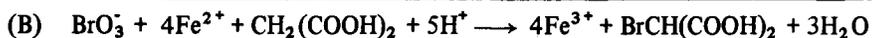
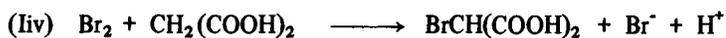
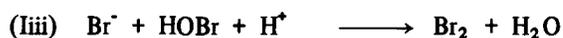
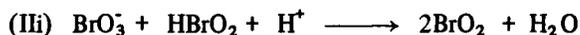


O mecanismo é melhor entendido se admitirmos que no sistema oscilante estão ocorrendo dois processos, A e B, um de consumo e outro de produção de íons brometo. Para estes processos foram sugeridas as seguintes reações^{1,3}:

Processo A



Processo B



Dois fatores são importantes neste mecanismo: a competição entre os íons brometo e bromato na reação com o ácido bromoso, e o processo auto-catalítico (etapa II do processo B). Esta etapa produz a retro-alimentação necessária para que a oscilação ocorra. A reação I é a etapa determinante da velocidade da reação.

A ocorrência da reação através do processo A ou B depende da concentração do íon brometo, pois as etapas Iii e Iii necessitam de ácido bromoso para ocorrerem. Acima de uma determinada concentração crítica de íons brometo, praticamente todo o ácido bromoso do sistema reage (etapa Iii) e ocorre somente o processo A. Se a concentração dos íons brometo diminui durante o processo, ocorre então a etapa Iii onde os íons bromato reagem com o ácido bromoso. Esta etapa leva à reação II, onde duas moléculas de ácido bromoso são produzidas por cada uma que é consumida. O processo II é a etapa auto-catalítica de produção de ácido bromoso.

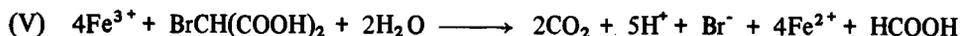
Quando a concentração de íons brometo for quase nula, atinge-se um ponto onde o ácido bromoso pode reagir através da reação II ou através da reação Iii. Este é o ponto de concentração crítica dos íons brometo onde ocorre a passagem do processo A para o B. Neste caso a concentração do ácido bromoso aumenta exponencialmente e, ao mesmo tempo, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} . O desproporcionamento do ácido bromoso na etapa III, limita a sua própria concentração. Apesar disso esta ainda será 10^5 vezes maior que no processo A.

O Fe^{3+} produzido no processo B reage com o ácido malônico, de acordo com a reação IV.



Espera-se então que seja atingida uma situação na qual o Fe^{3+} , através da reação IV, seja reduzido a Fe^{2+} tão rápido quanto se oxida no processo B, atingindo um estado estacionário. Neste caso o processo seria uma lenta oxidação do ácido malônico através do íon bromato, catalizada por ferroina.

Realmente observa-se um período de indução onde ocorre esta lenta oxidação produzindo o ácido bromomalônico (etapas Iiii e Iiv). Quando é atingida uma concentração crítica ele reage com o Fe^{3+} formando o íon brometo (reação V), parando a oxidação e levando a reação de volta ao processo A; a oscilação então se inicia. Se adicionamos diretamente o ácido bromomalônico as oscilações são observadas imediatamente.



As oscilações regulares ocorrem pela troca do controle da reação através dos processos A e B. Acima de uma concentração crítica de brometo ocorre o processo A, abaixo o processo B. As trocas se dão porque o processo A consome os íons brometo levando ao processo B onde eles são produzidos indiretamente, o que leva o sistema de volta ao processo A e assim por diante.

Uma representação esquemática é apresentada na Figura 3 para ilustrar o processo global da reação de Belousov-Zhabotinskii. Nesta são mostrados os ciclos de retro-alimentação (ativação e inibição) que ocorrem na reação.

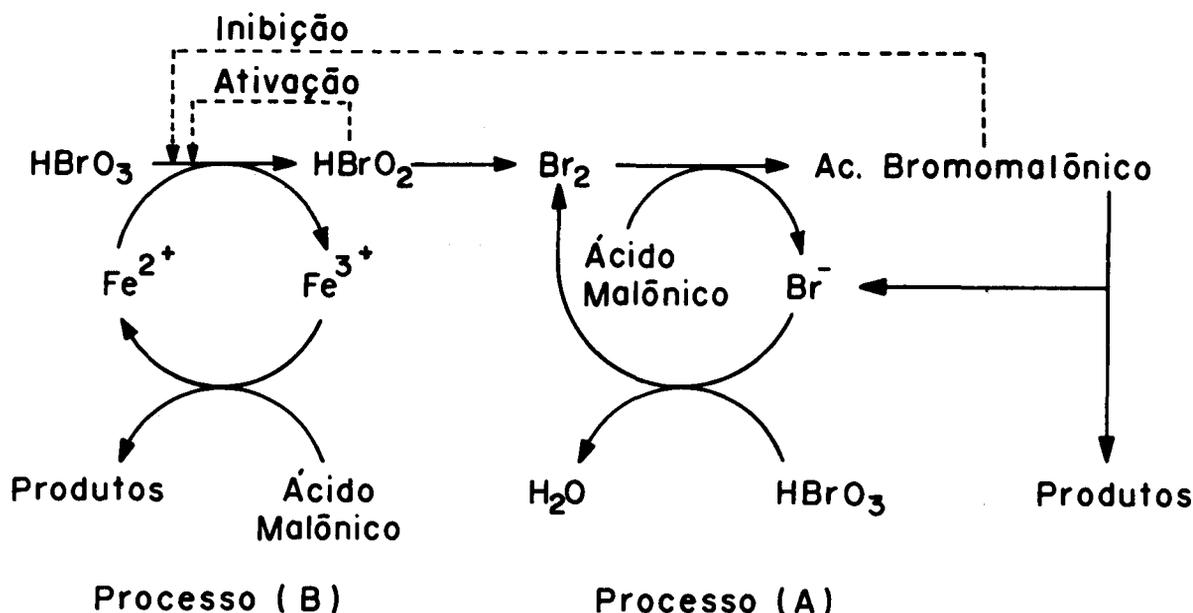


Fig. 3 - Representação esquemática do mecanismo da reação Belousov-Zhabotinskii. O processo auto-catalítico é devido ao intermediário HBrO₂.

Adicionando brometo continuamente à mistura reacional, Zhabotinskii demonstrou que ocorre um tipo de retro-alimentação negativa^{10,11}. Irradiando com luz ultra-violeta ele conseguiu suprimir as oscilações. Aparentemente, as radiações decompõem compostos que contêm bromo, produzindo íons brometo, os quais inibem a reação.

Noyes¹³, através de trabalhos potenciométricos, conseguiu mostrar que no período de indução as concentrações de Fe(II) e Fe(III) são constantes, e que estas só oscilam após o período de indução.

Oscilações em sistemas químicos homogêneos fechados não são contraditas pela teoria, e aqui está uma ampla evidência experimental de sua existência.

5. OUTROS SISTEMAS OSCILANTES

De acordo com uma extensa revisão bibliográfica feita por Nicolis e Portnow¹, em quase todos os sistemas químicos, abertos ou fechados, podem ser observadas oscilações.

a) Oscilações em Fases Homogêneas

Embora a reação de Belousov-Zhabotinskii não tenha sido a primeira descoberta de oscilação em sistema homogêneo, ela tem sido até hoje a mais estudada.

Bray¹⁴ descobriu uma natureza periódica nas concentrações de iodo e oxigênio, quando investigava o caráter anfótero da água oxigenada como agente redutor e oxidante. Dentre outras controvérsias, muitos pesquisadores levados pela descrença em oscilações homogêneas, atribuíam este fenômeno a uma certa heterogeneidade na evolução do oxigênio; Bray suprimiu esta hipótese demonstrando que as oscilações não eram afetadas, mesmo quando variando a temperatura e as concentrações conseguiu que a reação ocorresse tão lentamente que o oxigênio deixa a mistura por difusão na superfície¹⁴.

b) Oscilações Heterogêneas e Inomogêneas

Nem todas as reações químicas mantêm por si só um comportamento oscilatório. Quando associamos às reações, processos físicos como difusão ou formação de filmes, um comportamento oscilatório pode surgir. Ostwald¹⁵ observou uma periodicidade na evolução de hidrogênio durante a dissolução de crômio em ácido clorídico. Ele e outros autores^{15,16} sugerem a presença de um terceiro componente, como colóides ou outro metal adequadamente preparado. Acredita-se que este componente tenha uma ação catalítica, mas não existe ainda um mecanismo que explique o fenômeno.

Vários autores¹⁷⁻¹⁹ têm observado uma luminescência periódica durante a oxidação do fósforo na fase de vapor. Weiser e Garrison²⁰ atribuem o fenômeno a uma quebra e reformação periódica de um filme de óxido protetor.

c) Oscilações Termoquímicas

As oscilações químicas, que ocorrem devido à mudança de temperatura e que não podem ocorrer em sistemas isotérmicos, têm sido consideravelmente interessantes para a engenharia química, no projeto e controle de estabilidade de reatores químicos.

Alguns investigadores²¹⁻²³ têm noticiado periodicidade na combustão de hidrocarbonetos líquidos, aparentemente causada por mudanças de temperatura. Busch²⁴ publicou investigações teóricas e experimentais sobre oscilações da cloração na fase de vapor do clorometano.

d) Oscilações Eletroquímicas

A primeira comunicação sobre oscilações eletroquímicas data de 1828, quando Fechner²⁵ descreveu uma cela eletroquímica, a qual produz uma oscilação na corrente. Bonhoeffer^{26,27} discutiu condições para instabilidade de um estado estacionário em sistemas eletroquímicos e Franck²⁸ desenvolveu um modelo matemático de oscilações em eletrodos passivos. Recentemente, De Levie²⁹⁻³⁵ observou oscilações na corrente durante a redução eletrocatalítica do In(III) em solução aquosa de tiocianato, e discutiu estas oscilações em termos de propriedades de circuitos elétricos.

e) Oscilações Bioquímicas

De todas as oscilações químicas, as bioquímicas em sistemas abertos são talvez as mais importantes e interessantes. O mais investigado e compreendido exemplo de comportamento oscilatório é o nível metabólico, envolvendo o sistema glicolítico. Primeiramente foram observadas por Dysens e Ames³² oscilações no NADH; posteriormente Ghosh e Chance^{33,34} também publicaram trabalhos sobre oscilações no nível NADH, tanto em suspensões de células intactas como no extrato livre das células. É fato que em todo metabolismo glicolítico tem-se observado oscilações. Foram encontradas ainda oscilações nas células de tumores³⁵.

f) Mitocôndrias – Membranas – Músculos

São conhecidos muitos tipos de oscilações mitocondriais³⁶⁻³⁸. Oscilações nos movimentos de íons^{39,40}, e na velocidade respiratória⁴¹ têm sido notadas, bem como mudanças de volume⁴² e uma variação cíclica no estado de oxidação das flavoproteínas⁴³. O mecanismo oscilatório para estes fenômenos ainda não é conhecido, mas um acoplamento entre o controle respiratório e a permeabilidade iônica é indubitavelmente essencial.

Processos periódicos em membranas não são diretamente relacionados com reações químicas, mas foram observados em sistemas de membranas naturais e artificiais⁴⁴. Kishimoto observou repetitiva ação potencial em algas *Nitella*⁴⁵; outras oscilações são introduzidas pela variação da concentração iônica no meio externo⁴⁶.

Fenômenos oscilatórios nos músculos são também muito conhecidos⁴⁷. Por exemplo, Golenhofer relatou oscilações na atividade espontânea da tonicidade da *Taenia Coli* de cobaia⁴⁸. As oscilações induzidas mecanicamente têm particular importância; a mudança de comprimento das fibras tem ajudado a elucidar o acoplamento mecânico-químico na contração muscular^{49,50}.

6. COMENTÁRIOS FINAIS

Para concluir devemos chamar atenção sobre a importância das oscilações químicas em sistemas biológicos.

Os seres vivos são constituídos de moléculas desprovidas de vida. Essas moléculas, quando isoladas e examinadas individualmente comportam-se de acordo com todas as leis físicas e químicas que descrevem o comportamento da matéria inanimada. Apesar disso, os organismos vivos apresentam atributos peculiares, os quais não são encontrados em aglomerados de matéria inanimada. Os organismos vivos não constituem exceção às leis termodinâmicas; seu alto grau de ordem molecular é mantido por um certo preço, portanto eles não podem surgir espontaneamente da desordem.

Muitos sistemas bioquímicos são periódicos. Por exemplo, o sistema metabólico é uma verdadeira teia de sistemas oscilantes interrelacionados; podemos citar ainda os controles das membranas celulares, as oscilações mitocondriais e a atividade rítmica do sistema nervoso. O próprio ser vivo como um todo pode ser entendido como um sistema oscilante heterogêneo.

Ainda que os organismos vivos pareçam estar em equilíbrio por não apresentarem modificações visíveis à observação durante um curto período de tempo, eles se encontram, na realidade, na condição designada como estado estacionário. Esta é a condição de um sistema aberto, onde a velocidade de transferência de matéria e energia do ambiente para o sistema é compensada pela velocidade de transferência de matéria e energia para fora do sistema.

Tendo em vista que os seres vivos são complexos e altamente organizados, as células das quais são constituídos apresentam estruturas internas intrincadas, contendo muitos tipos de moléculas complexas; os seres vivos constituem uma variedade surpreendente de espécies diferentes, e assim sendo, os estudos também tornam-se difíceis.

Embora existam muitos fatores desestimulantes, acreditamos que as oscilações químicas constituem bases importantíssimas para uma maior abertura no campo da bioquímica e, conseqüentemente, uma maior compreensão do funcionamento do organismo vivo. As reações oscilantes são a base do funcionamento dos relógios biológicos (Circadian clocks) dos seres vivos^{1,4}, e estamos ainda por saber de que maneira estes relógios funcionam e até onde influem no período vital das espécies.

As diretrizes são infinitas quando pensamos em sistemas oscilantes isolados na máquina viva, e o interesse passa a ter uma maior amplitude do ponto de vista bioquímico, biofísico, biomédico, biológico e até mesmo filosófico.

Várias análises de eco-sistemas mostraram a existência de oscilações periódicas que são controladas por relógios biológicos, ou seja, oscilações químicas^{5,1}. Extrapolando-se esta idéia, a compreensão e o esclarecimento dos sistemas químicos oscilantes não deveriam proporcionar também uma compreensão para a periodicidade não só dos eco-sistemas, como de sistemas sociais, econômicos e do próprio universo?

- ¹ G. Nicolis e J. Portnow, *Chem Rev.* 73, 365 (1973)
- ² H. Degn, *J. Chem. Educ.* 49, 302 (1972)
- ³ M. Sheintuch e R. A. Schmitz, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 15, 107 (1977)
- ⁴ U. F. Franck, *Angew. Chem.* 90, 1 (1978); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 17, 1 (1978)
- ⁵ R. J. Field e R. M. Noyes, *Acc. Chem. Res.* 10, 214 e 273 (1977)
- ⁶ A. J. Lotka, *J. Phys. Chem.* 14, 271 (1910)
- ⁷ A. J. Lotka, *J. Amer. Chem. Soc.* 42, 1595 (1920)
- ⁸ I. Prigogine e G. Nicolis, *J. Chem. Phys.* 46, 3542 (1967)
- ⁹ R. J. Field e R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 60, 1877 (1974)
- ¹⁰ A. M. Zhabotinskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 157, 392 (1964); *C.A.* 61, 10308a (1964)
- ¹¹ A. M. Zhabotinskii, *Biofizika*, 9, 306 (1964); *C.A.* 61, 5006d (1964)
- ¹² B. P. Belousov, *Sb. Ref. Radioats. Med.*, Moscow, 1958, 145 (1959); *C.A.* 61, 5006d (1964)
- ¹³ R. M. Noyes, R. J. Field e E. Körös, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1394 e 8649 (1972)
- ¹⁴ W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.* 43, 1262 (1921); W. C. Bray e H. A. Liebhafsky, *idem* 53, 38 (1931)
- ¹⁵ W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 35, 33 e 204 (1900); *Phys. Z.* 1, 38 (1900)
- ¹⁶ E. S. Hedges e J. E. Myers, *J. Chem. Soc. (London)* 125, 604 (1924)
- ¹⁷ P. S. Munck af Rosenschöld, *Pogg. Ann. Phys. Chem.* 32, 216 (1834)
- ¹⁸ Joubert, *Thèse sur la Phosphorescence du Phosphore*, Paris (1874)
- ¹⁹ E. Gilchrist, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 43, 197 (1923)
- ²⁰ H. B. Weiser e A. Garrison, *J. Phys. Chem.* 25, 61 (1921)
- ²¹ H. A. Beatty e G. Edgar, *J. Amer. Chem. Soc.* 56, 112 (1934)
- ²² D. M. Newitt e L. S. Thornes, *J. Chem. Soc. (London)*, 1656 e 1665 e 1669 (1937)
- ²³ R. N. Pease, "Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions", Princeton (1942)
- ²⁴ S. F. Bush, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* 309, 1 (1964)
- ²⁵ A. Th. Fechner, *Schweigg. J. Chem. Phys.* 53, 141 (1828)
- ²⁶ K. F. Bonhoeffer, *Naturwissenschaften* 31, 270 (1943); 40, 301 (1953)
- ²⁷ K. F. Bonhoeffer, *Angew. Chem.* 61, 324 (1949); 67, 1 (1955)
- ²⁸ U. F. Franck, *Z. Elektrochem.* 55, 535 (1951); 57, 883 (1953); 62, 649 (1958)
- ²⁹ R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.* 25, 257 (1970)
- ³⁰ R. De Levie e A. A. Husovsky, *J. Electroanal. Chem.* 22, 29 (1969)
- ³¹ L. Pospíšil e R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.* 25, 245 (1970)
- ³² L. N. M. Duysens e J. Amesz, *Biochem. Biophys. Acta* 24, 19 (1957)
- ³³ A. Ghosh e B. Chance, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 16, 174 (1964)
- ³⁴ B. Chance, R. W. Eastabrook e A. Ghosh, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 51, 1244 (1964)
- ³⁵ K. H. Ibsen e K. W. Schiller, *Biochem. Biophys. Acta* 131, 405 (1967)
- ³⁶ B. C. Pressman, *Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.* 24, 425 (1965)
- ³⁷ H. A. Lardy e S. N. Graven, *Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.* 24, 424 (1965)
- ³⁸ B. Chance e T. Yoshioka, *Arch. Biochem. Biophys.* 117, 451 (1966)
- ³⁹ E. Carafoli, R. L. Gamble e A. L. Lehninger, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 21, 488 (1969)
- ⁴⁰ E. Carafoli, R. L. Gamble e A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.* 241, 2644 (1966)
- ⁴¹ M. G. Mustafa, K. Utsumi e L. Packer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 24, 381 (1966)
- ⁴² L. Packer, K. Utsumi e M. G. Mustafa, *Arch. Biochem. Biophys.* 117, 381 (1966)
- ⁴³ A. Boiteux e B. Chance, 8th International Congress on Biochemistry, Luzerne (1970)
- ⁴⁴ A. Katchalsky e R. Spangler, *Quart. Rev. Biophys.* 1, 127 (1968)
- ⁴⁵ U. Kishimoto, *Plant Cell Physiol.* 7, 547 (1966)
- ⁴⁶ J. Lefebvre, R. Lefever e C. Gillet, *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.* 103, 157 (1970)
- ⁴⁷ B. Hess e A. Boiteux, *Annu. Rev. Biochem.* 40, 237 (1971)
- ⁴⁸ K. Golenhofen em "Smooth Muscle", ed. por E. Bulbring, A. F. Brading, A. W. Jones e T. Tomita, Edward Arnold, London (1968)
- ⁴⁹ J. W. S. Pringle em "Physiology of the Insects", Vol. 2, ed. por M. Rockstein, Academic Press, New York, N.Y. (1968)