

# REAÇÕES OSCILANTES & COMPUTADORES QUÍMICOS

Ivani

Química Experimental - IQG112  
Profª Eliane D'Elia



UFRJ  
faz 100  
ANOS

1920 | 2020

# SUMÁRIO

**01 REAÇÕES OSCILANTES**  
Conceitos e exemplos

**02 REAÇÃO BZ**  
História e descrição

**03 COMPUTAÇÃO**  
Breve revisão de alguns conceitos fundamentais

**04 COMPUTADORES QUÍMICOS**  
Análise de uma implementação com reações oscilantes



01

# REAÇÕES OSCILANTES

Conceitos e exemplos

# REAÇÕES OSCILANTES

As reações oscilantes não atingem o equilíbrio como as demais. No entanto, diferentemente do que ocorre em situações de equilíbrio químico, os caminhos que levam do reagente ao produto não são os mesmos que trazem do produto ao reagente.

Perturbações externas, mecânicas, luminosas ou térmicas, são capazes de provocar a oscilação.

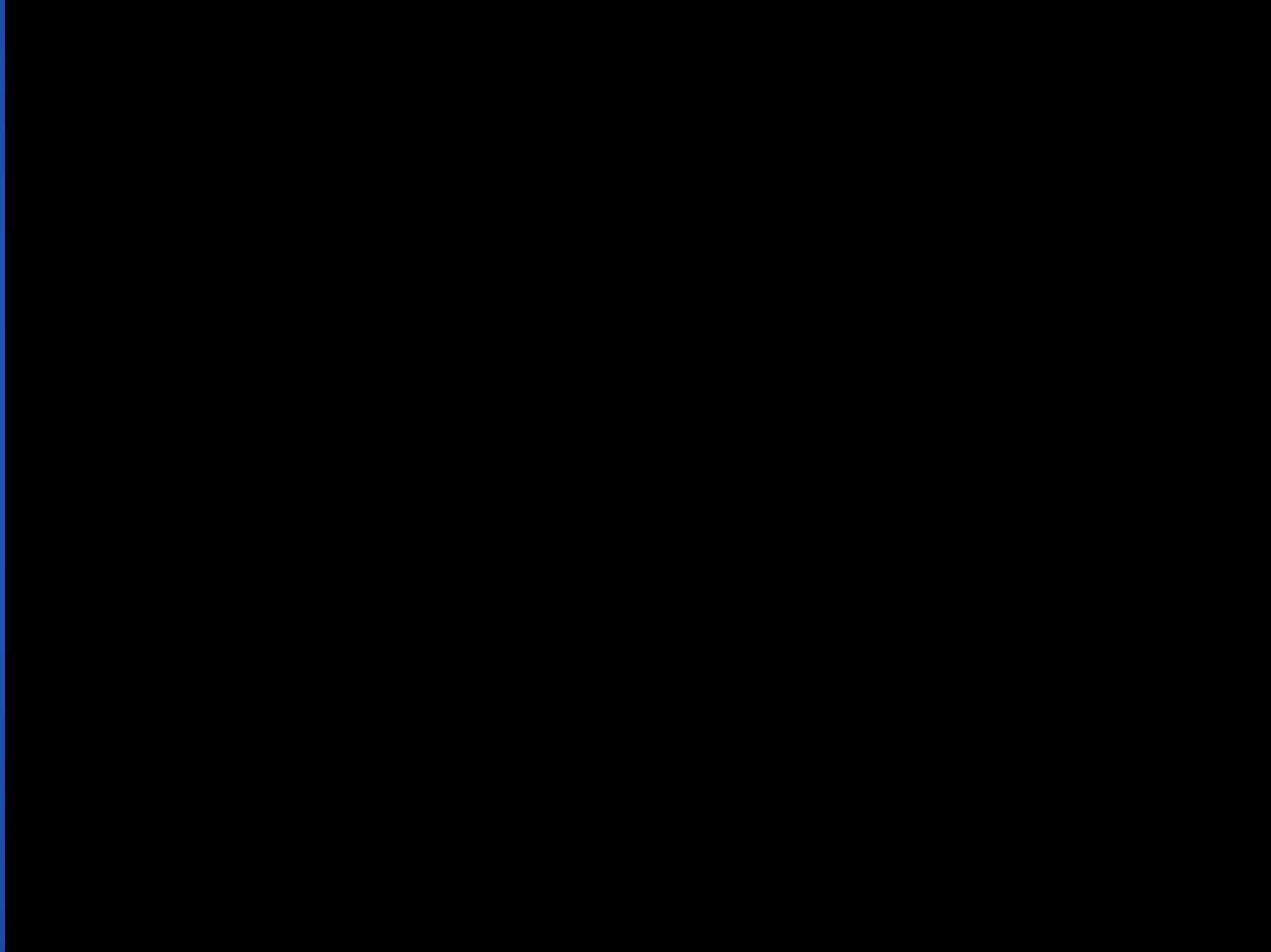
Foram descobertas independentemente por diversos cientistas a partir do final do século 19. No entanto, sua descrição detalhada demorou a ser alcançada. Foi durante muito tempo alvo de desconfiança, sob a premissa de um eventual mecanismo violar a segunda lei da termodinâmica.



# REAÇÕES OSCILANTES - VISUALIZAÇÃO - REAÇÃO BZ



# REAÇÕES OSCILANTES - VISUALIZAÇÃO - REAÇÃO DE BRIGGS-RAUSCHER





02

## A REAÇÃO BZ

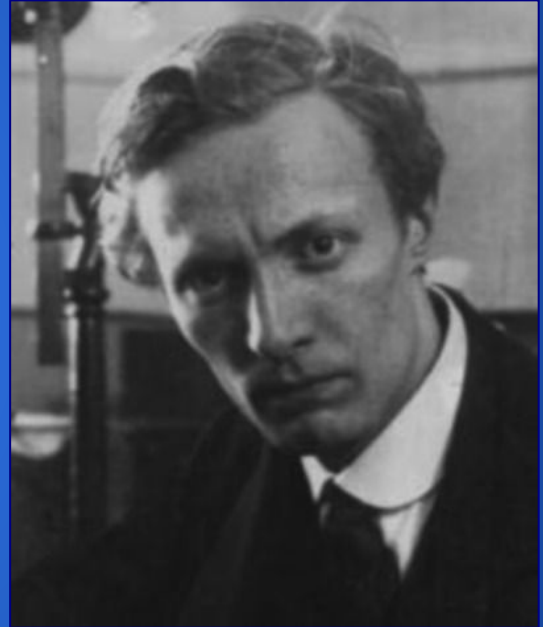
História e descrição



## A REAÇÃO BZ – HISTÓRIA

Reações oscilantes foram novamente observadas experimentalmente por Boris Belousov em 1956, enquanto estudava o ciclo de Krebs (respiração celular) para a elaboração de um modelo de oxidação das moléculas orgânicas nas células.

No seu experimento de metabolismo, ele usou ácido cítrico como substrato orgânico, íons bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) e íons de cério como catalisador. A expectativa era que a solução incolor, contendo  $\text{Ce}^{3+}$  se tornasse amarelada com o passar do tempo, com um aumento da concentração de  $\text{Ce}^{4+}$ .



Boris Belousov



## A REAÇÃO BZ – HISTÓRIA



Anatoly Zhabotinsky

No entanto, ao agitar a solução, a coloração alternou repetidas vezes entre o aspecto amarelado e o estado incolor.

Boris não foi capaz de publicar sua descoberta, uma vez que os revisores disseram que o processo por ele descrito seria impossível.

No entanto, Anatoly Zhabotinsky, aluno de Belousov, foi capaz de publicar os resultados após organizar o experimento de maneira mais detalhada e reprodutível.

## A REAÇÃO BZ – DEFINIÇÃO

A concepção moderna da Reação BZ é uma classe de reações de oxirredução onde um substrato orgânico é oxidado por íons bromato na presença de um íon de metal de transição. A reação se dá numa solução ácida.

O substrato orgânico geralmente é composto de ácido malônico, sulfúrico ou cítrico. A característica fundamental para o sucesso da reação é que o composto orgânico possa ser bromado (reação de halogenação) pelos compostos de bromo e oxidado pelo metal de transição.

Os metais de transição mais utilizados são o Cério ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) e a ferroína ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) auxiliam na coloração da amostra.

## A REAÇÃO BZ – DESCRIÇÃO

Em 1972 Field, Koros e Noyes descreveram o mecanismo da reação BZ. O mecanismo FKN, como é chamado, consiste em 3 processos.

No processo A, os componentes de bromo trocam átomos de oxigênio em séries de reações de oxirredução. Resumindo suas 3 etapas:



O processo é iniciado pela reação entre os íons de bromato e bromo.

Já no processo B, o bromato reage com  $\text{HBrO}_2$  em vez do  $\text{Br}^-$ , também em 3 etapas.

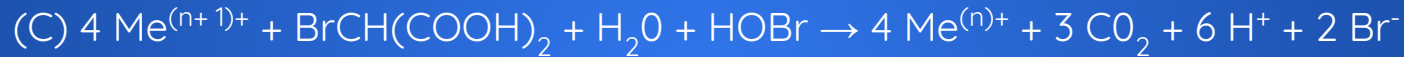
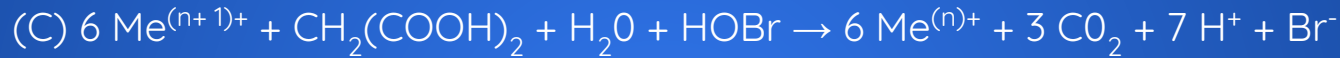


Este conta com o íon metálico no estado reduzido ( $\text{Me}^{(n)+}$ ) para oxidar o dióxido de bromo em ácido brômico,  $\text{HBrO}_2$ , numa reação auto-catalítica em uma das etapas intermediárias.

Os processos A e B representam caminhos alternativos para converter íons bromato em agentes ativos de bromação,  $\text{Br}_2$  ou  $\text{HOBr}$ , capazes de converter o ácido malônico (MA) em ácido bromo malônico ( $\text{BrMA}$ ). Este, por sua vez, pode se transformar mais uma vez, produzindo  $\text{Br}_2\text{MA}$ .

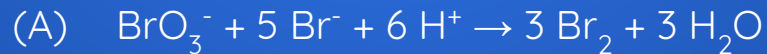
## A REAÇÃO BZ – DESCRIÇÃO

No processo C, a forma oxidada do íon metálico  $\text{Me}^{(n+1)+}$  oxida os ácidos orgânicos:



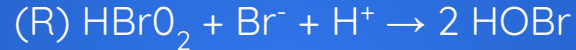
Assim, o ácido malônico (MA) e o BrMA consomem átomos de bromo e são fonte de íons brometo.

Observando-se o número de oxidação dos átomos de Br no processo, nota-se que o mesmo atua como agente oxidante, de modo que seu NOX varia de 5 para 1 tanto no processo A, quanto no processo B (caminhos alternativos para converter íons bromato em agentes ativos de bromação). Logo, o substrato orgânico (que é variável, geralmente um ácido orgânico) atua como agente redutor, e sofre oxidação na reação descrita.



## A REAÇÃO BZ - DESCRIÇÃO

Segundo Field, Karas e Noyes, as oscilações da reação BZ ocorrem por conta da competição entre os processos A e B. Os compostos intermediários,  $\text{Br}^-$  e  $\text{HBrO}_2$  estão competindo pela reação com o  $\text{BrO}_3^-$ . Os dois não podem estar presentes em altas concentrações pois reagem entre si em uma das etapas do processo A:



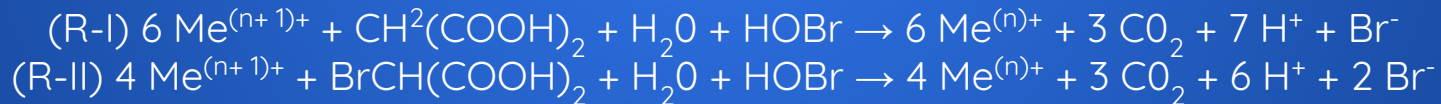
Se houver  $\text{Br}^-$  em excesso, a concentração de  $\text{HBrO}_2$  vai decrescer e os íons bromato serão reduzidos pelo processo A. Por outro lado, se houver  $\text{HBrO}_2$  excessivo,  $\text{Br}^-$  será eliminado pela etapa (R) e os íons bromato serão reduzidos pelo processo B.

## A REAÇÃO BZ – DESCRIÇÃO

Vamos supor, inicialmente, que a concentração de  $\text{Br}^-$  é alta e o processo A está se desenvolvendo. A vai suprimir B enquanto  $\text{HBrO}_2$  é removido pela etapa (R) mais rapidamente do que é produzido pelas demais etapas do processo B.

Entretanto, o processo A consome íons de bromo, então a concentração de  $\text{Br}^-$  eventualmente atinge um valor crítico  $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$  onde a produção autocatalítica de  $\text{HBrO}_2$  ocorre exponencialmente. Enquanto  $[\text{HBrO}_2]$  cresce,  $[\text{Br}^-]$  decresce por conta de (R). O processo A é interrompido e o processo B assume a liderança da reação.

Diante da curta disponibilidade de íons metálicos reduzidos  $\text{Me}^{(n)+}$ , o processo B não dura muito. O metal oxidado  $\text{Me}^{(n+1)+}$  agora oxida os substratos orgânicos pelas etapas



liberando íons de bromo. Quando  $[\text{Br}^-]$  atinge o nível  $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ , o processo B dá lugar ao processo A novamente.



## A REAÇÃO BZ – MECÂNICA

Em 1970 Zhabotinsky estudou a propagação das ondas geradas pela reação em uma placa não agitada. Chegou a conclusão de que a velocidade de propagação  $V$  é depende da curvatura  $K$  da onda de maneira linear:

$$V = c + D K$$

onde  $c$  é a velocidade das ondas planas e  $D$  o coeficiente de dispersão. Nesta mesma época, foi possível relacionar a velocidade de propagação, e a frequência de oscilação. Isso foi verificado em experimentos feitos na década de 80.





## A REAÇÃO BZ – MECÂNICA

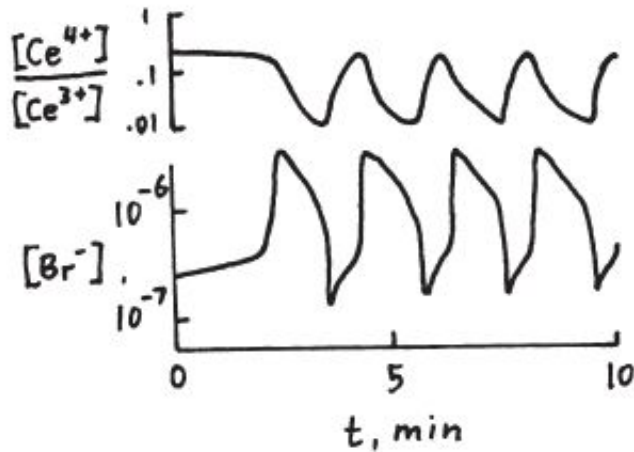


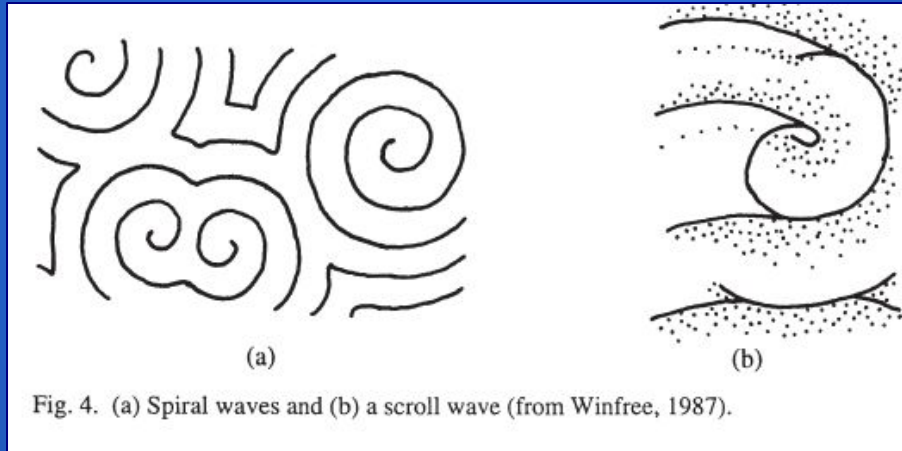
Fig. 1. Oscillations in the BZ reaction  
(from Field et al., 1972).



Fig. 2. Target patterns in the BZ reaction  
(from Winfree, 1974).

## A REAÇÃO BZ – MECÂNICA

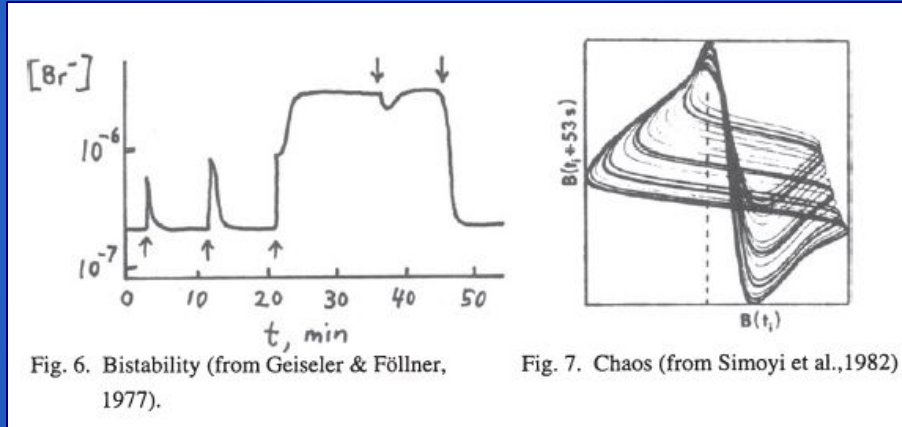
Em uma reação BZ sem agitar, se a película onde a reação ocorre for fina o suficiente (menor que o comprimento de onda entre as franjas), se verifica a formação de espirais cuja frequência depende apenas dos componentes da reação.



Uma camada sem agitação de reagente BZ onde observa-se a formação de ondas pode ou não ser auto-oscilante. Um meio que não é auto-oscilante mas apresenta a formação de ondas é dito excitável.

# A REAÇÃO BZ – MECÂNICA

No final da década de 70, outros experimentos foram feitos, agora em reatores com fluxo constante de reagentes químicos. Dependendo das condições foi possível obter tanto casos de equilíbrio quanto sistemas caóticos.



O estado de equilíbrio ainda pode ser controlado por meio de perturbações externas, a fim de provocar a alternância dos estados.

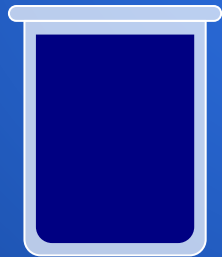
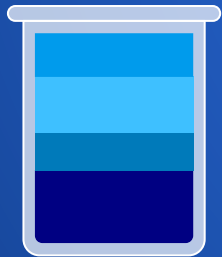
## A REAÇÃO BZ – EXPERIMENTOS

Segundo (Field, 1972), uma maneira de realizar o experimento é dissolver, em um beaker com barra de agitação magnética,

- **4.29 g de ácido malônico,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$**
- **1.41 g de bromato de sódio,  $\text{NaBrO}_3$**
- **0.17 g de nitrato de amônio cérico  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$**

em **150 ml de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1 M.**

O período de oscilação esperado é de 1 minuto e deve durar horas. A ferroína é um pouco mais complicada de obter, mas garante uma coloração muito mais impressionante ao experimento.





03

# COMPUTAÇÃO

Breve revisão de alguns conceitos fundamentais

# COMPUTADORES – ALGUNS CONCEITOS DE COMPUTAÇÃO

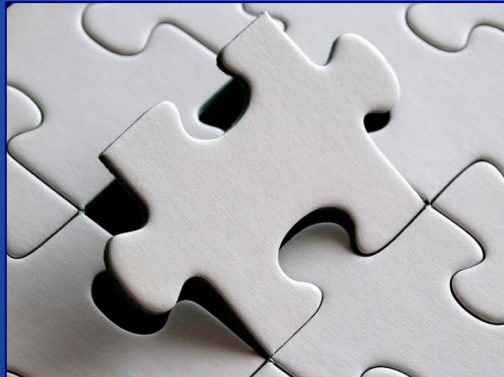
## ALGORITMO

Sequência de instruções para resolver um determinado problema



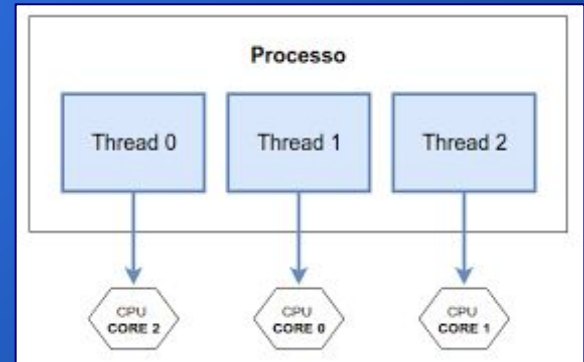
## PARALELISMO

A capacidade de um sistema de realizar as diversas tarefas de um algoritmo de maneira simultânea.



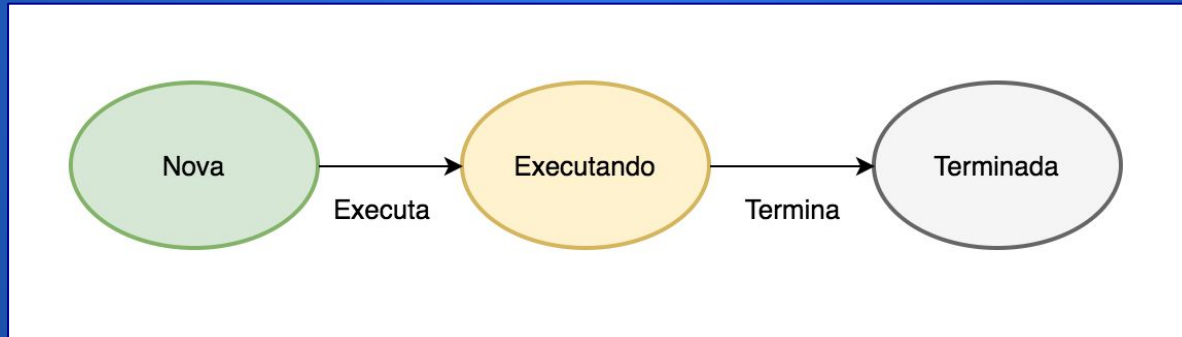
## COMPLEXIDADE

O custo computacional para executar o algoritmo ao resolver um determinado problema



# COMPUTADORES – ALGUNS CONCEITOS DE COMPUTAÇÃO

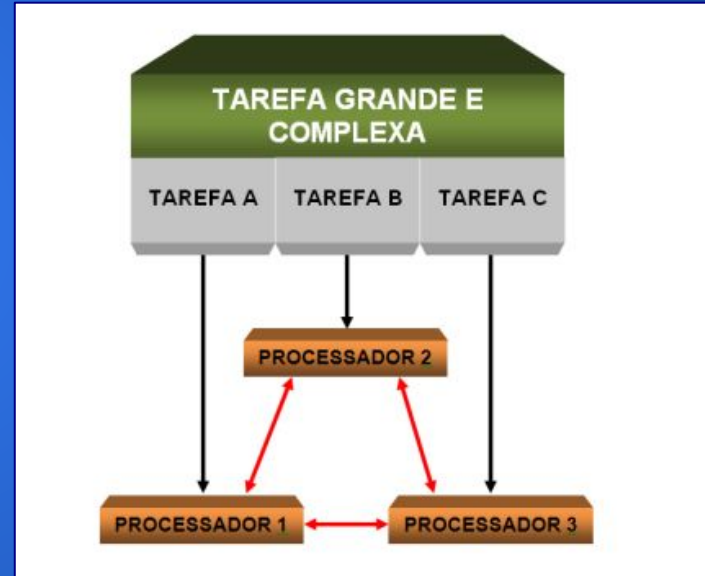
Tradicionalmente, o software tem sido escrito para ser executado sequencialmente. Para resolver um problema, um algoritmo é construído e implementado como um fluxo serial de instruções. Tais instruções são então executadas por uma unidade central de processamento de um computador. Somente uma instrução pode ser executada por vez; após sua execução, a próxima então é executada.





# COMPUTADORES – ALGUNS CONCEITOS DE COMPUTAÇÃO

A computação paralela faz uso de múltiplos elementos de processamento simultaneamente para resolver um problema. Isso é possível ao quebrar um problema em partes independentes de forma que cada elemento de processamento pode executar sua parte do algoritmo simultaneamente com outros. Os elementos de processamento podem ser diversos e incluir recursos como um único computador com múltiplos processadores, diversos computadores em rede, hardware especializado ou qualquer combinação dos anteriores.



# COMPUTADORES – DIFERENTES TIPOS

## DIGITAL

Computadores digitais são o modelo mais comum atualmente, estando presente em quase todos os ambientes do cotidiano.

Possuem a capacidade de serem programados, o que permite a realização de tarefas de enorme generalidade.

## ANALÓGICO

Os computadores analógicos foram muito comuns no princípio da eletrônica.

Hoje em dia se encontram somente na realização de tarefas muito específicas.

# COMPUTADORES - DIFERENTES TIPOS

## DIGITAL



## ANALÓGICO



Máquina Enigma  
com três rotores,  
teclado, luzes e  
conexões para  
câmbio de  
codificação

# COMPUTADORES - DIFERENTES TIPOS

## QUÍMICO



Um computador químico, também chamado de computador reação-difusão BZ ou computador *gooware* é um computador convencional com base numa "sopa" química semi-sólida, onde os dados são representados por variações nas concentrações de substâncias químicas.

# COMPUTADORES – DIFERENTES TIPOS

Uma das arquiteturas computador químico é baseado em uma sequência de **reações de Belousov-Zhabotinsky (BZ)**. Existem outras, que resolvem problemas diferentes e exploram conceitos distintos das diferentes áreas da química.

Os computadores químicos que funcionam utilizando as reações oscilantes são atualmente considerados os mais promissores.

QUÍMICO





04

# COMPUTADORES QUÍMICOS

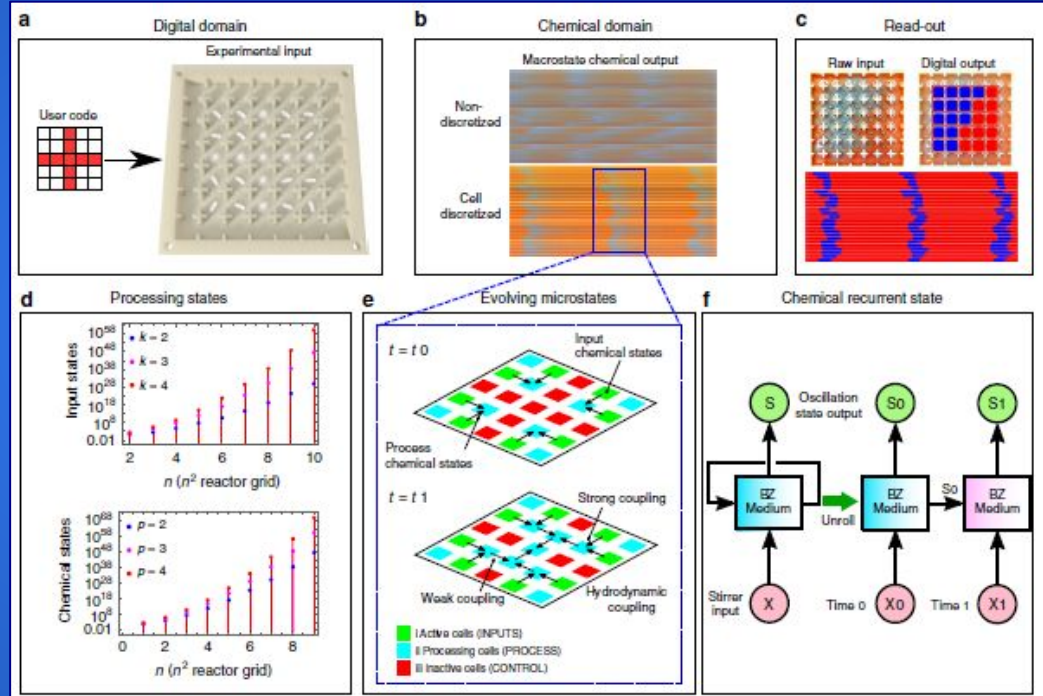
Análise de uma implementação com reações oscilantes



# COMPUTADORES QUÍMICOS

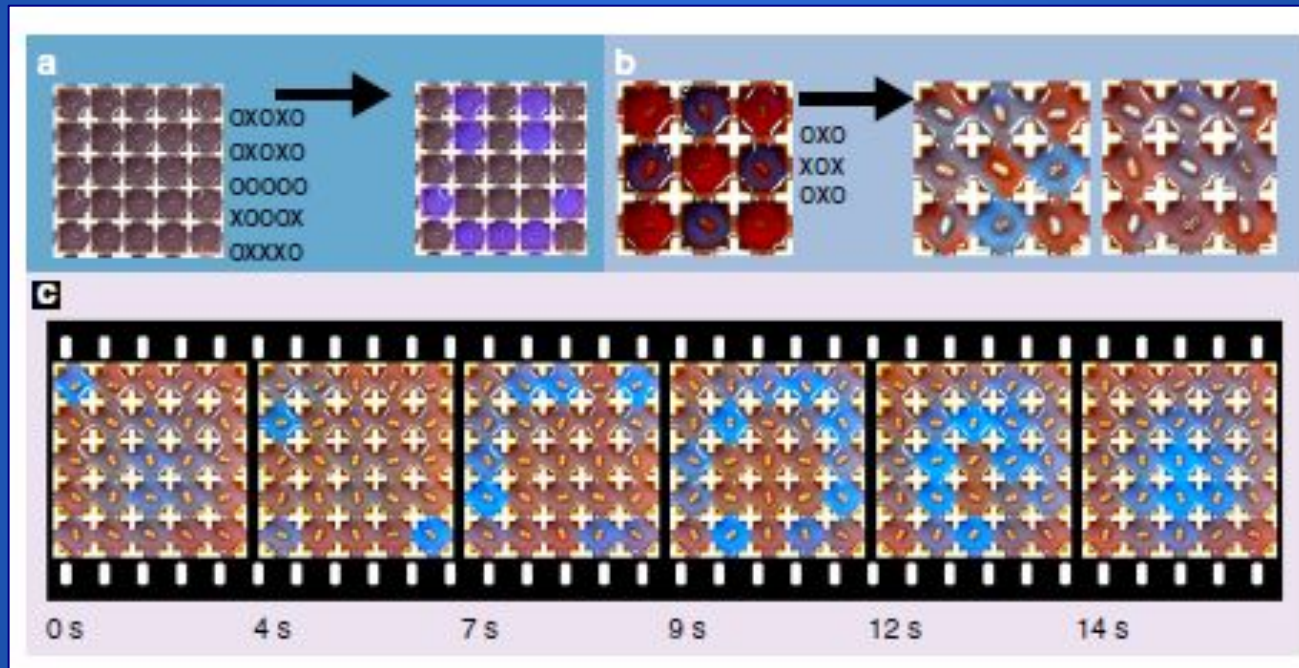
Esta arquitetura de computador químico é controlada pela ativação dos motores de agitação em cada uma das células centrais.

Cada célula possui canais abertos para contato com suas vizinhas. Isso permite que fenômenos de interferência ocorram, o que permite realizar computações





# COMPUTADORES QUÍMICOS

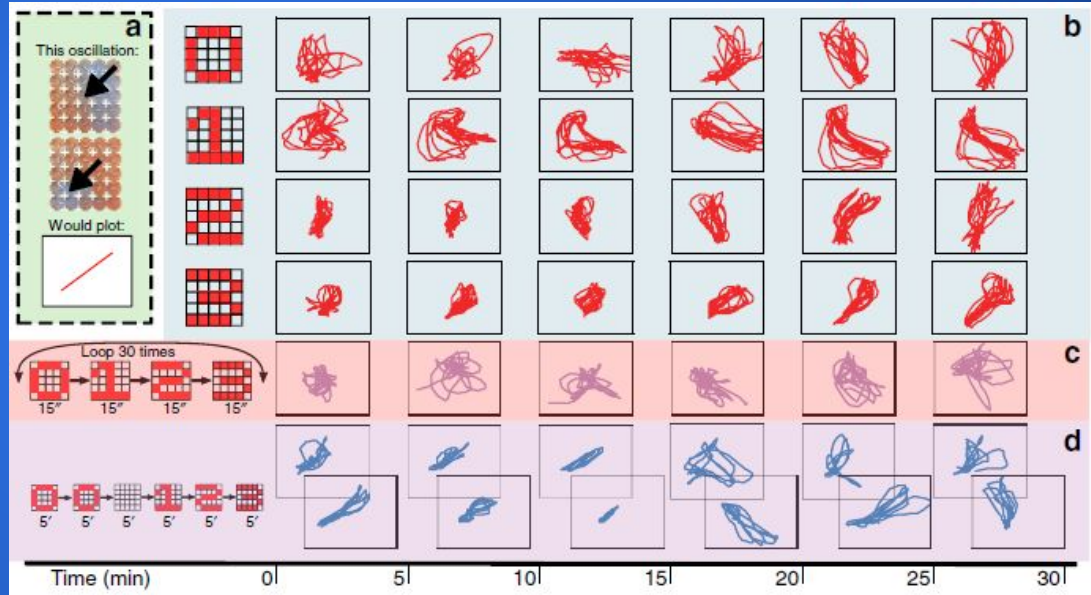


# COMPUTADORES QUÍMICOS

Os padrões de saída são reconhecidos opticamente usando algoritmos de processamento de imagem. Esta abordagem se mostrou eficiente, principalmente para uma fase de prototipagem.

Em geral, são utilizados mecanismos eletroquímicos para medições diretas.

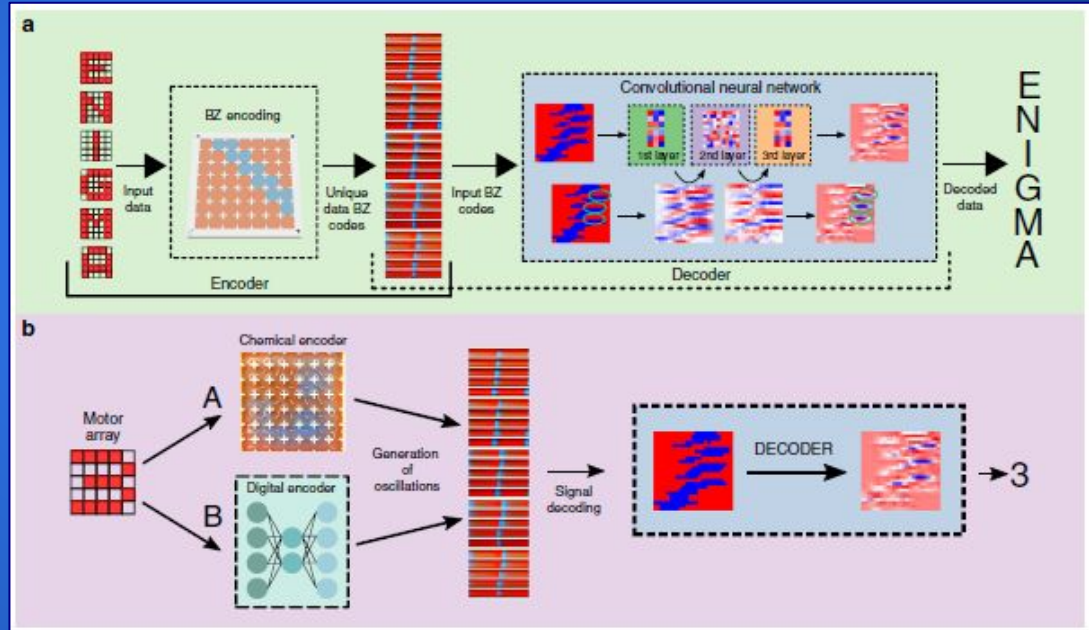
Os resultados de uma mesma entrada se mostraram consistentes após múltiplas iterações.



# COMPUTADORES QUÍMICOS

Com isso, foi demonstrado que as propriedades das reações BZ possuem capacidade de realizar computação de maneira eficiente.

Foi obtida uma acurácia de 92% no reconhecimento dos resultados, enquanto uma contraprova com água não provocou reconhecimento adequado.



# BIBLIOGRAFIA

- **A programmable chemical computer with memory and pattern recognition**, Juan Manuel Parrila-Gutierrez et al. *Nature Communications*, 2020.
- **Computador Químico "na área"!!**  
<https://quimichristian.blogspot.com/2013/02/computador-quimico-na-area.html>
- **What everyone should know about the Beleusov-Zhabotinsky reaction**, John T. Tyson, 1994.
- **Reaction-Diffusion Computers**, A. Adamatzky, B. De Lacy Costello e T. Asai.
- **Emergent Computation**, A. Adamatzky et al., Springer-Verlag, 2017.
- **Chaos and beauty in a beaker: The early history of the Belousov-Zhabotinsky reaction**, Konstantin S. Kiprijanov.
- **Maze Solving Using Fatty Acid Chemistry**, Kohta Suzuno, Daishin Ueyama, Michal Branicki, Rita Tóth, Artur Braun, e István Lagzi.
- **Coevolving Cellular Automata with Memory for Chemical Computing: Boolean Logic Gates in the BZ Reaction**, Christopher Stone, Rita Toth, Ben de Lacy Costello, Larry Bull & Andrew Adamatzky



An abstract graphic featuring a collection of spheres in various shades of blue and purple, some with gradients. A white rounded rectangle is superimposed over the center of the spheres.

# OBRIGADO

ALGUMA PERGUNTA?

CREDITS: This presentation template was created by Slidesgo, including icons by Flaticon, and infographics & images by Freepik.