

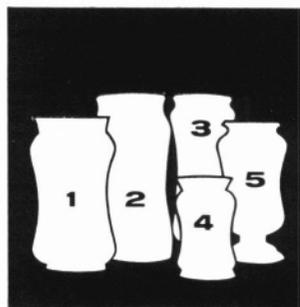


REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 8, N.º 4, p. 197/260 — 1966





Capa :

*Vasos de Farmácia
Portugueses da
Colecção do Pintor Querubim Lapa
(Fotografia de Filipe)*

índice

S. J. S. Formosinho Simões J. dos Santos Veiga	197	MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES NA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS R. P. E.: ESTUDO COMPARATIVO
Carlos Pulido M. C. Moreira de Almeida A. Albano Gouveia de Almeida	207	DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS II — DETERMINATION OF FE, CU, CR, AL, ZN, NI, CO AND MN
Maria Inês Valente Soares Ester Vilão Neto Gonçalves	214	DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE EM ÁGUA SALGADA
R. S. Leal	216	COMPARISON OF THE EFFECTS EXERTED BY LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE-1- ¹⁴ C AND MEVALONIC ACID-2- ¹⁴ C INTO LIVER CHOLESTEROL
J. J. Delgado Domingos	219	REGIME NÃO ESTACIONÁRIO EM PERMUTADORES DE CALOR
Kurt Jacobsohn	249	<i>Actualidades</i> AS LEIS DA NATUREZA E A INSUFICIÊNCIA HUMANA
		<i>Noticiário e Informações</i>
	250	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	250	ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA
	251	CURSO SOBRE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA
	252	O ENSINO DA QUÍMICA NO MUNDO
	254	INTERNACIONAL SEMINAR IN ADMINISTRATIVE DATA PROCESSING
	255	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	259	PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA UNIÃO FABRIL
INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.
LABORATÓRIO SANITAS, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 (Tel. 67 68 69)
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 (Tel. 76 06 30)

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.,

Publicação trimestral. Número avulso : 35\$00. Assinatura (quatro números) : Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S. \$6.00

MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES NA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS R. P. E : ESTUDO COMPARATIVO

SIMÕES, S. J. S. Formosinho, VEIGA, J. dos Santos

Rev. Port. Quím., **8**, 197, (1966) (em português)

Estabelece-se uma comparação entre os métodos de Hoijtink e McLachlan na determinação da densidade de spin celibatário de electrões π com aplicação aos iões negativos do naftaleno, bifenileno e bifenilo nos cálculos. Verifica-se a reduzida influência da variação do integral de ressonância com a distância, sendo o método de Hoijtink mais aconselhável em radicais onde as orbitais moleculares possuem planos nodais contendo átomos de carbono.

DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS II—DETERMINATION OF Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co AND Mn. (DOSAGEM DE CATIONES EM ÁGUAS NATURAIS. II—DOSAGEM DE Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co E Mn)

PULIDO, C., ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., **8**, 207, (1966) (em inglês)

Comparam-se os resultados de eluições feitas em coluna permutadora catiónica com HCl de concentrações crescentes e os de eluições em meio fórmico em que se utilizam tampões cujo valor de pH é sucessivamente aumentado. Em ambos os tipos de eluições as separações são suficientes para permitir a dosagem de Fe, Li, Cu, Na, K, Al, (Rb, Cs), Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Sr e Ba em águas naturais.

REGIME NÃO ESTACIONÁRIO EM PERMUTADORES DE CALOR

DOMINGOS, J. J. Delgado

Rev. Port. Quím., **8** 219, (1966) (em português)

Determinam-se as soluções analíticas do comportamento dinâmico dum permutador simples para variações arbitrárias na velocidade do escoamento, no fluxo térmico, na temperatura de entrada do fluido interior, na temperatura do fluido exterior e na da parede, ou nos coeficientes de transmissão por convecção em qualquer das superfícies. Em todos os casos figura na solução, além das funções usuais, uma função $J(x, \tau)$, de que se apresentam propriedades, desenvolvimentos assintóticos e representação gráfica. Comparam-se a solução e os resultados experimentais para o regime transiente provocado por uma variação brusca do fluxo térmico imposto na superfície exterior. A concordância é aceitável. Os ensaios revelaram ainda a possibilidade de oscilação auto-excitada de escoamento numa só fase.

notas

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE EM ÁGUA SALGADA

SOARES, Maria Inês Valente, GONÇALVES, Ester Vilão Neto

Rev. Port. Quím., **8**, 214, (1966) (em português)

COMPARISON OF THE EFFECTS EXERTED BY LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE - $1\text{-}^{14}\text{C}$ AND MEVALONIC ACID - $2\text{-}^{14}\text{C}$ INTO LIVER CHOLESTEROL (COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DO IÃO LÍTIO NAS INCORPORAÇÕES DO ACETATO - $1\text{-}^{14}\text{C}$ E ÁCIDO MEVALÓNICO - $2\text{-}^{14}\text{C}$ NO COLESTEROL DO FÍGADO)

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., **8**, 216, (1966) (em inglês)

résumés

MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES NA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS R. P. E.: ESTUDO COMPARATIVO. (ETUDE COMPAREE DE L'APPLICATION DES METHODES ELABOREES DES ORBITAUX MOLECULAIRES À L'INTERPRETATION DES SPECTRES R. P. E.)

SIMÕES, S. J. S. Formosinho, VEIGA, J. dos Santos

Rev. Port. Quím., 8, 197, (1966) (en portugais)

On fait une étude comparée des méthodes de Hoijtink et Mc Lachlan pour la détermination de la densité du spin célibataire des électrons π dans le cas des ions négatifs de naphthalène, biphenylène et biphenyle. On vérifie numériquement que l'influence de la variation de l'intégrale de résonance avec la distance est réduite. L'emploi de la méthode de Hoijtink se révèle préférable dans le cas où les orbitaux moléculaires des radicaux possèdent des plans nodaux contenant des atomes de carbone.

DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS. II — DETERMINATION OF Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co AND Mn. (DOSAGE DE CATIONS DANS DES EAUX NATURELLES. II — DOSAGE DE Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co ET Mn)

PULIDO, C., ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., 8, 207, (1966) (en anglais)

La séparation de Fe, Li, Cu, Na, K, Al (Rb, Cs), Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Sr et Ba dans des eaux naturelles est facilement accomplie avec l'emploi d'une colonne échangeuse d'ions. On compare l'éluion par de l'acide chlorhydrique, avec une éluion en milieu formique des solutions-tampons d'acide formique-formiate d'ammonium.

Rev. Port. Quím., 8, (1966)

REGIME NÃO ESTACIONÁRIO EM PERMUTADORES DE CALOR (COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES ECHANGEURS DE CHALEUR)

DOMINGOS, J. J. Delgado

Rev. Port. Quím., 8, 219, (1966) (en portugais)

On détermine les solutions analytiques du comportement dynamique d'un échangeur simple pour des variations arbitraires des vitesses d'écoulement, du flux thermique, de la température d'entrée du fluide interne, de la température du fluide externe et de celle de la paroi, ou encore des coefficients de transmission par convection sur une quelconque des surfaces. Dans tous les cas, on trouve dans la solution, outre les fonctions usuelles, une fonction $J(x, \tau)$, dont on présente les propriétés, le développement asymptotique et la représentation graphique. On compare la solution et les résultats expérimentaux pour un régime de refroidissement provoqué par une brusque variation du flux thermique sur la surface externe. La concordance est acceptable. Les essais révélèrent la possibilité d'oscillation auto-excitée de l'écoulement dans une seule phase.

notes

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE EM ÁGUA SALGADA (DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU CUIVRE DANS L'EAU SALEE)

SOARES, Maria Inês Valente, GONÇALVES, Ester Vilão Neto
Rev. Port. Quím., 8, 214, (1966) (en portugais)

COMPARISON OF THE EFFECTS EXERTED BY LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE - $1\text{-}^{14}\text{C}$ AND MEVALONIC ACID - $2\text{-}^{14}\text{C}$ INTO LIVER CHOLESTEROL (COMPARAISON DES EFFETS DE L'ION LITHIUM SUR LES INCORPORATIONS DE L'ACETATE - $1\text{-}^{14}\text{C}$ ET DE L'ACID MEVALONIQUE - $2\text{-}^{14}\text{C}$ DANS LE CHOLESTÉROL DU FOIE)

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., 8, 216, (1966) (en anglais)

MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES NA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS R. P. E. : ESTUDO COMPARATIVO (COMPARATIVE STUDY OF THE MOLECULAR ORBITAL METHODS AS APPLIED TO THE INTERPRETATION OF E. P. R. SPECTRA)

SIMÕES, S. J. Formosinho, VEIGA, J. S. dos Santos

Rev. Port. Quím., **8**, 197, (1966) (in Portuguese)

A comparative study is presented between Hoijting and Mc Lachlan's methods in the determination of density of the unpaired π -electron spin of naphthalene, biphenylene and biphenyl. It is found that the influence of the variation of the resonance integral with the distance between the carbon atoms in the numerical results is very small. The Hoijtink method is to be preferred when the molecular orbitals of the radicals possess nodal planes containing carbon atoms.

DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS. II — DETERMINATION OF Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co AND Mn

PULIDO, C., ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., **8**, 207, (1966) (in English)

Using a cation exchange resin two types of elutions are compared. One with HCl of different concentrations in which the pH is progressively lowered and another with formic buffer solutions where the pH is increased step by step. Both types of separations allow the determination of Fe, Li, Cu, Na, K, Al (Rb, Cs), Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Sr and Ba.

REGIME NÃO ESTACIONÁRIO EM PERMUTADORES DE CALOR (DYNAMICS OF SIMPLE HEAT EXCHANGERS)

DOMINGOS, J. J. Delgado

Rev. Port. Quím., **8**, 219, (1966) (in Portuguese)

The analytical solutions of the dynamics of a simple heat exchanger are determined for arbitrary variations in the flow rate, in the thermal flux, in the entrance temperature of the internal fluid, in the external fluid temperature and in the wall temperature or in the convection transmission coefficients in any of the surfaces. In every case, besides the usual functions, a J function (x, τ) whose properties, asymptotic developments and graphic representation are described, is present. The solution and the experimental results for the transient regime arising from a sudden variation of the thermal flux imposed on the external surface, are compared. The concordance is acceptable. The tests also showed the possibility of self-excited oscillation of the flow in a single phase.

notes

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE EM ÁGUA SALGADA (SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN SALT WATER)

SOARES, Maria Inês Valente, GONÇALVES, Ester Vilão Neto

Rev. Port. Quím., **8**, 214, (1966) (in Portuguese)

COMPARISON OF THE EFFECTS EXERTED BY LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE - 1^{14}C AND MEVALONIC ACID - 2^{14}C INTO LIVER CHOLESTEROL

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., **8**, 216, (1966) (in English)



MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES NA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA: ESTUDO COMPARATIVO

S. J. S. FORMOSINHO SIMÕES (1)
J. DOS SANTOS VEIGA

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra

Estabelece-se uma comparação entre os métodos de Hoijtink e McLachlan na determinação de densidade de spin celibatário de electrões π com aplicação aos iões negativos do naftaleno, bifenileno e bifenilo. Nos cálculos verifica-se a reduzida influência da variação do integral de ressonância com a distância, sendo o método de Hoijtink mais aconselhável em radicais onde as orbitais moleculares possuem planos nodais contendo átomos de carbono.

1 — INTRODUÇÃO

Para explicar a estrutura hiperfina, resultante da interacção de um electrão celibatário com protões, nos espectros de ressonância paramagnética electrónica (r.p.e.) de radicais derivados de hidrocarbonetos aromáticos, MCCONNELL (1) introduziu a relação

$$a_H = Q\rho$$

onde ρ é a densidade de *spin* do electrão celibatário num átomo de carbono, a_H a constante hiperfina de separação relativa ao protão ligado a esse átomo e Q uma constante.

Esta relação, aceite pelos seus fundamentos teóricos (2-9) e pelas inúmeras confirmações experimentais a que tem sido sujeita, é um verdadeiro elo entre os estudos teóricos e os experimentais. De facto, ρ pode ser calculado pela teoria das orbitais moleculares ou pela teoria da valência, enquanto a_H é determinado por medidas dos espectros r.p.e. Todavia, variações sistemáticas no valor de Q , nos iões positivos e negativos de hidrocarbonetos alternantes (10, 11), levaram COLPA e BOLTON (11) a propor uma nova equação

$$a_H = Q\rho + K\rho^2,$$

onde Q e K são constantes.

Nas primeiras interpretações teóricas dos espectros r.p.e. por de BOER (12, 13), WEISSMAN (13) e CARRINGTON *et al.* (10), o acordo teórico das densidades ρ , calculadas pelo método simples das orbitais moleculares, é razoável. Da continuação de tais estudos resultaram certas dificuldades interpretativas motivadas pela necessidade da introdução de densidades de *spin* negativas (14, 15), e que são resolvidas, em parte, por métodos teóricos mais elaborados.

Dentre tais métodos, os dois de maior aplicação são os devidos a HOIJTINK (16) e a MCLACHLAN (17). G. K. FRAENKEL e colaboradores (18-22) e outros investigadores (23-28) têm feito larga aplicação do método de McLachlan, sendo em menor número os artigos (15, 29, 30) em que aparecem aplicações do de Hoijtink.

O uso de qualquer destes métodos surge, no entanto, *a priori*, pelo que nos parece útil e interessante fazer o seu estudo comparativo, procurando discutir as suas vantagens e inconvenientes.

(1) Bolseiro do Instituto de Alta Cultura.

2 — TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES DE HÜCKEL (TOMH)

Em qualquer teoria de orbitais moleculares os electrões numa molécula são descritos por orbitais, funções de onda ortonormadas, a cada uma das quais não podem ser atribuídos mais de dois electrões e que se estendem aos átomos na molécula.

Tais funções são funções próprias do operador hamiltoniano, de um electrão, obedecendo, por conseguinte, à equação de Schödinger

$$H \Phi_j = E_j \Phi_j,$$

onde H é o hamiltoniano e E_j a energia do electrão de função de onda Φ_j . A função de onda estacionária Ψ de um tal sistema electrónico, é o produto anti-simétrico das soluções individuais para cada electrão e pode apresentar-se sob a forma de um determinante de SLATER (31)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Phi_1^\alpha(1) & \Phi_1^\beta(1) & \Phi_2^\alpha(1) & \Phi_2^\beta(1) & \dots & \Phi_n^\alpha(1) & \Phi_n^\beta(1) \\ \Phi_1^\alpha(2) & \Phi_1^\beta(2) & \Phi_2^\alpha(2) & \Phi_2^\beta(2) & \dots & \Phi_n^\alpha(2) & \Phi_n^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1^\alpha(2n) & \Phi_1^\beta(2n) & \Phi_2^\alpha(2n) & \Phi_2^\beta(2n) & \dots & \Phi_n^\alpha(2n) & \Phi_n^\beta(2n) \end{vmatrix}$$

onde $2n$ é o número total de electrões e α e β as coordenadas de *spin*. Na TOMH o hamiltoniano electrónico é da forma $T+V$, sendo T a energia cinética e V a energia potencial, a mesma para todos os electrões. As orbitais moleculares Φ_j consideram-se como combinações lineares das orbitais atómicas (CLOA)

$$\Phi_j = \sum_r c_{jr} \varphi_r,$$

onde φ_r são orbitais atómicas e c_{jr} coeficientes a determinar por um método variacional que conduz ao sistema de j equações seculares

$$\sum_s c_{js} (H_{rs} - E_j S_{rs}) = 0$$

(somatório estendido aos átomos da molécula).

H_{rs} é o integral

$$H_{rs} = \int \varphi_r^* H \varphi_s d\tau$$

estendido a todo o domínio dos electrões e que se faz igual a α , integral de Coulomb, para $r=s$, e igual a β , integral de ressonância, para átomos de carbono ligados, sendo nulo fora de tais condições.

S_{rs} representa o integral de sobreposição

$$S_{rs} = \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau = \delta_{rs},$$

com $\delta_{rr} = 1$ e $\delta_{rs} = 0$ ($r \neq s$).

Com tais aproximações, a condição para uma solução não nula dos coeficientes c_{jr} é

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{21} & \dots & \beta_{n1} \\ \beta_{12} & \alpha - E & \dots & \beta_{n2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{1n} & \beta_{2n} & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0,$$

cujas soluções

$$E_j = \alpha - x_j \beta,$$

são as energias das orbitais moleculares, sendo x_j uma constante algébrica. Os coeficientes c_{jr} calculam-se a partir do sistema de equações seculares e da condição de normalização

$$\sum_{r,s} c_{jr} c_{js} = \delta_{rs}.$$

A densidade de carga, q_r , no átomo r é dada por

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2,$$

e a ordem de ligação p_{rs} por

$$p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js},$$

onde n_j representa o número de electrões na orbital Φ_j . Nas moléculas orgânicas que estudaremos, cada átomo de carbono considera-se num estado de hibridização sp^2 com a orbital p_z perpendicular ao plano dos híbridos. As orbitais sp^2 estão envolvidas em ligações σ e as p_z em ligações π , as quais se estudam independentemente das primeiras. Portanto, para o caso do sistema de electrões π , a orbital φ_r é a orbital $2p_z$ do átomo de carbono r .

3 — MÉTODOS ELABORADOS DAS ORBITAIS MOLECULARES

No método de Hückel não se incluem no hamiltoniano os termos de interacção entre os vários electrões, pelo que é impróprio no tratamento de estados moleculares excitados. Estas interacções são, no entanto, introduzidas em métodos mais elaborados, quer por um processo de interacção de configurações (16), quer por um método baseado em conceitos da teoria das orbitais moleculares de Hückel, mas derivado da teoria do campo autoconsistente (17).

Tais métodos, de que vamos dar um breve resumo, conduzem a valores de densidade de *spin* do electrão celibatário, que podem ser negativos, o que se verifica ser necessário em virtude de resultados experimentais (14, 15).

a) Método de Hoijtink (16)

A equação de Schrödinger é linear e homogénea, pelo que qualquer combinação linear das suas soluções ainda é solução da equação

$$\Psi = \sum_i b_i \Psi_i$$

Se o sistema se encontra num determinado estado estacionário, i , o coeficiente b_i é unitário e os b_j , com $j \neq i$, são nulos. Todavia, as funções de onda não são exactas, visto serem obtidas por um método variacional (32) e, portanto, alguns b_j podem não ser nulos. Tem-se então que nem todos os integrais do tipo

$$\int \Psi_i^* H \Psi_j d\tau$$

se anulam, dizendo-se que há interacção entre as configurações Ψ_i e Ψ_j .

O método de Hoijtink baseia-se num processo de interacção de configurações. Considere-se o caso de um hidrocarboneto alternante (1) com os seus $2n$ electrões π descritos pelas orbitais moleculares de Hückel,

$$\Phi_j = \sum_{s=1}^{2n} c_{js} \varphi_s(v)$$

onde $\varphi_s(v)$ descreve o electrão π_v na orbital $2p_z$ do átomo de carbono s .

Os produtos anti-simétricos das funções de onda para o «duplete» fundamental e para os estados excitados (33, 34) são (2):

$${}^2\Psi_N = \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_j & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix}$$

$${}^2\Psi_A = \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_j & \dots & \Phi_k \end{vmatrix}$$

$${}^2\Psi_B = \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_{n+1} & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix}$$

$${}^2\Psi_C = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_k & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \Phi_1 & \Phi_1 & \dots & \Phi_k & \bar{\Phi}_j & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix} \right\}$$

$${}^2\Psi_D = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ 2 \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_{n+1} & \dots & \Phi_k \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_j & \bar{\Phi}_k & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_k & \bar{\Phi}_j & \dots & \Phi_{n+1} \end{vmatrix} \right\}$$

com $j = 1, 2, \dots, n$ e $k = n+2, n+3, \dots, 2n$.

Os elementos de matriz da interacção entre a configuração do estado fundamental e as correspondentes aos estados excitados são, de acordo com Pople (35),

$$H_{N,A} = F_{n+1,k}$$

$$H_{N,B} = F_{j,n+1} + \langle j, n+1 | n+1, n+1 \rangle$$

$$H_{N,C} = \sqrt{2} F_{j,k} - \frac{1}{2} \sqrt{2} \langle j, n+1 | k, n+1 \rangle + \sqrt{2} \langle j,k | n+1, n+1 \rangle$$

$$H_{N,D} = \frac{\sqrt{3}}{2} \langle j, n+1 | k, n+1 \rangle$$

(1) Os hidrocarbonetos aromáticos podem agrupar-se em alternantes e não alternantes, consoante possuem ou não algum anel com um número ímpar de átomos de carbono. No caso dos hidrocarbonetos alternantes, consideram-se dois conjuntos de átomos de carbono: «assinalados», θ , e «não assinalados», η , onde dois elementos do mesmo conjunto não estão ligados entre si.

(2) Os determinantes de Slater são representados pela diagonal em que Φ_j é a orbital molecular de *spin* α e $\bar{\Phi}_j$ a de *spin* β .

com

$$\langle j,i | k,i \rangle = \iint \Phi_j(\mu) \Phi_i(\mu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Phi_k(\nu) \Phi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu$$

e

$$F_{i,k} = - \sum_{i=1}^n \langle j,i | k,i \rangle .$$

O estado fundamental será descrito pela função de onda

$$\Psi'_N = \xi \left\{ \Psi'_N - \sum_{j,k} (\lambda_A \Psi'_A + \lambda_B \Psi'_B + \lambda_C \Psi'_C + \lambda_D \Psi'_D) \right\},$$

onde ξ é um factor de normalização, e

$$\lambda_X = \frac{H_{N,X}}{H_{X,X} - H_{N,N}}, \text{ com } X = A, B, C, D .$$

As densidades de *spin* do sistema electrónico π serão dadas pelo

$$\int \Psi'_N S_Z \Psi'_N d\tau$$

onde S_Z é a soma dos operadores de *spin* para electrões π .

Desprezando os termos em λ^2 e usando as energias obtidas pela TOMH para as diferentes configurações, obtém-se

$$\begin{aligned} \rho_s = & c_{n+1,s}^2 + \\ & + 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=n+2}^{2n} \frac{F_{j,n+1} + \langle j,n+1 | n+1,n+1 \rangle}{(x_j - x_{n+1}) \beta} c_{j,s} c_{n+1,s} - \\ & - \frac{F_{n+1,k}}{(x_{n+1} - x_k) \beta} c_{n+1,s} c_{k,s} + \frac{\langle j,n+1 | k,n+1 \rangle}{(x_j - x_k) \beta} c_{j,s} c_{k,s} \end{aligned}$$

onde os x_j são raízes das equações seculares de Hückel correspondentes às orbitais j e β é o parâmetro de ressonância.

b) Método de McLachlan (17)

O método autoconsistente aplicado à função de onda Ψ dos electrões π consiste na minimização do integral

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau ,$$

sendo

$$H = \sum_{\mu} H^c(\mu) + \sum_{\mu < \nu} \sum \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} = T_{\mu} + V^c(\mu)$$

(T_{μ} é a energia cinética do electrão μ e $V^c(\mu)$ o seu potencial no campo dos núcleos e dos outros electrões).

De acordo com Fock (36), obtém-se o sistema de equações

$$\begin{aligned} F(\mu) \Phi_j(\mu) = & H^c(\mu) \Phi_j(\mu) + \\ & + \sum_{i=1}^n \left\{ 2 \int \Phi_j^*(\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Phi_i(\nu) d\nu \cdot \Phi_j(\mu) - \right. \\ & \left. - \int \Phi_i^*(\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Phi_j(\nu) d\nu \cdot \Phi_i(\mu) \right\} \end{aligned}$$

ou, abreviadamente, $F(\mu) \Phi_j(\mu) = E_j \Phi_j(\mu)$.

Estas equações mostram que o problema consiste na determinação das funções e dos valores próprios do operador F , que envolve as próprias funções a determinar. Um processo iterativo na obtenção das soluções utilizando a aproximação CLOA foi estudado por ROOTHAAAN (37), que converteu as equações de Fock num sistema de equações lineares

$$\sum_s F_{rs} c_{js} = \sum_s S_{rs} c_{js} E_j$$

$$F_{rs} = H_{rs}^c + \sum_t \sum_{\mu} P_{tu} (G_{rt,su} - \frac{1}{2} G_{rt,us})$$

$$H_{rs}^c = \int \varphi_r^*(\mu) H^c(\mu) \varphi_s(\mu) d\mu$$

$$\begin{aligned} G_{rt,su} = & \iint \varphi_r^*(\mu) \varphi_t^*(\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_s(\mu) \varphi_u(\nu) d\mu d\nu = \\ = & (rt | G | su) \end{aligned}$$

com

$$S_{r,s} = \int \varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) d\mu$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{it} c_{iu} .$$

POPLE (35), ao introduzir as seguintes aproximações,

$$S_{r,s} = \delta_{r,s}$$

$$H_{rs} = \beta_{rs} - \delta_{rs} \sum_{t \neq r} \gamma_{rt}$$

$$G_{rs,tu} = \delta_{rt} \delta_{su} \gamma_{rs}$$

reduz ainda as equações acima indicadas a

$$\sum_s F_{rs} c_{js} = E_j c_{jr}$$

com

$$F_{rr} = H_{rr}^c + \frac{1}{2} P_{rr} \gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} P_{ss} \gamma_{rs}$$

$$F_{rs} = H_{rs}^c - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{rs}$$

Estas equações, embora semelhantes às de Hückel, têm significado diferente. Assim, os termos diagonais F_{rr} incluem a energia cinética do electrão em φ_r e o seu potencial no campo dos núcleos e dos restantes electrões. Os termos F_{rs} tomam o lugar do integral de ressonância β_{rs} .

Para o cálculo da densidade de *spin* celibatário dos electrões π em iões de hidrocarbonetos aromáticos MCLACHLAN considera a função de onda

$$\Psi = \left| \Phi_1^\alpha \Phi_1^\beta \dots \Phi_n^\alpha \Phi_n^\beta \Phi_0^\alpha \right|,$$

onde os electrões de funções de *spin* α e β ocupam conjuntos independentes de orbitais moleculares e Φ_0 é a orbital molecular do electrão celibatário. Os respectivos coeficientes, c_{ir} , c'_{ir} e c_{or} , das orbitais atómicas

$$\Phi_i = \sum_r c_{ir} \varphi_r, \Phi'_i = \sum_r c'_{ir} \varphi_r \text{ e } \Phi_0 = \sum_r c_{or} \varphi_r,$$

são determinados pelas equações

$$\sum_s F_{rs} c_{is} = E_i c_{ir}$$

$$\sum_s F'_{rs} c'_{is} = E'_i c'_{ir} \quad s = 1, 2, \dots, 2n + 1$$

$$\sum_s F^0_{rs} c_{os} = E_0 c_{or}$$

onde F , F' e F^0 descrevem, respectivamente, o campo autoconsistente para os electrões α , β e electrão celibatário.

Na resolução deste sistema de equações para o caso do ião negativo, conhecendo-se as orbitais moleculares autoconsistentes da molécula neutra, MCLACHLAN aplicou o método das perturbações. Se a molécula «não perturbada» é alternante, temos que

$$P_{rr} = P'_{rr} = 1$$

e

$$P_{rs} = P'_{rs}$$

os quais se anulam quando os átomos r e s pertencem ao mesmo conjunto de átomos de carbono, θ ou η . Designando, respectivamente, por $F(0)$ e $F(1)$ as expressões do operador F para a molécula não perturbada e perturbada pela orbital Φ_0 do electrão celibatário, podemos escrever:

$$F(0)_{rr} = \beta_{rr} + \frac{1}{2} \gamma_{rr}$$

I

$$F(0)_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs}(0) \gamma_{rs};$$

$$F_{rs}^\alpha(1) - F_{rs}^\alpha(0) = \delta_{rs} \sum_t c_{ot}^2 \gamma_{rt} - G_{rr,ss}$$

II

$$F_{rs}^\beta(1) - F_{rs}^\beta(0) = \delta_{rs} \sum_t c_{ot}^2 \gamma_{rt},$$

onde $G_{rr,ss} = c_{or} c_{os} \gamma_{rs}$ é o potencial de troca do electrão celibatário para as coordenadas de *spin* α e β . Em primeira aproximação, ambas as orbitais sofrem a mesma influência do campo de Coulomb do electrão celibatário, representado pelo somatório em II. Porém, haverá perturbações das orbitais Φ_r^α através do potencial de troca $G_{rr,ss}$. Essa perturbação poderá entender-se como causando variações nos valores dos integrais de Coulomb, α_r , e de ressonância, β_{rs} , dos electrões de *spin* α , modificando a densidade do *spin*. Sendo assim, esta tem de ser corrigida, e com tal fim MCLACHLAN trata o problema como se a alteração de densidade do electrão π fosse causada pela presença de substituintes na molécula (38), usando

$$\rho_{rs} = \rho(0)_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{tu} \pi_{rs,tu} G_{tt,uu}$$

onde $\pi_{rs,tu}$ são os coeficientes de polarização mútua, que num hidrocarboneto alternante são nulos quando t e u não pertencem ao mesmo grupo de átomos.

Desprezando-se todos estes coeficientes com $t \neq u$ e admitindo a igualdade de todos os γ_{rr}

$$\text{III} \quad \rho_r = c_{or}^2 - \frac{1}{2} \gamma \sum_s \pi_{rs} c_{os}^2,$$

onde π_{rs} é a polarização mútua dos átomos r e s ,

$$\pi_{rs} = 4 \sum_i \sum_j \frac{c_{ir} c_{js} c_{is} c_{jr}}{E_i - E_j}$$

referindo-se i e j , respectivamente, às orbitais ocupadas e vazias, sendo E_i e E_j os parâmetros de energia correspondentes para o método Hartree-Fock.

O uso das orbitais moleculares de Hückel em vez de orbitais autoconsistentes não traz diferenças apreciáveis, porque as orbitais são muito semelhantes e o seu uso ainda pode ser melhorado, desde que se tome o valor adequado para o integral de ressonância. De acordo com a teoria do campo autoconsistente,

$$\beta_{rs}(\text{ef}) = \beta_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{rs}$$

sendo β a média do integral de ressonância para todas as ligações e fazendo

$$\frac{1}{2} \frac{\gamma}{\beta} = -\lambda$$

a equação III toma a forma final

$$\rho_r = c_{or}^2 + \lambda \sum_s \pi_{rs} c_{os}^2$$

onde π_{rs} não inclui β e λ é um parâmetro ajustável (1).

4 — CÁLCULOS

Os métodos de Hoihtink e McLachlan aplicados ao cálculo da densidade de *spin* do electrão celibatário no naftaleno dão valores (ver quadro 1) que não permitem uma decisão sobre qual é mais aconselhável. No entanto, os valores obtidos por HOIJTINK estão mais de acordo com os resultados experimentais.

A fim de obter resultados que nos pudessem elucidar sobre esta questão, aplicámos os métodos a dois casos

Quadro 1



Método	Densidade de <i>spin</i> (ρ)		
	a	b	c
Experimental (10) a_H a_H = -24,2 ρ ρ	1,83 $\pm 0,076$	4,90 $\pm 0,203$	— $\pm 0,058$
MCLACHLAN (17)	0,047	0,222	-0,037
HOIJTINK (18)	0,054	0,222	-0,050
HÜCKEL	0,069	0,181	0,000

típicos de hidrocarbonetos alternantes pares: o bifenilo com dois anéis benzénicos ligados entre si por uma ligação carbono-carbono e o bifenileno com dois anéis benzénicos ligados entre si por duas ligações carbono-carbono. As densidades de *spin* no bifenilo já tinham sido calculadas por HOIJTINK (16), mas nos valores numéricos obtidos existe uma certa incorrecção, visto a sua soma ser diferente da unidade.

Em todos os cálculos utilizámos como base as orbitais moleculares de Hückel. Ora, na demonstração destas orbitais podem ser facilmente introduzidas duas modificações fundamentais. Uma consiste na variação do integral de Coulomb, α para os diferentes átomos de carbono. Não a introduzimos, pois tal modificação é só considerada importante no caso dos hidrocarbonetos não benzenóides, como os fulvenos (10).

Incluimos, contudo, a variação do integral de ressonância, β , com a distância entre os átomos de carbono, de acordo com a fórmula de LONGUET-HIGGINS e SALEM (42)

$$\beta(r) = B \exp\left(-\frac{r}{0,3106}\right)$$

onde r é o comprimento da ligação expresso em angströms e B uma constante. A relação entre os integrais

(1) No artigo original a fórmula indicada tem o sinal de λ trocado. O método de MCLACHLAN é equivalente (25) ao método geral de POPLE e NESBET (39), onde as orbitais Ψ_i correspondem às orbitais moleculares de Hückel e as orbitais Ψ_i são calculadas mantendo o integral de ressonância β , mas substituindo os integrais de Coulomb por $\alpha_r = 2\lambda c_{or}^2 \beta$.

de ressonância β' e β , respectivamente para a ligação carbono-carbono simples, 1,52 Å, e aromática, 1,40 Å, é cerca de 2/3, tendo-se usado o valor de -2,60 eV para β .

Os integrais γ_{rt} foram determinados de acordo com PARISER e PARR (43)

$$10,53 - \gamma_{rt} = 2,6232 r_{st} - 0,2150 r_{st}^2 \text{ para } r_{st} < 2,8 \text{ \AA}$$

$$\gamma_{st} = \frac{7,1975}{r_{st}} \left\{ 1 + \left[1 + \left(\frac{1,4145}{r_{st}} \right)^2 \right]^{-1/2} \right\} \text{ para } r_{st} > 2,8 \text{ \AA}$$

onde r_{st} é a distância entre os átomos de carbono s e t , expressa em angströms, tendo-se usado o valor de 3,25 para a carga nuclear efectiva no átomo de car-

bono. O conhecimento da geometria do bifenilo e do bifenileno (44) permite a determinação das distâncias entre os diferentes átomos de carbono. Deste modo obtiveram-se os seguintes valores para os parâmetros γ_{rs} , expressos em electrões-volts:

$$1) \text{ Bifenilo: } \gamma_{00} = 10,53; \gamma_{1,2} = 7,30; \gamma_{1,7} = 7,14; \\ \gamma_{1,3} = 5,46;$$

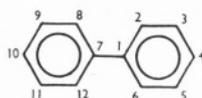
$$\gamma_{2,7} = 5,27; \gamma_{1,4} = 4,90; \gamma_{2,8} = 4,68; \gamma_{2,12} = 3,69; \\ \gamma_{1,9} = 3,66;$$

$$\gamma_{2,9} = 3,26; \gamma_{1,10} = 3,26; \gamma_{2,11} = 2,84; \gamma_{2,10} = 2,74; \\ \gamma_{3,9} = 2,49; \gamma_{3,11} = 2,30;$$

$$\gamma_{3,10} = 2,19; \gamma_{4,10} = 2,01.$$

Quadro II

BIFENILO



Método		Densidade de spin			
		1	2	3	4
Experimental (10)	$ a_H $	—	2,75	0,45	5,50
	$ a_H = 27 \rho + 12 \rho^2$	$\pm 0,150$	$\pm 0,098$	$\pm 0,017$	$\pm 0,188$
MCLACHLAN (17)		0,128	0,105	-0,023	0,208
	$(\lambda = 1,09) / \beta'_{(1,7)} = \beta$				
HOJTINK		0,157	0,094	-0,025	0,202
	$(F_{ik}) / \beta' = \beta$				
HOJTINK		0,131	0,097	-0,023	0,219
	$\beta' = \beta$				
MCLACHLAN		0,158	0,080	-0,013	0,208
	$(\lambda = 1,15) / \beta' = \frac{2}{3} \beta$				
HOJTINK		0,147	0,081	-0,014	0,223
	$(F_{ik}) / \beta' = \frac{2}{3} \beta$				
HOJTINK		0,151	0,081	-0,009	0,211
	$\beta' = \frac{2}{3} \beta$				
HÜCKEL		0,123	0,089	0,020	0,158
	$\beta' = \beta$				
HÜCKEL		0,141	0,075	0,025	0,159
	$\beta' = \frac{2}{3} \beta$				

- 2) Bifenileno: $\gamma_{00} = 10,53$; $\gamma_{2,3} = 7,38$; $\gamma_{1,10} = 7,32$;
 $\gamma_{1,2} = 7,24$; $\gamma_{10,9} = 7,14$;
 $\gamma_{10,12} = 6,04$; $\gamma_{2,10} = 5,55$; $\gamma_{1,11} = 5,43$;
 $\gamma_{1,3} = 5,41$; $\gamma_{2,11} = 4,99$;
 $\gamma_{1,9} = 4,90$; $\gamma_{1,4} = 4,71$; $\gamma_{1,12} = 4,04$; $\gamma_{2,9} = 3,61$;
 $\gamma_{1,8} = 3,63$;
 $\gamma_{2,12} = 3,35$; $\gamma_{1,5} = 2,94$; $\gamma_{1,7} = 2,78$; $\gamma_{1,6} = 2,60$;
 $\gamma_{2,7} = 2,29$; $\gamma_{2,6} = 2,23$.

Os resultados obtidos para as densidades de *spin* do electrão celibatário são indicados nos quadros II e III.

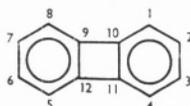
5 — DISCUSSÃO

Em primeira análise, os dois métodos aplicados ao caso de iões-radicaís de hidrocarbonetos pares conduzem a resultados teóricos em razoável acordo com a experiência. Pelos quadros II e III pode verificar-se o valor da aproximação obtida em comparação com os resultados experimentais e, ainda, relativamente ao método simples de Hückel. O método de Hoijtink conduz a resultados mais de acordo com a experiência para o bifenilo, enquanto que para o bifenileno será de preferir o método de McLachlan.

No método de Hoijtink, ao considerarmos nulos os integrais F_{ik} , dado que as orbitais moleculares de

Quadro III

BIFENILENO



Método	Densidade de <i>spin</i>		
	1	2	10
Experimental (45) $ a_H $	0,194	2,77	—
$ a_H = 27 \rho + 12 \rho^2$ ρ	$\pm 0,007$	$\pm 0,098$	$\pm 0,159$
MCLACHLAN ($\lambda = 1,16$) / $\beta'_{(9,10)} = \beta$	-0,008	0,091	0,167
HOIJTINK (F_{ik})/ $\beta' = \beta$	-0,020	0,090	0,183
HOIJTINK $\beta' = \beta$	-0,015	0,092	0,173
MCLACHLAN (23) ($\lambda = 1,11$)/ $\beta' = \frac{2}{3} \beta$	-0,025	0,101	0,173
HOIJTINK (F_{ik})/ $\beta' = \frac{2}{3} \beta$	-0,040	0,103	0,186
HOIJTINK $\beta' = \frac{2}{3} \beta$	-0,038	0,098	0,190
HÜCKEL $\beta' = \beta$	0,027	0,087	0,136
HÜCKEL $\beta' = \frac{2}{3} \beta$	0,013	0,094	0,143

Hückel não diferem muito das orbitais autoconsistentes de Pople, temos

$$\rho_s = c_{n+1,s}^2 + 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=n+1}^{2n} \frac{\langle j, n+1 | k, n+1 \rangle}{E_k - E_j} c_{j,s} c_{k,s}$$

Atendendo a que os integrais $\langle j, n+1 | k, n+1 \rangle$ se calculam pela expressão

$$\langle j, n+1 | k, n+1 \rangle = \sum_s \sum_t c_{j,s} c_{n+1,s} c_{k,t} c_{n+1,t} \gamma_{s,t}$$

a densidade de *spin* ρ vem igual à dada pela fórmula de McLachlan, desde que se tomem todos os $\gamma_{r,s}$ nulos, com excepção de γ_{00} ,

$$\rho_s = c_{n+1,s}^2 + \lambda \sum_t c_{n+1,t}^2 \pi_{s,t}$$

Por conseguinte, o método das perturbações de McLachlan, apesar de mais complicado na sua teoria e mais trabalhoso na prática, é uma aproximação do processo de interacção das configurações, justificando-se assim a não existência de grandes discrepâncias entre os dois métodos.

HOIJTINK não usa orbitais autoconsistentes (17), mas, pela discussão anterior, o seu método é mais geral que o de McLachlan. Exagera, no entanto, a contribuição dos integrais de troca γ_{rs} , do que resulta, em parte, o seu menor acordo no bifeníleno, onde todos estes integrais são diferentes de zero. No bifeníleno isso não se verifica, pois os coeficientes das orbitais moleculares são nulos para algumas das orbitais. Também no naftaleno, onde alguns coeficientes $c_{j,s}$ são nulos, o método de Hoiijtink é preferível (quadro 1). Pelo contrário, o método de McLachlan despreza em demasia os integrais γ_{rs} , e daí o seu menor acordo no bifeníleno, onde este efeito é agravado pelo facto de serem nulos alguns coeficientes das orbitais moleculares. A introdução dos integrais F_{ik} não se revelou correcção exagerada no caso onde o método de Hoiijtink era preferível. No bifeníleno reforça a influência já exagerada dos integrais γ_{rs} e os resultados pioram.

Apesar de serem iguais as distâncias carbono-carbono 9,10 no bifeníleno e 1,7 no bifénilo, os resultados teóricos com $\beta' = \frac{2}{3} \beta$ são, no primeiro caso, piores do que com $\beta' = \beta$, enquanto, no segundo, um β' intermédio entre $\frac{2}{3} \beta$ e β deveria ser utilizado. O facto de

muitas vezes os melhores resultados serem obtidos com $\beta' = \beta$, e não com $\beta' = \frac{2}{3} \beta$, o que parece ir contra

o valor experimental da distância entre os átomos de carbono, pode explicar-se pelo efeito indutivo destes mesmos átomos. Assim, a densidade de *spin* do electrão celibatário nas posições 1 e 7 do ião bifeníleno é menor que a das posições 9, 10, 11 e 12 do ião bifeníleno e o excesso de carga devido ao electrão celibatário implica um aumento no coeficiente da orbital molecular correspondente. Como para as ordens de ligação é positiva a contribuição destes coeficientes, as ordens de ligação 1,7 no ião bifeníleno e 9,10 no ião bifeníleno são maiores que as correspondentes a uma ligação simples, sendo, no entanto, essa contribuição menor para o ião bifeníleno. Parece, pois, que variações no integral β têm reduzida influência nos resultados finais. Em conclusão, os dois métodos não apresentam grandes diferenças nos seus resultados, mas o método de Hoiijtink será preferível no estudo de moléculas onde ocorram orbitais moleculares com planos nodais contendo átomos de carbono.

BIBLIOGRAFIA

1. McConnell, C. A., *J. Chem. Phys.*, **24**, 764 (1956).
2. Bersohn, R., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1066 (1956).
3. Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.*, **25**, 890 (1956).
4. Jarrett, H. S., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1289 (1956).
5. McConnell, C. A. e Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
6. McConnell, C. A., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1188 (1958).
7. Brovotto, P. e Ferroni, S., *Nuovo Cimento*, **5**, 142 (1957).
8. McLachlan, A. D., Dearman, H. H. e Lefèbvre, R., *J. Chem. Phys.*, **33**, 65 (1960).
9. Aona, S., *Progr. Theoret. Phys.*, **21**, 779 (1959).
10. Carrington, A., Dravnick, F. e Symons, M. C. R., *J. Chem. Soc.*, 947 (1959).
11. Colpa, J. P. e Bolton, J. R., *Mol. Phys.*, **6**, 273 (1963).
12. Boer, E. de, *J. Chem. Phys.*, **25**, 190 (1956).

13. Boer, E. de e Weissman, S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4549 (1958).
14. Sogo, P. B., Nagazaki, M. e Calvin, M., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1343 (1957).
15. Hoiijtink, G. J., Townsend, J. e Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.*, **34**, 507 (1961).
16. Hoiijtink, G. J., *Mol. Phys.*, **1**, 157 (1958).
17. McLachlan, A. D., *Mol. Phys.*, **3**, 233 (1960).
18. Bernal, I., Rieger, P. H. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1489 (1962).
19. Rieger, P. H. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2795 e 2811 (1962).
20. Gendell, J., Freed, J. H. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2832 (1962).
21. Steinberger, N. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **40**, 723 (1964).
22. Bolton, J. R. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3307 (1964).
23. Carrington, A. e Veiga, J. S., *Mol. Phys.*, **5**, 285 (1962).
24. Stone, E. W. e Maki, A. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 284 (1964).
25. Sayetta, T. C. e Memory, J. D., *J. Chem. Phys.*, **40**, 2748 (1964).
26. McDowell, C. A. e Paulus, K. F. G., *Mol. Phys.*, **7**, 540 (1964).
27. Brown, T. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2223 (1964).
28. McDowell, C. A. e Paulus, K. F. G., *Can. J. Chem.*, **43**, 224 (1965).
29. Henning, J. C. M. e Ward, C. De, *Phys. Rev. Letters*, **2**, 74 (1962).
30. Atherton, N. M., Gerson, F. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, **6**, 265 (1963).
31. Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
32. Moffit, W. E., *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A*, **210**, 245 (1951).
33. Longuet-Higgins, H. C. e Pople, J. A., *Proc. Phys. Soc. (London)*, *A*, **58**, 591 (1955).
34. Balk, P., Bruyn, S. de e Hoiijtink, G. J., *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 907 (1957).
35. Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).
36. Fock, V., *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
37. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
38. Coulson, C. A. e Longuet-Higgins, H. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A*, **191**, 39 e **192**, 16 (1947).
39. Pople, J. A. e Nesbet, R. K., *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
40. Wheland, G. W. e Mann, D. E., *J. Chem. Phys.*, **17**, 264 (1949).
41. Moffit, W., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1820 (1954).
42. Longuet-Higgins, H. C. e Salem, L., *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A*, **251**, 172 (1959).
43. Pariser, R. e Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 767 (1953).
44. Mak, I. W. C. e Trotter, J., *J. Chem. Soc.*, **1** (1962).
45. Bolton, J. R., *J. Chem. Phys.*, **43**, 309 (1965).
46. Valores determinados recentemente por J. S. V.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. G. J. Hoiijtink a troca de correspondência, ligada a estas investigações e aos Directores do Laboratório e do Centro de Estudos, Professores Doutores A. J. Andrade de Gouveia e F. Pinto Coelho, o interesse que sempre manifestaram pela realização deste estudo.

Este trabalho está integrado no plano N. A. T. O. — Fundação Gulbenkian, a quem os autores agradecem os subsídios concedidos.

SUMMARY

A comparative study is presented between Hoiijtink and McLachlan's methods in the determination of density of the unpaired π -electron spin of naphthalene, biphenylene and biphenyl. It is found that the influence of the variation of the resonance integral, with the distance between the carbon atoms, in the numerical results is very small. The Hoiijtink method is to be preferred when the molecular orbitals of the radicals possess nodal planes containing carbon atoms.



DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS

II — DETERMINATION OF Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co AND Mn

CARLOS PULIDO

M. C. MOREIRA DE ALMEIDA

A. ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa-1

Using a cation exchange resin two types of elutions are compared. One with HCl of different concentrations in which the pH is progressively lowered and another with formic buffer solutions where the pH is increased step by step. Both types of separations allow the determination of Fe, Li, Cu, Na, K, Al, (Rb, Cs), Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Sr and Ba.

The separation and determination of alkali metals, magnesium and alkaline earths in ground waters has already been described in a previous paper (1). Separation was processed by means of cationic exchangers in column form.

Elements such as Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co and Mn are found in ground waters in concentrations too low to become easily determined by photometric or spectrochemical methods. For this reason it is interesting to develop an analytical method which allows their separation and concentration by easy means.

The present work leads to the comparison of two separation methods for determination of such elements in ground waters. Both separations are achieved by means of Dowex 50 W - X8 columns.

Two types of elutions are performed. For the first type hydrochloric acid solutions at different concentrations are employed, as previously (1). For the second type, formic acid-ammonium formate buffers, similar to some Tsubota (2) solutions are used.

In order to get better knowledge about the elution of each one of the cations solutions were prepared by dissolving in bi-distilled water salts of every cation to be detected. The concentration of each one of these cations was one to tenfold higher than the known content in water. The salts used for this purpose were either chlorides or nitrates.

In a second step ground waters of simple composition were used with addition of known concentrations of some cations.

The elution curve for each series of cations being known, a series of experiments were performed with ground waters, without additions.

In this way for any given composition of water it is easier to plot the elution curve, since we know previously when each cation is to be eluted, if present. So, we are able to detect very small quantities of cations in waters.

Alkali metals, magnesium and alkaline earths are determined by flame photometry as previously described (1). For Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co and Mn spectrochemical methods were used. The determination of these elements is not interfered by the presence of the former ones.

2 — EXPERIMENTAL

The separations are achieved by means of 1 cm diameter, 25 cm long ion exchange columns, containing 20 cm³ of Dowex 50 W-X8. Granulometries range from 20-50, to 50-100 and 100-200 mesh. Flow rates are 1 cm³/min for samples and 0,2 cm³/min for eluents.

Throughout the work lithium, potassium, magnesium and calcium were used as reference elements, their behaviour in the columns being well known. The first part of the work was done by eluting these elements and manganese, iron, copper and nickel from columns through which synthetic solutions were allowed to percolate. The presence of the reference elements facilitates the detection of others.

When the elution of these elements was known the following step was the study of the elutions obtained in similar conditions with ground waters. To improve knowledge of such elutions some cations were added to certain ground waters of known simple composition. Due to the possibility of using either hydrochloric or formic solutions for the elution, pH correction for ground waters was avoided. Waters with pH value 6,0 or below were treated with hydrochloric acid. For values above 6,0 formic solutions were employed without special precautions.

For waters with high CO₃²⁻ or HCO₃⁻ contents, these ions must be decomposed by adding dilute hydrochloric acid by potentiometric titration. No precipitation can

be allowed. CO₂ is eliminated by boiling the solution, whose pH must be checked and corrected to the equivalence point if necessary.

The elutions were checked:

- i) by flame photometry for Li, Na, K, Mg, Ca, Sr and Ba, using a Beckman DU spectrophotometer with photomultiplier and 9200 flame photometry attachment with 4020 hydrogen-oxygen burner assembly (1).
- ii) by emission spectrography for Fe, Cu, Cr, Al, Zn, Ni, Co and Mn using a Hilger large spectrograph with quartz and glass prisms. D. C. arc was used for all cases. Determinations were performed by semi-quantitative methods.

2.1 — Separation by hydrochloric elution eluents

The elements used for these separations were 0,2 N, 0,7 N, 1,2 N, and 2,0 N, HCl solutions.

2.1.1 — Synthetic solution

Solutions were prepared by dissolving in bi-distilled water chlorides or nitrates of the cations involved. These solutions were allowed to percolate through the column. The elution was performed as indicated in fig. 1. As can be seen in this figure concentrations of HCl different from those indicated above were

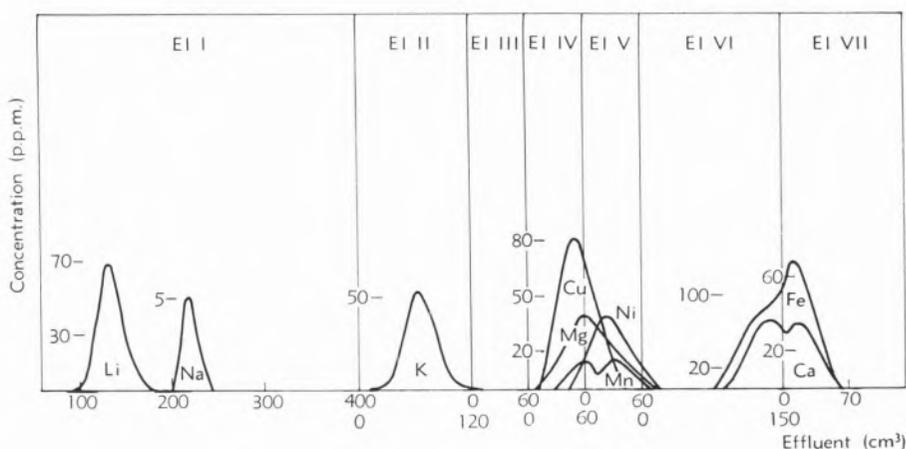


Fig. 1 — Separation of cations from a laboratory prepared solution. Influent volume: 1000 cm³. Resin in H⁺ form. Concentrations in the influent (in p. p. m.): Li — 4,8; K — 3,9; Mg — 50; Ca — 50; Mn — 5; Fe — 6; Cu — 1; Ni — 15. Eluents: EL I — 0,2 N HCl; EL II — 0,7 N HCl; EL III — 0,8 N HCl; EL IV — 0,9 N HCl; EL V — 1,0 N HCl; EL VI — 1,2 N HCl; EL VII — 2 N HCl.

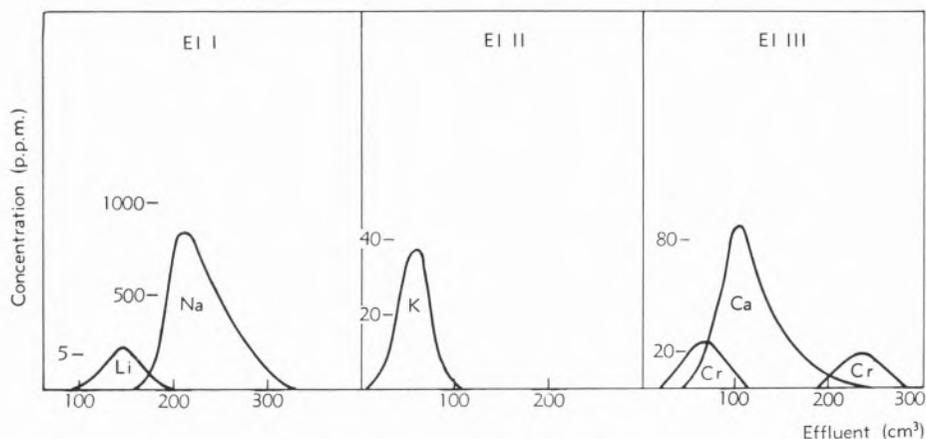


Fig. 2 — Separation of cations from Carvalhos Water plus 2 p. p. m. of chromium. Influent volume: 1000 cm³.
Eluents: EL I — 0,2 N HCl; EL II — 0,7 N HCl; EL III — 1,2 N HCl. Resin in H⁺ form.

used for this elution. From this it could be concluded no advantages were gained. So the above indicated concentrations were used through all the subsequent work.

The elution curve shows two groups of elements eluted from the column. The first group (Mg, Cu, Mn and Ni) is eluted with 0,7 N and 1,2 N HCl and the second one (Fe, Ca, Sr and Ba) with 1,2 N and 2 N HCl.

2.1.2 — Ground water plus chromium

To a ground water whose behaviour was already known, a certain quantity of chromium was added. The elution of this element could not be studied directly on ground waters, since its concentration is too low to be detected unless one knows exactly where it comes out.

The analysis of the eluted solutions (fig. 2) showed that its elution is performed with 1,2 N HCl, the elution curve showing two different maxima, next to the calcium curve. This double elution may be due to a precipitation followed by a solubilization. This can be avoided by using another eluent. The elution of other elements is not shown in this figure as not being of interest.

2.1.3 — Ground waters

When the elution curves of the elements in study were known, ground waters were allowed to percolate through the column. The first one was Luso mineral water, very lightly mineralised (residue on evaporation = 40 mg/dm³, pH = 6.2). Due to the low concen-

tration of elements in this water a 10 litre sample was used in order to get detectable quantities. The eluted solutions (fig. 3) presented two separate groups of elements, eluted with 1,2 N HCl. In the first one Mg, Mn and Cu were found, Fe and Ca in the second.

For a more mineralized water, Foz da Sertã (residue on evaporation = 172 mg/dm³, pH = 4.01) a 1 litre sample was taken. The results (fig. 4) show the separation of the elements in two groups, one with Cu, Mn and Ni accompanying Mg and eluted with 1,2 N HCl, other with Fe and Al accompanying Ca and eluted with 2 N HCl. However Fe elution had started with 1,2 N HCl.

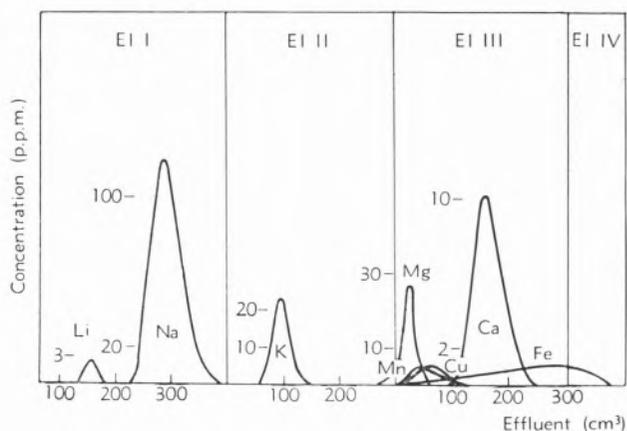


Fig. 3 — Separation of cations from Luso Water. Influent volume: 10 000 cm³.
Eluents: EL I — 0,2 N HCl; EL II — 0,7 N HCl; EL III — 1,2 N HCl; EL IV — 2 N HCl.
Resin in H⁺ form.

If a more mineralized water is used the sample volume must be lessened since the exchange capacity of the column to be used must not exceed 15 per cent of its total capacity. However the best elutions are obtained when only about 10 per cent of the total column capacity are used.

2.1.4 — Conclusions

From the results found, it appears that if the concentration of cations is not very high Fe, Cu, Mn, Ni, Cr and Al can be detected in the solutions eluted by 1,2 N HCl. However, this result can only be achieved if not more than 15 per cent of the resin capacity is used.

The elution curves form two groups, one accompanying magnesium and comprising Cu, Mn and Ni, another related to the calcium elution and including Fe, Al and Cr.

2.2 — Separation by formic elution

Buffer solutions of formic acid-ammonium formate were used as eluents for this series of separations. These buffer solutions were prepared mixing molar solutions of both formic acid and ammonium formate, following the technique described by Tsubota (2). Solutes with pH values of 3.2, 3.6 and 4.2 have been used. Formic and ammonium ions do not interfere in the emission spectrographic determinations. For the flame photometric ones measurements must be referred to standard curves obtained with solutions prepared with buffers of similar composition. If the solution is too concentrated and a dilution is necessary, only buffer solution of similar composition must be used as diluent.

After the elution of the columns these are washed with molar solution of ammonium formate (flow rate

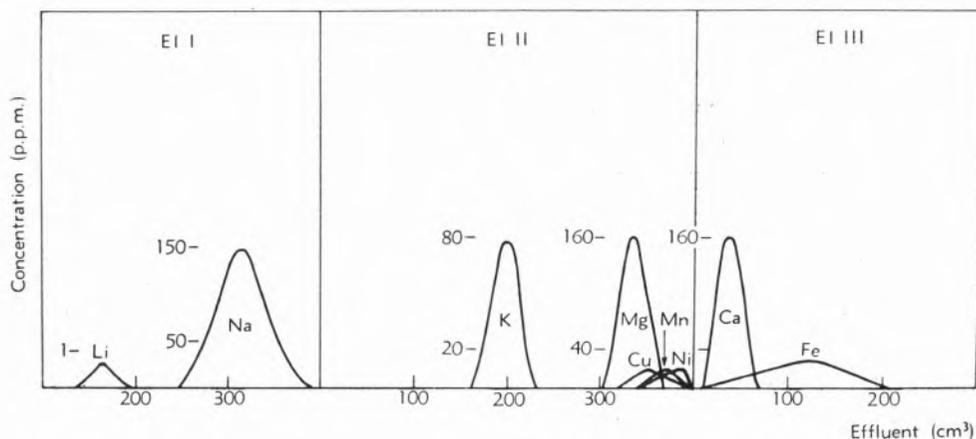


Fig. 4 — Separation of cations from Foz da Sertã Water. Influent volume: 1000 cm³.
Eluents: EL I — 0,2 N HCl; EL II — 0,7 N HCl; EL III — 1,2 N HCl; EL IV — 2 N HCl.
Resin in H⁺ form.

The elution curves for Cu, Mn and Ni are superimposed. With these eluents it is not possible to separate them. However, since they are placed next to the magnesium curve, one fraction can be isolated in which the concentrations of these elements are high enough to allow their determination by different methods. The flame photometric magnesium determination is not affected by the presence of these elements.

Aluminium interferes in flame photometric calcium determination. Its presence in fractions eluted by hydrochloric acid is a serious inconvenience for this type of elution.

1 cm³/min.) followed by washing with bi-distilled water.

As the approximate shape of the elution curve is already known (2) synthetic solutions were not used for this elution. Natural waters were preferred.

2.2.1 — Ground waters plus known concentrations of ions

To a spring water of exactly known composition (Foz da Sertã) certain quantities of Fe, Co, Zn and Ni were added. 500 cm³ of this solution had to percolate through a Dowex 50 W - X8 column treated with 1M ammonium

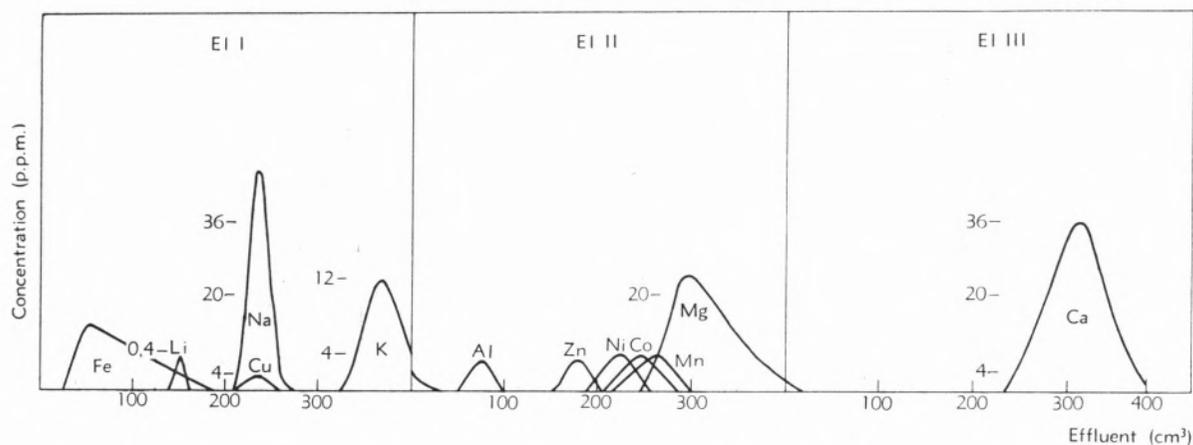


Fig. 5 — Separation of cations from Foz da Sertã Water plus 3 p. p. m. Fe, 2 p. p. m. Co, 2 p. p. m. Ni and 1 p. p. m. Zn. Influent volume: 1000 cm³
 Eluents: N formic acid — N ammonium formate buffers of pH 3,2 (EL I); 3,6 (EL II) and 4,2 (EL III).
 Resin in NH₄⁺ form.

formate. The elution curve shows a complete separation of alkaline and alkaline earth elements (fig. 5). Li, Na and K were eluted with pH 3.2 buffer, Mg with pH 3.6 buffer, Ca with pH 4.2 buffer. The 3.2 buffer eluates also Fe and Cu, the last one accompanying Na. 3.6 buffer eluates also Al separated from other cations; Zn, Ni, Co and Mn follow with the elution curves partially superposed. Mn is eluted simultaneously with Mg, as it happens with HCl elutions. None of these elements are eluted with 4.2 buffer which only eluates

Ca. This element appears therefore quite separated from all the others, Al included.

Cr elution was also studied, adding known quantities of this element to a spring water of known composition (Carvalhelhos). The elution curve (fig. 6) shows good separation of Li, Na, K, Cr, Mg, Ca and Sr. In the Cr elution with HCl (fig. 2) this element is eluted together with Ca. In this buffer elution Cr comes out between K and Mg, eluted by 3.6 buffer near the place occupied by Al if present.

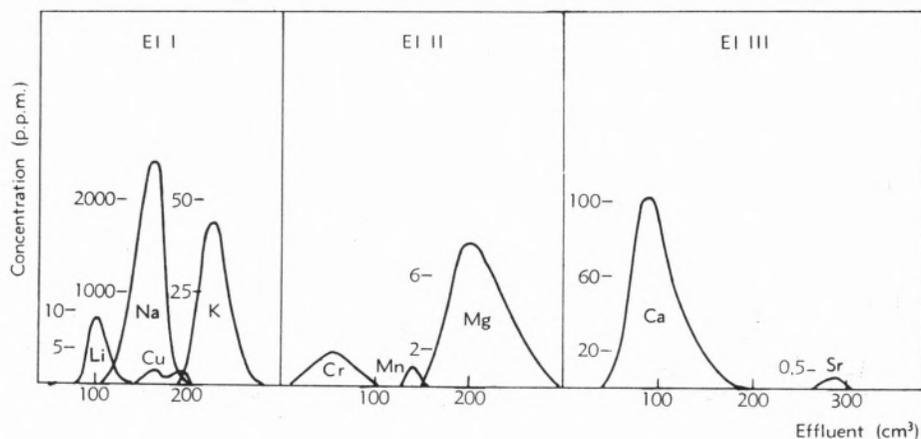


Fig. 6 — Separation of cations from Carvalhelhos Water plus 2 p. p. m. of chromium. Influent volume 1000 cm³.
 Eluents: N formic acid — N ammonium formate buffers of pH 3,2 (EL I); 3,6 (EL II) and 4,2 (EL III).
 Resin in NH₄⁺ form.

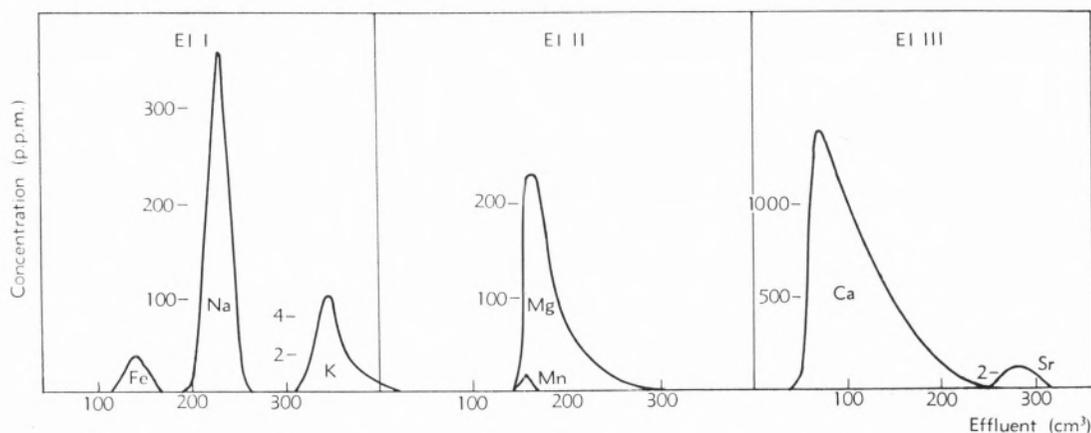


Fig. 7 — Separation of cations from Pisões (Moura) Water. Influent volume 1000 cm³.
 Eluents: N formic acid — N ammonium formate buffers of pH 3,2 (EL I); 3,6 (EL II) and 4,2 (EL III).
 Resin in NH₄⁺ form.

2.2.2 — Ground waters

500 cm³ samples of ground waters were allowed to percolate through columns treated by ammonium formate molar solutions. The elutions were performed with formic buffer. The results are shown in figs. 7 and 8.

2.2.3 — Conclusions

Fe, Cu, Mn, Ni, Cr and Al are adsorbed in such a way that can be easily eluted by different buffers. Fe and

Cu are eluted with pH 3.2 formic buffer, other ions with pH 3.6 formic buffer. When accompanying other ions, Fe is eluted together with Li (actually Fe is not adsorbed by the resin, so it runs away immediately), and Cu with Na, by pH 3.2 formic buffer. Al and Cr come together and Zn, Ni, Mn and Mg constitute another group eluted by pH 3.6 buffer. Ca, Sr and Ba are separately eluted by pH 4.2 buffer solutions. Only 15 per cent of the total resin capacity can be used for adsorbing the cations. If this value is exceeded the elution is not so perfect.

For most of the eluted ions, their associations allow easier identifications, since trace elements are associated

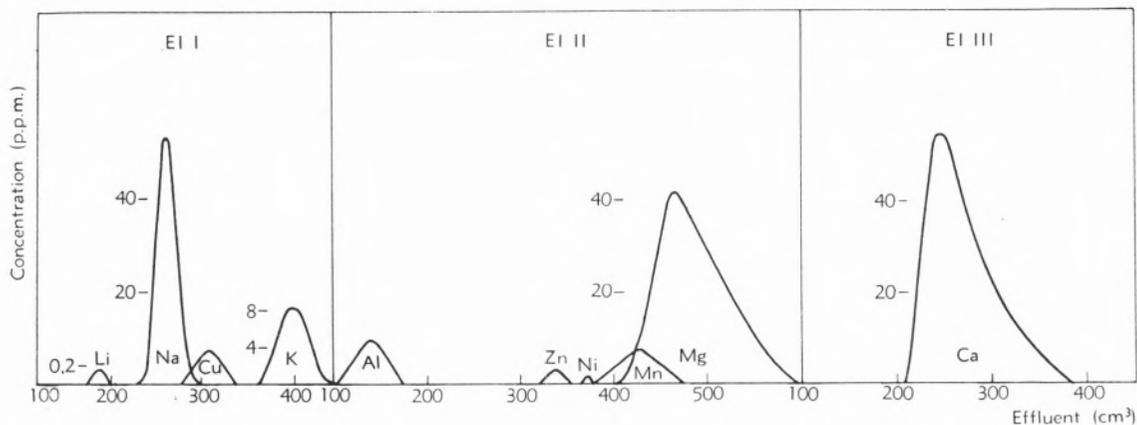


Fig. 8 — Separation of cations from Foz da Sertã Water. Influent volume: 1000 cm³.
 Eluents: N formic acid — N ammonium formate buffers of pH 3,2 (EL I); 3,6 (EL II) and 4,2 (EL III).
 Resin in NH₄⁺ form.

with ions in higher concentrations and easier to detect. These associations have no interference on the determination methods.

3 — DISCUSSION

The elution curves show that both methods elute alkaline elements, magnesium and alkaline earths by the same order. If a column in hydrogen form is eluted with hydrochloric solutions of progressively decreased pH value or buffer solutions are successively percolated through a column in ammonium form, increasing its pH values, the shape of the elution curves is approximately the same for those elements.

Choosing conveniently one of these two techniques ground waters can be analysed without previous pH adjustment. The eluent is to be chosen according the pH value of the water and the presence or absence of aluminium. Only if the water contains CO_2 this must be eliminated before entering the column. If this elimination is not complete, CO_2 separates inside the column preventing this from performing the separations.

In both types of elutions the addition of small concentrations of elements to the influent waters in a previous running can be of great help to study the elution curves. In this way the elution of trace elements is more easily detected, since one knows exactly where they are going to appear in the effluent, if present.

Both types of elutions separate elements by groups. If the method used for determination of each one of these elements is not interfered with by the associated elements the analysis is very easily performed.

For common cases Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr and Ba are easily determined in the effluent by flame photometry. From these results their elution curves are plotted. Since we know how the elements associate one each-other, it is not difficult to detect and determine trace elements in small fractions where they are concentrated. Their semi-quantitative spectrographic determinations are not interfered by the presence of the element or elements eluted together.

REFERENCES

1. Pulido, C., Almeida, M. C. M. de, Almeida, A. A. G. de, *Rev. Port. Quím.*, **7**, 78, (1965).
2. Tsubota, H., *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect.*, **81**, 927, (1960).

RESUMO

Comparam-se os resultados de eluições feitas em coluna permutadora catiónica com HCl de concentrações crescentes e os de eluições em meio fórmico em que se utilizam tampões cujo valor de pH é sucessivamente aumentado. Em ambos os tipos de eluições as separações são suficientes para permitir a dosagem de Fe, Li, Cu, Na, K, Al, (Rb, Cs), Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Sr e Ba em águas naturais.

NOTAS

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COBRE EM ÁGUA SALGADA

Este trabalho resultou da necessidade de determinar teores de cobre da ordem de 10^{-9} g/g, em elevado número de amostras de água salgada (cerca de 24 amostras mensais durante 3 anos) colhidas na baixa-mar e na praia-mar, em pontos fixos, às profundidades de 1 m, 3 m e 5 m e ao longo das várias épocas do ano.

O elevado número de análises a realizar, em que, além do cobre, se deveriam fazer quatro outras determinações, obrigava a escolher um método simultaneamente rápido, específico e sensível. A esta exigência juntavam-se ainda as dificuldades provenientes do baixo conteúdo de cobre e da elevada salinidade da água. O estado das amostras (límpidas quando em tempo bom e turvas, com suspensões, em épocas de mau tempo) era um factor muito importante. Não convinha filtrar as amostras antes de as utilizar, pois se

pretendia obter o teor total em cobre (água e suspensões incluídas); por outro lado, não era possível filtrar a amostra já tratada antes da determinação final, pois havia perigo de perdas de cobre por adsorção no filtro. Por isso, sempre que necessário, centrifugámos as soluções antes da leitura espectrofotométrica.

Fomos obrigados a concentrar as amostras em virtude do seu baixo teor de cobre. O método clássico de concentração de águas por evaporação foi substituído por extracção de um complexo de cobre em solvente orgânico. Trabalhámos com tomas de água de cerca de 800 cm³, cujo conteúdo de cobre foi levado a um volume final de 10 cm³. Esta concentração, muito rápida, mostrou-se conveniente ainda perante o grande número de amostras a analisar.

As determinações foram feitas espectrofotometricamente, levando-se o cobre à forma de dietilditiocarbamato em solução de clorofórmio. Utilizámos o método de interpolação com padrões, para os quais obtivemos resultados reprodutíveis.

Por este processo, é possível, em 3 horas, analisar 6 amostras (em duplicado) com 2 padrões (também em duplicado) e um branco, num total de 17 soluções.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Aparelhagem

As determinações foram realizadas num espectrofotómetro UNICAM SP 500 com tinas de vidro de 1 cm de percurso óptico.

O material de vidro foi sempre lavado com acetona, HCl 1:10 e água bidestilada.

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram «para análise». A água foi desionizada e bidestilada em aparelho de quartzo.

— Solução-padrão de cobre — Preparada a partir do sulfato de cobre II hidratado com cinco moléculas de água, Merck, e contendo 1 mg Cu²⁺/cm³. A partir desta, prepara-se diariamente uma solução de trabalho diluída da anterior, de 1:100.

- Solução de citrato de amónio a 20 % — solução aquosa de $(\text{NH}_4)_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7$, May & Baker e filtrada.
- Solução de azul-de-timol a 0,1 % em álcool etílico.
- Solução normal de hidróxido de sódio Merck.
- Solução de dietilditiocarbamato de sódio a 0.1 % — solução aquosa de um produto Merck preparada diariamente — $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{N CS SNa} + 3 \text{H}_2\text{O}$.
- Clorofórmio, Merck ($d = 1,47$)

Técnica

Pesar ampolas de decantação de 1000 cm^3 e introduzir-lhes 500 a 800 cm^3 de água, pesando-as novamente e registando os pesos das amostras. Adicionar 5 cm^3 de solução de citrato de amónio e 15 gotas de azul-de-timol acertando o pH a 8,5-9 com hidróxido de sódio N (passagem de amarelo a azul).

Juntar 1 cm^3 de solução de dietilditiocarbamato de sódio e agitar durante 1 minuto. Deixar repousar alguns minutos, adicionar 5 cm^3 de clorofórmio e agitar durante 4 minutos. Juntar mais 5 cm^3 de clorofórmio e agitar levemente para aglomerar a fase orgânica o mais completamente possível. Se necessário, centrifugar as soluções antes da leitura final.

Preparar os padrões convenientes e um branco.

Recolher as soluções directamente nas tinas do espectrofotómetro e ler, a 435 $\text{m}\mu$, em relação ao clorofórmio puro. Realizar os cálculos tendo em conta a absorção obtida para o branco.

Preferiu-se a leitura em relação ao clorofórmio, dada a alteração de cor do branco. Se fizéssemos as leituras em relação a este, teríamos de preparar um novo por cada três soluções, pois o compartimento das amostras do aparelho comporta no máximo quatro tinas. Para evitar a perda de cor das soluções e dos padrões, deitamos o clorofórmio em três ampolas de cada vez, lemos as soluções respectivas e só então passamos às três ampolas seguintes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MÉTODO

O método descrito foi aplicado a uma série de soluções-padrão para verificação da sua reprodutibilidade e em seguida a uma série de águas, onde foi comparado

com outros para se confirmar a viabilidade da sua aplicação a este tipo de amostras.

- As soluções-padrão analisadas continham teores de cobre de 2 a 10 γ , obtendo-se resultados reprodutíveis. Na tabela figuram alguns destes resultados referentes a soluções-padrão contendo 5 γ de cobre (teor da ordem de grandeza do valor médio das amostras a analisar).

Tabela

Cobre presente	Absorvência a 435 $\text{m}\mu$				
5 γ	0,104	0,110	0,114	0,110	0,105
	0,107	0,105	0,105	0,108	0,114

A média dos valores lidos é de 0,108. O desvio máximo foi de 0,006, o que corresponde a um desvio do teor de cobre de 0,2 γ na toma da amostra.

- Os resultados obtidos para as águas foram confirmados em quatro séries de doze amostras.

Numa das séries as amostras foram concentradas por evaporação e o cobre determinado pelo método clássico do dietilditiocarbamato de sódio em solução aquosa.

Numa segunda série determinou-se o cobre por um método idêntico ao descrito, substituindo-se o dietilditiocarbamato de sódio pelo correspondente sal de dietilamónio, muito mais sensível e específico para o cobre. Estes ensaios permitiram verificar a eliminação de interferentes da água do mar. Não utilizámos este reagente em rotina por ser demasiado caro.

Na terceira série de amostras determinámos o cobre pelo método de adição, empregando o dietilditiocarbamato de sódio.

Na quarta série calculámos o cobre pelo método de compensação interna, também com o mesmo reagente.

Estes dois últimos métodos utilizados para comparação foram aplicados a águas muito turvas e com suspensões.

Em qualquer das séries de ensaios os resultados apresentaram-se concordantes com os obtidos pelo método proposto.

Por este método foram determinados os teores de cobre em 615 amostras, em séries de doze. Os teores determinados (com tomas sempre em duplicado) foram da ordem de 0,003 a 0,020 p. p. m. (o método permite alcançar teores de 0,001 p. p. m.), sendo os valores mais frequentes de 0,004 a 0,009.

BIBLIOGRAFIA

1. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience Publishers, London, 1959.
2. Snell, F. D., Snell, C. T. e Snell, C. A., «Colorimetric Methods of Analysis», vol. 2-A, D. Van Nostrand, New York, 1959.
3. Butts, P. G., Gahler, A. R. e Mellon, M. G., *Sewage Ind. Wastes*, **22**, 1543 (1950).
4. Noll, C. A. e Betz, L. D., *Anal. Chem.*, **24**, 1894 (1952).
5. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, including Bottom Sediments and Sludges», American Public Health Association, New York, 1960.

MARIA INÊS VALENTE SOARES
ESTER VILÃO NETO GONÇALVES

Laboratório de Química-Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial

Recebido 29. Março. 1967.

COMPARISON OF THE EFFECTS EXERTED BY LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE-1 — ¹⁴C AND MEVALONIC ACID-2 — ¹⁴C INTO LIVER CHOLESTEROL

Current interest in hypocholesterolemia in the last years has stimulated a search for agents capable of reducing cholesterol biosynthesis. Many papers have been published in the last decade reporting alterations of cholesterol synthesis in various organs by a number of chemical agents both *in vivo* and *in vitro*. Amongst the chemical agents affecting cholesterol formation in liver some metal ions appear to play an important role. The influence exerted by various transition group elements such as chromium, manganese, iron, vanadium, etc., on hepatic cholesterogenesis appear to be well established (1-4), but information on the effects exerted by the ions of the alkali-metal group is, however, still quite meager. The incorporation of labeled acetate into the cholesterol molecule by rat liver cell clusters (1) and slices (5) is reported to be increased when potassium ion is present in the incubation medium, and this effect appears to be located prior to mevalonic acid in the cholesterol biosynthetic pathway (5). On the other hand, studies on the influence of alkali-metal ions on a closely related metabolic pathway have shown that lithium can inhibit fatty acid synthesis from acetate in rat liver slices (6). In a previous communication from this laboratory (7) it was reported that acetate incorporation into cholesterol of liver slices is suppressed when lithium ion is present in the incubation medium. These results were obtained using labelled acetate as substrate. The availability of labelled mevalonic acid, a well known precursor of sterols, permits some dissection of the pathway involved.

In this communication the effects exerted by lithium ion on the biosynthesis of cholesterol in liver were studied by comparing the incorporations of two labelled substrates, acetate-1- ^{14}C and mevalonic acid-2- ^{14}C , into cholesterol of rat liver slices, in an attempt to localize the site of its action on the biosynthetic pathway of cholesterol formation.

The animals used in all experiments were adult female rats of the hooded Norwegian strain. Slices approximately 0.4 mm thick were cut from the livers with a Stadie-Riggs (8) microtome and 600 mg of them were suspended in 5 ml of a modified Krebs-Ringer phosphate buffer (9), pH 7.4, of two different compositions: one in which potassium and sodium chlorides had been replaced by lithium chloride and another where sodium was the only alkali-metal ion present in the incubation medium. Each flask contained either acetate-1- ^{14}C or mevalonic acid-2- ^{14}C as labelled substrates. Both radioactive substrates were obtained from the Radiochemical Centre, Amersham, U. K. No carrier was added. The flasks were gassed with oxygen and were incubated at 37° with shaking. The time of incubation varied from 30 minutes to 2 hours. At the end of the incubation period the slices were collected by centrifugation, washed twice with ice-cold 0.1 M sodium phosphate buffer pH 7.0 and homogenized in 7 ml of a cold 10% trichloroacetic acid solution in an all-glass Potter-Elvehjem homogenizer. The precipitate obtained from this was washed with a 5% solution of trichloroacetic acid and then with water, the supernatant being discarded in each case. This precipitate was then extracted once with ethanol, three times with a mixture of ethanol and ether (3:1) and finally once with ether. Each time the supernatant layer was separated from the precipitate by centrifugation. The combined organic solvents were evaporated and the residue was saponified in 10 ml of a 5 N aqueous potassium hydroxide solution for 4 hours at 80°. From this solution the unsaponifiable material was extracted in a separatory funnel with 10 ml of petroleum ether (b. p. 60-80°). The volume of the petroleum ether extract was reduced to about 2 ml by evaporation and the free cholesterol was precipitated as the digitonide. The precipitate was washed twice with acetone and once with ether. It was then dissolved in hot methanol and aliquots were plated on nickel planchets. The solvent was removed by evaporation and the radioactivity was measured in a windowless gas-flow counter.

Table 1 shows the results of the incorporation of ^{14}C from the two radioactive substrates into the digitonin-precipitable sterols of rat liver slices after various periods of incubation. It can be seen that the incorporation of acetate carbon into the cholesterol molecule is much reduced when sodium chloride is replaced by lithium chloride in the incubation medium. Even at the earliest incubation period studied (30 minutes), the radioactivity level of cholesterol from slices incubated in the presence of lithium is less than one half of the radioactivity incorporated into the same compound when the incubation medium contains sodium as the only alkali-metal ion. However, it can also

Table 1

EFFECT OF LITHIUM ION ON THE INCORPORATIONS OF ACETATE-1- ^{14}C AND MEVALONATE-2- ^{14}C INTO THE DIGITONIN-PRECIPIITABLE STEROLS BY RAT LIVER SLICES

Precursor	Time of incubation (min.)	Specific radioactivity of cholesterol digitonide (c. p. m./mg)		Ratio
		Sodium	Lithium	
Acetate-1- ^{14}C	30	339	135	2.5
	60	554	252	3.2
	90	760	281	2.7
	120	926	318	2.9
Mevalonate-2- ^{14}C	30	6,853	5,526	1.2
	60	9,722	10,241	0.9
	90	13,710	12,474	1.1
	120	14,639	12,674	1.1

Each flask contained initially in a total volume of 5 ml: 6.0 micromoles of MgSO_4 , 78 micromoles of sodium phosphate buffer, pH 7.4, 12.8 micromoles of CaCl_2 , 625 micromoles of either LiCl or NaCl as indicated, 0.5 microcuries of either acetate-1- ^{14}C or mevalonate-2- ^{14}C as indicated and 600 mg of rat liver slices. Gas phase: oxygen.

be seen from the results of table 1 that, under the same conditions, the figures for the incorporation of mevalonic acid into the sterol are practically the same in the two media. Thus, the inhibitory effect of lithium ion on the rate of synthesis of cholesterol in liver slices appears to be located prior to mevalonic acid in the biosynthetic pathway. Lithium appears to have no effect on the subsequent condensation of the mevalonic acid molecules to cholesterol.

It has generally been accepted that that early part of the complex metabolic chain involved in the synthesis of cholesterol includes the activation of acetate to form acetylcoenzyme A, the condensation of two molecules of acetylcoenzyme A to form acetoacetylcoenzyme A, its conversion to β -hydroxymethylglutarylcoenzyme A and the transformation of the latter into mevalonic acid. But there is an alternative version of this formation of mevalonic acid (10, 11) which does not involve free acetoacetylcoenzyme A nor does it implicate free β -hydroxymethylglutarylcoenzyme A as an obligatory intermediate.

Although it is possible from the results presented here to say that it is the part of the pathway of cholesterol synthesis between acetate and mevalonic acid which is affected, they do not permit to conclude at which step that early part of the pathway of cholesterol formation is altered, and further studies are still required to elucidate the mechanism by which acetate incorporation into cholesterol in liver slices is depressed by lithium ion.

REFERENCES

1. Curran, G. L. and Clute, O. L., *J. Biol. Chem.*, **204**, 215 (1953).
2. Curran, G. L., *J. Biol. Chem.*, **210**, 765 (1954).
3. Wright, L. D., Lan-Fun Li and Trager, R., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **3**, 264 (1960).
4. Azarnoff, D. L., Brock, F. E. and Curran, G. L., *Biochim. Biophys. Acta*, **51**, 397 (1961).

5. Minard, F. N. and Davis, R. V., *J. Lipid Res.*, **2**, 369 (1961).
6. Leal, R. S., *J. Lipid Res.*, **6**, 80 (1965).
7. Leal, R. S., *Rev. Port. Quim.*, **5**, 157 (1963).
8. Stadie, W. C. and Riggs, B. C., *J. Biol. Chem.*, **154**, 687 (1944).
9. Cohen, P. P. In «Manometric Techniques», edited by W. W. Umbreit, R. H. Burris and J. F. Stauffer. Burgess Publishing Co., Minneapolis, 1957, p. 149.
10. Brodie, J. D., Wasson, G. and Porter, J. W., *J. Biol. Chem.*, **238**, 1294 (1963).
11. Brodie, J. D., Wasson, G. and Porter, J. W., *J. Biol. Chem.*, **239**, 1346 (1964).

R. S. LEAL

Instituto Bento da Rocha Cabral (1)
and Comissão de Estudos de Energia Nuclear
Lisboa

(1) Supported by a grant from Fundação Calouste Gulbenkian.



REGIME NÃO ESTACIONÁRIO EM PERMUTADORES DE CALOR

J. J. DELGADO DOMINGOS

Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica
Departamento de Engenharia Mecânica
Instituto Superior Técnico

Determinam-se as soluções analíticas do comportamento dinâmico dum permutador simples para variações arbitrárias na velocidade do escoamento, no fluxo térmico, na temperatura de entrada do fluido interior, na temperatura do fluido exterior e na parede, ou nos coeficientes de transmissão por convecção em qualquer das superfícies. Em todos os casos figura na solução, além das funções usuais, uma função $J(x, \tau)$ de que se apresentam propriedades, desenvolvimentos assintóticos e representação gráfica. Comparam-se a solução e os resultados experimentais para o regime transiente provocado por uma variação brusca do fluxo térmico imposto na superfície exterior. A concordância é aceitável. Os ensaios revelaram ainda a possibilidade de oscilação auto-excitada em escoamento numa só fase.

1. ANÁLISE TEÓRICA

1.0 — Enunciado e âmbito do problema tratado

1.0.0 — Nesta terceira parte da exposição⁽¹⁾ ocupar-nos-emos do comportamento dinâmico dum permutador de calor com a dupla finalidade da determinação das «tensões térmicas» e da obtenção de dados fundamentais para a regulação automática da temperatura num gerador de vapor⁽²⁾.

O primeiro aspecto não foi ainda, a nosso conhecimento, explicitamente abordado. Em face dos resultados obtidos no trabalho anterior e por ser o tubo o elemento estrutural mais importante, o problema reduz-se essencialmente à determinação das temperaturas ou fluxos nas suas superfícies exterior e interior. As condições impostas na superfície exterior consideram-se usualmente conhecidas. Em realidade, a sua exacta determinação é muito complexa, se não impossível (mesmo em regime estacionário), devido à intervenção de factores dificilmente cifráveis, como, por exemplo, os que resultam dum deslocamento da chama, da desigual distribuição dos gases na secção do escoamento ou simplesmente do «sujamento» das superfícies. No cálculo consideram-se valores médios, afectados dum coeficiente de segurança, que a experiência demonstra serem suficientes. Tal incerteza refere-se aos tubos em contacto com os gases da combustão. Nos restantes tubos procura-se o isolamento óptimo⁽³⁾. Nestes, que constituem os colectores e tubagens de ligação, pode com boa aproximação supor-se que o fluxo térmico é nulo na superfície exterior.

Admitindo como um dado o fluxo na superfície exterior do tubo ou a temperatura do fluido que com ela troca calor, pretende-se a sua determinação na superfície interior devido a uma perturbação do regime estacionário. Para o estudo do *contrôle* automático interessa a determinação da temperatura do fluido à saída do tubo⁽⁴⁾ para uma perturbação da temperatura à entrada, da temperatura ou fluxo térmico, exterior, do caudal mássico, ou de todos os factores simultaneamente.

⁽¹⁾ Vd. *Rev. Port. Quím.*, 8, 88 e 157, (1966).

⁽²⁾ Embora se não faça menção explícita, os resultados são aplicáveis ao *contrôle* dum reactor nuclear.

⁽³⁾ Trata-se dum óptimo económico, como é evidente.

⁽⁴⁾ Por razões evidentes, caracterizar-se-á, como é norma corrente, um feixe tubular por um tubo característico do paralelo, tal como os colectores ou tubagem de ligação, se há vários. É nesta acepção que deve entender-se o termo tubo. Em certos casos esta simplificação não é legítima (74).

Sob este enunciado o problema é um aspecto particular no estudo mais geral do comportamento dinâmico dum permutador de calor na medida em que as condições impostas na superfície exterior se supõem conhecidas. O problema em que tal não sucede só foi abordado, a nosso conhecimento, por métodos numéricos ou analógicos e apenas para modelos físicos simplificados e casos particulares da perturbação.

1.0.1 — Na sua aplicação a geradores de vapor, o problema mais repetidamente considerado refere-se aos sobreaquecedores, não apenas porque na técnica actual a temperatura à entrada da turbina de vapor se pretende seja mantida entre estreitos limites, mas também pela necessidade de evitar temperaturas excessivas num material tubular que se encontra no limite da sua utilização.

Sob aquele aspecto o primeiro trabalho parece dever-se a STODOLA (1), no estudo da regulação da caldeira monotubular (Sulzer). O mesmo problema é retomado por PROFOS (2), e na mesma linha por LAÜBLI e ACKLIN (3) e LAÜBLI (4). Nestes trabalhos fez-se o estudo da resposta em frequência, linearizando-se as equações sempre que necessário. O modelo é simplificado e a análise, (3) e (4), leva-se apenas ao ponto necessário à justificação do modo como se faz a sua tradução num computador analógico. Esta via é actualmente a mais seguida, pela sua comodidade, e os trabalhos citados podem considerar-se não só representativos mas guia para muitos outros autores.

Tal como indicado, o problema é restrito ao sobreaquecedor dum gerador de vapor, mas, embora dos mais importantes, não é o único que interessa ter em conta, como as recentes unidades supercríticas vieram acentuar.

Verifica-se, além disso, que vários autores, com objectivos diversos, e em domínios diferentes, têm abordado a solução de problemas analíticos idênticos, cujos resultados seriam transpostos se devidamente examinados.

Afigura-se-nos, pois, de interesse fazer uma revisão, embora sumária, dos trabalhos mais importantes dentro dos que conhecemos, com o que melhor se situam os problemas que irão ser tratados e os domínios em que os resultados obtidos terão utilidade.

1.1 — *Revisão de trabalhos anteriores*

1.1.0 — Em referência a um gerador de vapor, podemos considerar três paradigmas de permutador quanto às condições existentes na superfície exterior do tubo. No

primeiro tipo, a transmissão de calor é predominantemente por convecção e engloba, na concepção clássica da caldeira, o feixe economizador, nalguns casos parte do feixe vaporizador, e quase sempre algumas secções (se não todas) dos feixes sobreaquecedores e ressoaquecedores; designamo-los por feixes de convecção para exprimir o facto de que a quantidade de calor transmitida ao tubo é praticamente proporcional à diferença de temperaturas entre os gases e a superfície do tubo.

No segundo tipo, a transmissão de calor é predominantemente por radiação, mas engloba todos os casos do tipo anterior em que é pequena a variação da temperatura na superfície do tubo relativamente à sua diferença para a do gás (neste caso pode supor-se que o fluxo térmico recebido pelo tubo é independente da sua temperatura); é segundo este modelo que praticamente todos os autores consideram os feixes sobreaquecedores; ele engloba também a maioria dos feixes vaporizadores num gerador moderno.

Finalmente, no terceiro tipo, a superfície exterior é isolada. O fluido troca calor com o tubo enquanto não se atinge o regime estacionário; este caso engloba todos os colectores, tubagens de ligação e, em particular, os tubos de descida num gerador de circulação natural ou controlada, se não forem aquecidos (como é a concepção moderna).

Em qualquer dos paradigmas, praticamente todos os autores desprezam a existência de condução axial no sólido e no fluido. A temperatura no fluido é substituída pelo seu valor médio numa secção recta do escoamento e o coeficiente de transmissão do calor por convecção é constante, axialmente. As propriedades físicas do fluido supõem-se independentes da temperatura e a pressão uniforme em todo o escoamento. Admite-se ainda, geralmente, que a temperatura é uniforme na secção recta do tubo, o que exprimem pela hipótese duma condutibilidade térmica infinita na direcção perpendicular ao escoamento. Para evitarmos uma repetição sistemática destas hipóteses, na revisão dos vários trabalhos a que iremos proceder, as mesmas supõem-se implícitas, se não forem expressamente mencionadas.

1.1.1 — O terceiro paradigma, superfície exterior isolada, é o mais repetidamente considerado, por traduzir maior número de casos de interesse. Com efeito, se a temperatura na secção recta do escoamento é substituída pelo seu valor médio, a forma desta secção recta

afectará apenas o número de Nusselt. Se num plano perpendicular ao escoamento a temperatura no sólido se supõe uniforme, verifica-se que, se a secção recta do escoamento e do sólido não variam axialmente, a solução analítica é a mesma, à parte o valor de algumas constantes, para qualquer forma geométrica daquelas secções.

O primeiro autor a abordar a solução do problema nestas premissas parece ter sido ANZELIUS (5). NUSSELT (6) tratou o mesmo problema desconhecendo o trabalho anterior e SCHUMANN (7) ignora o de ambos. Estes autores ocupam-se da teoria dos regeneradores (1), mas adoptam ou técnicas de solução ou condições iniciais diferentes. NUSSELT considera a temperatura no sólido, inicialmente, uma função arbitrária da coordenada espacial, mas despreza a inércia térmica no fluido, com o que elimina a derivada em relação ao tempo na equação diferencial que exprime, para este, a conservação da energia. Esta hipótese não é geralmente admissível num gerador de vapor, tal como o não é para a maioria dos regeneradores. SCHUMANN e ANZELIUS admitem que a temperatura inicial do sólido é uniforme. Tal como NUSSELT, a solução dada por ANZELIUS exprime-se sob a forma de integrais que não determinam. Efectivamente, como adiante se verá, integrais do tipo apresentado parece só poderem obter-se numericamente. SCHUMANN, que parte de equações anteriormente apresentadas por HAUSEN, (8) e (9), mas obtidas independentemente, por conveniente mudança de variáveis, simplifica a solução do problema, que apresenta finalmente sob a forma de duas séries infinitas, em termos de funções de Bessel modificadas de primeira espécie de ordem zero e suas derivadas. A convergência da série é pequena para certos valores das variáveis, o que torna incómoda a sua utilização nesse domínio.

Problema análogo foi tratado por FURNAS (10) no estudo da transmissão do calor dum gás para um empilhamento de sólidos, que, por um conceito de média, se reduz a geometria equivalente à anterior (2).

Analicamente equivalente é o problema tratado por THOMAS no seu trabalho *Heterogeneous ion exchange in a flowing system* (13), em que introduz a função $F(u, v) = e^u \int_0^u e^{-t} I_0(2\sqrt{vt}) dt$, em termos da qual se exprimem com facilidade as soluções obtidas pelos autores citados.

LEDoux ocupa-se dum extensão das soluções obtidas por SCHUMANN para o domínio das variáveis em que as séries convergem lentamente, usando um método gráfico. Métodos gráficos haviam já sido

extensamente usados por HAUSEN, mas não são referidos. KLINKENBERG (14) apresenta um nomograma para o cálculo das soluções referidas, a partir de certo valor mínimo das variáveis, em que mostra poder aproximar-se a solução exacta usando a função erro, tal como considerado por WALTER (15). O principal, e importante mérito, resulta do facto de que por modificação «empírica» do argumento, obtém uma aproximação maior para um domínio mais extenso das variáveis.

VERMEULEN e HIESTER, no seu trabalho *Ion-exchange chromatography of trace compounds*, obtém equações formalmente análogas às anteriores e, partindo directamente da solução dada por THOMAS, modificam ligeiramente a função por este introduzida. A nova função, com aquela estreitamente ligada, é

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0(2\sqrt{y\xi}) d\xi$$

que exprimem graficamente para certo domínio das variáveis. Não se indica o modo de cálculo da função e desconhece-se, portanto, o erro cometido, que deve ser pequeno, comparado com a escala e a dificuldade de interpolação na representação dada.

Sob o aspecto formal, o problema é tratado por GOLDSTEIN (16), que apresenta um estudo pormenorizado da função $J(x, y)$ quanto aos seus desenvolvimentos assintóticos. Em particular obtém a sua expressão em forma de série equivalente à solução exacta dada por SCHUMANN; inclui todas as aproximações para o seu cálculo anteriormente citadas. Obviamente, o tabelamento da função será facilitado tendo em conta este trabalho.

Tal como referido, o problema citado pode considerar-se formalmente resolvido, para o caso em que o caudal é constante e a perturbação um escalão na temperatura de entrada. Interessa todavia referir, por ordem cronológica, como se tem vindo a fazer, outros trabalhos mais recentes.

RISKA (17) estabelece as equações gerais para permutador de correntes paralelas, mas apenas obtém solução para o caso que estamos analisando. Desconhecendo aparentemente todos os anteriores trabalhos, apresenta, todavia, o traçado gráfico duma função equivalente a $J(x, y)$, de que não indica a precisão. A inter-

(1) Não nos tendo sido possível examinar os textos originais, servem-nos de base os resumos dado por JAKOB (73).

(2) O conceito é análogo ao que formalmente introduzimos em (11) e usámos em (12).

polação é melhor que nas anteriormente citadas, mas difícil em certos domínios das variáveis. Paralelamente apresenta a representação gráfica de duas outras funções, de molde a facilitar o cálculo numérico no caso em que a temperatura de entrada é variável.

DUSINBERRE (18) trata o mesmo caso que RISIKA, numericamente. O método de cálculo numérico por diferenças finitas aplicado à transmissão de calor encontrou neste autor um dos pioneiros mais destacados; o problema enunciado é também por ele apresentado em (19).

Sob o aspecto analítico o problema é novamente considerado por LIÉBAUT (20), que redescobre, por um método iterativo, uma função equivalente a $J(x, y)$, que designa $N(x, y)$, e algumas das propriedades já citadas. LIÉBAUT considera, todavia, embora sucintamente, o primeiro paradigma que enunciámos e mostra como a mesma função é útil na solução de certos casos de permutadores de correntes cruzadas em regime estacionário.

Finalmente, LEVEQUE (21), tratando o problema do aquecimento contínuo de chapas, que se rege por equações análogas às citadas, apresenta um método gráfico com o qual também obtém a solução do problema que nos ocupa.

1.1.2 — Considerou-se primeiramente o terceiro paradigma por com ele se introduzir a importante função $J(x, y)$ e ser comum a maior número de casos aplicados.

Os trabalhos que podemos agrupar sob o primeiro e segundo paradigmas serão seguidamente examinados, tanto quanto possível por ordem cronológica, como anteriormente.

O primeiro trabalho sob este aspecto já foi referido (1).

VÉRON (23) encara a regulação da temperatura do sobreaquecimento e do nível da água numa caldeira de circulação natural, mas essencialmente quanto aos órgãos de regulação. O estudo do comportamento dinâmico é, aliás, mais qualitativo que quantitativo.

COHEN e JOHNSON (24) consideram um modelo equivalente ao primeiro paradigma. A perturbação verifica-se na temperatura do fluido exterior (vapor que condensa) e na temperatura de entrada do fluido que circula interiormente. Estes autores referem dados experimentais apresentados por DE BOLT, os quais revelam um fenómeno de ressonância⁽¹⁾ da tempera-

tura de saída quando a temperatura do fluido exterior varia sinusoidalmente. Sob um aspecto formal a análise é incompleta. Em realidade, depois de linearizadas as equações de base, apenas obtém a transformada de Laplace da solução, que não invertem, pelo que apenas dão a resposta em frequência. Os valores obtidos são comparados com os resultados experimentais que obtém de ensaios num permutador, que não caracterizam de molde a ser possível a sua repetição. A concordância é apenas aceitável. Aos resultados experimentais não é estranho certamente o atraso dos aparelhos de medida. Como não apresentam pormenores, é impossível uma apreciação concreta. Os mesmos autores apresentam também dados experimentais para uma variação brusca da temperatura de entrada. A resposta é caracterizada segundo três constantes de tempo. Pelas razões já apontadas, o valor do trabalho é limitado nos seus aspectos de maior interesse — resultados experimentais —, uma vez que a solução analítica é insuficiente. Este trabalho, muito citado, é fundamentalmente de valor qualitativo.

MOZLEY (25) aborda o caso dum permutador de correntes paralelas e é, sob este aspecto, mais geral que o paradigma que estamos considerando. Todavia, face à dificuldade da solução, o sistema de equações às derivadas parciais é reduzido a equações diferenciais ordinárias eliminando a variável espacial por consideração dum valor da temperatura que se admite representativo. Tal simplificação é reconhecida inconveniente e o autor substitui a temperatura pela média aritmética entre entrada e saída do permutador. Apenas considera a resposta a uma perturbação sinusoidal depois de desaparecido o transiente. Constrói para a solução das equações o equivalente analógico numa rede constituída por resistências e condensadores. Não apresenta dados experimentais e, na ausência duma solução analítica, ou mesmo analógica, mas com maior número de elementos, a utilidade da solução é limitada na medida em que se desconhece o erro cometido.

PAYNTER e TAKAHASHI (26) tratam um problema equivalente ao de MOZLEY, mas por via radicalmente diferente. Dum modo original, caracterizam o comporta-

(1) As ressonâncias citadas, tal como outras que irão ser referidas, traduzem-se por máximos do módulo do quociente da resposta pela perturbação aplicada, como é habitual. O que se acentua é que o valor máximo (relativo) é sempre inferior à unidade nos casos considerados.

mento dinâmico dum permutador, pela combinação de elementos de atraso, relaxação, etc.; a sua utilidade é grande na correlação de valores experimentais ou como aproximação às soluções exactas.

RISIKA (27) obtém formalmente a solução usando a transformada de Laplace, para o paradigma considerado, quando varia bruscamente a temperatura do fluido exterior, suposta axialmente uniforme. O cálculo numérico é em certa medida simplificado usando a tradução gráfica das funções, que apresentou em trabalho anterior já referido (17).

PROFOS (28) estuda a dinâmica da regulação dum sobreaquecedor, combinando os segundo e terceiro paradigmas que enunciámos — fluxo térmico dado (axialmente uniforme e nulo, respectivamente), que é perturbado tanto como a temperatura de entrada e o caudal mássico. PROFOS não apresenta pormenores da dedução, mas conclui-se ter linearizado as equações de partida em torno dum ponto de regime estacionário. Apresenta apenas as expressões finais para a resposta em frequência a cada uma das perturbações, o que lhe serve de base a uma análise qualitativa de alguns métodos usados para a regulação da temperatura do vapor à saída do sobreaquecedor.

CLARK, ARPACI e TREADWELL (29) abordam o mesmo caso, mas apenas para perturbação no fluxo exterior (em rigor, o caso que explicitamente tratam refere-se ao aquecimento do tubo por efeito de Joule, o que é equivalente à perturbação no fluxo exterior se a temperatura na secção recta do tubo é uniforme, como admitem). Dentro do modelo já citado, obtém a solução rigorosa usando a transformada de Laplace. As funções necessárias ao cálculo são representadas graficamente⁽¹⁾, tanto como as de Risika, já referidas (17), que também intervêm na solução. Estes autores verificam experimentalmente a validade das expressões obtidas usando um permutador onde circula água e perturbando o regime estacionário por uma variação brusca do fluxo térmico, que é axialmente constante. A concordância com os valores analíticos é boa durante os instantes iniciais que correspondem ao tempo que um elemento de fluido leva a atravessar o permutador. Nos instantes seguintes o afastamento é maior, apresentando os seus autores uma correcção imputável ao erro introduzido pela posição radial do termopar de leitura da temperatura do fluido à saída (suposta constante na secção recta segundo o modelo).

Certos dados experimentais usados são discutíveis, embora o seu *contrôle* só possa ser indirectamente feito porque os autores não caracterizam completamente o permutador. Aliás, segundo acentuam repetidas vezes, o seu principal objectivo é a obtenção de soluções exactas⁽²⁾. Neste trabalho, os seus autores ocupam-se da determinação das temperaturas no fluido à saída. Em trabalho seguinte (30), os dois primeiros autores ocupam-se da determinação da temperatura no tubo e apresentam também a solução exacta. Indicam ainda valores experimentais obtidos no mesmo permutador. Relativamente a estes, repetem-se as observações feitas para o trabalho anterior.

ARPACI e CLARK (31) ocupam-se seguidamente da obtenção de soluções exactas para uma variação linear no tempo do fluxo imposto e exemplificam como por sobreposição se obtém com aproximação os valores para tipos mais gerais de variação do fluxo no tempo. Repetem os dados experimentais já apresentados em trabalhos anteriores.

MARTIN (32) considera concretamente um sobreaquecedor segundo o primeiro paradigma e obtém a solução exacta para o caso duma perturbação na temperatura de entrada. Esta solução já havia sido obtida por RISIKA (27), como citado. MARTIN, todavia, não se preocupa especialmente com a obtenção de valores numéricos da solução exacta mas com a expressão aproximada para um valor particular das variáveis que permita uma caracterização da curva por troços lineares. Este autor confronta a solução obtida com os valores experimentais obtidos num gerador de vapor⁽³⁾ em que a temperatura de entrada no sobreaquecedor varia de ~ 2 a 4% relativamente ao valor estacionário nas cargas parciais de 170 t/h e 130 t/h. A perturbação obtém-se por injeção de água e a concordância é aceitável, dada a imprecisão dos valores. Nota-se, todavia, que é impossível uma apreciação completa, por falta de dados quanto ao sobreaquecedor. Deve atender-se a que, dada a pequena injeção de

⁽¹⁾ Em realidade, a apresentação de tais curvas não é satisfatória para a utilização, porque se não conhece o erro cometido no seu cálculo e, especialmente, porque é difícil a interpolação.

⁽²⁾ No texto publicado há gralhas tipográficas que podem conduzir a uma utilização incorrecta dos resultados obtidos.

⁽³⁾ Caldeira de circulação natural, timbre 138 kg/cm², débito máximo 210 t/h, temperatura de sobreaquecimento e de ressaquecimento 540°C.

água, o caudal se pode considerar como sensivelmente constante, o que nem sempre é possível.

VANDEGHEN (33) ocupa-se duma maior simplificação das expressões obtidas pelo autor anterior, o que lhe serve de base a uma apreciação essencialmente qualitativa. H. THAL-LARSEN (106), num trabalho de bastante interesse, propõe, de modo bastante intuitivo, a consideração de modelos simplificados para a tradução da resposta em frequência dum permutador no caso geral, introduzindo certo número de variáveis adimensionais que reputa características. Em seu apoio cita alguns trabalhos experimentais e soluções obtidas pelos seus autores. A técnica proposta é sem dúvida bastante útil, mas a sua plena utilização fica condicionada ao conhecimento do erro cometido, o que acentua o interesse das soluções exactas e a importância dos dados experimentais.

YANG, CLARK e ARPACI (35), em continuação de trabalhos anteriores em que o transiente é provocado por uma variação do fluxo imposto na superfície exterior, tratam agora o caso em que o fluxo varia sinusoidalmente no tempo (axialmente constante, tal como nos trabalhos anteriores) e apresentam a solução analítica exacta dentro das premissas gerais já enunciadas, tanto para o transiente como para o regime forçado. Estes autores dão o tabelamento gráfico das novas funções introduzidas para certo valor das variáveis. A aproximação com que foram calculadas não é indicada e a interpolação é difícil. Apresentam o confronto experimental das soluções obtidas para o regime forçado. A concordância é boa, mas não é possível a verificação, por ausência de dados suficientes. É, todavia, visível a melhoria da técnica experimental usada relativamente aos trabalhos anteriores.

HEMPEL (36) trata o caso correspondente ao primeiro paradigma, mas em que, além da perturbação da temperatura do fluido exterior (vapor que condensa), considera uma perturbação do caudal mássico. As equações de partida são linearizadas em torno dum estado de regime estacionário. Uma verificação experimental é realizada para a resposta em frequência, que se confronta com as soluções obtidas num computador analógico. A concordância é boa. Verifica-se novamente o aparecimento de ressonância em certas frequências quando é perturbada a temperatura do fluido exterior. Tal ressonância verifica-se existir também para certas frequências da oscilação imposta ao caudal. Tais fenó-

menos haviam já sido revelados teoricamente, mesmo em certas soluções aproximadas.

DOGGETT e ARNOLD (37) tratam especificamente o caso da determinação axial das temperaturas no fluido e no «combustível» dum reactor nuclear quando o fluxo é sinusoidal no espaço e exponencial no tempo, obtendo as soluções exactas, para o que introduzem novas funções, além das já consideradas, e para as quais, num domínio restrito dos parâmetros, se dá a representação gráfica (de utilização delicada).

LOEB (38) ocupa-se da simulação analógica dum permutador simplificado em regime não estacionário, problema já considerado mais em pormenor por outros autores.

DELOUX (39) aborda também a simulação analógica de permutadores de calor no âmbito mais geral do comportamento dinâmico dum reactor nuclear.

M. ENNS (40) faz um estudo comparativo dos modelos utilizados para estudar o comportamento dinâmico dum sobreaquecedor. As premissas correspondem ao segundo paradigma — fluxo imposto — e constante axialmente. As equações são linearizadas e comparam-se os modelos em que se faz a descrição axial das temperaturas com aqueles, simplificados, em que a variação axial é suprimida introduzindo o seu valor num ponto, ou num número pequeno de pontos seccionando o permutador em elementos mais curtos que se combinam. Os resultados numéricos obtêm-se usando um computador digital na maioria dos casos. Esta análise tem interesse, para a solução numérica, por dar uma ordem de grandeza dos erros cometidos nas simplificações adoptadas. Todavia, em nenhum dos casos se usa uma solução exacta e a comparação efectuada fica restrita a domínio próximo dos valores numéricos adoptados para os parâmetros de interesse. Este trabalho é enunciado como base para o estudo do comportamento dinâmico do conjunto duma central térmica clássica. Em alguns dos trabalhos anteriores é feita explicitamente referência à obra de CAMPBELL (41), publicada em 1958. Embora o seu âmbito seja mais geral que aquele que nos ocupa, um capítulo é dedicado à dinâmica de permutadores, onde se estabelecem as equações diferenciais que regem o seu comportamento dentro das premissas já enunciadas. Este autor não apresenta soluções novas relativamente às já citadas, limitando-se praticamente à obtenção das respectivas transformadas

de Laplace, para o que lineariza as equações de partida sempre que necessário. De maior interesse são as considerações feitas para construção de soluções aproximadas.

J. YANG (42) trata a resposta em frequência para o caso em que o fluxo é, axialmente, sinusoidal e varia sinusoidalmente no tempo, com o objectivo de aplicação a um reactor nuclear. O seu interesse é restrito face às soluções já apresentadas (14) e (27).

STERMOLE e LARSON (43) consideram especificamente o primeiro paradigma para uma perturbação brusca e sinusoidal do caudal mássico. Na solução analítica desprezam a inércia térmica do tubo e as equações são linearizadas, o que simplifica consideravelmente a obtenção das soluções. Interessa, todavia, acentuar a verificação experimental feita, que revela uma concordância aceitável com a solução analítica. Não é possível uma reavaliação, por não darem o valor de alguns parâmetros. Por outro lado, não é segura uma extrapolação para casos em que a inércia térmica não é desprezável, além de que a técnica experimental é criticável.

KOPPEL (44) trata o caso correspondente ao anterior do ponto de vista analítico, não considerando também inércia térmica da parede, mas linearizando apenas a dependência do número de Nusselt do caudal. Mostra que a linearização das equações, tal como referida para (43), por exemplo, pode conduzir a um erro apreciável. Aliás, o desprezar a inércia térmica, como fazem ambos os autores, é susceptível dum erro equivalente.

GARTNER e HARRISON (45) consideram particularmente a resposta em frequência do permutador constituído por um tubo em corrente cruzada com outro fluido. Este caso é absolutamente equivalente ao segundo paradigma e corresponde obviamente a uma temperatura, axial (segundo o tubo), uniforme do fluido exterior. Numa segunda parte tratam parcialmente o caso de aquela poder variar.

THAL-LARSEN e LOSCUTOFF (46) ocupam-se da simulação analógica de permutadores de calor e examinam o caso particular do permutador constituído por dois tubos concêntricos.

IVERNEL-MAÛR (47) estuda uma secção de Cowper por construção duma rede eléctrica homóloga. Este trabalho, mais directamente ligado ao terceiro paradigma, cita-se neste ponto, pois o método pode ser útil nos outros casos.

W. J. YANG (48) considera o primeiro paradigma quando a perturbação é uma variação arbitrária do caudal. Este autor obtém a solução analítica exacta das equações depois de linearizadas. Não apresenta dados experimentais.

Como pode verificar-se, os últimos trabalhos citados são muito recentes e afigura-se-nos traduzirem, no seu conjunto, não apenas a importância como a actualidade do problema.

Na revisão anterior não citámos os trabalhos que se ocupam dos aspectos conjuntos da regulação do gerador de vapor ou da central térmica. Estes referem-se seguidamente de modo sumário.

PROFOS (49) aborda o problema da regulação da pressão e da combustão numa caldeira, de modo essencialmente genérico, através de aproximações que têm sido posteriormente usadas.

CHIEN e col. (50) consideram o comportamento dinâmico no seu conjunto duma caldeira de circulação natural. O estudo é feito a partir de equações linearizadas e eliminando a descrição espacial das variáveis dependentes. Obtém assim um sistema de dezassete equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e coeficientes constantes. A solução é obtida, para alguns valores dos parâmetros, usando um computador analógico. O interesse de trabalho resulta primariamente de ser dos primeiros a abordar o problema no seu conjunto e fornecer indicações de carácter geral. Efectivamente, as simplificações feitas são inadmissíveis em muitos casos e podem levar a conclusões erráticas. Interessa acentuar que é essencialmente a redução espacial a um ponto a simplificação mais restritiva. O seccionamento dos circuitos em troços menores é, sob este aspecto, uma melhoria evidente e elimina a maioria dos inconvenientes, sobretudo quando se conhece *a priori* a subdivisão mínima a considerar para que a solução não seja instável.

PROFOS (51) considera a central térmica clássica no seu conjunto tratando os vários elementos no modo que é habitual aos inúmeros trabalhos da sua autoria já citados.

DOLEŽAL, nas suas obras (52) e (53), faz essencialmente uma revisão de trabalhos de autores alemães e russos neste domínio, que não acrescentam, praticamente, resultados que não se contenham nos trabalhos citados.

Em particular, pode considerar-se o trabalho de PROFOS já referido (51) como o mais significativo sob este aspecto.

Referiremos, finalmente, o recente trabalho de LAÜBLI e col. (54), de bastante interesse na apreciação dos problemas postos pela regulação das unidades supercríticas e do modo como são actualmente abordados, interessante combinação de dados experimentais e intuição, com a análise teórica onde o computador analógico desempenha um papel central.

Do ponto de vista do comportamento dinâmico de unidades supercríticas, devem ainda mencionar-se WATAMORI (55) e YOSHIKAWA (56), que apresentam valores de ensaios experimentais, em confronto com as soluções obtidas usando o calculador analógico. O método é muito próximo do usado por LAÜBLI, que, como já referido, se pode considerar o inspirador do modo actual de análise aplicada neste domínio.

1.1.3 — O conjunto de trabalhos citados merece alguns comentários de natureza geral, dada a sua diversidade e representatividade.

A primeira conclusão que se tira é duma repetição no tratamento de certos aspectos do problema, a busca de soluções aproximadas e o recurso ao cálculo automático, tendência que se acentuará, dada a complexidade do problema. Por outro lado, verifica-se que o estudo da perturbação devida a variações do caudal é preocupação relativamente recente, apenas analiticamente tratada a partir das equações linearizadas, dada a dificuldade acrescida na solução das equações às derivadas parciais com coeficientes função duma das variáveis independentes — o tempo.

Dos trabalhos referidos sobressai a importância dada à resposta em frequência, obtida ou de equações que são lineares ou foram linearizadas. Tal importância resulta, por um lado, de que a solução do regime forçado se obtém nesse caso com relativa facilidade; por outro, de que o estudo do anel de regulação é simplificado porque se enquadra no dos sistemas lineares. Refere-se ainda que a linearização das equações facilita de modo apreciável a simulação analógica⁽¹⁾, largamente utilizada neste domínio, pelo menos no momento actual.

Anota-se também o número de trabalhos dedicados à obtenção de soluções aproximadas que resultam duma simplificação do modelo físico. A utilidade de tais soluções é contestável, considerada sob um aspecto formal. O julgamento não pode ser absoluto e tem de ter em conta a finalidade da solução. Muitas vezes,

porém, a simplificação só é útil conhecendo o erro cometido. Não cabe discutir este aspecto em pormenor, mas acentua-se a importância, porque o problema é muito frequente no cálculo automático. Num e noutro caso uma apreciação do erro envolve um modelo menos simples, quase sempre, e algumas vezes o risco duma estimativa incorrecta. As soluções aproximadas obtidas duma solução exacta apresentam-se duma utilidade muito diferente, por razões óbvias, tanto para o cálculo manual como automático. Como se pode verificar, foi esta a via que seguimos na II parte desta exposição.

Finalmente, verifica-se uma grande uniformidade no modelo físico admitido — temperatura uniforme na secção recta do tubo e do escoamento; perturbação na superfície exterior axialmente constante; propriedades físicas constantes e número de Nusselt estabelecido das expressões correspondentes do regime estacionário e independente da coordenada espacial; condições iniciais correspondentes a um regime estacionário (se são tidas em conta). A natureza e importância das várias simplificações raramente se discutem e alguns aspectos nunca foram referidos.

1.1.4 — Os problemas que iremos abordar constituem uma ampliação e síntese de todas as soluções já apresentadas, adoptando um modelo físico que, se equivalente sob muitos aspectos, está mais próximo da realidade noutros. As premissas mais importantes que envolvem a sua formulação e o erro, ou ordem de grandeza do erro cometido, são analisados sob um aspecto mais geral, embora sumariamente. Delimita-se assim, melhor, o domínio da sua validade. Iniciou-se, por outro lado, uma verificação experimental das soluções analíticas e apresentam-se alguns resultados concretos já obtidos. Estes resultados sancionam o modelo adoptado, pelo menos no domínio onde se obtiveram valores (e na medida em que a precisão satisfaz no campo das aplicações actuais), o que justifica e acentua a importância duma exploração analítica do modelo. Por esse facto, as soluções anteriores são úteis e o trabalho presente, que esgota praticamente as possibilidades do modelo e contém todos aqueles como casos particulares, se afigura de interesse.

⁽¹⁾ Num computador digital as equações tratam-se igualmente bem sem esta simplificação; todavia, a solução é, no caso geral, bastante mais onerosa. Usando o calculador analógico, é mais rápido e intuitivo apreciar a influência dos vários parâmetros que afectam a forma final da solução.

1.1.4.1 — As soluções que deduzimos são exactas e abrangem o caso geral duma temperatura inicial qualquer, no tubo ou no fluido e ainda uma perturbação arbitrária no tempo ou no espaço (simultânea ou diferida) de qualquer das condições impostas na superfície exterior, tanto como da temperatura de entrada ou do caudal. As soluções obtêm-se sem linearização das equações diferenciais.

Como se admitem condições iniciais arbitrárias, as soluções englobam aspectos do maior interesse ⁽¹⁾.

Soluções exactas para uma perturbação arbitrária do caudal supõe-se ser a primeira vez que se obtêm.

Dado o carácter geral das soluções analíticas que englobam qualquer tipo de perturbação, é óbvio que a obtenção de resultados numéricos se pode revelar mais trabalhosa, em certos casos particulares, do que se os mesmos se tratassem directamente. O inconveniente é de menor importância se se dispõe dum computador, mas se-lo-á especialmente em muitos outros se não se dispõe do tabelamento das funções necessárias, o que é muito frequente. De qualquer modo, presume-se que a via seguida é a que oferece mais possibilidades.

Como já referido, todas as soluções analíticas que se conhecem conduzem a funções transcendentais e seus integrais, que só podem, na maioria dos casos, obter-se numericamente. De tal resulta que há a maior conveniência em exprimir, tanto quanto possível, as soluções em termos dum número mínimo de tipos das funções referidas, porquanto, efectuado o seu tabelamento e conhecidas as suas propriedades, a sua utilização não oferece mais dificuldades que a de qualquer função transcendente comum. Com a via adoptada conseguiu-se tal objectivo reduzindo a solução no caso geral, quanto a termos daquele tipo, à função $J(x, y)$ ⁽²⁾, ao seu produto por uma exponencial e seus integrais.

Supõe-se ser a primeira vez que tal se faz e acentua-se a vantagem que resultaria se alguns dos autores citados tivessem seguido igual critério.

Referem-se, em particular, os trabalhos de CLARK e colaboradores, que apresentam soluções exactas para a perturbação do fluxo exterior e tabelam algumas funções. Este tabelamento, que teria enorme interesse, perde grande parte da sua utilidade porque é difícil a interpolação e praticamente impossível a extrapolação, por não se indicarem as expressões usadas para o cálculo e seu erro. Uma apreciação geral do andamento da solução torna-se difícil e os valores no limite são de estimativa delicada, aliás como os seus autores reconhecem.

Com a via que seguimos tal não se verifica e os valores nos extremos do intervalo determinam-se com toda a facilidade. A convergência das soluções é também manifesta, aspecto que aqueles autores declaram não ter podido considerar.

Afigura-se, pois, que, mesmo para os casos particulares, em número muito restrito, em que a solução exacta se conhece, aquela que obtemos tem interesse por facilitar a sua utilização.

Finalmente, acentua-se que para muitos problemas a representação dada da função $J(x, y)$, ou suas aproximações analíticas que cobrem todo o domínio de existência, é suficiente. Para outros, mais complexos, que envolvem os seus integrais até uma ordem elevada, espera-se poder vir a fazer o seu tabelamento se o mesmo não for entretanto publicado ⁽³⁾.

1.2 — Modelo adoptado

1.2.0 — Em face da análise dos trabalhos citados, faremos algumas observações justificativas das simplificações que iremos introduzir nas equações gerais deduzidas na primeira parte desta exposição e que formalmente permitirão caracterizar o caso particular a que se reduz o problema proposto.

As simplificações a introduzir justificam-se primariamente pela finalidade das soluções — aplicação em caldeiras e permutadores de calor industriais — pelo que se exclui uma análise básica dos mecanismos em causa e se simplifica a descrição dos mesmos, na medida em que se não afecta a precisão requerida no resultado.

⁽¹⁾ Cita-se, por exemplo, o estudo do ciclo completo dum regenerador de matriz metálica e a importância prática de que se reveste, além do estudo da transmissão do calor, a possibilidade de determinação da temperatura na parede, o que tem um reflexo imediato no rendimento dum gerador moderno que usa tal tipo de permutador como pré-aquecedor de ar (praticamente quase todos) porque permite fixar com mais precisão a temperatura de saída dos gases de combustão sem risco de condensação e corrosão.

Podem também citar-se, apenas no domínio da aplicação a regeneradores, as instalações de turbinas de gás, cuja viabilidade económica depende em grande parte daquele permutador.

⁽²⁾ A sua representação gráfica e a indicação de como pode interpolar-se, se não deseja fazer-se o seu cálculo, aliás simples, apresenta-se no § 1.5.1.

⁽³⁾ Como a função interessa a domínios diversos e o seu tabelamento já foi, inclusivamente, anunciado, é natural que os seus integrais venham a sê-lo também.

1.2.0.1 — A primeira simplificação que iremos considerar consiste em admitir que no tubo não existe condução axial, tanto como no fluido.

O erro cometido, desprezando a condução axial no tubo, pode determinar-se analiticamente com pequeno erro. Intuitivamente, porém, conclui-se que tal erro será tanto menor quanto menor a área da secção recta do tubo relativamente ao seu perímetro interior e ao coeficiente de transmissão por convecção para o fluido; os seus valores extremos, durante um transiente, podem apreciar-se dos valores que assume no regime estacionário que precede a perturbação e no novo regime estacionário que se estabelece após o transiente.

O efeito da condução axial no fluido é de mais difícil apreciação, mas a análise de SCHNEIDER (58) revela ser de pequena importância para números de Péclet $Pe > 100$. No domínio que nos ocupa, esta condição verifica-se sempre, dado que os fluidos a considerar têm números de PRANDTL próximos ou superiores a 1 e os escoamentos se fazem com números de Reynolds muito superiores a 100⁽¹⁾.

1.2.0.2 — Como segunda simplificação admite-se que o número de Nusselt é constante axialmente e determinado dos seus valores em regime estacionário. Tal hipótese introduz erros de duas naturezas; o primeiro deriva de a constância axial não se verificar (1), o segundo de ser função das propriedades físicas que variam com a pressão e sobretudo com a temperatura. Admitir que o número de Nusselt não varia axialmente é aceitável, se a região de entrada é pequena relativamente ao comprimento total do permutador. O comprimento da região de entrada depende do fluido e do número de Reynolds, mas, pelo menos para a água e vapor de água, fluidos que primariamente nos ocupam, o seu valor é $\sim < 50$ diâmetros, o que não tem significado face ao comprimento total dos permutadores que consideramos. Se tal se não verificar, a sua influência tem-se em conta, tomando um valor médio em todo o permutador, de modo análogo ao que se faz para a variação das propriedades físicas com a temperatura e que se estabelece sem dificuldade (59) e (60). Tais métodos, que são simples e largamente usados, encontram justificação em regime estacionário. A sua extensão a regime não estacionário tem sido feita sem outras considerações que não sejam as de comodidade e simplificação das equações. Sob este aspecto há a considerar o efeito duma perturbação no fluxo ou na temperatura, que

afectará as propriedades físicas, e uma perturbação no caudal, que intervém no número de Nusselt através do número de Reynolds. No modo usual de proceder — e nele se englobam todos os trabalhos citados — não se considera a variação das propriedades físicas, mas apenas a do número de Reynolds por variação da velocidade. Se a perturbação não afasta muito o sistema do regime estacionário, o método é aceitável. Em certos casos, porém, como se conclui do exame da expressão do número de Nusselt e do efeito da perturbação, o efeito da velocidade é, em certa medida, compensado pelos outros factores, pelo que é mais aceitável, além de mais simples, considerar, sob este aspecto, $Nu = \text{const.}$

Como referido, as simplificações anteriores partem de Nu estabelecido de ensaios em regime estacionário. O efeito dum transiente não foi considerado, mesmo admitindo que não são afectadas as propriedades físicas, nem o número de Reynolds. Na ausência de valores experimentalmente evidentes, serve de guia um trabalho analítico de SPARROW e SIEGEL (61), que estudam o efeito duma perturbação da temperatura na superfície do tubo (sem inércia térmica), em regime turbulento, partindo da expressão da difusividade turbulenta e do perfil das velocidades determinados experimentalmente por DEISSLER em regime estacionário. Tal análise revela que, para a perturbação mais severa (em escalão), o número de Nusselt tende para o valor estacionário, ao qual se reduz com uma aproximação de $\sim 5\%$ ao fim dum intervalo da ordem do tempo de percurso do fluido desde a estrada do permutador até ao ponto considerado. Dadas as premissas admitidas, afigura-se-nos aceitável, no caso presente, esta conclusão e a adopção dum «valor estacionário» durante todo o transiente.

O efeito duma perturbação na velocidade, em regime laminar, e supondo aquela uniforme na secção do escoamento, foi analisado por SIEGEL e PERLMUTTER (62) para a fluência entre dois planos e condições na superfície constantes. Estes autores referem o carácter contraditório dos poucos resultados experimentais de que se dispõe, o que os seus resultados analíticos em certa medida explicam. Aceitando a sua validade, parece admissível não considerar este efeito. Dentro das mesmas premissas, os mesmos autores consideram, para a

(1) A condição $Pe > 100$ pode eventualmente não se verificar se o fluido é um metal líquido, que, por ser um caso muito particular, não nos ocupará nesta exposição.

mesma geometria, uma variação do fluxo imposto (63), fluxo e caudal variáveis (64) e, finalmente, mas apenas por via numérica, a solução para o caso em que se deve ter em conta a inércia térmica das placas que limitam o escoamento (65) (1). Considerar a inércia térmica das paredes atenua o efeito considerado.

Além das hipóteses citadas, considera-se ainda que na secção recta do tubo a temperatura é uniforme. O erro cometido aprecia-se dos resultados obtidos na segunda parte.

Admite-se ainda a incompressibilidade do fluido e despreza-se o termo correspondente ao efeito dissipativo na equação da conservação da energia, pelas razões indicadas na primeira parte desta exposição.

1.2.0.3—As simplificações consideradas sintetizam-se nas seguintes premissas mais importantes:

- a) A descrição do sistema é feita a uma dimensão, para o que se introduzem valores médios (2).
- b) Numa secção perpendicular ao eixo do escoamento as temperatura no sólido e nos fluidos interior ou exterior (se existir) são uniformes.
- c) A área da secção determinada na superfície de permuta por um plano perpendicular ao eixo do escoamento é constante, tanto como os perímetros molhados.
- d) Não existe condução axial no sólido nem no fluido.
- e) Os calores específicos do sólido e do fluido a pressão constante, por unidade de massa, são constantes.
- f) Os coeficientes de transmissão por convecção são conhecidos e constantes axialmente.
- g) O caudal mássico do fluido é conhecido a cada instante. A velocidade é constante e independente da coordenada espacial.
- h) Na superfície exterior (3) o fluxo térmico é conhecido. Alternativamente, encontra-se em contacto com um fluido, cuja temperatura é conhecida. Tanto o fluxo como a temperatura são funções arbitrárias do tempo e da coordenada espacial e admitem transformada de Laplace relativa ao tempo.
- i) As temperaturas do sólido e do fluido são conhecidas no instante tomado arbitrariamente como zero da escala de tempo. Uma e outra são função da coordenada espacial.

As equações que descrevem o modelo resultam imediatamente das equações gerais deduzidas na primeira parte. Para tanto considere-se a descrição espacial segundo x , que identificaremos com o eixo do escoamento, e as secções determinadas pelos planos x e $x + dx$.

De 3.23 (4) resulta, fazendo a sua integração no volume determinado pelas secções x e $x + dx$, $r = a$ e $r = b$, usando o teorema da divergência e tendo em conta as hipóteses anteriores (5),

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{P_1 q}{S_1 \rho_1 c_1} - \frac{h P}{S_1 \rho_1 c_1} (T_1 - T) \quad (1.1)$$

no caso em que na superfície exterior ($r = b$) existe um fluxo térmico q (por unidade de superfície e de tempo). Quando a temperatura do fluido exterior é R :

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{h_1 P_1}{S_1 \rho_1 c_1} (R - T_1) - \frac{h P}{S_1 \rho_1 c_1} (T_1 - T) \quad (1.2)$$

Anàlogamente, resulta para o fluido e em ambos os casos

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{h P}{S \rho c} (T_1 - T) \quad (1.3)$$

(1) Uma generalização destes resultados para o tubo no caso duma variação arbitrária do caudal, do fluxo ou da temperatura no fluido exterior será por nós publicada próximamente, não se incluindo na presente exposição para lhe não aumentar demasiadamente a extensão. Esta análise é elucidativa e oferece, pelo menos, uma imagem qualitativa do fenómeno e da região de entrada (térmica). A obtenção das soluções resulta imediatamente duma redução do problema à equação da condução do calor e utilização das soluções que obtivemos na II parte. Ela permite também tratar o caso duma temperatura não uniforme na secção recta do tubo.

(2) Pressupõe-se que a linha média do escoamento é uma recta. Não se faz menção explícita a um tubo, porque, embora seja o caso especificamente citado, os resultados são aplicáveis a outras formas da superfície de permuta, como facilmente se concluirá das equações.

(3) Designa-se abreviadamente por superfície exterior a que não contacta com o fluido cuja temperatura pretende determinar-se.

(4) Vd. *Rev. Port. Quím.*, 8, 88, (1966), à qual se refere esta expressão.

(5) Não se pormenoriza a dedução por ser formalmente análoga à que fizemos em (11). Como é imediata a consideração de outra forma geométrica para o sólido, as expressões referem-se explicitamente ao tubo, por este caso ser o que nos interessa em particular na presente exposição.

sendo:

$$T_1 = \frac{1}{S_1} \int_{S_1} T_1^* dS_1 \text{ — temperatura média na secção recta do tubo.}$$

S_1 — a área da secção recta do tubo

h — o coeficiente de transmissão por convecção entre a superfície interior do tubo e o fluido

h_1 — idem, entre a superfície exterior e o fluido exterior

ρ_1 — massa específica do sólido que constitui o tubo

c_1 — calor específico a pressão constante por unidade de massa do sólido que constitui o tubo

P_1 — perímetro molhado exterior

P — perímetro molhado interior

S — área da secção recta do escoamento

ρ — massa específica do fluido

c — calor específico a pressão constante por unidade de massa do fluido.

$$u = \frac{1}{S} \int_S u^* dS \text{ — velocidade média na secção recta do escoamento}$$

$$T = \frac{\int_S \rho c u^* T dS}{\int_S \rho u^* dS} \text{ — temperatura média na secção recta do escoamento}$$

R_1 — temperatura do fluido exterior

q — fluxo térmico

Introduzindo as variáveis

$$\begin{aligned} A &= \frac{h P}{S \rho c} \\ A_1 &= \frac{h P}{S_1 \rho_1 c_1} \\ B_1 &= \frac{h_1 P_1}{S_1 \rho_1 c_1} \\ Q_1 &= \frac{q P_1}{S_1 \rho_1 c_1} \end{aligned} \quad (1.4)$$

as equações anteriores escrevem-se, para o fluido:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} - A(T_1 - T) = 0 \quad (1.5)$$

para o tubo, se o fluxo térmico exterior é dado,

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + A_1(T_1 - T) = Q_1 \quad (1.6)$$

e para o tubo, se a temperatura do fluido exterior é dada,

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + A_1(T_1 - T) - B_1(R_1 - T_1) = 0 \quad (1.7)$$

As equações 1.5 e 1.6, por um lado, e 1.5 e 1.7, por outro, traduzem dois problemas distintos, que resultam de serem diferentes as condições impostas na superfície exterior.

1.2.1 — Como se verifica, as equações anteriores são lineares em T e T_1 , embora geralmente não homogêneas e de coeficientes não constantes sempre que a perturbação afecta a velocidade. Há, pois, aparente contradição com as afirmações feitas na análise dos trabalhos dos vários autores quando se referiu terem as soluções sido obtidas de equações linearizadas. Efectivamente, a linearização referida destina-se a obter equações de coeficientes constantes, para o que apenas se consideram pequenas variações em torno dum ponto de regime estacionário, no modo que é habitual. Com a linearização feita introduzem-se mais termos e, no caso geral, as equações, se o eram, deixam de ser homogêneas.

A linearização referida é feita para tornar possível a utilização da transformada de Laplace relativa a t . Nesse caso, a resposta em frequência obtém-se com a maior simplicidade formal através da solução dum sistema de equações lineares.

Em realidade, se se deseja mais informação acerca do comportamento do sistema e não apenas o regime forçado para uma perturbação harmónica de pequena amplitude, é desnecessária a linearização fazendo a transformada em x . Tal via foi raramente considerada.

1.2.2 — De 1.5 e 1.6 obtém-se com simplicidade para o regime estacionário quando o fluxo é dado:

$$T^* = \frac{A}{A_1 u} \int_0^x Q_0(x) dx + T_0 \quad (1.8)$$

$$T_1^* = \frac{Q_0}{A_1} + \frac{A}{A_1 u} \int_0^x Q_0(x) dx + T_0 \quad (1.9)$$

e de 1.5 e 1.7, para uma temperatura dada do fluido exterior:

$$T^* = E e^{-Dx} \int_0^x e^{Dx} R_0(x) dx + T_0 e^{-Dx} \quad (1.10)$$

$$T_1^* = FR_0(x) + E_1 e^{-Dx} \int_0^x e^{Dx} R_0(x) dx + G e^{-Dx}$$

onde, para simplificação de escrita, se fez

$$E = \frac{A}{u} \cdot \frac{B_1}{A_1 + B_1} \quad D = \frac{A}{u} \left[1 - \frac{A_1}{A_1 + B_1} \right]$$

$$E_1 = E \cdot \frac{A_1}{A_1 + B_1} \quad G = T_0 \cdot \frac{A_1}{A_1 + B_1}$$

1.3 — Fluxo térmico imposto na superfície exterior

1.3.0 — Pelas suas características particulares e interesse, consideramos primeiramente o caso da perturbação do caudal em escalão.

Introduzam-se as variáveis

$$\tau = At \quad (10.11)$$

$$X = A \frac{x}{u}$$

com o que 1.5 e 1.6 se escrevem

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial X} - (T_1 - T) = 0 \quad X \geq 0 \quad \tau > 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial \tau} + C(T_1 - T) = Q(X) \quad X \geq 0 \quad \tau > 0$$

onde se fez

$$C = \frac{A_1}{A} = \frac{1}{\beta^2 - 1} \frac{c \rho}{c_1 \rho_1} \quad \text{sendo } \beta = \frac{b}{a} \quad (1.13)$$

$$Q(X) = \frac{Q_1}{A} \left(\frac{Xu}{A} \right)$$

A solução obtém-se das equações anteriores fixando as condições iniciais e aos limites:

$$T = \varphi(\tau) \quad X = 0 \quad \tau \geq 0 \quad (1.14)$$

$$\begin{aligned} T &= F(X) & X > 0 & \tau = +0 \\ T_1 &= F_1(X) & X \geq 0 & \tau = +0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

1.3.1 — A solução do problema obtém-se de

$$\begin{aligned} T(X, \tau) &= U(X, \tau) + V(X, \tau) \\ T_1(X, \tau) &= U_1(X, \tau) + V_1(X, \tau) \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde $U(X, \tau)$ e $U_1(X, \tau)$ são tais que

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + \frac{\partial U}{\partial X} - (U_1 - U) = 0 \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial \tau} + C(U_1 - U) = 0$$

$$\begin{aligned} U &= F(X) & X > 0 & \tau = +0 \\ U_1 &= F_1(X) & X \geq 0 & \tau = +0 \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$U = \varphi(\tau) \quad X = 0 \quad \tau \geq 0 \quad (1.19)$$

e $V_1(X, \tau)$ e $V_2(X, \tau)$ tais que

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial X} - (V_1 - V) = 0 \quad X \geq 0 \quad \tau \geq 0 \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial \tau} + C(V_1 - V) = Q \quad X \geq 0 \quad \tau \geq 0$$

$$\begin{aligned} V = V_1 &= 0 & X \geq 0 & \tau = 0 \\ V = V_1 &= 0 & X = 0 & \tau \geq 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

1.3.2 — A solução das equações anteriores pode obter-se usando a transformada de Laplace, em relação à qual adoptaremos as seguintes convenções:

Se $\psi(X, \tau)$ designa uma função genérica de X e τ , $\bar{\psi}(X, s)$ designa a sua transformada de Laplace, relativamente a τ , definida por

$$\bar{\psi}(X, s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} \psi(X, \tau) d\tau \quad s > 0$$

Adoptando-se também a simbologia:

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(X, s) \supset \psi(X, \tau) & \text{--- para designar a transformada} \\ \psi(X, \tau) \subset \bar{\psi}(X, s) & \text{--- para designar a transformada} \\ & \text{inversa (ou original da função)} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Fazendo a transformada de Laplace de 1.17 e atendendo a 1.18, obtém-se

$$\begin{aligned} (s + 1) \bar{U} + \frac{\partial \bar{U}}{\partial X} - \bar{U}_1 &= F(X) & X \geq 0 \\ (s + C) \bar{U}_1 - C\bar{U} &= F_1(X) & X \geq 0 \end{aligned} \quad (1.23)$$

e de 10.19:

$$\bar{U} = \bar{\varphi} \quad X = 0 \quad (1.24)$$

Eliminando \bar{U}_1 em 10.23

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial X} = -\alpha \bar{U} + f(X, s) \quad (1.25)$$

onde

$$\alpha = s + \frac{s}{s + C} \quad (1.26)$$

$$f(X, s) = \frac{1}{s + C} [F_1(X) + (C + s) F(X)] \quad (1.27)$$

e 1.25 é a equação diferencial ordinária de primeira ordem, linear em \bar{U} , pelo que a sua solução é

$$\bar{U} = e^{-\alpha X} \int_0^X e^{\alpha \xi} f(\xi, s) d\xi + \bar{\varphi} e^{-\alpha X} \quad (1.28)$$

Obtido $U(X, \tau) \subset \bar{U}(X, s)$, $U_1(X, \tau)$ determina-se imediatamente da segunda equação 10.17:

$$U_1 = F_1(X) e^{-C\tau} + C \int_0^\tau e^{-C(\tau-\xi)} U(X, \xi) d\xi \quad (1.29)$$

1.3.3 — Antes de procedermos à inversão de 1.28 será de interesse verificar o que traduz a solução de 1.17, em transmissão do calor, quando $F(X)$ e $F_1(X)$ forem funções arbitrárias de X .

Se $F(X) = F_1(X) = 0$, tal corresponde a um permutador inicialmente a temperatura zero e 1.28 reduz-se ao segundo termo do segundo membro. A solução representa neste caso a resposta da temperatura do fluido em

X a uma perturbação do caudal e da temperatura de entrada. Se o caudal é constante, a solução corresponde ao caso habitual de um regenerador, e é, portanto, um aspecto particular do enunciado.

Como $F(X)$ e $F_1(X)$ podem representar a temperatura inicial, a solução permite estudar o funcionamento dum regenerador inicialmente a temperatura não uniforme, o que terá um particular interesse para a determinação do período óptimo de operação.

Se $F(X)$ e $F_1(X)$ são arbitrários, a solução determina-se da inversão de 1.28, o que obriga a definir $F(X)$ e $F_1(X)$. Todavia, no caso geral, a integração em 1.28 pode obter-se da expressão de recorrência equivalente à utilizada em trabalho anterior⁽¹⁾ Tal reduz a inversão de 1.28 a uma sucessão de aplicações do teorema do produto de transformadas ou de Borel (10), desde que os originais (ou inversões) dos vários factores sejam previamente conhecidos.

1.3.3.1 — Retome-se 1.28 e suponha-se $F(X)$ e $F_1(X)$ arbitrários.

Atendendo a que

$$\begin{aligned} \int_0^X F(X) e^{\alpha X} dX &= \frac{1}{\alpha} e^{\alpha X} \left[F(X) - \frac{F'(X)}{\alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{F''(X)}{\alpha^2} - \dots + \frac{(-1)^n}{\alpha^n} F^{(n)}(X) \right] - \\ & - \frac{1}{\alpha} \left[F(0) - \frac{F'(0)}{\alpha} + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.30)$$

10.28 pode escrever-se

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{1}{s + C} \cdot \frac{1}{\alpha} \left[F_1(X) - \frac{F_1'(X)}{\alpha} + \dots \right] - \\ & - \frac{1}{s + C} \cdot \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha X} \left[F_1(0) - \frac{F_1'(0)}{\alpha} + \dots \right] + \\ & + \frac{1}{\alpha} \left[F(X) - \frac{F'(X)}{\alpha} + \dots \right] - \\ & - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha X} \left[F(0) - \frac{F'(0)}{\alpha} + \dots \right] + \bar{\varphi} e^{-\alpha X} \end{aligned} \quad (1.31)$$

(1) Vid. *Rev. Port. Quim.*, **8**, 157, (1966), capítulo 3.

A inversão de 1.31 pode obter-se de vários modos, mas a utilização do teorema da convulsão é a mais útil pelas razões já indicadas. Qualquer que seja o método seguido, introduzem-se funções transcendentais que, no caso geral, haverá que determinar numericamente. Em realidade, essas funções podem reduzir-se a uma só e seus integrais, desde que os termos sejam convenientemente agrupados, o que simplifica a utilização das soluções e lhe aumenta, por outro lado, o domínio de aplicação, como já referido. Por ter sido pormenorizadamente estudada por GOLDSTEIN (16), utilizou-se a função $J(X, \tau)$ já citada, cuja definição se apresenta seguidamente a partir da sua transformada (1).

1.3.4 — Considere-se:

$$I_0(2\sqrt{X\tau}) \supset \frac{1}{s} e^{\frac{X}{s}} \quad (1.32)$$

cuja dedução figura em qualquer das obras citadas que tratam da transformada de Laplace. I_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero, ou, como por vezes se designa, a função de Bessel de ordem zero de argumento imaginário puro.

Do teorema da translação de s :

$$\frac{1}{s+1} e^{\frac{X}{s+1}} \subset e^{-\tau} I_0(2\sqrt{X\tau}) \quad (1.33)$$

Multiplicando ambos os membros por e^{-X} e integrando de 0 a X , obtém-se (2)

$$\frac{1}{s} \left[1 - e^{-\frac{sX}{s+1}} \right] \subset e^{-\tau} \int_0^X e^{-\xi} I_0(2\sqrt{\xi\tau}) d\xi$$

ou, atendendo a que $\frac{1}{s} \subset 1$,

$$\frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+1}} \subset 1 - e^{-\tau} \int_0^X e^{-\xi} I_0(2\sqrt{\xi\tau}) d\xi = J(X, \tau) \quad (1.34)$$

com o que se define a função $J(X, \tau)$ e a sua transformada.

De 1.34, e pelo teorema da dilatação ou mudança de escala, obtém-se:

$$\frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} \subset J(X, C\tau) \quad (1.35)$$

Algumas propriedades de $J(X, \tau)$ resultam imediatamente da sua definição (16):

$$J(X, 0) = e^{-X} \quad (1.36)$$

$$J(0, \tau) = 1$$

$$\limite_{\tau \rightarrow \infty} J(X, \tau) = 1 \quad (1.37)$$

$$\limite_{X \rightarrow \infty} J(X, \tau) = 0$$

$$J(X, \tau) + J(\tau, X) = 1 + e^{-(X+\tau)} I_0(2\sqrt{X\tau}) \quad (1.38)$$

$$J(X, X) = \frac{1}{2} \left[1 + e^{-2X} I_0(2X) \right] \quad (1.39)$$

$$J(X, \tau) = e^{-\tau} \int_X^\infty e^{-\xi} I_0(2\sqrt{\xi\tau}) d\xi \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} J(X, \tau) = -e^{-(X+\tau)} I_0(2\sqrt{X\tau}) \quad (1.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} J(X, \tau) &= e^{-(X+\tau)} \frac{\partial}{\partial \tau} I_0(2\sqrt{X\tau}) = \\ &= e^{-(X+\tau)} \left(\frac{X}{\tau} \right)^{1/2} \cdot I_1(2\sqrt{X\tau}) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Por outro lado, a transformada de $J(\tau, X)$ obtém-se de 1.38, 1.33 e 1.34:

$$J(\tau, X) \supset \frac{1}{s} \left(1 - \frac{1}{1+s} e^{-\frac{sX}{s+1}} \right) \quad (1.43)$$

donde

$$1 - J(\tau, X) \supset \frac{1}{s+1} \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+1}} \quad (1.44)$$

(1) GOLDSTEIN usou a transformada de Carson mas refunde-se a sua dedução na transformada de Laplace, por se afigurar mais conveniente à unidade da exposição do que a transposição directa do resultado de uma para a outra.

(2) Atenda-se a que se supõe implícita a referência à igualdade que define a transformada quando, por brevidade, se fala do sinal \subset ou \supset como de igualdade.

e fazendo a mudança de escala $\frac{1}{C}$ e a translação D ,

$$\left[1 - J(C\tau, X) \right] e^{-D\tau} \subset \frac{C}{(s+C+D)} \cdot \frac{1}{s+D} e^{-\frac{s+D}{s+C+D}X} \tag{1.45}$$

e de 1.44, usando o teorema do produto de transformadas:

$$e^{-C\tau} \int_0^\tau e^{C\xi} J(X, C\xi) d\xi = \frac{1}{C} \left[1 - J(C\tau, X) \right] \tag{1.46}$$

A seguinte relação, muito importante, pode ainda obter-se integrando por partes (1):

$$\int_0^\tau J(X, \xi) d\xi = \tau J(X, \tau) - X \left[1 - J(\tau, X) \right] + (X\tau)^{1/2} I_1(2\sqrt{X\tau}) e^{-(X+\tau)} \tag{1.47}$$

A expressão seguinte será também útil para o cálculo de alguns integrais e não é mais que a generalização de 1.41 e 1.42:

$$\frac{\partial^{m+n}}{\partial X^m \partial \tau^n} = (-1)^{n-1} e^{-(X+\tau)} \sum_{k=0}^{m+n-1} (-1)^k \cdot \frac{(m+n-1)!}{k!(m+n-1-k)!} \left(\frac{\tau}{X}\right)^{\frac{m-k-1}{2}} I_{m-k-1}(2\sqrt{X\tau}) \tag{1.48}$$

1.3.5 — Retomando 1.31, verifica-se que, atendendo à expressão de α , se pode escrever

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{F_1(X)}{s(s+C+1)} + \sum_{j=1}^n (-1)^j \frac{(s+C)^j}{[s(s+C+1)]^{j+1}} \cdot \\ &\cdot \frac{d^j}{dX^j} F_1(X) - e^{-sX} \cdot \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} \left[F_1(0) \cdot \right. \\ &\cdot \frac{1}{s+C+1} + \sum_{j=1}^n (-1)^j \frac{(s+C)^j}{(s+C+1)^{j+1} s^j} \cdot \\ &\cdot \left. \frac{d^j}{dX^j} F_1(X) \right] + \frac{s+C}{(s+C+1)} F(X) + \sum_{i=1}^m (-1)^i \cdot \\ &\cdot \frac{(s+C)^{i+1}}{[s(s+C+1)]^{i+1}} \frac{d^i}{dX^i} F(X) - e^{-sX} \frac{e^{-\frac{sX}{s+C}}}{s} \cdot \\ &\cdot \left[F(0) \frac{s+C}{s+C+1} + \sum_{i=1}^m (-1)^i \frac{(s+C)^{i+1}}{(s+C+1)^{i+1}} \cdot \right. \\ &\cdot \left. \frac{1}{s^i} \cdot \frac{d^i}{dX^i} F(X) \right] + e^{-sX} \cdot s \bar{\varphi} \cdot \frac{e^{-\frac{sX}{s+C}}}{s} \end{aligned} \tag{1.49}$$

onde n e m designam a ordem do último termo do desenvolvimento de $F(X)$ e $F_1(X)$, respectivamente. Como se verifica, o problema reduz-se ao teorema do produto de transformadas, cujos originais ou se determinam do teorema do desenvolvimento de Heaviside (pois se trata de fracções racionais), ou correspondem à função $J(X, C\tau)$, ou de ela se obtêm, como é o caso do último termo de 1.49.

O original de e^{-sX} traduz um atraso puro e do seu produto, pelos termos que afecta, resulta um original que apenas existe para $\tau > X$; para $\tau > X$, conclui-se, pelo teorema do produto ou do atraso, que a escala do tempo foi atrasada de X .

Do teorema do desenvolvimento de Heaviside resulta:

$$\frac{(s+C)^n}{[s(s+C+1)]^{n+1}} \subset \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\tau^{n+1-j}}{(n+1-j)!} [A_j e^{-(C+1)\tau} + B_j] \tag{1.50}$$

sendo

$$A_j = \frac{1}{(j-1)!} \left[\frac{d^{(j-1)}}{ds^{j-1}} \frac{(s+C)^n}{s^{n+1}} \right]_{s=-(C+1)} \tag{1.51}$$

$$B_j = \frac{1}{(j-1)!} \left[\frac{d^{j-1}}{ds^{j-1}} \left\{ \frac{(s+C)^n}{(s+C+1)^{n+1}} \right\} \right]_{s=0}$$

De igual modo:

$$\frac{(s+C)^n}{[s+C+1]^{n+1} s^n} \subset \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\tau^{1+n-j}}{(n+1-j)!} A_j e^{-(C+1)\tau} + \sum_{j=1}^n \frac{\tau^{n-j}}{(n-j)!} B_j \tag{1.52}$$

sendo A_j e B_j dados pelas expressões anteriores.

Obtém-se ainda:

$$\frac{(s+C)^{m+1}}{[s(s+C+1)]^{m+1}} \subset \sum_{i=1}^{m+1} \frac{\tau^{m+1-i}}{(m+1-i)!} \left[D_i e^{-(C+1)\tau} + E_i \right] \tag{1.53}$$

$$\begin{aligned} \frac{(s+C)^{m+1}}{(s+C+1)^{m+1} s^m} &\subset \sum_{i=1}^{m+1} \frac{D_i \tau^{m+1-i}}{(m+1-i)!} e^{-(C+1)\tau} + \\ &+ \sum_{i=1}^m \frac{\tau^{m-i}}{(m-i)!} E_i \end{aligned} \tag{1.54}$$

(1) Pode verificar-se directamente por derivação.

sendo agora

$$D_i = \frac{1}{(i-1)!} \cdot \left[\frac{d^{i-1}}{ds^{i-1}} \frac{(s+C)^{m+1}}{s^m} \right]_s = -(C+1) \tag{1.55}$$

$$E_i = \frac{1}{(i-1)!} \left[\frac{d^{i-1}}{ds^{i-1}} \frac{(s+C)^{m+1}}{(s+C+1)^{m+1}} \right]_s = 0$$

Como se verifica, os A_j , B_j , D_i e E_i determinam-se uma vez por todas e podem tabelar-se até qualquer m ou n em função de C . De 1.50 e 1.53 resultam, como casos particulares:

$$\frac{1}{s(s+C+1)} \subset \frac{1}{C+1} \left[1 - e^{-(C+1)\tau} \right] \tag{1.56}$$

$$\frac{s+C}{s(s+C+1)} \subset \frac{1}{C+1} \left[1 + e^{-(C+1)\tau} \right] \tag{1.57}$$

Para obter a solução é necessário inverter os termos que multiplicam e^{-sX} , o que se faz a partir do teorema do produto já referido e como se exemplifica seguidamente para um termo genérico:

$$\begin{aligned} \frac{e^{-\frac{sX}{s+C}}}{s} \cdot \frac{(s+C)^{m+1}}{(s+C+1)^{m+1} s^m} &\subset \int_0^\tau J(X, C\xi) \cdot \\ &\cdot \sum_{i=1}^{m+1} D_i \frac{(\tau-\xi)^{m+1-i}}{(m+1-i)!} \cdot e^{-(C+1)(\tau-\xi)} d\xi + \\ &+ \int_0^\tau J(X, C\xi) \sum_{i=1}^m E_i \frac{(\tau-\xi)^{m-i}}{(m-i)!} d\xi \quad \tau > 0 \end{aligned} \tag{1.58}$$

donde se obtém, por segunda aplicação do teorema,

$$\begin{aligned} e^{-sX} \frac{e^{-\frac{sX}{s+C}}}{s} \frac{(s+C)^{m+1}}{(s+C+1)^{m+1} s^m} &\subset \int_0^{\tau-X} J(X, C\xi) \cdot \\ &\cdot \sum_{i=1}^{m+1} D_i \frac{(\tau-X-\xi)^{m+1-i}}{(m+1-i)!} \cdot e^{-(C+1)(\tau-X-\xi)} d\xi + \\ &+ \int_0^{\tau-X} J(X, C\xi) \sum_{i=1}^m E_i \frac{(\tau-X-\xi)^{m-i}}{(m-i)!} d\xi \end{aligned}$$

para $\tau > X$ ⁽¹⁾ $\tag{1.59}$

Interessa, finalmente, obter a inversão do último termo em 1.49 porque a ele se reduz o caso em que a temperatura inicial é uniforme, e que se irá transformar de molde a obter a solução para uma temperatura de entrada arbitrária:

$$\begin{aligned} s\bar{\varphi} e^{-sX} \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} &= [s\bar{\varphi} - \varphi(0)] e^{-sX} \cdot \\ &\cdot \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} + \varphi(0) e^{-sX} \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} \end{aligned}$$

donde, atendendo a que

$$s\bar{\varphi} - \varphi(0) \subset \frac{d\bar{\varphi}}{d\tau}$$

se obtém

$$\begin{aligned} s\bar{\varphi} e^{-sX} \frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} &\subset \int_0^{\tau-X} \frac{d\varphi}{d\tau} (\tau-X-\xi) \cdot \\ &\cdot J(X, C\xi) d\xi + \varphi(0) \cdot J(X, C[\tau-X]) \end{aligned}$$

para $\tau > X$ $\tag{1.60}$

1.3.6 — Considere-se agora a solução das equações 1.20, sujeitas a 1.21, as quais exprimem o comportamento do permutador para uma perturbação arbitrária do caudal ou do fluxo imposto na sua superfície, quando a temperatura inicial é nula.

Fazendo a transformada de Laplace relativa a τ e atendendo a 1.21, obtém-se, de modo inteiramente análogo ao anterior:

$$\bar{V} = \frac{1}{s+C} e^{-\alpha X} \int_0^X e^{-\alpha\xi} \bar{Q} d\xi \tag{1.61}$$

Tal como anteriormente, determinaremos V , pois V_1 se obtém então directamente, tal como já referido para U_1 :

$$\begin{aligned} V_1(X, \tau) &= \int_0^\tau Q(X, \xi) e^{-C(\tau-\xi)} d\xi + \\ &+ C \int_0^\tau V(X, \xi) e^{-C(\tau-\xi)} d\xi \end{aligned} \tag{1.62}$$

⁽¹⁾ Como já referido, a função não se define para $\tau < X$.

Atendendo a 1.30, verifica-se que a inversão de 1.61, no caso geral, se pode obter pelo método anterior, mas usando uma vez mais o teorema do produto. Com efeito, de

$$\int_0^X \bar{Q}(\xi, s) e^{\alpha \xi} d\xi = \frac{e^{\alpha X}}{\alpha} \left[\bar{Q}(X, s) - \frac{1}{\alpha} \frac{d\bar{Q}}{dX} + \dots \right] - \frac{1}{\alpha} \left[\bar{Q}(0, s) + \dots \right] \quad (1.63)$$

verifica-se que é apenas necessário conhecer a inversão de $\frac{d^n}{dX^n} \bar{Q}(X, s)$ além das anteriormente consideradas.

Todavia, se Q se exprime pelo produto duma função só de τ , por uma função só de X , a solução obtém-se imediatamente das já deduzidas.

Com efeito, se

$$Q = F(X) \cdot \psi(\tau) \quad (1.64)$$

é, como facilmente se conclui,

$$\bar{V} = C \bar{\psi} \left\{ \frac{1}{s+C} \cdot \frac{1}{\alpha} \left[F_1(X) - \frac{F_1'(X)}{\alpha} + \dots \right] - \frac{1}{s+C} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha X} \cdot \left[F_1(0) + \dots \right] \right\} \quad (1.65)$$

Mas a inversão do último factor corresponde exactamente a um caso particular dos já tratados. Designando genéricamente por $Z(X, \tau)$ a sua transformada inversa, obtém-se para V :

$$V(X, \tau) = C \int_0^\tau \psi(\tau - \xi) Z(X, \xi) d\xi \quad (1.66)$$

pelo que é desnecessário considerar mais em particular este caso no sentido de obter uma solução analítica absolutamente geral.

1.3.7 — Em ambos os casos tratados se admitiu uma variação do caudal em escalão. Como se obteve a solução para condições iniciais quaisquer, é óbvio que a solução para uma variação arbitrária se pode obter reduzindo-a àquele caso.

Procedendo desse modo, é imediato ter em conta uma qualquer variação dos coeficientes de transmissão com o caudal.

1.4 — Temperatura imposta no fluido que contacta a superfície exterior

1.4.0 — No caso anterior a solução obteve-se dum sistema de equações não homogéneas. O caso que iremos tratar, como facilmente se conclui, é do mesmo tipo, pelo que as soluções se obtêm de modo formalmente análogo ao anterior. Para não sobrecarregar a exposição, limitar-nos-emos a tratar os pormenores que lhe são peculiares.

Tal como anteriormente, obtém-se a solução completa para o caso mais geral de perturbação da temperatura do meio exterior, da temperatura à entrada ou do caudal e para qualquer forma de condições iniciais.

1.4.1 — Nas variáveis X e τ , as equações 1.5 e 1.7, que traduzem o modelo, escrevem-se, admitindo que a perturbação do caudal, se existir, se verifica em escalão em $\tau = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial T}{\partial X} - (T_1 - T) &= 0 & X > 0 & \quad \tau > 0 \\ \frac{\partial T_1}{\partial \tau} + C(T_1 - T) + DT_1 &= R & X > 0 & \quad \tau > 0 \end{aligned} \quad (1.67)$$

sendo

$$\begin{aligned} C &= \frac{A_1}{A} \\ D &= \frac{B_1}{A} \\ R &= \frac{B_1 R_1}{A} \end{aligned} \quad (1.68)$$

As condições iniciais e aos limites serão, no caso geral:

$$\begin{aligned} T(X, 0) &= F(X) & X > 0 & \quad \tau = +0 \\ T_1(X, 0) &= F_1(X) & X \geq 0 & \quad \tau = +0 \\ T(0, \tau) &= \varphi(\tau) & X = 0 & \quad \tau > 0 \end{aligned} \quad (1.69)$$

1.4.2 — Tal como anteriormente, a solução obtém-se de

$$\begin{aligned} T(X, \tau) &= U^*(X, \tau) + V^*(X, \tau) \\ T_1(X, \tau) &= U_1^*(X, \tau) + V_1^*(X, \tau) \end{aligned} \quad (1.70)$$

em que

$$\frac{\partial U^*}{\partial \tau} + \frac{\partial U^*}{\partial X} - (U_1^* - U) = 0 \quad X \geq 0 \quad \tau \geq 0 \quad (1.71)$$

$$\frac{\partial U_1^*}{\partial \tau} + C(U_1^* - U^*) + D U_1^* = 0 \quad X \geq 0 \quad \tau \geq 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} T(X, 0) &= F(X) & X > 0 \quad \tau = +0 \\ T_1(X, 0) &= F_1(X) & X \geq 0 \quad \tau = +0 \\ T(0, \tau) &= \varphi(\tau) & X = 0 \quad \tau > 0 \end{aligned} \quad (1.72)$$

e

$$\frac{\partial V^*}{\partial \tau} + \frac{\partial V^*}{\partial X} - (V_1^* - V^*) = 0 \quad X \geq 0 \quad (1.73)$$

$$\frac{\partial V_1^*}{\partial \tau} + C(V_1^* - V) + D V_1^* = R \quad X \geq 0$$

$$\begin{aligned} V^*(X, 0) &= V_1^*(X, 0) = 0 & X \geq 0 \quad \tau > 0 \\ V^*(0, \tau) &= 0 & X = 0 \quad \tau > 0 \end{aligned} \quad (1.74)$$

1.4.3 — A solução dos sistemas de equações obtém-se, como anteriormente, usando a transformada de Laplace. Considerando 1.71 e atendendo a 1.72, obtém-se, de modo inteiramente análogo,

$$U^* = e^{-\alpha_1 X} \int_0^X e^{\alpha_1 \xi} f_1(\xi, s) d\xi + \bar{\varphi} \cdot e^{-\alpha_1 X} \quad (1.75)$$

sendo agora

$$\alpha_1 = s + \frac{s + D}{s + C + D} \quad (1.76)$$

$$f_1(X, s) = \frac{1}{s + C + D} [F_1(X) + (s + C + D) F(X)]$$

e, usando a expressão de recorrência 1.30, obtém-se para \bar{U}^* uma expressão análoga a 1.31

$$\begin{aligned} \bar{U}^* &= \frac{1}{s + C + D} \frac{1}{\alpha_1} \left[F_1(X) - \frac{F'(X)}{\alpha_1} + \dots \right] - \\ &- \frac{1}{s + C + D} \cdot \frac{1}{\alpha_1} \left[F_1(0) + \dots \right] e^{\alpha_1 X} + \\ &+ \frac{1}{\alpha_1} \left[F(X) + \dots \right] - \frac{1}{\alpha_1} \left[F(0) + \dots \right] e^{-\alpha_1 X} + \\ &+ \bar{\varphi} \cdot e^{-\alpha_1 X} \end{aligned} \quad (1.77)$$

A inversão obtém-se do mesmo modo, usando o teorema do produto das transformadas, conhecendo as respectivas inversões, ou originais. Salvo para $e^{-\alpha_1 X}$, todos se obtêm do teorema do desenvolvimento de Heaviside, como se exemplificou no caso anterior, originando o produto dum polinómio em τ por uma exponencial. Dada, porém, a forma de α_1 , será, para alguns termos, mais conveniente usar o resultado 1.45 ou o que a seguir se deduz e que resulta da já obtida para $J(X, C \tau)$.

De

$$\frac{1}{s} e^{-\frac{sX}{s+C}} \subset J(X, C \tau)$$

obtém-se, do teorema da translação de s ,

$$\frac{1}{s + D} e^{-\frac{(s+D)X}{s+D+C}} \subset e^{-D\tau} J(X, C \tau)$$

pelo que

$$\begin{aligned} \frac{1}{s + D} \cdot e^{-\alpha_1 X} &= \frac{1}{s + D} e^{-sX} \cdot e^{-\frac{(s+D)X}{s+D+C}} \subset \\ &\subset \gamma(\tau - X) e^{-D\tau} J(X, C \tau) \quad \tau \geq X \geq 0 \end{aligned} \quad (1.78)$$

onde

$$\begin{aligned} \gamma(\tau - X) &= 0 & \text{para } \tau < X \\ \gamma(\tau - X) &= 1 & \text{para } \tau > X \end{aligned}$$

Como se viu, os termos em que a expressão anterior figura como factor não se definem para $\tau < X$, o que separa a solução em dois domínios do tempo, tal como no caso anterior.

A inversão do último termo de 1.77, que traduz o efeito da perturbação na temperatura de entrada, apresenta-se também seguidamente:

$$\begin{aligned} (s + D) \bar{\varphi} \cdot \frac{1}{s + D} e^{-\alpha_1 X} &= \\ \left\{ \frac{d\bar{\varphi}}{d\tau} + \varphi(0) + D\bar{\varphi} \right\} \frac{1}{s + D} e^{-\alpha_1 X} &\subset \\ \subset \int_0^{\tau-X} \left[D \varphi(\tau - \xi) + \frac{d\varphi}{d\tau}(\tau - \xi) \right] e^{-D\xi} J(X, C\xi) + \\ + \varphi(0) \cdot J(X, C[\tau - X]) &\quad \tau > X \end{aligned} \quad (1.79)$$

(1) Note-se que, apesar de análoga a 1.17, esta equação traduz uma realidade física muito diferente, pois o anulamento do segundo membro não significa isolamento na superfície exterior, mas uma temperatura nula.

Quando $D \rightarrow 0$, tende-se para o isolamento completo na superfície exterior. Fisicamente corresponde ao caso anterior equivalente, como as soluções obtidas revelam, o que mostra a sua compatibilidade, como é de exigir, uma vez que as equações diferenciais de partida são nesse caso as mesmas.

1.4.4 — Considere-se agora o caso em que é perturbada a temperatura do meio exterior ou o caudal. De 1.73, atendendo a 1.74, obtém-se

$$\bar{V}^* = \frac{1}{s + C + D} e^{-\alpha_1 X} \int_0^X e^{\alpha_1 \xi} R(\xi, \tau) d\xi \quad (1.80)$$

e repetem-se, *mutatis mutandis*, as considerações feitas acerca de \bar{V} e \bar{U}^* , o que torna desnecessário considerá-lo mais em pormenor do ponto de vista analítico.

1.4.5 — Se o caudal varia de modo arbitrário, procede-se também neste caso como anteriormente.

10.5 — Casos particulares

10.5.0 — Se o regime inicial é estacionário e corresponde a um fluxo imposto na superfície exterior do tubo e a perturbação afecta apenas a temperatura à entrada, verifica-se que $F(X)$ e $F_1(X)$ são tais que

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial X} - (F_1 - F) &= 0 \\ C(F_1 - F) &= Q(X) \end{aligned} \quad (1.81)$$

Pelo que a solução é dada por

$$\begin{aligned} T &= U + F(X) \\ T_1 &= U_1 + F_1(X) \end{aligned} \quad (1.82)$$

sendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \tau} + \frac{\partial U}{\partial X} - (U_1 - U) &= 0 \\ \frac{\partial U_1}{\partial \tau} + C(U_1 - U) &= 0 \end{aligned} \quad (1.83)$$

$$\begin{aligned} U = U_1 = 0 & \quad X > 0 \quad \tau > 0 \\ U = \varphi(\tau) & \quad X = 0 \quad \tau > 0 \end{aligned}$$

e $U(X, \tau)$ não é mais que um caso particular de 1.17. A solução é, pois:

$$\begin{aligned} T &= F(X) & \text{para } \tau < X \\ T &= F(X) + \int_0^\theta \frac{d\varphi}{d\tau} (\theta - \xi) J(X, C\xi) d\xi + \\ &+ \varphi(0) J(X, C\theta) & \theta > 0 \end{aligned} \quad (1.84)$$

onde se fez:

$$\theta = \tau - X$$

Se a perturbação assume a forma duma variação brusca da temperatura, de valor $\varphi(0)$, é ⁽¹⁾, para $\tau > X$ ($\theta > 0$):

$$\begin{aligned} T &= \varphi(0) \cdot J(X, C\theta) + F(X) \\ T_1 &= C \int_0^\theta J(X, C\theta) e^{-C(\theta-\xi)} d\xi = \\ &= [1 - J(C\theta, X)] \varphi(0) + F_1(X) \end{aligned} \quad (1.85)$$

Pelo que é apenas necessário obter, para apreciação numérica, os valores de $J(X, \tau)$.

Dada a importância e frequência com que esta função aparece, é de interesse discutir a sua obtenção.

1.5.1 — A função $J(X, \tau)$, como já referido, foi pormenorizadamente estudada por GOLDSTEIN sob o aspecto dos seus desenvolvimentos assintóticos. Seguiremos, todavia, um processo mais directo, que consistirá em utilizar o ajustamento de KLINKENBERG (14), e apenas para o domínio que não seja abrangido deste modo, se recorre a outras expressões.

Em ordem às aplicações afigura-se o caminho mais indicado, tanto mais que KLINKENBERG indica expressamente qual o erro máximo cometido com a aproximação que considera. Deve referir-se que este autor não fez o estudo daquela função, mas os resultados transpõem-se.

Em função das variáveis introduzidas, obtém-se do trabalho de Klinkenberg:

(1) Como imediatamente se conclui, se a perturbação for constituída por escalões sucessivos separados dum dado intervalo, a solução é uma soma de termos como 1.84, um correspondente a cada nova perturbação.

$$J(X, \tau) \sim \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} - \sqrt{X} + \frac{1}{8\sqrt{X}} \right) \right] \quad (1.86)$$

para $\tau \geq 1$ e $X > 2$.

O erro é inferior a $\pm 0,006$ para $X = 2$; para $X = 4$ é menor que $\pm 0,001$, segundo aquele autor.

dade, determinar $J(\tau, X)$ e $J(X, \tau)$ para qualquer τ e $X \geq 2$, como imediatamente se conclui de

$$J(X, \tau) + J(\tau, X) = 1 + e^{-(X+\tau)} I_0(2\sqrt{X\tau}) \quad (1.88)$$

que anteriormente apresentamos e KLINKENBERG aparentemente não conhecia.

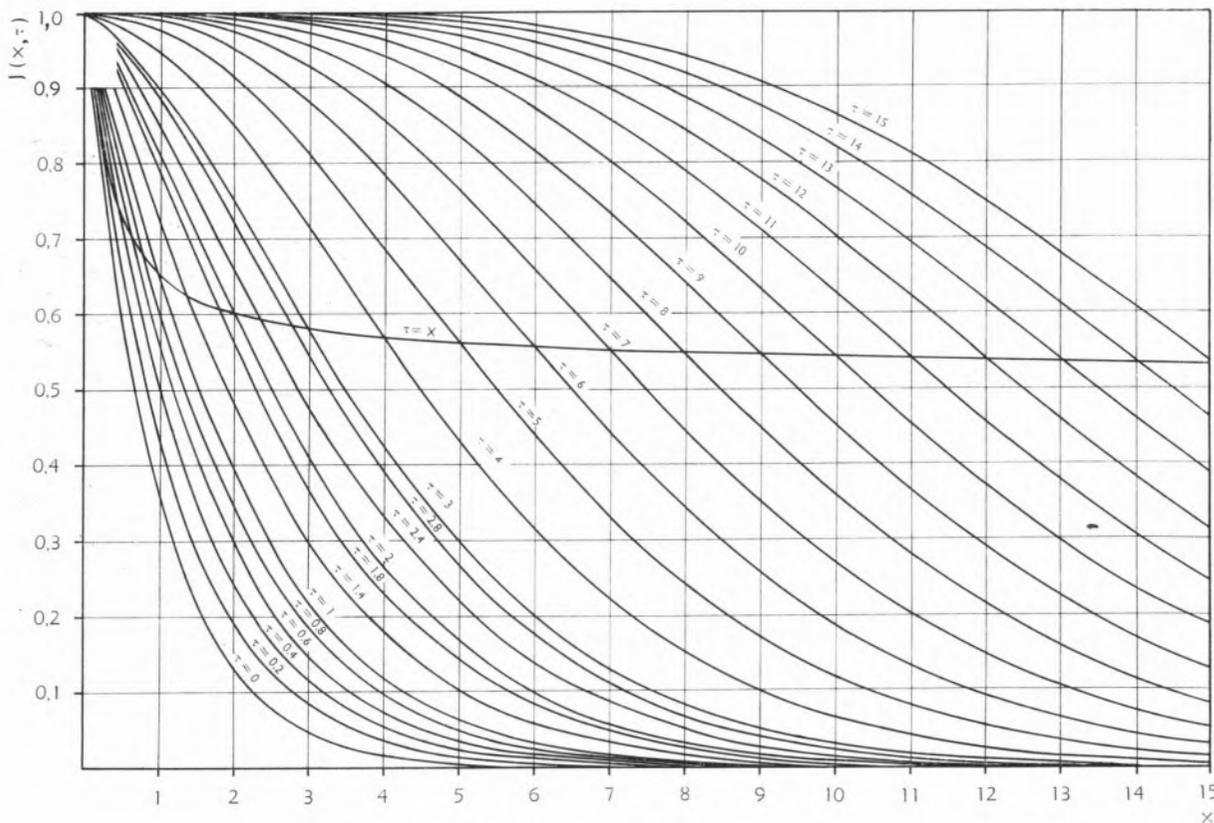


Fig. 1 — Função $J(x, \tau)$

De outra expressão dada por KLINKENBERG, extrai-se:

$$J(\tau, X) \sim 1 - \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \frac{1}{8\sqrt{\tau}} - \sqrt{X} + \frac{1}{8\sqrt{X}} \right) \right] \quad (1.87)$$

para qualquer τ e $X \geq 2$. O erro cometido, segundo afirma, é da mesma ordem do da expressão anterior, o qual tende para zero quando X tende para infinito. Efectivamente, verifica-se, das propriedades anteriormente apresentadas, que nos extremos do intervalo contidos no domínio de validade indicado ($\tau = 0$ e $\tau = \infty$; $X = \infty$) a expressão anterior satisfaz. Como o erro se afigura admissível, 1.87 permite, em reali-

Esta expressão permite fazer uma verificação indirecta da precisão enunciada, pois $J(X, X)$ pode calcular-se de 1.88 com boa precisão. Para $X = \tau$, 1.86 e 1.87 dão o mesmo valor. Por 1.88 deverá ser:

$$\operatorname{erf} \left(\frac{1}{4\sqrt{X}} \right) \simeq e^{-2X} I_0(2X) \quad (1.89)$$

o que se verifica com boa aproximação.

Afiguram-se pois aceitáveis as expressões anteriores nos domínios de aplicação.

Para $X \leq 1$ e $\tau \leq 1$ a expressão dada por GOLDSTEIN (coincide com a de SCHUMANN) é a mais indicada:

$$J(X, \tau) = e^{-(X+\tau)} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\tau}{X}\right)^{\frac{m}{2}} I_m(2\sqrt{X\tau}) =$$

$$= 1 - e^{-(X+\tau)} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{X}{\tau}\right)^{\frac{m}{2}} I_m(2\sqrt{X\tau}) \quad (1.90)$$

1.5.2— Se o regime inicial é estacionário e a perturbação é provocada pela adição brusca (em escalão) dum fluxo ΔQ , constante em toda a superfície, no instante $\tau = 0$, obtém-se

$$T = V + F(X) \quad (1.91)$$

$$T_1 = V_1 + F_1(X)$$

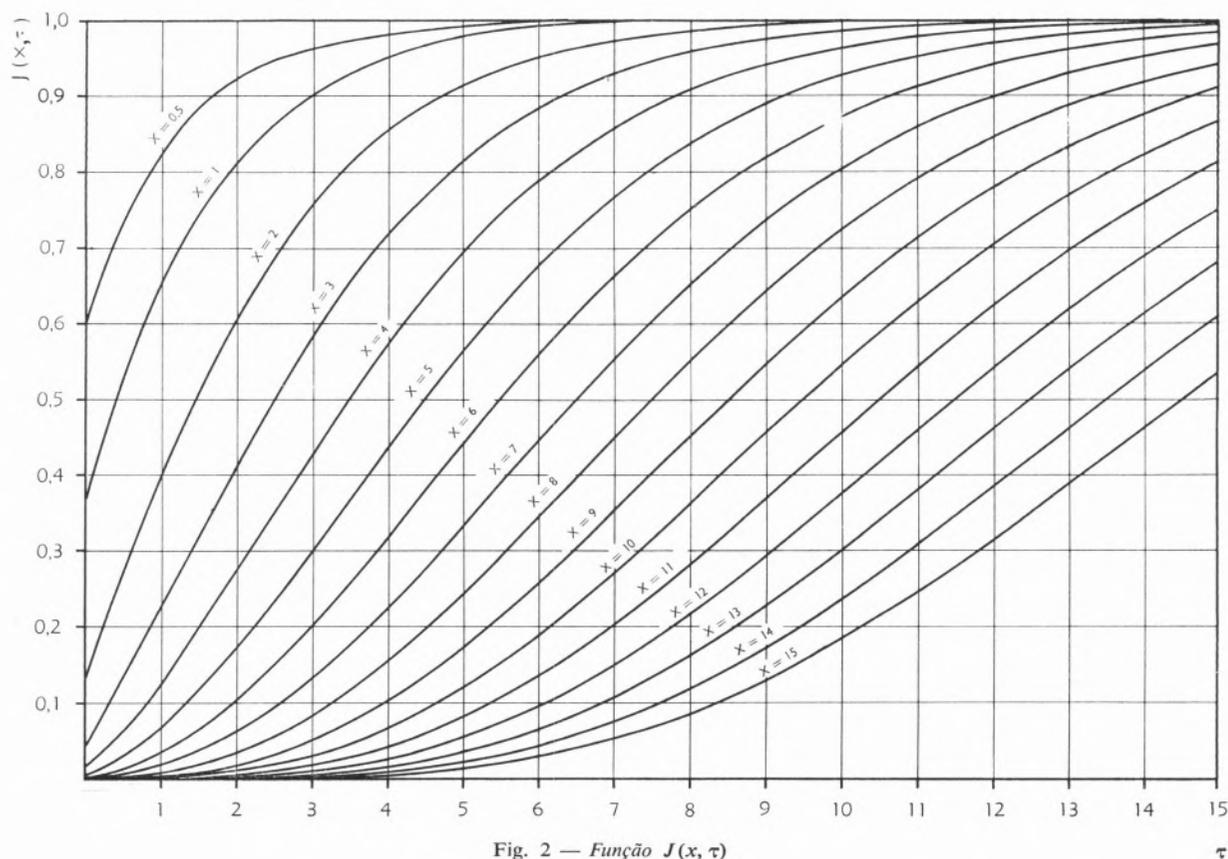


Fig. 2 — Função $J(x, \tau)$

bastando tomar os primeiros termos, como facilmente se conclui.

As expressões anteriores servem de base à representação gráfica que se faz para $J(X, \tau)$ — fig. 1 e 2. Para facilitar a interpolação apresenta-se a curva $J(X, X)$ e fazem-se duas representações, uma tomando como parâmetro τ e outra X

em que V e V_1 são dados por 1.20 (fazendo $Q = \Delta Q$) e $F(X)$ e $F_1(X)$ verificam 1.81.

Obtém-se, portanto,

para $\tau < X$:

$$\frac{V}{\Delta Q} = \frac{1}{(C+1)^2} \left[(C+1)\tau - 1 + e^{-(C+1)\tau} \right] \quad (1.92)$$

para $\tau > X$:

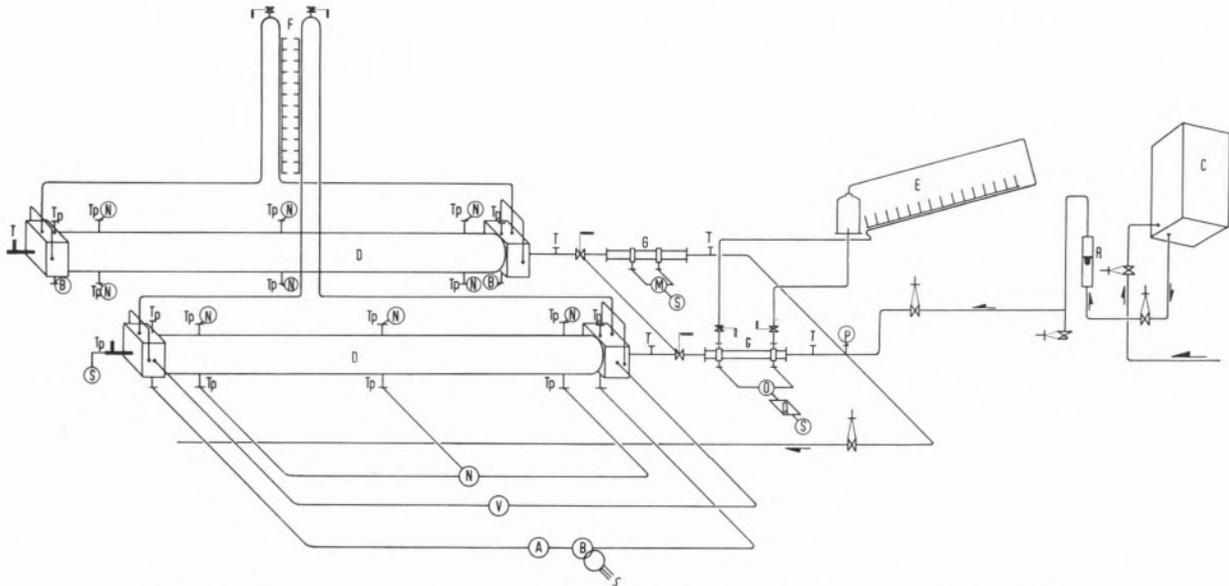
$$\frac{V}{\Delta Q} = \frac{1}{(C+1)^2} \left[(C+1)\tau - 1 + e^{-(C+1)\tau} \right] - \frac{1}{C+1} \int_0^\theta J(X, C\xi) d\xi + \frac{1}{C+1} e^{-(C+1)\theta} \int_0^\theta e^{(C+1)\xi} J(X, C\xi) d\xi \quad (1.93)$$

onde se fez, como anteriormente, $\theta = \tau - X$

tal significa que a capacidade térmica do fluido é desprezável face à do sólido.

Se $C \rightarrow \infty$, a temperatura do fluido é linear no tempo, atingindo-se o regime estacionário em $\tau = X$, como facilmente se conclui. Tal significa que é desnecessário considerar a inércia térmica do tubo.

1.5.3 — Se a perturbação afecta o fluxo na superfície exterior e a temperatura à entrada, sendo estacionário o regime inicial, conclui-se imediatamente das equações



- | | |
|--|--|
| A — Amperímetro | O — Tradutor de pressão diferencial em sinal eléctrico |
| B — Transformador | P — Manómetro |
| C — Reservatório de nível constante | Q — Conversor de frequência Sanborn 592-200 |
| D — Permutador | R — Rotâmetro |
| E — Micromanómetro diferencial | S — Oscilógrafo Sahborn 296 |
| F — Manómetro diferencial | T — Termómetro de mercúrio |
| G — Tradutor de caudal em pressão diferencial | Tp — Termopar |
| M — Tradutor de pressão diferencial em sinal eléctrico | V — Voltímetro |
| N — Potenciómetro automático Philips PRi3210 Ai00 | |

Fig. 3 — Esquema da montagem experimental

E para V_1

$$V_1 = \int_0^\tau \Delta Q e^{-C(\tau-\xi)} d\xi + C \int_0^\tau V(X, \xi) \cdot e^{-C(\tau-\xi)} d\xi = \frac{\partial V}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial X} + V \quad (10.94)$$

Se $C \rightarrow 0$, conclui-se que, se a perturbação é finita, a mesma não afecta o fluido (1).

Atendendo a que $C = \frac{1}{\beta^2 - 1} \cdot \frac{c \rho}{c_1 \rho_1}$, onde $\beta = \frac{b}{a}$ é o

quociente do raio exterior para o raio interior do tubo,

anteriores que a evolução se obtém somando as soluções correspondentes aos casos dos § 10.5.0 e § 10.5.2. Em particular, deve acentuar-se que as mesmas podem ser diferidas no tempo, havendo apenas que separar a solução nos períodos correspondentes e atender a que só são não nulos os termos correspondentes a cada perturbação a partir do instante em que a mesma é aplicada. Bastará pois, ao somar as soluções ante-

(1) A demonstração faz-se facilmente, sendo apenas conveniente extrair de ΔQ o factor em C introduzido na sua definição.

riores, considerar, para cada uma, uma escala de tempo que se inicia no momento em que a perturbação é aplicada.

Como se poderá verificar, se $C \rightarrow 0$, o regime estacionário levará, praticamente, mais tempo a atingir-se. Se $C \rightarrow \infty$, atinge-se, tal como no caso duma pertur-

Em particular, para a perturbação correspondente à temperatura de entrada será:

para $\tau < 0$

$$T = F(X) \quad (1.95)$$

para $\tau > X$

$$T = F(X) + b_1 \left\{ \theta J(X, \theta C) - X [1 - J(C \theta, X)] + \right.$$

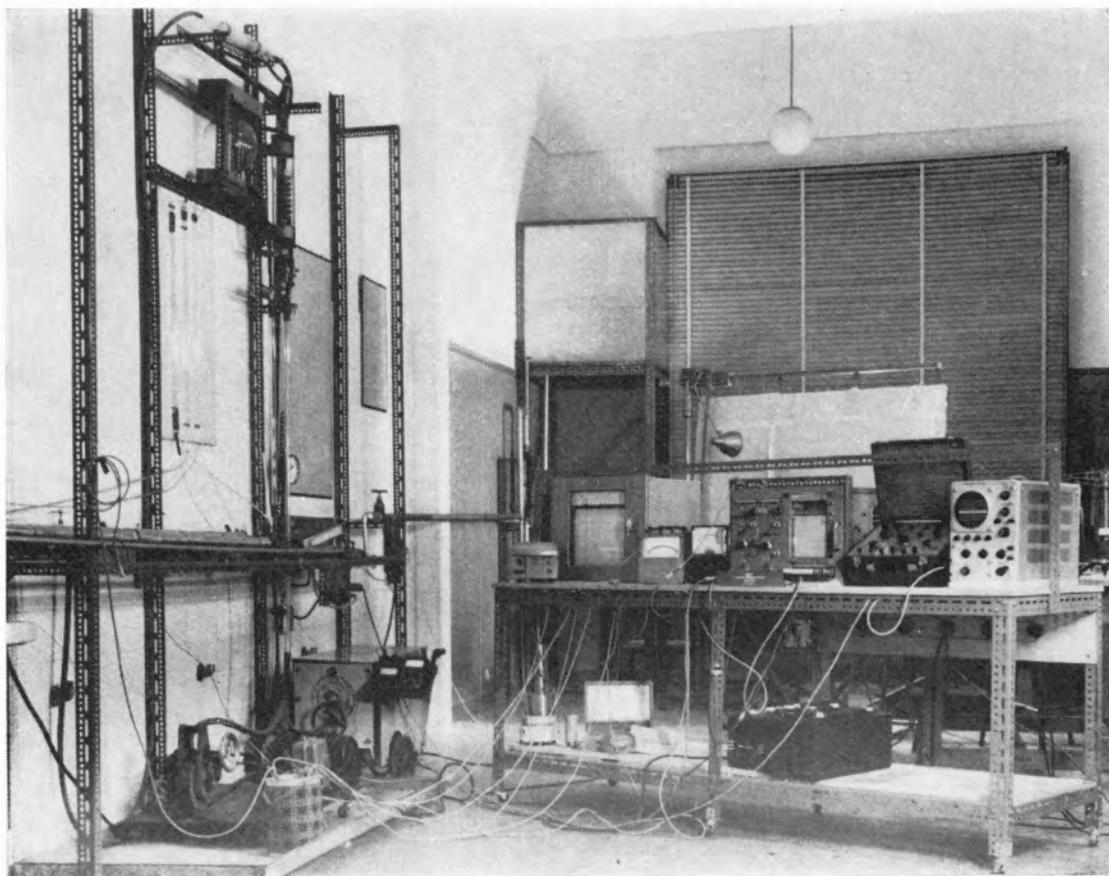


Fig. 4 — Aspecto da instalação

bação do fluxo, ao fim de $\tau_1 = X$, sendo τ contado a partir do momento da sua aplicação. Neste caso o regime estacionário atinge-se bruscamente em $\tau = \tau_1 + 0$.

1.5.4 — Se a perturbação da temperatura à entrada assume uma forma linear do tipo $a_1 + b_1 \tau$ e a perturbação do fluxo exterior é do tipo considerado no § 1.5.2, a solução completa obtém-se, também, de expressões já obtidas.

$$+ \left(\frac{X\theta}{C} \right)^{1/2} I_1 (2\sqrt{CX\theta}) e^{-(C\theta+X)} \left. \right\} + a_1 J(X, C\theta) \quad (1.96)$$

onde $\theta = \tau - X$.

A solução completa para as duas perturbações simultâneas, do fluxo e da temperatura à entrada, não é mais, *mutatis mutandis*, que a soma da expressão anterior com a de V , dada por 1.93.

Òbviamente, a temperatura do tubo determinava-se de modo análogo.

1 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1.0 — Valores obtidos

1.0.0 — Os resultados experimentais obtiveram-se no Laboratório de Transmissão do Calor do Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica, (I.A.C.) utilizando a montagem que se esquematiza na fig. 3 e de que se dá uma vista parcial na fig. 4.

A montagem utilizada, concebida para ensaios de outro tipo, presta-se aos ensaios efectuados no domínio que nos ocupa, à parte alguns aspectos que foram revistos e tidos em conta no projecto da montagem actualmente em execução. Os resultados apresentados consideram-se, por isso, em certa medida, de natureza preparatória.

1.0.1 — Na fig. 5 apresenta-se um conjunto típico de valores experimentais. O registo foi obtido num oscilógrafo Sanborn, modelo 296, no canal dotado do pré-amplificador tipo 350-1500, usando um termopar cromel-alumel, Thermocoax tipo 2ABA_c-10, com solda-

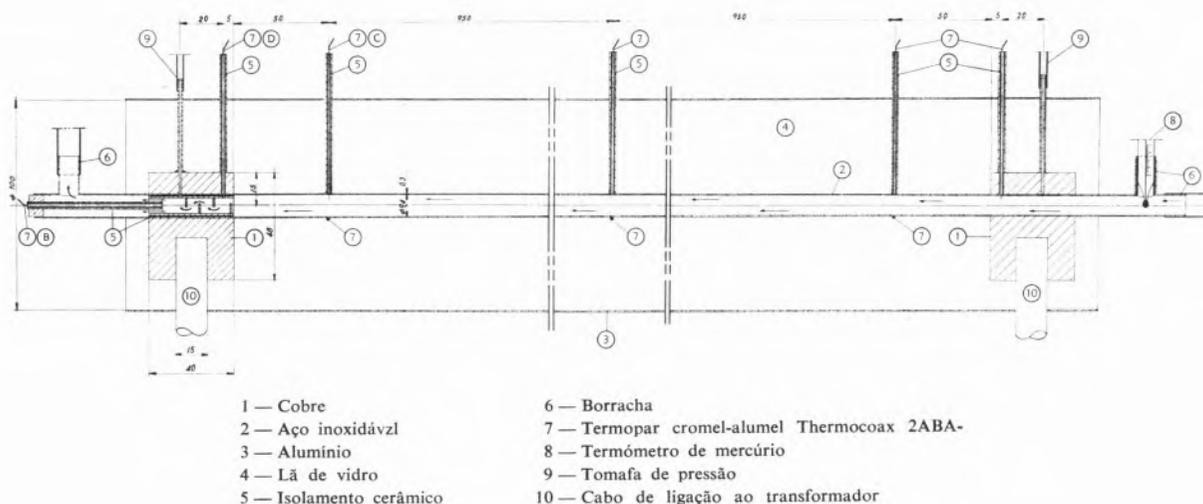


Fig. 5 — Permutador

Os valores que se apresentam, obtidos usando água como fluido aquecido, correspondem ao caso em que o transiente é provocado por uma variação brusca do fluxo térmico aplicado na superfície exterior.

O permutador, que se esquematiza na fig. 5, é essencialmente constituído por um tubo de aço inoxidável austenítico (composição aproximada: C ~ 0,12 %, Cr ~ ~ 18 %, Ni ~ 12 %) aquecido pela passagem da corrente eléctrica proveniente do secundário dum transformador de soldadura. A intensidade da corrente é regulável. O transiente foi provocado ligando bruscamente o transformador, após se ter estabelecido uma uniformidade de temperatura ao longo do tubo e de o caudal se ter estabilizado no valor desejado.

Antes e após o transiente o caudal lido nos aparelhos é aferido por pesagem.

dura quente isolada eléctricamente da bainha de protecção, o qual se referencia por B na fig. 5. Na mesma figura esquematiza-se ainda o dispositivo usado para provocar a mistura do fluido. Consegue-se assim uma temperatura média que se identifica com a da secção de saída no final do troço aquecido. O registo da força electromotriz dos restantes termopares, idênticos ao anterior, e que se assinalam nas fig. 4 e 5, foi obtido num potenciómetro automático Phillips tipo PR/3210 A/00. Este registo é descontínuo e, dado o tempo de resposta do aparelho, os valores obtidos têm apenas interesse para *contrôle* do andamento geral do ensaio e para a caracterização dos regimes estacionários inicial e final.

A temperatura de entrada da água, cerca de 24°C, manteve-se constante durante o ensaio. A precisão na

determinação das temperaturas em regime estacionário estima-se em cerca de $\pm 1,5\%$. Entre os valores calculados e obtidos por balanço térmico a diferença é de 3%.

1.0.2 — A concordância entre valores calculados e verificados é aceitável tendo em conta o modelo e a precisão experimental. Verificou-se, contudo, nos ensaios efectuados, que aqueles são superiores a estes. Tal constatou-se também nos únicos resultados experimentais

e a de quantidade de movimento). A diferença assim determinada é superior aos desvios entre os valores calculados e obtidos experimentalmente, com o que CLARK justifica as suas afirmações. Estas não se afiguram concludentes, apesar das incontroversas observações daquele autor acerca da variação da temperatura na secção do escoamento. Efectivamente, se a colocação radial do termopar é responsável pela obtenção de valores por defeito (para a temperatura) o erro traduz-se também nas perdas de calor através do isolamento,

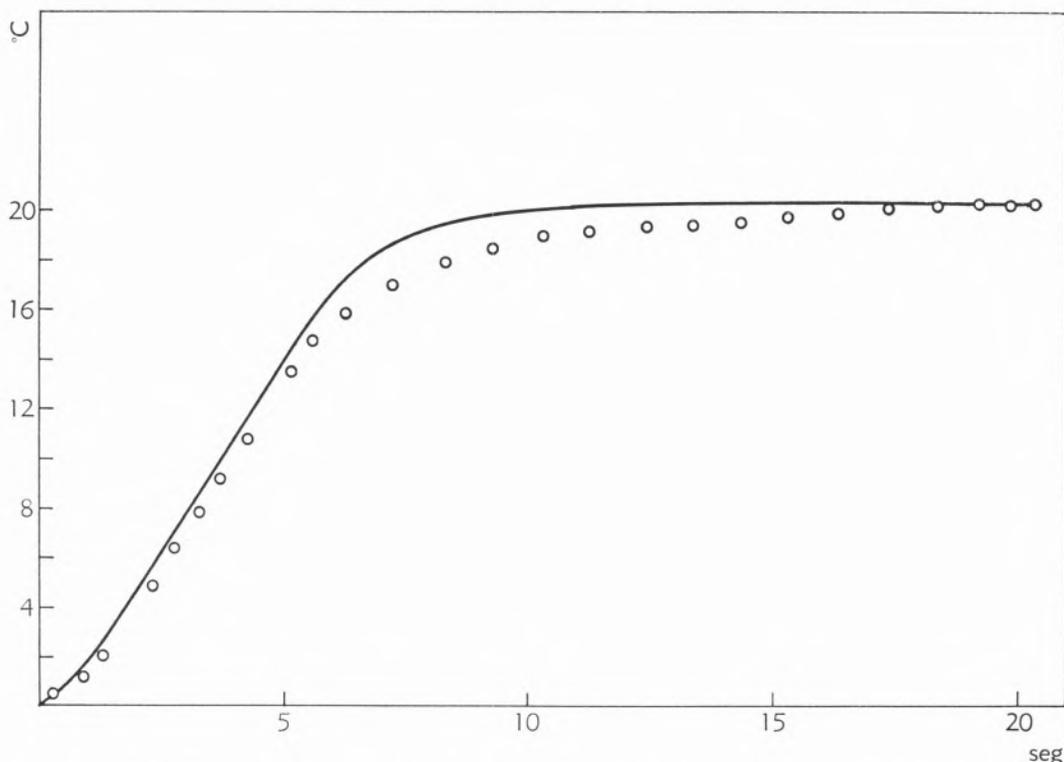


Fig. 6 — Valores calculados (traço contínuo) e experimentais para $q = 31 \text{ KW m}^{-2}$ e $u = 0,33 \text{ ms}^{-1}$

publicados, a nosso conhecimento, de ensaios equivalentes — os de CLARK 29. Este autor imputa a discrepância verificada, ao facto de não ter sido utilizado qualquer dispositivo que provocasse a mistura do fluido, na secção onde se fez a determinação da temperatura. Deste modo, o valor obtido não seria representativo da média na secção do escoamento, mas dum ponto (próximo) do eixo do tubo. Atendendo a que, entre o eixo do permutador e a superfície de aquecimento, a diferença de temperatura pode ser considerável, CLARK calculou o seu valor usando a analogia de Martinelli (entre a transmissão de calor

calculadas por balanço térmico no regime estacionário (final). Se o erro é importante, as perdas assim determinadas apresentar-se-ão certamente como anormais.

Tendo em conta aquelas observações, fez-se o registo contínuo da força electromotriz do termopar C e estabeleceu-se o balanço térmico correspondente ao regime estacionário final das leituras do termopar B . Alternativamente a C usou-se o termopar D , deslocando-se então o dispositivo de mistura de $\sim 30 \text{ mm}$, axialmente, no sentido do escoamento. Constatou-se deste modo que, dentro da precisão conseguida, as tempe-

raturas calculadas são superiores às determinadas experimentalmente, com ou sem mistura prévia do fluido antes do termopar usado para determinar a temperatura (que se identifica com a da secção de saída do permutador). Presume-se, por isso, que o desvio encontrado é inerente ao modelo e não a deficiências experimentais.

A conclusão anterior está de acordo, pelo menos qualitativamente, com as soluções analíticas, já citadas, obtidas para regime laminar⁽¹⁾, em que se adoptou

menor a variação com a temperatura (no domínio em que se verifica o transiente) do coeficiente de transmissão por convecção, ou quanto maior a capacidade térmica do tubo relativamente ao fluido (caracterizada por $1/C$). Estas condições, particularmente a última, verificam-se, por exemplo, nos sobreaquecedores e resobreaquecedores dum gerador de vapor.

Os ensaios a realizar visam esclarecer o que actualmente julgamos poder inferir-se. De qualquer modo, acen-

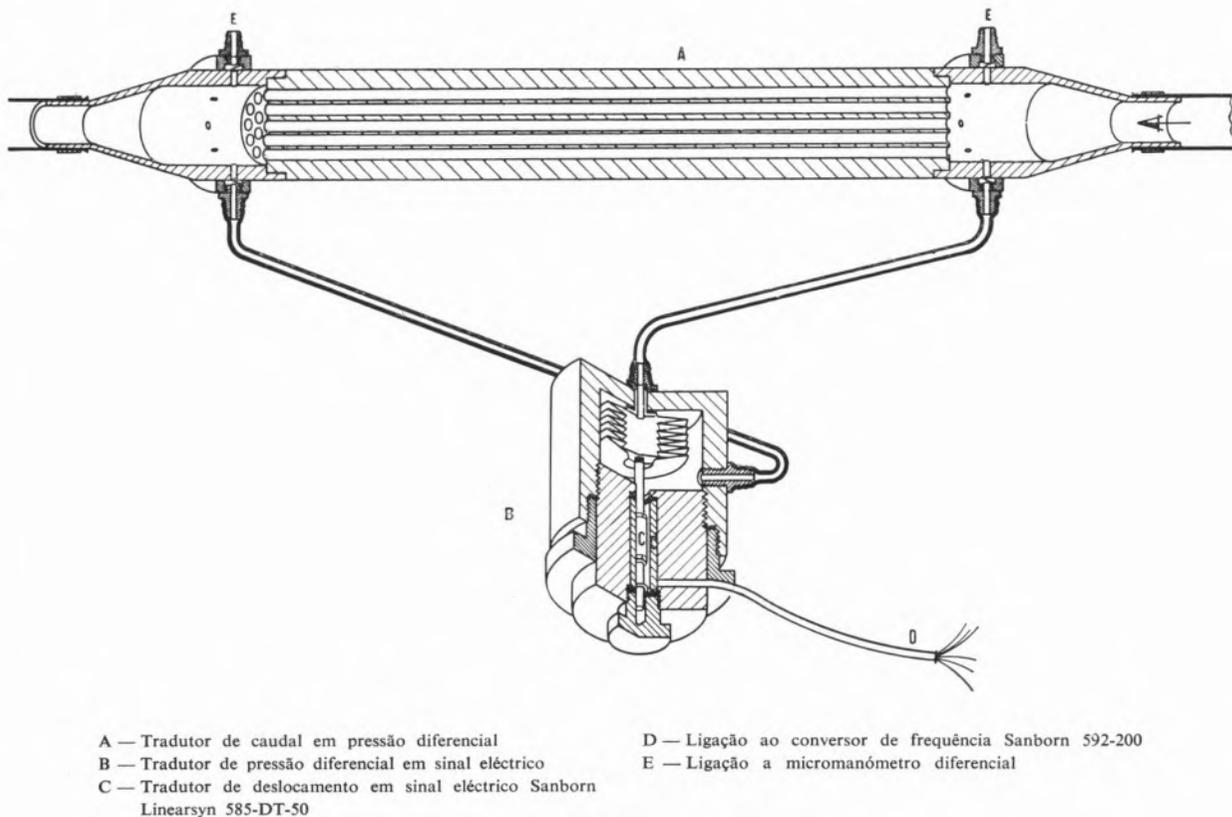


Fig. 7 — Aparelho de medição do caudal

um modelo menos restritivo e no qual o coeficiente de transmissão por convecção pode variar no tempo (e axialmente). Com efeito, comparando aquelas soluções com as que resultam do modelo adoptado nesta exposição, verifica-se que este tende a dar valores superiores para a temperatura durante o transiente, reduzindo-se a diferença com o aumento da inércia térmica do tubo. Apesar de não ser possível tirar conclusões absolutas, este facto, se reforça a hipótese de imputar à imperfeição do modelo os desvios verificados, sugere também que a concordância será tanto melhor quanto

tua-se que os valores obtidos se situam em domínio desfavorável e que os desvios verificados são aceitáveis no projecto e cálculo de equipamento industrial, na maioria dos casos, porque estão de acordo com a aproximação com que se conhecem os factores que intervêm na solução e com a precisão exigida ao resultado final. Tal aproximação justifica, pela finalidade das soluções, a adopção do modelo.

(1) Para o caso dum tubo, serão publicadas próximamente.

2.1 — Aspectos complementares

1.1.0 — A utilização, nos ensaios efectuados, de caudais relativamente pequenos (entre 0,02 kg/seg e 0,05 kg/seg) levantou problemas particulares quanto ao seu registo contínuo, para os quais se não encontrou solução satisfatória nas inúmeras referências consultadas. Efectivamente, verificou-se que o número de Reynolds, para a gama de caudais que interessava medir e com os diâmetros dos tubos que os ensaios impunham, correspondia a valores na região próxima à de transição. Tal reflectia-se nas calibrações efectuadas nos aparelhos construídos (*venturis* e «orifícios»), as quais apresentavam, para certos valores, dispersão acentuada. Por outro lado, a menos que se criassem perdas de carga excessivas no aparelho de medida, a diferença de pressões entre as tomadas de leitura, por demasiado pequena, provocava dificuldades acrescidas na sua tradução em deslocamento (e deste em sinal eléctrico) que permitisse o registo.

Aqueles motivos e a vantagem que haveria em dispor dum sinal eléctrico tanto quanto possível linear no caudal, sugeriram a solução que se esquematiza na fig. 7. Esta consistiu, essencialmente, em utilizar tubos em paralelo em número e diâmetro tais que o escoamento neles fosse laminar e de comprimento suficiente para que a perda de carga obtida permitisse a sua tradução com uma precisão de acordo com os aparelhos de que se dispunha.

Na figura representa-se também o aparelho construído para «traduzir» a diferença de pressão em deslocamento e deste em sinal eléctrico, no qual se utilizou o tradutor Sanborn Linearsyn 585 DT-50 associado ao conversor da mesma marca modelo 592-200. O registo foi feito usando o canal equipado do pré-amplificador Sanborn modelo 350-1000, do oscilógrafo já referido. Paralelamente com o tradutor foi usado um micromanómetro de água, tanto na calibração em regime estacionário como durante os ensaios, para detecção de eventuais desvios.

No seu conjunto, e no domínio de 0,01 a 0,05 kg/seg para o caudal, obteve-se uma dispersão de cerca de $\pm 3\%$ relativamente a uma variação linear, utilizando água a cerca de 24°C.

Presume-se que, aumentando o comprimento ou reduzindo o diâmetro dos tubos em paralelo, se consiga

uma melhor precisão por se diminuir o efeito da região de entrada.

A calibração apenas se fez para água a cerca de 24°C, mas é previsível a influência da temperatura pelo seu efeito na viscosidade, motivo por que aquela é controlada cuidadosamente.

2.1.3 — Fazendo o registo contínuo da temperatura e do caudal durante os ensaios referidos no § 1.0, constatou-se que o transiente na temperatura é acompanhado dum transiente no caudal. O fenómeno, previsível e facilmente detectável, resulta da redução da viscosidade com o aumento de temperatura do fluido. Os seus efeitos reduzem-se aumentando a perda de carga antes da entrada no permutador.

Mais importante, e a nosso conhecimento nunca assinalado, é o facto que inúmeras vezes observámos de o caudal variar em torno de um valor médio, com periodicidade definida, mas dependente do fluxo térmico, da variação da pressão à entrada do permutador com o caudal e da perda de carga no tubo aquecido. Se a pressão à entrada do tubo é sensivelmente constante, o que sucede se o mesmo se encontra em paralelo com outros tubos, a amplitude aumenta com o aumento da perda de carga no troço aquecido; reduz-se com o aumento da perda de carga a montante deste.

Correlativamente com a oscilação do caudal, verifica-se a oscilação da temperatura do fluido à saída das desfasada.

A oscilação justifica-se, em primeira aproximação, pelo atraso na variação da temperatura do fluido relativamente à perturbação do caudal, associado à redução da perda de carga com a temperatura. Este aspecto será abordado em pormenor em trabalho a publicar.

Prevê-se que, à parte o interesse em assinalar a existência dum fenómeno deste tipo, a sua consideração seja importante em permutadores de calor onde as condições de funcionamento sejam tais que a viscosidade do fluido varie de modo apreciável entre a entrada e a saída, sobretudo se for no troço aquecido que a perda de carga seja dominante. Deve notar-se que os permutadores de calor industriais são usualmente constituídos por grande número de tubos em paralelo, tal como os feixes de aquecimento dum gerador de vapor.

BIBLIOGRAFIA

1. Stodola, A., *Tech. Rund. Sulzer*, n.º 1 (1934)
2. Profos, P., «Vektorielle Regeltheorie», Leeman, Zurich, 1944.
3. Laübli, F. e Acklin, L., *Tech. Rund. Sulzer*, n.º 4 (1960).
4. Laübli, F., *Tech. Rund. Sulzer*, n.º 2 (1961).
5. Anzelius, A., *Z. Angew. Math. Mech.*, 6, 291 (1926).
6. Nusselt, W., *Z. Ver. Deut. Ing.*, 71, 85 (1927).
7. Schumann, T. E. W., *J. Franklin Inst.*, 208, 405 (1929).
8. Hausen, H., «Habilitationsschrift», Tech. Hochschule, München, 1927.
9. Hausen, H., *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 173, (1929).
10. Furnas, C. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 24, 142 (1930).
11. Domingos, J. J. D., *Técnica*, 37, 33 (1962).
12. Domingos, J. J. D., *Técnica*, 39, 529 (1964).
13. Thomas, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1664 (1944).
14. Klinkenberg, A., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1992 (1948).
15. Walter, J. E., *J. Chem. Phys.*, 13, 332 (1945).
16. Goldstein, S., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A—219, 151 (1953).
17. Rizika, J. W., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 76, 411 (1954).
18. Dusinberre, G. M., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 76, 421 (1954).
19. Dusinberre, G. M., «Heat Transfer Calculations by Finite Differences», International Textbook Co., Scranton, 1961.
20. Liébaut, A., «Journées Internationales de la Transmission de la Chaleur», Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, Paris, 1961, p. 985.
21. Lévêque, M., *Rev. Gén. Thermique*, 2, 155, (1963).
22. Rea, S. E. e Ablow, G. M., *Trans. Im. Soc. Mech. Engrs.*, 79, 1536 (1957).
23. Véron, M., *Bull. Tech. Soc. Franc. Babcock & Wilcox*, n.º 17 (1944).
Véron, M., *Bull. Tech. Soc. Franc. Babcock & Wilcox*, n.º 18 (1945).
24. Cohen, W. C. e Johnson, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1031 (1956).
25. Mozley, J. M., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1035 (1956).
26. Paynter, H. M. e Takahashi, Y., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 78, 749 (1956).
27. Risika, J. W., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 78, 1407 (1956).
28. Profos, P., *Tech. Rud. Sulzer*, n.º 4 (1958).
29. Clark, J. A. Arpacı, V. S. e Treadwell, K. M., «Am. Soc. Mech. Engrs. Paper», 57-SA-14, 1957.
30. Arpacı, V. S. e Clark, J. A., «Am. Soc. Mech. Engrs. Paper», 57-HT-6, 1957.
31. Arpacı, V. S. e Clark, J. A., *J. Heat Transfer*, 81, 253 (1959).
32. Martin, A., *Rev. Universelle Mines*, 15, 611 (1959).
33. Vandeghen, A., *Rev. Universelle Mines*, 15, 616 (1959).
34. Thal-Larsen, H., *J. Basic Eng.*, 82, 489 (1960).
35. Yang, W. J., Clark, J. A. e Arpacı, V. S., «Am. Soc. Mech. Engrs. Paper», 60-WA-127, 1960.
36. Hempel, A., *J. Basic Eng.*, 83, 244 (1961).
37. Doggett, W. O. e Arnold, E. L., *J. Heat Transfer*, 83, 423 (1961).
38. Loeb, J., «Journées Internationales de la Transmission de la Chaleur», Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, Paris, 1961, p. 975.
39. Deloux, G., «Journées Internationales de la Transmission de la Chaleur», Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, Paris, 1961, p. 1007.
40. Enns, M., *J. Heat Transfer*, 84, 375 (1962).
41. Campbell, D. P., «Process Dynamics», John Wiley & Sons, New York, 1958.
42. Yang, J., «Am. Soc. Mech. Engrs. Paper», 62-HT-21, 1962.
43. Stermole, F. J. e Larson, M. A., *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, 2, 63 (1963).
44. Koppel, L. B., *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, 1, 131 (1962).
45. Gartner, J. R. e Harrison, H. L., *Trans. A. S. H. R. E.*, 69, 323 (1963).
46. Thal-Larsen, H. e Loscutoff, W. V., *J. Basic Eng.*, 86, 23 (1964).
47. Ivernel-Maür, A., *Rev. Gén. Thermique*, 3, 895 (1964).
48. Yang, W. J., *J. Heat Transfer*, 86, 133 (1964).
49. Profos, P., *Energie*, n.º 11, 408 (1955).
50. Chien, K. L., Ergin, E. I. Ling, C. e Lee, A., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 80, 1809 (1958).
51. Profos, P., «Die Regelung von Dampfanlagen», Springer-Verlag, Berlin, 1962.
52. Doležal, R., «Durchlaufkessel», Vulcan-Verlag, Essen, 1962.
53. Doležal, R., «Großkessel-Feurungen», Springer-Verlag, Berlin, 1961.
54. Laübli, F., Argersinger, J. I., Voegeli, E. F. e Scutt, E. D., «Nat. Power Conf. Paper», CP 63-1409, Cincinnati, 1963.
55. Watamori, T., *Bull. JSME*, 6, 94 (1963).
56. Yoshikawa, J., *Bull. JSME*, 6, 86 (1963).
57. Allen, R. W. e Eckert, E. R. G., *J. Heat Transfer*, 86, 301 (1964).

58. Schncider, P. J., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **79**, 765 (1957).
59. McAdams, W. H., «Heat Transmission», McGraw-Hill, New York, 1954.
60. Kern, D. Q., «Process Heat Transfer», McGraw-Hill, New York, 1950.
61. Sparrow, E. M. e Siegel, R., *J. Heat Transfer*, **82**, 170, (1960).
62. Siegel, R. e Perlmutter, M., *J. Heat Transfer*, **84**, 111, (1922).
63. Siegel, R. e Perlmutter, M., «International Developments in Heat Transfer», Proc. 1961-62 Intern. Heat Transfer Conf., Am. Soc. Mech. Engrs, New York, p. 517.
64. Siegel, R. e Perlmutter, M., *J. Heat Transfer*, **85**, 359, (1963).
65. Siegel, R., *Intern. J. Heat Mass Transfer.*, **6**, 607 (1963).
66. Kutateladze, S. S., «Fundamentals of Heat Transfer», Edward Arnold, London, 1963.
67. Hartnett, J. P., «Recent Advances in Heat and Mass Transfer», McGraw-Hill, New York, 1961.
68. Hrynyszak, W., «Heat Exchangers», Butterworths, London 1958.
69. Baker, H. M., Ryder, E. A. e Baker, N. H., «Temperature Measurement in Engineering», vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1953.
70. Baker, H. M., Ryder, E.A. e Baker, N. H., «Temperature Measurement in Engineering», vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1961.
71. Ibele, W., «Modern Developments in Heat Transfer», Academic Press, New York, 1963.
72. Clark, J. A., «Theory and Fundamental Research in Heat Transfer», Pergamon Press, 1963.
73. Jakob, N., «Heat Trausfer», vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1957.
74. Domingos. J. J. D., *Técnica*, **38**, 27, (1963)

ABSTRACT

The analytical solutions of the dynamics of a simple heat exchanger are determined for arbitrary variations in the flow rate, in the thermal flux, in the entrance temperature of the internal fluid, in the external fluid temperature and in the wall temperature or in the convection transmission coefficients in any of the surfaces. In every case, besides the usual functions, a J function (x, τ) whose properties, asymptotic developments and graphic representation are described, is present. The solution and the experimental results for the transient regime arising from a sudden variation of the thermal flux imposed on the external surface, are compared. The concordance is acceptable. The tests also showed the possibility of self-excited oscillation of the flow in a single phase.



ACTUALIDADES

AS LEIS DA NATUREZA E A INSUFICIÊNCIA HUMANA

O homem tem o incontestável direito e até mesmo a obrigação de procurar, pelo menos, aproximar-se do conhecimento da Natureza, já que é insuficiente o seu cérebro para a conhecer realmente em toda a sua extensão; e não pode deixar de recorrer, para descrever as suas observações teóricas ou práticas, a uma terminologia que será forçosamente insuficiente porque é grosseira, esquemática e simplificada. É isto válido por exemplo para os fenómenos bioquímicos cuja terminologia demonstra cada vez mais, à medida que a ciência vai progredindo, aquela insuficiência.

A química orgânica e inorgânica criaram, por exemplo, a definição da catálise e a classificação dos seus agentes, que são desmentidas pelo progresso da Bioquímica. Esta ciência muito sofreu por ter sido estudada inicialmente por médicos e só mais tarde pelos químicos, os quais vieram encontrar já uma literatura que sofrera «deformação profissional». Assim, muitas vitaminas foram definidas como alimentos essenciais, quando o químico viu nelas simples constituintes de biocatalisadores.

Ora verificou-se recentemente que a catálise bioquímica tem aspectos energéticos que desmentem formalmente a definição química, a qual de maneira nenhuma aceita que um catalisador possa actuar produzindo transferências de energia.

É exemplo típico o coenzima A — termo que define o factor activo dum catalisador fermentativo — cuja constituição bem conhecida não só prevê uma Vitamina B como constituinte, o ácido pantoténico, mas também uma ligação «rica em energia», segundo uma nomenclatura que devia ser de qualquer modo posta de parte. Mas, para todos os efeitos, o CoA (forma abreviada) não só é catalisador quando ligado ao apofermento que garante a sua especificidade e eficácia, mas também composto de alto potencial energético. Reagindo pois

o coenzima quimicamente — e é essa a função dos cofermentos — a acilação subsequente é acompanhada por variação da energia livre que é transferida para permitir aquela síntese e que é proveniente duma ligação química cuja rotura produz aquele efeito energético.

São ainda exemplos as carboxilações que introduzem anidrido carbónico no substrato biológico, e seus catalisadores. A biotina, por exemplo, carboxila e ao mesmo tempo fornece a energia necessária àquele processo sintético endergónico. Não é impossível que venham ainda a ser classificados como catalisadores as clorofilas da fotossíntese até agora chamados «fotossensibilizadores» (de acção ainda enigmática) apesar de não obedecerem à definição clássica de catálise no que respeita à energia.

É verdade que os catalisadores clássicos da química pura habitualmente não têm estrutura com dois constituintes, o cofermento e o suporte proteico apoenzimático mas, mesmo no organismo, existem enzimas sem coenzimas análogos aos dos catalisadores acima mencionados, falando-se, em outros casos, em virtude de ligações especiais entre o apo- e o coenzima, também de co-substrato, termo que substitui o coenzima. Não nos custa encarar o co-substrato na química clássica; na formação dos ésteres, por exemplo, o ácido sulfúrico funciona como catalisador e o álcool como co-substrato.

É espantosa a evolução da definição de catálise desde os tempos de Berzelius. Surgiu com W. Ostwald a teoria mecânica, edificada essencialmente sobre bases cinéticas e a seguir a de Mittasch e seus catalisadores mistos. Não é esta a altura de fazer a história da doutrina moderna que introduziu o conceito de diminuição da energia de activação, e ainda da afinidade, considerada sobretudo na biocatálise, mas as fermentações com as suas implicações energéticas acima consideradas, vão criando, sem dúvida, novas perspectivas neste ramo cada vez mais actual.

Parece-nos até duvidoso se realmente poderá manter-se o termo catalisador como substância definida, se não deve começar a falar-se antes só de *acção catalítica*, no sentido de activação do composto a reagir (coenzima) mediante um estado especial, como seja superfície de largas dimensões (apoenzima coloidal), não devendo esquecer-se o problema da especificidade, garantida em enzimologia pela sequência dos aminoácidos do suporte proteico. Esta definição não exclui que o composto a reagir — coenzima ou outro — actue em processos endergónicos.

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

DELEGAÇÃO DE LISBOA

Foram admitidos os seguintes novos sócios efectivos da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

Lic.^a MARIA IRENE RODRIGUES DA SILVA AMADO ALVES
Lic.^o DÂMASO JOSÉ DA SILVA GOMES
Lic.^a MARIA BEATRIZ DE OLIVEIRA RUIVO
Lic.^o ANÍBAL ARMANDO INOCÊNCIO
Lic.^o JAIME FERNANDO RODRIGUES DE ALMEIDA LOUREIRO
Lic.^a VIRGÍNIA MANUELA DE ORNELAS SILVA CARMO
DE ALMEIDA LOUREIRO
Lic.^o LUÍS GONÇALVES DA SILVA
Eng.^o JÚLIO MAGGIOLLY NOVAIS
Eng.^o CARLOS ESTRADA PEREIRA
Eng.^a MARIA RITA DA SILVA GOMES BARBOSA
Lic.^o MANUEL DE CAMPOS PINA

e os seguintes novos sócios estudantes:

JAIME DELGADO ANTÓNIO
GUILHERME JORGE DOS SANTOS SARDINHA
LUÍS MANUEL MILHEIRO DE CARVALHO CHAVES
MARIA MARGARIDA SALEMA DE ARAÚJO

DELEGAÇÃO DE COIMBRA

O Prof. JOHN N. MURRELL, da Universidade de Sussex, Inglaterra, efectuou nos dias 14, 15 e 16 de Dezembro de 1966 três conferências sobre o tema: «Valence theory and its relevance to magnetic resonance».

ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA

PRÉMIOS ACADÉMICOS DE 1967

Nos termos dos regulamentos aprovados pelas Portarias n.º 20 925, de 23 de Novembro de 1964, e n.º 22 191, de 1 de Setembro de 1966, são abertos concursos para atribuição dos seguintes prémios da Academia das Ciências de Lisboa:

1.º Prémio Alvarenga do Piauí (Brasil), no valor de 8000\$, destinado a obra inédita sobre qualquer ramo das ciências médicas, incluindo a história da medicina portuguesa;

2.º Prémio Ricardo Malheiros, no valor de 5000\$, destinado a obra impressa dos géneros romance, novela ou conto, publicada durante o ano de 1967;

3.º Prémio Artur Malheiros, três prémios, no valor de 10 000\$ cada um, destinados a obras inéditas sobre qualquer dos seguintes ramos de conhecimentos:

- a) Ciências aplicadas (engenharia, actuariado, etc.);
- b) Ciências jurídicas, políticas e sociais;
- c) Ciências económicas e financeiras.

4.º Prémio Ramos Paz, no valor de 6000\$, destinado a obra inédita sobre qualquer aspecto da literatura brasileira ou das relações literárias luso-brasileiras;

5.º Prémio Abílio Lopes do Rego, dois prémios: um no valor de 50 000\$ e outro no valor de 30 000\$, destinados a obras impressas publicadas durante o ano de 1967 ou inéditas sobre qualquer tema da ciência de colonização ou qualquer problema concreto que diga directamente respeito à administração ultramarina portuguesa ou qualquer estudo de ciências humanas de interesse directo e imediato para a administração ultramarina portuguesa;

6.º Prémio General Casimiro Dantas, no valor de 8000\$, destinado a obra impressa dos géneros poesia, teatro ou ensaio, publicada durante o biênio de 1966-1967;

7.º Prémio Manuel Alves Monteiro, no valor de 20 000\$, destinado a obra impressa publicada durante o ano de 1967 ou inédita sobre higiene e medicina social, para melhoria da saúde pública em Portugal.

O prazo da entrega das obras que constituem títulos de candidatura — e que devem ser originais e escritas em língua portuguesa — termina um ano após a publicação deste edital no *Diário do Governo*. Só podem concorrer os autores que satisfaçam os dois requisitos:

- a) Serem portugueses;
- b) Não serem académicos efectivos da Academia das Ciências de Lisboa.

O autor anteriormente premiado só poderá ser admitido a concurso ao mesmo prémio três anos após o termo do prazo de um concurso em que tenha sido premiado.

Pelo candidato ou seu procurador bastante serão entregues na secretaria da Academia, dentro do prazo do concurso:

- a) Requerimento, dirigido ao presidente da Academia, contendo os elementos de identificação do candidato e da obra e a declaração de que o candidato se conformará com a decisão da Academia sobre a atribuição do prémio;
- b) Cinco exemplares da obra, os quais não serão devolvidos ao candidato.

Se a obra for impressa, a prova de que foi publicada dentro do período indicado neste edital será feita pela apresentação do certificado do depósito legal. Se a obra for inédita, os exemplares entregues serão dactilografados e assinados e um deles será rubricado pelo autor em cada uma das folhas.

(*Diário do Governo*, n.º 8, III série, de 10-1-1967; rectificação no n.º 27, de 1-2-1967)

**CURSO SOBRE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA
ELECTRÓNICA**

No Laboratório Químico da Universidade de Coimbra realizou-se, de 5 a 16 de Setembro de 1966, o Curso de Verão da O. T. A. N. sobre R. P. E.

Constaram deste curso as seguintes lições:

Dr. A. D. MC LACHLAN

Universidade de Cambridge (Inglaterra):

- «Principles of electron resonance»;
- «Electron resonance spectrum of the hydrogen atom»;
- «Spin relaxation in liquids»:

- I — «Elementary principles»;
- II — «Mechanisms in free radicals»;
- III — «Density matrix theory».

Prof. J. R. BOLTON

Universidade de Minnesota (U. S. A.):

— «Experimental studies of radicals in solution»:

- I — «Basic instrumentation»;
- II — «Examples of e. s. r. spectra: hyperfine splitting»;
- III — «Techniques of obtaining well-resolved, clear spectra»;
- IV — «Analysis of complex spectra».

Prof. G. GIACOMETTI

Universidade de Pádua (Itália):

— «The problem of contact hyperfine coupling in aromatic systems» (I and II).

Dr. J. S. VEIGA

Universidade de Coimbra (Portugal):

— «The ¹³C and ¹⁴N hyperfine coupling in aromatic systems».

Dr. A. HORSFIELD

Varian Associates Limited (Inglaterra):

«ESR of organic radicals in crystals» (I, II and III).

Dr. E. WASSERMAN

Bell Telephone Laboratories (U. S. A.):

«ESR of triplet and higher multiplet states» (I, II and III).

Dr. H. FISCHER

Deutsches Kunststoff — Institut, Darmstadt (Alemanha):

- «Transient radicals during liquid phase oxidation of saturated hydrocarbons»;
- «Transient radicals during liquid phase polymerisation».

Prof. A. H. MAKI

Universidade da Califórnia (U. S. A.):

- «EPR studies of the rate process» (I and II);
- «Paramagnetic resonance of transition metal ions and complexes» (I, II, III and IV).

Dr. D. H. LEVY

Universidade de Cambridge (Inglaterra):

— «Electron resonance of free radicals in the gas phase» (I, II and III).

Prof. R. LEFEBVRE

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (França):

— «Line shapes of randomly oriented paramagnetic species»:

- I — «Origins, interpretation and calculation»;
- II — «Application to spin $S = 1/2$ systems»;
- III — «Application to spin $S = 1$ systems».

Dr. I. C. P. SMITH

Universidade de Stanford (U. S. A.):

- «The use of EPR to elucidate the properties and structures of biologically important macromolecules»;
- «Use of high frequency NMR to elucidate the three dimensional nature of biomolecules».

Prof. E. DE BOER

Universidade de Nijmegen (Holanda):

- «Time-dependent phenomenon on ESR spectra» (I and II);
- «Influence of electron transfer on NMR spectra».

 O ENSINO DA QUÍMICA NO MUNDO

Iniciámos no volume 8, n.º 1, com este título, a publicação de um sumário de informações sobre as actividades relacionadas com o progresso do ensino da Química no Mundo. Apresentamos neste número mais um resumo de notícias sobre os trabalhos em realização, baseado numa publicação coligida por E. Cartmell, do Departamento de Química da Universidade de Southampton, em Inglaterra, sob os auspícios da UNESCO.

CHECOSLOVÁQUIA

1. Problemas do ensino da Química nos níveis universitário e escolar (pelo Prof. F. Cúta, Czechoslovak Chemical Society, Hradcanske Nam. 12, Praha 1, Hradcany).

O Prof. Cúta refere o elevado número de insucessos nos exames de estudantes universitários no primeiro ano — cerca de 30 % nas Faculdades de Ciências e 50 % nas Universidades de Química Tecnológica. Entre as várias razões justificativas destes insucessos salientam-se as seguintes:

- a) Falta de informação sobre a natureza e o âmbito do curso de Química dos alunos admitidos na Universidade;
- b) Reconhecimento insuficiente da importância da Matemática e Física;
- c) Professores que consideram o seu trabalho de investigação mais importante que as suas responsabilidades pedagógicas;
- d) Remunerações baixas para os licenciados — em anos anteriores aquelas eram pouco mais altas que as dos empregados passando directamente das escolas secundárias para a indústria;
- e) Falta de professores e remunerações baixas nas escolas secundárias, comparadas com a indústria e institutos de investigação.

As disposições tomadas para modificar esta situação incluem:

- a) Esforços intensivos para melhorar o nível do ensino, livros, meios auxiliares do ensino e organização de cursos especiais para professores;
- b) Organização das «Olimpíadas Químicas» pelo Ministério da Educação e Czechoslovak Chemical Society. Esta manifestação será idêntica à organizada com o mesmo nome pela Rússia e com um nível comparável de perguntas e respostas. Serão atribuídos livros e outros prémios aos vencedores pelo Ministério da Educação. As autoridades checoslovacas encaram favoravelmente a possibilidade de organizar competições idênticas com as nações ocidentais;
- c) Organização pela Czechoslovak Chemical Society dos «Dias de Trabalho Pedagógico», em que seriam discutidas as dificuldades surgidas no ensino nas escolas secundárias e universidades.

2. Realização de um curso de preparação em Química Analítica, de 15 de Setembro a 30 de Junho de 1968, organizado pela Charles University, Praga, e Academia de Ciências Checoslovaca e patrocinado pelo Ministério da Educação e Cultura da República Socialista Checoslovaca e UNESCO. Este curso é dedicado especialmente a auxiliar jovens cientistas de países em desenvolvimento. O director do curso será o Prof. J. Zyka.

ALEMANHA ORIENTAL

(Informação do Dr. W. Friedrich, secretário da Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, 108 Berlin 8, Clara-Zetkin-Strasse 105, East Germany).

Foi publicada em 1965 uma lei que estabelece um sistema socialista de ensino uniforme e estão em discussão os regulamentos resultantes da reforma proposta para o ensino da Química e investigação nos liceus e universidades da Alemanha Oriental.

ESCANDINÁVIA

(Special Project STP — 5/SP — Curso-Piloto de Química).

Uma comissão de químicos noruegueses e suecos (professores universitários e conferencistas, professores e inspectores escolares) está ligada a um projecto para ensaiar novos *curricula* e livros para o ensino experimental, tendo em vista uma revisão eventual do ensino da Química. A formação desta comissão surgiu do seminário da O. C. D. E., «New Thinking in Chemistry», realizado em Greystones, na Irlanda, em 1960, e o seu propósito é:

- a) Preparar novos livros para alunos e novos guias para professores;
- b) Preparar materiais autodidácticos;
- c) Organizar dois cursos de Verão para professores;
- d) Realizar cursos-piloto para alunos de escolas seleccionadas.

Os livros e guias referem-se ao ensino da Química nos 8.º e 9.º graus das Swedish Comprehensive Schools, ou graus correspondentes nos restantes países participantes. Durante o ano escolar de 1966-1967 foram preparados os livros e guias, coligidos materiais para projecção e iniciou-se o trabalho de planeamento da instrução programada.

Partes dos cursos são realizados em grupos de trabalho. Os alunos trabalham juntos, em pequenos grupos, e sob a orientação de um professor. Assim, têm a oportunidade de trabalhar individualmente e em cooperação uns com os outros. A sessão de 1966-67 interessou 26 professores e 1694 alunos nestas actividades.

TURQUIA

(Do Dr. Ç. Turhan Özalp, General-Secretary, Turkish Chemical Society).

As universidades oficiais existentes não foram suficientes para formar o número necessário de químicos preparados para a

expansão da indústria química, tendo sido criadas duas novas escolas particulares de engenharia química.

As Universidades de Istambul e Ancara concederão em breve diplomas de Engenheiros Químicos e de Químicos diplomados (5 anos de estudo, após 11 anos de preparação escolar).

REINO UNIDO

1. CURSO FÍSICO CIENTÍFICO DE NUFFIELD

Em Abril de 1965 a Nuffield Foundation decidiu patrocinar um curso de produção e experimental de ciência física, como parte do seu programa geral para o grupo de 16 a 18 anos de idade. Em Maio de 1966 foram enviadas para as universidades as propostas de esquemas para este curso e quase todos os departamentos informaram que não considerariam o facto de os candidatos terem efectuado física científica em vez de física-química, como base da sua admissão. Estão agora a utilizar estes esquemas dezasseis escolas.

Um pequeno grupo de professores de escolas e de universidades, trabalhando neste projecto, escreveu o material de ensino. Estão a ser organizadas reuniões de trabalho, que incluem professores universitários para aconselhar sobre os métodos de apresentação de assuntos específicos. As escolas experimentais efectuam relatórios pormenorizados com intervalos frequentes e cada escola recebe, pelo menos, uma visita de um membro do grupo de ciências físicas por período escolar, havendo também um período de discussão de três dias, em cada período escolar, entre o grupo e os professores das escolas experimentais.

235 alunos seguem presentemente os cursos de ciência física. Destes, só 36 não estudam também matemática, de forma que a necessidade de o curso incluir a sua própria matemática é menos importante do que possa pensar-se.

Ensaio e aperfeiçoamento de aparelhos são realizados em cooperação com os grupos que frequentam os cursos de física e química Nuffield — nível A. Os exames de ciência física do nível A, em 1968, 1969 e 1970, serão da responsabilidade do Cambridge Local Examinations Syndicate. É intenção do Nuffield Science Teaching Project publicar, no Verão de 1967, os materiais produzidos para os cursos do nível A.

2. CURSOS DE QUÍMICA DE NUFFIELD — NÍVEL A

Foi elaborado um guia dos propósitos e funções do curso de Química de nível A em desenvolvimento (Nuffield Foundation, Science Teaching Project, 5-7, Tavistock Place, London, W.C.1). Em Setembro de 1966 foram iniciadas experiências com o material produzido durante o primeiro ano de trabalho. Estão frequentando estes cursos 250 alunos de doze escolas, que farão um exame especial de nível A, no Verão de 1968. Será fornecido o seguinte material: um «guia do professor» e um «guia do aluno», para as investigações experimentais; folhas informativas para a discussão de problemas e ideias surgidas do trabalho experimental e sobre trabalhos em casa ou exames; informação para alunos — matérias inexistentes nos livros escolares —, extractos das comunicações originais, etc.; leitura básica geral; problemas típicos. Estão também em curso planos para a produção de séries de filmes destinados a ilustrar os assuntos melhor tratados por este processo.

AMERICA LATINA

A *Revista Ibero Americana de Educación Química* foi criada para dar aos professores de Química de línguas portuguesa e espanhola o tipo de colaboração concedido noutros países por revistas, tais como *Chemistry, Education in Chemistry, Journal of Chemical Education*, etc. O número 1 do volume I contém traduções de trabalhos já publicados noutros locais e noutras línguas, mas espera-se que os números seguintes contenham igualmente contribuições originais. O primeiro número foi distribuído gratuitamente, graças aos fundos concedidos pela National Science Foundation, administrados pela American Chemical Society e Sociedad Química do México.

UNESCO

1. Projecto-Piloto para o Ensino da Química na Ásia 1967-68.

A formação deste projecto foi mencionada na nossa primeira informação. O grupo de trabalho internacional estabelecido em Banguecoque, na Universidade de Chulalongkorn, primeiramente sob a direcção do Dr. L. E. Strong e depois do Dr. E. C. Watton, orientou o trabalho de vinte participantes de universidades e escolas de formação de professores na Ásia. Foi produzido o material a seguir indicado, que é distribuído pelos grupos de estudo de quinze estados asiáticos, para estimular posteriores tentativas na produção de material de ensino da Química:

Material referente a «Introdução às Reacções Químicas»:

- Guia do professor para instrução programada;
- Livro sobre instrução programada;
- Plano de ensino;
- Filmes de 8 mm;
- Guia de filmes para o professor.

A primeira parte do projecto-piloto terminou em 31 de Dezembro de 1966. A pedido do Governo Tailandês, foi indicado o Dr. Watton para organizar um projecto nacional para o ensino da Química em 1967-68 e o Governo Tailandês e a UNESCO concordam que este projecto serve de base para o projecto-piloto do Grupo de Trabalho Internacional da UNESCO, na Ásia. Desta forma, a UNESCO pode continuar a trazer a Banguecoque um pequeno número de professores de Química dos Estados Membros, como visitantes, para trabalhar com o director e seus colaboradores na preparação de material adicional.

2. Índia

A UNESCO realizou um relatório final sobre a visita do Prof. N. S. Wulfson ao Advanced Centre of Chemistry of Natural Products, da Universidade de Nova Deli, de 5 de Dezembro de 1966 a 30 de Janeiro de 1967, com relevo especial para a Espectrometria de Massa e Compostos Orgânicos. O Prof. Wulfson é director do Laboratório de Espectrometria de Massa do Instituto de Química dos Produtos Naturais, da Academia de Ciências da U. R. S. S. (Moscou).

U. R. S. S.

1. A preparação do pessoal científico para a Indústria Química e Agricultura (Agroquímica) (relatório do Prof. N. S. Torocheshnikov, da Comissão Central da D. I. Mendeleev All-Soviet Chemical Association, Chemical-Technological Institute, Moscovo).

Os planos para promover o progresso rápido da agricultura, com uma mais larga utilização da Química e o alargamento do desenvolvimento da indústria alimentar, requerem importantes investigações em Química, Bioquímica e Biologia. Estas investigações exigirão um maior desenvolvimento das relações que já existem entre as universidades e a indústria química.

2. Problemas da preparação do pessoal para a indústria química, para permitir uma maior utilização da química na agricultura (revista feita por M. A. Prokof'ev, do Ministério da Educação Superior e Secundária Especial da U. R. S. S., Moscovo).

O técnico com uma preparação especializada moderada tem uma missão importante na realização dos processos técnicos e é necessário aumentar a sua preparação e utilização. Pode confiar-se na Indústria para o desenvolvimento dum sistema de preparação especializada, nomeadamente em tecnologia, e as grandes indústrias ou um grupo de indústrias deveriam pôr a funcionar escolas técnicas e secções de institutos politécnicos. Devido a um mais intenso uso da química na agricultura, tornou-se necessário desenvolver a educação de químicos de agricultura e solos. Os novos *curricula* incluem química inorgânica, analítica, orgânica, física, biológica e agrícola (num total de 620 horas). A análise dos *curricula* e programas mostra, em geral, que novos progressos na qualidade da educação de especialistas não dependem do aumento do número de horas, mas de uma melhor organização do trabalho de laboratório realizável, da promoção do trabalho independente dos alunos e da atracção de maior número de estudantes excepcionais de Química para a educação superior.

3. Progresso na preparação de engenheiros para a indústria química feita nas escolas superiores (por L. A. Kostandov, da Comissão do Governo para a Indústria Química da Comissão de Planeamento Governamental da U. R. S. S., Moscovo).

Em anos recentes (1959-63), o número total de especialistas ligados à indústria química aumentou 55%. Com educação superior aumentou 43% e com especialização moderada aumentou 61%.

O desenvolvimento cada vez mais acelerado da indústria química exige um número ainda maior de engenheiros e técnicos, mas a preparação dos técnicos especialistas de produção química não satisfaz ainda as exigências do progresso tecnológico. Em particular, os licenciados de escolas nocturnas ou por correspondência têm um menor nível de preparação teórica. Muitos licenciados têm poucos conhecimentos de línguas estrangeiras e não têm aptidão suficiente para o trabalho independente com literatura periódica. Os químicos tecnólogos, não tendo adequada preparação matemática e de engenharia, sentem grande dificuldade nos vários cálculos tecnológicos e na interpretação adequada dos seus resultados. A falta de aptidão no manejo dos cálculos baseados nas aplicações das leis da química-física à prática tecnológica pode causar dificuldades aos jovens especialistas.

Deverá ser feita, o mais cedo possível, uma revisão dos cursos universitários, destinada a evitar sobreposições e materiais antiquados, para assimilar novos progressos da ciência e tecnologia e aperfeiçoar a educação dos estudantes nos institutos de engenharia não químicos com a discussão da importância da Química e matérias de todos os campos da indústria pesada. O documento termina com um certo número de propostas planeadas para o desenvolvimento da preparação e formação de químicos tecnólogos.

INTERNATIONAL SEMINAR IN ADMINISTRATIVE DATA PROCESSING — LONDON 1967

Este seminário, que será realizado com a mesma intenção do Seminário Experimental do International Computation Centre, em Roma, 1965-66, será organizado pelo Technical Committee for Education e o Administrative Data Processing Group, da International Federation for Information Processing, com a cooperação da British Computer Society, e constará de duas partes: uma teórica, de Junho a Outubro de 1967, e uma prática, de Outubro a Dezembro de 1967, e é consequência de uma reunião realizada em Amsterdão, em Janeiro de 1967, onde mais de quarenta organizações de dezasseis países combinaram a formação de um grupo especial de trabalho cujas actividades seriam:

- Organizar em Inglaterra um seminário internacional;
- Publicar um boletim informativo, internacional, bimensal;
- Publicar um periódico internacional, trimestral;
- Publicar um inventário internacional de projectos de investigação, aplicações e outras actividades, incluindo o campo da educação.

A International Federation for Information Processing é uma organização internacional com 26 membros dos países com maior actividade nas ciências informativas e tem como fins principais organizar conferências e simpósios sobre processos de informação, incluindo aspectos matemáticos, de engenharia e comerciais; estabelecer comissões internacionais com determinadas tarefas dentro do campo de acção dos seus membros e promover o seu desenvolvimento por meio de cooperação internacional.

A I. F. I. P. sente especial responsabilidade em relação aos países onde as aplicações do computador não estão tão desenvolvidas como nos países altamente industrializados, reconhecendo que o seu uso se torna um instrumento altamente efectivo para o crescimento desses países e que a sua aplicação está a ser, principalmente, dificultada por falta de pessoal treinado. Assim, o propósito deste seminário, a realizar em Londres, é, fundamentalmente, auxiliar a formação de professores para o ensino da especialidade.

O programa do seminário desenvolver-se-á como segue:

A. 1. — ADP Equipment and Systems

Apresentação da informação, cartões perfurados, computadores electrónicos, etc.

A. 2. — *Programming Techniques*

Linguagens simbólicas e automáticas de programação; Linguagens de programação, FORTRAN, ALGOL, COBOL, PL-1; organização de um sistema de programação, etc.

B. — *Basic Concepts of Administrative Data Processing*

Organização e administração; relações homem-máquina; influência da informação nas decisões, etc.

C. — *Mathematical Techniques in Decision Making*

Análise operacional e estatística; simulação e modelos; critical path, PERT, RAMPS, etc.

D. — *Analysis and Design of Systems*

Projecto de um sistema administrativo; comparação e avaliação de sistemas alternativos, etc.

E. — *Techniques of Education and Training*

Conceitos básicos do processo de aprendizagem; técnicas para treino da utilização do equipamento, etc.

F. — *Practical Training*

Constituído por um período de treino de dois meses, sob a orientação do director do seminário e de acordo com o interesse dos estudantes e seus patrocinadores.

Um relatório publicado recentemente salienta o extraordinário progresso da automação nos últimos cinco anos e vaticina que este progresso continuará com o aumento dos seus utentes e com a utilização de computadores mais económicos. Espera-se que até 1975 se formem cerca de 460 000 especialistas de computadores, só na Europa Ocidental, mas, mesmo assim, este número é inferior ao necessário, o que poderá provocar sérios entraves ao progresso.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Chairman Organising Board,
Prof. R. A. BUCKINGHAM,
Institute of Computer Science
44 Gordon Square, London W. C. 1. — Inglaterra.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

XX JORNADAS INTERNACIONAIS DE ESTUDO DAS ÁGUAS

Estas Jornadas, organizadas pelo CEBEDEAU, realizaram-se em Liège, de 22 a 27 de Maio de 1967, no Palácio dos Congressos. Celebrou-se também o xx aniversário das primeiras Jornadas Internacionais de Estudo das Águas, pelo que foi preparado um programa excepcional de comunicações científicas e tecnológicas, com a colaboração de personalidades de todo o Mundo.

Os temas gerais escolhidos pelos organizadores, para o ano de 1967, foram os seguintes:

- A água do século xx
- A corrosão e a anticorrosão
- As matérias plásticas

Estes temas foram estudados em cinco jornadas:

1. Águas de alimentação (sob o patrocínio do ANSEAU).
2. Águas para caldeiras.
3. Águas poluídas.
4. Fenómenos de corrosão e anticorrosão.
5. Matérias plásticas. Estudo e aplicação.

Todas as informações sobre estas Jornadas podem ser pedidas directamente a:

CEBEDEAU — Journées 1967
2, Rue A. Stévert, Liège — Bélgica

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

Realizar-se-á em Bruxelas e Lovaina, de 12 a 16 de Junho de 1967, um Simpósio Internacional sobre Química Macromolecular, patrocinado pela Fédération des Industries Chimiques de Belgique e consagrado à química e à estrutura interna dos polímeros de síntese.

Os assuntos tratados serão subordinados aos seguintes temas, que correspondem aos dez grupos de trabalho a organizar:

1. Síntese e novas estruturas.
2. Transformações químicas de polímeros.
3. Reacções de policondensação e poliadição.
4. Polímeros termicamente estáveis.
5. Polímeros condutores.
6. Membranas selectivas, fenómenos de transporte e permuta.
7. Propriedades paramagnéticas e permutadores de electrões.
8. Dispersão rotativa e actividade óptica.
9. Espectrometria infravermelha.
10. Ressonância magnética nuclear.

Cinco conferências plenárias e nove conferências principais completarão o programa desta manifestação.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Secretariat of the Symposium on Macromolecular Chemistry
49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4 — Bélgica.

2.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE FOTOQUÍMICA

Realizar-se-á, no próximo mês de Julho, em Enschede (Holanda) o 2.º Simpósio Internacional sobre Fotoquímica.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Prof. W. G. Dauben,

Dept. of Chemistry, University of California, Berkeley, Cal.
— U. S. A.

IVth IQSY ASSEMBLY AND IQSY/COSPAR JOINT
SCIENTIFIC SYMPOSIUM

VIIIth COSPAR INTERNATIONAL SPACE SCIENCE
SYMPOSIUM

Estas manifestações realizar-se-ão, de 17 a 28 de Julho de 1967,
em Londres. Todas as informações podem ser pedidas a:

IQSY Secretariat (1967),

6 Cornwall Terrace, London N. W. 1. — Inglaterra.

7.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOQUÍMICA

Em Tóquio realizar-se-á, de 21 a 26 de Agosto de 1967,
o 7.º Congresso Internacional de Bioquímica.

O Prof. P. Desnuelle presta todos os esclarecimentos sobre este
Congresso e o seu endereço é o seguinte:

Institut de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, P1.
Victor-Hugo, Marseille — França.

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA OR-
GANOMETÁLICA

De 28 de Agosto a 2 de Setembro de 1967, terá lugar em Munique
o 3.º Simpósio Internacional sobre Química Organometálica.

Todas as informações sobre este Simpósio podem ser pedidas a:

Prof. E. O. Fischer,

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hoch-
schule München,
Arcisstrasse 21, 8 München 2 — Alemanha.

Vth INTERNATIONAL CONGRESS OF PLANT PRO-
TECTION

Este congresso será organizado sob o patrocínio da secção
de pesticidas da International Union of Pure and Applied Che-
mistry e realizar-se-á em Viena, de 30 de Agosto a 6 de Setembro
de 1967, na sucessão da série dos cinco congressos de protecção
de plantas já realizados:

Ist International Congress for Plant Protection, 1946,
Lovaina, Bélgica.

IInd International Congress of Crop Protection, 1949,
Londres, Inglaterra.

IIIrd International Congress for Plant Protection, 1951,
Paris, França.

IVth International Congress of Crop Protection, 1957,
Hamburgo, Alemanha.

Vth International Pesticides Congress, 1963,
Londres, Inglaterra.

O propósito deste congresso é estudar, em conjunto, todos
os métodos de *contrôle* das doenças das plantas, pestes e ervas
daninhas, baseando-se na ideia de que, onde possível, o *contrôle*
químico deve ser usado em conjunto com acções biológicas
e métodos de cultivo.

Informações sobre este congresso podem ser pedidas à secre-
tária:

Frau Hertha M. Dax

Stadiongasse 6-8

A-1010, Wien — Áustria.

SYMPOSIUM ON THERMODYNAMICS OF NUCLEAR
MATERIALS, WITH EMPHASIS ON SOLUTION SYSTEMS

Realizar-se-á em Viena, de 4 a 8 de Setembro de 1967, este
simpósio, que tratará especialmente da termodinâmica de
materiais nucleares.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Mr. P. Ghelardoni,

Division of Scientific and Technical Information,

International Atomic Energy Agency, Kärntnerring 11, Viena I
— Áustria.

XXI CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA
PURA E APLICADA

Conforme já foi anunciado — *Rev. Port. Quím.*, **8**, 63 (1966) —,
realizar-se-á em Praga, de 4 a 10 de Setembro de 1967, o XXI
Congresso da I. U. P. A. C., antecedido da XXIV Conferência,
a realizar de 27 de Agosto a 3 de Setembro.

O Congresso subdividir-se-á em três secções. Cada secção terá
várias sessões plenárias, além das conferências especializadas:

1. AUTOMATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY

Nesta secção estudar-se-ão as vantagens da automação para estudo das reacções químicas e outros fenómenos. Será considerado que o termo «automação» define qualquer processo que provoque uma redução do esforço humano, de acordo com o relatório de Julho de 1963 da Comissão de Trabalho sobre Automação, da Analytical Chemistry Division of IUPAC.

As discussões serão subordinadas aos seguintes temas: Automação dos métodos analíticos baseados em: a) medidas eléctricas; b) termografia; c) medidas eléctricas de todos os comprimentos de onda; d) métodos de separação; e e) métodos radioquímicos, juntamente com f) automação e regulação dos processos químicos baseados nos métodos analíticos.

Serão realizadas conferências plenárias pelos seguintes eminentes cientistas:

- W. J. Blaedel (Estados Unidos da América): Automation through Continuous Analysis.
- A. I. M. Keulemans (Holanda): The Practical Meaning of Chromatography and of Other Methods of Instrumental Analysis.
- W. Koch (República Federal Alemã): Automatisierung analytischer Verfahren.
- H. Malissa (Áustria): Analytical Chemistry and Automation.
- L. Meites (Estados Unidos da América): Controlled-Potential Coulometry and the Rates of Homogeneous Reactions.
- J. Mitchell, Jr. (Estados Unidos da América): Automation in Functional Group Analysis.
- P. N. Paley (Rússia): O título da conferência será anunciado mais tarde.
- W. Simon (Suíça): Automation in the Elucidation of the Structure of Organic Compounds.

2. TOXICOLOGICAL CHEMISTRY

Os trabalhos desta secção serão orientados no sentido da toxicologia industrial, forense e clínica e abrangerá a química analítica e a bioquímica dos venenos industriais e de produtos toxicologicamente importantes. As conferências serão subordinadas aos seguintes temas:

- a) Isolamento, detecção e determinação quantitativa de tais compostos e dos seus metabolitos no sangue, urina e outros materiais biológicos.

Os seguintes cientistas prometeram efectuar conferências plenárias:

- P. E. Fournier (França): La preuve chimique des intoxications par produits de maison.
- E. Graf (República Federal Alemã): Nachweis toxikologisch bedeutsamer Naturstoffe in biologischem Material.
- V. Rusiecki (Polónia): Identification of Intoxications by Drugs.
- A. Singerman (Argentina): Analysis of Biological Material in Industrial Toxicology.
- R. Truhaut (França): Les dangers de l'ère chimique.

- b) Metabolismo de venenos e produtos, a cinética de excreção destas substâncias e seus metabolitos, ensaios e sua avaliação.

Serão proferidas as seguintes conferências plenárias:

- H. B. Elkins (Estados Unidos da América): Exposure Tests in Industrial Toxicology.
- N. V. Lazarey (Rússia): Integralnye pokazateli toksichnosti.
- R. T. Williams (Inglaterra): The Fate of Foreign Chemicals in Man and Animals.

3. CHEMISTRY OF NUCLEIC ACID COMPONENTS

As comunicações desta secção deverão elucidar do estado presente da química e química-física das bases da purina e pirimidina, dos seus nucleósidos e nucleótidos, agrupadas como seguem:

- a) Bases da purina e da pirimidina e seus análogos; serão, porém, consideradas em primeiro lugar as conferências relacionadas com novos processos sintéticos e novos tipos dos análogos heterocíclicos das bases de ocorrência natural.
- b) Nucleósidos naturais e anómalos; métodos químicos e enzimáticos para a síntese dos aglutinantes de nucleósidos e estudos estruturais dos antibióticos de nucleósidos.
- c) Nucleótidos e oligonucleótidos; as conferências dedicar-se-ão à síntese dos aglutinantes internucleotídicos e cadeias de oligonucleótidos e com a aplicação dos oligonucleótidos definidos aos problemas da biologia molecular.

Serão realizadas as seguintes conferências plenárias:

- D. M. Brown (Inglaterra): The Chemical Basis of Biological Mutation.
- F. Cramer (República Federal Alemã): Chemical Synthesis of Oligo-and Polynucleotides — Methods, Results and Applications in Molecular Biology.
- J. J. Fox (Estados Unidos da América): Chemical Transformations of Nucleosides.
- N. K. Kochetkov (Rússia): Chemical Modification of Nucleotides and its Application for Determination of Nucleic Acid Structure.

O secretário-geral da I.U.P.A.C. tenciona publicar uma lista das conferências antes do início do Congresso. Não serão, porém, publicadas as discussões das mesmas.

As conferências plenárias serão publicadas na revista *Pure and Applied Chemistry*, órgão oficial da I.U.P.A.C.

Está previsto um bem organizado programa de actividades sociais durante o Congresso.

Todas as informações podem ser obtidas através da Comissão Organizadora:

- Congress Organizing Committee
- P. O. B. 139 Praha 6, Dejvice — Checoslováquia

SIMPÓSIO SOBRE O PROGRESSO NA TERMODINÂMICA QUÍMICA

Terá lugar em Heidelberg (Alemanha), de 12 a 15 de Setembro de 1967, o Simpósio sobre o Progresso na Termodinâmica Química.

Quaisquer esclarecimentos sobre este Simpósio podem ser pedidos a:

Prof. K. Schäfer,
Physical Chemistry Institute, Tiergartenstrasse, Heidelberg — Alemanha.

COLLOQUIUM ON THE CHEMISTRY OF SMALL RING COMPOUNDS

Este colóquio realizar-se-á em Lovaina (Bélgica), de 12 a 16 de Setembro de 1967.

Podem ser pedidas todas as informações a:

L. Van Simays,
Schapenstraat 37, Louvain — Bélgica.

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES — LYON

O Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, criado em 1962 pela Association des Anciens Elèves de l'I. N. S. A., de Lyon, organiza seis sessões de aperfeiçoamento, de 18 a 22 de Setembro de 1967.

Os temas serão:

- Chromatographie en phase gazeuse
- Circuits intégrés
- Extensométrie
- Rhéologie
- Spectroscopie hertzienne (RMN, RPE)
- Thermodynamique chimique

O curso consta de conferências, trabalhos práticos e exercícios de aplicação e destina-se aos engenheiros e outros técnicos que desejem completar os seus conhecimentos em qualquer destes assuntos.

As sessões realizar-se-ão no Instituto, estando asseguradas as acomodações.

Será organizada, simultaneamente, uma exposição de material científico especializado, nas instalações da Escola.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Centre d'Actualisation Scientifique et Technique
Association des Anciens Elèves de l'I. N. S. A.
20, Avenue Albert Einstein 69 — Villeurbanne

APLICAÇÃO DA AUTOMAÇÃO NAS INDÚSTRIAS DE PROCESSO

Realizar-se-á em Amsterdão, nos dias 16 e 17 de Outubro de 1967, uma reunião organizada pelos Koninklijk Instituut van Ingenieurs (KIVI) e The Institution of Chemical Engineers (I. Chem. E.), subordinada ao tema:

APLICAÇÃO DA AUTOMAÇÃO NAS INDÚSTRIAS DE PROCESSO

A esta reunião poderão assistir membros de quaisquer instituições ou outras pessoas interessadas.

O desenvolvimento actual dos estudos da automação nas indústrias de processo e o recurso do computador electrónico dão ao trabalho do engenheiro químico enormes facilidades na aplicação dos modernos conceitos de *contrôle* de processos. As reuniões deste tipo são, portanto, de extraordinário interesse, pois têm por fim fomentar a acumulação de experiência da automação do processo e uso de computadores.

O programa, com todos os pormenores da reunião e incluindo boletim de inscrição, será publicado em Abril de 1967 e poderá ser pedido directamente a:

The Institution of Chemical Engineers
16, Belgrave Square, London, S. W. 1. — Inglaterra.

REUNIÃO DO OUTONO DE 1967 DA CHEMICAL SOCIETY

Esta manifestação tem por fim dar oportunidade aos membros da Chemical Society de apresentarem e discutirem paquenas comunicações originais sobre qualquer ramo da química e de assistirem a sessões simultâneas dedicadas aos seguintes assuntos:

- A. Generalidades, Química Física e Teórica
- B. Química Inorgânica
- C. Química Orgânica

Prevê-se a realização, também, de sessões sobre assuntos especiais, tais como:

- D. Química dos Elementos dos Grupos Fundamentais
- E. Excitação, Ionização e Dissociação
- F. Cinética e Mecanismo das Reacções Orgânicas
- G. Fotoquímica Orgânica
- H. Estrutura dos Produtos Naturais (preparado pelo Chemical Crystallography Group)

Será integrada nesta manifestação uma conferência intitulada «Antiaromatic Systems», proferida pelo Prof. R. Breslow, da Universidade de Colúmbia.

Ao mesmo tempo que esta Reunião, realizar-se-á uma conferência sobre os aspectos dos serviços científicos mecanizados, com particular interesse para os químicos e bioquímicos.

Todas as informações podem ser pedidas a:

The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society,
Burlington House, London W. 1. — Inglaterra.

PUBLICAÇÕES

NEW TRENDS IN CHEMISTRY TEACHING

A UNESCO acaba de publicar o volume I da publicação *New Trends in Chemistry Teaching*, contendo reimpressões de 45 artigos, abrangendo uma grande diversidade de assuntos de interesse para professores, assim como relatórios sobre reformas de *curriculum*, trabalhos em realização, etc. Está em preparação o volume II, referindo-se a publicações aparecidas em 1965 e 1966.

ANUÁRIO ACHEMA 1965-1967

Acaba de ser editado por Dieter Behrens, em Francfort (Meno), e em nome da DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen E. V., o *Anuário Achema 1965-1967*. Compõe-se de três volumes: «Recherches européennes en génie chimique», «Développements techniques en appareillage chimique» e «Guide de l'appareillage chimique en Europe». Este *Anuário* será enviado a todos os participantes inscritos na Reunião Europeia de Engenharia Química e Congresso-Exposição ACHEMA 1967. É apresentado em três línguas: francês, inglês e alemão, num total de 2500 páginas, impressas no formato DIN A4, e permite a todos os congressistas preparar-se convenientemente para assistirem a este Congresso, que se realiza de três em três anos em Francfort (Meno). Mesmo após o Congresso, o *Anuário* prestará bons serviços como livro de referência. Esta obra não será vendida nas livrarias.

Volume I — «Recherches européennes en génie chimique» (1120 páginas). Este volume foi consideravelmente aumentado: 319 institutos de investigação de 19 países apresentam os seus relatórios da ciência e da investigação no campo da aparelhagem química, tendo como base a química técnica, a química física e a ciência dos materiais; também são consideradas a ciência e a técnica nucleares.

A secção geral deste volume, de aspecto mais reduzido, contém os relatórios das actividades das organizações científicas alemãs e da Federação Europeia de Engenharia Química, assim como da Federação Europeia da Corrosão, sobre os assuntos em causa.

Os relatórios do I volume são reproduzidos nas suas línguas originais; cada relatório é precedido de um resumo em duas outras línguas.

Volume II — «Développements techniques en appareillage chimique» (744 páginas). Este volume é, sobretudo, dedicado à prática: 267 firmas construtoras de aparelhos de 12 países, quase todos congressistas expositores de ACHEMA 1967, relatam em 309 comunicações os seus novos produtos.

Além dos relatórios, que são reproduzidos nas suas línguas originais e seguidos de traduções completas em duas outras línguas, são apresentados resumos, também em duas línguas para os outros, de forma a ter-se uma ideia suficiente do seu conteúdo.

A classificação destes relatórios, subordinada às secções especializadas da ACHEMA, é apresentada num «Index des sections

spécialisées», que facilitará a utilização deste volume. Por último, encontra-se uma secção de anúncios.

Volume III — «Guide de l'appareillage chimique en Europe» (628 páginas). Este volume contém as mais amplas informações e enumera no seu «Répertoire des participants» 2000 sociedades, institutos e firmas que contribuíram para o *Anuário Achema 1965-1967* e dos quais a maior parte assistirão à ACHEMA 1967. A sua secção mais importante, denominada «Qui nous renseignera?», apresenta as fontes de aprovisionamento para mais de 7000 aparelhos, máquinas, instalações, instrumentos de medida e dispositivos de regulação, materiais e produtos auxiliares para a ciência e a técnica. Serve, além disso, de dicionário técnico de aparelhagem química em quatro línguas: francês, inglês, alemão e, em suplemento, espanhol. Um «Répertoire des marques déposées» completa este volume.

Apresentam-se em seguida alguns exemplos elucidativos, para mostrar a que ponto a aparelhagem química está referenciada nos volumes II e III do *Anuário*.

Na rubrica «Qui nous renseignera?», do III volume, os fabricantes de aços especiais ou de aços vasados são apresentados sob 18 diferentes aspectos; os fabricantes, que publicam um relatório do seu progresso técnico no volume II (cerca de 13), são referenciados especialmente. São citados, igualmente, 22 fabricantes de aparelhos ou peças feitas de titânio, metal que, graças às suas propriedades excepcionais de resistência à corrosão e peso específico reduzido, está a ser cada vez mais utilizado; destes, 8 apresentam um relatório do seu progresso técnico. A corrosão, fenómeno de tão grande importância na técnica química, pode ser evitada com revestimentos interiores apropriados, para os quais o *Anuário* enumera um grande número de materiais metálicos, inorgânicos e orgânicos, citados igualmente em relatórios pormenorizados.

Na parte dedicada aos aparelhos, que se apresenta com grande desenvolvimento, têm-se em conta as diversas fases operacionais. Por exemplo, para a mistura e a malaxagem há quarenta rubricas, com os respectivos nomes das firmas construtoras e dezasseis relatórios de progresso técnico, apresentados no volume II. As bombas e os compressores são representados por 34 relatórios e mais do dobro de rubricas. Os relatórios sobre técnicas de laboratório tratam de bombas de alta pressão, assim como bombas miniaturas, e nas técnicas de exploração discutem as bombas de *piston* e centrífugas — estas últimas representadas por 71 firmas —, assim como as bombas de diafragma helicoidais, veio sem fim, submersíveis, de vácuo, etc. No capítulo das bombas centrífugas encontra-se também a descrição de bombas fabricadas com vidro, grafite, produtos sintéticos ou titânio. Uma outra fase operacional da técnica química é a filtragem: o *Anuário* apresenta mais de 100 rubricas e cerca de três dezenas de relatórios individuais sob a rubrica «Sécheurs et vaporisateurs». Encontram-se, igualmente, numerosos subtítulos, com indicação dos nomes dos fabricantes, e 23 relatórios técnicos.

Os volumes I e II são apresentados em três línguas e o volume III aparece em três versões separadas, em francês, inglês e alemão. Os índices alfabéticos das matérias, em três línguas, precedem cada um dos três volumes do *Anuário Achema 1965-1967*.

O valor que esta obra representa para o técnico pode ser demonstrado com os seguintes exemplos:

Um engenheiro químico, especializado em cristalização, pode encontrar sob a rubrica «Crystallisation» 13 referências relativas ao volume I, que o informarão sobre os progressos feitos até hoje que conduzem a melhorias económicas dos processos empregados nesse campo. Lendo as referências indicadas verifica-se que algumas se relacionam com os problemas de cristalização incluídos no campo que interessa ao referido engenheiro. Na maior parte dos casos as referências bibliográficas indicadas no fim dos artigos esclarecem quais são os relatórios pormenorizados que tratam trabalhos de pesquisa publicados nas revistas profissionais. Deste modo, o referido engenheiro químico orienta-se rápida e seguramente para uma fonte de informações que lhe oferece a possibilidade de verificar o que poderá utilizar dos trabalhos de investigação realizados na Europa, para o prosseguimento dos seus estudos.

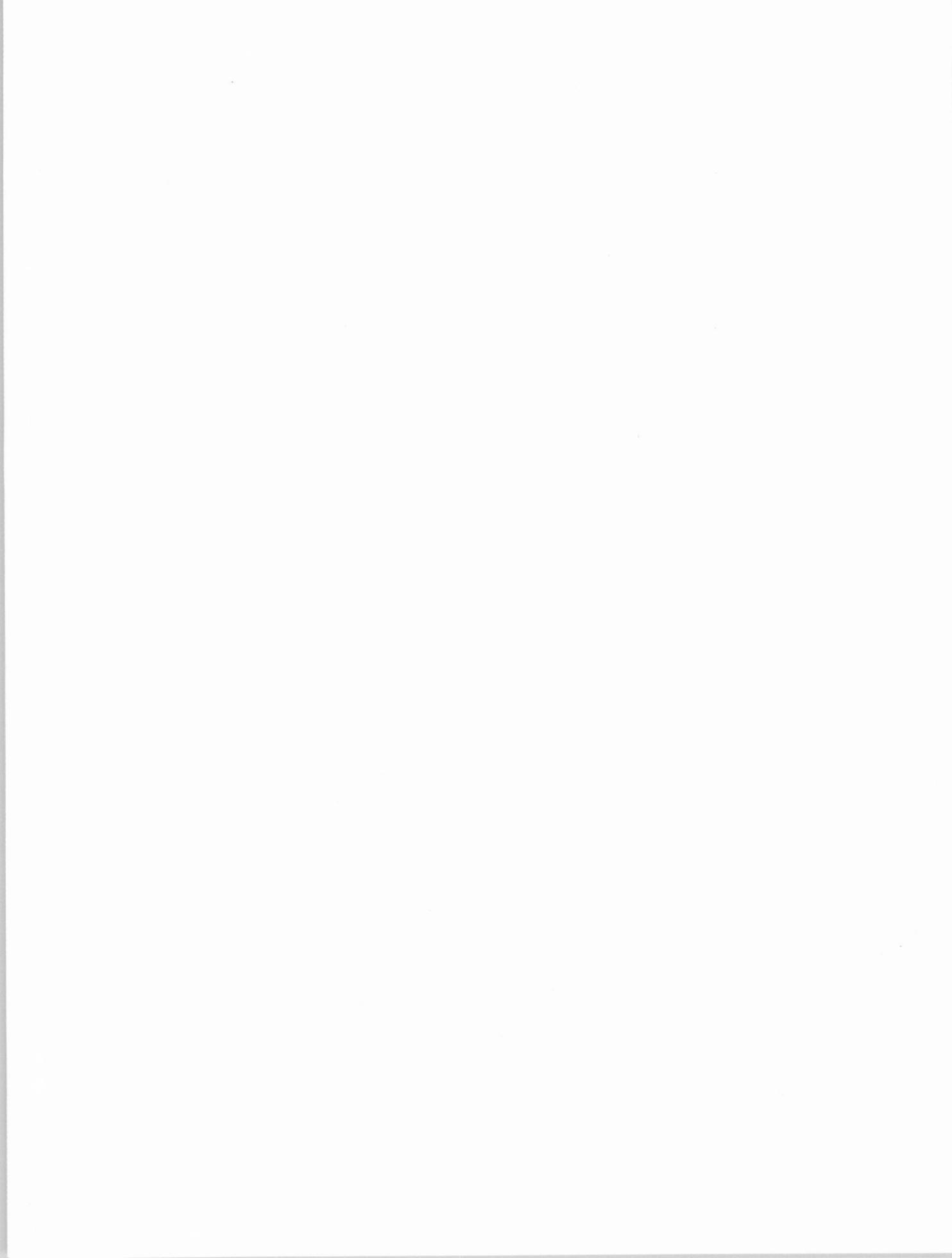
Um determinado grupo de trabalho que deva sugerir a sua direcção, as novas aplicações para um material sintético cuja produção está em vias de aumentar, verifica, ao observar o volume I do *Anuário*, que 8 institutos de investigação de 4 países apresentam relatórios dos seus trabalhos mais recentes nos domínios da química e da técnica dos materiais sintéticos e tecnologia dos polímeros. Um estudo destes relatórios mostrará que alguns institutos se ocupam, entre outros, de trabalhos que oferecem sugestões interessantes para a solução do problema tecnológico do referido grupo de trabalho. As referências bibliográficas, de datas recentes, oferecem uma primeira possibilidade de informação mais ampla sobre os últimos resultados das pesquisas. O contacto directo que se seguir permitirá que

as novas concepções adquiridas tomem forma ou se rejeitem outras ideias.

O processo da destilação, já muito antigo, desenvolveu-se no decorrer das últimas dezenas de anos, tornando-se uma operação básica importantíssima da química técnica. Os progressos que se têm acumulado complicaram este processo a um ponto tal que só o cálculo de uma coluna de destilação exige conhecimentos e experiência profissional extraordinários ao construtor de aparelhos. Para que este possa adaptar-se completamente ao progresso técnico actual deverá conhecer os mais recentes resultados da investigação e desenvolvimento obtidos neste campo. Aqui também o *Anuário Achema* mostra ser um excelente meio de comunicação entre a investigação e a técnica. Assim, a rubrica «Distillation» refere-se às passagens apropriadas dos relatórios de 11 institutos de 6 países. Outras rubricas referem-se a outras contribuições para o assunto em referência; assim, por exemplo, várias contribuições que se encontram através da rubrica «Optimisation» tratam dos problemas da optimização das instalações de destilação.

O construtor que se ocupe dos problemas de materiais, no capítulo dos elementos estruturais para reactores, pode necessitar de certas informações sobre um material cuja qualificação para o fim previsto não encontre na literatura conhecida. No volume I do *Anuário Achema* encontram-se 36 relatórios actuais de institutos de investigação da ciência e tecnologia nucleares na Alemanha e estrangeiro, dos quais vários tratam de problemas modernos dos materiais relacionados com o assunto, que permitirão ao referido construtor ter conhecimento dos mais recentes progressos científicos.





NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

**Rua dos Navegantes, 53 - 2.º
LISBOA**

Em apenas cinco anos de actividade industrial

NITRATOS DE PORTUGAL

Únicos produtores de

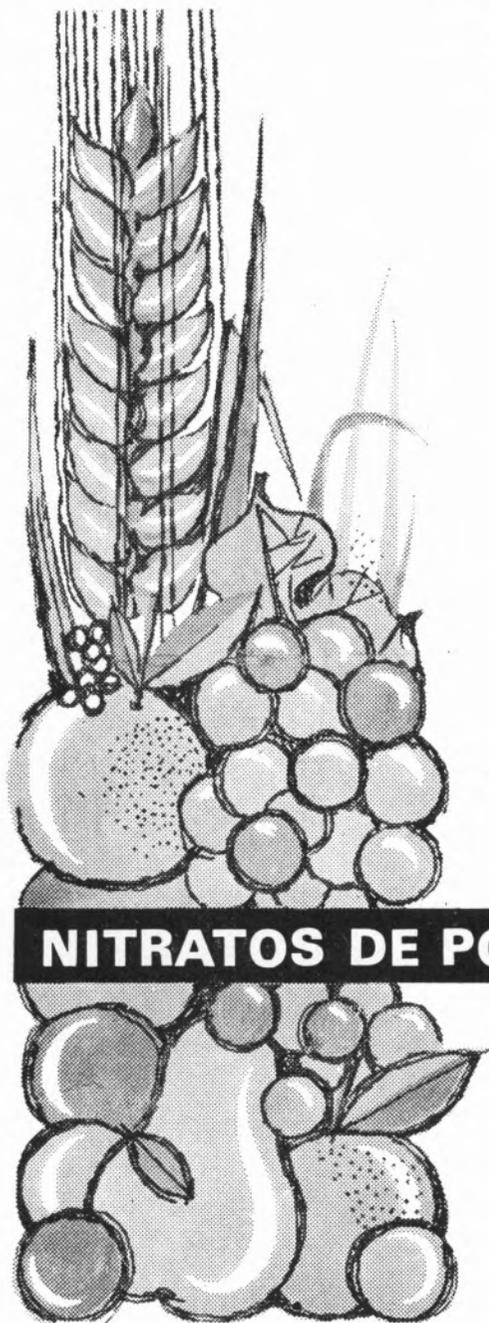
**NITROLUSAL
NITRAPOR e
NITRATO DE CÁLCIO**

produziram mais de
700 000 toneladas destes magníficos adubos
de valor superior a
1 100 000 contos
e fizeram em exportações cerca de
220 000 contos

de divisas com as quais ajudaram a defender o Ultramar

NÃO POUPE NOS ADUBOS!

NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



Os adubos dos **NNNN** são, sem dúvida,
os **ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS.**
Prefira-os

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S. A. R. L.

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

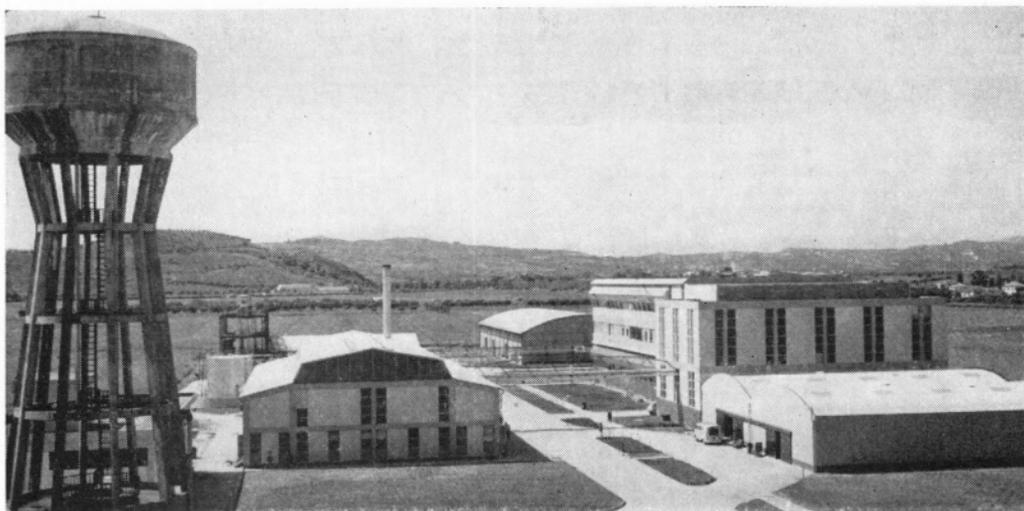
CAPITAL SOCIAL 300 000 CONTOS



*Vista Aérea
Ao centro: Instalações
da Petroquímica.*

produções principais: AMONÍACO, POR VIA QUÍMICA, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.



COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S.A.R.L.

**Fabrico de Antibióticos
(Matéria-Prima)**

Produção de Especialidades Farmacêuticas

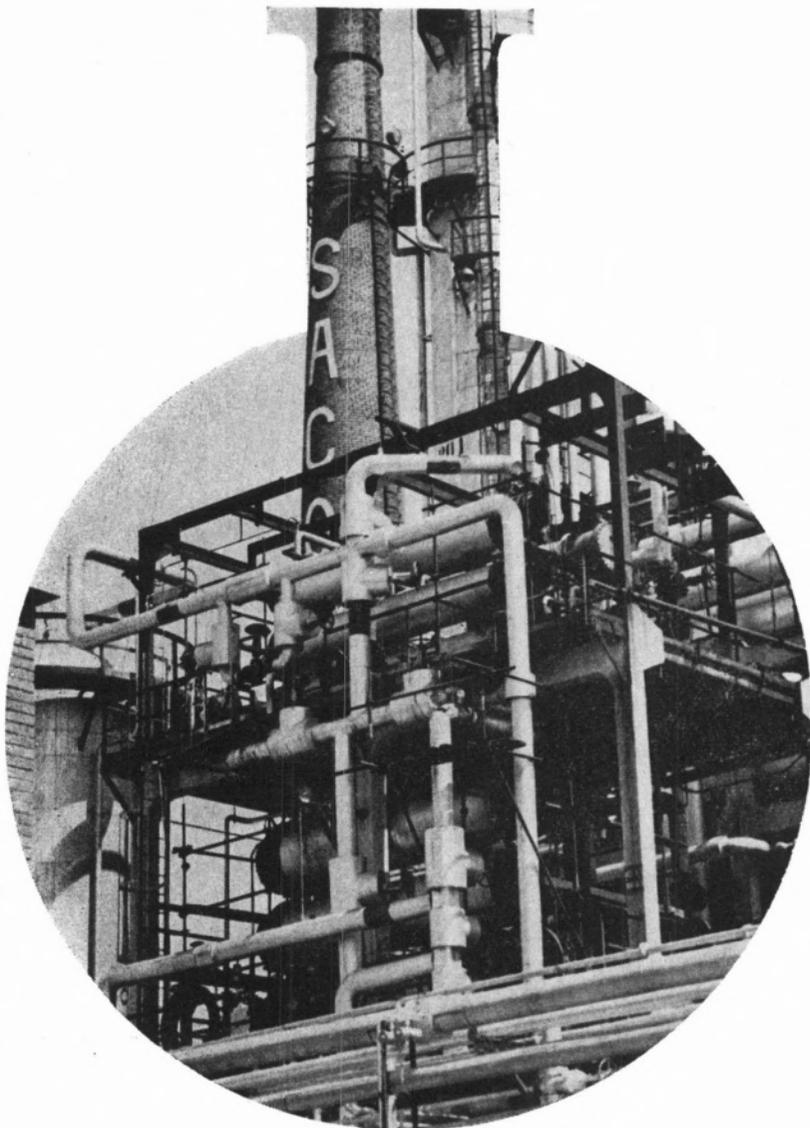
**Fornecimento de Sub-Produtos para
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO
ATRAL - CIPAN**

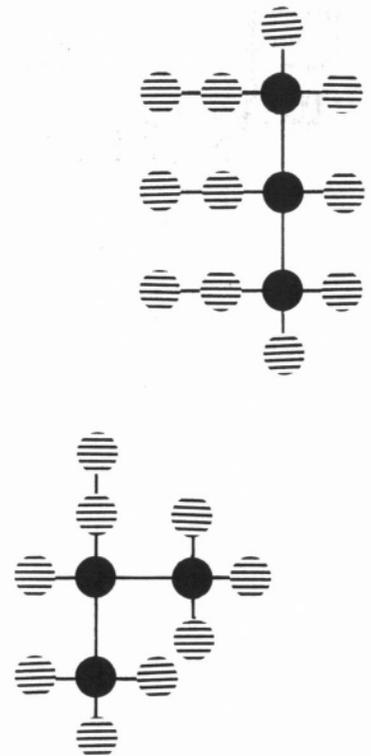
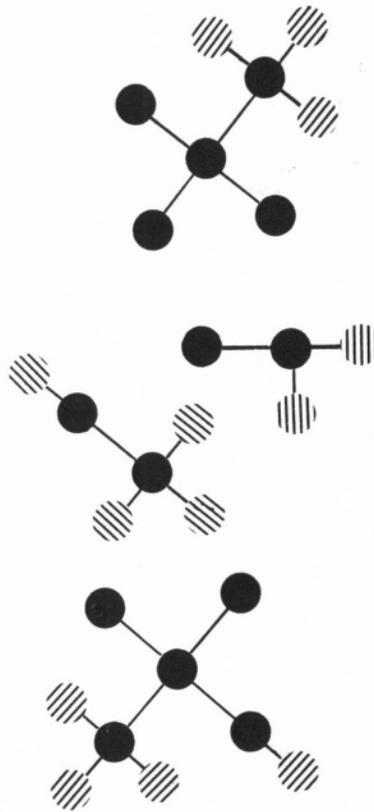
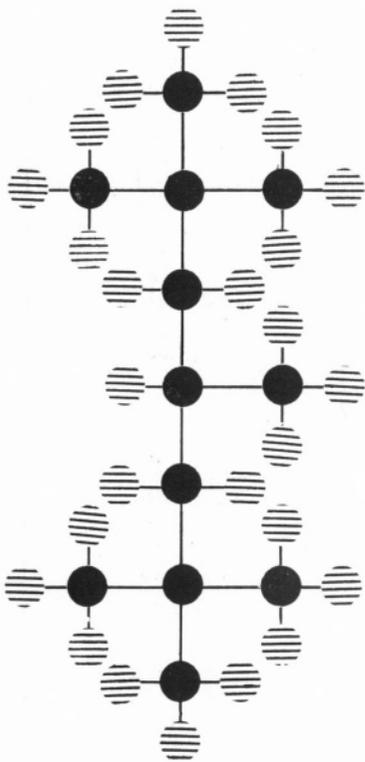
FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20 / 1

ESCRITÓRIOS — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81

END. TELEG. — **CIPAN**



O EQUIPAMENTO DA REFINARIA NACIONAL DE CABO RUIVO
GARANTE A BOA QUALIDADE DOS PRODUTOS SACOR

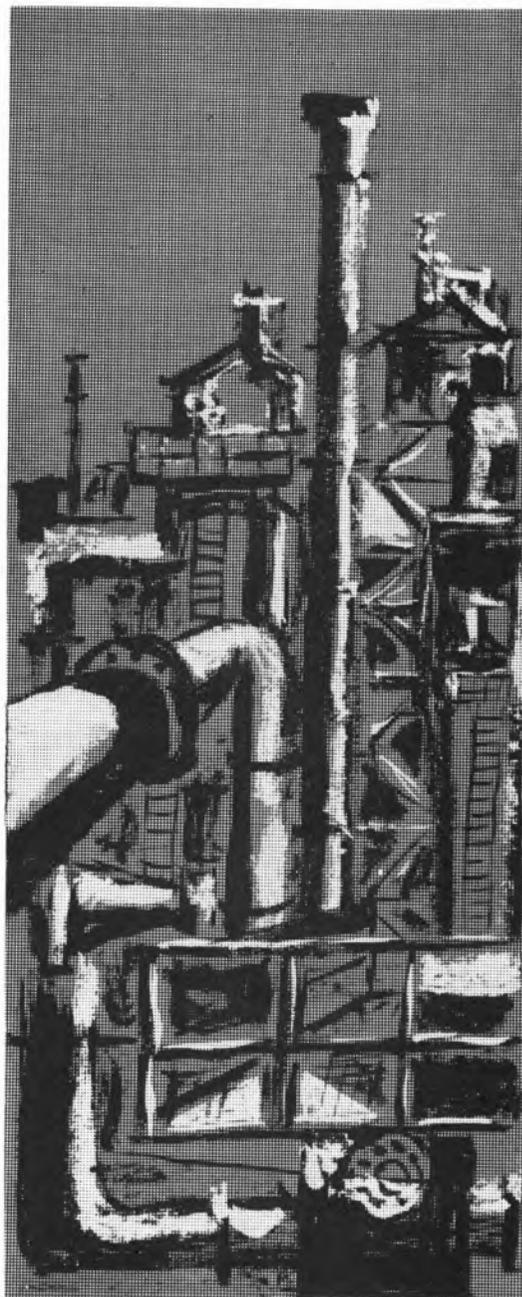


SACOR

gasolina normal
 supercarburante
 jet-fuel
 gasóleo, fuel-oil
 petróleo para motores
 white-spirit, enxofre
 asfalto, metano, etano
 butano (gascidla)
 propano (propacidla)

ácido sulfúrico

- ★ nos processos de decapagem química, a quente, de metais;
- ★ na preparação de electrólito para acumuladores e baterias de chumbo;
- ★ na preparação de gases industriais, como ácido sulfídrico, ácido cianídrico, hidrogénio e anidrido carbónico;
- ★ na refinação de petróleos e seus derivados;
- ★ na activação da incisão dos pinheiros, na indústria da resinagem;
- ★ na reactivação de carvões animais usados como descorantes em diversas indústrias;
- ★ na hidrólise da madeira para produção de açúcares e álcool etílico;
- ★ na preparação da caseína a partir do leite desnatado;
- ★ no desdobramento do xantato de celulose, na preparação da fibra de rayon viscoso;
- ★ nos processos de carbonização, tinturaria, mercerização e protecção, nas indústrias têxteis;
- ★ na preparação da mistura sulfonítrica, para fabrico de nitroglicerina, T. N. T. e nitrocelulose;
- ★ nas operações de curtimentos, nas indústrias do cabedal;
- ★ na fabricação de bióxido de cloro para o branqueamento das pastas de papel;
- ★ no controle do pH dos banhos de preparação das leveduras;
- ★ no tratamento de alguns minérios;
- ★ na fabricação de adubos: superfosfatos, sulfato de amónio, etc.;
- ★ na fabricação de numerosos produtos químicos.



FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



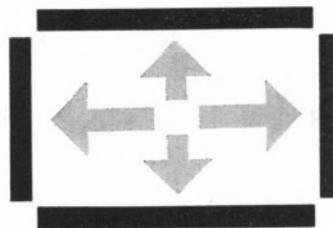
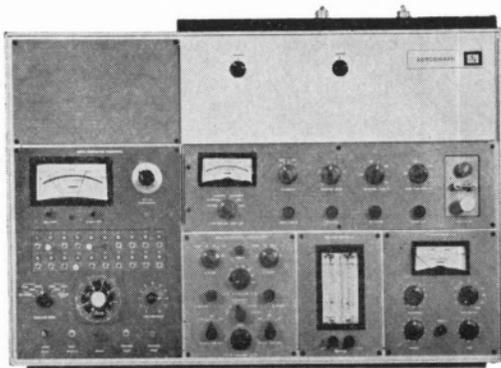
UTILIZAMOS

meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

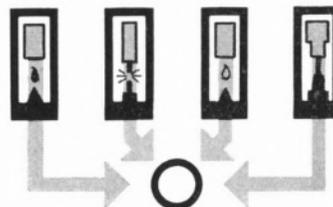
OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos

NOVA
SÉRIE «MODULINE»



FORNO MAIOR



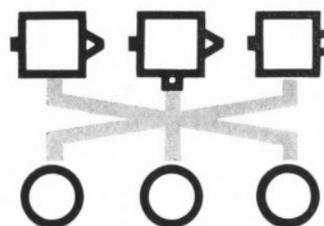
DETECTORES INTERMUTÁVEIS

CROMATÓGRAFOS DE FASE GASOSA

Representantes para Portugal
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.A, L.DA

RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO
TELEF. PPCA 20254/5/6

RUA ANTERO DE QUINTAL, 17-1.º — LISBOA
TELEF. 55 33 66 e 53 50 38

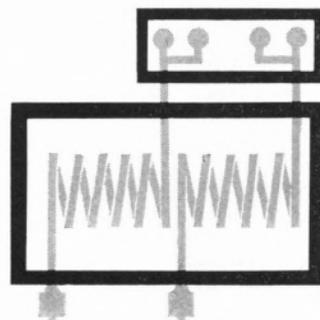


3 INJECTORES INTERMUTÁVEIS

Peçam catálogos e literatura sobre
cromatografia em fase gasosa



varian AEROGRAPH



CANAL DUO-DUPLO

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

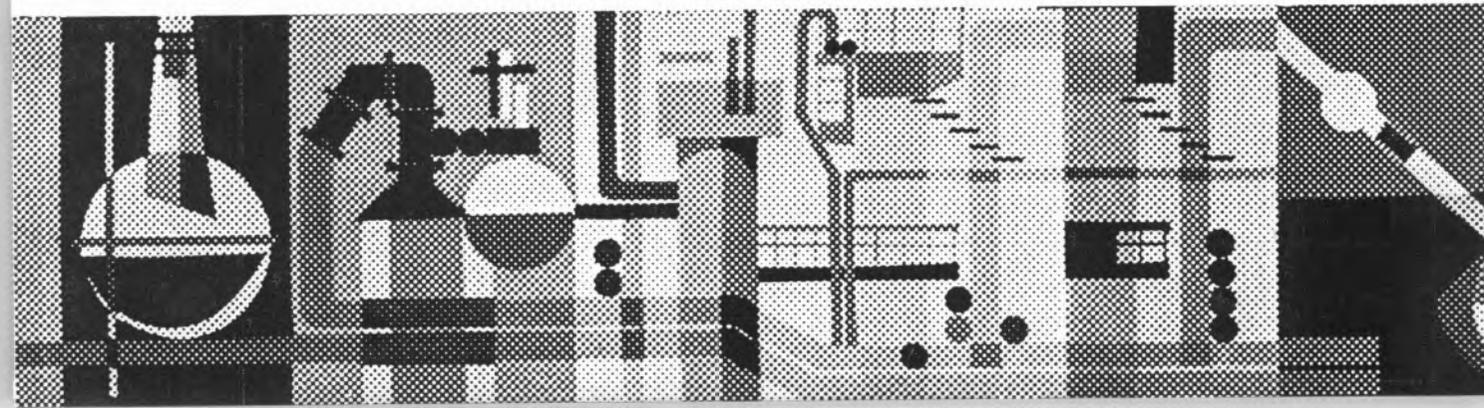
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

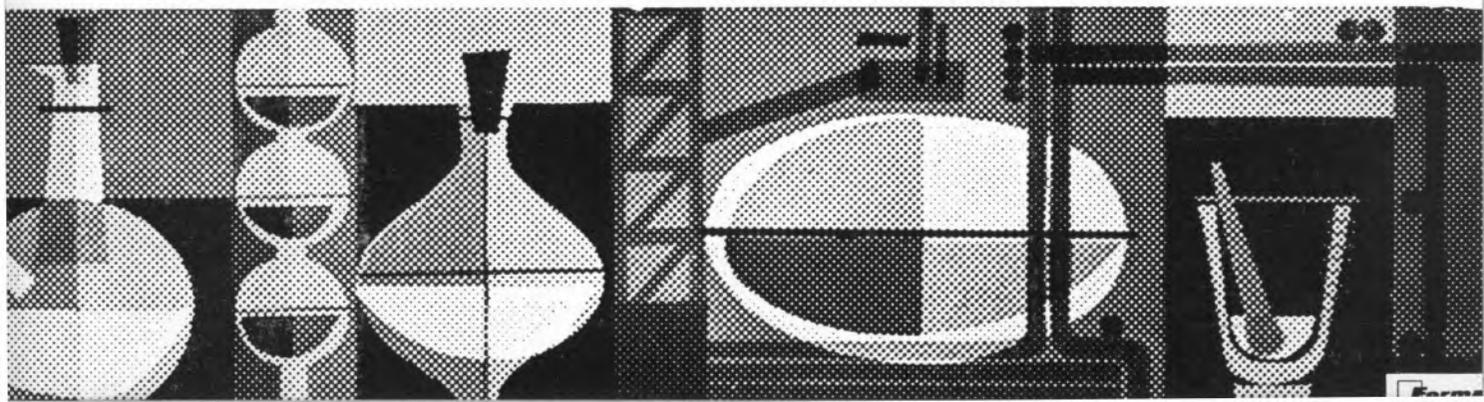
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31

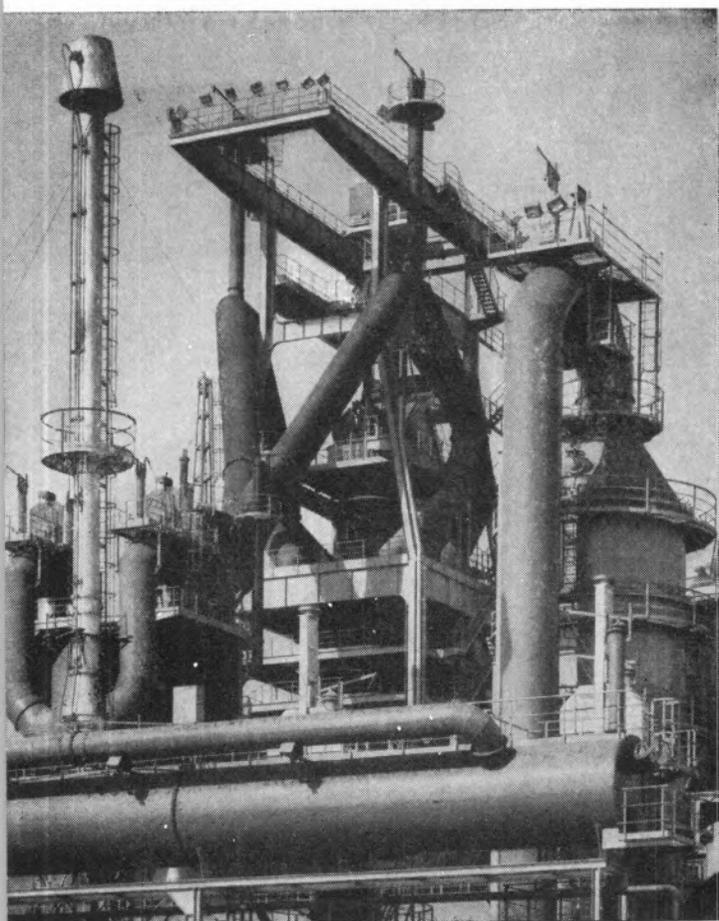




$$f(\omega) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

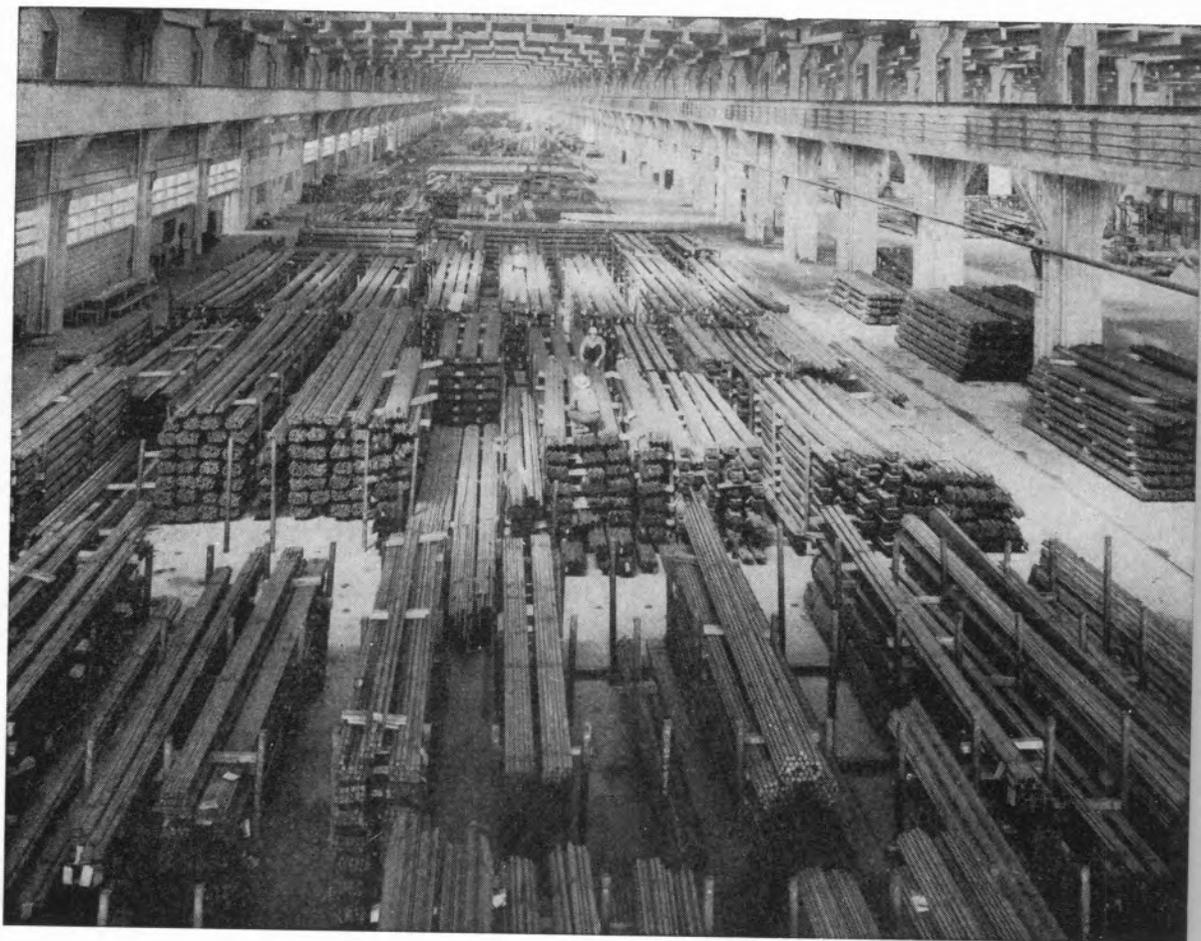
$$y = k_3 \frac{dx}{0.4} + k_2 x + k_1 \int x dt$$





aço português produtos siderúrgicos





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

pneus **Firestone**



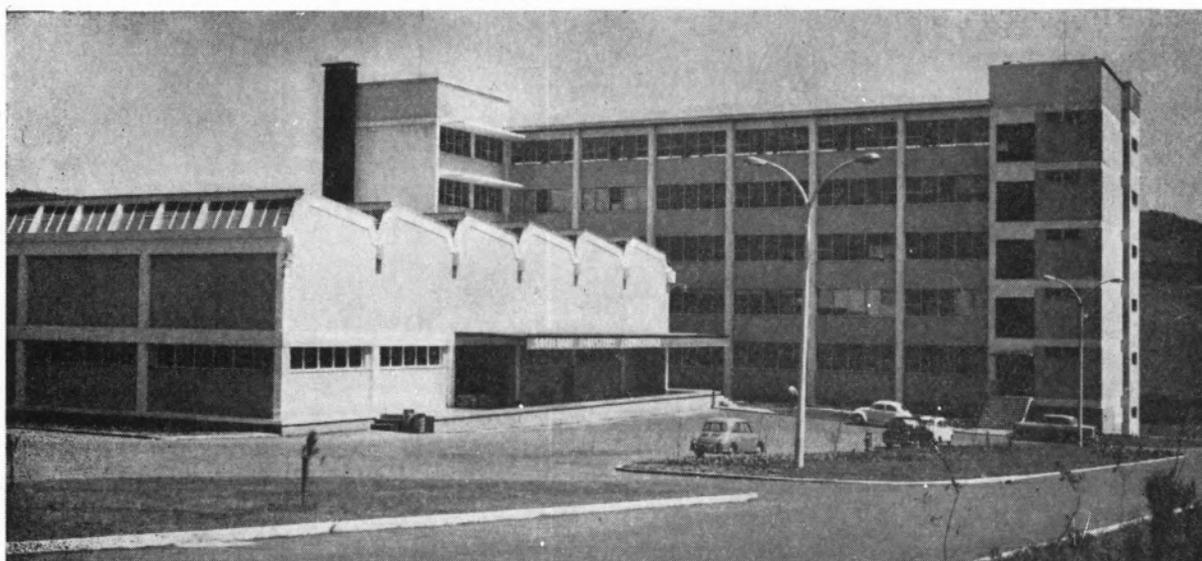
**SÍMBOLO DE
QUALIDADE**

FABRICADOS EM ALCOCHETE

SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589

VISEU — Rua Formosa, 111

TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17

COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º

C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11

C. BRANCO — Av. Marechal Carmona

ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º

FARO — Largo dos Mercados

RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

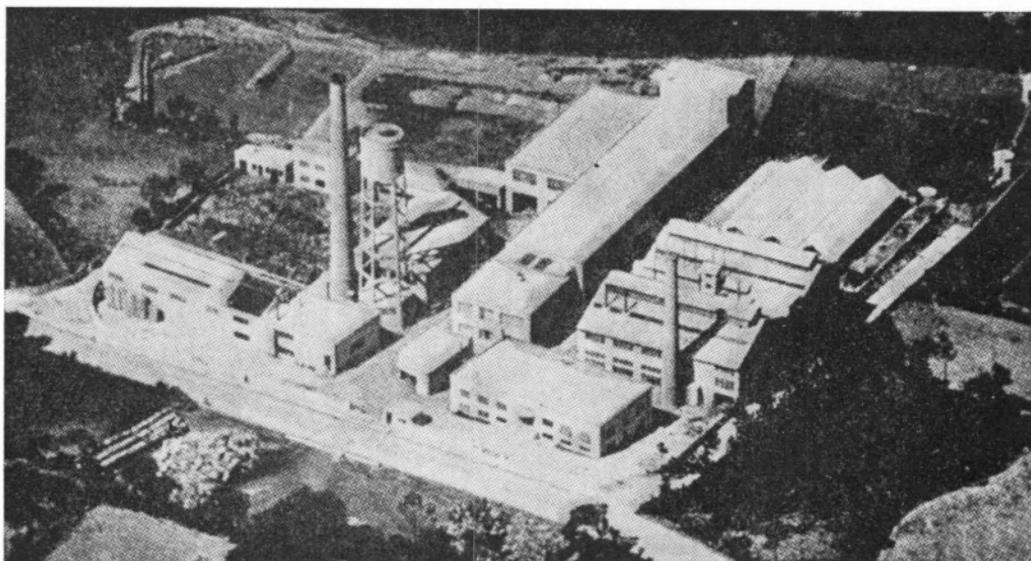
GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

MOÇAMBIQUE

MACAU



INDUSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal

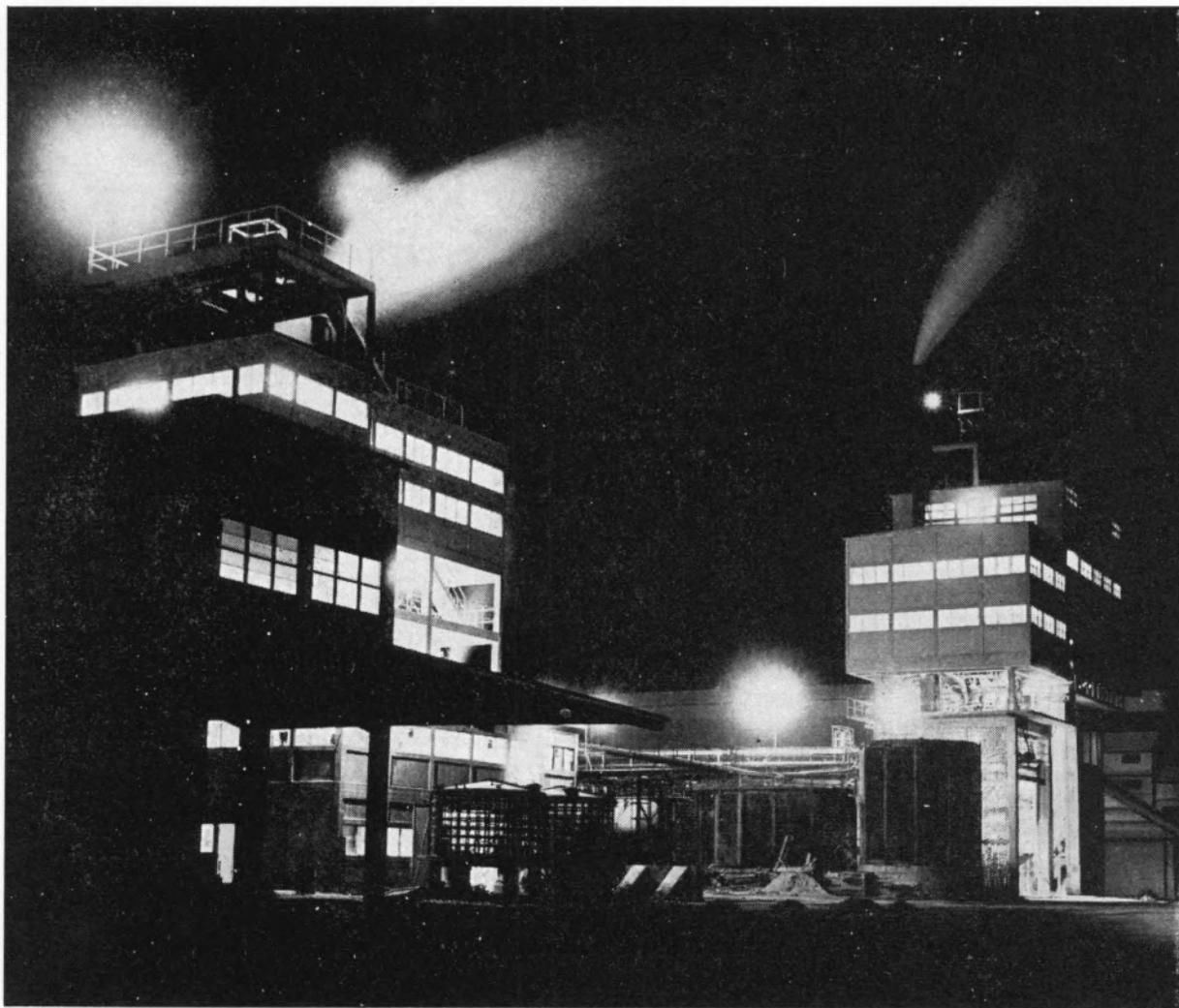


Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



"AMONÍACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações de «Amoníaco Português», S.A.R.L. em Estarreja

Capital realizado

Esc. : 110 000 000\$00

Investimentos

Esc. : 550 000 000\$00

Capacidade anual
de produção de
sulfato de amónio

110-120 000 toneladas
a 21 % N

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que
a Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

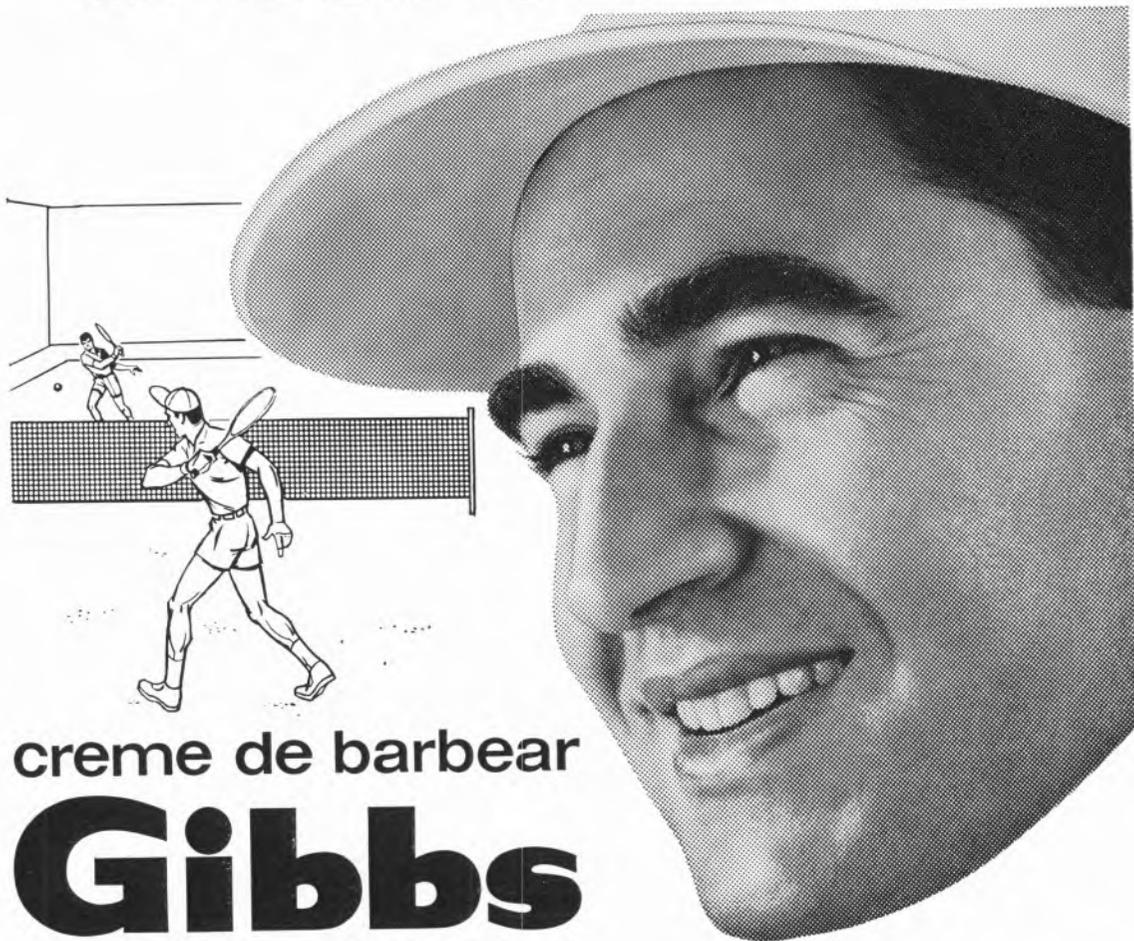
produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11



Gibbs amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

Gibbs permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

Gibbs contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.



PREÇO 15\$00

LEVER 63-GB-04



