

III. ONDAS QUÍMICAS

Vicente Talanquer y Glinda Irazoque*

PARA SABER, ...

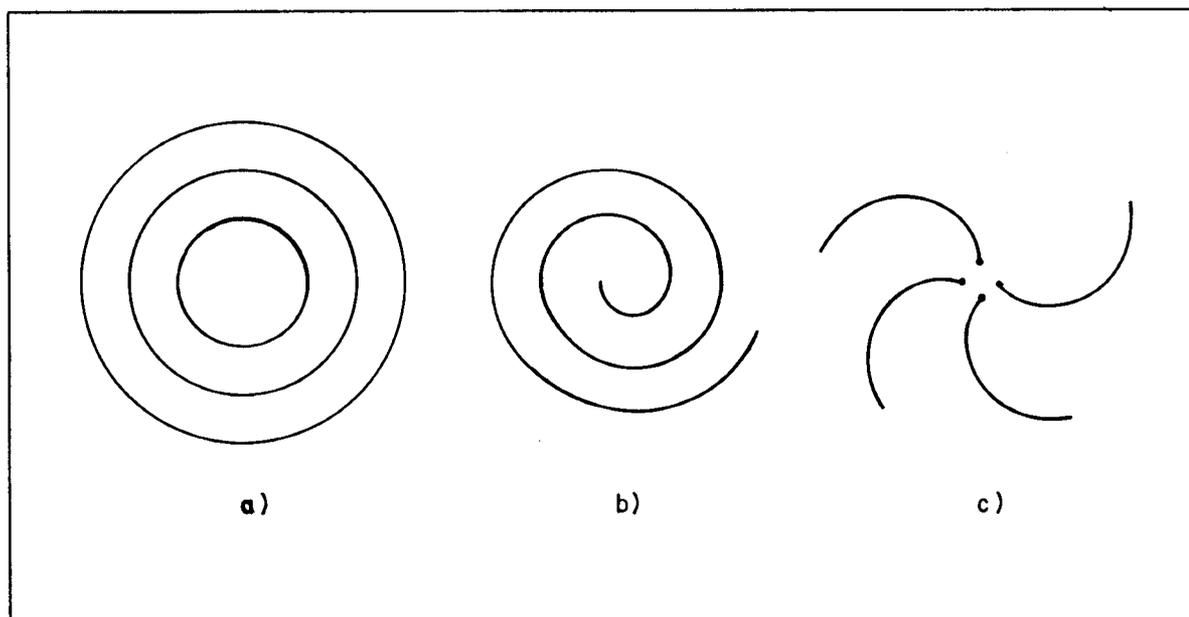
Nuestro recorrido por el campo de la auto-organización nos ha mostrado que existe una gran variedad de sistemas que son capaces de generar estructuras espaciales (celdas de Bénard) o temporales (oscilaciones químicas) complejas, a condición de que se les mantenga suficientemente alejados de su estado de equilibrio. En el proceso, el sistema de interés tiende a transitar desde un estado uniforme y monótono a una situación en la que los conceptos de espacio y tiempo repentinamente cobran sentido. En algunos casos, como en el problema de la convección o en el reloj químico (Talanquer, 1991), la organización hace distinguibles de manera independiente los lugares o los instantes; en otros, sin embargo, todo sucede al mismo tiempo y podemos hablar de aquí y allá, de izquierdo y derecho, y de mañana y ahora (Nicolis, 1989).

Un ejemplo típico de estos sistemas, que esconden simultáneamente los secretos del ritmo y de la forma, lo encontramos en el campo de

las reacciones oscilantes que se llevan a cabo en medios sin agitación. En estos casos el efecto conjugado de una reacción química literalmente "exótica" y la difusión limitada de los constituyentes de la solución, da lugar a la aparición de "ondas químicas" que, naciendo de centros distribuidos al azar, se propagan a través de distancias macroscópicas a una velocidad determinada (Vidal, 1989). Así, súbitamente, un medio inicialmente homogéneo adquiere una estructura que evoluciona en el espacio y en el tiempo; a través del sistema viajan frentes de concentración con formas diversas (Winfree, 1984) entre las que pueden distinguirse círculos, espirales simples y espirales con muchos brazos (ver figura 1). Este fenómeno se presenta de manera más marcada en capas delgadas de fluido donde la propagación de la perturbación

Nuestra sección sobre conocimientos, habilidades experimentales y de cómputo presenta el tercer trabajo de la serie de AUTO-ORGANIZACIÓN. Los dos anteriores aparecieron en el número 4 del volumen 2 y el número 1 del volumen 3 de esta revista.

Figura 1. a) Patrones circulares; b) Espirales simples. Normalmente se presentan en pares acoplados con rotación opuesta (espirales de Arquímedes), y c) Espirales con muchos brazos.



* Facultad de Química, UNAM, División de Estudios de Posgrado, 04510, México, D.F.

es esencialmente bidimensional; sin embargo, también aparece en sistemas tridimensionales donde los patrones ondulatorios adquieren forma de hélices o rodillos (figura 2).

La formación de ondas químicas implica un rompimiento de simetría espacial y temporal. La aparición de frentes circulares hace que cobre sentido la idea de traslación; las espirales izquierdas y derechas introducen la noción de rotación. Este último hecho es particularmente relevante pues asociado a él se encuentra el concepto de *quiralidad* que siempre ha ejercido en los científicos una particular fascinación. La distinción entre izquierdo y derecho, la simetría o asimetría especular, se presenta en la naturaleza a muchos niveles, desde en entidades moleculares (actividad óptica) hasta en organismos vivos. ¿Será posible que en estos casos su aparición sea también consecuencia de una auto-organización?

El estudio de estas oscilaciones químicas espacio-temporales no resulta de un mero capricho por los fenómenos espectaculares. Su aparición en un medio previamente no diferenciado las hace especialmente atractivas para modelar el comportamiento de ciertos sistemas biológicos. Así, hoy se sabe que la propagación periódica de ondas químicas parece tener un papel importante en el desarrollo embrionario, sobre todo en procesos de diferenciación y localización celular, en la medida en que la aparición de gradientes de concentración de iones y metabolitos sirve como guía para la organización de las células. Similarmente, los mecanismos de auto-regeneración en sistemas neuronales y de propagación de excitaciones eléctricas en el músculo cardíaco presentan características que hacen suponer la presencia de ondas químicas como vía para la transmisión de información (Winfree, 1972).

Quizás el caso más impresionante sobre la presencia en sistemas biológicos de fenómenos auto-organizativos semejantes a los que aquí describimos sea el asociado al ciclo de vida de las amibas Acrasiales (*Dictyostelium discoideum*) (Prigogine, 1988; Nicolis, 1989). Estos organismos presentan dos estados de desarrollo, uno unicelular y otro multicelular, entre los cuales se alternan vía una reacción oscilante de producción cíclica de AMPc (monofosfato de adenosina cíclico). En el proceso, cada organismo unicelular libera periódicamente AMPc al medio con lo que induce la migración de amibas vecinas que se agregan en patrones muy similares a los observados en la formación de ondas químicas; la auto-organización así generada facilita el tránsito al estado multicelular (figura 3).

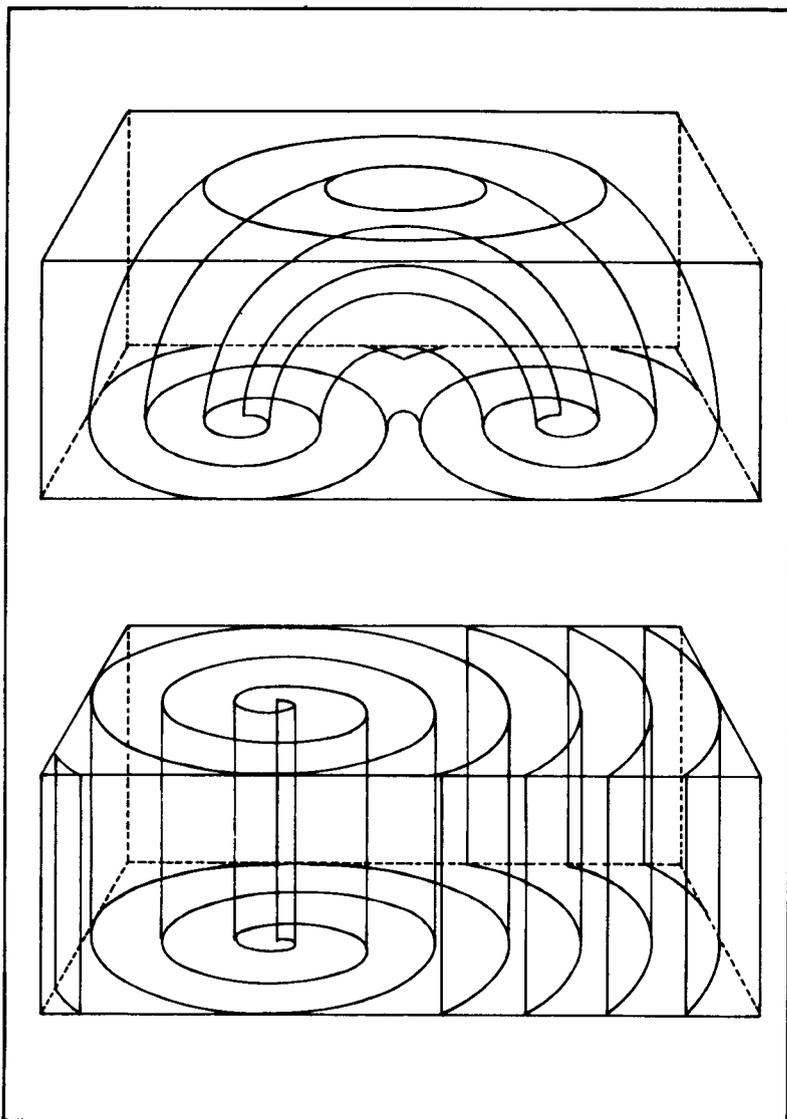


Figura 2. Esquema de formación de ondas químicas en un sistema tridimensional. a) Patrones circulares, b) Espirales simples.

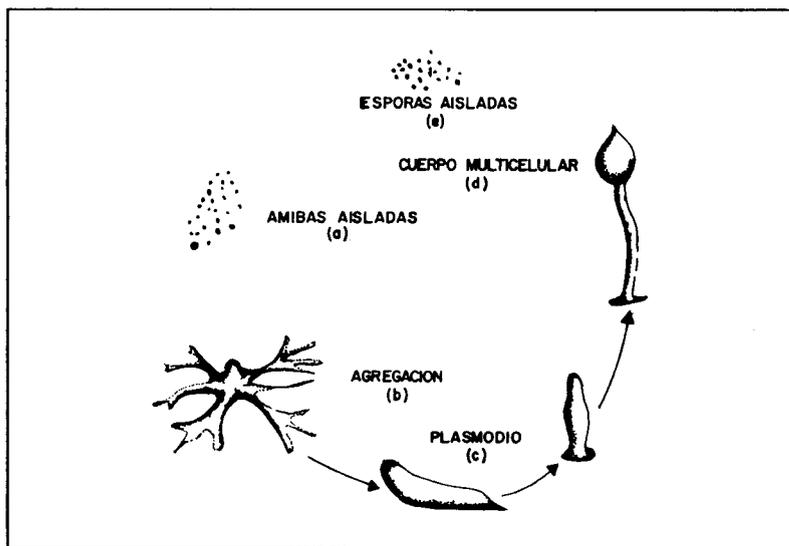


Figura 3. Etapas en el ciclo de vida de las amibas Acrasiales (*Dictyostelium discoideum*).

La producción y liberación de AMPc en estos organismos es inducida por las condiciones ambientales y se ve particularmente exacerbada cuando los recursos alimenticios son escasos. Es así como la cantidad de nutrientes funciona como parámetro de control que arrastra al sistema hasta una bifurcación. En ella, el azar determina qué amibas serán las primeras en convertirse en centros de agregación alrededor de los cuales se producirá la organización; la producción cíclica de AMPc y su propagación a través de ondas químicas le permite a cada organismo controlar la agregación de alrededor de 10^5 amibas. Es común decir que el organismo multicelular es resultado del orden inducido por una fluctuación que actuando azarosamente logra desestabilizar al sistema; al final, tenemos un organismo más complejo que guarda en su estructura la memoria de los eventos que lo crearon.

En 1952 el matemático Alan Turing ya se había atrevido a proponer que la base de la morfogénesis en sistemas vivos se encuentra en el acoplamiento de reacciones químicas y efectos difusivos en un medio inicialmente homogéneo (Vidal, 1989). Turing soñó con la auto-organización química; fue capaz de vislumbrar el mecanismo que parece marcar la diferencia entre la vida y la muerte, y que nos ha permitido escapar de la perpetua monotonía, de la uniformidad sin límite.

EXPERIMENTAR, ...

Aunque ya desde 1906 el químico alemán R. Luther había esbozado la posibilidad de generar ondas químicas en un medio de reacción inicialmente homogéneo, fue hasta 1970 cuando Zhabotinsky y Zaikin presentaron evidencias experimentales sobre la realidad del fenómeno (Shakhashiri, 1985). Su reporte incluía la observación de patrones circulares que se propagaban en capas delgadas de una mezcla similar a la asociada con la reacción de Belousov-Zhabotinsky, la cual se mantenía sin agitación. Estudios posteriores mostraron que la aparición de estructuras espaciales es muy común en sistemas químicos oscilantes, por lo que se requiere de tan sólo un poco de cuidado para poder reproducirlas con facilidad en el laboratorio.

Para ilustrarlo basta preparar una mezcla de reacción a partir de las siguientes cinco soluciones (Shakhashiri, 1985; Serra, 1986):

A) solución 0.50 M de bromato de potasio (KBrO_3);

B) solución 6.0 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4);

C) solución 0.50 M de bromuro de potasio

(KBr);

D) solución 0.50 M de ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$);

E) solución 0.025 M de ferroína (6.9 g/L de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 13.5 g/L de 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)).

El volumen de reacción necesario para cubrir el fondo de una caja de Petri de 10 cm de diámetro en donde observar el proceso se obtiene colocando en un vaso de precipitados de 50 mL:

1) 6.0 mL de solución A

2) 0.6 mL de solución B

3) 1.0 mL de solución C

4) 2.5 mL de solución D

y agitando la mezcla hasta que el color ámbar inicial desaparezca. Finalmente se adiciona 1 mL de solución E y el volumen total se vierte a la caja de Petri para iniciar la observación.

Después de aproximadamente diez minutos la solución así preparada comienza a exhibir patrones de oscilación espacio-temporales en los que ondas de color azul pálido se propagan en un medio de coloración rojo naranja (ver portada de la revista). Las estructuras que se generan tienen formas diversas (figura 4) y el proceso puede reiniciarse varias veces agitando ligeramente la caja de Petri.

Durante la evolución de la reacción química hacia su estado de equilibrio se generan burbujas de bióxido de carbono que en ocasiones dificultan la observación. Para asegurar el éxito del experimento es necesario trabajar con agua destilada y material de vidrio muy limpio (la presencia de cloruros puede inhibir la formación de los anillos). Al concluir el experimento el residuo azul-verdoso debe neutralizarse con bicarbonato de sodio antes de ser desechado.

Las reacciones que dan lugar a las "ondas químicas" son muy similares a las que producen las oscilaciones temporales en un medio homogéneo. Como en ese caso, el proceso general se lleva a cabo en dos etapas, una de las cuales se favorece a concentraciones altas de un intermediario X (Br^- en nuestro caso) y corresponde a una cinética en la que se le consume, mientras la otra se da a concentraciones bajas de la misma especie (cinética de producción). La diferencia esencial consiste en que ahora ambos procesos se alternan espacial y temporalmente.

Los diversos frentes de onda que se observan en el medio se originan en inhomogeneidades que aparecen gracias a la presencia de imperfecciones superficiales en el recipiente, partículas de polvo, burbujas de aire, etcétera (Shakhashiri, 1985). En estas regiones la rapidez de reacción se ve alterada y se produce un desfase con respecto a la evolución natural del

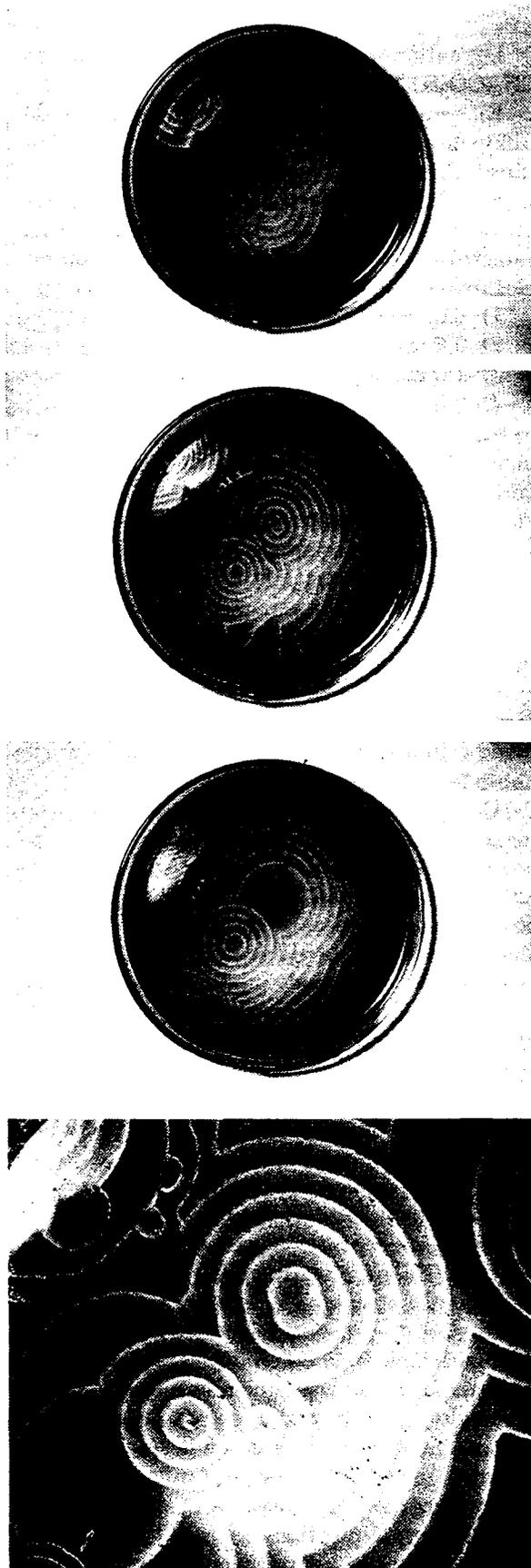


Figura 4. Diferentes etapas en la formación de ondas químicas en la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Se muestra un acercamiento.

resto del sistema. Se generan así zonas donde la concentración del intermediario X, y por tanto la cinética de reacción asociada, difiere de la de su alrededor. Posteriormente, la difusión de los diversos constituyentes hace que la perturbación se propague por todo el sistema, mientras las zonas afectadas recuperan su estado inicial por la naturaleza oscilante del medio (ver figura 5).

Las ondas que se generan tienen características peculiares que es conveniente señalar (Winfrey, 1972). Se mueven a una rapidez constante del orden de décimas de milímetro por segundo y su propagación puede bloquearse fácilmente introduciendo un obstáculo. De hecho, el encuentro de dos frentes de onda aniquila la perturbación pues, como puede deducirse de la figura 5, implica poner en contacto dos regiones con cinética análoga y cancelar con ello el mecanismo de propagación. El periodo de oscilación de la reacción en cada uno de los anillos de la estructura es menor que el correspondiente a un sistema homogéneo similar, y aunque inicialmente se tienen generadores de onda de diferente frecuencia, el comportamiento a tiempos largos está dominado por los de frecuencia mayor.

Sin duda alguna la evolución temporal del sistema es realmente espectacular y puede mostrarse fácilmente a grandes grupos haciendo uso del retroproyector. La naturaleza del fenómeno abre las puertas a una infinidad de temas de discusión: cinética química, catálisis, reacciones químicas en sistemas heterogéneos, fenómenos de transporte, termodinámica irreversible, etcétera. Todo a nuestro alcance si asumimos el reto que implica enfrentar el fenómeno de la auto-organización.

... Y SIMULAR

La simulación computacional del comportamiento de sistemas químicos que exhiben oscilaciones espacio-temporales puede realizarse recurriendo a un modelo sencillo que en los últimos años se ha convertido en el centro de atención de científicos interesados en el estudio de sistemas complejos: el autómatas celular (Dewdney, 1988). Utilizado por primera vez en 1948 por von Neumann y Ulam para representar la reproducción en sistemas biológicos, desde entonces ha servido para modelar fenómenos diversos entre los que encontramos crecimiento de cristales, dinámica poblacional de microorganismos, formación de cúmulos de galaxias, coagulación, etcétera (Rietman, 1989).

El autómatas celular es un modelo geométrico que se presta a una simulación exacta en la computadora (Gould, 1988). En su diseño, el

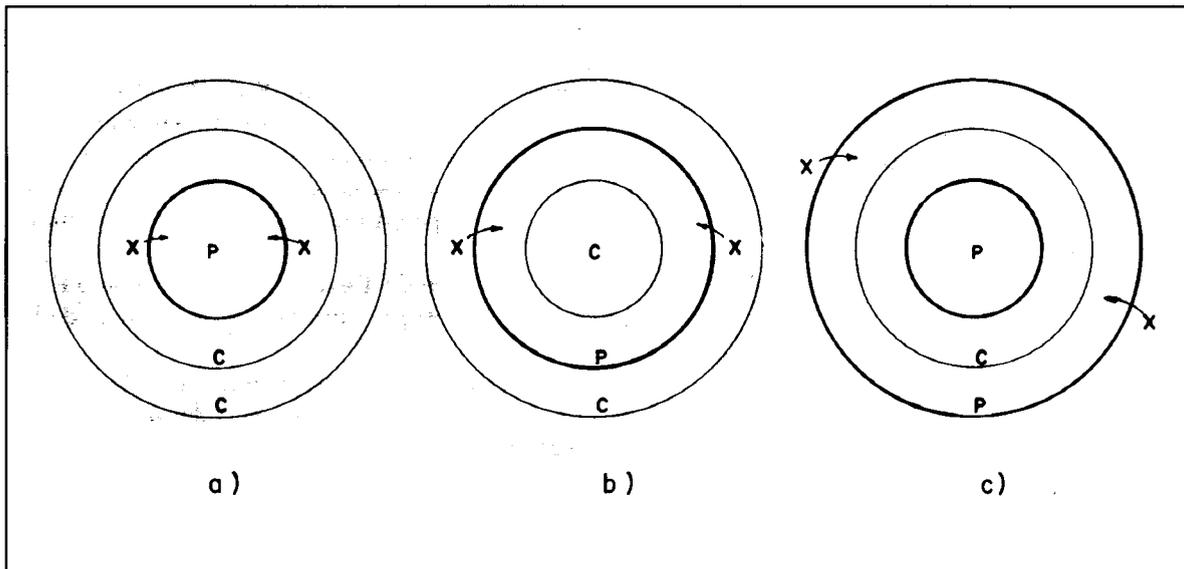


Figura 5 a) La especie X se difunde a la zona central haciendo que la cinética dominante pase de producción (P, [X] baja) a consumo (C, [X] alta). En el proceso la región media se empobrece de X con lo que su cinética también se modifica. b) La perturbación o frente de onda (línea gruesa) se propaga por difusión. c) El estado inicial se recupera por la naturaleza oscilante de la reacción química.

espacio y el tiempo se consideran variables discretas y las cantidades físicas de interés sólo pueden tener valores dentro de un conjunto finito y también discreto de números. Para construir el autómata basta tomar un arreglo regular de sitios o celdas cada una de las cuales se encuentra en un estado caracterizado por la asignación de un valor numérico de entre todos los posibles (figura 6). La evolución temporal de cada celda se realiza a través de una secuencia de pasos en la que el estado de todas ellas se actualiza simultáneamente siguiendo un conjunto de reglas bien definido.

Las reglas de evolución del autómata dependen normalmente del estado en el que se encuentra cada celda y del correspondiente a sus vecinos (Dewdney, 1988). En una malla cuadrada, por ejemplo, los vecinos pueden tomarse como las cuatro celdas adyacentes a cada lado de un sitio central (condiciones de von Neumann) o considerando adicionalmente las cuatro celdas en contacto a través de los vértices (condiciones de Moore) (Figura 6). Las características peculiares del proceso de actualización de los sitios determina la individualidad de cada autómata.

El autómata celular utilizado para la simulación de patrones químicos oscilantes está basado en la idea de que cada parte del sistema puede encontrarse en uno de tres estados posibles (Winfrey, 1985):

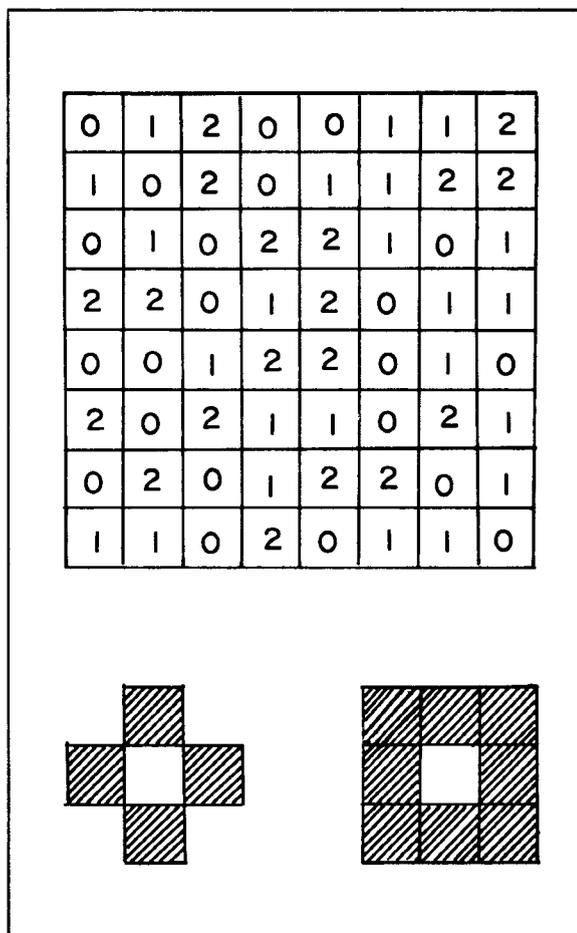


Figura 6. Se muestra el esquema de una malla regular cuadrada asociada a un autómata celular cuyas celdas pueden estar en uno de tres estados posibles (0,1,2). En la figura inferior las celdas sombreadas indican los primeros vecinos a una celda central con condiciones de von Neumann (4) o Moore (8).

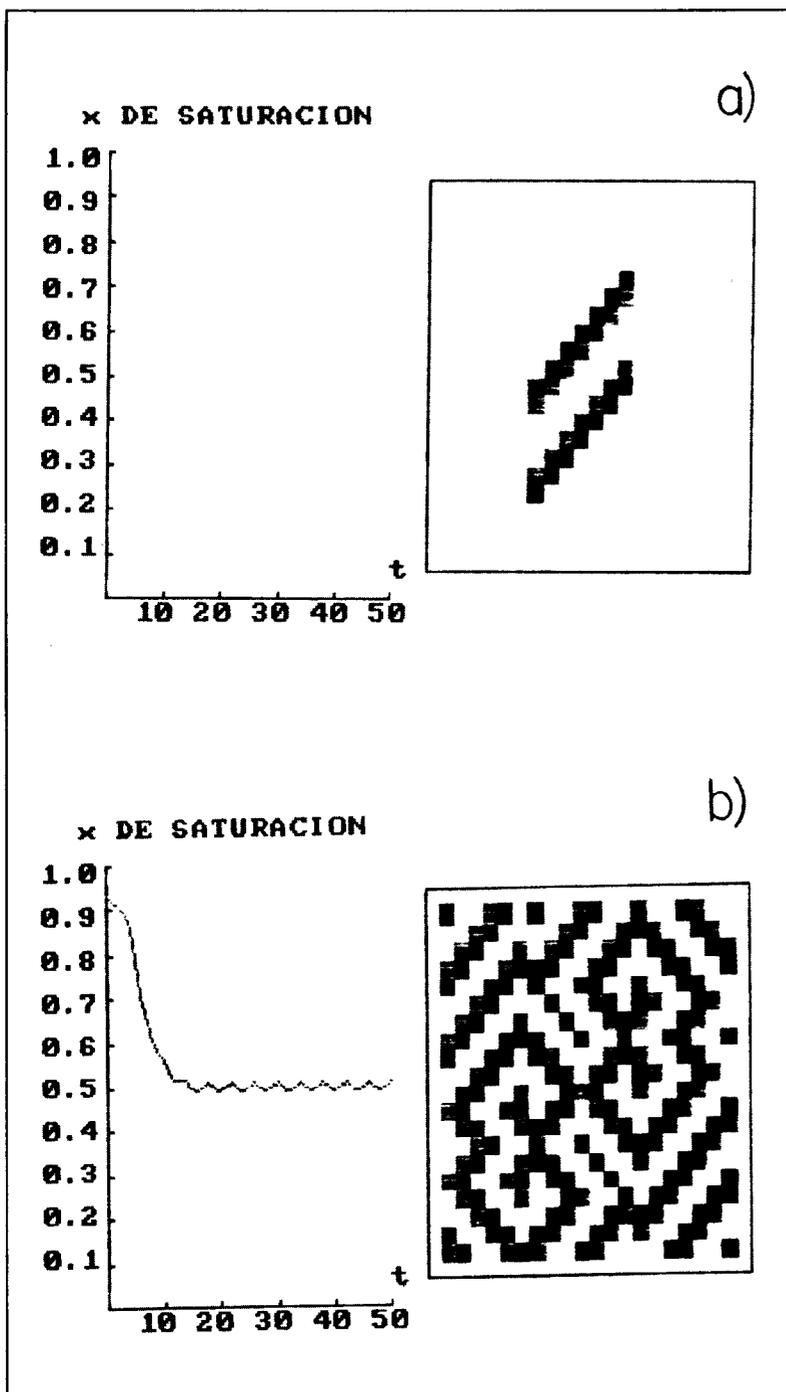


Figura 7. a) Despliegue en la pantalla de las condiciones iniciales para el autómata celular utilizado en la simulación de ondas químicas. b) Despliegue en la pantalla del estado final del autómata celular descrito en el artículo. La gráfica indica la evolución temporal de la concentración de celdas C en el medio y se observa la formación de espirales.

C(0)– La concentración del intermediario X es tan elevada que domina la cinética de consumo.

T(1)– Estado de tránsito entre las dos cinéticas básicas.

P(2)– La concentración de X es tan baja que domina la cinética de producción.

considerando adicionalmente las siguientes reglas de evolución temporal (con vecinos en el esquema de von Neumann):

1) Toda celda C mantiene su condición siempre y cuando todos sus vecinos sean C. En cualquier otro caso la celda evoluciona a T en la siguiente etapa (simulación del proceso de difusión).

2) Toda celda T evoluciona a un estado P en la siguiente etapa (simulación del avance de la reacción).

3) Toda celda P evoluciona a un estado C en la siguiente etapa (simulación de la oscilación química que permite recuperar las condiciones iniciales).

En el programa computacional que presentamos en esta ocasión todas estas consideraciones han sido tomada en cuenta para construir el sector denominado "Evolución temporal del autómata". Adicionalmente se ha incluido una parte gráfica que permite observar la generación de estructuras espaciales y analizar la concentración de celdas C (variable "inf" que da el porcentaje de saturación en un autómata de 20x20 celdas) como función del tiempo. Las condiciones iniciales elegidas corresponden a un caso particular en el que se supone la presencia de dos perturbaciones cercanas (ricas en T y P) en un medio prácticamente homogéneo en C (rojo en el despliegue de pantalla y blanco en la figura 7a). En estas circunstancias la evolución temporal da lugar a estructuras espiraladas acopladas (espirales de Arquímedes, figura 7b).

Resulta muy interesante jugar con el conjunto de condiciones iniciales para analizar toda la riqueza de patrones estructurados que pueden generarse a partir de reglas de construcción y evolución realmente simples.

El éxito del autómata celular en la reproducción de ondas químicas a través de modelos como éste o un poco más elaborados (Madore, 1983; Gerhart, 1989) indica claramente que las características de las ondas generadas no dependen de los detalles de la reacción química que se esté llevando a cabo sino tan sólo de su carácter oscilante y del acoplamiento con fenómenos difusivos. Esto es sólo una muestra de como la identificación de los factores relevantes en un proceso permite utilizar a los autómatas celulares para estudiar fenómenos complejos entre los que también encontramos la turbulencia en fluidos, el caos en sistemas dinámicos (Peterson, 1988) y la aparición de estructuras fractales en procesos naturales recursivos (Wolfram, 1984).

BIBLIOGRAFÍA

- Dewdney, A. K., *Computer Recreations, Sci. Am.* **259**, 104 (1988).
- Gerhart, M. and Schuster, H., A cellular automaton describing the formation of spatially ordered structures in chemical systems, *Physica* **36D**, 209 (1989).
- Gould, H. and Tobochnik, J., *An introduction to computer simulation methods. Applications to physical systems.* Part 1, Addison-Wesley, USA, 1988.
- Madore, B. and Freedman, W., Computer simulation of the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Science* **222**, 615 (1983).
- Nicolis, G., Physics of far-from-equilibrium systems and self-organisation, in *The New Physics*, Paul Davies (Ed.), Cambridge University Press, Inglaterra, 1989.
- Peterson, I., *The Mathematical Tourist*, W. H. Freeman and Company, New York, 1988.
- Prigogine, I. and Stengers, I., *Order out of chaos*, Bantam, USA, 1989.
- Rietman, E., *Exploring the geometry of nature*, Windcrest, USA, 1989.
- Serra, R., Andretta, M., Zanarini, G. and Compiani, M., *Physics of complex systems*, Pergamon Press. Italy, 1986.
- Shakhashiri, B., *Chemical demonstrations. A handbook for teachers of chemistry.* Vol. 2, University of Wisconsin Press, USA, 1985.
- Talanquer, V. e Irazoque, G. Para saber, experimentar y simular, *Eduq. quim.* **2** (4) 166 (1991); **3** (1), 36 (1992).
- Vidal, C., Las ondas químicas, *Mundo Científico* **9** (99), 184 (1989).
- Winfrey, A. T., Rotating chemical reactions, *Sci. Am.* **230**, 82 (1974).
- Winfrey, A. T., Spiral waves of chemical activity, *Science* **175**, 634 (1972).
- Winfrey, A. T., Winfrey, E. M. and Serfert, H., Organizing centers in a cellular excitable medium, *Physica* **17D**, 109 (1985).
- Wolfram, P. *Nature* **311**, 419 (1984).

PROGRAMA PARA LA GENERACIÓN DE ONDAS QUÍMICAS POR MEDIO DE UN AUTÓMATA CELULAR

```

CLS:SCREEN 1
nc=20
DIM c(3),vec(4),vieja(nc+2,nc+2),nueva(nc+2,nc+2)
    REM "Instrucciones para la parte gráfica"
WINDOW (-12,-.1)-(124,1.1)
LINE (0,0)-(50,0):LINE (0,0)-(0,1)
xo=0:yo=0
dx=10:dy=.1:dtic=.015
FOR I=1 TO 5
    xt=xo+dx*I
    LINE (xt,0)-(xt,dtic)
    xn=PMAP(xt,0)
    LOCATE 24,INT(80*xn/640):PRINT USING "##";xt;
NEXT I
LOCATE 22,INT(80*xn/640)+1:PRINT USING "\ \";"t";
FOR I=1 TO 10
    yt=yo+dy*I
    LINE (0,yt)-(40*dtic,yt)
    yn=PMAP(yt,1)
    LOCATE CINT(24*yn/200)+1,1:PRINT USING "#.#";yt;
NEXT I
b$="x DE SATURACION"
LOCATE 1,3:PRINT USING "\ \";b$;
WINDOW (-nc-6,-4)-(nc+6,nc+6)
LINE (0,0)-(nc+2,nc+2),3,b
c(0)=0:c(1)=1:c(2)=3
    REM "Condiciones iniciales"
inf=0
FOR I=1 TO nc
    FOR J=1 TO nc
        IF ((I=J-2 OR I=J+2) AND (I>6 AND I<nc-6))
            THEN vieja(I,J)=1 ELSE vieja(I,J)=0
        IF ((I=J-3 OR I=J+3) AND (I>6 AND I<nc-6))
            THEN vieja(I,J)=2:n=vieja(I,J)
        LINE (I,J)-(I+1,J+1),c(n),bf
        IF vieja(I,J)=0 THEN inf=inf+1
    NEXT J
NEXT I
inf=inf/(nc*nc)
    REM "Evolución temporal del Autómata"
FOR K=1 TO 50
    FOR I=1 TO nc
        FOR J=1 TO nc
            IF vieja(I,J)=1 THEN 5
            IF vieja(I,J)=2 THEN 10
            a=0
            vec(1)=vieja(I+1,J):vec(2)=vieja(I-1,J)
            vec(3)=vieja(I,J+1):vec(4)=vieja(I,J-1)
            FOR m=1 TO 4
                IF vec(m)=1 THEN a=a+1
            NEXT m
            IF a>0 THEN nueva(I,J)=1 ELSE nueva(I,J)=0
            GOTO 20
5          nueva(I,J)=2
            GOTO 20
10         nueva(I,J)=0
20        NEXT J
    NEXT I
    infv=inf:inf=0
    REM "Representación gráfica de resultados"
    WINDOW (-nc-6,-4)-(nc+6,nc+6)
    FOR I=1 TO nc
        FOR J=1 TO nc
            n=nueva(I,J)
            IF nueva(I,J)=0 THEN inf=inf+1
            LINE (I,J)-(I+1,J+1),c(n),bf
            vieja(I,J)=n
        NEXT J
    NEXT I
    inf=inf/(nc*nc)
    WINDOW (-12,-.1)-(124,1.1)
    LINE (k-1,infv)-(k,inf),1
NEXT K
END

```