

HENRIQUE E. TOMA



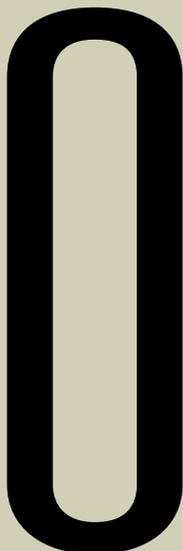
O tempo na química



HENRIQUE E. TOMA é professor do Instituto de Química da USP e coordenador do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP.



INTRODUÇÃO



que é tempo? Essa pergunta aparentemente simples sempre deu margem a amplas discussões no contexto filosófico, científico ou religioso. Sabemos que o tempo passa e que sua marcação pode ser feita facilmente com um relógio. Porém o tempo não pode ser interrompido, e nem é possível estudá-lo com um microscópio. Ele flui num só sentido, sendo perceptível facilmente através de movimentos. Espaço e tempo sempre andam juntos, porém nossa concepção de tempo está enraizada em nossos sentidos. De fato, no dia a dia sempre percebemos os fatos e mudanças que ocorrem ao nosso redor, e automaticamente os ordenamos através dos anos, meses, dias, horas, minutos e segundos. O passado fica assim gravado em nossa memória, como um banco de dados, registrando o que já passou ou existiu. O futuro está em branco; ainda não começou. Mas o presente ainda nos dá a opção da mudança. E isso nos leva a um pensamento muito interessante: *ontem é história, amanhã é mistério, hoje é o presente; por isso o chamamos assim.*

Kant descreve o tempo, na *Crítica à Razão Pura* (1781), como sendo algo intuitivo, necessário para compreender o sentido da

nossa experimentação. Espaço e tempo seriam elementos de um arcabouço mental para estruturar as experiências de qualquer ser racional ou dar sentido à observação. Contudo, segundo Kant as considerações sobre o tempo redundam em uma crítica à razão pura, pois sustentam tanto a tese de que o universo teve um início, como sua antítese, de que o tempo sempre existiu. Isaac Newton considerava espaço e tempo como cenário de eventos, tão reais e absolutos quanto os objetos nele presentes. Leibniz, porém, acreditava que espaço e tempo estariam inter-relacionados. Antecedendo Kant, Leibniz considerava o tempo uma forma conceitual de sequenciar eventos, quantificar sua duração, e comparar movimentos.

Os filósofos gregos da Antiguidade acreditavam que o universo tinha um passado infinito, sem nenhum início. Alguns chegaram a postular que o tempo não é real, apenas um conceito. Tempo, movimento e mudanças seriam mera ilusão. Porém, na era medieval, filósofos e teólogos já conceituavam o universo como tendo um início e um tempo de existência finita. A religião sempre associou o tempo à criação do universo, desde o instante em que tudo começou. Na visão de Santo Agostinho, o tempo chegará ao seu termo quando Cristo retornar à terra para o julgamento final, precedendo a consumação do mundo. Porém, na religião cristã, Deus está acima do tempo; é eterno, não teve início e nem terá fim. No livro dos *Vedas*, de dois milênios a. C., o universo passa por repetidos ciclos de criação e destruição. Culturas antigas, como a dos incas, maias e dos babilônios, e religiosos hindus e budistas também admitem a roda do tempo, com ciclos repetitivos de acontecimentos.

Em termos científicos, o fato mais importante surgiu em 1929, quando Edwin Hubble constatou que as galáxias distantes estão se afastando rapidamente. Foi a primeira evidência de que o universo está em expansão. Pela lógica, em períodos remotos, os corpos estariam mais próximos, e assim, retrocedendo no espaço e no tempo, chegaríamos ao início de tudo. Essa é a ideia

do *big bang*, a grande explosão que teria gerado o universo a partir de um ponto, em sua singularidade. Antes disso não existia nada, nem espaço nem tempo. Evidências acumuladas a partir da análise do padrão de cores das estrelas, da radiação de fundo (ecos da criação) e da distribuição dos elementos no universo convalidam a hipótese de que o tempo teria começado há cerca de 13,7 bilhões de anos (Hawking, 1988).

A teoria do *big bang* vem sendo bem aceita pela ciência moderna, e as explicações são coerentes com a teoria da relatividade geral proposta por Albert Einstein em 1915. Essa teoria mudou a visão clássica introduzida por Newton, em que tempo é absoluto e deve ser percebido da mesma forma por qualquer observador. Por outro lado, antes de Einstein, Max Planck (1900) já havia demonstrado que a luz transporta energia em unidades discretas, que seriam os fótons. A equação de Planck, $E = h \cdot \nu$, revela que a energia (E) é proporcional à frequência da luz (ν) multiplicada por um valor constante, h. Essa grandeza, conhecida como constante de Planck, vale $6,626 \times 10^{-34}$ joules/s. Sua propagação se dá através de ondas eletromagnéticas, envolvendo oscilações de campos elétricos e magnéticos acoplados no espaço e no tempo.

A luz tem algo em comum com o tempo. Ambos não podem ser interrompidos em suas trajetórias, exceto nos chamados buracos negros, onde o nosso conhecimento científico ainda pouco alcança. Einstein postulou que, no universo conhecido, a velocidade da luz (c) é constante. A luz leva 0,000000003335640952 segundo para percorrer um metro. Esse valor estabelece o limite máximo de velocidade possível de ser atingido em nosso universo. Ao mesmo tempo, como a velocidade mede o espaço percorrido em um intervalo de tempo, sua constância gera uma relação conceitual entre espaço e tempo, criando uma espécie de emaranhamento. Espaço e tempo estão, portanto, interligados. Enquanto a representação do espaço é feita em três dimensões, da mesma forma que descrevemos o comprimento, altura e largura de um objeto, na teoria da relatividade, o tempo introduz

uma quarta dimensão. A visualização do espaço-tempo excede, porém, a nossa capacidade de imaginação (Hawking, 1988; Goswami, 1993).

Einstein mostrou ainda que a energia está relacionada com massa através de sua famosa equação $E = mc^2$, onde m representa a massa. Essa equação, aparentemente simples, acaba tendo consequências enormes, por interligar grandezas fundamentais como energia, velocidade e massa. Através dela é possível prever que variações diminutas de massa podem gerar quantidades imensas de energia, e a constatação disso foi feita por ocasião da explosão da bomba atômica. Por outro lado, quando nos aproximamos da velocidade da luz, a energia aumenta, da mesma forma que a massa. Assim, para acelerar um corpo à velocidade da luz, teremos que lidar com uma massa ou energia praticamente infinita, o que é impossível de ser atingido (Hawking, 1988).

A lei da atração gravitacional proposta por Newton foi reinterpretada por Einstein como sendo consequência da curvatura do espaço-tempo ao redor de um corpo celeste, provocada por sua massa. O percurso do planeta Terra não seria meramente dirigido pela força gravitacional do Sol. Pela teoria da relatividade, o planeta trilhará sempre o menor caminho, equivalente a uma trajetória direta, porém em um espaço curvo. Isso foi verificado através da observação da própria luz ao atravessar o espaço sideral; mesmo se propagando em linha reta, ela acaba ingressando na curvatura do espaço-tempo ao se aproximar de um astro, como o Sol. Portanto, as estrelas não estão no alinhamento retilíneo estabelecido pela nossa visão. Sempre que a luz se aproxima de um corpo celeste, ela se curva.

Assim, quando estudamos o espaço e o tempo através da luz emitida pelas estrelas, temos que levar em conta as quatro dimensões, bem como o limite e a constância da velocidade da luz, e as dicotomias e singularidades das relações espaço-tempo ou massa-energia. Quanto mais rapidamente viajamos através das dimensões do espaço, mais lentamente percorremos a dimensão do tempo, e vice-versa. Esse fato tem sido

explorado na ficção científica, em que dois gêmeos, um em repouso e outro viajando em velocidades próximas à da luz, reencontram-se no futuro. Segundo a teoria da relatividade, o viajante estará um pouco mais jovem. Outro exemplo é o que acontece quando uma estrela ou fonte de luz se afasta do observador. Sua frequência será percebida como sendo diminuída. Tal constatação equivale ao efeito Doppler, usado pelos radares de trânsito para monitorar a velocidade dos veículos.

A situação muda bastante quando entramos em outro universo, muito menor. Trata-se do universo nanométrico (Toma, 2004), onde ocorrem os eventos básicos da química e da biologia. O prefixo “nano” é designativo da bilionésima parte da unidade, ou seja $0,000000001$ ou $1/10^9$, e é frequentemente utilizado para descrever algo muito pequeno. No universo nanométrico, lidamos com a dimensão dos átomos e moléculas, ou de estruturas um pouco maiores, como o DNA. Nele, ao contrário do que acontece no universo macroscópico, a luz visível perde sua utilidade na observação, pois a resolução ótica de um microscópio é limitada pela metade do comprimento de onda da luz utilizada. Note-se que a luz visível apresenta comprimentos de onda na faixa de 400 a 760 nm. Dessa forma, não é possível visualizar objetos com dimensões abaixo de 200 nm. Embora o universo nanométrico seja virtualmente invisível, existem ferramentas muito poderosas, como a microscopia de varredura de sonda, conhecida pelas siglas AFM (*atomic force microscopy*) e STM (*scanning tunneling microscopy*), e a microscopia eletrônica de transmissão ou de varredura (MEV, MET), que chegam à resolução atômica e permitem a visualização de coisas tão pequenas como átomos e moléculas.

A química lida essencialmente com o mundo nanométrico (Toma, 2004). Nessa dimensão, as leis físicas clássicas já não explicam bem os fatos observados, embora aspectos relativísticos permaneçam válidos. Os fenômenos dominantes nessa escala são de origem eletromagnética, predominando os efeitos de atração e

repulsão das cargas elétricas localizadas nos núcleos atômicos e na distribuição eletrônica ao seu redor. Por outro lado, o movimento dos elétrons nas órbitas atômicas transcende o relativismo de Einstein ao incorporar um comportamento ondulatório intrínseco. Tal comportamento foi postulado pela primeira vez por De Broglie, em 1924, levando a um conceito dual, partícula-onda, aplicável aos elétrons e a todas as partículas elementares. A junção da dualidade de De Broglie com a descontinuidade da energia, de Planck, conduziu a uma nova abordagem física, conhecida como mecânica quântica (Pauling, 1935; Bockhoff, 1969; Feynman, 1963), através de Werner Heisenberg, Erwin Schrodinger e Paul Dirac. O que mudou com a mecânica quântica está expresso no princípio da incerteza, de Heisenberg: $\Delta x \Delta p \geq h$, onde Δx representa a incerteza de posição e Δp a incerteza do momento (ou energia), sendo h a constante de Planck. Como se trata de um produto de duas grandezas cujo resultado deve ser igual ou maior que um valor constante (h), uma diminuição da incerteza de posição implicará o aumento da incerteza de momento e vice-versa.

Portanto, de acordo com a mecânica quântica, não é possível conhecer com absoluta precisão a posição e a energia de uma partícula em um dado instante. Existe, de fato, uma incerteza intrínseca nos fenômenos decorrentes da quantização da energia na escala atômica, e isso é perceptível de várias formas na química e na física. Uma delas é através da espectroscopia. Essa importante ferramenta de trabalho lida com a interação da luz com os compostos, fornecendo informações importantes sobre a natureza química através da análise da luz absorvida, emitida ou espalhada pelos mesmos. Quando uma molécula absorve luz, ela passa para um estado excitado, que tem existência finita. Em algum momento, poderá decair para o estado fundamental, emitindo luz (luminescência), ou dissipar a energia absorvida, através das vibrações moleculares, produzindo calor. O período de tempo para que isso ocorra pode variar de femtossegundos (0,000000000000001

ou 10^{-15} s) até alguns minutos ou, eventualmente, mais. Contudo, se considerarmos apenas uma única molécula, será impossível saber com exatidão quando ela irá emitir luz. Isso é muito semelhante ao que acontece com uma partícula radioativa isolada. Na química sempre lidamos com uma coleção de átomos e moléculas através do número de Avogadro, ou mol ($6,022 \times 10^{23}$). Trata-se de um número imenso! Por isso, a observação dos eventos, mesmo que individualmente imprevisíveis, acaba seguindo um perfil estatístico. Nem a absorção (ou excitação) nem a emissão de luz podem ser descritas por um comprimento de onda absoluto, cuja precisão ultrapasse os limites do princípio da incerteza. Normalmente observa-se um perfil de distribuição de intensidade *versus* comprimento de onda, parecido com uma banda com formato de sino, ou gaussiana. A largura (ou melhor, a meia-largura medida no ponto de intensidade média) dessa banda está relacionada com o tempo de existência do estado excitado, e seu valor mínimo (mais estreito) é regulado pelo princípio de incerteza de Heisenberg.

Atualmente a medida mais precisa de tempo é feita justamente com relógios atômicos baseados na espectroscopia. Esses relógios utilizam medidas de frequência das ondas de luz envolvidas em transições eletrônicas no átomo de cério ^{133}Cs , envolvendo o estado fundamental de energia. As frequências correspondem a 9.192.631.770 oscilações por segundo. Portanto, um segundo é dado pela contagem desse número de ciclos, através das frequências que podem ser medidas com alta precisão no átomo de Césio, utilizando instrumentação apropriada. Entretanto, o importante, nesse caso, não é a ordem de grandeza, mas sim o número de algarismos significativos que pode ser obtido de forma reprodutível e confiável. A isso, chamamos de precisão e exatidão, respectivamente. Esse relógio atômico nos fornece uma precisão de alguns segundos em muitos milhões de anos, e dessa forma pode ser usado para ajustar outros relógios e equipamentos de medição de tempo.

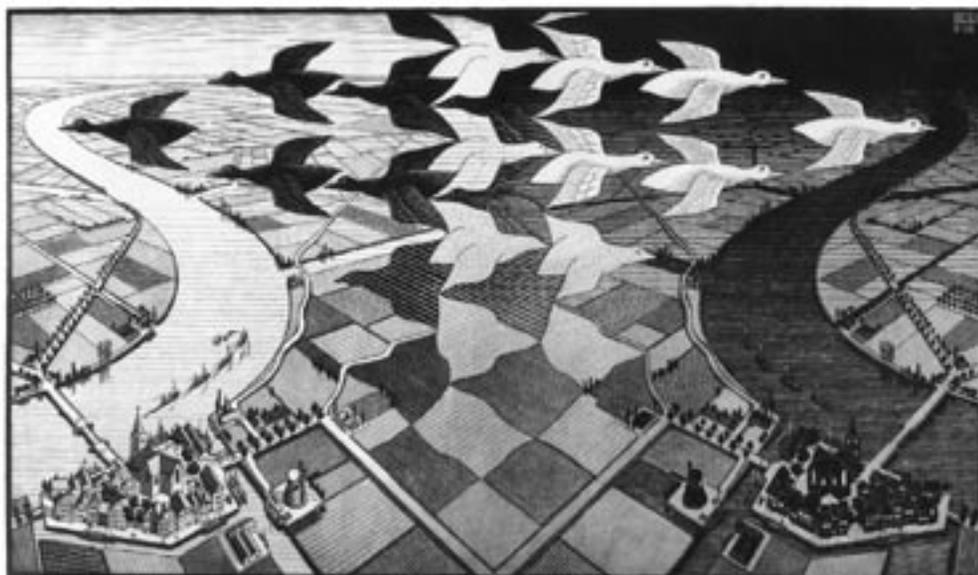
No universo nanométrico, considerando a quantização da energia, segundo Planck, o tempo também não seria quantizado? Essa pergunta é cabível, porém os físicos atualmente parecem não apoiar essa hipótese. Caso isso venha a ser verdade, o tempo de Planck ($5,4 \times 10^{-44}$ s) será a menor unidade física de tempo. Teoricamente, esse seria o menor valor possível de ser atingido experimentalmente. Até o ano de 2006, a menor unidade de tempo que havia sido medida diretamente através de instrumentos está na escala de attossegundos (10^{-18} s), muito distante do tempo de Planck. Por isso continuamos sem saber se o tempo é contínuo ou quantizado.

Na química, a medida de tempo também pode ser usada para conhecer a massa de uma dada espécie. Isso é possível através da espectrometria de massas, com base no chamado *tempo de voo*. Inicialmente se aplica uma voltagem para promover a ionização dos átomos ou moléculas, e com ajustes eletrônicos apropriados a energia cinética é fixada de tal forma que a velocidade observada tem relação direta com a massa da partícula. Medindo-se o tempo que a partícula leva para chegar até o detector na velocidade programada ou desejada, é possível calcular a massa e identificar a espécie química. Essa medida

é conhecida como *tempo de voo*, e tem sido determinada em equipamentos comerciais com precisão de nanossegundos (10^{-9} s). Como as massas das diferentes espécies podem ser coletadas de forma sequencial no detector, as medidas dos *tempos de voo* permitem compor uma informação bastante completa sobre a constituição química das espécies em observação.

Na natureza, além do tempo, existe outro exemplo cuja direção só tem um sentido. Trata-se da entropia, designada pela letra S, e que está relacionada com o grau de desordem em um sistema. A segunda lei da termodinâmica, que rege todos os processos na química e na física, estabelece que qualquer sistema fechado sempre caminhará espontaneamente para um aumento de entropia. Como o próprio universo pode ser visto como um sistema fechado, a expansão que observamos pode ser considerada uma manifestação desse princípio. Na prática, sabemos, por exemplo, que, quando ordenamos as cartas de um baralho e depois as atiramos para o alto, elas sempre irão se distribuir aleatoriamente, de forma espontânea. Não é possível reverter o processo, repetindo o experimento na ordem inversa. Da mesma forma, na química, as moléculas de diversos tipos sempre se misturam quando são colocadas no mesmo recipiente,

FIGURA 1
Visão de Escher sobre a luz e as trevas



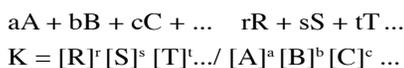
Reprodução

passando a adotar a distribuição mais desordenada possível, ou de maior entropia. É impossível reverter esse processo.

Um outro aspecto que diz respeito às reações químicas é a sua reversibilidade. A reversibilidade implica processos de ida e volta simultâneos, que ocorrem até se atingir um ponto de equilíbrio, em que o sistema permanece aparentemente inalterado. A observação macroscópica do sistema indicaria que ele está inalterado, como se o tempo estivesse estacionado. Uma bela ilustração disso está no quadro de Escher, que retrata o equilíbrio entre a luz e as trevas, ambos avançando ao mesmo tempo (Figura 1).

Um exemplo de reversibilidade é a simples dissolução de uma porção de sal em água, até atingir o ponto de saturação. Nesse ponto, o sal parece não mais se dissolver. Entretanto, a observação microscópica irá indicar que os pequenos cristais de sal estão mudando constantemente de tamanho e de posição, até formar eventualmente um único cristal no fundo do recipiente. Os íons sódio e cloreto que estão presentes no sal passam para o meio aquoso, interagindo fortemente com as moléculas de água ao seu redor. Esse fenômeno é conhecido como solvatação. Quando a concentração desses íons atinge um limite crítico, conhecido como solubilidade, eles retornam à forma de sal, perdendo as águas de solvatação. Estabelece-se assim um equilíbrio de dissolução e precipitação, que mantém a quantidade de sal praticamente inalterada, embora o processo continue ocorrendo sem cessar, como na gravura de Escher.

Em se tratando de reações químicas, a reversibilidade envolvendo os reagentes A, B, C... e os produtos R, S, T..., pode ser representada através de equações do tipo



Nessas equações, a, b, c, r, s, t... são coeficientes numéricos (ditos estequiométricos) que permitem o balanceamento do número de átomos. A expressão da constante de equilíbrio (Q), em termos das concentrações dos reagentes e produtos, colocados entre

colchetes, equivale à grandeza numérica K. No estado de equilíbrio, K permanece invariante, bem como as concentrações dos reagentes e produtos da reação.

O tempo para atingir o equilíbrio depende de cada sistema, e é controlado pela cinética (velocidade) da reação. Estuda-se a cinética de um processo através da monitoração das concentrações dos reagentes e produtos em função do tempo. Qualquer transformação química envolve aspectos cinéticos. Em termos da linguagem cinética, define-se a velocidade de uma reação, v, como a variação (ou derivada d) da concentração de um reagente, por exemplo A, com o tempo, isto é:

$$v = d[A]/dt$$

As velocidades das reações químicas variam de 10^{-15} s (femtosegundos) até um tempo infinito. Na escala de femtosegundos, os átomos dentro de uma molécula encontram-se praticamente parados; só é possível monitorar os deslocamentos internos de elétrons e de fótons, especialmente quando eles incidem sobre a molécula. O movimento de vibração dos átomos nas ligações ocorre na escala de tempo de 10^{-13} s, só um pouco mais rápido que os movimentos de translação que levam às colisões moleculares. O rompimento e formação de ligações químicas, ativados termicamente, encontra no tempo vibracional o seu limite. Em meio líquido, ou solução, as moléculas se movem mais lentamente, sendo a velocidade mais rápida limitada pelo tempo de difusão das mesmas. Em água, as moléculas neutras apresentam tempos de difusão (Burgess, 1978) em torno de 10^{-9} s. Os íons, que são espécies carregadas eletricamente, movem-se um pouco mais rápido, na faixa de 10^{-10} - 10^{-11} s.

Na prática, reações químicas mais rápidas que 1s exigem equipamentos especiais para sua monitoração. Por exemplo, a técnica conhecida como de fluxo interrompido (*stopped-flow*) permite que os reagentes sejam misturados através do disparo de uma pistola de ar comprimido, dentro de um tempo mínimo de 1 milissegundo. Reações mais

rápidas que isso não podem ser estudadas através da mistura dos reagentes, por limitações próprias dos solventes. Emprega-se, nesses casos, técnicas conhecidas como de relaxação, em que o equilíbrio químico é perturbado sob ação de calor, luz ou pressão, e o retorno dos reagentes e produtos ao estado de equilíbrio devidamente monitorado. Os recursos instrumentais atualmente já permitem monitorar reações bastante rápidas com utilização de pulsos de luz, ou de análise de largura de bandas espectroscópicas acoplada a processos de relaxação. Dessa forma os mecanismos dos processos enzimáticos e catalíticos têm sido investigados com profundidade e alto nível de detalhes.

O mecanismo de uma reação fornece o retrato molecular de um processo químico ao longo do tempo, e geralmente é fundamentado em informações cinéticas, através da construção de uma lei de velocidade. Para um sistema, como o já descrito anteriormente, um exemplo de lei de velocidade seria:

$$d[P]/dt = k_i [A]^x [B]^y [C]^z$$

Essa lei indica que na etapa mais importante da reação, deve-se formar uma espécie ativa, ou estado ativado, de composição $xA+yB+zC$. Em outras palavras, a lei de velocidade experimental fornece a composição química do estado ativado que irá comandar todo o processo. Essa informação é fundamental para estabelecer o mecanismo de uma reação.

Em processos de equilíbrio, é possível aplicar a lei da reversibilidade microscópica para avaliar o comportamento do sistema no sentido reverso. Seria como que resgatar as informações, retornando no tempo, a partir da lei de velocidade. De acordo com a lei da reversibilidade microscópica (Espenson, 1981), a velocidade de retorno é dada por

$$\text{velocidade reversa} = (\text{velocidade de ida})(Q/K)$$

ou

$$-d[P]/dt = k_i [A]^x [B]^y [C]^z [R]^r [S]^s [T]^t / K. [A]^a [B]^b [C]^c$$

$$K = k_i / k_r$$

$$d[P]/dt = k_r [A]^{x-a} [B]^{y-b} [C]^{c-z} \cdot [R]^r [S]^s [T]^t$$

onde k_r é a constante de velocidade da reação reversa.

Por isso, em processos reversíveis, o acompanhamento de uma reação permite resgatar as informações no tempo reverso, compondo um quadro nos dois sentidos, como ilustrado na figura desenhada por Escher.

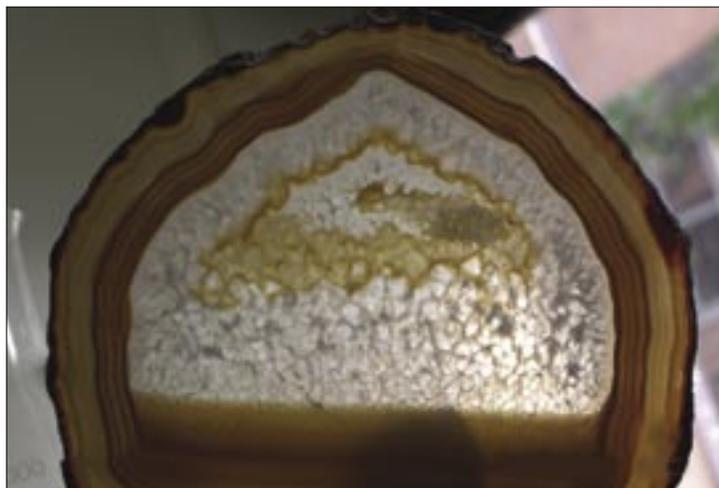
Muitas das reações químicas, apesar de serem possíveis sob o ponto de vista termodinâmico, acabam não sendo observadas na prática ou se processam com velocidades extremamente lentas, quase imperceptíveis. É o caso do perclorato de potássio, $KClO_4$, que é um poderoso explosivo, ou do azoteto de sódio, NaN_3 , empregado nos *air bags*. Ambos, apesar de sua grande instabilidade termodinâmica, podem ser estocados por longo tempo no laboratório. Entretanto, pequenas quantidades de impurezas orgânicas, ou a aplicação de uma faísca elétrica, poderão provocar sua detonação imediata.

Nesse ponto, podemos introduzir mais um tema para discussão. É o sentido do acaso na química, ou na ciência. Segundo Lestienne (1990; 2000), o acaso não pode ser descrito por meio de equações ou qualquer modelo físico consistente, entretanto é um componente natural da ciência. Muitos dos fenômenos ou descobertas têm origem no acaso, isto é, seu acontecimento não pode ser previsto no tempo. Contudo, observa-se uma correlação entre acaso e complexidade.

Existem reações químicas conhecidas como reações oscilantes, que envolvem um conjunto de processos sucessivos ou acoplados tal que um acaba regulando o outro, modificando suas velocidades em função da concentração dos reagentes e da composição do meio. É possível modelar e simular a cinética desses eventos, apesar de sua complexidade. Contudo, o ponto curioso é que essas reações também têm um perfil de distribuição espacial, tal que cada ciclo se inicia em um dado local do sistema, propagando-se para outras regiões. O que é difícil de prever é quando e onde isso irá acontecer. Frequentemente essas reações levam à formação de anéis ou espirais, formando

FIGURA 2

Placa de ágata polida, mostrando as faixas de cristalização dos minerais formando regiões concêntricas, típicas de anéis de Liesegang



Henrique E. Toma

desenhos curiosos, conhecidos como anéis de Liesegang. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por um químico alemão (Liesegang, 1896), quando adicionou uma solução de nitrato de prata sobre um filme de gelatina contendo dicromato de potássio. Depois de algumas horas, observou a formação de anéis concêntricos bem definidos de dicromato de prata, insolúvel. Na natureza, encontramos com frequência formações de anéis de Liesegang gerando figuras decorativas muito bonitas em pedras de ágata lapidadas (Figura 2), bem como em biominerais e sistemas biológicos (Stern, 1954). Todas as explicações para esses fenômenos levam em conta o estabelecimento de um estado de não-equilíbrio, levando por exemplo a uma supersaturação momentânea em uma região, que acaba atingindo o equilíbrio através de correntes de migração para outras regiões. O intervalo de tempo para que isso ocorra é registrado através da formação dos anéis, mostrando que os eventos não foram simultâneos.

Quando consideramos que a vida é baseada na química, temos que ampliar os horizontes para ir além das limitações aparentes da segunda lei da termodinâmica, buscando novos conceitos (Prigogine,

1988). Nosso tempo biológico teve início há cerca de 4 bilhões de anos, quando se formou uma camada permanente de água no planeta e foram se acumulando os compostos orgânicos básicos no ambiente mineral dos sedimentos de argilas e rochas vulcânicas. Prigogine demonstrou que sistemas organizados complexos podem surgir da evolução natural, se estiverem muito distantes do balanço termodinâmico e forem capazes de trocar matéria e energia com o exterior, o tempo todo. Somente nessa condição, eles podem compensar o aumento de ordem interna, sem violar a regra do aumento de entropia global.

A busca de sistemas organizados é um dos grandes desafios da química moderna. Nos sistemas convencionais os processos ocorrem através das colisões moleculares caóticas, em que apenas uma fração muito pequena acaba sendo eficiente, gerando produtos. A probabilidade de reação irá depender não apenas da frequência das colisões, mas também de fatores energéticos, eletrônicos e estatísticos. Quando uma reação envolver uma colisão múltipla, isto é, de várias partículas simultaneamente, a probabilidade de realização será bastante reduzida, ou praticamente nula. Cabe então a pergunta: como é possível gerar sistemas organizados a partir de colisões estatísticas? Seria como gerar a ordem a partir do caos (Wolfram, 2002). Esse foi o desafio vencido pelos sistemas biológicos (Schrodinger, 1992), através da formação de arranjos supramoleculares, por exemplo, a partir da montagem de unidades, como é o caso das bases nucleicas e o DNA. A química, que tem pouco mais de 2 séculos de existência como ciência, está galgando um novo patamar, através da abordagem supramolecular. Na concepção de Lehn (1995), a química supramolecular está além das moléculas. Ela busca a exploração de entidades moleculares associadas, mantidas através de interações seletivas e dinâmicas, sem, entretanto, perder a individualidade de cada uma delas. Por exemplo, em catálise supramolecular, a associação de várias moléculas permite que elas possam interagir em conjunto, com um determinado

substrato, de uma só vez, e assim realizar transformações que seriam impossíveis em processos colisionais.

A escolha correta das moléculas e seu posicionamento na estrutura supramolecular é um fator importante em termos de desempenho. Para isso, deve haver um sequenciamento correto dos níveis de energia para que as transformações ocorram no sentido e no tempo desejado. Esse é o segredo dos sistemas fotossintéticos, e da própria cadeia respiratória mitocondrial. Basta inverter a posição de dois componentes das cadeias fotossintética ou respiratória para torná-las inviáveis, bem como a própria vida. Por isso, a química supramolecular vem procurando cada vez mais explorar as conexões entre energia-espaço-tempo para gerar sistemas inteligentes, eficientes e autossustentados (Toma, 2008).

À medida que aumenta a complexidade de um sistema, o significado do tempo assume proporções que lembram cada vez mais as reações oscilantes. Vários ciclos de transformações passam a acontecer em paralelo, ou em cadeias, exercendo influências mútuas. Surgem assim sistemas alostéricos para controlar o ritmo desses ciclos. Isso pode ser visto no caso das enzimas, que podem acelerar sua atividade ou o contrário, conforme a necessidade, através de comunicadores ou atuadores moleculares. Dessa forma, surgem as estações na natureza, com o ciclo das floradas que embelezam os campos e as matas, sempre em consonância com um relógio químico ou biológico. Realmente, já foi dito que na química a vida é eterna, pois nada se perde, tudo se transforma (Greenberg, 2000). Talvez seja este o mais belo significado de tempo.

BIBLIOGRAFIA

- BOCKHOFF, Frank J. *Elements of Quantum Theory*. Reading, Addison-Wesley, 1969, p. 196.
- BURGESS, John. *Metal Ions in Solution*. New York, John Wiley, 1978.
- ESPENSON, James H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. New York, McGraw-Hill, 1981.
- FEYMANN, Richard P. *Six Easy Pieces; Six Not-so-Easy Pieces*. Pasadena, Caltech, 1963.
- GREENBERG, A. *A Chemical History Tour*. New York, John Wiley, 2000.
- GOSWAMI, Amit. *O Universo Autoconsciente: como a Consciência Cria o Mundo Material*. Trad. R. Jungmann. Rio de Janeiro, Rosa dos Tempos, 1993.
- HAWKING, Stephen W. *A Brief History of Time*. New York, Bantam Books, 1988.
- LEHN, Jean-Marie. *Supramolecular Chemistry*. Weinheim, VCH, 1995.
- LESTIENNE, Remy. *Les Fils du Temps. Causalité, Entropie, Devenir*. Paris, Presses du CNRS, 1990.
- _____. "Chance, Progress and Complexity in Biological Evolution", in *Substance*, 29 (2000) 39-55.
- LIESEGANG, Raphael E. "Über einige Eigenschaften von Gallerten", in *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, 11, 1896, pp. 353-62.
- PAULING, Linus; WILSON, E. Bright. *Introduction to Quantum Mechanics*. New York, McGraw-Hill, 1935.
- PRIGOGINE, I.; STENGERS, I. *Entre le Temps et l'Éternité*. Paris, Fayard, 1988.
- SCHRODINGER, Erwin. *What is Life?*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1992.
- STERN, K. H. "The Liesegang Phenomenon", in *Chem. Rev.*, 54, 1954, pp. 79-99.
- TOMA, Henrique Eisi. *O Mundo Nanométrico, a Dimensão do Novo Século*. São Paulo, Oficina de Textos, 2004.
- _____. "Supramolecular Nanotechnology: from Molecules to Devices", in *Current Chemistry*, 95, 2008, pp. 1.202-25.
- WOLFRAM, Stephen. *A New Kind of Science*. Champaign, Wolfram Media Inc., 2002.