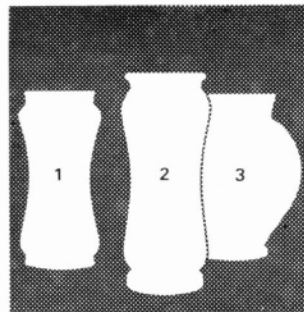




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 8, N.º 2, p. 63/124 — 1966





Capa :

*Vasos de farmácia portugueses
da Coleção do Pintor Querubim Lapa*

1 — Século XVIII

2 — Século XVII

3 — Século XVIII

índice

A. Herculano de Carvalho

65 SOBRE O ENVELHECIMENTO, APÓS A COLHEITA,
DA ÁGUA DO GERÊS (NASCENTE DA BICA) — II

Beatriz Reis Machado
Armanda Maria Brás Severo
Maria Manuela Costa Reis
Manuel Carvalho Martins

75 DOSEAMENTO DO CÁLCIO
EM ALGAS E PRODUTOS ALIMENTARES.
COMPARAÇÃO DE RESULTADOS
OBTIDOS PELOS MÉTODOS
COMPLEXOMÉTRICO E MANGANOMÉTRICO

C. Lloyd Braga

81 THE SOLVENT EFFICIENCY
IN LIQUID BINARY SCINTILLATORS

J. J. Delgado Domingos

88 AS EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS
EM MECÂNICA DOS FLUIDOS
E TRANSMISSÃO DO CALOR

Kurt Jacobsohn

Actualidades
110 ÁGUA «SECA» EM PÓ

Noticiário e Informações

111 COMISSÃO COORDENADORA
DA INVESTIGAÇÃO PARA A OTAN
111 THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS
112 REUNIÕES INTERNACIONAIS
120 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
AMÓNÍACO 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

SOBRE O ENVELHECIMENTO, APÓS A COLHEITA, DA ÁGUA DO GERÊS (NASCENTE DA BICA) — II

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 8, 65, (1966) (em português)

Estuda-se a evolução da água mineral do Gerês (Bica) durante um período de algumas dezenas de dias após a colheita. Trata-se de uma água termal ($t = 43,5^\circ$), hipossalina, silicatada, fluoretada e carbonatada muito alcalina. Em amostras ao abrigo do ar verificou-se diminuição progressiva de alcalinidade de titulação e de pH, o qual é, na emergência, após arrefecimento rápido a 25° , igual a 9,20, descendo finalmente para 8,36. A análise completa da água permitiu o estabelecimento de hipóteses sobre a natureza das alterações: transformação do CO_3^{2-} em HCO_3^- e de SiF_6^{2-} , que parece existir inicialmente, em F^- e H_3SiO_4^- e, finalmente, em SiO_2 .

DOSEAMENTO DO CÁLCIO EM ALGAS E PRODUTOS ALIMENTARES. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PELOS MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICO E MANGANOMÉTRICO

MACHADO, Beatriz Reis, SEVERO, Armanda Maria Brás, REIS, Maria Manuela Costa, MARTINS, Manuel Carvalho

Rev. Port. Quím., 8, 75, (1966) (em português)

Faz-se a comparação entre os resultados obtidos com o método complexométrico, empregando o EDTA e a calceína, com o método oficial manganométrico, num total de 180 amostras. Feita a análise estatística dos resultados obtidos para as algas, conclui-se que os dois métodos estão correlacionados por uma recta de regressão de valor altamente significativo. O desvio padrão de regressão calculado a um nível de probabilidade de 95%, permite a reconversão dos valores para amostras com elevado teor em cálcio.

THE SOLVENT EFFICIENCY IN LIQUID BINARY SCINTILLATORS (A EFICIÊNCIA DO SOLVENTE EM SOLUÇÕES BINÁRIAS CINTILADORAS)

BRAGA, C. Lloyd

Rev. Port. Quím., 8, 81, (1966) (em inglês)

Estudam-se as eficiências relativas de benzeno, tolueno, p-xileno e mesitileno como solventes em soluções binárias cintiladoras, usando como soluto 2,5-difeniloxazol (P. P. O.) com concentração de 10^{-2} M. Essas eficiências são função de f_{yx} , a fração de energia transferida do solvente para o soluto, e de J_{ox} , a eficiência com que as moléculas do solvente são excitadas ao primeiro estado singuleto excitado dos electrões π . J_{ox} cresce segundo a ordem benzeno, tolueno, p-xileno e mesitileno. f_{yx} cresce segundo a ordem mesitileno, benzeno, tolueno, p-xileno. A eficiência global cresce segundo a ordem benzeno, tolueno, mesitileno, p-xileno.

AS EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS EM MECÂNICA DOS FLUIDOS E TRANSMISSÃO DO CALOR

DOMINGOS, J. J. Delgado

Rev. Port. Quím., 8, 88, (1966) (em português)

Utilizando a característica comum a todos os fenómenos de transporte — a produção de entropia — deduzem-se as equações gerais que regem a evolução não isotérmica de um fluido viscoelástico. Como casos particulares tratam-se o fluido newtoniano e o sólido elástico e discutem-se as aproximações contidas nas expressões habitualmente consideradas em mecânica dos fluidos e transmissão do calor. Pelo seu interesse na extensão de soluções analíticas, apresenta-se ainda uma generalização do teorema de Duhamel.

résumés

SOBRE O ENVELHECIMENTO, APÓS A COLHEITA, DA ÁGUA DO GERÊS (NASCENTE DA BICA) — II (DU VIEILLISSEMENT, APRES PRELEVEMENT, DE L'EAU DU GERÊS (SOURCE BICA) — II)

CARVALHO, A. Herculano de
Rev. Port. Quím., 8, 65, (1966)

(en portugais)

On a étudié l'évolution d'une eau minérale (Gerês-Source Bica) après le prélèvement, pendant une période de quelques dizaines de jours. C'est une eau chaude ($t = 43,5^\circ$), hiposaline, silicatée, fluorée et carbonatée, très alcaline. En des échantillons conservés à l'abri de l'air, on a vérifié une diminution progressive de l'alcalinité de titration et du pH. On a effectué l'analyse complète de l'eau, ce qui a permis de faire des hypothèses sur la nature des altérations: évolution de l'état de la silice avec transformation de CO_3^{2-} en HCO_3^- et de l'ion SiF_6^{2-} en F^- et H_3SiO_4^- et, à la fin, en SiO_2 .

DOSEAMENTO DO CÁLCIO EM ALGAS E PRODUTOS ALIMENTARES. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PELOS MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICO E MANGANOMÉTRICO (DOSAGE DU CALCIUM DANS LES ALGUES ET LES PRODUITS ALIMENTAIRES. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES METHODES COMPLEXOMETRIQUE ET MANGANOMETRIQUE)

MACHADO, Beatriz Reis, SEVERO, Armanda Maria Brás, REIS, Maria Manuela Costa, MARTINS, Manuel Carvalho
Rev. Port. Quím., 8, 75, (1966)

(en portugais)

On a comparé les résultats du dosage complexométrique employant l'EDTA et la calcéine à ceux de la méthode officielle manganométrique, sur 180 échantillons. L'analyse statistique des résultats obtenus pour les algues et la droite de régression établie, nous ont permis de déduire une corrélation hautement significative. L'écart-type calculé a un taux de probabilité de 95 p. 100, permis la reversion des valeurs pour échantillons riches.

Rev. Port. Quím., 8, (1966)

THE SOLVENT EFFICIENCY IN LIQUID BINARY SCINTILLATORS (EFFICACITE DU SOLVANT DANS LES SOLUTIONS BINAIRES SCINTILLANTES)

BRAGA, C. Lloyd
Rev. Port. Quím., 8, 81, (1966)

(en anglais)

On étudie les efficacités relatives du benzène, du toluène, du *p*-xylène et du mésitylène comme solvants en des solutions binaires scintillantes, en utilisant comme soluté du 2.5. diphényloxazol (P. P. O.) à une concentration de 10^{-2}M . Ces efficacités sont fonction de f_{yx} , fractions d'énergie transférées du solvant au soluté, et de J_{ox} , efficacité avec laquelle les molécules de solvant sont excitées au premier stade du singlet électronique π . J_{ox} augmente selon l'ordre: benzène, toluène, *p*-xylène et mésitylène. f_{yx} augmente selon l'ordre: mésitylène, benzène, toluène, *p*-xylène. L'efficacité globale augmente selon l'ordre: benzène, toluène, mésitylène, *p*-xylène.

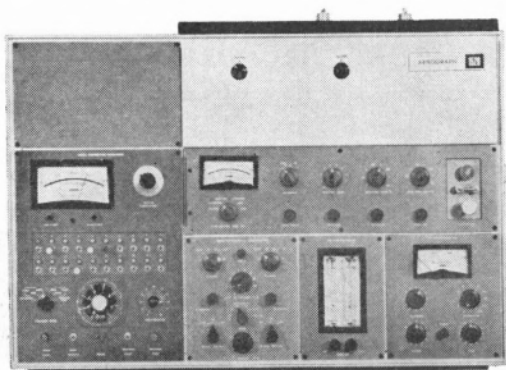
AS EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS EM MECÂNICA DOS FLUIDOS E TRANSMISSÃO DO CALOR (LES EQUATIONS FONDAMENTALES EN MECANIQUE DES FLUIDES ET TRANSMISSION DE CHALEUR)

DOMINGOS, J. J. Delgado
Rev. Port. Quím., 8, 88, (1966)

(en portugais)

En utilisant le caractère commun à tous les phénomènes de transport — la production de l'entropie — on en déduit les équations générales qui régissent l'évolution non isothermique d'un fluide visco-élastique. Comme cas particuliers, on traite le fluide newtonien et le solide élastique et l'on discute les approximations contenues dans les expressions considérées habituellement en mécanique des fluides et transmission de chaleur. Par son intérêt dans l'extension des solutions analytiques on présente ainsi une généralisation du théorème de Duhamel.

NOVA
SÉRIE «MODULINE»



CROMATÓGRAFOS DE FASE GASOSA

Representantes para Portugal
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.A, L.DA

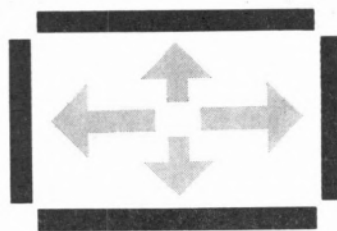
RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO
TELEF. PPCA 20254/5/6

RUA ANTERO DE QENTAL, 17-1.º — LISBOA
TELEF. 55 33 66 e 53 50 38

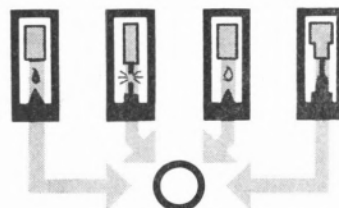
Peçam catálogos e literatura sobre
cromatografia em fase gasosa



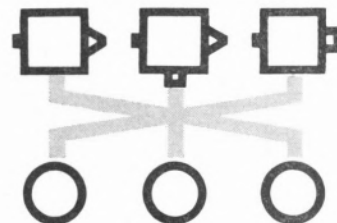
varian aerograph



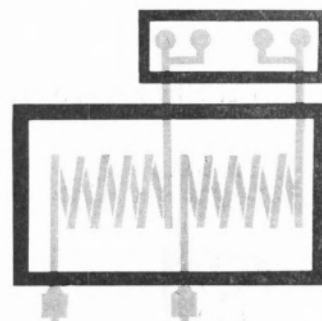
FORNO MAIOR



DETECTORES INTERMUTÁVEIS



3 INJECTORES INTERMUTÁVEIS



CANAL DUO-DUPLO

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

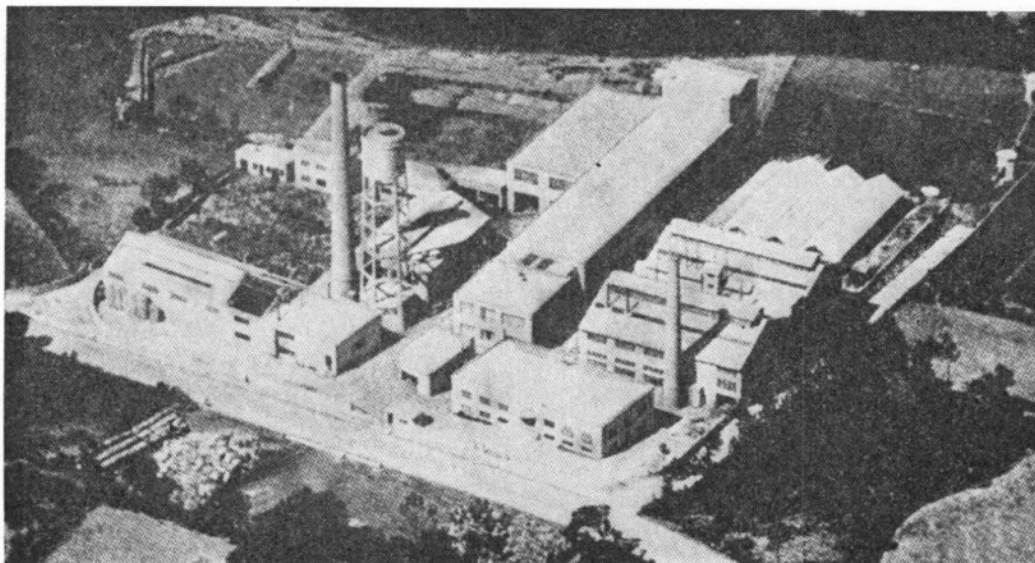
CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

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




INDÚSTRIA 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

BAUSCH & LOMB 



ESPECTROFOTÓMETRO DE PRECISÃO

NUNCA até hoje foi construído um espectrofotómetro de UV-visível de tanta precisão, versatilidade e manejo facilimo... a um preço razoável. Duas grades de difracção de 1200 linhas/mm em série, garantem uma precisão melhor que 0.5 m μ em todo o comprimento de onda.

Peça catálogo descritivo aos representantes

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.A, L.DA

RUA ANTERO DE QÜENTAL, 17-1.º
RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145

★
★

LISBOA
PORTO

★
★

TELEF. 55 33 66 e 53 50 38
TELEF. PPCA 20254 / 5 / 6

"AMONACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.

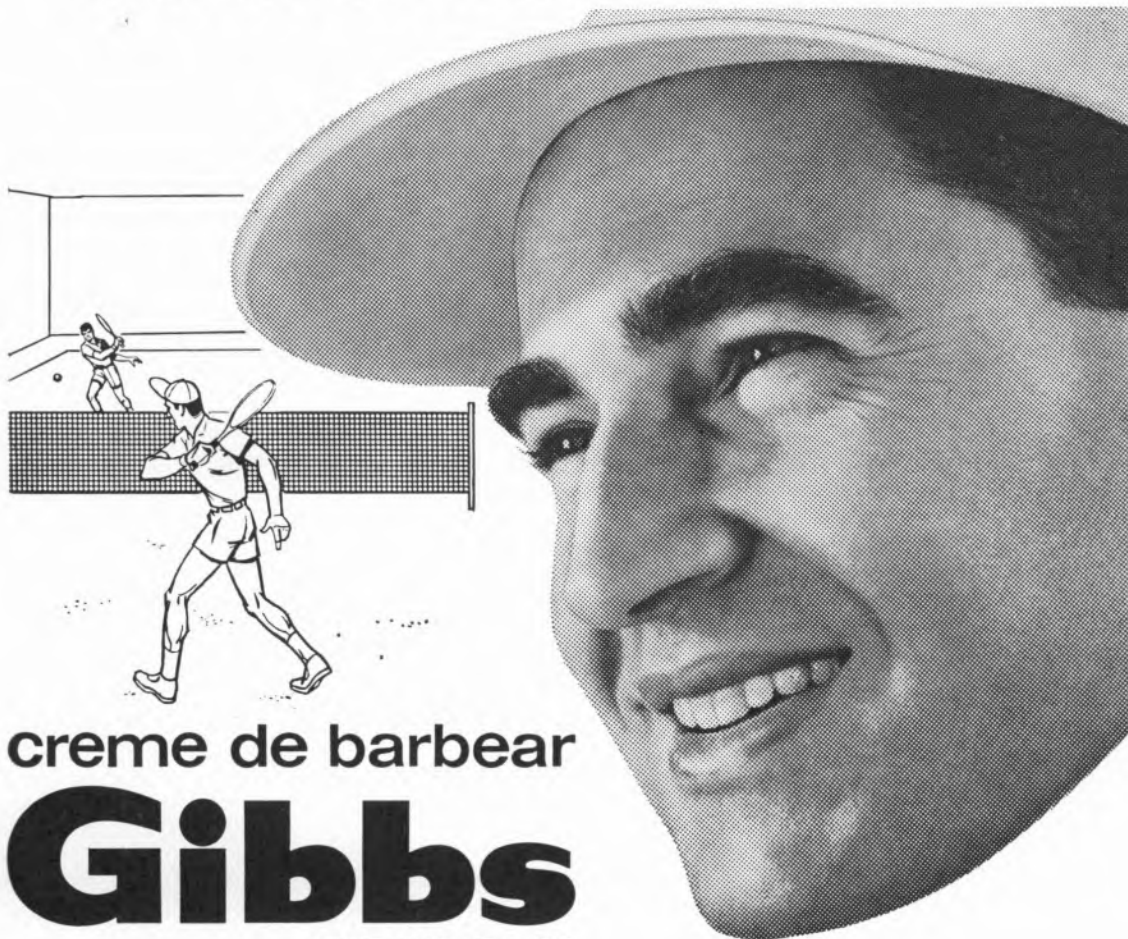


Aspecto geral das instalações em Estarreja

Capital realizado	Esc. : 110 000 000\$00
Investimentos	Esc. : 528 000 000\$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**

Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11



Gibbs

PREÇO 15\$00

LEVER 63-05-04

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

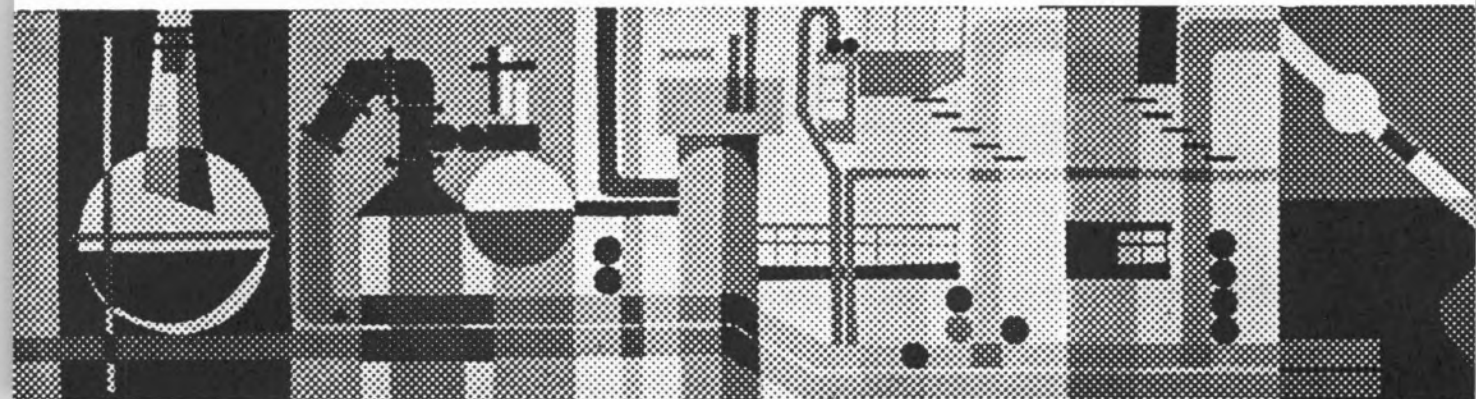
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

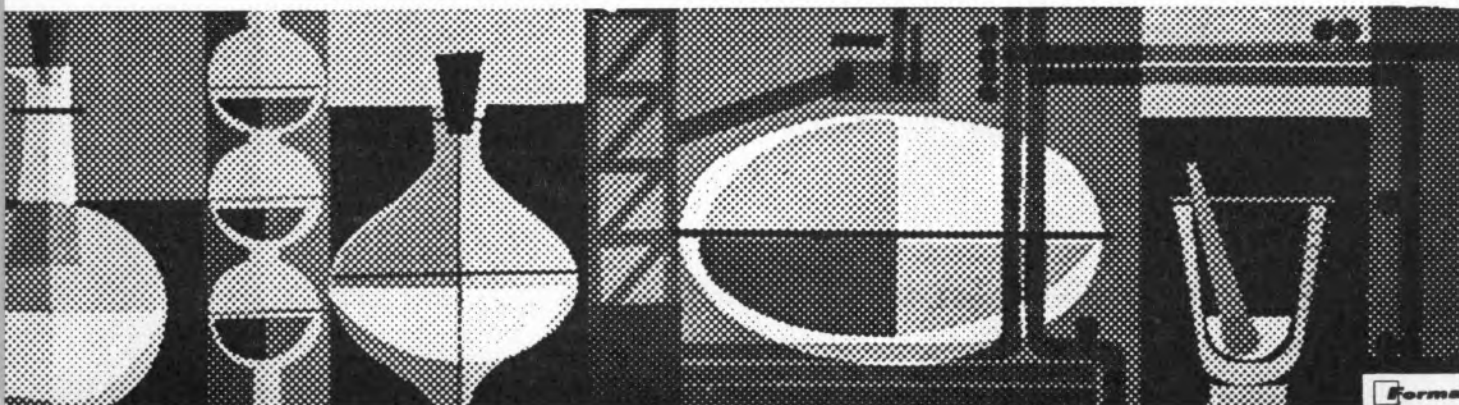
A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

— **Carbonato de sódio denso**

À QUAL SE SEGUIRÁ A DO **clorato de sódio**

SEDE: PÓVOA DE STA. IRIA — TEL. 05 90 09 — ADMINISTRAÇÃO EM LISBOA: R. FIALHO DE ALMEIDA, 3 — TEL. 73 11 71





NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

**Rua dos Navegantes, 53 - 2.º
LISBOA**

Produziram em dois anos
mais de 290 000 toneladas de:

NITROLUSAL com 20,5 % e 26 % de azoto, metade
nítrico, metade amoniacal

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto nítrico

NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto
e 18 % de potássio

Destes quantitativos foram exportados em dois anos
para Espanha, África do Sul, Roménia, Rodésia, Checos-
lováquia, Líbano, Síria, Austrália, Tailândia, Chipre, Tur-
quia, Inglaterra, etc., muitas dezenas de milhar de tone-
ladas que corresponderam a mais de 200 000 contos
de divisas entradas no País.

Após diversos ensaios industriais e agrícolas, vão ser
lançados no mercado:

NITRAFÓS — complexo binário

NITRATRES — complexo ternário



NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



Os adubos dos NNNN são, sem dúvida,
os **ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS.**

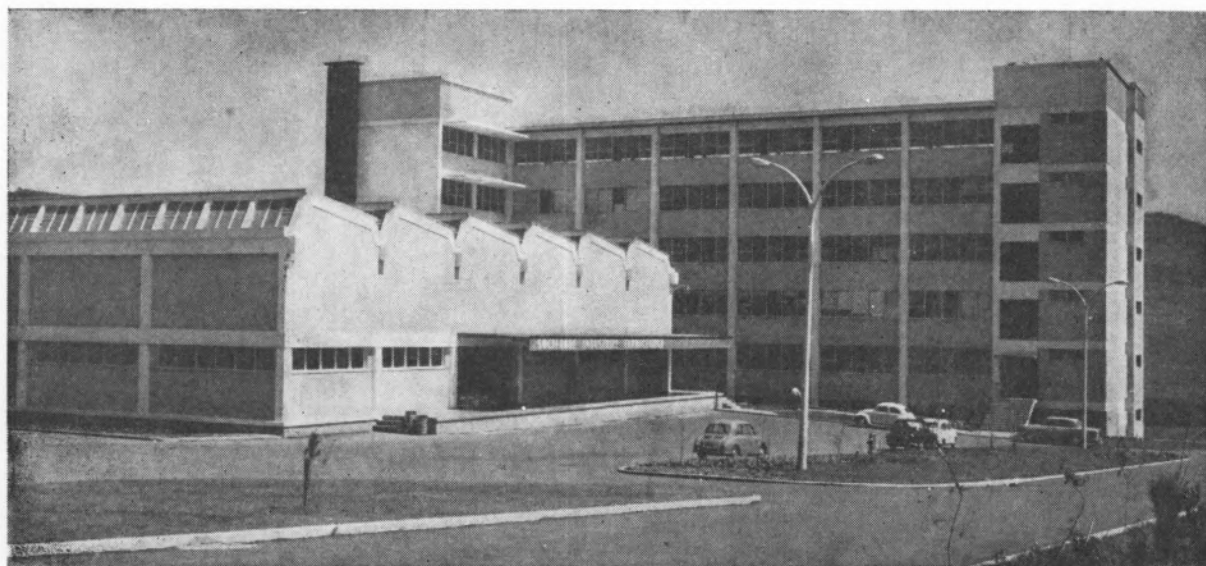
Prefira-os

NÃO POUPE NOS ADUBOS!

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

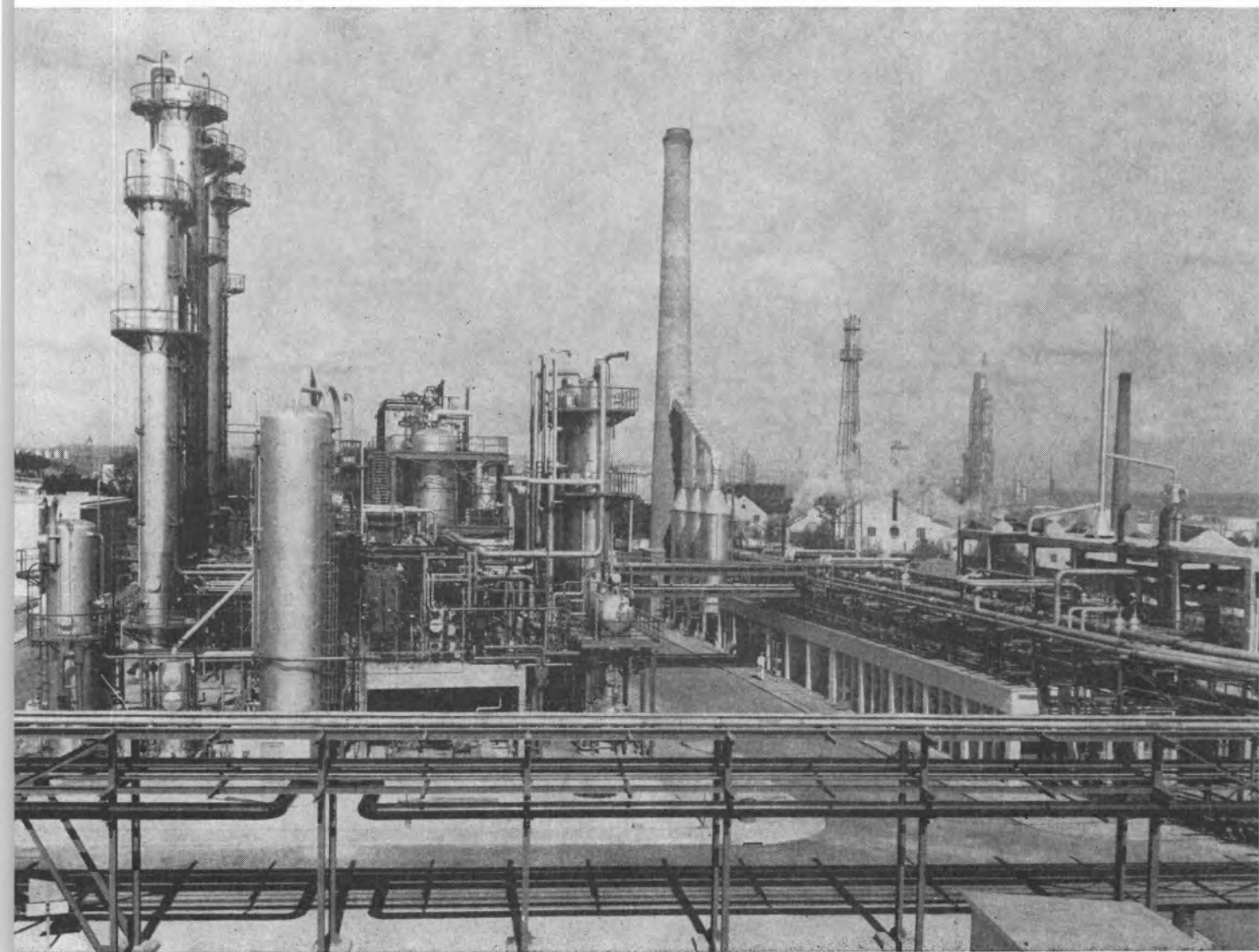
AGÊNCIAS: **MADEIRA**
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º



Vista geral da instalação de produção de hidrogénio e gás de cidade.

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco; 300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio; 40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

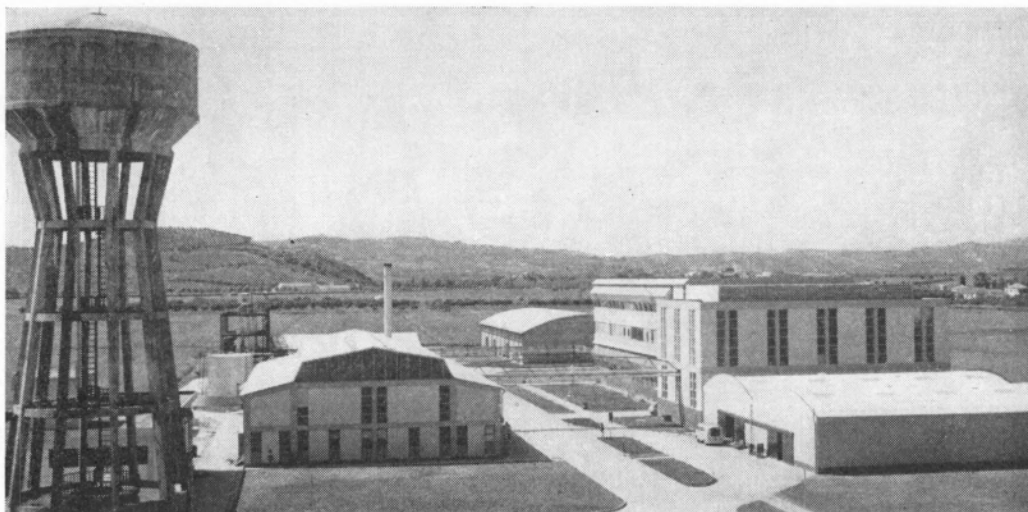
matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL





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

produtos para a indústria

ÁCIDO CLORÍDRICO *

ÁCIDO FOSFÓRICO *

ÁCIDO NÍTRICO *

ÁCIDO SULFÚRICO *

OLEUM SULFÚRICO *

AMONÍACO ANIDRO *

AMÔNIA *

NITRATO DE AMONÍO PARA *

A INDÚSTRIA

SULFATO DE SÓDIO ANIDRO *

SULFURETO DE CARBONO *

UREIA PARA A INDÚSTRIA *

SILICATO DE SÓDIO *

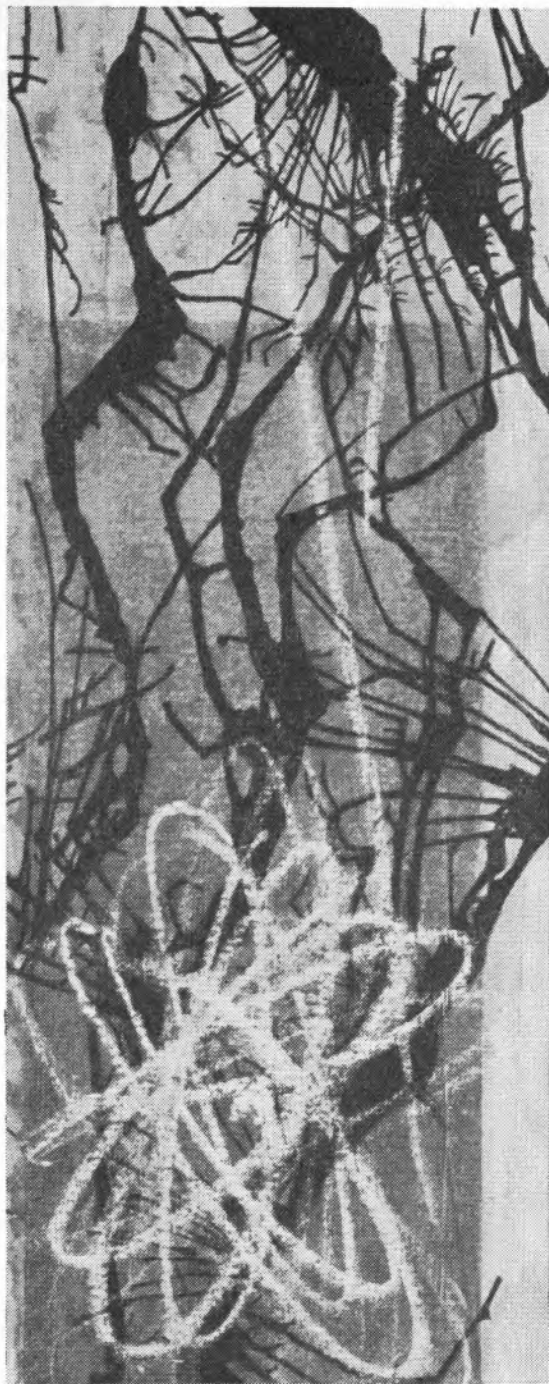
CHUMBO ELECTROLÍTICO *

COBRE ELECTROLÍTICO *

GRANULADO FERROSO *

SELÊNIO CINZENTO EM PÓ *

CINZAS DE PIRITE PURIFICADAS *



FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas

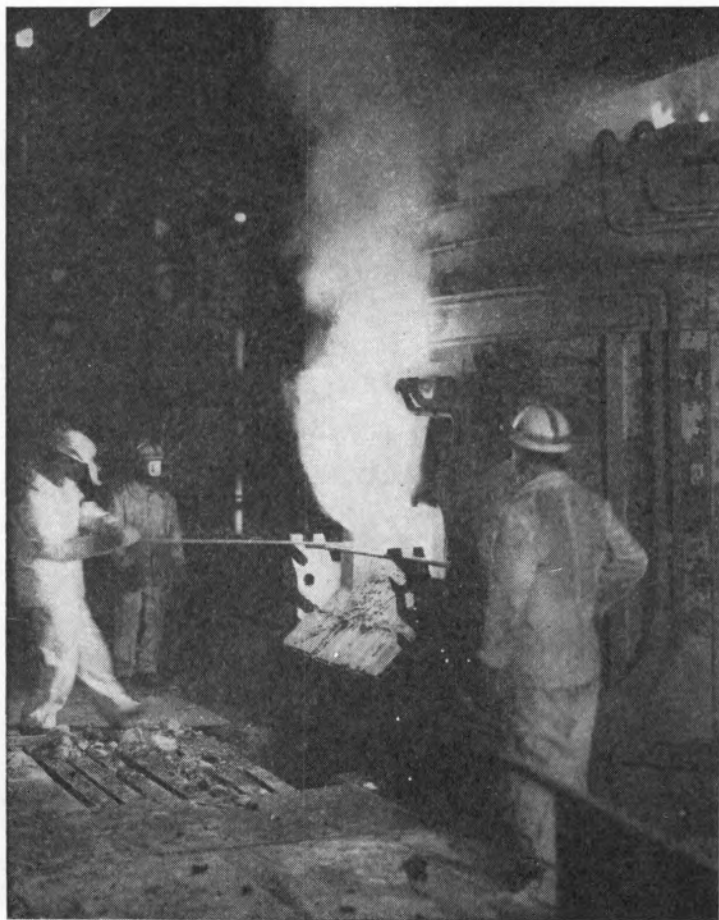
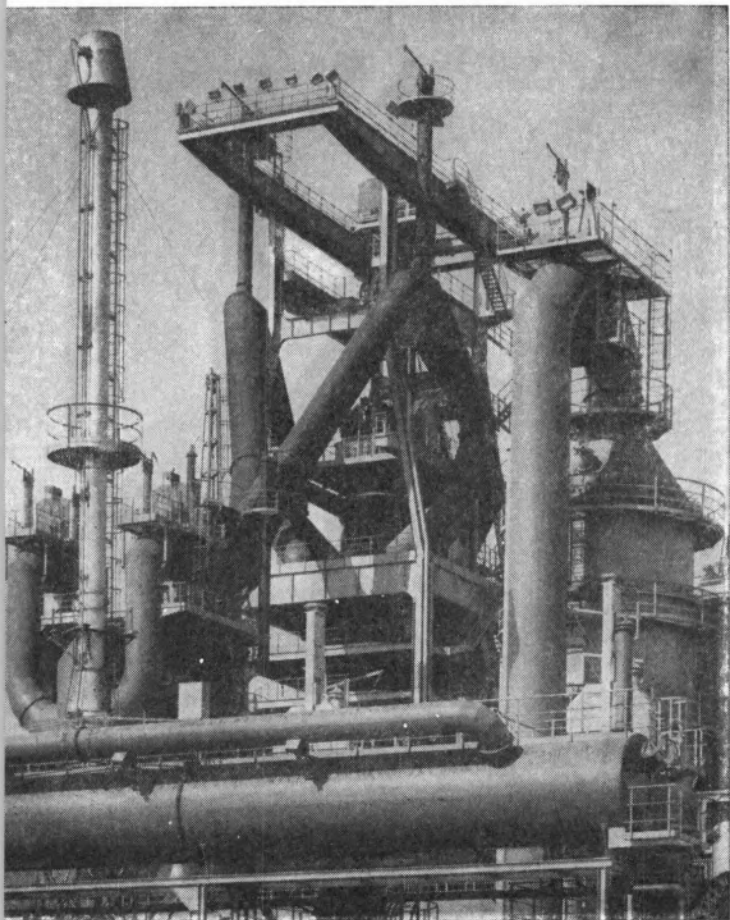


UTILIZAMOS

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



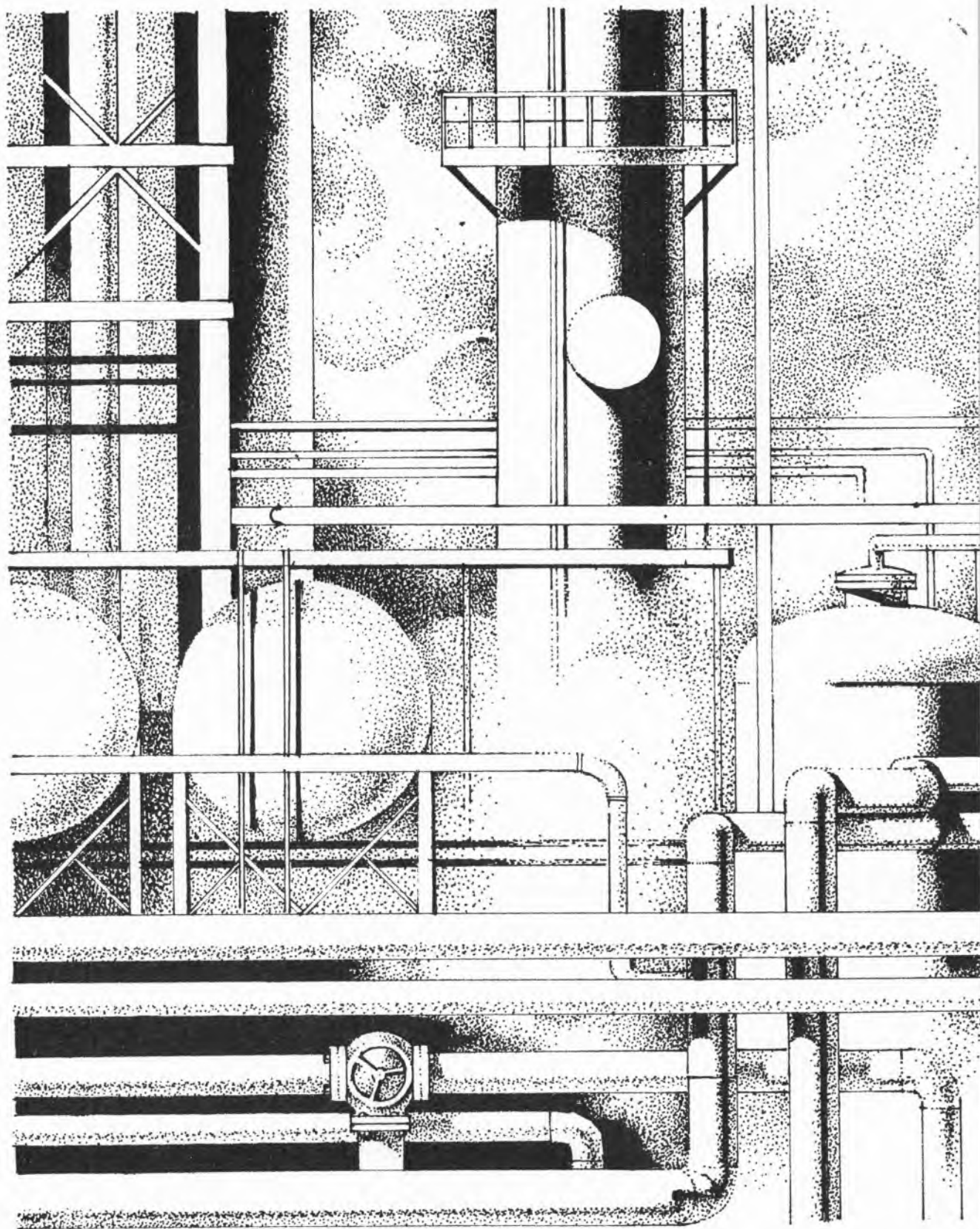
aço português produtos siderúrgicos





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA



gasolina normal
supercarburante
jet-fuel
gasóleo, fuel-oil
petróleo para motores
white-spirit, enxofre
asfalto, metano, etano
butano (gascidla)
propano (propacidla)

SACOR

pneus **Firestone**



**SÍMBOLO DE
QUALIDADE**

FABRICADOS EM ALCOCHETE



SOBRE O ENVELHECIMENTO, APÓS A COLHEITA, DA ÁGUA DO GERÊS (Nascente da Bica) — II

A. HERCULANO DE CARVALHO

Laboratório de Físico-Química
Instituto de Hidrologia de Lisboa
Instituto Superior Técnico
Lisboa

Estuda-se a evolução da água mineral do Gerês (Bica) durante um período de algumas dezenas de dias após a colheita. Trata-se de uma água termal ($t = 43,5^\circ$), hipossalina, silicatada, fluoretada e carbonatada muito alcalina. Em amostras ao abrigo do ar verificou-se diminuição progressiva de alcalinidade de titulação e de pH, o qual é, na emergência, após arrefecimento rápido a 25° , igual a 9,20, descendo finalmente para 8,36. A análise completa da água permitiu o estabelecimento de hipóteses sobre a natureza das alterações: transformação do CO_3^{2-} em HCO_3^- e de SiF_6^{2-} , que parece existir inicialmente, em F^- e H_3SiO_4^- e, finalmente, em SiO_2 .

Numa pequena nota recentemente publicada (1), demos conta de breve estudo prévio sobre as alterações da água do Gerês após a colheita. As medições respectivas tinham-se efectuado sobre um curto período e a circunstância de serem feitas *in loco* não nos permitiu estudo mais completo.

A publicação dessa nota reavivou-nos, porém, o desejo de examinar o assunto com outros meios e em circunstâncias mais favoráveis.

A oportunidade surgiu, há pouco, quando de duas viagens ao Norte do Dr. AMARO DE ALMEIDA, professor do Instituto de Hidrologia de Lisboa, que se prontificou a passar pelo Gerês e a colher as amostras que desejavamos. Essas amostras destinavam-se ainda a fazer o exame analítico da água da Bica, cuja única análise, da autoria dos saudosos Profs. FERREIRA DA SILVA e PEREIRA SALGADO, datava de 1916 (2).

Em tempos, por encargo da Empresa das Águas do Gerês e para subsídio de um estudo que, nessa altura (1944), estava a realizar o Prof. Dr. GOMES DA COSTA sobre a água da Bica, tivemos ocasião de determinar *in loco*, com suficiente precisão, algumas constantes da mesma água, entre elas o pH e a alcalinidade.

A primeira das duas séries de amostras que agora examinámos correspondia à colheita feita em Julho do ano passado. Sobre ela recaiu a análise química, servindo-nos outro garrafão para estudo do envelhecimento. Dele tirávamos, com intervalos de tempo variáveis, pequenas amostras onde se determinava pH e alcalinidade, esta obtida por titulação em presença do alaranjado de metilo.

A segunda série (colheita e medidas em Novembro de 1965) serviu exclusivamente para o estudo da evolução da água encerrada em três tipos de recipientes:

- a) 2 garrafões de plástico, com a capacidade de 5 l. As amostras para os ensaios tiraram-se primeiro de um dos garrafões e, a partir de certa «idade» da água, passou a usar-se a água do outro garrafão. Como já se fizera para as amostras de Julho, os garrafões só se destapavam o tempo indispensável para recolha das amostras, sobre as quais se determinavam as mesmas características, pelos mesmos métodos;
- b) 6 frascos de 0,5 l, de plástico, cheios na nascente, cuja vedação só era desfeita no momento

de iniciar as medidas. Este início correspondeu a 5 dias de «idade» para o primeiro frasco e a 35 dias para o último; mediu-se em cada amostra pH, alcalinidade (por potenciometria), condutividade eléctrica e índice interferométrico;

- c) pequenas ampolas de vidro neutro fechadas à lâmpada logo após o enchimento na nascente, idênticas às que habitualmente se usam para tratamento com a água fora da estância. Determinou-se nestas amostras apenas o pH, com o fim de comparar a eficácia desse acondicionamento na conservação das propriedades da água.

2 — LIMITAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS

Como a alcalinidade de titulação da água do Gerês é baixa (cerca de 2 mval) ⁽¹⁾, o erro que se pode cometer na determinação experimental desta característica é relativamente elevado, isto é, tem valor significativo em face dos objectivos que queríamos atingir. Nas condições que estabelecemos, e que serão indicadas adiante, computámos a grandeza desse erro em $\pm 2\%$ na titulação com indicador e $\pm 1\%$ na potenciometria.

A velocidade de evolução da água após a colheita é função não só do tempo (idade) mas ainda de numerosos factores nem sempre facilmente controláveis: variações de temperatura do ambiente, forma, dimensões e, possivelmente, natureza da superfície da parede interna das vasilhas, agitação eventual, grandeza da superfície livre (nas amostras da 1.^a série e nas da série 2.^a A), etc.

Isto torna quase impossível a reprodutibilidade das curvas de envelhecimento. Mas também mostra que, para o nosso objectivo, essa reprodutibilidade não tem interesse, apenas valendo a pena averiguar qual o *sentido* em que se dá a evolução e se ele é sempre o mesmo. Para tal interpretação é necessário formular hipóteses, cuja probabilidade se avalia principalmente comparando os resultados experimentais com as previsões teóricas. Mas a base destes cálculos é a lei de acção da massa, cuja aplicação pressupõe o estado de equilíbrio físico-químico dos sistemas em causa. Ora, numa água em evolução, será legítimo supor que, *em cada momento*, esse estado se verifica? A dúvida tem, evidentemente, razão de ser, mas a verdade é que não podemos abdicar daquela atitude, isto é, se quisermos recorrer à teoria, temos de supor que a evolução dos

componentes salinos da água se processa através de uma série de estados de equilíbrio, a cada um dos quais (amostra tirada num dado instante) é lícito aplicar a lei de acção da massa, utilizando nos cálculos os valores adequados das constantes de dissociação aparentes. O facto de a evolução ser lenta favorece tal hipótese sem, no entanto, demonstrar a sua inteira validade.

Uma outra incerteza resulta do facto de a água da Bica emergir à temperatura de 43° e as determinações do pH e da alcalinidade (assim como os valores dos vários pK) corresponderem a temperatura vizinha de 25°C. A este respeito fazemos, desde há muito, uma convenção: quando estudamos uma água mineral cuja temperatura é elevada, efectuamos *in loco* as medidas de pH e da alcalinidade na água rapidamente arrefecida a cerca de 25° por passagem em serpentina exteriormente mergulhada em água e gelo. Admitimos assim que os equilíbrios nos vários sistemas componentes foram, por assim dizer, «congelados». No presente trabalho, é esta água do Gerês que consideramos «na emergência», isto é, com a idade 0.

Destas várias considerações resulta que algumas das interpretações quantitativas que neste trabalho se apresentam são necessariamente hipotéticas.

Consideramo-las apenas como «prováveis». Só resulta indiscutível o *sentido da evolução* e ainda o seu ponto final, isto é, a água «morta».

3 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

O pH foi sempre determinado com eléctrodo de vidro, aferido com soluções-tampões. Usaram-se um potenciómetro Cambridge, com precisão de $\pm 0,02$ pH, e um Radiometer pH M4d ($\pm 0,003$ pH), o qual nos serviu também para as titulações potenciométricas. Estas fizeram-se à temperatura constante de 25°C, sem correcção da diluição por esta ser muito pequena. Os pontos de inflexão calcularam-se pelo processo de Gran (3). A alcalinidade por titulação com indicador determinou-a, sempre nas mesmas condições, o mesmo analista já com longa prática de análise de águas, o que lhe permite fixar, a $\pm 0,05$ cm³ de HCl 0,10 N, o mesmo tom para a viragem. Aqui não se justifica

(1) Usamos as abreviaturas «mval» e «mmol» como correspondentes a «mili-equivalentes por litro» e «milimoles por litro», respectivamente.

a preocupação de trabalhar a temperatura constante, visto ser pequena a variação com a temperatura do pK do alaranjado: $pK_{al. met.} = 3,46 - 0,014(t - 20^\circ)$; na 1.^a série de amostras a temperatura pouco variou em volta dos 25° e na segunda oscilou entre 10 e 15° .

Nada há a dizer de especial quanto à técnica das medidas de condutividade eléctrica e do índice interferométrico, que é bem conhecida e muito simples.

Na análise completa da água seguimos os métodos habitualmente praticados no Laboratório do Instituto Superior Técnico (4). Apenas vale a pena fazer observações à dosagem de certos componentes.

A sílica determinou-se em triplicado pelo método colorimétrico do sílico-molibdato e em duplicado por insolubilização com HCl , após junção de um excesso de Al^{+3} , para impedir a volatilização de algum F_4Si . Este método conduziu-nos a valor um pouco mais alto em relação ao colorimétrico (cerca de $4,5\%$) e foi o que adoptámos (1).

O doseamento do CO_2 total na emergência foi feito em quintuplicado sobre amostras colhidas em balão contendo cloreto de bário e excesso de amónia. Nos precipitados de duas dessas amostras doseou-se CO_2 pelo método da evolução (deslocamento por HCl e fixação em tubos de «ascarite», tarados); nos outros três empregou-se o método de Schaffgottsch (perda de peso após fusão com bórax calcinado). A aplicação deste método nas amostras de água foi precedida de minucioso estudo prévio, com $BaCO_3$ puro e soluções artificiais aferidas de $CO_3^{2-} + HCO_3^- + HSiO_3^- + F^-$, o qual permitiu fixar as condições óptimas da sua execução, conforme nota a publicar oportunamente. O valor médio encontrado afasta-se muito do que vem indicado, certamente por lapso, na análise de 1916 (2).

O fluoreto doseou-se colorimetricamente pelo método do complexo zircónio-alizarina, coincidindo os resultados com o que obtivéramos em 1934 (5) e, depois, em 1944.

O lítio, magnésio, cálcio e o céσιο determinaram-se por espectrofotometria de chama.

Todos os reagentes usados eram da qualidade *pro analysi*, cuja pureza nalguns casos se confirmou, e as soluções tituladas e as soluções artificiais aferiram-se quer por via química, quer potenciométricamente, com os cuidados da praxe.

A água que nos serviu para as soluções artificiais e para alguns dos licores titulados era bidestilada e depois desgaseificada quanto a CO_2 .

4 — CÁLCULOS DOS EQUILÍBRIOS

A distribuição de CO_2 total por HCO_3^- e CO_3^{2-} fez-se, a partir do valor do pH , por intermédio das fórmulas que costumamos usar e que justificámos em trabalho já publicado (6) e ainda por outro método, um pouco mais rigoroso, que tencionamos apresentar mais tarde. Para a fixação dos pontos teóricos de viragem em função da força iónica, calcularam-se os valores das constantes aparentes (ou formais) com base nos seguintes valores das constantes reais:

a) Para H_2CO_3 :

$$(25^\circ) \quad pK_1 = 6,35 ; pK_2 = 10,33$$

b) para H_2SiO_3 (2)

$$(25^\circ) \quad pK_1 = 9,7$$

Para examinar a influência da temperatura, usámos os números encontrados em bibliografia apropriada, nomeadamente nas tabelas *Stability Constants* (6) e no compêndio de MEITES (7).

Como mais adiante se verá, o cálculo da distribuição de CO_2 total, a partir da sua concentração e do pH em face da alcalinidade achada (valores na emergência) e da análise completa da água, forçou-nos a admitir a dissociação de uma parte da sílica e ainda a existência de uma certa concentração do ião SiF_6^{2-} (silico-fluoreto) (4).

Então, para o cálculo destas concentrações, usámos o seguinte caminho:

Em primeiro lugar, faz-se um quadro provisório da composição iónica da água, distribuindo CO_2 total de acordo com o valor do pH e segundo a curva de titulação de H_2CO_3 . Deste quadro se deduz a força iónica e, portanto, o valor dos coeficientes de actividade de CO_3^{2-} e HCO_3^- . Com estes valores e com o do pH calcula-se, em segunda aproximação, a distribuição de CO_2 , isto é: $[CO_3^{2-}]$ e $[HCO_3^-]$ (9).

(1) Considerando a diferença significativa, poderá concluir-se que nessas amostras existia uma fracção de SiO_2 «não reactiva», correspondendo a $0,06$ milimol por litro.

(2) Modernamente admite-se que o ácido silícico em solução existe de preferência sob a forma de H_4SiO_4 , fornecendo o anião $H_3SiO_4^-$. Por simplicidade, continuamos, porém, a considerar a forma «meta», cuja primeira constante de dissociação é a mesma que a da forma «orto».

Adoptámos a seguinte simbologia:

- C_t = CO_2 total (mmol);
 a_i = somatório dos mval dos aniões, com excepção dos que derivam de CO_2 , SiO_2 e F ;
 c = somatório dos mval dos catiões;
 Si_t = sílica total (mmol);
 F_t = flúor total (mmol);
 A_t = alcalinidade de titulação (mval);
 $[\text{X}]$ = concentração de X em mmol;
 $\{\text{X}\}$ = concentração de X em mval;
 (X) = actividade de X.

As expressões finais a que se chega têm explicação óbvia e não faremos, portanto, a sua dedução.

$$A_t = \{\text{HCO}_3^-\} + \{\text{CO}_3^{2-}\} + \{\text{HSiO}_3^-\} \quad (1)$$

$$= [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-]$$

$$C_t = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \{\text{HCO}_3^-\} + 1/2 \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad (2)$$

$$c = [\text{F}^-] + \{\text{SiF}_6^{2-}\} + A_t + a_i \quad (3)$$

$$\text{F}_t = [\text{F}^-] + 3 \{\text{SiF}_6^{2-}\} \quad (4)$$

$$\text{(de III e IV): } \{\text{F}_6\text{Si}^{2-}\} = \frac{A_t + \text{F}_t + a_i - c}{2} \quad (5)$$

$$\{\text{HSiO}_3^-\} = A_t - \{\text{CO}_3^{2-}\} - \{\text{HCO}_3^-\} \quad (6)$$

$$[\text{SiO}_2 \text{ (livre)}] = \text{Si}_t - \{\text{HSiO}_3^-\} - 1/2 \{\text{SiF}_6^{2-}\} \quad (7)$$

Temos, assim, todos os elementos para a elaboração da tabela definitiva de iões e substâncias não dissociadas.

A força iónica que dela se deduz, no caso da água do Gerês, não traz variação sensível nos valores dos coeficientes de actividade, o que dispensa outra aproximação.

5 — COMPOSIÇÃO SALINA DA ÁGUA DO GERÊS (BICA) NA EMERGÊNCIA

Os valores experimentais dos parâmetros fundamentais citados acima foram:

$$\text{pH} = 9,20; A_t = 2,18; C_t = 1,80; \text{Si}_t = 1,36; \text{F}_t = 0,75$$

$$\text{Força iónica: } \mu = 3,63 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Coeficientes de actividade: } f_1 = 0,94; f_2 = 0,76.$$

$$\text{Resíduo seco (a } 180^\circ\text{): } 249,2 \text{ mg/l.}$$

— Composição deduzida da análise química e do cálculo dos equilíbrios postulado:

Composição salina:

	Por 1 litro	
Aniões	mg	mval
Cloreto (Cl^-)	12,3	0,348
Sulfato (SO_4^{2-})	8,5	0,178
Nitrato (NO_3^-)	1,5	0,024
Bicarbonato (HCO_3^-)	99,2	1,625
Carbonato (CO_3^{2-})	10,5	0,350
Silicato (HSiO_3^-)	15,8	0,205
Fluoreto (F^-)	7,8	0,410
Sílico-fluoreto (SiF_6^{2-})	8,2	0,115
	<u>163,8</u>	<u>3,255</u>
Catiões	mg	mval
Sódio (Na^+)	70,0	3,04
Potássio (K^+)	2,27	0,058
Lítio (Li^+)	0,34	0,049
Cálcio (Ca^{2+})	1,95	0,097
Magnésio (Mg^{2+})	0,13	0,011
	<u>74,69</u>	<u>3,255</u>

Boro (H_3BO_3)	1,0 mg
Manganês (Mn^{2+})	nulo
Ferro (Fe^{2+})	50 μg
Césio (Cs^{2+})	6,0 μg

Oxigénio dissolvido (O_2)	2,46 mg
Sílica (SiO_2)	66,0 mg

Verificação: O valor do resíduo calculado é:

$$163,8 + 74,7 + 66,0 - (50,4 + 3,5) = 250,6$$

valor que coincide, dentro dos erros experimentais, com o do resíduo achado (249,2).

6 — EVOLUÇÃO APÓS A COLHEITA

Já aludimos ao facto de esta evolução não ser somente função do tempo. Na primeira série de ensaios (Julho de 1965) achámos os valores do pH e da alcalinidade de titulação indicados na tabela I, mostrando que estas duas características vão diminuindo com o tempo.

Daqui parece deduzir-se que o ião carbonato, inicialmente presente na água, vai-se pouco a pouco transformando em bicarbonato. Ora não pode tratar-se de fixação de CO₂ do ambiente, pois que os garrafões contendo as amostras se mantinham bem vedados nos intervalos das tomas para as medidas.

Efectuaram-se titulações potenciométricas sobre as amostras 4) e 5), que também foram tituladas com

Tabela I

VALORES DETERMINADOS EM JULHO-AGOSTO DE 1965

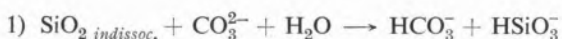
	pH	Alcalinidade (mval)
1) Na nascente	9,20	2,18
2) À chegada ao laboratório (6 dias de idade)	8,92	2,04
3) Idem (outra vasilha)	8,82	2,00
4) Cerca de 15 dias após a colheita	8,74	1,96
5) Após 40 dias	8,36	1,86

indicador⁽¹⁾, método este que exclusivamente usámos para as amostras 1), 2) e 3). Fazemos desde já notar que a amostra 5) se apresentava visivelmente alterada, pois existia nela um pequeno precipitado contendo praticamente todo o cálcio inicial, um pouco de sílica, ferro, matéria orgânica e apenas muito ténues vestígios de carbonato. As amostras 2) a 4) mantinham-se perfeitamente límpidas.

A 4) tinha precisamente a mesma alcalinidade total que FERREIRA DA SILVA e PEREIRA SALGADO indicam no relatório do seu trabalho analítico.

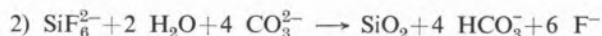
À data em que este foi feito, não era ainda determinado o pH. Aplicando o cálculo apresentado na secção 4 obtêm-se, para as amostras 1) a 4), os resultados apresentados na tabela II.

Para explicar o sentido da evolução pode admitir-se a seguinte reacção:



Há ainda outra possibilidade, que resulta da hipótese, a que fomos levados em face dos resultados analíticos e físico-químicos, da existência do ião sílico-fluoreto (SiF₆²⁻) na água do Gerês, ião que, após a colheita e dada a sua fraca estabilidade, desaparece praticamente em pouco tempo.

Por exemplo:



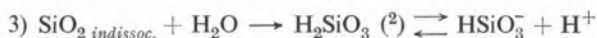
A contribuição desta reacção será provavelmente pequena, mas o processo parece mais de acordo com os resultados que obtivemos, visto que dele resulta diminuição do pH e da alcalinidade potencial, ao passo

Tabela II

VALORES CALCULADOS

Número da amostra	pH	A _t	{CO ₃ ²⁻ }	{HCO ₃ ⁻ }	{HSiO ₃ ⁻ }	{SiF ₆ ²⁻ }
1	9,20	2,18	0,35	1,625	0,205	0,115
2	8,92	2,04	0,20	1,70	0,140	0,04
3	8,82	2,00	0,17	1,71	0,115	0,02
4	8,74	1,96	0,15	1,725	0,080	0

que o processo 1) apenas dará lugar ao abaixamento do pH. Complicando este quadro, mas possivelmente dominando-o, há a evolução do estado da sílica, a que já aludimos no estudo preliminar:



Na amostra 5) da tabela I já não existiam em solução carbonato nem sílico-fluoreto e é de admitir apenas muito baixa concentração de silicato; quase toda a

⁽¹⁾ Como já verificámos em outros casos, os valores potenciométricos para a alcalinidade de u a água situam-se frequentemente 0,07 — 0,09 mval abaixo dos valores obtidos com o alaranjado de metilo. Por hábito, usamos nos cálculos os resultados deste último método. A potenciometria possui maior sensibilidade e precisão, mas, quanto à exactidão, há que fazer restrições (vd., por ex., 13).

⁽²⁾ Vd., a propósito do ferro e da matéria orgânica precipitados, o estudo preliminar (1) que publicámos sobre o envelhecimento da água da Bica.

Tabela III

VALORES DETERMINADOS EM NOVEMBRO-
-DEZEMBRO DE 1965
(2.^a série - A)

Idade (dias)	pH	A _t (indic.) (mval)	Observações
5	9,07	2,00	1. ^o garrafão
10	8,94	2,00	» »
16	8,82	1,92 (?)	» »
20	8,55	2,00	» »
25	8,89	2,00	2. ^o garrafão
35	8,78	2,00	» »
45	8,52	2,00	» »

alcalinidade se deve ao ião bicarbonato. O respectivo precipitado, examinado por via analítica e, para alguns componentes, por absorção no infravermelho, revelou os componentes já acima indicados; deve, pois, ser formado essencialmente por silicato e carbonato de cálcio e ferro, com alguma matéria orgânica.

Na segunda série de ensaios (Novembro de 1965), as amostras nos garrafões (2.^a série-A) comportaram-se de maneira semelhante quanto ao pH, mas a alcalinidade manteve-se constante em quase todas elas. Verificou-se ainda, o que não é de estranhar, que a primeira amostra tirada do segundo garrafão, apesar de mais idosa, apresentava um pH mais alto que a última amostra do anterior (tabela III).

Dada a constância da alcalinidade observada nas restantes tomas, o valor de 1,92 no 16.^o dia é duvidoso. Portanto, nesta 2.^a série de amostras em garrafão, o processo predominante (dentro das restrições gerais

Tabela IV

VALORES DETERMINADOS EM NOVEMBRO-
-DEZEMBRO DE 1965
(2.^a série - B)

Idade (dias)	(25°) pH	(25°) A _t (mval)	(25°) K (ohm.cm) ⁻¹	I _i I _c	
1)	5	9,00	1,94	3,75.10 ⁻⁴	42 89
2)	10	9,00	1,87	3,27 »	41 81
3)	16	8,96	1,88	3,29 »	40 82
4)	20	8,30	1,82	3,55 » ?	50 ? 71 ?
5)	25	9,06	1,92	3,33 »	41 81
6)	35	9,00	1,93	3,15 »	40 79

impostas de começo) parece ser o da reacção 1) atrás escrita.

Vejam agora os resultados para as amostras da 2.^a série-B, isto é, da água contida em pequenos frascos de plástico, utilizadas, cada uma delas, uma só vez, quando da abertura do respectivo recipiente. Não só o pH mas também a alcalinidade se determinaram potenciometricamente. Conserva-se o sentido geral da evolução, mas vê-se também que há outros factores que intervêm na velocidade do processo, sem que, no entanto, se tenha podido averiguar a natureza desses factores.

A condutividade, o índice interferométrico (I_i) e ainda a função a que demos o nome de «índice caracterís-

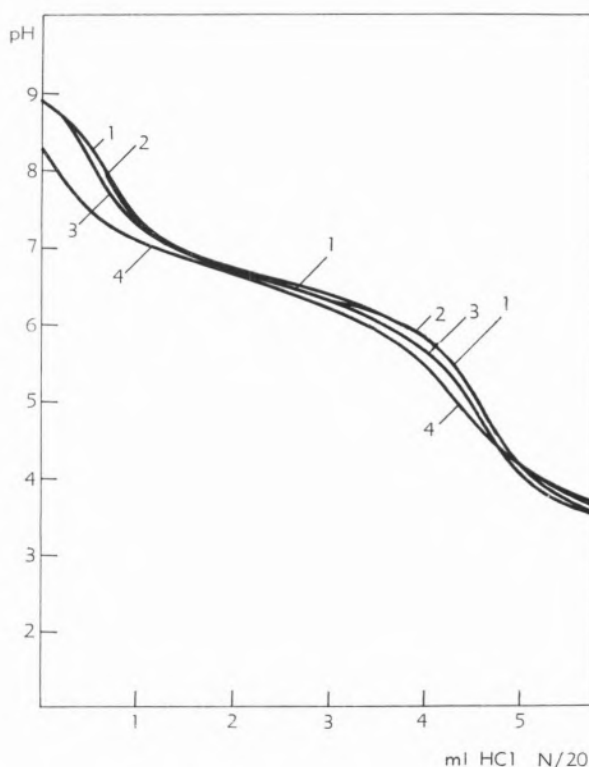


Fig. 1 — Curvas de neutralização das amostras 1 a 4.

tico» (I_i)⁽¹⁾ variam também no sentido de um decréscimo, mas com certos valores aberrantes.

Como já tínhamos dito, a cinética das reacções de alteração é, como aliás era de esperar, um pouco

(1) Quociente da condutividade eléctrica, a 25°, em ohm⁻¹. cm⁻¹. 10⁻⁷, pelo índice interferométrico (função do índice de refração) obtido no interferómetro portátil Zeiss, com cuvas de 2 cm e em referência à água pura (10).

aleatória. Assim, os dois frascos abertos depois do 25.º dia continham amostras melhor «conservadas». No entanto, a tendência é a mesma: decréscimo do pH e da alcalinidade. Com maior razão ainda do que para as amostras das tabelas II e III, é de excluir a hipótese da contaminação com CO₂ da atmosfera. A condutividade decresceu, o que está em contradição com os ensaios feitos *in loco*. As variações do índice interferométrico não são significativas.

A amostra com valores mais baixos do pH e da alcalinidade corresponde naturalmente à água «morta», donde desapareceu CO₃²⁻.

Não se explicam facilmente os valores mais altos da condutividade e do índice interferométrico, tanto mais que já devia haver na amostra eliminação de pequena quantidade de certos iões, por precipitação.

A curva potenciométrica de neutralização dessa amostra (4-fig. 1) mostra ainda um primeiro ponto de inflexão, aliás difícil de localizar exactamente. Pode ser que se dê certa despolimerização da sílica⁽¹⁾, ainda que o sentido geral da evolução favoreça o fenómeno contrário.

A fig. 1 mostra as curvas de neutralização das amostras 1 a 4 da tabela III.

Os primeiros pontos de inflexão, que corresponderiam teoricamente a 1/2 {CO₃²⁻}, e os valores respectivos do pH vão indicados na tabela V.

Tabela V
PONTOS DE INFLEXÃO

Amostras Idade	1.ª inflexão		2.ª inflexão	
	mval	pH	mval	pH
1) 5 dias	0,31	7,90	1,94	4,65
2) 10 »	0,25	8,12	1,87	5,00
3) 16 »	0,23	8,05	1,88	5,10
4) 20 »	0,08	7,90	1,82	4,95

Vê-se também, quanto ao primeiro ponto de inflexão, que a água evoluía no sentido de um abaixamento de alcalinidade. Esse ponto deve ser afectado pela presença de HSiO₃⁻, pois que, se correspondesse só a 1/2 CO₃²⁻, não haveria acordo simultâneo com os valores experimentais de A_t e C_t para nenhuma das amostras,

nem sequer a razão $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$ se aproximaria da que se deduz teoricamente dos valores de C_t e do pH. A fig. 2 refere-se à solução artificial, recente (curva 5)

e após um ano de envelhecimento (curva 6) respectivamente, com a seguinte composição inicial:

	mval	
HSiO ₃ ⁻	0,60	
Cl ⁻	2,40	
CO ₃ ²⁻	0,40	Na ⁺
HCO ₃ ⁻	1,80	5,95
F ⁻	0,75	

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = 6,15 \cdot 10^{-3} \\ A_t = 2,80 \\ C_t = 2,00 \\ Si_t = 1,50 \end{array} \right. \quad \text{pH} = 9,30$$

Essas curvas têm andamento muito semelhante às das figs. 1 e 2, isto é, das amostras mais «novas» da

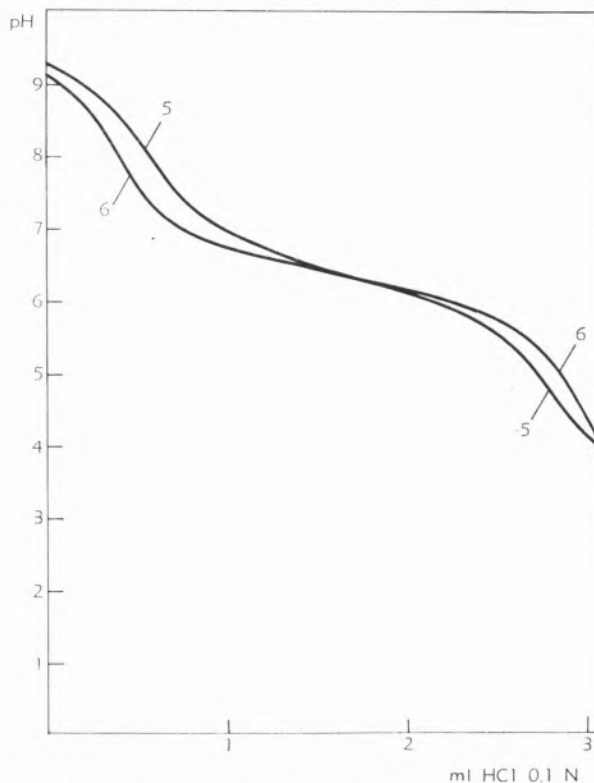


Fig. 2 — Curvas de neutralização de soluções artificiais, recente (5) e após um ano de envelhecimento (6).

(1) Com base no valor pK₁=9,7 para H₂SiO₃, pode calcular-se, por exemplo, que para a água na emergência apenas cerca de 60% da sílica livre estaria no estado H₂SiO₃ dissociável, ao passo que para uma amostra com 15 dias (análise em anexo, no fim deste artigo) estariam neste estado cerca de 77% de SiO₂ livre.

água do Gerês, também se verificando diminuição de pH e A_t com a idade, ainda que menos pronunciada. O primeiro ponto de inflexão também aqui não pode corresponder só a $1/2 \{CO_3^{2-}\}$.

Consideremos a solução artificial recente (5—fig. 2). O cálculo a partir dos valores experimentais de pH e de C_t dá:

$$\{CO_3^{2-}\} = 0,44$$

$$\{HCO_3^{-}\} = \frac{1,78}{2,22}$$

Esta soma concorda satisfatoriamente com a composição que se quis impor à água artificial. O valor da alcalinidade, entrando em linha de conta com a base $HSiO_3^{-}$, será: $2,22 + 0,60 = 2,82$; aqui o erro é inferior a 1%.

A curva potenciométrica dá alcalinidade total de 2,86 mval e um primeiro ponto de inflexão que, em relação à composição imposta à solução, corresponderia a $1/2 \{CO_3^{2-}\} + 2/3 \{HSiO_3^{-}\}$, o que é de difícil interpretação teórica.

O potenciograma da solução envelhecida acusa, como já se disse, uma diminuição da alcalinidade de 0,40 mval, e de 0,27 mval para a 1.^a viragem. Houve, provavelmente, polimerização da sílica e transformação de algum CO_3^{2-} em HCO_3^{-} . Mas isto não basta para afirmar que a alteração da água do Gerês é apenas devida à natureza da sua composição salina, já porque esta água surge a 43° e a sua temperatura sofre logo modificação para a do ambiente, já porque o período de envelhecimento da solução artificial de composição análoga foi muito mais longo do que nas experiências com a água.

Finalmente, o exame das amostras encerradas em ampolas deu os resultados (estudou-se só a variação do pH) apresentados na tabela v.

Tabela V

AMOSTRAS ENCERRADAS EM AMPOLAS			
Idade (dias)	16	35	40
pH	9,16	9,01	8,86

Comparando estes resultados com os valores correspondentes das amostras da 1.^a e da 2.^a séries (A e B), verifica-se que a alteração se dá aqui também no mesmo sentido, mas muito mais lentamente.

7 — CONCLUSÕES

- 1.º) A água do Gerês (nascente da Bica) sofre, após a colheita, uma evolução cuja velocidade depende não só do tempo, mas de outros factores afectando o aspecto cinético das reacções envolvidas no processo;
- 2.º) O sentido da evolução é o da diminuição da alcalinidade real (pH), acompanhada quase sempre de abaixamento simultâneo da alcalidade total;
- 3.º) Podem fazer-se várias hipóteses sobre a natureza das reacções de alteração. De certeza, há a diminuição progressiva do teor de CO_3^{2-} e também, muito provavelmente, a da concentração de HSO_3^{-} inicialmente presente. Em contrapartida, a concentração de HCO_3^{-} vai aumentado progressivamente. Por ser um facto conhecido, admite-se ainda uma variação do grau de polimerização de H_2SiO_3 (ou H_4SiO_4) (1);
- 4.º) A hipótese da existência inicial do ião SiF_6^{2-} , se bem que também plausível, aventa-se com reservas. Tal hipótese tem de atraente o facto de se tratar de um ião fisiologicamente muito activo, o que explicaria a acção enérgica, reconhecida pelos médicos, da água da Bica administrada *in loco*. Os ensaios a que procedemos mostram o desaparecimento rápido, após a colheita, de SiF_6^{2-} . Ora são unânimes as opiniões sobre a perda acentuada das propriedades terapêuticas da água do Gerês transportada.
- 5.º) A este propósito, provou-se que o acondicionamento dessa água em pequenas ampolas de vidro neutro retarda sensivelmente a alteração, o que justifica a prática de há muito usada para tratamento fora da Estância.
- 6.º) O termo do envelhecimento da água é uma solução já sem CO_3^{2-} e apenas com vestígios, quando muito, de HCO_3^{-} . O pH, inicialmente igual a 9,20, é na água «morta» vizinho de 8,3. Simultaneamente é eliminado da água o ião Ca^{2+} sob a forma de precipitado (carbonato, silicato), que arrasta também o pequeno teor de Fe^{2+} e alguma matéria orgânica.
- 7.º) O nosso método de cálculo para distribuição do carbono inorgânico total por HCO_3^{-} e CO_3^{2-} serviu-nos de guia neste trabalho (2); mas a hipótese (necessária para a legitimidade desses cálculos) de que a evolução

(1) Sobre a questão da existência de silicato em certas águas minerais alcalinas, vd., por exemplo, *A Sílica nas Águas* (11) e *Preuves de l'Existence de SiO₂ dans les Eaux Naturelles* (12).

(2) Aproveitámos o ensejo para simplificar e aperfeiçoar o método, que no seu estado actual será apresentado noutra lugar.

se processa através de uma série de estados de equilíbrio nem sempre aparece como plausível.

8.º) A primeira série de experiências, onde se encontrou uma das amostras com alcalinidade exactamente igual à que é indicada na análise de 1916 (2), permitiu-nos representar os resultados da respectiva análise química (também por nós refeita), de acordo com o nosso critério. A análise é apresentada no fim deste trabalho.

9.º) Finalmente, insiste-se num ponto abordado logo no princípio, quando falámos nas limitações deste trabalho. Não temos dúvidas sobre a precisão dos valores

relativos da «alcalinidade», que apresentamos quando determinada por titulação com indicador. Os valores absolutos já devem considerar-se como «muito prováveis». Quanto ao método potenciométrico, a nossa experiência aconselha maiores reservas, ainda que isto pareça um contra-senso. O assunto merece estudo mais aprofundado, mesmo para além do que foi feito por THOMAS e LYNCH (13).

Como já afirmámos, regra geral a potenciometria dá valores mais baixos da alcalinidade das águas que a titulação com alaranjado.

ANEXO

Composição
da
ÁGUA DO GERÊS
(amostra com 15 dias de idade)

pH (25º) = 8,74 CO₂ total: 1,80 mmol. Alcalinidade: 1,96 mval SiO₂ total: 1,36 mmol.

Por 1 litro

Aniões

	mg	mval	% mval
Cl ⁻	12,3	0,35	10,7
SO ₄ ²⁻	8,5	0,18	5,5
NO ₃ ⁻	1,5	0,024	0,7
HCO ₃ ⁻	106,1	1,74	53,4
CO ₃ ²⁻	3,6	0,12	3,7
HSiO ₃ ⁻	7,7	0,10	3,0
F ⁻	14,2	0,75	23,0
	153,9	3,26	100,0

Catiões

	mg	mval	% mval
Na ⁺	70,0	3,04	93,4
K ⁺	2,3	0,06	1,9
Li ⁺	0,34	0,05	1,6
Ca ²⁺	1,95	0,10	3,1
Mg ²⁺	0,13	0,01	—
	74,7	3,26	100,0

Silica indissociada:

75,6 mg/l ——— 1,26 mmol/l

Boro (H ₃ BO ₃)	1,0 mg/l
Césio (Cs ⁺)	6,0 µg/l
Ferro (Fe ²⁺)	50 µg/l
Manganês (Mn ²⁺).....	nulo

Força iónica: 3,49.10⁻³

Coefficientes de actividade $\left\{ \begin{array}{l} f_1 = 0,94 \\ f_2 = 0,76 \end{array} \right.$

— À parte a ausência de S²⁻, a água tem composição duma sulfúrea sódica, não faltando o elevado teor de fluoreto, a predominância esmagadora dos iões alcalinos (cerca de 97 %) e concentração alta de sílica.

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. H. de, «Homenagem ao Prof. Fernando Fonseca», Lisboa, 1965, p. 159.
2. Silva, A. J. F. da e Salgado, J. P., «As Águas Termais do Gerês. (Memória, Estudo Químico e Bacteriológico)», Porto, 1921.
3. Gran, R., *Analyst*, **77**, 661 (1952).
4. Carvalho, A. H. de, «Guia de Análise Química das Águas», Lisboa, 1961.
5. Carvalho, A. H. de, *Rev. Quím. Pura Apl.*, **2**, 99 (1936).
6. «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication, n.º 17, London, 1964.
7. Meites, «Handbook of Analytical Chemistry», 5.ª ed., New York, 1963.
8. Greenberg, S. A., *J. Chem. Educ.*, **36**, 218 (1959).
9. Carvalho, A. H. de, *Rev. Quím. Pura Apl.*, **35**, 7 (1952).
10. Carvalho, A. H. de, «Actas XIII Congr. Intern. de Hidrologia», Lisboa, 1930.
11. Carvalho, A. H. de, *Rev. Fac. Ciênc. (Lisboa)*, 2.ª série B, **2**, 85 (1953).
12. Carvalho, A. H. de, «Actas XV Congr. Intern. Química Pura e Aplicada, Química Analítica», vol. 3, Lisboa, 1956, p. 338.
13. Thomas, J. F. e Lynch, J. J., *J. Am. Water Works Assoc.*, **52**, 259 (1960).

AGRADECIMENTOS

São devidos agradecimentos ao Ex.^{mo} Sr. Dr. AMARO DE ALMEIDA, que amavelmente procedeu à colheita de amostras, e aos bolsceiros do Centro de Química (I. S. T.), da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.), em especial ao Eng.^o JORGE CALADO, Eng.^a D. MARIA CÂNDIDA TRIGO DE ABREU VAZ e Eng.^o ALBERTO ROMÃO DIAS, assim como ao Sr. MÁRIO LEGRAND MOURA, pelo auxílio que deram na parte experimental. Ao Dr. Eng.^o J. J. FRAÚSTO DA SILVA agradecem-se as úteis discussões.

ABSTRACT

The pH and the total alkalinity of a portuguese mineral water (Gerês-Bica) decrease, even in samples stored in well stopped bottles of plastics or neutral glass. The Gerês water is thermal ($t = 43,5^\circ$), weakly mineralised, with a relatively high concentration in SiO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and F. Its pH (rapidly cooled at 25°) is 9,20 and the final value observed was 8,36. Our explanation involves the evolution of the following systems: $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{HSiO}_3^-$, $\text{SiF}_6^{2-} - \text{F}^-$.



1 — INTRODUÇÃO

DOSEAMENTO DO CÁLCIO EM ALGAS E PRODUTOS ALIMENTARES

COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PELOS MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICO E MANGANOMÉTRICO

BEATRIZ REIS MACHADO
ARMANDA MARIA BRÁS SEVERO
MARIA MANUELA COSTA REIS
MANUEL CARVALHO MARTINS

Laboratório de Bromatologia
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa 6

Estuda-se o doseamento do ião cálcio em algas de várias espécies e produtos alimentares, constituindo um total de 180 amostras. Comparam-se os resultados obtidos com o método complexométrico, empregando o EDTA e a calceína, com o método oficial manganométrico. Feita a análise estatística dos resultados obtidos para as algas, conclui-se que os dois métodos estão correlacionados por uma recta de regressão de valor altamente significativo. O desvio-padrão de regressão calculado ao nível de probabilidade de 95 p. 200 permite a reconversão dos valores para amostras com elevado teor em cálcio.

A necessidade de doseamentos em série, suficientemente rápidos e precisos, dos iões cálcio e magnésio em algas nacionais de várias espécies levou-nos a pôr em prática e a adaptar a estes produtos um método complexométrico. Para aferição e significado dos valores obtidos, doseámos paralelamente o ião cálcio pelo método manganométrico (1) nas mesmas amostras, cujo número excedeu uma centena. Além de com ele familiarizados, é um método clássico universalmente aceite para os produtos de origem animal e vegetal, tendo sido base de construção de tabelas alimentares (2) a aplicar no campo nutricional. Na comercialização dos produtos alimentares, é problema constante o significado das tolerâncias em relação a dado produto colocado no mercado, quer como valor propriamente alimentar, quer como valor comercial. Assim, para os macroelementos minerais, a lei italiana referente a alimentos para animais (3) prevê uma tolerância de 20 por cento a mais e 10 por cento a menos em relação ao valor declarado; desvios excedendo estes limites terão de ser considerados.

O presente trabalho tem por fim verificar neste laboratório até que ponto haverá equivalência ou não-equivalência estatística entre os resultados obtidos com os dois métodos indicados e, no caso de não existir equivalência, até que ponto os desvios-padrão de regressão poderão comprometer um resultado. Apresentamos também os valores obtidos com vários alimentos analisados comparativamente, mas, por serem em menor número, não se lhes aplicou análise estatística. Para o ião magnésio não apresentamos resultados, por não nos ter sido possível a comparação com outro método.

LAUTIER (4), aplicando este método a algumas amostras de alimentos não discriminados, considera-o mais rápido que o método oficial manganométrico, permitindo, além disso, o doseamento simultâneo do cálcio e do magnésio de modo suficientemente preciso.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação das amostras, LAUTIER indica a calcinação dos diversos alimentos: a partir de tomas de ensaio de 5 g, calcinação progressiva até 500°C;

após 6 horas as cinzas brancas são retomadas com 10 cm³ de HCl N e 15 cm³ de água destilada. No nosso caso, a diluição empregada variava com as espécies de algas. De um modo geral, a partir de 5 g de algas secas (com 10 g a 20 g de humidade para 100 g), depois de quartejadas miudamente e misturadas, procedia-se à calcinação durante cerca de 18 horas. À adição de 10 cm³ de ácido clorídrico 2,7 N, seguia-se manutenção durante 10 minutos sobre banho-maria em ebulição. Filtrava-se e lavava-se o resíduo até reacção ácida negativa nas águas de lavagem. Os líquidos provenientes da filtração eram acumulados e completados com água bidestilada a 250 cm³, em balão marcado; no momento de ensaio recorriamos a uma diluição suplementar de 1/2 a 1/4.

Os ensaios eram efectuados partindo de 0,1 cm³, 0,2 cm³ ou 0,4 cm³. A escolha do volume apropriado era feita, de modo geral, a partir dos resultados obtidos pelo método manganométrico. Esta necessidade era devida à grande variabilidade do teor em cálcio com as diferentes espécies de algas e mesmo na própria espécie. Quando já tínhamos de certo modo um *contrôle* da variabilidade por análise de muitas espécies, o teor em cinza total auxiliava-nos para o cálculo dessa diluição, independentemente do método manganométrico.

Para alimentos contendo 0 a 300 mg de cálcio por 100 g do produto, empregávamos a diluição prescrita por LAUTIER, tomando de 0,1 cm³ a 0,5 cm³ do mineralizado. No caso dos queijos, empregávamos 0,1 cm³ do mineralizado contido em balão marcado de 250 cm³, obtido pelo processo descrito anteriormente.

2.2 — TÉCNICA

2.2.1 — Fundamento

A calceína é um produto de condensação do ácido iminodiacético, em presença de formaldeído. Por precipitação prévia do magnésio por meio de 8-hidroxi-quinoleína, doseia-se o ião cálcio. Para isso, adiciona-se à solução a analisar uma quantidade determinada de EDTA. O complexo de Ca-EDTA forma-se a um pH fortemente alcalino.

Titula-se em seguida o excesso de EDTA, em presença de calceína, por meio de uma solução-padrão de cálcio. Logo que haja iões Ca²⁺ livres o indicador vira de amarelo-acastanhado a verde-fluorescente. Esta

fluorescência é devida ao facto de o cálcio, fixando-se no radical iminodiacético, libertar a fluoresceína. É também necessário um ensaio em branco para estabelecer a equivalência entre os reagentes utilizados e a solução titulante de cálcio.

Para o doseamento do magnésio, procede-se semelhantemente, sem precipitação prévia deste ião, correspondendo a diferença obtida nos dois ensaios ao respectivo teor.

2.2.2 — Reagentes

Foi empregado o «Titriplex Merck p. a.» e a calceína «Fluka AG» e nas diluições utilizou-se água bidestilada.

Solução de calceína — a partir de uma solução mais concentrada, de conservação mais fácil (0,25 g + 4 cm³ de NaOH N e 30 cm³ de água bidestilada), obtém-se um volume conveniente de solução diluída a 1/100 no momento do emprego.

Solução-padrão de cálcio (1,000 mg/cm³) — Deitar cuidadosamente sobre 2,4972 g de CaCO₃ p. a., secos previamente 2 horas a 285°C, quantidade suficiente de HCl N até eliminação de efervescência. Diluir para 1000 cm³, com água bidestilada.

Solução-padrão de cálcio (100,0 mg/1000 cm³) — Obtida a partir da anterior, por diluição a 1/10.

Solução-padrão de magnésio (1,000 mg/cm³) — Dissolver 1,000 g de aparas de magnésio p. a., em HCl N e diluir para 1000 cm³ com água bidestilada.

2.2.3 — Ensaio

Num tubo de ensaio colocar:

0,5 cm³ de solução a dosear (concentrações vizinhas das do soro sanguíneo 10,2 mg de Ca/100 cm³, 3,4 mg de Mg/100 cm³), 0,2 cm³ de solução alcoólica de hidroxiquinoleína a 2%. Misturar e friccionar de encontro às paredes, com uma vareta de vidro, durante 2 a 3 minutos, e juntar em seguida: 2 cm³ de solução de EDTA 0,002 M, 1 cm³ de solução diluída de calceína, 0,5 cm³ de solução de OHNa N. Adicionar, gota a gota, a solução titulante de cálcio (100,0 mg de Ca por 1000 cm³), até aparecimento de fluorescência verde.

2.3 — PADRONIZAÇÃO DO MÉTODO

Seguimos o processo de LAUTIER (4), estabelecendo um esquema de padrões. Esse esquema baseia-se na mistura de soluções-padrão de Ca e Mg em proporções semelhantes às existentes no soro sanguíneo para o qual foi acertado inicialmente o método. Embora nos alimentos o teor em cálcio seja superior ao do magnésio, a relação cálcio-magnésio nas algas afastava-se bastante destas proporções, pelo que nas diluições indicadas em 2.1 tivemos de ter em conta este factor. Este acerto resulta também do facto de 2 cm³ de solução de EDTA 0,002 M equivalerem teoricamente a uma titulação de 160 γ de cálcio e 98 γ de magnésio (o ensaio a branco com o padrão de cálcio na concentração de 0,1000 mg/cm³ correspondia, na prática, a um gasto de 1,55 a 1,58 de solução-padrão).

Esquema dos padrões empregados

- A — Solução-padrão de cálcio com 10,0 mEq/dm³
 B — Solução-padrão de cálcio com 20,0 mEq/dm³
 C — Solução-padrão de cálcio com 25,0 mEq/dm³
 D — Solução-padrão de magnésio com 2,9 mEq/dm³
 E — Solução-mistura de Ca + Mg
 E₁ — 0,5 cm³ A (100 γ de Ca) + 0,5 cm³ D (18 γ de Mg)
 E₂ — 0,25 cm³ B (100 γ de Ca) + 0,5 cm³ D (18 γ de Mg)
 E₃ — 0,25 cm³ C (125 γ de Ca) + 0,5 cm³ D (18 γ de Mg)
 F — Solutio-mistura de Ca + Mg
 F₁ — 0,25 cm³ A (50 γ de Ca) + 1 cm³ D (36 γ de Mg)
 F₂ — 0,20 cm³ B (80 γ de Ca) + 1 cm³ D (36 γ de Mg)
 F₃ — 0,10 cm³ C (50 γ de Ca) + 1 cm³ D (36 γ de Mg)

Estas proporções foram estabelecidas teoricamente para trabalharmos em boa zona visual de viragem e com um excesso conveniente de EDTA.

No caso E₁, atendendo a que (160 γ—100 γ) Ca=60 γ Ca e 60 γ Ca <> 36,7 γ de Mg, havia que adicionar na mistura uma quantidade inferior a esta de magnésio. Escolhemos uma quantidade correspondente a cerca de metade do excesso existente, para assegurar uma margem de saturação larga.

Para os casos seguintes raciocinamos na mesma base. Estas diversas soluções foram tituladas com a solução-

-padrão de cálcio (100,0 mg/dm³), indicada em 2.2.2, e acertado o ponto de viragem de tal modo que foram obtidos na prática os títulos indicados no quadro que se segue:

Soluções-padrão	Concentrações em cálcio		Concentrações em magnésio	
	Teóricas	Encontradas	Teóricas	Encontradas
	mEq/dm ³			
A	10,0	10,0		
B	20,0	20,1		
C	25,0	25,1		
D			2,9	2,8
E ₁	5,0	5,0	1,4	1,5
E ₂	6,7	7,0	1,9	1,8
E ₃	8,3	8,3	1,9	1,8
F ₁	2,0	2,0	2,3	2,4
F ₂	3,3	3,5	2,4	2,1
F ₃	2,3	2,5	2,6	2,5

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo LAUTIER, esta técnica apresenta três grandes vantagens: a de empregar pequeno volume de solução a dosear, a de ser rápida e a de poder determinar o ião cálcio e o ião magnésio simultaneamente. O ponto delicado, porém, é a viragem, que se obtém com um mínimo de reagente. A fluorescência verde deve observar-se sobre um fundo negro e sob luz ultravioleta, para um observador pouco experimentado.

Observámos fluorescência diferente antes e após precipitação do magnésio; no primeiro caso, a luminosidade era intensa, o que tornava o ponto de viragem mais delicado ainda. Para análises em série, a sensibilidade elevada do ponto de viragem e a necessidade de titulação sob luz ultravioleta tornava o doseamento visualmente cansativo para o executante, que não poderá efectuar grandes séries de ensaios ininterruptos. No entanto, o método complexométrico é mais cómodo na execução que o método manganométrico, quando suficientemente padronizado em relação aos reagentes e experiência analítica.

Além dos valores obtidos em 144 amostras de algas, foram salientados também os valores correspondentes a 4 amostras de ágar-ágar comercial, a 6 amostras de alimentos simples para animais e a 26 amostras de queijo-da-serra. Os resultados podem observar-se nos quadros I a II, expressos em mg por 100 g de amostra.

Na fig. 1 estão representadas as frequências de distribuição dos teores em cálcio relativos às 144 amostras de algas, por classes de 500 mg/100 g. A zona de distribuição estende-se à classe dos 6000-6500 mg/100 g.

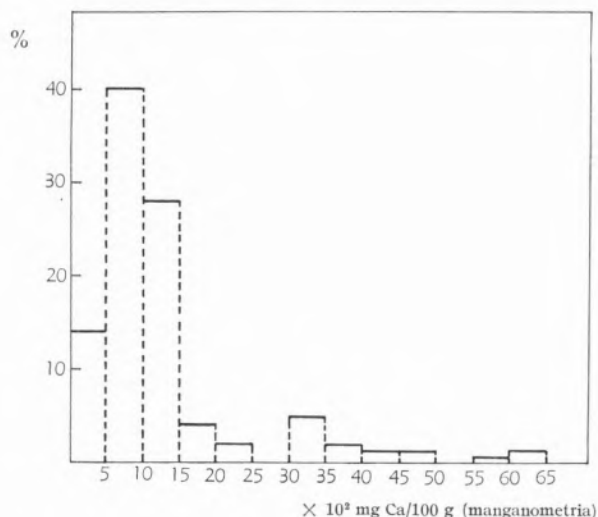


Fig. 1 — Frequências de distribuição dos teores em cálcio obtidos com 144 amostras de algas.

Os teores em cálcio de 82% das amostras localizaram-se na zona abaixo de 1500 mg/100 g.

A aplicação de uma análise de regressão aos resultados obtidos com as algas e com os dois métodos levou-nos a estabelecer uma equação de regressão: $y = 0,991X + 0,13$, em que os valores de X correspondem aos valores obtidos por manganometria e os valores de y aos valores obtidos por complexometria. No estabelecimento desta recta foram eliminados os valores assinalados no quadro II, considerados aberrantes segundo o cálculo do intervalo de confiança pela tabela de Fischer e a um nível de probabilidade de 95%. O prosseguimento da análise levou-nos a determinar a variância de Y (V_y), em relação à recta de regressão, o desvio-padrão da regressão

(S_y) e o erro-padrão da regressão $\left(\frac{S_y}{\sqrt{n}}\right)$. Os valores obtidos foram: $V_y = 9639,50$; $S_y = 98,1$; $\frac{S_y}{\sqrt{n}} = 8,4$.

Determinámos ainda a probabilidade de regressão:

$$S_a = \frac{S_y}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}} = 0,0079 \quad (a = 0,991);$$

$$t_{exp} = \frac{|a|}{S_a} = 125$$

e $\pm S_y \cdot t$ (95 p. 100) = ± 194 .

Consultada a tabela de Fischer, podemos concluir que a regressão é altamente significativa; no entanto, o

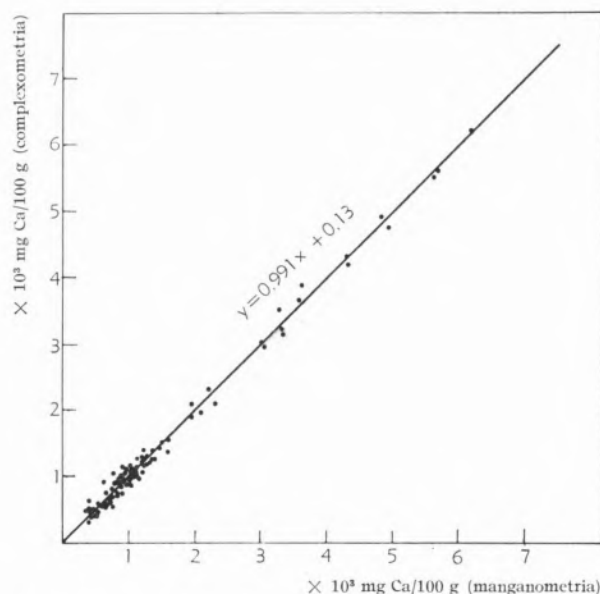


Fig. 2 — Equação de regressão obtida com 144 amostras de algas.

erro relativo entre os dois métodos, calculado a um nível de probabilidade de 95 p. 100, é superior a 10 p. 100 para valores inferiores a 1940 mg Ca por 100 g, ou seja para cerca de 86% das amostras, e assim se ultrapassa o limite indicado na lei italiana para valores inferiores em relação ao valor declarado nos contratos de venda, o que pode ocasionar litígios. Convém, portanto, indicar no valor declarado o método seguido ou os desvios que o possam comprometer em relação ao método manganométrico.

4 — CONCLUSÕES

1 — O método complexométrico é mais cómodo na execução, quando suficientemente padronizado em relação aos reagentes e experiência analítica.

2 — Os resultados obtidos com os métodos manganométrico e complexométrico (calceína) não são perfeitamente equivalentes.

3 — Foi estabelecida uma recta de regressão entre os dois métodos para os resultados obtidos com 144 amostras de algas, de valor altamente significativo.

4 — O erro relativo obtido entre os dois métodos, a um nível de probabilidade de 95 p. 100, foi superior a 10 p. 100 para 86 % das amostras, com teor em cálcio inferior a 1940 mg por 100 g. É, portanto, útil, como margem de segurança, fazer acompanhar o teor em cálcio obtido com o método complexométrico, pelos desvios-padrão de regressão em relação ao método manganométrico.

Quadro I

ALIMENTOS

AMOSTRAS	CALCEÍNA	KMnO ₄
	VALORES MÉDIOS (mg/100 g)	
PALMISTE	275	285
COCO	87	115
SÊMEA DE TRIGO	137	170
MILHO AMARELO	35	33
FOLHELHO	370	410
ALFARROBA	336	328
QUEIJO-DA-SERRA	671	676
»	840	923
»	693	787
»	818	869
»	876	775
»	824	753
»	891	805
»	750	736
»	907	794
»	700	610
»	663	708
»	837	880
»	694	787
»	679	637
»	805	664
»	674	739
»	688	739
»	720	749
»	690	670
»	640	612
»	647	615
»	964	801
»	894	660
»	747	709
»	659	664
»	649	659

Quadro II

ALGAS E ÁGAR-ÁGAR (a)

AMOSTRAS N.º	CALCEÍNA	KMnO ₄
	VALORES MÉDIOS (mg/100 g)	
1	1095	1151
2	600	609
3	3029	3032
4	824	794
5	574	619
6	546	534
7	3904	3744
8	5545	5648
9	4745	4952
10	1398	1593
11	898	1044
12	675	724
13	1150	1139
14*	3924	3601
15	1000	1046
16	974	1084
17	3536	3311
18*	3833	3229
19	1199	1049
20	1416	1364
21	1999	2100
22	2335	2235
23	1245	1310
24	4909	4856
25	548	543
26	4399	4320
27	988	890
28	555	640
29	1191	1250
30	1265	1222
31	748	774
32	3248	3338
33	2122	2322
34	6241	6231
35	3164	3346
36*	3842	3477
37	4203	4328
38*	5345	6070
39	2951	3091
40	841	756
41	924	905
42	1054	989
43	624	739
44	500	560
45	450	470
46	450	485
47	400	515
48	600	560
49	500	495
50	500	375
51	449	449
52	674	425
53	799	849
54	798	857
55	1337	1310
56	550	430
57	524	679
58	348	442
59	497	432
60	373	365
61	942	813
62	424	480
63	400	475

Quadro II

ALGAS E ÁGAR-ÁGAR (continuação)

AMOSTRAS N.º	CALCEÍNA	KMnO ₄
	VALORES MÉDIOS (mg/100 g)	
64	524	504
65	424	484
66	400	409
67	548	548
68	396	416
69	501	501
70	600	680
71	562	570
72	448	478
73	511	489
74	425	475
75	499	514
76	447	541
77	449	489
78	424	449
79	574	769
80	775	665
81	616	540
82	804	860
83	1293	1398
84	1288	1412
85	1238	1322
86	1249	1269
87	1133	1134
88	1086	1244
89	1219	1279
90	1195	1200
91	574	619
92	615	670
93	1399	1378
94	2105	1961
95	1439	1493
96	1289	1160
97	1124	984
98	1108	1044
99	723	833
100	944	979
101	750	839
102	900	971
103	1268	1326
104	1049	1154
105	995	1045
106	594	1009
107	949	649
108	1198	1159
109	1146	1071
110	949	849
111	875	899
112	1008	1134
113	999	1184
114	1098	789
115*	1337	878
116	1324	1319
117	912	829
118	758	814
119	719	794
120*	5057	6049
121	3669	3692
122	1094	1074
123	1680	1664
124	1241	1316
125	1949	1979
126	745	854
127	1424	1244

Quadro II

ALGAS E ÁGAR-ÁGAR (continuação)

AMOSTRAS N.º	CALCEÍNA	KMnO ₄
	VALORES MÉDIOS (mg/100 g)	
128	1174	939
129	1571	1606
130	1086	997
131	993	911
132	1288	1258
133	938	958
134	1321	1381
135	1512	1537
136	1297	1375
137	1189	1120
138	849	904
139	836	868
140	808	835
141	832	840
142	1097	1168
143	899	919
144	1310	1220
145 (a)	224	252
146 (a)	453	501
147 (a)	456	500
148 (a)	375	427

BIBLIOGRAFIA

- «Méthodes Officielles pour l'Analyse des Echantillons de Produits de l'Alimentation Animale», *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 54 (628), 199 (1961).
- Ferreira, F. A. G. e Graça, M. E. S., «Tabela de Composição dos Alimentos Portugueses», Direcção-Geral de Saúde, Lisboa, 1961.
- «La Nuova Legge sulla Disciplina della Preparazione e del Commercio dei Mangimi per Uso Zootecnico», *Zooprofilassi*, 2, 131 (1963).
- Lautier, F., *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 55 (642), 202 (1962).
- «Official Methods of Analysis», 9.^a ed., Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C., 1960.
- Neto, I., ed. «Análise de Géneros Alimentícios», Lisboa, 1959.
- Lacroix, Y., «Analyse Chimique — Interprétation des résultats par le calcul statistique», Masson, Paris, 1962.
- L'Héritier, Ph., «Les méthodes Statistiques dans l'Expérimentation Biologique», Centre Nat. Rech. Sci., Paris, 1949.
- «Farmacopeia Portuguesa», Suplemento 4, Imprensa Nacional, Lisboa, 1961.

ABSTRACT

The results obtained using EDTA and calcein complexometric methods are compared with those obtained with the official manganometric method in 180 samples. From the statistical analysis of the results obtained with the seaweed, it was concluded that both methods are tied up by a regression straight line of highly significant value. The standard deviation between both methods as calculated at 95 p. 100 level of probability permits reversion of the values in the case of samples with high Ca content.

Recebido 31. Maio. 1966



THE SOLVENT EFFICIENCY IN LIQUID BINARY SCINTILLATORS

C. LLOYD BRAGA

Núcleo de Química-Física Molecular
Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa
e Física Molecular (C. E. E. N. do I. A. C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa

The relative efficiencies of benzene, toluene, p-xylene and mesitylene as solvents in liquid binary scintillators were studied using as solute 2,5-diphenyl oxazole (P. P. O.) with a 10^{-2} M concentration. The relative efficiencies are a function of f_{yx} , the fraction of energy transferred from the solvent to the solute, and of J_{ox} , the rate at which the solvent molecules are excited into the first excited π singlet state. J_{ox} increases in the order benzene, toluene, p-xylene and mesitylene. f_{yx} increases in the order mesitylene, benzene, toluene and p-xylene, and the overall efficiency increases in the order benzene, toluene, mesitylene and p-xylene.

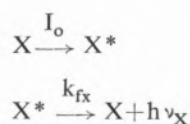
1 — INTRODUCTION

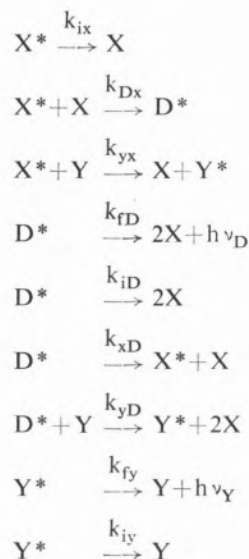
In the study of the relative scintillation efficiencies of liquid binary scintillators, pulse height (1), (2), (3) and integrated steady state intensity (4), (5), (6) measurements have in general been used. However, the majority of the measurements were made in the presence of oxygen, and for the same solute the influence of the solvent has been studied without taking into account the behaviour of the liquid scintillator under ultraviolet light excitation. Then, if another solvent is used, it becomes impossible to know if the change in the scintillation efficiency is a consequence of a different rate of quenching by oxygen, of a different rate of energy transfer between solvent and solute, of a change in the solute quantum efficiency, or of a change in the formation rate of solvent excited molecules, which are able to transfer energy to the solute. Benzene and its alkyl derivatives, such as toluene, p-xylene and mesitylene, have been used quite often in binary liquid scintillators, because their efficiency as solvents is very high, and because they can easily be obtained with a high degree of purity.

The main objective of the present work was to study the difference in behaviour, under electron excitation, of benzene, toluene, p-xylene and mesitylene when they are used as solvents in binary liquid scintillators. For this purpose 2,5 diphenyl-oxazole (P. P. O.) was used as solute, due to the good overlap between the solvents emission spectra and the solute absorption spectrum. Further, for the solute concentration used (10^{-2} M), the transfer of energy is in first approximation all non-radiative, and the solute concentration quenching negligible (9).

2 — THEORY

The fluorescence concentration quenching of all the solvents considered in this work can be explained by excimer formation (7). For a liquid binary system (X-solvent, Y-solute) under ultraviolet excitation (solvent excitation), in the absence of oxygen and neglecting solute concentration quenching, the following rate equations must be considered:





where X^* , Y^* and D^* represent, respectively, the solvent excited monomer, the excited solute and the solvent excimer.

As shown previously (8), since:

$$k_{xD}, k_{Dx}[X] \gg k_x, k_D, k_{yx}[Y], k_{yD}[Y]$$

for steady-state excitation the solute quantum intensity I_{yx} is given by:

$$I_{y_x} = I_{ox} \bar{f}_{yx} q_{y_x} \quad (2.1)$$

with:

$$\bar{f}_{yx} = \frac{\bar{k}_{yx}[Y]}{\bar{k}_{yx}[Y] + \bar{k}_x} \quad (2.2)$$

$$\bar{k}_{yx} = \frac{k_{yx} + \frac{[D^*]}{[X^*]} k_{yD}}{1 + \frac{[D^*]}{[X^*]}} \quad (2.3)$$

$$\bar{k}_x = \frac{k_x + \frac{[D^*]}{[X^*]} k_D}{1 + \frac{[D^*]}{[X^*]}} \quad (2.4)$$

$$\frac{[D^*]}{[X^*]} = \frac{k_{Dx}[X]}{k_{xD} + k_D} \approx \frac{k_{Dx}[X]}{k_{xD}} = \frac{k_x[X]}{k_D c_h} \quad (2.5)$$

$$q_{y_x} = \frac{k_{fy}}{k_y} \quad (2.6)$$

$[X]$ and $[Y]$ are the concentrations, respectively, of the solvent and the solute; $[X^*]$ and $[D^*]$ the pure solvent steady-state concentrations, respectively, of the excited monomer and excimer; k_{yx} and k_{yD} the energy transfer rate parameters between, respectively, the excited monomer and solute, and the excimer and solute; $k_{Dx}[X]$ and k_{xD} are, respectively, the excimer formation and dissociation rate parameters; $k_x = k_{ix} + k_{fx}$ is the sum of, respectively, internal quenching and radiative rate parameters for the solvent excited monomer, and $k_D = k_{iD} + k_{fD}$ and $k_y = k_{iy} + k_{fy}$, the same, respectively, for the solvent excimer and excited solute molecules.

When the 2537 Å mercury line is used for excitation, the solvent molecules are excited into the first singlet excited state, S_1 . Molecules in the triplet state T are only obtained by intersystem crossing from state S_1 . For the usual quantum intensities I_{ox} absorbed by the solvent, and the values of the rate parameters involved, the triplet-triplet annihilation mechanism can be neglected (12).

Under electron excitation, as the ratio between the solute and solvent electron density is smaller than 3×10^{-3} , almost all the energy is absorbed by the solvent, as in the u. v. case. However, triplet states can now be populated in different ways, of which ion recombination is the dominant, and a higher proportion of molecules in triplet state is thus obtained.

If it is assumed that the number of ions and excited molecules formed per unit time is approximately equal (11), and that 75 % of the ions recombine in the triplet state, the rate at which molecules in state S_1 , $[X^*]_o$, and in state T , $[T]_o$, are formed, are of the same order of magnitude.

In the absence of oxygen, in order to neglect the triplet-triplet annihilation process the following condition must be verified:

$$[T]_o \ll \frac{k_T^2}{k_{TT}} \quad (2.7)$$

where k_{TT} is the rate parameter of the triplet-triplet annihilation process, and k_T the total rate parameter for all monomolecular reactions which compete with triplet-triplet annihilation.

Since $k_{TT} \sim 10^{10} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (diffusion controlled), and for benzene $k_T \approx 3.3 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ (14), from (2.7) we obtain:

$$[T]_o \ll 10^{-1} \text{ mole l}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (2.8)$$

If it is assumed that for each 30 eV dissipated by the exciting electron one molecule in state S_1 and another in state T are formed (11), then:

$$[T]_0 = \frac{2AE}{v} \times 10^{-12} \text{ mole l}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (2.9)$$

Where A is the number of electrons per unit time (mC) which dissipate their energy E (keV) in the volume v (cm^3) of solution, inside which molecules X^* and T are assumed to be uniformly distributed.

For a 3 mC point source of ^{32}P , with an electron mean energy of 0.7 MeV (15) and a mean range of 0.4 cm, equation (2.9) satisfies always condition (2.8). This result suggests that the triplet-triplet annihilation mechanism can also be neglected under electron excitation, provided point sources of ^{32}P , with an activity not higher than a few millicuries, are used.

However, this conclusion is only a first approximation. Since the LET value increases with decreasing electron energy, the distribution of molecules T inside the volume v is not uniform. Towards the end of the electron track the concentration of molecules T is considerably higher than its mean value, and that must be the reason why, in the absence of oxygen, a small fraction of the fluorescence emission has a delayed origin (16), (17), which is assumed to be negligible in the present case. For the aromatic hydrocarbons considered in the present work, even if all molecules in state T are deactivated

by triplet-triplet annihilation, the ratio $\frac{[D^*]}{[X^*]}$ must

be equal for both modes of excitation, because $k_{xD} \gg k_D$. This means that the shape of the solvent emission spectra, in the absence of oxygen, must be the same either for u. v. or electron excitation.

If, as usual, it is assumed that the solvent-solute transfer occurs through their first excited states, the value of \bar{f}_{yx} must be the same for both modes of excitation, as it was shown experimentally for P. P. O. in p-xylylene (18). As the solute emitting state is the same for both modes of excitation (10), for steady-state electron excitation, in the absence of oxygen, we have:

$$J_{y_x} = J_{ox} \bar{f}_{y_x} q_{y_x} \quad (2.10)$$

where J_{ox} is the number of solvent molecules excited in state S_1 per unit time, and J_{y_x} the solute quantum intensity.

The relative integrated quantum yield for excitation with a light pulse is equal to the steady state relative quantum yield (9), (19). Let us now assume that the solvent excitation by one electron of high energy is equivalent to the excitation by an u. v. light pulse. Then, the quantum yields measured under steady state conditions must be proportional to the total light emitted by the liquid scintillator when excited by one electron of high energy, that is, the values obtained with pulse height measurements, H_{y_x} , must be proportional to the quantum yields, J_{y_x} , measured under steady state irradiation:

$$H_{y_x} = KJ_{y_x} \quad (2.11)$$

As the shape of the solute emission spectra, within the experimental error, is the same for the four solvents (9), to measure the relative values of J_{ox} , spectral, total intensity or pulse height measurements can be used.

3 — EXPERIMENTAL TECHNIQUES

3.1 — PULSE HEIGHT MEASUREMENTS

The experimental arrangement for the pulse height measurements consisted of a pyrex cell containing the binary solution and source of electrons; photomultiplier EMI 6097 A; EHT power supply (Isotope Developments, type 532D); pre-amplifier and amplifier (Dyna-

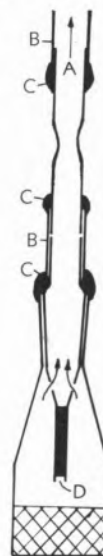


Fig. 1 — Cell and radiation source arrangement.

- A — To vacuum line
- B — Teflon tubing
- C — Vacuum paint
- D — Radioactive source

tron, type 1430 A); multichannel pulse analyser (Nuclear Data, types ND 130 and ND 110).

The cell and radiation source arrangement is shown in fig. 1. The measurements were made using 3 cm³ of solution and a ¹³⁷Cs source with an activity of about 5 μ c.

The outgassing was made using the vacuum freeze-thaw technique, after which the cell was sealed off. To avoid an elaborated method of sealing the cell on the vacuum line, due to the fact that it contained a radioactive source, a connection with teflon tubing and vacuum paint was used, as shown in fig. 1.

In the measurements made with a known amount of oxygen, after 3 cycles of outgassing, dried air was admitted into the cell, and the cell sealed off after equilibrium had been reached. Pressures of air \geq 1mm Hg were measured with a mercury manometer; pressures of air \leq 0,5 mm Hg were measured with a Pirani gauge. Liquid air was used to freeze the specimens, except when toluene was used as solvent, where solid carbon dioxide and acetone was used to avoid the breaking of the cell.

Once the cell had been sealed off, the specimen was slowly melted, and the measurements made as soon as the cell was at room temperature, to minimize the wetting of the radioactive source, which deteriorates the peak resolution.

In order to have a good optical matching, a film of glycerine was used between the cell and the photomultiplier window.

3.2 — SPECTRA AND INTEGRATED INTENSITY MEASUREMENTS

The emission spectra, under electron excitation, were measured using the experimental arrangement described elsewhere (10). For the pure solvents, due to their low quantum efficiencies, a 3mc source of ³²P was used. This experimental arrangement could not be used to measure the emission spectra of the pure solvents, without oxygen, under u. v. excitation. As a consequence of nitrogen bubbling, a layer of solvent vapour was formed on the top of the liquid, absorbing a considerable fraction of the exciting light. As the vapour spectrum differed from that of the liquid, distortions were introduced.

For benzene and the experimental conditions used for electron excitation, the vapour fluorescence represented about one third of the total intensity measured. However, this was not the case when air was bubbled instead of

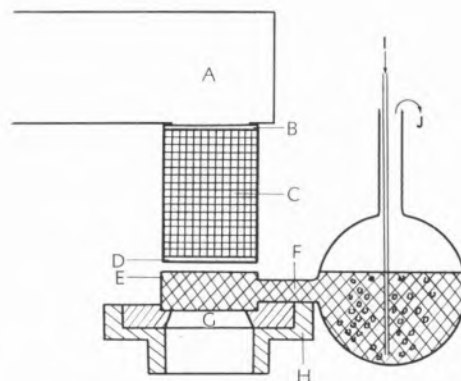


Fig. 2 — Arrangement for measuring the pure solvents emission spectra under u. v. excitation.

A — Hg lamp	F — Specimen
B — OX7 filter	G — Monochromator entrance
C — Filter	H — Slit mounting
D — Silica window	I — N ₂ inlet
E — Spectrosil cell	J — N ₂ outlet

nitrogen, since almost all vapour fluorescence was quenched. These measurements have shown that the ratio between the intensities of the benzene vapour fluorescence, respectively, in nitrogen and in air, both at atmospheric pressure, was of the order of 18, a value in agreement with that reported by STEVENS (20). For this reason the emission spectra of the pure solvents under u. v. excitation, and in the absence of oxygen, were measured using the arrangement of fig. 2. A low pressure mercury lamp (Hanovia AT/112,2 watts) and an u. v. band pass filter for the wavelength region 2400-2600 Å (13) were used. The thickness of the sample was the same as under electron excitation.

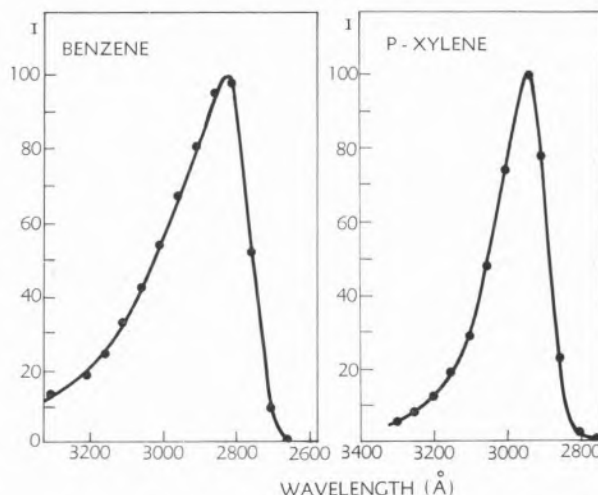


Fig. 3 — Pure solvents emission spectra, under electron (.) and u. v. (continuous line) excitation.

In the integrated intensity measurements, made for electron excitation, the source-cell arrangement was the same as the one used in the spectra measurements. The cell was seated directly on the window of the photomultiplier, a drop of glycerine being used to improve the optical matching.

4 — EXPERIMENTAL RESULTS

4.1 — SOLVENT EMISSION SPECTRA

Fig. 3 shows the emission spectra of benzene and p-xylene, in the absence of oxygen, under u. v. and electron excitation, after mutual normalization.

The results obtained with the four hydrocarbons were identical, showing that, within the experimental error, the two spectra, had the same shape and consequently the ratio $[D^*]/[X^*]$ is the same for both modes of excitation.

4.2 — OXYGEN QUENCHING

For these measurements a $10^{-2}M$ solution of P. P. O. in p-xylene was used.

The pulse height measurements as a function of oxygen concentration were alternated with the measurement of a standard sample, to account for possible fluctuations in the overall gain of the electronic installation.

The values obtained are shown in table 1 and plotted in fig. 4.

Table 1

P_{air} mmHg	H_{yx}^o
758	73.5
201	80.5
60	88.0
21	89.5
4.5	91.0
1	92.0
0.3	91.0
0.15	90.0
0.04	90.0
0.03	89.0
0.015	89.5

If it is assumed that the kinetics of oxygen quenching is the same under u. v. light or electron excitation, then (8):

$$H_{yx}^o = \frac{H_{yx}}{\left(1 + \frac{k_{oy}[O_2]}{k_y}\right) \left(1 + \frac{k_{ox}[O_2]}{\bar{k}_x + \bar{k}_{yx}[Y]}\right)} \quad (4.1)$$

where H_{yx}^o is the pulse height for an oxygen concentration $[O_2]$; H_{yx} the pulse height in the absence of oxygen; k_{oy} and k_{ox} the rate parameters for, respectively, solute and solvent oxygen quenching. It is assumed that the oxygen quenching rate parameters for the excited monomer and the excimer are equal (8).

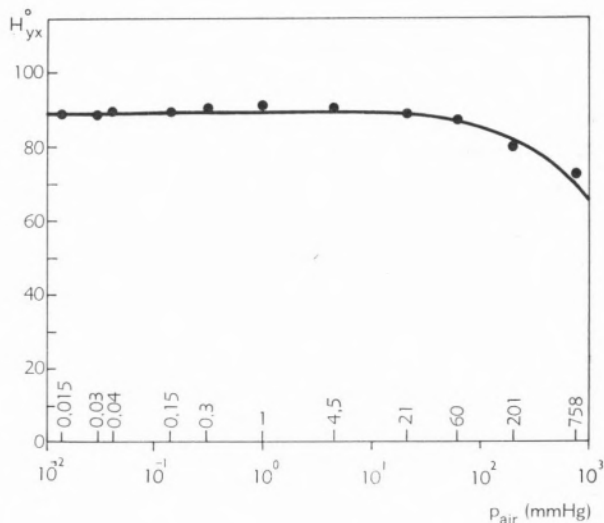


Fig. 4 — H_{yx}^o as a function of $[O_2]$.

From u. v. data (8):

$$k_{oy} \approx 3.7 \times 10^{10} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{ox} \approx 6.7 \times 10^{10} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\tau_y = \frac{1}{k_y} \approx 1.7 \times 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_x + \bar{k}_{yx}[Y] \approx 63 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

Since for $p_{air} = 760 \text{ mm Hg}$, $[O_2] \approx 1.6 \times 10^{-3} \text{ l mole}^{-1}$ (21), (22), then:

$$[O_2] = 2.1 \times 10^{-6} p_{air} \text{ l mole}^{-1}$$

with p_{air} expressed in mm Hg, and equation (4.1) can be written in the form:

$$H_{y_x}^o = \frac{H_{y_x}}{(1 + 1.32 \times 10^{-4} p)(1 + 2.22 \times 10^{-4} p)} \approx \frac{H_{y_x}}{1 + 3.54 \times 10^{-4} p} \quad (4.2)$$

In fig. 4 the circles represent the experimental points and the full line the theoretical value given by equation (4.2); this seems to show that for the oxygen concentrations used, and within the experimental error, the oxygen quenching kinetics is the same for both modes of excitation.

From these results it is not possible to conclude that the delayed fluorescence component is negligible compared with the prompt one, because the oxygen concentrations in the low pressure region of the plateau are still high enough for triplet oxygen quenching to compete efficiently with triplet-triplet annihilation. However, as the measured values of J_{y_x} and H_{y_x} are precisely the plateau values, this means that the measured values of J_{y_x} and H_{y_x} , as the calculated rates J_{ox} , do not contain any delayed contribution.

4.3 — RELATIVE VALUES OF J_{ox}

The area under the emission spectra (A_{y_x}), the integrated quantum yields (I_{y_x}) and the pulse heights (H_{y_x}) were measured for P. P. O. 10^{-2} M in benzene, toluene, p-xylene and mesitylene, in the absence of oxygen and for electron excitation.

In the spectra measurements 3 cm^3 and 5 cm^3 samples were used.

The measured values of A_{y_x} , J_{y_x} and H_{y_x} , after mutual normalization, are shown in table 2, together with the mean value \bar{J}_{y_x} for each solvent.

Table 2

Hydrocarbons	A_{y_x} 3 cm ³	A_{y_x} 5 cm ³	J_{y_x}	H_{y_x}	\bar{J}_{y_x}
benzene	0.73	0.74	0.73	0.76	0.740
toluene	0.80	0.79	0.79	0.80	0.795
p-xylene	0.87	0.90	0.87	0.88	0.880
mesitylene	0.86	0.84	0.84	0.82	0.840

As for u. v. excitation the values of q_{y_x} , within the experimental error, are the same for the four solvents (9), we have:

$$I_{\text{ox}} \propto \frac{\bar{J}_{y_x}}{\bar{f}_{y_x}}$$

The values of \bar{f}_{y_x} measured previously (8), together with the relative values of \bar{J}_{y_x} and J_{ox} are shown in table 3.

Table 3

Hydrocarbons	\bar{J}_{y_x}	\bar{f}_{y_x}	J_{ox}
benzene	0.740	0.90	0.820
toluene	0.795	0.91	0.875
p-xylene	0.880	0.92	0.955
mesitylene	0.840	0.84	1.000

5 — ANALYSIS AND DISCUSSION

Assuming that the solvent-solute energy transfer, for both modes of excitation, occurs only from the first excited state of the solvent, the experimental results show that the relative efficiencies of the four aromatic hydrocarbons as solvents in liquid binary scintillators, under electron excitation and in the absence of oxygen, are a function of f_{y_x} and J_{ox} .

f_{y_x} and J_{ox} increase in the order benzene, toluene and p-xylene, and this explains why the scintillation efficiency increases in the same way. Regarding mesitylene, the value of J_{ox} is higher than for the other hydrocarbons, however, due to the low value of f_{y_x} , its efficiency is intermediate between toluene and p-xylene.

It has been usually assumed (23), (24) that internal conversion from upper electronic π -states, to the first π -excited state, is approximately 100% efficient. If this is so the rate at which molecules are excited at all levels, J_{oxn} , is equal to the rate J_{ox} of formation of molecules in state S_1 :

$$J_{\text{ox}} = J_{\text{oxn}}$$

However, there are different processes which can compete with internal conversion from upper states (25),

and this seems to be the case of benzene, toluene, p-xylene and mesitylene (26), (27). It is then:

$$J_{ox} = \bar{\beta}_x J_{oS_n}$$

where $\bar{\beta}_x$ represents the mean efficiency of internal conversion from all S_n levels to the S_1 level.

On the other hand, it has been pointed out (28) that the variation in the value of β_x , as a function of the wavelength of excitation, can be a consequence of a surface effect, and not a genuine change in the efficiency of internal conversion.

This means that further experimental data is necessary before it can be definitely decided what is the value and meaning of $\bar{\beta}_x$.

6 — ACKNOWLEDGEMENTS

I am very thankful to Manchester University, where the major part of this work was performed, to Dr. J. B. Birks, for his guidance and stimulating discussions, and to Dr. M. D. Lumb, for his help in the emission spectra measurements.

I am very grateful to the Instituto de Alta Cultura for granting the necessary leave of absence from the Comissão de Estudos de Energia Nuclear, while at Manchester University. I want to express my gratitude to N. A. T. O., for the tenure of a fellowship while in Manchester, and for the granting of a research contract, which enabled a part of this work to be performed in Lisbon.

7 — BIBLIOGRAPHY

- Hayes, F. N., Rogers, B. and Sanders, P., *Nucleonics*, **13**, 46 (1955).
- Sandler, S. and Loshaek, S., *J. Chem. Phys.*, **34**, 455 (1961).
- Faissner, H., Ferrero, F., Ghani, A. and Reinharz, M., *Nucleonics*, **21**, 50 (1963).
- Kallman, H. and Furst, M., *Phys. Rev.*, **79**, 857 (1950).
- Kallman, H. and Furst, M., *Phys. Rev.*, **81**, 853 (1951).
- Furst, M. and Kallman, H., *Phys. Rev.*, **85**, 876 (1952).
- Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **283A**, 83 (1965).

- Braga, C. L., Lumb, M. D. and Birks, J. B., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1830 (1966).
- Braga, C. L., «Ph. D. Thesis», University of Manchester, 1965.
- Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 399 (1964).
- Platzman, R. L., *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **10**, 116 (1961).
- Parker, C. A., *Advan. Photochem.*, **2**, 305 (1964).
- Braga, C. L. and Lumb, M. D., *J. Sci. Instr.*, **43**, 341 (1966).
- Cherniak, E. A., Collinson, E. and Dainton, F. S., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, (1964).
- Caswell, R. S., *Phys. Rev.*, **86**, 82 (1952).
- Brooks, F. D., *Nucl. Instr. Methods*, **4**, 151 (1959).
- Blanc, D., Cambon, F. and Lafond, Y. G. de, *J. Physique*, **25**, 319 (1964).
- Berlman, I. B., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1124 (1960).
- Birks, J. B., Dyson, D. J. and Munro, I. H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **275A**, 575 (1963).
- Stevens, B., *Discussions Faraday Soc.*, **27**, 34 (1959).
- Fischer, F. and Pfeiderer, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **124**, 61 (1922).
- McKeown, A. and Hibbard, R., *Anal. Chem.*, **28**, 1490 (1956).
- Birks, J. B., *IRE Trans. Nucl. Sci.*, NS-7, 2 (1960).
- Birks, J. B., «Nuclear Electronics I — Proc. Intern. Conf. Belgrade, 1961», Vol. 1, IAEA, Vienna, 1962, p. 17.
- Conte, J. C., «Ph. D. Thesis», University of Manchester, 1966.
- Kato, S., Lipsky, S. and Braun, C. L., *J. Chem. Phys.*, **37**, 190 (1962).
- Braun, C. L., Kato, S. and Lipsky, S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1645 (1963).
- Birks, J. B., «The Theory and Practice of Scintillation Counting», Pergamon Press, London, 1964, p. 619.

RESUMO

Estudam-se as eficiências relativas de benzeno, tolueno, p-xileno e mesitileno como solventes em soluções binárias cintiladoras, usando como soluto 2,5-difeniloxazol (P. P. O.) com concentração de 10^{-2} M. Essas eficiências são função de f_{yx} , a frações de energia transferida do solvente para o soluto, e de J_{ox} , a eficiência com que as moléculas do solvente são excitadas ao primeiro estado singuleto excitado dos electrões π . J_{ox} cresce segundo a ordem benzeno, tolueno, p-xileno e mesitileno. f_{yx} cresce segundo a ordem mesitileno, benzeno, tolueno, p-xileno. A eficiência global cresce segundo a ordem benzeno, tolueno, mesitileno, p-xileno.



AS EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS EM MECÂNICA DOS FLUIDOS E TRANSMISSÃO DO CALOR

JOSÉ JOAQUIM DELGADO DOMINGOS

Departamento de Engenharia Mecânica
Instituto Superior Técnico
Lisboa

Utilizando a característica comum a todos os fenómenos de transporte — a produção de entropia — deduzem-se as equações gerais que regem a evolução não isotérmica de um fluido viscoelástico. Como casos particulares tratam-se o fluido newtoniano e o sólido elástico e discutem-se as aproximações contidas nas expressões habitualmente consideradas em mecânica dos fluidos e transmissão do calor. Pelo seu interesse na extensão de soluções analíticas, apresenta-se ainda uma generalização do teorema de Duhamel.

INTRODUÇÃO

A transmissão do calor, a transmissão de massa, o transporte de fluidos; o conhecimento dos materiais e dos esforços a que se encontram submetidos — são alguns aspectos de cuja harmonização depende tantas vezes a viabilidade, o sucesso, ou a criação de novas indústrias químicas, de novos processos tecnológicos, de novos produtos.

Todavia, se a complexidade e diversidade dos aspectos invocados impedem com frequência a sua visão conjunta e favorecem a mera justaposição de técnicas, de *know-how*, de rotinas e tradições, se o progresso tecnológico implica a especialização, o particularismo, não é menos certo que a sistematização das experiências passadas, do *know-how* só é possível com a acção centripeta e clarificadora da ciência-base. E esta, nas suas expansões mais significativas, partiu sempre de princípios mais universais que os anteriores, ganhou sempre novas potencialidades condensando; desenvolveu-se, porque cada geração foi capaz de transmitir à geração seguinte, com menos esforço e em menos tempo, o conhecimento que acumulou.

É no sentido de uma unificação, embora modesto nas suas premissas e muito mais nas suas consequências, que o presente trabalho se apresenta. Nele se procuram unificar, sob o aspecto macroscópico, as equações fundamentais da teoria da transmissão do calor por condução e convecção e mostrar como uma estruturação assente nos conceitos da termodinâmica irreversível permite sintetizar as equações-base no estudo e projecto de equipamento industrial.

O princípio de unidade que se procura, centra-se na característica comum a todos os fenómenos de transporte de energia em sistemas não em equilíbrio termostático — o aumento de entropia — explorando-se a possibilidade de exprimir a sua taxa de variação no tempo. Esta resulta de se admitirem válidos os axiomas da termostática, nas condições implicitamente admitidas pelos autores que se ocupam do estudo dos sistemas contínuos. Deste modo, sem introduzir premissas mais restritivas que as habitualmente consideradas, verifica-se que o aumento de entropia por unidade de tempo se exprime por uma soma, não negativa, de produtos dum fluxo pela afinidade respectiva. Postulando a proporcionalidade de um na outra, obtêm-se as equações de Fourier, de Stokes, de Fick, a lei de Ohm, etc.; postulando a dependência de fluxos e afinidades diferentes, a qual imediatamente se induz das

relações obtidas, obtêm-se as equações que exprimem o efeito de Seebeck, de Peltier, de Dufour, etc., ou simplesmente as equações da condução do calor num meio não isótropo.

O formalismo, que se desenvolve apenas com a finalidade de obter as equações base da transmissão do calor por condução e convecção, considera mais pormenorizadamente os casos particulares do sólido elástico e do líquido viscoso, em ordem a examinar as simplificações que usualmente se admitem e são ponto de partida nas publicações especializadas naquele domínio.

A via adoptada, que se inspira principalmente nos trabalhos de PRIGOGINE e DE GROOT, insere-se na pesquisa duma transição coerente da termostática para a termodinâmica e desta para as aplicações, e motiva-se, entre outras, em razões de ordem didáctica (muito embora a presente exposição não vise a forma mas o conteúdo), estruturando-se a partir da matéria dada na cadeira de Termodinâmica do Instituto Superior Técnico (2).

Do ponto de vista da Termodinâmica Irreversível, tanto quanto é nossa convicção, o trabalho que se apresenta apenas contribui para o seu conteúdo em aspectos menores. A finalidade, contudo, foi trazê-la ao domínio das aplicações e acentuar o interesse que de tal pode provir, considerando-se original o modo como se estruturou (no que se refere à transmissão do calor). Este traduz a preocupação de formular correctamente os modelos e de clarificar a natureza de simplificações implícitas, frequentes e por vezes universalmente aceites. Pensa-se contribuir, deste modo, para evitar as conclusões menos certas ou as extrapolações inconsistentes a que induz a dispersão e multiplicidade de trabalhos publicados, ou a dificuldade na aplicação duma matéria que exige a conjugação íntima de dados experimentais, raramente completos, com uma teoria complexa e inacabada.

A primeira parte que agora se publica, completa-se no capítulo 5, com uma generalização do teorema de Duhamel cuja utilidade se demonstra em trabalhos cuja publicação se seguirá à deste.

Esses trabalhos que se ocupam de problemas aplicados, preceder-se-ão de introduções em que se define o seu âmbito e objectivos e se examinam os trabalhos anteriores que se afiguraram relevantes. Com os problemas tratados, industrialmente significativos, faz-se uma aplicação a casos particulares das equações fundamentais que agora se deduzem.

Em particular, o trabalho seguinte tratará da determinação das tensões num tubo elástico devidas à variação, no tempo e no espaço, da temperatura na sua secção recta.

O problema, nas premissas do modelo adoptado, separa-se em dois, um de elasticidade outro de condução do calor. A solução do primeiro, embora já conhecida, apresenta-se como ilustrativa do modo como se deduz das equações fundamentais obtidas e com a finalidade de tornar completo o tratamento do problema formulado. Efectivamente, a temperatura figura nele como parâmetro que só pode determinar-se resolvendo o problema da condução do calor, o qual é considerado no trabalho seguinte, de molde a obter as soluções para todos os casos de maior interesse no domínio das caldeiras, permutadores de calor e reactores nucleares.

A importância dos resultados obtidos deriva de as expressões obtidas permitirem não só um cálculo mais perfeito de novos equipamentos, como ainda uma mais racional condução na exploração das unidades existentes — em particular, no arranque, na paragem e nas variações controladas de carga.

No terceiro e último artigo desta sétie considera-se o regime não estacionário em permutadores de calor, adoptando para estes os paradigmas de maior interesse em caldeiras e reactores nucleares.

A pré-determinação do comportamento dinâmico dum permutador de calor é importante, não apenas como elemento essencial no estudo do *contrôle* automático, como para a caracterização das solicitações de origem térmica a que o material é submetido.

No primeiro capítulo do terceiro trabalho examinar-se-ão os trabalhos publicados e as premissas que admitem, formulando-se o modelo que definem.

Sob o aspecto do regime não estacionário, os resultados que obtemos contêm todas as soluções particulares que conhecemos e se podem deduzir do modelo adoptado, permitindo, ainda, tratar com toda a generalidade os permutadores de tipo regenerativo. Sob o aspecto analítico, as soluções são ainda aplicáveis às colunas de permutação, desde que a transmissão de massa seja regida por uma lei linear.

Finalmente apresentar-se-ão resultados de investigação experimental, actualmente em curso, os quais revelam uma concordância aceitável com os valores obtidos teoricamente, tendo em conta a precisão experimental conseguida e a finalidade das soluções deduzidas.

1 — NOTAÇÕES E SIMBOLOGIA

1.1 — NOTAÇÕES

1.1.0 — Nos capítulos 1, 2, 3 e 4 adoptou-se muitas vezes, por razões de simplicidade e clareza, uma notação indicial de que se indicam as principais regras:

- Uma coordenada genérica em eixos cartesianos designa-se por x afectada dos índices i, j ou k , que assumem os valores 1, 2 e 3.
- A derivada parcial relativa a uma variável representa-se por uma vírgula seguida da variável em relação à qual se efectua a derivação. Se essa variável for x , designa-se apenas por i, j ou k . Se a derivada parcial se indica pelo símbolo habitual $\frac{\partial}{\partial}$ a notação anterior não se aplica. Em particular, quando na derivação parcial se pretendem recordar as variáveis que foram mantidas constantes, estas colocam-se em índice do parênteses em que se fechou $\frac{\partial}{\partial}$.
- A derivada total relativa ao tempo representa-se por '.
- Os índices i, j ou k repetidos, em entes diferentes dum mesmo termo, significam soma nesse índice (estendida de 1 a 3), salvo expressamente mencionado, e independentemente de se tratar ou não de entidades tensoriais.
- Usa-se o termo «tensor» na acepção habitual e não apenas na de «afinor» simétrico (11). Os tensores de ordem (valência) um ou dois designam-se por uma letra sublinhada.

As componentes dum tensor indicam-se afectando a letra que o representa (mas não sublinhada) de índices constituídos pelo alfabeto latino minúsculo (excepto a, e ou s). Os índices s ou a associados a um tensor designarão respectivamente o tensor simétrico e o tensor antissimétrico em cuja soma se decompôs o tensor que o símbolo sem índice identifica.

Não deve entender-se como componente dum tensor qualquer letra com um índice. A distinção faz-se apenas pelo significado do símbolo principal, pensando-se não se induzir em confusão porque só raramente a escrita tensorial das equações se fez pelas componentes dos tensores.

Como se usam apenas tensores cartesianos não se distingue na notação a covariância e a contravariância (¹). Além da multiplicação e soma apenas se usa o produto contraído que se designa por um ponto (\cdot), se a contracção afecta um índice, e por dois pontos ($\cdot\cdot$) se afecta dois índices.

O operador de derivação espacial trata-se como um tensor de primeira ordem (vector) $\frac{\partial}{\partial x}$ de componentes $\frac{\partial}{\partial x_i}$ ($i=1, 2, 3$), através do qual se introduzem o gradiente, divergência e laplaciano de qualquer dos entes tensoriais usados:

$$\begin{aligned}\text{grad} &\equiv \frac{\partial}{\partial x} \\ \text{div} &\equiv \frac{\partial}{\partial x} \cdot \\ \text{Lap} &\equiv \Delta \equiv \text{div grad} \equiv \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\end{aligned}$$

Exemplifica-se, seguidamente, com os tensores \underline{P} e $\underline{\omega}$, de ordem dois e um respectivamente, as várias notações:

$$\begin{aligned}\frac{d\underline{P}}{dt} &\equiv \underline{P}' \text{ — tensor de componentes } \frac{dP_{ij}}{dt} \\ \frac{\partial \underline{P}}{\partial t} &\equiv \underline{P}_{,t} \text{ — tensor de componentes } \frac{\partial P_{ij}}{\partial t} \\ \left(\frac{\partial \underline{P}}{\partial t}\right)_{x_1 x_2} &\text{ — tensor de componentes } \frac{\partial P_{ij}}{\partial t} \text{ em que a} \\ &\text{ derivação se fez mantendo constantes } x_1 \\ &\text{ e } x_2 \text{ (que são além de } t \text{ as variáveis inde-} \\ &\text{ pendentes)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{grad } \underline{P} &\equiv \frac{\partial}{\partial x} \underline{P} \text{ — tensor de componentes } P_{ijk} = \\ &= \frac{\partial P_{jk}}{\partial x_i} = P_{ih,i}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{div } \underline{P} &\equiv \frac{\partial}{\partial x} \cdot \underline{P} \text{ — tensor de componentes } P_i = \\ &= \sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} = P_{ji,j}\end{aligned}$$

(¹) Deve atender-se a que, apenas no «espaço» (muito particular) utilizado são possíveis certas definições e regras operatórias. A simplicidade no tratamento matemático e a finalidade da exposição justificam, porém, a sua adopção.

$$\text{grad } \underline{\omega} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \underline{\omega} \text{ — tensor de componentes } \omega_{ij} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} = \omega_{j,i}$$

$$\text{div } \underline{\omega} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \cdot \underline{\omega} = \sum_i \frac{\partial \omega_i}{\partial x_i} = \sum_i \omega_{i,i}$$

$$\omega_j \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} \equiv \sum_j \omega_j \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j}$$

1.1.1 — As expressões designam-se por um número composto, em que os primeiros algarismos designam o capítulo, e por ele são referidos no texto. Um número simples entre parêntesis curvo designa referência bibliográfica.

1.2 — SIMBOLOGIA

Procurou-se manter a simbologia usual nos vários domínios em que a exposição se integra. Dum modo geral, cada símbolo é definido quando se introduz e, se figura com significados diferentes em partes distintas do trabalho, relembra-se, quando necessário, o ente que traduz. Os símbolos mais importantes indicam-se seguidamente, agrupados por capítulos.

1.2.1 — Capítulos 2, 3, 4 e 5:

- A superfície
- B fronteira do domínio
- C_E calor específico por unidade de massa a deformação constante
- c_p calor específico por unidade de massa a pressão constante
- c_v calor específico por unidade de massa a volume constante
- c calor específico
- D domínio
- e energia total por unidade de massa
- F Força por unidade de massa
- F Função genérica
- h entalpia por unidade de massa
- coeficiente de transmissão do calor por convecção
- J Fluxo
- J_e fluxo total de energia
- J_s fluxo de entropia
- k condutibilidade térmica
- N_{tt} número de Nusselt
- P tensor dos esforços
- P pressão hidrostática
- ponto genérico
- P⁺ definido em 4.2.4 para o § 4.2.6
- definido em 4.35 para o § 4.3
- P_r número de Prandtl
- P_e número de Péclet

- r vector deslocamento
- S entropia
- S_E entropia permutada
- S_I entropia produzida por irreversibilidade
- s entropia por unidade de massa
- variável de Laplace (no capítulo 5)
- T temperatura absoluta
- T⁺ definida por 4.35 para o § 4.3
- t tempo
- U energia interna
- u energia interna por unidade de massa
- V volume
- v volume específico
- X propriedade média genérica
- x coordenada
- x⁺ coordenada adimensional
- α coeficiente de deformação térmica a tensão constante
- β coeficiente de tensão térmica a deformação constante
- β tensor das deformações não elásticas
- γ produção de entropia por unidade de volume e de tempo
- δ tensor unidade
- definido no § 2.6.2
- ε Tensor das deformações elásticas
- ε* definido do § 2.6.2
- η 2.º coeficiente de viscosidade
- θ⁺ temperatura adimensional
- λ constante de Lamé
- parâmetro
- μ 1.º coeficiente de viscosidade
- constante de Lamé
- ν viscosidade cinemática
- II definido no § 2.6.2
- II tensor dos esforços não elásticos
- II* definido no § 2.6.2
- ρ massa específica
- ρ₀ massa específica antes da deformação
- σ definido no § 2.6.2
- σ tensor dos esforços elásticos
- σ* definido no § 2.6.2
- φ potencial gravítico
- função genérica
- φ função de dissipação definida por 4.6
- ψ função genérica
- ω Velocidade
- ω⁺ definido por 4.24 para o § 4.1.6
- definido por 4.36 para o § 4.2
- Ε contido em

2 — FORMULAÇÃO DO MODELO FÍSICO E EQUAÇÕES GERAIS

2.0 — FORMULAÇÃO

Na exposição que se segue adopta-se uma descrição macroscópica do sistema termodinâmico em termos de propriedades médias, cuja extensão ao muito pequeno

se considera do modo habitual no estudo dos sistemas contínuos (1).

No caso geral as seguintes premissas caracterizam o modelo:

- a) O sistema forma um contínuo material e ocupa o domínio $D+B$.
- b) A cada $P \in D$ associa-se um subsistema termodinâmico susceptível de completa descrição por N propriedades médias extensivas. Nele são válidos os postulados da termostática (2) (1).
- c) Além das acções que se exercem na sua parede, o sistema apenas se encontra sujeito às forças que derivam do potencial gravítico.
- d) O sistema não é sede de reacções químicas nem de fluxos de difusão.
- e) O sistema é homogéneo e isotrópico.
- f) O tensor dos esforços é simétrico (2).
- g) Apenas se consideram pequenos afastamentos do sistema relativamente à posição de equilíbrio termostático.

Salvo expressamente mencionado, adoptam-se coordenadas cartesianas e considera-se como absoluto um referencial ligado à Terra.

2.0.1 — Resulta da formulação que não se considera uma discriminação temporal superior ao tempo de relaxação dos subsistemas, nem uma discriminação espacial superior às suas dimensões.

Fisicamente as propriedades médias serão funções contínuas, do ponto e do tempo (3).

2.1 — GENERALIDADES

Nas hipóteses do modelo serão aplicáveis as leis da mecânica clássica e da termodinâmica.

Não existindo geralmente equilíbrio termostático, a descrição do sistema faz-se pela de cada subsistema que o constitui. Estes podem considerar-se individualmente acompanhando a sua evolução ao longo do tempo (descrição de Lagrange) ou identificando-os pela sua posição no espaço num dado instante (descrição de Euler).

Como cada subsistema é descrito pelas suas propriedades médias, interessa estabelecer como se associam estas ao ponto e ao tempo consoante o tipo de descrição acima referido.

2.1.0 — Por hipótese, as propriedades médias são funções contínuas do ponto e do tempo — seja $X(x_i, t)$

uma propriedade média genérica. Então, numa descrição de Euler, será

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_{x_i} dt + \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_t dx_i \quad (2.1)$$

Num dado instante e segundo uma dada direcção \underline{ds} , será:

$$(dX)_t = ds_i \cdot \frac{\partial X}{\partial x_i} \quad \text{ou} \quad (dX)_t = \underline{ds} \cdot \text{grad} X \quad (2.2)$$

donde, por 2.1 e segundo a direcção \underline{ds} ,

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_{x_i} dt + ds_i \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_t$$

Em particular podemos considerar

$$\underline{ds} = \underline{\omega} dt$$

sendo $\underline{\omega}$ a velocidade no ponto, pelo que, segundo essa direcção:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_{x_i} dt + \omega_i \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_t dt \quad (2.3)$$

resultando

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_{x_i} + \omega_i \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_t \quad (2.4)$$

que se escreve muitas vezes (coordenadas cartesianas):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \underline{\omega} \cdot \text{grad} X \quad (2.5)$$

$$\text{ou} \quad X' = X_{,t} + \underline{\omega} \cdot \text{grad} X$$

e se designa muitas vezes por derivada substancial, derivada da partícula ou derivada segundo o movimento.

(1) O subsistema identificar-se-á como a porção do sistema contido num volume elementar.

(2) Em rigor, trata-se duma densidade tensorial, mas adopta-se a linguagem comum. Usa-se também a palavra «tensor» na acepção habitual e não na de «afinor simétrico».

(3) Por vezes é cómodo no tratamento matemático considerar a continuidade por troços. Em particular considerar-se-ão descontinuidades finitas sobre a fronteira num instante dado. A continuidade das propriedades médias em D , tanto como das suas derivadas, considera-se implícita.

2.2 — EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA MASSA

A conservação da massa implica para qualquer subsistema de volume inicial V

$$(\rho V)' = 0 \quad (2.6)$$

donde

$$\rho' = -\rho \operatorname{div} \underline{\omega} \quad (2.7)$$

e, atendendo a 2.5,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} (\rho \underline{\omega}) \quad (2.8)$$

ou, em notação indicial,

$$\rho_{,t} = -(\rho \omega_i)_{,i} \quad (2.9)$$

Para qualquer propriedade específica \underline{a} (por unidade de massa) resulta, de 2.5 e 2.6, a identidade:

$$\rho \underline{a}' = (\rho \underline{a})_{,t} + \operatorname{div} (\rho \underline{\omega} \underline{a}) \quad (2.10)$$

2.3. — EQUAÇÃO DO MOVIMENTO

Como \underline{P} ⁽¹⁾ é simétrico, a equação do movimento reduz-se à equação tensorial:

$$\rho \underline{\omega}' = -\operatorname{div} \underline{P} + \rho \underline{F} \quad (2.11)$$

2.4 — EQUAÇÃO DA ENERGIA MECÂNICA

Internando por $\underline{\omega}$ ambos os membros de 2.11, vem:

$$\rho \left(\frac{1}{2} \omega^2 \right)' = -\operatorname{div} (\underline{P} \cdot \underline{\omega}) + \underline{P} : \operatorname{grad} \underline{\omega} + \rho \underline{\omega} \cdot \underline{F} \quad (2.12)$$

e o primeiro membro representa a variação de energia cinética.

Atendendo a 2.10, pode escrever-se:

$$\left(\frac{1}{2} \rho \omega^2 \right)'_{,t} = -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho \omega^2 \underline{\omega} + \underline{P} \cdot \underline{\omega} \right) + \underline{P} : \operatorname{grad} \underline{\omega} + \rho \underline{\omega} \cdot \underline{F} \quad (2.13)$$

mas, por hipótese:

$$\underline{F} = -\operatorname{grad} \varphi$$

e, sendo φ o potencial gravítico,

$$\varphi_{,t} = 0$$

será pois:

$$\rho \underline{\omega} \cdot \underline{F} = -\rho \underline{\omega} \cdot \operatorname{grad} \varphi \quad (2.14)$$

Mas, de 2.5 e de 2.10,

$$\rho \underline{\omega} \cdot \operatorname{grad} \varphi = (\rho \varphi)_{,t} + \operatorname{div} (\rho \varphi \underline{\omega}) \quad (2.15)$$

donde, substituindo 2.14 e 2.15 em 2.13:

$$\left[\rho \left(\frac{1}{2} \omega^2 + \varphi \right) \right]'_{,t} = -\operatorname{div} \left[\rho \left(\frac{1}{2} \omega^2 + \varphi \right) \underline{\omega} + \underline{P} \cdot \underline{\omega} \right] + \underline{P} : \operatorname{grad} \underline{\omega} \quad (2.16)$$

O primeiro membro representa a variação local de energia cinética e potencial, que se verifica ser a soma dum escalar com a divergência dum vector. A existência daquele revela não ser conservada a energia mecânica.

2.5 — EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA TOTAL

Designando por e a energia total por unidade de massa, será, para qualquer subsistema de volume unitário,

$$\rho e = \rho \left(\frac{1}{2} \omega^2 + \varphi + u \right) \quad (2.17)$$

sendo u a energia interna (por unidade de massa).

Se designarmos por \underline{J}_e o fluxo total de energia por unidade de superfície e de tempo para o subsistema resultante das suas permutas com o universo exterior, a conservação da energia total exige que

$$(\rho e)_{,t} = -\operatorname{div} \underline{J}_e \quad (2.18)$$

e \underline{J}_e inclui, nesta formulação local, além do termo convectivo $(\rho e \underline{\omega})$ e dum fluxo correspondente ao trabalho mecânico realizado no subsistema, um fluxo de calor \underline{q} (por hipótese não admitimos trocas de energia sob outras formas).

É, pois,

$$\underline{J}_e = \rho e \underline{\omega} + \underline{P} \cdot \underline{\omega} + \underline{q} \quad (2.19)$$

e de 2.16, 2.17 e 2.18

$$(\rho u)_{,t} = -\operatorname{div} (\rho u \underline{\omega} + \underline{q}) - \underline{P} : \operatorname{grad} \underline{\omega} \quad (2.20)$$

$$\rho u' = -\operatorname{div} \underline{q} - \underline{P} : \operatorname{grad} \underline{\omega} \quad (2.20.1)$$

⁽¹⁾ \underline{P} é o tensor dos esforços aplicados na superfície do subsistema

Fazendo

$$\underline{P} = \underline{\sigma} + \underline{\Pi}$$

onde $\underline{\sigma}$ é o tensor dos esforços elásticos, pode escrever-se ainda:

$$\rho u' = -\operatorname{div} \underline{q} - \underline{\sigma} : \operatorname{grad} \underline{\omega} - \underline{\Pi} : \operatorname{grad} \underline{\omega} \quad (2.20.2)$$

2.6 — EQUAÇÃO DO BALANÇO ENTRÓPICO

No ponto anterior estabelecemos a equação de balanço para a energia interna por subtração da energia potencial e cinética à energia total. Faremos agora a sua descrição em termos das variáveis que definem o subsistema no espaço ⁽¹⁾ da termostática, já que por hipótese aquele formalismo é válido a cada instante no subsistema em estudo.

De acordo com a termostática, toda a informação (termostática) se contém numa função das N propriedades médias extensivas que definem o sistema (o subsistema), e a qual exprime a entropia como variável dependente.

As propriedades médias extensivas serão, no caso particular em estudo, a energia interna U , as componentes do tensor das deformações elásticas multiplicadas pelo volume $V \varepsilon_{ij}$ e a massa do sistema, M (2). Será, pois:

$$S = S(U, V \varepsilon_{11}, V \varepsilon_{12} \dots V \varepsilon_{ij}, M) = S(X_1 \dots X_n) \quad (2.21)$$

sendo S uma função homogénea de grau um nas variáveis referidas.

Considerando valores por unidade de massa, será

$$s = s(u, v \varepsilon_{11}, v \varepsilon_{12} \dots v \varepsilon_{ij}) \quad (2.22)$$

postulando-se em termostática que a posição de equilíbrio será determinada pelos valores das variáveis, compatíveis com os constrangimentos impostos, que tornam S máximo.

2.6.1. — Consideremos o sistema em estudo e as suas fontes constituindo um sistema total fechado. Suponhamos adiabática a parede que separa o sistema das fontes e que os vários subsistemas não se encontram em equilíbrio entre si.

Pelos postulados da termostática o sistema estará em equilíbrio se a sua entropia for máxima de acordo com os constrangimentos impostos (pelas fontes). Como por hipótese nenhuma fonte permuta entropia

e por definição não há variação de entropia nas fontes, a variação de entropia no sistema será apenas a devida à produção no seu interior — dS_I — e, tratando-se dum sistema não em equilíbrio, a sua evolução será tal que pelos postulados da termostática S_I aumentará até atingir um máximo que apenas se verifica no equilíbrio. Será, pois:

$$S_I = \int_V (\rho s_I) dv \geq 0$$

e

$$(S_I)' = \int_V (\rho s_I)_t dv \geq 0 \quad (2.23)$$

Suponha-se agora que o sistema troca entropia com as fontes e seja dS_E a entropia trocada num intervalo de tempo dt .

Então, como

$$dS_T = dS_E + dS_I \quad \text{e} \quad (S_T)' = (S_E)' + (S_I)'$$

se \underline{J}_s for o fluxo entrópico através da parede (A) do sistema:

$$(S_E)' = - \int_A \underline{J}_s \cdot d\underline{A}$$

e sendo s a entropia a cada instante num subsistema, deverá ser:

$$(S_T)' = \int_V (\rho s)_t dv$$

donde

$$0 = \int_V [(\rho s)_t + \operatorname{div} \underline{J}_s - (\rho s)_t] dv$$

que, devendo ser válida para qualquer subsistema arbitrário que ocupa dv , implica que

$$(\rho s)_t = -\operatorname{div} \underline{J}_s + \gamma \quad (2.24)$$

tendo-se designado por $\gamma = (\rho s)_t$ a produção de entropia por unidade de volume e de tempo.

De 2.23 segue-se que

$$\gamma \geq 0 \quad (2.25)$$

verificando-se o sinal de igualdade apenas se a evolução for reversível.

⁽¹⁾ Trata-se dum espaço afim. Obviamente, o sistema é definido por um ponto num espaço misto, mas para o tratamento matemático consideramos apenas o subespaço métrico.

Tendo em conta 2.10, será ainda

$$\rho s' - \text{div}(\rho \underline{\omega} s) = -\text{div} \underline{J}_s + \gamma$$

ou

$$\rho s' = -\text{div} \underline{J}_{Is} + \gamma \quad (2.26)$$

sendo $\underline{J}_{Is} = \frac{q}{T}$ a diferença do fluxo entrópico total \underline{J}_s e do fluxo convectivo $\rho \underline{\omega} s$.

2.6.2. — De 2.22 resultará para qualquer subsistema de massa unitária a relação da termostática:

$$ds = \frac{\partial s}{\partial u} du + \frac{\partial s}{\partial (v \varepsilon_{ij})} : d(v \varepsilon_{ij}) \quad (2.26.1)$$

Por definição (2),

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v \varepsilon_{ij}} = \frac{1}{T} \text{---inverso da temperatura absoluta} \quad (2.26.2)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial (v \varepsilon_{ij})}\right)_{\varepsilon_{\lambda k}; u} = \frac{\sigma_{ij}}{T} \text{---quociente da tensão elástica pela temperatura absoluta} \quad (2.26.3)$$

($\lambda, k \neq i, j$)

será, pois

$$T ds = du + \underline{\sigma} : (d\varepsilon / \rho_0) \quad (2.27)$$

e

$$Ts' = u' + \underline{\sigma} : (\underline{\varepsilon}' / \rho_0)$$

ou (1)

$$T \rho s' = \rho u' + \underline{\sigma} : \underline{\varepsilon}' \quad (2.28)$$

substituindo $\rho u'$ de 2.20.2:

$$T \rho s' = -\text{div} \underline{q} - [\underline{\sigma} : \text{grad} \underline{\omega} + \underline{\Pi} : \text{grad} \underline{\omega} - \underline{\sigma} : \underline{\varepsilon}'] \quad (2.29)$$

que constitui a equação do balanço entrópico.

O termo entre parênteses assume uma forma mais conveniente, atendendo a que,

$$\underline{d}' = \text{grad} \underline{\omega} \quad (2.30)$$

se \underline{d}_s for tensor das deformações (2). Separando-o na soma do tensor das deformações elásticas $\underline{\varepsilon}$, e não elásticas $\underline{\beta}$:

$$\underline{d} = \underline{\varepsilon} + \underline{\beta} \quad (2.31)$$

pelo que

$$(\text{grad} \underline{\omega})_s = \underline{\varepsilon}' + \underline{\beta}' \quad (2.32)$$

Separando agora os vários tensores na soma:

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} &= \sigma \underline{\delta} + \underline{\sigma}^* \\ \underline{\Pi} &= \Pi \underline{\delta} + \underline{\Pi}^* \\ \underline{\varepsilon} &= \varepsilon \underline{\delta} + \underline{\varepsilon}^* \\ \underline{\beta} &= \beta \underline{\delta} + \underline{\beta}^* \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$(\text{grad} \underline{\omega})_s = \frac{1}{3} (\text{div} \underline{\omega}) \underline{\delta} + (\text{grad} \underline{\omega})^*$$

onde

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{3} \underline{\sigma} : \underline{\delta} \\ \Pi &= \frac{1}{3} \underline{\Pi} : \underline{\delta} \end{aligned} \quad (2.33.1)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \underline{\varepsilon} : \underline{\delta}$$

$$\beta = \frac{1}{3} \underline{\beta} : \underline{\delta}$$

resulta:

$$T \rho s' = -\text{div} \underline{q} - [\sigma (\text{div} \underline{\omega}) + \underline{\sigma}^* : (\text{grad} \underline{\omega})_s^* + \Pi (\text{div} \underline{\omega}) + \underline{\Pi}^* : (\text{grad} \underline{\omega})_s^* - 3 \sigma \varepsilon' - \underline{\sigma} : \underline{\varepsilon}'] \quad (2.34)$$

e como

$$(\text{div} \underline{\omega}) / 3 = \varepsilon' + \beta'$$

$$\rho Ts' = -\text{div} \underline{q} - \sigma \beta' - \underline{\sigma}^* : \underline{\beta}'^* - \Pi (\text{div} \underline{\omega}) / 3 + \underline{\Pi}^* : (\text{grad} \underline{\omega})_s^*$$

(1) O último termo seria em rigor $(1 + 3\varepsilon) \sigma : \underline{\varepsilon}'$, sendo $\varepsilon = \frac{1}{3} \underline{\varepsilon} : \underline{\delta}$; como ε é pequeno nas hipóteses do modelo pode desprezar-se 3ε em face de 1.

(2) \underline{d}_a corresponde a uma rotação (2).

que se pode ainda escrever:

$$\rho s' = -\operatorname{div}(\underline{q}/T) - (\underline{q}/T^2) \operatorname{grad} T - (\sigma/T)\beta' - (\underline{\sigma}^*/T) : \underline{\beta}'^* - (\Pi/3T) \operatorname{div} \underline{\omega} - (\underline{\Pi}^*/T) : (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* \quad (2.35)$$

e, por 2.26,

$$\gamma = -(\underline{q}/T^2) \operatorname{grad} T - (\sigma/T)\beta' - (\underline{\sigma}^*/T) : \underline{\beta}'^* - (\Pi/T) \operatorname{div} \underline{\omega} - (\underline{\Pi}^*/T) : (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* \quad (2.36)$$

a qual exprime a produção de entropia por unidade de volume e unidade de tempo devido à irreversibilidade do processo.

Como se verifica, a irreversibilidade resulta neste caso dum fluxo de calor e da existência de esforços e deformações não elásticas.

2.6.3 — A importância da expressão de γ deriva de se conhecer *a priori* o seu carácter não negativo, o que permite verificar uma condição necessária nos modelos propostos para exprimir as relações entre fluxos e afinidades. Além disso, sugerindo uma dependência funcional dos fluxos nas afinidades, aponta com simplicidade uma via, que já se revelou fecunda, para o estabelecimento das leis que caracterizam dinamicamente o sistema.

2.6.3.1 — A relação mais simples que podemos admitir entre fluxos e afinidades corresponde a uma dependência linear ⁽¹⁾. Esta pode considerar-se como a redução ao primeiro termo não nulo dum desenvolvimento em série de Taylor, o que se legitima, considerando pequenos afastamentos do equilíbrio termostático ⁽²⁾. Os coeficientes do desenvolvimento serão de determinação experimental no âmbito da termodinâmica macroscópica e, pela sua própria natureza, caracterizam fisicamente o sistema. De tal resultará que satisfarão a lei de simetria a que ele obedece. Em particular, a existência de isotropia imporá limitações à dependência acima enunciada, dado o carácter tensorial das relações. A lei de Curie é um exemplo.

Não cabe no âmbito do presente trabalho a análise pormenorizada da dependência enunciada por inferência da exposição feita. Citam-se, contudo, os fenómenos cruzados — efeito de Seebeck, efeito de Peltier, efeito Dufour, etc., como dos que directamente se quadram na formulação feita. Num âmbito restrito, mas revelador das potencialidades deste modo de tratar os sis-

temas contínuos, vamos considerar a existência da mais simples dependência funcional, admitindo *a priori* a isotropia e a ausência de acoplamento.

2.6.3.2 — A relação mais simples que se pode admitir (entre fluxos e afinidades da mesma natureza) é ⁽³⁾:

$$\underline{q} = -(\lambda_1/T^2) \operatorname{grad} T = -k \operatorname{grad} T \quad (2.37)$$

$$\beta' = -(\lambda_2/T) \sigma = -k_1 \sigma \quad (2.38)$$

$$\underline{\beta}'^* = -(\lambda_3/T) \underline{\sigma}^* = -k_2 \underline{\sigma}^* \quad (2.39)$$

$$\Pi = -(\lambda_4/T) \operatorname{div} \underline{\omega} = -\eta \operatorname{div} \underline{\omega} \quad (2.40)$$

$$\underline{\Pi}^* = -(\lambda_5/T) (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* = -2\mu (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* \quad (2.41)$$

donde:

$$\gamma = -k (\operatorname{grad} T) \cdot (\operatorname{grad} T) - k_1 \sigma^2 - k_2 \underline{\sigma}^* : \underline{\sigma}^* - \eta (\operatorname{div} \underline{\omega})^2 - 2\mu (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* : (\operatorname{grad} \underline{\omega})_s^* \quad (2.42)$$

Como se verifica, k é a condutibilidade térmica, e 2.37 exprime a lei de Fourier da condução do calor; η é a viscosidade volúmica [2.º coeficiente de viscosidade (15)]; μ é a viscosidade tangencial [1.º coeficiente de viscosidade (15)] e 2.41 exprime a lei de Stokes para um líquido viscoso ⁽⁴⁾.

A identificação feita, com as leis experimentais estabelecidas para os fenómenos de transporte considerados, claramente revela a fecundidade da inferência feita. O tipo de dependência admitida permite ainda pressupor um domínio de validade para as leis referidas e um modo possível de estendê-las aos estados afastados do equilíbrio termostático.

⁽¹⁾ Devem considerar-se como variáveis cada componente dum tensor, no caso geral, e admitir, portanto, que entre elas exista uma dependência funcional.

⁽²⁾ Como γ é não negativo, da sua análise conclui-se dever ser γ uma forma quadrática, o que implica que seja nulo o primeiro termo do desenvolvimento em série de Taylor dos fluxos nas afinidades, ou inversamente.

⁽³⁾ Atenda-se a que a linearidade não implica que k , k_1 , k_2 , η e μ não sejam função dos parâmetros intensivos termostáticos.

⁽⁴⁾ Acentua-se que apenas se sugere a existência de qualquer das relações apontadas — é da experimentação verificar se existem e são válidas. 2.38 e 2.39 serão encaradas apenas dentro de casos particulares nesta exposição. Note-se também que k_1 ou k_2 ; e η ou μ são nulos nos modelos reológicos usualmente considerados.

2.6.3.3 — Substituindo as relações 2.37 a 2.41 nas equações de conservação da energia interna e considerando seguidamente as equações do movimento e de conservação da massa, a que se juntarão as equações de estado termostáticas, que sob este aspecto caracterizam o sistema, dispõe-se das equações diferenciais suficientes para, juntamente com as condições iniciais e aos limites, se poder descrever unívocamente a sua evolução⁽¹⁾. Com tal generalidade o estudo do sistema não se reveste, contudo, de interesse para a sequência da exposição. Indicam-se, porém, como casos particulares dos mais conhecidos, e que directamente resultam das relações lineares admitidas, os seguintes (19):

Líquido de Pascal: $\underline{\varepsilon}^* = k_1 = k_2 = \eta = \mu = 0$

Sólido elástico: $k_1 = k_2 = \eta = \mu = 0$ ⁽²⁾

Líquido viscoso (15): $\underline{\varepsilon}^* = k_1 = k_2 = 0$

Sólido de Maxwell: $\eta = \mu = 0$

Sólido de Kelvin: $k_1 = k_2 = 0$

2.7 — INTERESSE DAS EQUAÇÕES DEDUZIDAS

As equações gerais deduzidas são comuns a todos os sistemas contínuos que obedecem às premissas do modelo. Praticamente são quase todos os de interesse em engenharia.

Como se indicou trata-se apenas de equações gerais, mas equações gerais que se aproximam mais dos casos particulares do que é comum, donde resulta nas aplicações uma segurança acrescida na análise e enquadramento dos casos em estudo, particularmente se os mesmos não são os vulgarizados. Num domínio como a transmissão de calor, tal é importante, dado o âmbito crescente das suas aplicações.

No prosseguimento da exposição tratam-se apenas dois daqueles casos — o sólido elástico e o fluido viscoso. São dois casos conhecidos e utilizados que se abordam quase sempre directamente e se traduzem por equações a que raramente se delimita o domínio de validade, ficando obscuro o contexto mais geral em que se integram as suas limitações.

Realçar a sua unidade e obter as equações geralmente utilizadas será preocupação dos capítulos seguintes. Por um lado, mostra-se como são efectivamente casos particulares dentro da teoria exposta; por outro, exemplifica-se como se tratariam todos os outros que se revelem de interesse. De qualquer modo, estabelece-se

claramente em que domínio se integram e que limitações contêm os modelos que os descrevem.

3 — SÓLIDO ELÁSTICO

3.0 — EQUAÇÕES GERAIS

No sólido elástico:

$$k_1 = k_2 = \eta = \mu = 0 \quad (3.1)$$

donde resultará ⁽³⁾

$$\begin{aligned} \beta &= 0 \\ \underline{\beta}^* &= 0 \\ \Pi &= 0 \\ \underline{\Pi}^* &= 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

⁽¹⁾ De modo análogo à introdução do conceito de equação fundamental em termostática (2), seria possível introduzir o conceito de equação fundamental do sistema contínuo que conteria toda a informação relativa à sua evolução e aquela como caso particular. Neste contexto, as condições iniciais referiam-se a um ponto num espaço termodinâmico generalizado, em que o tempo seria uma das variáveis. De igual modo, as condições aos limites corresponderiam a constrangimentos impostos na fronteira do sistema.

Obviamente tal «equação» seria unívoca.

Uma construção da teoria dos sistemas contínuos segundo esta via ainda está por fazer. Na presente exposição tal equação fundamental pode considerar-se implícita nas equações diferenciais que descrevem a evolução do sistema, demonstrando-se, contudo, a unicidade, formalmente, sob aspectos particulares nalguns casos de mais interesse. Considera-se, porém, secundário na exposição qualquer tratamento mais pormenorizado desta perspectiva, cuja exploração se revelaria certamente de grande interesse.

⁽²⁾ Como se consideram pequenos afastamentos em torno de um ponto de equilíbrio, a equação de estado termostática $\sigma = \sigma(T, \varepsilon_{i1}, \dots, \varepsilon_{ij}, \dots)$ pode desenvolver-se em série de Taylor obtendo-se a lei de Hook, como se mostrará no capítulo seguinte. Nas hipóteses do modelo, o sistema que corresponde ao caso particular indicado, é o sólido de Hook. Nos casos que se seguem considera-se implícito aquele desenvolvimento, que contém obviamente o poder ser nulo algum ou todos os seus coeficientes.

⁽³⁾ De 3.1 deriva serem nulas as derivadas de β , $\underline{\beta}^*$, Π e $\underline{\Pi}^*$; 3.2 corresponde a afirmar que são nulas as constantes de integração, o que é imediato em face da hipótese de o estado inicial ser de equilíbrio.

De 2.37:

$$\underline{q} = -k \text{ grad } T \tag{3.3}$$

Por outro lado, de 2.20.1, 2.31 e 3.2:

$$\rho u' = - \text{div } \underline{q} - \underline{\sigma} : \underline{\varepsilon}' \tag{3.4}$$

e de 2.27

$$du = T ds - (\underline{\sigma} / \rho) d\underline{\varepsilon} \tag{3.5}$$

3.0.1 — Tem interesse nas aplicações considerar T em vez de s como variável independente ⁽¹⁾. Além disso, é cómodo fazer a descrição das tensões e deformações num espaço a seis dimensões, para o que se estabelece a seguinte correspondência ⁽²⁾:

$$\begin{aligned} P_1 &= \sigma_{11} & \varepsilon_1 &= \varepsilon_{11} \\ P_2 &= \sigma_{22} & \varepsilon_2 &= \varepsilon_{22} \\ P_3 &= \sigma_{33} & \varepsilon_3 &= \varepsilon_{33} \\ P_4 &= \sigma_{23} & \varepsilon_4 &= \varepsilon_{23} \\ P_5 &= \sigma_{13} & \varepsilon_5 &= \varepsilon_{13} \\ P_6 &= \sigma_{12} & \varepsilon_6 &= \varepsilon_{12} \end{aligned} \tag{3.6}$$

com o que 3.5 se pode escrever

$$du = T ds - (P_i / \rho) d\varepsilon_i \quad (i = 1, \dots, 6) \tag{3.7}$$

ou ainda, considerando T e ε_i como variáveis independentes,

$$\begin{aligned} du &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i} dT + \\ &+ \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, \varepsilon_j} - \sigma_i \right] d\varepsilon_i \quad (i \neq j) \end{aligned} \tag{3.8}$$

($i, j = 1, \dots, 6$)

Mas, por definição,

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i} = C_\varepsilon \text{ — calor específico por unidade de massa a deformação constante.} \tag{3.9}$$

e das relações de Maxwell ⁽²⁾

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, \varepsilon_j} = - \frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \tag{3.10}$$

Donde, atendendo a 3.4,

$$- \text{div } \underline{q} = \rho C_\varepsilon T' - T \frac{\partial P_i}{\partial T} \varepsilon'_i \quad (i = 1, \dots, 6) \tag{3.11}$$

que na descrição espacial a três dimensões é:

$$- \text{div } \underline{q} = \rho C_\varepsilon T' - T \frac{\partial \underline{\sigma}}{\partial T} : \underline{\varepsilon}' \tag{3.11.1}$$

3.0.2 — Para caracterizar o sólido elástico é necessário o conhecimento duma equação de estado que forneça a dependência entre σ e ε , uma vez que a equação fundamental da termostática se não conhece.

Como nos ocupamos de pequenos afastamentos do equilíbrio termostático e de pequenas deformações, podemos obter uma aproximação àquela equação de estado fazendo o desenvolvimento de $\underline{\sigma}$ em série de Taylor restrito aos primeiros termos, em torno do ponto de equilíbrio T_0 e $\varepsilon_i = 0$:

$$\sigma_i = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_T \Delta \varepsilon_j + \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i} (T - T_0) \quad (i, j = 1 \dots 6) \tag{3.12}$$

Mas, por definição ⁽²⁾,

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i} = \beta_i \text{ — coeficiente de tensão térmica a deformação constante} \tag{3.13}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_T = R_{ij} \text{ — tensor de rigidez} \supseteq \tag{3.14}$$

e 3.12 pode escrever-se, em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ \sigma_i \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ R_{ij} \\ \vdots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vdots \\ \varepsilon_j \\ \vdots \end{bmatrix} + (T - T_0) \begin{bmatrix} \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{3.15}$$

($i, j = 1 \dots 6$)

3.12 ou 3.15 quando $T = T_0$ exprimem a lei de Hook generalizada.

3.0.3 — Por hipótese, o sólido é isótropo. Nesse caso R_{ij} é invariante para qualquer rotação e reduz-se a

$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu \end{bmatrix} \tag{3.16}$$

sendo μ e λ as constantes de Lamé.

⁽¹⁾ A escolha de T e $\underline{\varepsilon}$ como variáveis independentes faz-se por ser usualmente o mais cómodo. Escolhendo outras variáveis procede-se de modo inteiramente semelhante.

⁽²⁾ R_{ij} é um tensor de quarta ordem no espaço a três dimensões.

Anàlogamente, β_i reduz-se a

$$\beta_i = \beta \quad (3.17)$$

Substituindo 3.16 e 3.17 em 3.15, obtém-se

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\mu \varepsilon_1 + \lambda(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + \beta(T - T_0) \\ 2\mu \varepsilon_2 + \lambda(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + \beta(T - T_0) \\ 2\mu \varepsilon_3 + \lambda(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + \beta(T - T_0) \\ 2\mu \varepsilon_4 \\ 2\mu \varepsilon_5 \\ 2\mu \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Pelo que, voltando ao espaço a 3 dimensões, se pode escrever

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_i \varepsilon_{ii} + 2\mu \varepsilon_{ij} + \beta(T - T_0) \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (3.18)$$

Tem geralmente mais interesse nas aplicações usar o coeficiente de deformação térmica a tensão constante (coeficiente de dilatação na designação corrente) do que β .

Por definição

$$\alpha_k = \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial T} \right)_{P_k}$$

e resulta que (2)

$$\beta_i = -R_{ki} \alpha_k$$

Donde, por (3.16),

$$\beta_i = \beta = -(2\mu + 3\lambda) \alpha$$

e, portanto,

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_i \varepsilon_{ii} + 2\mu \varepsilon_{ij} - (2\mu + 3\lambda) \alpha \delta_{ij} (T - T_0) \quad (3.19)$$

que é a conhecida relação tensão-deformação da termoelasticidade linear.

3.0.4 — De 3.11.1

$$-\operatorname{div} \underline{q} = \rho C_\varepsilon T' - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\varepsilon}' \quad (3.20)$$

e de 3.19:

$$T \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\varepsilon}' = -T(2\mu + 3\lambda) \alpha \underline{\delta} : \underline{\varepsilon}'$$

E pondo, como é habitual por se tratar de pequenos afastamentos da temperatura de equilíbrio, $T \simeq T_0$ resulta, atendendo a 3.3:

$$\operatorname{div} (k \operatorname{grad} T) = \rho C_\varepsilon T' + (2\mu + 3\lambda) \alpha T_0 \sum_i \varepsilon'_{ii}$$

e, admitindo a condutibilidade térmica constante,

$$k \Delta T = \rho C_\varepsilon T' + (2\mu + 3\lambda) \alpha T_0 \sum_i \varepsilon'_{ii} \quad (3.21)$$

que é a equação da energia na termoelasticidade linear.

A equação 3.21 mostra que o saldo das quantidades de calor transmitidas a um elemento de volume por condução não origina apenas uma variação de temperatura (que traduz uma variação de energia interna), mas também uma variação de energia sob forma elástica, associando-se este aumento apenas a uma variação de volume, e não a uma distorção do elemento.

3.0.5 — Às equações 3.19 e 3.21 há que juntar a equação do movimento 2.11, a qual se reduz a

$$\rho \underline{\omega}' = -\operatorname{div} \underline{\sigma} \quad (3.22)$$

ou $\rho r''_i = -\operatorname{div} \underline{\sigma}$ [que também se pode escrever $\rho r''_i = -(\sigma_{ij})_{,j}$] quando se despreza o peso próprio do subsistema, o que é usual em muitos problemas.

3.1 — EXISTÊNCIA E UNICIDADE DA SOLUÇÃO

As equações anteriores permitem formalmente a descrição completa da evolução do sistema, conhecidos o seu estado inicial e os constrangimentos impostos na sua parede ao longo do tempo.

Tratando-se dum sistema físico, é óbvia a existência dum solução do sistema de equações que satisfaça aquelas condições iniciais e aos limites, se estas forem correctamente expressas ⁽¹⁾. Além disso, a solução é única. A existência e unicidade da solução deve, porém, demonstrar-se formalmente das premissas do modelo. Pelo seu interesse restrito, quanto às aplicações, limitamo-nos a enunciar o teorema da unicidade, tal como demonstrado por WEINER (4), o qual abrange os problemas mais importantes da termoelasticidade: «Dada uma região regular de espaço $D+B$ com fron-

⁽¹⁾ Isto é, fisicamente consistentes e completas.

teira B existe no máximo um conjunto de funções unívocas $\sigma_{ij}(P, t)$ e $\epsilon_{ij}(P, t)$ de classe $C^{(1)}$; $r_i(P, t)$ e $T(P, t)$ de classe $C^{(2)}$ para $P(x_1, x_2, x_3)$ em $D+B$ e $t \geq 0$ tais que satisfazem as seguintes equações:

para $P \in D$ e $t \geq 0$

$$k \Delta T = \rho C_e T' + (3\lambda + 2\mu) \alpha T_0 \sum_l \epsilon'_{ll} - (\sigma_{ij})_{,j} = \rho r'_i$$

para $P \in D+B$ e $t \geq 0$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (r_i)_{,j} + (r_j)_{,i}$$

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \lambda \sum_l \epsilon_{ll} + 2\mu \epsilon_{ij} - \delta_{ij} (3\lambda + 2\mu) \alpha (T - T_0)$$

para $P \in B$ e $t > 0$

$$T = F^{(2)}(P) \\ r_i = G_i^{(2)}(P) \\ r'_i = G_i^{(3)}(P)$$

sendo k, C_e, λ, μ e T_0 constantes positivas (e $i, j, l = 1, 2, 3$) ».

3.2 — SIMPLIFICAÇÕES

Como se verifica, a solução dum problema de termoelasticidade linear obriga, no caso geral, a tratar um sistema de equações às derivadas parciais simultâneas, bastante complexo, cujas soluções se obtêm raramente pelos métodos analíticos conhecidos. Tem, por isso, o maior interesse prático estabelecer os possíveis casos de simplificação.

A primeira simplificação usualmente feita consiste no desacoplamento das equações às derivadas parciais, com que o problema se separa num de condução do calor e noutro de elasticidade linear. Tem interesse verificar a que corresponde tal simplificação.

A equação 3.21, pode escrever-se:

$$k \Delta T = \rho C_e T' \left[1 + \xi \frac{\lambda + 2\mu}{3\lambda + 2\mu} \cdot \frac{\sum_k \epsilon'_{kk}}{\alpha T'} \right]$$

sendo $\xi = \frac{(3\lambda + 2\mu)^2 \alpha^2 T_0}{\rho^2 C_e V_e^2}$

e $V_e = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$ (1)

e o segundo termo do parênteses poderá desprezar-se, desde que

$$\frac{\sum_k \epsilon_{kk}}{3 \alpha T'} \ll \frac{(\lambda + 2\mu / 3)}{\lambda + 2\mu} \cdot \frac{1}{\xi}$$

que constitui, portanto, a condição necessária de desacoplamento das equações às derivadas parciais.

Como ordem de grandeza, temos:

Para um aço-carbono $\xi \sim 0,030$
 Para o alumínio $\xi \sim 0,014$

Tomando uma temperatura de $\sim 200^\circ C$, o segundo termo é, para o aço, da ordem de ~ 15 e, portanto, deverá ser

$$\frac{\sum_k \epsilon'_{kk}}{3 \alpha T'} \ll 15$$

3.2.1 — A relação anterior fornece apenas um critério de natureza muito geral. Como o primeiro termo exprime uma relação entre as taxas de variação das deformações e temperaturas, o seu valor exacto só pode estabelecer-se em cada caso particular considerando a solução rigorosa. Por comparação com casos simples em que essa solução se conhece, desde que não haja movimentos oscilatórios rapidamente variáveis, o critério de simplificação

$$\xi \ll 1$$

é aceitável. Tal é admissível e corresponderá a não admitir grandes desfasamentos entre o campo das temperaturas e das deformações, ou seja que os efeitos de inércia não são importantes.

Manifestamente, a simplificação só tem sentido quando os fenómenos que resultam do acoplamento não são os que interessa estudar (por exemplo, o amortecimento termoelástico).

3.2.2 — Sendo admissível a simplificação, o problema reduz-se à solução das equações não simultâneas:

$$k \Delta T = \rho C_e T' \quad P \in D \quad (3.23) \\ \text{div } \underline{\sigma} = \rho \underline{F} \quad P \in D \\ \underline{\sigma} = \lambda (\delta : \underline{\epsilon}) \underline{\delta} + 2\mu \underline{\epsilon} - (3\lambda + 2\mu) \alpha (T - T_0) \underline{\delta} \quad P \in D+B \quad (3.24) \\ \underline{\epsilon} = (\text{grad } \underline{r})_s \quad P \in D+B$$

(1) V_e é a velocidade de propagação do som num sólido elástico.

A primeira constitui a equação da condução do calor e rege, portanto, o campo das temperaturas no sólido. As restantes são as equações da elasticidade quando a temperatura no sólido não é uniforme. A temperatura comporta-se nestas equações como um parâmetro.

Juntando as condições iniciais e aos limites obtém-se separadamente a solução dos dois problemas distintos. Na solução de 3.24 haverá, porém, que substituir T determinado do problema anterior.

Também neste caso se demonstra um teorema da unicidade para o problema da condução do calor (7) e para o da elasticidade não isotérmica (13) e um teorema de existência para este último (14), em condições muito gerais. Obviamente, a evolução do sistema é univocamente determinada.

4 — FLUIDO VISCOSO

4.0 — EQUAÇÕES GERAIS

Para o fluido viscoso (1):

$$\underline{\varepsilon}^* = k_1 = k_2 = 0 \tag{4.1}$$

donde resultará (2)

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} &= 0 \\ \underline{\beta} &= 0 \\ \underline{\beta}^* &= 0 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Pondo

$$\sigma = P - \text{pressão hidrostática}$$

e, atendendo a que por 4.2:

$$\underline{P} = (P + \Pi) \underline{\delta} + \underline{\Pi} \tag{4.3}$$

é

$$\text{div } \underline{P} = \text{grad } P + \text{grad } \Pi + \text{div } \underline{\Pi} \tag{4}$$

Por substituição de 2.40 e 2.41 em 2.11 obtém-se a equação do movimento para o fluido viscoso:

$$\begin{aligned} \rho \underline{\omega}' &= - \text{grad } P + \text{grad } (\eta \text{ div } \underline{\omega}) + \\ &+ \text{div} \left[2\mu (\text{grad } \underline{\omega})_s^* - \frac{1}{3} \underline{\delta} \text{ div } \underline{\omega} \right] + \rho \underline{F} \end{aligned} \tag{4.4}$$

que não é mais que a escrita sob forma tensorial das equações de Navier-Stokes (3). Por 2.20.1 atendendo

a 2.37, 2.40, 2.41 e 4.3,

$$\begin{aligned} \rho \underline{\omega}' &= \text{div} (k \text{ grad } T) - P \text{ div } \underline{\omega} + \\ &+ \eta (\text{div } \underline{\omega})^2 + 2 \mu (\text{grad } \underline{\omega})_s^* : (\text{grad } \underline{\omega})_s^* \end{aligned} \tag{4.5}$$

que constitui a equação de conservação da energia interna.

É usual chamar função de dissipação a (4)

$$\phi = 2 (\text{grad } \underline{\omega})_s^* : (\text{grad } \underline{\omega})_s^* \tag{4.6}$$

com o que

$$\rho \underline{\omega}' = \text{div} (k \text{ grad } T) - P \text{ div } \underline{\omega} + \eta (\text{div } \underline{\omega})^2 + \mu \phi \tag{4.7}$$

4.0.1 — Tal como para o sólido elástico, interessando-nos o conhecimento da temperatura, é cómodo tomar T como variável independente. Além desta, toma-se $v = 1/\rho$, com o que, de modo inteiramente análogo, resulta (2) (5)

$$du = c_v dT + [-P + \beta T] dv \tag{4.8}$$

(1) Como admitimos as relações 2.40 e 2.41, o fluido é newtoniano.

(2) Vd. nota correspondente para o sólido elástico.

(3) Na sua dedução clássica, também na forma como são deduzidas e apresentadas por muitos autores modernos de renome, desconhece-se a existência do segundo coeficiente de viscosidade, pelo que o mesmo não é referido nem considerado, tanto na equação do movimento como nas restantes onde deveria figurar.

A expressão deduzida coincide com a apresentada por LANDAU e LIFSHITZ (15, p. 48), que, todavia, a deduzem por via mais intuitiva que a utilizada por nós.

De qualquer modo, atente-se na simplicidade com que foi introduzida na presente exposição.

(4) Conserva-se a terminologia mas nota-se que, em rigor, a expressão só deveria usar-se, para 4.6, sendo nulo $\eta (\text{div } \underline{\omega})^2$.

(5) Tomando P e T , viria

$$du = [-T\alpha + Pk_t] v dP + (c_p - \alpha v) dT$$

onde α e k_t são, respectivamente, os coeficientes de expansão isobárica e de compressão isotérmica.

Os autores que tomam P e T como variáveis independentes consideram sempre, implícita ou explicitamente, uma evolução a pressão constante, com o que o primeiro termo se anula.

Escolhemos v e T porque a dedução se mantém simples mesmo sem qualquer simplificação e desse modo se obtém uma equação final que é absolutamente geral.

Obviamente, qualquer outro par de variáveis seria considerado com a mesma simplicidade formal. Se uma evolução se caracteriza por manter constante uma variável, haverá geralmente toda a conveniência em tomá-la para independente — é o que se fará a seguir quando $P = \text{const}$. Esta maleabilidade é, aliás, uma das vantagens do modo como se estruturou a exposição.

donde

$$\rho u' = c_v T' + [-P + \beta T] \rho v' \quad (4.9)$$

e, por 2.7,

$$\rho v' = \text{div } \underline{\omega} \quad (4.10)$$

pois

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (4.11)$$

donde, por 4.6, 4.9 e 4.10

$$\rho c_v T' = \text{div} (k \text{ grad } T) - T \beta \text{ div } \underline{\omega} + \eta (\text{div } \underline{\omega})^2 + \mu \phi \quad (4.12)$$

que por vezes se designa por «equação geral da transmissão de calor»⁽²⁾. Ela revela que a temperatura dum volume elementar de fluido varia devido a condução do calor, a trabalho de expansão e à dissipação do trabalho das forças de viscosidade devidas à variação de volume e à deformação do elemento.

4.0.2 — Como pode verificar-se, é flagrante a analogia de 4.9 com 3.21 para o sólido elástico se η e μ forem nulos, a que corresponde um fluido perfeito (sem viscosidade). Tal identidade, que era de esperar, mutuamente acentua os aspectos comuns de ambos os casos e destaca o sentido dos termos em que figuram η e μ — fontes de calor provenientes do trabalho irreversível de forças não elásticas. Indutivamente, melhor também se compreende a origem dos termos que se designam por fontes de calor na equação da condução do calor usualmente utilizada (6), (7)⁽³⁾.

4.1 — SIMPLIFICAÇÕES

Como se verifica, a evolução do líquido viscoso traduz-se por equações às derivadas parciais simultâneas não lineares, que só muito raramente será possível integrar pelos métodos analíticos conhecidos. Tanto para a obtenção de soluções deste tipo como numéricas, interessa considerar os possíveis casos de simplificação. Estes obtêm-se duma análise pormenorizada de cada termo e sua influência e noutros casos do simples objetivo de contornar uma dificuldade de ordem matemática.

Neste caso, aliás frequente, só a experimentação determina a validade. Os resultados daquela podem, porém, estender-se a outros domínios, recorrendo à teoria da semelhança, a qual pode, aliás, estabelecer-se directamente das equações de base dum modo que será exemplificado.

4.1.1 — A primeira simplificação que é, geralmente, possível introduzir consiste em desprezar a viscosidade volúmica η . Com efeito, suposto desprezável o tempo de relaxação dos subsistemas, como no caso presente, o seu valor é muito pequeno (17) e (18). A sua consideração é apenas importante em certos casos particulares de que não nos ocupamos como, por exemplo, a absorção e dispersão do som em meios que são sede de reacções químicas (3) e (15).

Se o fluido é incompressível, como muitas vezes se considera, o seu efeito não existe.

4.1.2 — A viscosidade tangencial μ , tanto como a condutibilidade térmica e o calor específico são, como se indicou já, função da pressão e temperatura. É comum considerá-los constantes, introduzindo-os a um valor de referência que minimize o erro cometido.

Não é claramente possível determinar *a priori* da validade destas simplificações. Para os fluidos usuais são muitas vezes aceitáveis, como o indica a experiência, se o domínio de temperatura não é demasiado extenso.

Muitas vezes as simplificações impõem-se por razões de ordem analítica, o que, sob um aspecto formal, restringe a solução a situações pouco afastadas do equilíbrio.

4.1.3 — Considerando a constância de k e μ e que $\eta = 0$, atendendo a que

$$\text{div} (\text{grad } \underline{\omega})_s = [\text{div} (\text{grad } \underline{\omega}) + \text{grad} (\text{div } \underline{\omega})]/2$$

(1) $\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ é o coeficiente de tensão térmica a deformação constante já definido, com maior generalidade, para o sólido elástico. β é igual ao quociente do coeficiente de expansão isobárica pelo de compressão isotérmica.

(2) Esta designação, plena de sentido, é usada por LANDAU e LIFSHITZ (15), únicos que a nosso conhecimento a utilizam; 4.9 não é igual à apresentada aí mas formalmente idêntica. À sua obtenção chegamos, aliás, por via diferente, como já anteriormente se referiu.

(3) Este aspecto é por nós discutido mais pormenorizadamente em (6), no âmbito dum modelo que se integra no agora adoptado.

e a que

$$\operatorname{div} (\delta \operatorname{div} \underline{\omega}) = \operatorname{grad} (\operatorname{div} \underline{\omega})$$

resulta que

$$\rho \underline{\omega}' = -\operatorname{grad} P + \mu \Delta \underline{\omega} + (\mu/3) \operatorname{grad} (\operatorname{div} \underline{\omega}) + \rho \underline{F} \quad (4.13)$$

e que

$$\rho c_v T' = k \Delta T - T \beta \operatorname{div} \underline{\omega} + \mu \phi \quad (4.14)$$

Se, além disso, ρ for constante, as equações simplificam-se para

$$\operatorname{div} \underline{\omega} = 0 \quad (4.15)$$

$$\rho \underline{\omega}' = -\operatorname{grad} P + \mu \Delta \underline{\omega} + \rho \underline{F} \quad (4.16)$$

$$\rho c_v T' = k \Delta T + \mu \phi \quad (4.17)$$

4.1.4 — Se a evolução se faz mantendo constante um parâmetro intensivo, é útil introduzir a transformada de Lagrange-Legendre (2) relativa a esse parâmetro, que passará a ser considerado variável independente. Por ser largamente utilizada nas aplicações consideramos a evolução a pressão constante, não só como exemplo, mas também pela utilidade da comparação com as equações simplificadas obtidas.

Introduzindo a função entalpia — h — como transformada de Lagrange-Legendre de u relativa à pressão

$$h = u + P v \quad (4.18)$$

resulta, para uma evolução a pressão constante,

$$(du)_P = (dh)_P - P dv = c_p dT - P dv \quad (4.19)$$

De 4.7, atendendo a 4.19 e 4.10, resulta finalmente (considerando $\eta = 0$)

$$\rho c_p T' = \operatorname{div} (k \operatorname{grad} T) + \mu \phi \quad (4.20)$$

e, se k for constante,

$$\rho c_p T' = k \Delta T + \mu \phi \quad (4.21)$$

expressão que é formalmente análoga a 4.17 e à qual 4.20 se reduz se $\rho = \text{const}$ é a equação de estado, pois

nesse caso $c_p = c_v = c$; 4.16 e 4.20 exprimem, contudo, realidades físicas diferentes — a primeira implica $\rho = \text{const}$, enquanto a segunda apenas exige a evolução a pressão constante. Uma implica propriedades do fluido, outra características da evolução. Por ser mais geral, considera-se habitualmente 4.21, e não 4.17.

4.1.5 — Escrevendo agora 4.17 na forma

$$\rho c T' = k \Delta T (1 + \mu \phi / k \Delta T)$$

verifica-se que o termo em μ pode desprezar-se, desde que

$$\mu \phi / k \Delta T \ll 1$$

o que significa ser desprezável a elevação de temperatura, devido à dissipação viscosa em face do calor transmitido por condução.

Geralmente μ é pequeno e ϕ só é importante numa região relativamente pequena do fluido (junto à parede que limita o escoamento). Se este é usado como veículo de transmissão de calor, que é o caso que nos interessa, o denominador é grande relativamente ao numerador da fracção e por isso é usual desprezar na equação da energia o efeito da viscosidade.

Se a simplificação é válida, resulta:

$$\rho c T' = k \Delta T \quad (4.17.1)$$

que é a conhecida equação da condução do calor.

4.1.6. — Como se referiu, a determinação das condições de semelhança é da maior importância em transmissão do calor aplicada, pela dificuldade de obtenção de soluções analíticas, mesmo em modelos simplificados.

A teoria da semelhança é suficientemente conhecida para se discutir nesta exposição. Importa, porém, acentuar que para a mesma ter utilidade prática têm de ser em número relativamente reduzido as variáveis que se não representam em verdadeira grandeza. Porque permite uma melhor compreensão das simplificações formais introduzidas nas equações, além de permitir apresentar os grupos adimensionais mais usados em transmissão do calor, deduzem-se seguidamente, de modo sucinto, as condições de semelhança para casos particulares dum regime estacionário.

4.1.6.1 — Considere-se o escoamento contido numa superfície onde a temperatura é T_p . Seja ω_0 o módulo duma velocidade e T_0 uma temperatura de referência no fluido; l uma dimensão característica. Suponha-se μ e k constantes e que não existem forças por unidade de massa.

Nestas condições, em coordenadas cartesianas, descrição de Euler, 4.16 escreve-se:

$$\rho \omega_j \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \mu \sum_j \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial x_j^2} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (4.22)$$

e a equação de conservação da massa para uma evolução a $\rho = \text{const.}$

$$\frac{\partial \omega_j}{\partial x_j} = 0 \quad (4.23)$$

As equações podem tornar-se adimensionais fazendo as mudanças de variável:

$$x_i^+ = \frac{x_i}{l} \quad \omega^+ = \frac{\omega}{\omega_0} \quad P^+ = \frac{P}{\rho \omega_0^2} \quad (4.24)$$

Dividindo ambos os membros de 4.22 por $\frac{\rho \omega_0^2}{l}$ obtém-se:

$$\omega_j^+ \frac{\partial \omega_i^+}{\partial x_j^+} = - \frac{\partial P^+}{\partial x_i^+} + \frac{1}{R_e} \sum_j \frac{\partial^2 \omega_i^+}{\partial x_j^{+2}} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial \omega_j^+}{\partial x_j^+} = 0$$

sendo $R_e = \frac{\rho \omega_0 l}{\mu}$ o número de Reynolds.

Este sistema de equações diferenciais, supondo as propriedades físicas constantes, determina ω^+ e P^+ conhecidas as condições aos limites.

Designem-se, genéricamente ⁽¹⁾ por $\omega^+ = \varphi(x_i^+)$, as condições a satisfazer na superfície.

A solução do sistema de equações obter-se-á como

$$\omega_i^+ = F_i[x_1^+, x_2^+, x_3^+, R_e, \varphi(x_i^+)] \quad (4.26)$$

$$P^+ = F[x_1^+, x_2^+, x_3^+, R_e, \varphi(x_i^+)]$$

e a solução será, obviamente, a mesma para todos os escoamentos em que x_i^+ , R_e e $\varphi(x_i^+)$ assumirem os mesmos valores.

Como claramente se acentua, a semelhança envolve as condições aos limites além da semelhança geométrica ⁽²⁾. Agrupando os sistemas pela semelhança das condições aos limites, cria-se a classe de soluções onde, se houver semelhança geométrica, o critério é a semelhança do número de Reynolds (e inversamente).

4.1.6.2 — Considere-se agora a equação de conservação da energia interna, 4.21, que se escreverá nas hipóteses anteriores ⁽³⁾

$$\rho c_p \omega_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = k \sum_j \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} + \mu \phi \quad (4.27)$$

Considere-se ainda

$$\theta^+ = \frac{T - T_0}{T_p - T_0} \quad (4.28)$$

e as mudanças de variável anteriormente definidas; multiplicando ambos os membros seguidamente por $\frac{l}{\rho c_p \omega_0 \theta_p}$, obtém-se a equação adimensional

$$\omega_j^+ \frac{\partial \theta^+}{\partial x_j^+} = \frac{1}{R_e P_r} \sum_j \frac{\partial^2 \theta^+}{\partial x_j^{+2}} + \frac{E}{R_e} \phi^+ \quad (4.29)$$

onde

$$\frac{1}{R_e P_r} = \frac{k}{\rho c_p \omega_0 l} = \frac{1}{P_e} \quad (4.30)$$

⁽¹⁾ O escrever-se $\omega^+ = \varphi(x_i^+)$ não deve entender-se como restritivo, mas apenas como um modo de exprimir uma dependência funcional. Esta tanto pode envolver ω^+ como as suas derivadas.

⁽²⁾ Convém notar que se faz uma especificação em todo o contorno, o que, no modo habitual de tratar as condições de semelhança, se não refere. Também, habitualmente, a superfície que se considera não é fechada e identifica-se com uma parede impermeável. Sobre uma parede deste tipo, as condições aos limites reduzem-se usualmente ao anulamento da velocidade e são tão gerais que raramente se indicam. Todavia, a especificação de condições apenas sobre aquela superfície (aberta), não assegura a unicidade da solução e, portanto, a semelhança.

⁽³⁾ Não se desenvolve ϕ para não sobrecarregar a escrita, uma vez que não clarificaria a exposição. Usar c_p torna implícito um escoamento a pressão constante.

com o que se introduziram as variáveis adimensionais $P_r = \frac{c_p \mu}{k}$, número de Prandtl; e $P_e = R_e \cdot P_r$, número de Péclet.

Por sua vez, $E = \frac{\omega_0^2}{c_p \theta_p}$ é o número de Eckert.

A solução de 4.29 pressupõe o conhecimento de ω^+ . Por outro lado, é necessário introduzir as condições aos limites, o que implica uma especificação de temperaturas na superfície, que designaremos genérica-mente por $\theta^+ = \psi(x_i^+)$.

A solução será, pois, da forma

$$\theta^+ = f[x_1^+, x_2^+, x_3^+, R_e, \varphi(x_i^+), P_r, E, \psi(x_i^+)] \quad (4.31)$$

Como se verifica, além dos grupos adimensionais conhecidos, figuram os que exprimirão a semelhança das condições aos limites quanto às temperaturas, pelo que as condições de semelhança são mais restritivas que as do campo das velocidades e pressões⁽¹⁾.

4.1.6.2.1 — Do ponto de vista das aplicações na engenharia, o principal interesse é o conhecimento da transmissão de calor na superfície p , definindo-se, com tal objectivo, o coeficiente de transmissão por convexão como

$$h = - \frac{k \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_p}{T_p - T_o} \quad (4.32)$$

sendo n a normal à superfície (dirigida para o interior do fluido).

Introduzindo θ^+ , vem:

$$N_u = \frac{hl}{k} = - \left(\frac{\partial \theta^+}{\partial n^+} \right)_p \quad (4.33)$$

que é a expressão do número de Nusselt, cuja dependência funcional dos grupos adimensionais já referidos se obtém de 4.31 por derivação.

No caso geral, será, pois,

$$N_u = f_1[x_1^+, x_2^+, x_3^+, R_e, P_r, E, \varphi(x_i^+), \psi(x_i^+)] \quad (4.34)$$

4.1.6.3 — Qualquer outro caso particular se tratava do mesmo modo, convindo referir o regime não estacionário e a ausência de propriedades físicas constantes.

O primeiro obrigaria a introduzir as condições iniciais nas condições de semelhança; o segundo um critério de semelhança quanto à variação das propriedades físicas com a pressão e a temperatura.

Como claramente se conclui, à medida que aumentam as condições a satisfazer para existir semelhança, reduz-se o número de casos em que a mesma pode existir e a teoria perde utilidade.

No modo usual de introduzir as condições de semelhança pela análise dimensional omitem-se com frequência as simplificações do modelo físico implicitamente admitidas. Desta simplificação surge uma generalidade (aparente) que induz a exaltar alguns méritos que a teoria da semelhança não possui. No domínio da transmissão do calor, pelo menos, as extrapolações inconsistentes dos dados experimentais que de tal resultam são frequentes.

As observações anteriores acentuam o interesse de estabelecer os critérios de semelhança a partir das equações fundamentais que descrevem o fenómeno, sempre que tal for possível (é-o em muitos casos). Mostra, por outro lado, que as simplificações do modelo físico introduzidas, tais como a constância de propriedades físicas e outras, terão a sua exacta equivalência no modo usual de estabelecer as condições de semelhança se as mesmas se pretendem de utilidade, e portanto gerais.

4.2 — REGIME TURBULENTO

O estudo da transmissão do calor e das suas equações fundamentais obriga, necessariamente, a considerar o regime turbulento. Sob o aspecto formal introduzir-se-ia nas hipóteses de definição do modelo, admitindo que o tensor dos esforços não era simétrico, o que permitiria considerar formas de energia e sua dissipação associadas à rotação do subsistema. Tal via não se afigura de interesse prático, embora pudesse vir a revelar-se fecunda na compreensão do fenómeno. De qualquer modo, ser-se-ia conduzido ao estudo individual de cada subsistema, pelo que se ultrapassaria rapidamente o domínio do possível no estudo do sistema global. Naturalmente, introduzir-se-ia um conceito de média.

(1) Repete-se o que se disse quanto à especificação sobre todo o contorno. Acentua-se, porém, que sobre uma superfície impermeável não há condições quanto às temperaturas de modo algum tão gerais como as relativas ao escoamento, o que praticamente tem bastante importância e é fundamental ter em conta na utilização de dados experimentais.

Não nos ocupando o mecanismo da turbulência, e atendendo ao conhecimento actual sobre o assunto, o conceito «turbulência» pode considerar-se *a priori* e, sob um aspecto formal, postular as suas propriedades médias e domínio de existência. Apesar de pouco natural sob o ponto de vista físico, dada a escala macroscópica a que o fenómeno se processa, este modo de proceder tem-se revelado fecundo nas aplicações e, integrando-se naturalmente na sequência da exposição, será o modo adoptado para a considerar. Admitiremos, pois, conhecido o domínio em que a turbulência existe e tem importância e que a velocidade, pressão e temperatura num ponto se exprimem por

$$\begin{aligned} \underline{\omega} &= \underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+ \\ P &= \bar{P} + P^+ \\ T &= \bar{T} + T^+ \end{aligned} \tag{4.35}$$

onde

$$\begin{aligned} \underline{\bar{\omega}} &= \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} \underline{\omega} dt \text{ e } \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} \underline{\omega}^+ dt = 0 \\ \bar{P} &= \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} P dt \text{ e } \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} P^+ dt = 0 \\ \bar{T} &= \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} T dt \text{ e } \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0/2}^{t+t_0/2} T^+ dt = 0 \end{aligned} \tag{4.36}$$

sendo t_0 um intervalo de tempo suficientemente pequeno relativo à discriminação temporal que interessa ao estudo da evolução do sistema e suficientemente grande para que a média no intervalo t_0 de $\underline{\omega}^+$, P^+ e T^+ seja nula.

Dado que as equações do movimento, da conservação da massa e da energia permanecem válidas, não há mais que introduzir nelas as expressões 4.35 e, seguidamente, considerar o valor médio, no intervalo t_0 , das equações assim obtidas, as quais descreverão desse modo a evolução (média) do fluido nesse intervalo em torno do instante de referência.

4.2.1 — Considere-se ρ constante. De 2.8, é, por 4.35,

$$\text{div} (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+) = 0 \tag{4.37}$$

e, por 2.10, 2.11 e 4.3 com $\Pi = 0$

$$\begin{aligned} \rho (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+),_t &= -\text{grad} (\bar{P} + P^+) - \\ -\text{div} [\rho (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+) (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+)] &- \text{div} \underline{\Pi}^* + \rho \underline{F} \end{aligned} \tag{4.38}$$

e análogamente, de 4.20, atendendo a 4.5,

$$\begin{aligned} \rho c_p (\bar{T} + T^+),_t &= -\text{div} [\rho c_p (\bar{T} + T^+) (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+)] + \\ + \text{div} [k \text{grad} (\bar{T} + T^+)] &+ 2\mu [\text{grad} (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+)]_s^* : \\ : [\text{grad} (\underline{\bar{\omega}} + \underline{\omega}^+)]_s^* & \end{aligned} \tag{4.39}$$

Fazendo a média no intervalo t_0 em torno de t , é, por 4.36,

$$\text{div} \underline{\bar{\omega}} = 0 \tag{4.40}$$

$$\begin{aligned} \rho (\underline{\bar{\omega}}),_t &= -\text{grad} \bar{P} - \text{div} [\rho \underline{\bar{\omega}}^+ \underline{\omega}^+] - \\ - \text{div} \underline{\Pi}^* &+ \rho \underline{F} \end{aligned} \tag{4.41}$$

$$\begin{aligned} \rho c_p (\bar{T}),_t &= -\text{div} (\rho c_p \bar{T} \underline{\bar{\omega}}) - \text{div} (\rho c_p \bar{T}^+ \underline{\omega}^+) + \\ + \text{div} (k \text{grad} \bar{T}) &+ 2\mu (\text{grad} \underline{\bar{\omega}})_s^* : (\text{grad} \underline{\bar{\omega}})_s^* + \\ + 2\mu (\text{grad} \underline{\omega}^+)_s &: (\text{grad} \underline{\omega}^+)_s \end{aligned} \tag{4.42}$$

4.41 e 4.42 escrevem-se ainda, pondo:

$$\underline{\Pi}_{(t)} = \rho \underline{\bar{\omega}}^+ \underline{\omega}^+ \tag{4.43}$$

$$\underline{q}_{(t)} = \rho c_p \bar{T}^+ \underline{\omega}^+ \tag{4.44}$$

$$\underline{\phi}_{(t)} = 2 (\text{grad} \underline{\omega}^+)_s : (\text{grad} \underline{\omega}^+)_s \tag{4.45}$$

e, atendendo a que $k \text{grad} T = -\underline{q}$,

$$\rho (\underline{\bar{\omega}}),_t = -\text{grad} \bar{P} - \text{div} (\underline{\Pi}_{(t)} + \underline{\Pi}^*) + \rho \underline{F} \tag{4.46}$$

$$\begin{aligned} \rho c_p (\bar{T}),_t &= -\text{div} (\rho c_p \bar{T} \underline{\bar{\omega}}) - \\ - \text{div} (\underline{q}_{(t)} + \underline{q}) &+ \mu \underline{\phi} + \mu \underline{\phi}_{(t)} \end{aligned} \tag{4.47}$$

ou

$$\rho \underline{\bar{\omega}}' = -\text{grad} \bar{P} - \text{div} (\underline{\Pi}_{(t)} + \underline{\Pi}^* + \rho \underline{F}) \tag{4.46.1}$$

$$\rho c_p \bar{T}' = -\text{div} (\underline{q}_{(t)} + \underline{q}) + \mu \underline{\phi} + \mu \underline{\phi}_{(t)} \tag{4.47.1}$$

onde a derivada substancial se considerou, obviamente, em termos do valor médio da velocidade.

(1) Designa-se frequentemente por tensor das tensões virtuais ou tensor de Reynolds (20).

4.2.1.1 — Como se verifica, em termos de valores médios, a analogia de 4.40, 4.46, e 4.47 a menos $\phi_{(t)}$, com as equações correspondentes de regime laminar, é flagrante. $\bar{\Pi}_{(t)}$ exprime o valor médio no intervalo de tempo do fluxo de quantidade de movimento proveniente da flutuação da velocidade (*). Análogamente, $\bar{q}_{(t)}$ exprime o valor médio dum fluxo de energia devido à flutuação da velocidade e da temperatura. $\phi_{(t)}$ representa o efeito de dissipação proveniente da turbulência.

4.2.1.2 — A menos $\phi_{(t)}$, que é habitual não considerar, a analogia das equações anteriores com as correspondentes em regime não turbulento é completa introduzindo os conceitos de viscosidade e condutibilidade turbulentas tais que (1)

$$\bar{\Pi}_{(t)} = 2 \mu_{(t)} (\text{grad } \bar{\omega})_s^* \quad (4.48)$$

$$\bar{q}_{(t)} = -k_{(t)} \text{grad } \bar{T} \quad (4.49)$$

donde

$$\rho \bar{\omega}' = -\text{grad } P + \text{div} [2 (\mu + \mu_{(t)}) (\text{grad } \bar{\omega})_s^*] + \rho \bar{F} \quad (4.50)$$

$$\rho c_p \bar{T}' = + \text{div} [(k + k_{(t)}) \text{grad } \bar{T}] + \mu \phi \quad (4.51)$$

com o que, em termos de valores médios, se mantêm as equações do escoamento não turbulento na condição de substituir μ por $\mu + \mu_{(t)}$ e k por $k + k_{(t)}$ (2).

4.2.1.2.1 — De 4.42 e 4.43 é ainda possível introduzir os conceitos de viscosidade cinemática turbulenta e difusividade turbulenta por

$$\nu_{(t)} = \frac{\mu_{(t)}}{\rho} \quad (4.52)$$

e

$$\alpha_{(t)} = \frac{c_p \rho}{k_{(t)}} \quad (4.53)$$

Como se verifica, as duas novas grandezas têm as mesmas dimensões, e o seu quociente, adimensional, permite definir um número de Prandtl turbulento:

$$P_{r(t)} = \frac{\nu_{(t)}}{\alpha_{(t)}} \quad (4.54)$$

4.2.2 — Com as equações anteriores reduziu-se formalmente o escoamento turbulento ao não turbulento e as expressões podem considerar-se gerais na medida

em que são pouco restritivas, relativamente aos casos de interesse, as hipóteses admitidas.

No âmbito da primeira parte desta exposição, em que se procurou demonstrar a unidade dum tratamento que permite englobar todos os casos de interesse na transmissão do calor por condução e convecção, não cabe ir mais longe, uma vez que essa unidade se demonstrou deduzindo como casos particulares as equações de base que são ponto de partida nos tratados e publicações especializadas neste domínio.

Cabe, todavia, acentuar o papel central de certos conceitos fundamentais que estão na base da simplificação das equações, como os de camada limite hidrodinâmica e camada limite térmica, e a impossibilidade prática de usar as equações em regime turbulento sem o conhecimento de $\mu_{(t)}$ e $k_{(t)}$. Sob este aspecto, é importante referir que, apesar de não se possuírem expressões de validade geral para a sua determinação, é da maior importância, em transmissão do calor por convecção, a possibilidade que da sua introdução deriva, de se obterem os fluxos térmicos na interfase (que é o problema de maior importância prática) dos valores experimentais das tensões tangenciais na superfície, que são muito mais gerais que aqueles, por serem mais universais as condições aos limites, como já se referiu. Tal possibilidade resulta de poder assumir-se $P_{r(t)}$ praticamente constante (3).

5 — GENERALIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

5.0 — GENERALIZAÇÃO DO TEOREMA DE DUHAMEL

Na obtenção de soluções analíticas é do maior interesse a possibilidade de redução do problema a problemas mais simples, ou a generalização de soluções já conhecidas.

Neste capítulo faremos a generalização dum teorema frequentemente citado neste domínio e conhecido por

(1) Formalmente é a expressão de Boussinesq. Os vários modelos propostos reduzem-se a este pela expressão de $\mu_{(t)}$ e $k_{(t)}$ em parâmetros que se procuram mais gerais.

(2) Sob o ponto de vista físico, a analogia é, contudo, meramente formal, pois $\mu_{(t)}$ e $k_{(t)}$ não traduzem uma propriedade intrínseca do fluido, tal como μ ou k , mas dependem das características do escoamento, sendo naturalmente função das coordenadas espaciais.

(3) O seu valor admite-se ser 1 para o escoamento em condutas ou próximo da parede e coincide com o proposto por PRANDTL. Na flução livre usa-se tomar 0,7, que coincide com o preconizado por TAYLOR na sua teoria de transporte da vorticidade (20).

teorema de Duhamel. Essa generalização apresenta-se, não apenas por ser importante na seqüência da exposição, mas por se pensar original e estender o seu domínio de aplicação a muitos casos do maior interesse, o que lhe aumenta a utilidade.

Teorema: se no domínio $D + B(x_1 \dots x_m)$, com fronteira B , $\psi_1(P, t)$, $\psi_2(P, t)$, $\psi_3(P, t)$ e $\psi_4(P, t)$ ⁽¹⁾ são tais que:

$$\begin{aligned} L_1 \psi_1 + L_2 \psi_1 + \chi &= 0 & P \in D \text{ e } t > 0 \\ \psi_1(P, 0) &= 0 & P \in D \text{ e } t = 0 \\ L_3 \psi_1 &= 0 & P \in B \text{ e } t > 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} L_1 \psi_2 + L_2 \psi_2 &= Q(P) & P \in D \text{ e } t > 0 \\ \psi_2(P, 0) &= 0 & P \in D \text{ e } t = 0 \\ L_3 \psi_2 &= G(P) & P \in B \text{ e } t > 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} L_1 \psi_3 + L_2 \psi_3 &= 0 & P \in D \text{ e } t > 0 \\ \psi_3(P, 0) &= F(P) & P \in D \text{ e } t = 0 \\ L_3 \psi_3 &= 0 & P \in D \text{ e } t > 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} L_1 \psi_4 + L_2 \psi_4 &= Q(P) \cdot \varphi(t) & P \in D \text{ e } t > 0 \\ \psi_4(P, 0) &= 0 & P \in D \text{ e } t = 0 \\ L_3 \psi_4 &= G(P) \cdot \varphi(t) & P \in B \text{ e } t > 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

sendo L_1, L_2 e L_3 os operadores

$$L_1 \equiv \sum_{i, l=1}^m \left[\sum_{nl} \frac{\partial^n}{\partial x_i^n} a_{nl} \frac{\partial^l}{\partial x_j^l} + \sum_k A_{ik} \frac{\partial^k}{\partial x_i^k} + B \right] \quad (n, k, l = 1, 2 \dots) \quad (5.5)$$

$$L_2 \equiv \sum_{i=1}^m \left[\sum_k C_{ik} \frac{\partial^{k+l}}{\partial t \partial x_i^k} + D_i \frac{\partial}{\partial t} \right] \quad (k = 1, 2 \dots) \quad (5.6)$$

$$L_3 \equiv \sum_{i=1}^m \left[\sum_l E_{il} \frac{\partial^l}{\partial x_i^l} + H \right] \quad (l = 1, 2 \dots) \quad (5.7)$$

e $a_{nl}, A_{ik}, B, C_{ik}, D_i, E_{il}, H, Q, G$ e F funções só de $P(x_1 \dots x_m)$; $\varphi(t)$ função só de t ; $\chi(P, t)$ função de P e t .

Então, se $\psi_2(P, t)$ e $\psi_4(P, t)$ são contínuas e admitem transformada de Laplace relativamente a t :

$$\begin{aligned} \psi(P, t) &= \int_0^t \psi_2(P, \tau) \frac{d\varphi(t-\tau)}{d\tau} d\tau + \\ &+ \varphi(0) \psi_2(P, t) + \psi_3(P, t) + \psi_1(P, t) \end{aligned} \quad (5.8)$$

satisfaz a

$$L_1 \psi + L_2 \psi + \chi = Q \varphi(t) \quad P \in D \text{ e } t > 0 \quad (5.9)$$

$$\psi(P, 0) = F(P) \quad P \in D \text{ e } t = 0 \quad (5.10)$$

$$L_3 \psi = G(P) \cdot \varphi(t) \quad P \in B \text{ e } t > 0 \quad (5.11)$$

Demonstração ⁽²⁾

Atendendo a 5.1, 5.3 e 5.4, resulta da linearidade de 5.9 que

$$\psi(P, t) = \psi_1(P, t) + \psi_3(P, t) + \psi_4(P, t) \quad (5.12)$$

satisfaz a 5.9, 5.10 e 5.11.

Considere-se agora a transformada de Laplace (9) e (10) de $\psi_2(P, t)$ e $\psi_4(P, t)$, relativamente a t . Designem-se essas transformadas ⁽³⁾ por $\bar{\psi}_2(P, s)$ e $\bar{\psi}_4(P, s)$, as quais existem por hipótese. Atendendo a que $\psi_2(P, 0) = \psi_4(P, 0) = 0$, será:

$$L_1 \bar{\psi}_2 + s L_4 \bar{\psi}_2 = \frac{Q}{s} \quad P \in D \text{ e } t > 0 \quad (5.13)$$

$$L_3 \bar{\psi}_2 = \frac{G}{s} \quad P \in B \text{ e } t > 0 \quad (5.14)$$

⁽¹⁾ Note-se que $t \in D$ e que $P = P(x_1 \dots x_m)$ é um ponto genérico; não se usa na seqüência deste capítulo a convenção dum índice repetido para designar soma nesse índice.

⁽²⁾ a) Quando $\chi = Q = A_{ik} = B = C_{ik} = E_{il} = 0$; $a_{nl} = a =$ constante; $m = 3$; $l = n = 1$; $D_i = D =$ constante; $\psi(P, 0) = 0$, trata-se do conhecido teorema de Duhamel, cuja demonstração se encontra no sempre citado (pelo menos no domínio da transmissão do calor) CARSLAW e JAEGER (7). b) A solução aí apresentada não verifica as condições para $P \in B$, como formalmente se deveria exigir, embora seja válida para $P \in D$. A expressão que apresentamos quando se trata do caso a) coincide com a apresentada por COURANT e HILBERT (8), que, todavia, a obtêm por via diferente. c) Em (7) e para o caso a) a demonstração é feita para uma dependência mais geral em t . A demonstração que apresentamos é certamente generalizável àquele caso, mas não se procurou, até porque a actual demonstração que resultou da necessidade de solução dum problema aplicado da dinâmica de permutadores mostrou ser bastante.

⁽³⁾ Por comodidade de escrita designar-se-á em geral a transformada de Laplace duma função por um traço colocado superiormente.

e

$$L_1 \bar{\psi}_4 + s L_4 \bar{\psi}_4 = Q \bar{\varphi} \quad P \in D \quad e \quad t > 0 \quad (5.15)$$

$$L_3 \bar{\psi}_4 = G \cdot \bar{\varphi} \quad P \in B \quad (5.16)$$

sendo

$$L_4 \equiv \sum_{i=1}^m \left[\sum_k C_{ik} \frac{\partial^k}{\partial x_i^k} + D_i \right]$$

De 5.14 e 5.16 resulta que:

$$\bar{\psi}_4(P, s) = s \bar{\varphi}(s) \bar{\psi}_2(P, s) \quad (5.17)$$

a qual verifica idênticamente 5.15 e 5.16, como se prova substituindo e atendendo a 5.13 e 5.14.

A expressão 5.17 pode ainda escrever-se:

$$\bar{\psi}_4(P, s) = \bar{\psi}_2(P, s) [s \bar{\varphi}(s) - \varphi(0)] + \varphi(0) \bar{\psi}_2(P, s) \quad (5.18)$$

e como

$$s \bar{\varphi}(s) - \varphi(0) = \frac{\bar{d}\varphi(t)}{dt}$$

resulta que 5.18 é o produto das transformadas de $\frac{d\varphi}{dt}$ e de $\bar{\psi}_2(P, t)$, adicionadas do produto dum constante pela transformada de $\bar{\psi}_2(P, t)$.

Atendendo ao teorema de Borel ou da convulsão (9), resulta que:

$$\bar{\psi}_4(P, t) = \int_0^t \bar{\psi}_2(P, \tau) \frac{d\varphi(t-\tau)}{dt} d\tau + \varphi(0) \bar{\psi}_2(P, t) \quad (5.19)$$

ou também

$$\bar{\psi}_4(P, t) = \int_0^t \bar{\psi}_2(P, t-\tau) \frac{d\varphi(\tau)}{dt} d\tau + \varphi(0) \bar{\psi}_2(P, t) \quad (5.20)$$

donde, por 5.12,

$$\bar{\psi}(P, t) = \int_0^t \bar{\psi}_2(P, \tau) \frac{d\varphi(t-\tau)}{dt} d\tau + \varphi(0) \bar{\psi}_2(P, t) + \bar{\psi}_1(P, t) + \bar{\psi}_3(P, t)$$

como desejava demonstrar-se.

ABSTRACT

Using a characteristic common to all transport phenomena — the production of entropy — the general equations which govern the non-isothermic evolution of a visco-elastic fluid are deduced. As special cases the author discusses the Newtonian fluid and the elastic solid and the approximations in the expressions usually considered in fluid mechanics. For its interest in the extension of analytical solutions, a generalization of the Duhmel theorem is given.

BIBLIOGRAFIA

- Domingos, J. J. D., «Caldeiras e Permutadores de Calor», Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1964.
- Portela, A. G., «Termodinâmica», Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1960.
- De Groot, S. R. e Mazur, P., «Non-Equilibrium Thermodynamics», North-Holland Publishing Co., Amsterdam.
- Weiner, J. H., *Quart. Appl. Math.*, **15**, 102 (1957).
- Timoshenko, S. e Goodier, J. N., «Theory of Elasticity», McGraw-Hill, New York, 1951.
- Domingos, J. J. D., *Técnica*, **38**, 309 (1963).
- Carlsaw, H. S. e Jaeger, J. C., «Conduction of Heat in Solids», Oxford at the Clarendon Press, London, 1959.
- Courant, R. e Hilbert, D., «Methods of Mathematical Physics», Interscience, New York, 1962.
- Churchill, R. V., «Operational Mathematics», McGraw-Hill, New York, 1958.
- Angot, A., «Compléments de Mathématiques», Éd. de la Revue d'Optique, Paris, 1957.
- Schouten, J. A., «Tensor Analysis for Physicists», Oxford at the Clarendon Press, London, 1954.
- Callen, H. B., «Thermodynamics», John Wiley & Sons, New York, 1960.
- Boley, B. A. e Weiner, J. H., «Theory of Thermal Stresses», John Wiley & Sons, New York, 1960.
- Korn, A., *Ann. Sci. École Normale Supér.*, **24**, 2 (1907)
- Landau, L. D. e Lifshitz, E. M., «Fluid Mechanics», Pergamon Press, London, 1959.
- Landau, L. D. e Lifshitz, E. M., «Theory of Elasticity», Pergamon Press, London, 1959.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, F. e Bird, B., «Molecular Theory of Gases and Liquids», John Wiley and Sons, New York, 1954.
- Karim, S. M. e Rosenhead, L., *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 108 (1952).
- Reiner, M., «Rhéologie Théorique», Dunod, Paris, 1955.
- Schlichting, H., «Boundary Layer Theory», McGraw-Hill, New York, 1960.
- Eckert, E. R. G. e Drake, R. M., «Heat and Mass Transfer», McGraw-Hill, New York, 1959.
- Jakob, M., «Heat Transfer», vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1949.
- Jakob, M., «Heat Transfer», vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- Rohsenow, W. M. e Choi, H. Y., «Heat, Mass, and Momentum Transfer». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1961.
- Gebhart, B., «Heat Transfer», McGraw-Hill, New-York, 1961.

Recebido 16. Agosto. 1964



ACTUALIDADES

ÁGUA «SECA» EM PÓ

Estas «Actualidades» têm já certa tradição que achamos conveniente manter. Foram já aqui abordados problemas dos mais diferentes ramos da Química e ciências afins, como, por exemplo, a Bioquímica, sem a preocupação de se tratar de ciência pura ou aplicada, em conformidade com a índole da Sociedade que edita esta *Revista*. E pensamos, na medida dos nossos conhecimentos, entrar no próximo número até no domínio da Física. Por hoje oferece-se, na Química Inorgânica, à nossa análise, apenas de carácter literário, uma substância que, parecendo banal, apresenta, no entanto, aspectos bastante curiosos. Se o aluno universitário fica já surpreendido ao saber que a fórmula da água líquida não é H_2O , mas que temos de contar com os seus polímeros, mais há-de estranhar ainda a história da «água seca». Trata-se de um novo produto técnico, recentemente apresentado, que poderá ser de grande utilidade no futuro e ter aplicações técnicas ainda imprevisíveis. É constituído por uma «mistura» de 90 % de água e 10 % de sílica hidrófoba. A preparação desta última substância, que não existe na Natureza, tem já outra aplicação fecunda na fabricação de silicionas, ou seja, de borracha sintética com óptima resistência a altas temperaturas. A mistura daquele produto hidrófobo com água só se consegue numa proporção de 1 : 9, obtendo-se de repente um pó seco, com o aspecto de farinha, que se espalha no ar como fumo de cigarro.

A água seca em pó é perfeitamente estável e pode ser armazenada por tempo indefinido.

Como explicar que a água seca perca as suas propriedades mais características, não molhando, por exemplo, as garrafas que a contém? Parece que, pela agitação com o ácido silícico, a água é reduzida a partículas de dimensões ínfimas, com diâmetro de 1/500 mm. Bilhões de tais gotas de água são «envolvidas» em livre dispersão pela sílica, com obtenção de um sistema micro-heterogéneo seco.

Esta água seca tem sido já aplicada para inibir a formação de «pedras» na elaboração fabril e no empacotamento de substâncias químicas em pó, a que se junta apenas 0,5 % daquela água. Nos extintores de incêndio, por exemplo, já não é necessária a renovação periódica da «carga» quando esta contém o novo pó.

Pensa-se, evidentemente, na aplicação da água seca na indústria farmacêutica e na dos cosméticos. E o ovo de Colombo em causa irá ainda certamente proporcionar outras e incalculáveis aplicações técnicas deste sensacional produto da firma alemã Degussa.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A OTAN

PROGRAMA DE BOLSAS DE ESTUDOS CIENTÍFICOS 9.º Ano — 1967

1. Em Julho de 1967 terá início mais um ano do programa de Bolsas de Estudos Científicos, estabelecido em 1958 pela Organização do Tratado do Atlântico Norte com o objectivo de aumentar o potencial científico dos países membros da Aliança e de, simultaneamente, estimular o intercâmbio de jovens licenciados com interesse pela investigação científica.

2. A administração do Programa, a selecção dos bolseiros e a determinação do montante de cada bolsa competem, em cada país membro da OTAN, a um organismo apropriado. Em Portugal, essas atribuições estão confiadas à COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A OTAN (INVOTAN), órgão de coordenação interministerial que funciona na PRESIDÊNCIA DO CONSELHO.

3. Os pedidos de bolsas, a formular em impresso próprio (Mod. 2), deverão ser apresentados ou enviados ao secretário da Comissão (Presidência do Conselho — Palácio de S. Bento — Lisboa) até ao dia 15 de Fevereiro de 1967, considerando-se confidenciais todas as informações prestadas pelos candidatos.

4. São admitidos pedidos de bolsas nos seguintes ramos da Ciência e da Tecnologia: matemática, física, química, biologia, engenharia e medicina não clínica.

5. Sempre que sejam pedidas bolsas de estudo para utilização em instituições fora da Europa, deverão os candidatos indicar as razões da escolha e fazer prova da inexistência de instituições europeias onde possam efectuar os estudos ou trabalhos que têm em vista.

6. A COMISSÃO poderá verificar qualquer das informações prestadas pelos candidatos, designadamente as que respeitam

aos seus conhecimentos da língua do país onde pretendem utilizar a bolsa.

7. As informações a prestar pelos abonadores a indicar no § 29 do questionário (Mod. 2), que deverão ser individualidades de reconhecida capacidade científica ou técnica, serão solicitadas directamente pela COMISSÃO.

8. Apreciados todos os pedidos de bolsas e tomada a decisão final, dela será dado conhecimento imediato a todos os interessados.

9. Antes de iniciada a utilização das bolsas, deverão os bolseiros fazer prova documental de que a matrícula no curso que pretendem frequentar foi aceite ou de que os estágios que se propõem efectuar estão devidamente autorizados pelas instituições ou professores que tenham indicado.

10. As bolsas concedidas deverão ter início durante o período compreendido entre 1 de Julho de 1967 e 30 de Junho de 1968.

11. As remunerações e abonos concedidos aos bolseiros serão estabelecidos pela COMISSÃO, que se orientará pela tabela em vigor e terá em atenção o caso específico de cada candidato.

12. Nas bolsas de longa duração, deverá o bolseiro enviar, no final de cada trimestre, um pequeno relatório sobre a evolução dos estudos ou trabalhos em curso. Terminada a bolsa, deverá o bolseiro apresentar um relatório circunstanciado sobre os trabalhos efectuados, acompanhado de uma cópia ou resumo em francês ou inglês.

13. Após a conclusão da bolsa, poderá a COMISSÃO promover a realização de palestras sobre os estudos ou trabalhos realizados pelos bolseiros.

Quaisquer informações complementares podem ser solicitadas ao secretário da Comissão, pessoalmente, por escrito ou pelo telefone 66 01 41, de LISBOA.

THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS

INDUSTRIAL RESEARCH FELLOWS

Recentemente, a Institution of Chemical Engineers nomeou «Industrial Research Fellows» o Dr. J. R. Flower, no campo da Engenharia Química na Medicina, e o Dr. P. L. Spedding, no campo das Reacções Químicas na Presença das Descargas Eléctricas.

O primeiro é professor de Engenharia Química na Universidade de Leeds, especializado em mecânica de fluidos e *transfer processes*.

Tem-se dedicado à cibernética, devido aos seus conhecimentos de fisiologia, obtendo êxito na investigação da dinâmica dos processos e técnicas de simulação com computadores.

O segundo é especializado em investigação sobre a poluição do ar e seu *contrôle*, na Nova Gales do Sul, Austrália, e tem experiência de direcção, produção e investigação nas indústrias do açúcar, farmacêutica e de produção de gases, estando actual-

mente, no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Newcastle-upon-Tyne, trabalhando em investigação da síntese dos gases de descarga.

A tarefa de um *fellow* consiste em estudar os problemas do seu respectivo campo, acompanhar a evolução dos conhecimentos e da investigação, definir directrizes e organizar um programa para a investigação.

O Dr. Flower tem como missão especial preparar um relatório sobre os problemas de Engenharia Química no projecto e funcionamento do fígado e pulmão artificiais, para o que visitará vários departamentos de Engenharia Química, escolas médicas e organizações industriais ligadas ao assunto.

O Dr. Spedding está coligindo as opiniões da indústria sobre as reacções potencialmente mais adequadas da síntese eléctrica da fase gasosa e estudará as recomendações para estudos futuros.

REUNIÕES INTERNACIONAIS



Realizou-se em Basileia, de 8 a 14 de Setembro de 1966, a maior manifestação de carácter essencialmente industrial no domínio nuclear, até hoje efectuada. O tema de NUCLEX 66 foi a apresentação de vasta revista das realizações nucleares nos principais países industriais e encontrou eco considerável junto de todos os meios interessados.

A Feira e as Jornadas Técnicas organizadas no quadro de NUCLEX 66 constituíram complemento lógico, há muito esperado, das enormes manifestações científicas que até hoje tiveram lugar no mundo nuclear.

A Feira Internacional, no local da Feira Suíça de Amostras, em Basileia, agrupava cerca de 250 *stands* reservados pelos grandes produtores industriais de 16 países. Os Estados Unidos, a França, a Grã-Bretanha, a República Federal Alemã, o Canadá e a Suíça ocupavam as áreas maiores, havendo ainda expositores de outros países: Suécia, Áustria, Bélgica, Holanda, Itália, Noruega, Checoslováquia, Hungria, Congo e Liechtenstein. França, Estados Unidos, Grã-Bretanha e Canadá reuniram as suas representações em grandes sectores nacionais, incluindo participação governamental, enquanto que as indústrias dos outros países se apresentavam como expositores individuais.

A par de grandes firmas construtoras de centrais nucleares, figuravam na exposição fabricantes de equipamento e produtores de aparelhos e de instrumentos. Em alguns dos *stands* estavam presentes especialistas qualificados, com os quais podiam trocar-se impressões.

Visto a Feira ter sido especialmente dedicada a realizações, não eram nela apresentados projectos ainda em estudo ou em investigação.

As Jornadas Técnicas NUCLEX 66 realizaram-se no mesmo local e ao mesmo tempo que a Feira. Foram também somente considerados os sistemas já experimentados ou os muito desenvolvidos. Trataram-se principalmente problemas relativos aos serviços nucleares, cuja importância aumenta rapidamente com o número crescente de centrais atómicas. Quase todas as organizações que trabalham neste sector se fizeram representar em Basileia. Estas Jornadas concederam aos participantes conhecimentos profundos das tendências e possibilidades do desenvolvimento nuclear.

Indica-se a seguir o programa dos assuntos tratados nas onze sessões técnicas:

SESSÃO TÉCNICA N.º 1 (8 conferências)

Recursos em combustíveis nucleares e ciclos de combustíveis:

- Necessidades em matérias-primas
- Reservas de minerais em bruto;
- Produção de matérias-primas em função das necessidades;
- Ciclos de combustíveis.

SESSÃO TÉCNICA N.º 2 (11 conferências)

Tecnologia dos combustíveis nucleares:

- Preparação dos combustíveis;
- Fabricação dos elementos combustíveis;
- Capacidade dos combustíveis;
- Economia dos combustíveis.

SESSÃO TÉCNICA N.º 3 (9 conferências)

Reactores de potência em funcionamento:

- Reactores de água fervente;
- Reactores de água sob pressão;
- Reactores de grafite/gás;
- Reactores refrigerados e moderados com água pesada.

SESSÃO TÉCNICA N.º 4 (13 conferências)

Reactores de potência avançados:

- Reactores avançados com água leve;
- Reactores avançados com água pesada;
- Reactores de alta temperatura refrigerados a gás;
- Sobregeradores rápidos;
- Outros tipos de reactores avançados.

SESSÃO TÉCNICA N.º 5 (7 conferências)

Pilhas de investigação:

- Pilhas experimentais;
- Pilhas para ensaios de materiais;
- Conjuntos críticos e subcríticos.

SESSÃO TÉCNICA N.º 6 (26 conferências)

Componentes e equipamentos nucleares:

- Curvas sob pressão;
- Geradores de vapor e permutadores de calor;
- Bombas e ventiladores;
- Equipamentos para a manutenção de combustíveis;
- Equipamentos mecânicos e térmicos auxiliares;
- Materiais especiais para reactores.

SESSÃO TÉCNICA N.º 7 (30 conferências)

Instrumentos, comando, regulação e contróle:

- Instrumentos e *contrôle* dos reactores;
- Instrumentos nucleares para a investigação;
- Instrumentos de alarme e de protecção contra as radiações;
- Programações numéricas para o funcionamento e *contrôle* dos reactores.

SESSÃO TÉCNICA N.º 8 (17 conferências)

Tratamento dos combustíveis irradiados e dos resíduos radioactivos:

- Tecnologia do tratamento dos combustíveis irradiados;
- Tratamento dos resíduos radioactivos;
- Transporte dos materiais altamente radioactivos;
- Manutenção de matérias radioactivas.

SESSÃO TÉCNICA N.º 9 (25 conferências)

Radioisótopos e sistemas de irradiação:

- Fontes de radiações;
- Geradores de radiações;
- Sistemas utilizando radioisótopos;
- Aplicações das radiações.

SESSÃO TÉCNICA N.º 10 (10 conferências)

Projectos, engenharia civil e serviços de consultores para centrais nucleares:

- Integração das centrais nucleares nas redes eléctricas;
- Escolha do local;
- Elaboração de projectos e construção de centrais nucleares;
- Avaliação e construção dos anexos.

SESSÃO TÉCNICA N.º 11 (9 conferências)

Aplicações especiais da energia nuclear:

- Propulsão naval por via nuclear;
- Reactores nucleares para dessalinização da água do mar.

Integradas nas actividades da NUCLEX 66, realizaram-se reuniões para discussão dos problemas de segurança relativos às centrais atómicas. Concluiu-se que a energia atómica é o processo mais limpo e seguro para produzir a energia térmica. Foram considerados todos os aspectos importantes do assunto, em especial os que interessam aos futuros possuidores das centrais nucleares, à indústria da técnica nuclear, às entidades encarregadas do estudo deste assunto, assim como à opinião pública.

Compararam-se as prescrições legais relativas à exploração das centrais nucleares nos vários países e estudaram-se as normas de segurança exigidas pelos especialistas para a construção dos reactores e seus componentes.

Estas discussões tiveram grande interesse para o futuro desenvolvimento deste processo de produção de energia, dado que se espera ser de origem nuclear cerca de 40 % da energia eléctrica produzida em 1985.

Ainda que até há pouco tempo se tivesse a ideia de que a comercialização da energia atómica só se realizaria cerca de 1975 a 1980, a Feira NUCLEX 66 mostrou que o mercado atómico está em franco desenvolvimento.

Espera-se que o mercado potencial para as centrais atómicas e seus componentes não se limite aos países cuja indústria esteja em condições de oferecer instalações económicas, mas que se estenda também a outros países com menos possibilidades, o que concede largas perspectivas de exportação a um ritmo acelerado.

A observação do panorama da indústria nuclear oferecido pela NUCLEX 66 permite-nos ainda concluir que é a Europa que actualmente oferece o mais interessante mercado de exportação. De acordo com estimativas inglesas, serão construídas na Europa, até ao ano 2000, centrais atómicas num total de 400 000 megawatts de potência instalada. (É de 7000 megawatts a potência instalada actualmente na Suíça).

Considera-se que, fora do continente europeu, exceptuando os Estados Unidos e o Canadá, serão os esforços de industrialização em curso nos países em vias de desenvolvimento que decidirão da necessidade do uso da energia atómica para as suas produções energéticas.

Calcula-se em cerca de 2700 milhões de escudos o volume de investimentos na Europa até ao ano 2000, em centrais nucleares, o que nos dá uma estimativa do futuro mercado europeu.

Entre os sistemas de reactores que já provaram a sua eficiência, consideram-se como económicos os reactores de água fervente, usados nos Estados Unidos, e os reactores de gás-grafite, de concepção francesa ou inglesa, mas, enuanto dos primeiros, e devido aos esforços nos planos técnico e comercial, cedo se fomentou a exportação, dos segundos só mais tarde se tentou esse meio de expansão comercial. No entanto, é a Inglaterra, entre todos os países, que tem a maior capacidade de produção de energia nuclear instalada.

Ainda que em período experimental, mas já com uma previsão de futura concorrência aos tipos citados atrás, encontram-se o reactor canadiano de água pesada (tipo CANDU) e o reactor inglês refrigerado a gás (tipo AGR).

Todas as indústrias interessadas fizeram grandes esforços na NUCLEX 66 para consolidar a sua futura posição comercial, principalmente em relação aos reactores convertidores avançados, que deverão dominar o mercado cerca de 1970.

O reactor de alta temperatura tornou-se um concorrente directo do tipo a água pesada, ainda que exija urânio altamente enri-

quecido, só adquirível nos Estados Unidos ou, eventualmente, na Inglaterra e França, e é também considerado muito promissor economicamente, pois permite o uso das modernas turbinas de alto rendimento.

A importância dos reactores convertidores depende de modo decisivo do desenvolvimento dos reactores sobregeradores rápidos, que constituem como que uma «terceira geração» e têm um papel cada vez mais importante nos vários programas de desenvolvimento, sendo considerados como os reactores do futuro, prevendo-se que possam ser comercializados de 1975 a 1985. Os vários concorrentes presentes na NUCLEX 66 fizeram todos os esforços para melhorar a sua posição comercial nos mercados existentes e futuros. Os Estados Unidos procuraram não somente manter, mas também aumentar, o seu avanço actual em matéria de política comercial, enquanto que a Inglaterra, com grandes investimentos a satisfazer, e a França se lhe opuseram fortemente. Também o Canadá se apresentou com boas perspectivas. A Alemanha tenta com grande energia recuperar o seu atraso, devido à inibição forçada que sofreu até há poucos anos em relação aos assuntos nucleares, podendo dizer-se que na NUCLEX 66 a Alemanha entrou no grupo dos grandes construtores nucleares. Até os países com indústrias mais modestas, como a Suécia e Suíça, puderam contar com perspectivas interessantes, mesmo com a forte competição existente entre os grandes.

É interessante notar que, além do mercado das instalações nucleares completas, a construção dos elementos acessórios, obtidos de elementos convencionais adaptados às exigências especiais da energia nuclear, que representam cerca de 75 % a 80 % do preço total da instalação, toma uma importância cada vez maior, tendo a NUCLEX 66 sido pela primeira vez uma exposição mundial abrangendo toda a linha de componentes nucleares ou convencionais para aplicação nuclear.

A NUCLEX 66, que foi um confronto directo de todas as concepções adoptadas no mundo ocidental no domínio da construção das centrais nucleares, permitiu fazer uma ideia nítida das possibilidades de aquisição no sector nuclear e teve nesse aspecto uma tal importância que na sua inauguração discursaram personalidades tais como:

Chet Holifield, presidente da Comissão Superior de Energia Atómica do Parlamento dos Estados Unidos;

J. C. C. Stewart, chefe do grupo de «Reactores» das autoridades atómicas inglesas;

P. Huet, presidente da Associação Técnica francesa para a energia nuclear.

Seminário EURATOM

O EURATOM organizou, com grande sucesso, um seminário integrado na Feira NUCLEX 66, onde se abordaram os problemas mais importantes relativos às actividades daquela organização. Dos relatórios apresentados constata-se que o EURATOM organizou para a Europa um programa indicativo dos objectivos das políticas energética e industrial até ao ano 2000, baseado nos reactores em funcionamento, em construção ou projecto; que a construção de reactores nucleares é cada vez mais necessária para satisfazer as necessidades crescentes da Europa;

que a construção de reactores intermediários (por exemplo: alta temperatura e água pesada) se justifica amplamente e que é necessária uma política comum europeia de aprovisionamento no domínio da construção das centrais nucleares.

Foram também discutidas as vantagens técnicas dos reactores a alta temperatura, sob o ponto de vista industrial, baseadas na experiência obtida com o projecto Dragon, em construção na Inglaterra sob a forma de empresa, em que o EURATOM participa com mais de 50 %.

Crê-se que com o projecto Orgel, em Ispra, que prevê a construção de um protótipo de reactor de água pesada, ao qual o EURATOM atribui grande importância, se poderão resolver alguns dos problemas da economia energética europeia.

Também o Instituto ITAL, de Wageningen, que está ligado por um contrato de associação com o EURATOM, está a realizar uma série de pesquisas científicas e práticas sobre as aplicações dos radioisótopos na agricultura.

Um dos assuntos focados foi a regulamentação e organização administrativa da protecção contra radiações nos países europeus, de que depende o desenvolvimento da indústria nuclear. O EURATOM estabeleceu normas-base a aplicar nos países membros para regulamentação das actividades nucleares, as quais foram aceites pela legislação daqueles países.

O EURATOM criou o EURISOTOP, que centraliza todas as actividades nucleares na indústria feitas sob a égide daquela organização e mantém um serviço de informação sobre a aplicação dos radioelementos.

A próxima Feira Internacional das Indústrias Nucleares será denominada NUCLEX 69 e realizar-se-á de 6 a 11 de Outubro de 1969, no local reservado à Feira Suíça das Indústrias, em Basileia.

Todos os pedidos relativos à Feira e Jornadas NUCLEX 66 podem ser endereçados ao Secretariado NUCLEX 66, 4000 Bâle, 21 — Suíça.



3.º SALÃO INTERNACIONAL DA TÉCNICA DE LABORATÓRIO, MEDIDAS E AUTOMAÇÃO EM QUÍMICA (ILMAC 66)

Este 3.º Salão realizou-se, com grande êxito, de 17 a 21 de Outubro de 1966, em Basileia, tendo sido visitado por mais de 22 000 pessoas de 41 países, que reconheceram e apreciaram a sua desenvolvida e excelente apresentação.

Os 312 expositores apresentaram aparelhos e instrumentos de 565 fabricantes de 17 nacionalidades, com elevado nível de qualidade.

Foi em nome do Conselho de Estado Suíço que o Sr. Edmund Wyss apresentou uma mensagem de boas vindas na inauguração,

salientando que, sendo Basileia o centro da indústria química suíça, oferecia, a uma manifestação deste género, condições preliminares incomparáveis, que não se poderiam encontrar noutra cidade deste país.

Também o Sr. Hermann Hauswirth, director da Feira Suíça de Amostras, declarou que para um salão profissional do género do ILMAC constituía um complemento e um enriquecimento precioso o facto de ser acompanhado de conferências científicas, tendo também expresso os agradecimentos aos organizadores e aos expositores pela excelente apresentação verificada.

O presidente da Associação Suíça dos Químicos e da Comissão de Organização do ILMAC, Sr. Max Lüthi, no seu discurso de inauguração, apontou os dois seguintes eixos importantes da história recente da Química:

- O desenvolvimento da química orgânica sintética, a partir da síntese da ureia, de Wöhler, em 1828, de que um dos numerosos frutos, no domínio dos altos polímeros, são os produtos sintéticos; e
- A descoberta da radioactividade pelos Curie no fim do século passado, ponto de partida para a utilização da energia atómica, e, em especial, a distinção de átomos com a mesma composição orgânica, os isótopos.

Assim, se hoje o átomo parece não ter segredos, isso deve-se largamente às técnicas de laboratório e de medida, em constante e fulgurante evolução.

A automação e a electrónica permitiram igualmente a obtenção de dados experimentais no mais curto lapso de tempo. O químico e o físico não devem considerar somente os aparelhos e os instrumentos como caixas bonitas com mostradores, ponteiros e botões, mas conhecer as leis da física que tornam possíveis os métodos, apreciando o seu funcionamento e as possibilidades de substituição dos instrumentos utilizados. É aqui que o ILMAC se apresenta de extraordinária utilidade.

Os mais importantes fabricantes informam, clara e ordenadamente, como hoje os processos químicos normais devem ser desenvolvidos num laboratório moderno.

As trocas de impressões dos especialistas no *stand*, reforçadas pela argumentação dos expositores, não devem ser só a maneira mais instrutiva, mas também a mais racional para decidir a aquisição dos aparelhos especialmente apropriados para o laboratório. O ILMAC ocupou uma área de exposição de 25 000 m², mas o visitante não tinha dificuldade em visitar rapidamente, nos três pavilhões, a judiciosa disposição dos assuntos em que estivesse particularmente interessado, tanto mais que o catálogo, de formato muito prático, fora antecipadamente distribuído, de modo a poder preparar a sua visita, consultando uma lista classificada, muito completa, de 126 grupos em que fora dividido o equipamento exposto.

A quantidade de aparelhos de análise apresentados foi muito considerável, tendo-se verificado uma crescente tendência para a automatização das análises e eliminação dos erros devidos a intervenção humana.

O grupo dos instrumentos de medida era igualmente extenso. Faz-se referência aos aparelhos e equipamento de regulação e *contrôle*, onde se verificava igualmente a grande variedade de esforços feitos no sentido da automatização dos laboratórios e fábricas.

O grupo de fabricantes de aparelhos, tais como autoclaves e reservatórios, aparelhos para rectificação, destilação e extracção, etc., apresentava-se com muito interesse e variedade.

Verificava-se, em relação ao equipamento de laboratório, um acentuado aumento de interesse pela larga gama apresentada. Finalmente, não se podem deixar de mencionar dois campos de actividade dificilmente enquadrados no panorama geral da exposição:

- A literatura técnica; e
- A prevenção de acidentes.

Torna-se evidente a enorme importância concedida a estes assuntos, pelo aumento de apresentação notado em cada exposição.

Comparada com as anteriores exposições, esta 3.^a ILMAC apresenta uma maior representação, com mais atractivo e novas linhas de equipamento e acessórios de todos os tipos.

1.^a REUNIÃO QUÍMICA SUÍÇA BASILEIA, 17 A 21 DE OUTUBRO DE 1966

Para responder à necessidade evidente de uma melhor informação científica, foi organizada a 1.^a Reunião Química Suíça, por ocasião da ILMAC 66, patrocinada por grande número de associações químicas suíças.

A comissão patrocinadora era constituída pela Associação Suíça dos Químicos, a Associação Suíça de Automação, a Sociedade Suíça das Indústrias Químicas, a Associação Suíça de Energia Atómica, a Sociedade Suíça de Química Médica, a Sociedade Suíça de Química Analítica e Aplicada e a Associação Suíça de Ensaios de Materiais.

Foram efectuadas 31 conferências por entidades convidadas e várias outras pelos próprios expositores, destacando-se a conferência de abertura pelo Sr. Dr. E. Ganzoni, director da Sociedade Suíça de Indústrias Químicas, sobre o tema «Alguns aspectos económicos da indústria química suíça», onde foram focados o desenvolvimento e os principais campos de actividade da indústria química suíça, que é fundamentalmente uma indústria de transformação, devido à sua situação geográfica e à falta de matérias-primas. A indústria suíça investe, por isso, em investigação 600 milhões de francos suíços anualmente, no intuito de desenvolver intensivamente os trabalhos nos laboratórios escolares e industriais, crendo que daí surgirão no futuro apreciáveis benefícios. Outras informações dadas indicam que em 1965, para um efectivo de cerca de 50 000 pessoas ocupadas na indústria química, se verificou um movimento de cerca de 51 000 francos suíços por pessoa e que os exportadores esperam que brevemente se realize a integração europeia, com a supressão eventual de discriminações aduaneiras, cuja incidência se faz actualmente sentir fortemente na economia suíça.

As conferências de carácter estritamente técnico foram subordinadas aos seguintes temas:

- «Automação de fases descontínuas dos processos químicos»;
- «As tarefas e o campo da química médica»; e
- «Aparelhos, instrumentos e métodos físico-químicos na investigação química e na prática».

Todas as conferências foram seguidas de discussão e publicadas integralmente.

Mais de 1000 participantes de 20 países assistiram a estas conferências.

Quaisquer assuntos relacionados com a reunião podem ser tratados com o secretário da entidade organizadora, a Associação dos Químicos Suíços, E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt, Falkenstrasse 12.8008, Zurich.

LABEX INTERNATIONAL 1967

De 13 a 17 de Março de 1967 realizar-se-á uma das mais importantes exposições do Mundo dedicada especialmente a aparelhos e instrumentos de laboratório, assim como às últimas novidades em equipamento especializado e auxiliar: a LABEX INTERNATIONAL.

Nesta exposição, que ocupará cerca de 10 000 m², estarão representados 128 fabricantes, que apresentarão uma completa e variada linha de material.

A LABEX INTERNATIONAL 1967 será patrocinada pela Scientific Instrument Manufacturers' Association of Great Britain e subsidiada pelos editores do Laboratory Practice e British Laboratory Ware Association.

Durante a exposição serão proferidas as seguintes conferências:

«Methods in crime detection», por H. J. WALLS, B. Sc., Ph. D. — Director do Metropolitan Police Forensic Science Laboratory.

«Analysis of oils and fats», por K. A. WILLIAMS, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. — Químico Consultor.

«Isotope techniques», por A. A. SMALES, O. B. E., B. Sc., F. R. I. C. — do Atomic Energy Research Establishment, Harwell.

«Chromatographic techniques in inorganic chemistry», por G. Nickless, B. Sc., Ph. D. — da Universidade de Bristol.

«Crystallography in biology», por C. H. CARLISLE, M. Sc., D. Phil., F. Inst. P. — do Birkbeck College, Londres.

«The Spinco Zonal Ultracentrifuge», por G. D. Birnie, B. Sc., Ph. D. — do Imperial Cancer Research Fund.

«Submicro methods of organic analysis», pelo Professor R. Belcher, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C. — da Universidade de Birmingham.

«High resolution ion exchange cellulose chromatography», por C. M. THOMPSON, M. A. — da firma W. & R. Balston, Ltd.

Todos os assuntos referentes a este acontecimento serão tratados pelos organizadores: U. T. P. Exhibitions, Ltd., Racquet Court, Fleet Street, London E. C. 4.

VII COLÓQUIO DE ESPECTROGRAFIA E DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X

Em Lyon, terá lugar, de 4 a 7 de Abril de 1967, este colóquio, organizado pelo Institut National des Sciences Appliquées (20, Avenue Albert Einstein — 69 Lyon—Villeurbanne — France), sob a presidência do Prof. LEFEBVRE, director do Instituto, e com a participação do Prof. GUINIER, director do Laboratório de Física dos Sólidos da Faculdade de Ciências de Orsay. A direcção do colóquio cabe ao Dr. J. L. de VRIES, da N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, de Eindhoven.

Tratar-se-á neste colóquio dos métodos de análise automática integrados nos processos industriais. Por outro lado, uma parte do Colóquio será consagrada à comparação das possibilidades actuais da espectrometria por fluorescência X com outras técnicas de análise, como a espectrometria de emissão no visível. Será também discutida a análise difractométrica por raios X, quer em investigação pura quer em análise industrial de rotina, com apresentação de casos concretos.

Uma sessão «extra-colóquio», em 3 de Abril, será consagrada à apresentação técnica, teórica e prática, destas técnicas, destinada aos participantes para quem qualquer destas técnicas seja menos familiar.

Todos os participantes terão à sua disposição equipamentos de difractometria e de espectrometria, em funcionamento, com especialistas encarregados da sua manipulação.

A inscrição pode ser feita até 31 de Janeiro de 1967 junto de: Philips Portuguesa S. A. R. L. (Indústria), R. Joaquim António de Aguiar, 66 — Lisboa 1

DRUPA 1967

FEIRA INTERNACIONAL DE IMPRESSÃO E PAPEL

O maior mercado mundial da indústria gráfica realizar-se-á em Dusseldorf, de 26 de Maio a 8 de Junho de 1967. Serão aí apresentados os últimos modelos de máquinas de impressão e de elaboração de papel de todas as espécies, instalações gráficas e acessórios de impressão relacionados com a indústria de fabricação e tratamento de papel, assim como com as artes gráficas.

Para informações a Câmara de Comércio Alemã em Portugal, Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa 1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, eq., Porto.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FLUIDISATION 1967

Organizado pela Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging e pela Koninklijk Instituut van Ingenieurs, deverá realizar-se na primeira quinzena de Junho de 1967, em Eindhoven, este simpósio, 73.ª reunião da Federação Europeia de Engenharia Química.

REUNIÃO EUROPEIA DE ARTES QUÍMICAS E
ACHEMA 1967

Conforme já foi noticiado, realizar-se-á em Francfort (Meno), de 21 a 29 de Junho de 1967, o 15.º Congresso-Exposição de Aparelhagem Química e o Encontro Europeu de Artes Químicas, que compreende as seguintes manifestações:

- Uma sessão solene e ciclo de conferências da Gesellschaft Deutscher Chemiker;
- A reunião anual e o ciclo de conferências de 1967 da Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure;
- Os ciclos anuais de 1967 da DECHEMA.

O programa das conferências científicas e a discussão dos assuntos expostos constituem a maior atracção do Congresso-Exposição. Os temas das conferências são os seguintes:

- 1 — Condução da reacção industrial: a transformação química em leito turbulento e em leito fixo; 2 — Gases residuais, águas residuais, desperdícios; 3 — Técnicas de baixas temperaturas; 4 — Problemas de estanqueidade na técnica química; 5 — Métodos rápidos e automatização da análise; 6 — Métodos cromatográficos; 7 — Técnica de medidas; 8 — Comando e regulação; 9 — Problemas de materiais e de corrosão nos processos químicos novos ou modificados; 10 — Matérias plásticas na construção da aparelhagem química; 11 — Aplicação dos métodos de pesquisa da exploração aos problemas de técnica química.

A AICHEM 1967 apresentará em 81 000 m² de superfície útil de exposição os desenvolvimentos científicos e técnicos, nos seguintes grupos:

- 1 — Pesquisa; 2 — Literatura; 3 — Química; 4 — Técnica do laboratório; 5 — Técnicas de exploração; 6 — Ciência e técnica nucleares; 7 — Técnica de medida, de regulação e de automatização; 8 — Técnica dos materiais.

O grupo mais importante é constituído pelas técnicas de exploração, com os seus subgrupos «Processos e fases de processos da técnica química», «Bombas, compressores e válvulas», «Estudos, desenhos e construção de instalações completas», «Prevenção de acidentes e protecção do pessoal», «Aparelhagem e acessórios», «Meios e máquinas de condicionamento».

Em relação a 1964, o Congresso-Exposição AICHEM 1967 disporá de um outro pavilhão novo de 30 000 m² de superfície total, no qual serão colocados os grupos de exposição das «Bombas, dos compressores e válvulas», assim como a «Técnica dos materiais». O *Anuário AICHEM 1965-1967*, que aparecerá em fins de 1966 em três volumes, será enviado a todos os visitantes do Congresso-Exposição AICHEM 1967, após o envio do boletim de inscrição provisório.

A Reunião Europeia de Artes Químicas e o Congresso-Exposição AICHEM, que lhe está ligado, são o produto de uma estreita colaboração entre químicos, físicos e engenheiros, construtores e utilizadores da aparelhagem científica e técnica. Participaram na última Reunião Europeia de Artes Químicas, em 1964, 22 751 congressistas, 842 repórteres da imprensa profissional e diária,

dos serviços de telecomunicações e televisão, 16 945 estudantes e 90 103 profissionais. Estiveram representados 56 países. Todos os assuntos relacionados com esta Reunião poderão ser tratados directamente com

DECHEMA
6, Frankfurt (Main) 7
Postfach 7746
Alemanha

APPLICATIONS OF OPERATIONAL RESEARCH
TO THE CHEMICAL INDUSTRY

Realizar-se-á em Francfort (Meno), de 20 a 29 de Junho de 1967, durante a reunião da Federação Europeia dos Engenheiros Químicos, o simpósio «Applications of Operational Research to the Chemical Industry», organizado pela American Chemical Society.

Os resumos das comunicações a apresentar neste simpósio deverão ser entregues até 30 de Novembro de 1966. As comunicações, em inglês ou francês, serão enviadas ao Prof. D. J. WILDE, Department of Chemical Engineering, Stanford University, Stanford, California 94305. As comunicações que forem recebidas até 31 de Março de 1967 serão traduzidas simultaneamente em outras línguas, durante a apresentação dos trabalhos. As comunicações aceites serão *copyrighted* pela American Chemical Society, para publicação na *Industrial and Engineering Chemistry* e (em alemão) na *Dechema Monographie*, o jornal da Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, que patrocina a reunião.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ÉSTERES
FOSFÓRICOS NATURAIS

A Chemical Society está a organizar um simpósio sobre este tema, que deverá ter lugar em Newcastle upon Tyne, de 10 a 12 de Julho de 1967, e deverá abranger a estrutura, função e biossíntese de fosfatos naturais.

Entre os participantes neste colóquio espera-se que figurem:

Prof. C. E. BALLOU, University of California, USA

Prof. F. CRAMER, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, Alemanha

Prof. B. L. HORECKER, Yeshiva University, New York, USA

Prof. H. G. KHORANA, University of Wisconsin, Madison, USA

Prof. LORD TODD, University of Cambridge.

Será aceite um reduzido número de comunicações curtas, para inclusão no programa. Os autores que pretendam apresentar as suas contribuições devem enviar o respectivo título e resumo provisório ao presidente:

The Organizing Committee, International Symposium on Naturally Occurring Phosphoric Esters, School of Chemistry, The University, Newcastle upon Tyne, 1, Inglaterra.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CORRINS

Esta reunião terá lugar na Universidade de Nottingham, de 17 a 19 de Julho de 1967, e é organizada pela Chemical Society e pela I. U. P. A. C.

O International Symposium on Corrins englobará a síntese, estrutura e propriedades destes compostos, incluindo a vitamina B₁₂. A apresentação destes tópicos será feita pelos seguintes cientistas:

Prof. R. B. WOODWARD (Harvard University)
 Prof. A. ESCHENMOSER (ETH, Zürich)
 Prof. D. M. HODGKIN (University of Oxford)
 Dr. R. J. P. WILLIAMS (University of Oxford)
 Dr. F. WAGNER (Tech. Hochschule, Stuttgart)

Serão aceites pequenas comunicações, que se incluirão no programa, sendo o seu número estritamente limitado.

Os interessados em apresentar comunicações deverão contactar directamente com o Prof. A. W. JOHNSON, Department of Chemistry, University of Nottingham, Inglaterra, enviando-lhe o título e um resumo provisório do trabalho, antes de 31 de Dezembro de 1966.

Informações mais pormenorizadas sobre este simpósio podem ser pedidas a:

The General Secretary
 The Chemical Society
 Burlington House
 London, W. 1.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLUTION PROPERTIES OF NATURAL POLYMERS

A Chemical Society levará a efeito no Departamento de Química da Universidade de Edinburgh, de 25 a 27 de Julho de 1967, o International Symposium on Solution Properties of Natural Polymers.

Discutir-se-ão alguns dos seguintes assuntos:

- a) Recent advances in technique to obtain size and shape;
- b) Particular aspects of solution behaviour, e. g. aggregation and polyelectrolyte effects;
- c) Hydrodynamic properties.

No programa estão incluídas conferências, por convite, baseadas naqueles assuntos e preferidas pelos seguintes professores:

Prof. J. F. FOSTER (Purdue University, U. S. A.)
 Prof. G. GEE, F. R. S. (University of Manchester)
 Dr. G. A. GILBERT (University of Birmingham)
 Dr. D. A. I. GORING (Pulp and Paper Institute of Canada, Montreal, Canada)
 Prof. E. HUSEMANN (Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, Germany)
 Dr. P. JOHNSON (University of Cambridge)
 Prof. C. TANFORD (Duke University, Durham, U. S. A.)
 Prof. J. VINOGRAD (California Institute of Technology, U.S.A.)

Os interessados em apresentar comunicações devem entrar em contacto com o Dr. C. T. GREENWOOD, Department of Chemistry, The University, West Mains Road, Edinburgh, 9, Escócia, antes de 31 de Dezembro de 1966.

Todas as conferências por convite e as comunicações serão publicadas nas séries das Special Publications, da Chemical Society.

Os resumos não circularão antes da reunião.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL

REACTIONS OF OXYGEN WITH ORGANIC COMPOUNDS

O Stanford Research Institute está organizando um simpósio internacional, financiado pelo Governo dos Estados Unidos e pela indústria, a fim de examinar o estado corrente das reacções de oxigénio com compostos orgânicos.

O simpósio realizar-se-á no Jack Tar Hotel, em São Francisco, de 28 de Agosto a 1 de Setembro de 1967. Espera-se que participem neste simpósio acerca de 300 pessoas.

Todos os cientistas interessados em participar no programa deverão enviar, até 1 de Fevereiro de 1967, um resumo da comunicação, contendo 200 a 1000 palavras, a fim de ser apreciada, ao Dr. THEODORE MILL, Stanford Research Institute, Menlo Park, California 94025.

O resumo deverá salientar a novidade e a importância dos trabalhos propostos.

Por volta de Abril de 1967, a Comissão de Revisão informará todos aqueles que enviaram resumos e pedirá, se necessário, o trabalho completo para pré-impressão. Esses trabalhos serão enviados pelo correio a todos os participantes registados na Conferência, por volta de 1 de Agosto.

As pré-impressões, apresentações orais e discussões serão em inglês. A Comissão de Revisão editará traduções em inglês fornecidas pelos autores, se for necessário.

Programa: Solicitam-se resumos sobre quaisquer aspectos das reacções de oxigénio com compostos orgânicos, excepto com reacções de combustão ou fotoxidção na atmosfera a diluições altas.

Os assuntos que se consideram de maior interesse para discussão são os que a seguir se mencionam:

A) Homogeneous free radical oxidations

1. Comparison of liquid-phase and gas-phase reactions
2. General effects of concentration, temperature, and conversion on changes in rate and mechanism
3. Effects of substituents on absolute and relative rates and on products
4. The existence and importance of C-C cleavage in rearrangement of alkylperoxy radicals
5. Cleavage of alkoxy radicals
6. Mechanisms of cleavage of C=C bonds to carbonyl compounds
7. Metal ion catalysis
8. Termination reactions

B) Heterogeneous oxidations

1. Wall effects in free radical reactions
2. Action of heterogeneous catalysts (correlations with structure of organic compounds or with the properties of the catalyst)
3. Electrochemical and fuel cell reactions

C) Other oxidations

1. Acid-and base-catalyzed oxidations
2. Photooxidations; reactions of singlet O₂
3. Biological and enzyme-catalyzed reactions of oxygen
4. Reactions of ozone

D) Oxidations of polymers

E) Thermochemistry of oxidation

F) Applied problems in oxidation

1. Antioxidants and stabilization
2. Improvement of accelerated aging tests
3. Selectivity in oxidation
4. Other specific problems

THE APPLICATION OF AUTOMATION IN THE PROCESS INDUSTRIES

O Koninklijk Instituut van Ingenieurs e a Institution of Chemical Engineers realizam uma reunião conjunta em Outubro de 1967, em Amsterdão, simultâneamente com a exposição de instrumentos «Het Instrument» em Utreque, baseada no tema:

The Application of Automation in the Process Industries

A reunião durará dois dias e espera-se apresentar dezóito comunicações em quatro sessões plenárias.

A língua oficial é a inglesa.

O programa da reunião, embora abranja o equipamento de *contrôle* e computação, focará estes assuntos principais:

1. Practical process experience and requirements
2. The influence of automation on future process design.

Pretendem salientar-se os pontos mais importantes para posteriores desenvolvimentos do sistema, sob o ponto de vista do utente.

Informações:

H. D. ANDERSON, C. Eng., M. I. Chem. E.,
Hon. Secretary,
The Institution of Chemical Engineers,
16, Belgrave Square,
London S. W. 1.

ou

Ir. Th. W. WILLEMSE,
Centraal Technisch Instituut TNO,
P. O. Box 614
The Hague

KUNSTSTOFFE 1967

FEIRA INTERNACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE PLÁSTICOS

Esta feira especializada, considerada como o Mercado Mundial dos Plásticos, terá lugar em Dusseldorf de 5 a 12 de Outubro de 1967. Nela, firmas produtoras de todo o Mundo apresentarão matérias-primas e semimanufacturadas e produtos de plástico para todos os fins, assim como máquinas, ferramentas e aparelhos para elaboração de plásticos.

Podem pedir-se informações à Câmara de Comércio Alemã em Portugal, Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa-1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, esq., Porto.

XI CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Deverá ter lugar na Universidade Hebraica de Jerusalém a XI ICC, em 1968. O organizador é o Prof. S. SAREL, The Hebrew University, P. O. Box 1172, Jerusalém, Israel

VI SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE REACTIVIDADE DE SÓLIDOS

No Research Laboratory da General Electric Company, P. O. Box 1088, Schenectady, New York 12301, USA, o Dr. P. CANNON organiza o VI Simpósio Internacional sobre Reactividade de Sólidos, que deverá ter lugar em Agosto de 1968.

INTERKAMA 1968

FEIRA E CONGRESSO INTERNACIONAIS DA TÉCNICA DE MEDIÇÃO, ELECTRÓNICA E AUTOMAÇÃO

O objectivo da Interkama, a realizar em Dusseldorf de 9 a 15 de Outubro de 1968, é mostrar o actual nível da técnica de medição e automação através de demonstrações e discussões sobre temas da especialidade. A exposição inclui aparelhos e instalações da técnica de medição, regularização e automação, bem como aparelhos de análise, aparelhos de *contrôle*, instalações e aparelhos electrónicos, aparelhos de medição para laboratórios, calculadoras, etc.

Podem pedir-se informações à Câmara de Comércio Alemã em Portugal, Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa-1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, esq., Porto.

GIFA 1968

FEIRA INTERNACIONAL DE FUNDIÇÃO

Em Dusseldorf realizar-se-á, no Outono de 1968, a Feira Internacional de Fundição, abrangendo máquinas e instalações de fundição, bem como matérias-primas e produtos de todas as espécies, relacionados com esta indústria.

A GIFA deverá apresentar o grande progresso alcançado na forma e nos processos de fundição, bem como na racionalização e automação nos sectores mais importantes desta indústria.

Informações: Câmara de Comércio Alemã em Portugal, Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa-1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, esq., Porto.

PUBLICAÇÕES

METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

HOUBEN-WEYL.

4.^a edição, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART

O já clássico tratado «Métodos da Química Orgânica» que Th. WEYL fundou e S. HOUBEN continuou, tornou-se importante obra basilar na bibliografia química internacional. Desde o aparecimento da última terceira edição de quatro volumes decorreram já quase trinta anos, de modo que, já há muito, se fazia sentir a necessidade de uma nova edição, o que se tornou, no entanto, difícil durante os anos de guerra e após-guerra. Deve-se ao espírito de iniciativa do Prof. Dr. OTTO BAYER, de Leverkusen, o reaparecimento da obra sob nova forma, muito mais ampla. Esta é elaborada pelo trabalho de cooperação magna de investigadores universitários e industriais. Está planeado um tratado de cerca de dezasseis volumes, dos quais já foram publicados os que a seguir se indicam:

- Vol. I, parte I — *Allgemeine Laboratoriumspraxis* — 1958. W. Aehnelt, O. Bayer, K. Bratzler, F. Cramer, W. Grassmann, L. Kratz, G. Manecke, H. Schwarz, K. Sigwart, E. Wiedmann. XLII, 1048 pp.
- Vol. I, parte II — *Allgemeine Laboratoriumspraxis* — 1959. A. Berthmann, W. Buch, W. Bung, H. Jonas, Th. Lange, H. Lieb, F. Möller, Eugen Müller, H. Rumpf, G. Schiller, A. Wingler. XLV, 1017 pp.
- Vol. II, parte I — *Analytische Methoden* — 1953. F. Arndt, F. Hein, I. Hennig, P. Kurtz, H. Roth, A. Wagner, F. Zinnecke. XXII, 1070 pp.
- Vol. III, parte I — *Physikalische Forschungsmethoden* — 1955. F. Becker, H. J. Cantow, H. Götte, W. Luck, A. Magnus, K. Rast, G. V. Schulz, K. L. Wolf, H. Hoyer. XXIX, 954 pp.
- Vol. III, parte II — *Physikalische Forschungsmethoden* — 1955. E. Asmus, R. Brill, E. Brüche, D. Brück, K. Cruse, T. Förster, U. Fritze, H. Gold, W. Kast, E. Müller, K. Rast, F. Würstlin. XXVIII, 1078 pp.
- Vol. IV, parte II — *Allgemeine Chemische Methoden* — 1955. B. Helferich, H. Henecka, G. Hesse, H. Koch, J. Krebs, H. Simon, K. Stetter, F. Weygand, K. Wimmer, K. Ziegler. XXVIII, 1004 pp., DM. 220.
- Vol. V, parte III — *Halogenverbindungen Fluor und Chlor* — 1962. E. Forche, W. Hahn, R. Stroh. XLIX, 1217 pp., DM. 262.
- Vol. V, parte IV — *Halogenverbindungen Brom und Jod* — 1960. N. Kreutzkamp, H. Meerwein, A. Roedig, R. Stroh. XLVII, 894 pp.
- Vol. VI, parte II — *Sauerstoffverbindungen I* — 1963. E. Bayer, A. Berthmann, W. Herrmann, R. Köster, H. Ratz, F. Schmidt, F. Sinn, W. Simmler. XLVIII, 952 pp., DM. 220.
- Vol. VI, parte III — *Sauerstoffverbindungen I* — 1965. G. Dittus, H. Kröper, H. Meerwein. XLVII, 832 pp., DM. 212.

- Vol. VI, parte IV — *Sauerstoffverbindungen I* — 1966. G. Baumeier, G. Dittus, H. Kröper, W. Lürken, E. Müller, J. Sand, B. Zeeh. XLVIII, 787 pp. DM. 220.
- Vol. VII, parte I — *Sauerstoffverbindungen 2* — 1954. Otto Bayer. XXII, 556 pp.
- Vol. VIII, parte I — *Sauerstoffverbindungen 3* — 1952. R. Criegee, H. Henecka, P. Kurtz, S. Petersen, H. F. Piepenbrink. XVIII, 775 pp.
- Vol. IX, parte I — *Schwefel, Selen, Tellur-Verbindungen* — 1955. H. Böhme, J. Goerdeler, F. Muth, A. Schöberl, A. Schönberg, A. Wagner. XXXI, 1337 pp.
- Vol. X, parte III — *Stikstoffverbindungen I* — 1965. E. Enders, C. Grundmann, R. Pütter, K. H. Schündehütte, C. Süling. XLVIII, 971 pp., DM. 255.
- Vol. XI, parte I — *Stikstoffverbindungen 2* — 1957. H. Glaser, F. Möller, G. Pieper, R. Schröter, H. Söll. LVIII, 1178 pp.
- Vol. XI, parte II — *Stikstoffverbindungen 2/3* — 1958. H. Bestian, A. Dorlars, H. Freytag, J. Nentwig, H. Schnell, Th. Wieland. XLVIII, 840 pp.
- Vol. XII, parte I — *Phosphorverbindungen I* — 1963. K. Sasse. LXXII, 683 pp., DM. 166.
- Vol. XII, parte II — *Phosphorverbindungen 2* — 1964. K. Sasse. LXXXVII, 1132 pp., DM. 280.
- Vol. XIV, parte I — *Makromolekulare Stoffe I* — 1961. H. Cherdron, W. Franke, H. Gröne, V. Jaaks, W. Kern, R. Kretz, R. C. Schulz, H. Wilms, A. Wohnhas. XLV, 1360 pp., DM. 287.
- Vol. XIV, parte II — *Makromolekulare Stoffe 2* — 1963. H. Herlinger, H. Hoffmann, E. Husemann, E. Istel, W. Kern, H. Krimm, E. Müller, H. Rinke, R. Schmitz-Josten, P. Schneider, R. Werner. I, 1251 pp., DM. 272.

Nomeadamente pela colaboração de profissionais excelentes, provenientes da indústria química, foi possível, pela primeira vez, fazer referência crítica aos resultados conhecidos através da literatura das patentes e até dos arquivos fabris.

O Prof. EUGENIO MÜLLER (TUBINGEN), editor principal, a quem a casa Georg Thieme confiou a coordenação da obra, tem como colaboradores mais destacados os Profs. OTTO BAYER (Leverkusen), HANS MEERWEIN (Marburg), já falecido, e K. ZIEGLER (Mulheim), prémio Nobel, nomes que, sem dúvida, garantem o valor e o nível do tratado. Além disto, cada volume tem a colaboração de especialistas bem conhecidos e atrás mencionados. Numerosas tabelas, figuras, gráficos e, de um modo geral, a apresentação da obra justificam o preço, igualmente indicado. É evidente que apenas os processos de preparação mais úteis são destacados, e não simplesmente processos de formação. Fez-se o possível por incluir em cada volume a respectiva literatura até meio ano antes da sua publicação.

É modelar a razão de ordem da obra que consta dos títulos indicados dos volumes já publicados. Assim após a parte geral e analítica, publicaram-se os volumes sobre métodos físicos em química orgânica em três partes. Mas a parte principal é dedicada aos processos químico-preparativos. Num volume à parte, são considerados técnicas gerais dos processos particulares de oxidação, redução, catálise e fotoquímica, aplicação de isótopos, etc.

A parte especial trata dos métodos de preparação e transformação das diferentes classes de compostos orgânicos: aos hidrocarbonetos seguem-se, em conformidade com o sistema periódico lido da direita para a esquerda, os compostos de carbono com halogéneos, oxigénio e análogos, azoto, silício, boro, e com metais. Não só a preparação de compostos macromoleculares e naturais, como a síntese de corantes orgânicos merecem capítulos especiais, a publicar ainda, sem falar do índice geral.

É natural que não se trate de uma obra da índole do Beilstein, mas sim da descrição das técnicas de obtenção e transformação dos compostos, recorrendo-se a exemplos escolhidos com critério especial.

A presente resenha não pode entrar em pormenores que digam respeito a cada um dos volumes já publicados, cuja descrição devia ter sido feita já a partir de 1958, quando apareceu o primeiro volume. De qualquer modo trata-se de um tratado com valor especial que muito enriquece a biblioteca da Sociedade Portuguesa de Química e Física. Só é pena que a língua alemã, em que a obra é publicada, seja ainda pouco espalhada entre nós.

KURT JACOBSON

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Foi publicado o relatório de 1964 da Federação Europeia de Engenharia Química. Esta Federação, que é caracterizada pela associação livre na Europa de 42 grupos técnico-científicos de interesse geral, tem 11 anos de existência. O seu objectivo é encorajar a Engenharia Química a responder às necessidades da indústria química ou das indústrias que a ela estão ligadas em processos contínuos e económicos e agir eficazmente e em larga escala.

Uma das tarefas essenciais da Federação é obter a colaboração de personalidades europeias qualificadas da ciência e indústria, em domínios determinados, que não estejam ainda suficientemente estudados. Este trabalho tem sido realizado até agora com a organização de simpósios, sessões de estudo e congressos, assim como pela actividade dos oito grupos de trabalho seguintes: «Engenharia das Reacções Químicas», «Técnica do Vácuo», «Automação dos Processos Químicos», «Fragmentação», «Produtos Alimentares», «Poluição do Ar: Tratamento dos Gases Efluentes em Engenharia Química», «Água Doce a partir da Água do Mar» e «Destilação». Os dois últimos foram constituídos em 1964. Há ainda, actualmente, dois outros grupos de trabalho em preparação: «Programas dos Cálculos de Rotina» e «Utilização de Temperaturas Baixas e muito Baixas na Técnica Química». Nestes grupos de trabalho a Federação formou bases para um trabalho científico próprio em sectores determinados e particularmente actuais da Engenharia Química. O facto de ter confiado sempre a presidência e o secretariado de um grupo de trabalho a um grupo membro garantiu o seu carácter federativo.

O relatório anual de 1964 da Federação aparece em duas partes e faz, na primeira, uma descrição pormenorizada do trabalho realizado em 1964, contendo os nomes das personalidades que colaboram nos diferentes órgãos e grupos de trabalho da Federação.

Por outro lado, sob o título «Actividade Técnico-Científica», descreve as manifestações realizadas no domínio da Engenharia Química, no âmbito da Federação. Estas manifestações foram: A «Reunião Europeia das Artes Químicas — 1964», em que tomaram parte, em Junho, em Francfort, 131 483 participantes da Alemanha e estrangeiro. Encontram-se aí também os temas das 6 comunicações em assembleia plenária e os 9 grupos, que apresentaram 171 comunicações seguidas de discussão, assim como informações sobre a publicação destas comunicações. O «Terceiro Simpósio Europeu sobre Engenharia das Reacções Químicas», organizado em Setembro, em Amsterdão, pelo grupo de trabalho do mesmo nome, sobre o tema principal: «A Confrontação da Ciência e da Prática no Desenvolvimento dos Processos», reuniu 480 especialistas provenientes dos países europeus. O «Encontro Anual 1964 dos Engenheiros de Processo», no qual tomaram parte, em Outubro, em Basileia, 1200 participantes de países europeus, e as «Jornadas Finlandesas da Química 1964», realizadas em Helsínquia, em Novembro, também com participação internacional.

Em anexo ao relatório anual encontra-se um calendário das manifestações no domínio da Engenharia Química para 1965 e 1966.

Durante 1964 puderam também terminar-se os últimos trabalhos preparatórios para um Serviço Europeu Rápido de Documentação no domínio da Engenharia Química.

Em anexo ao relatório anual, encontra-se um impresso em três línguas: alemão, inglês e francês. Contém uma introdução sobre o Serviço Rápido de Documentação, um resumo sobre o modo de publicação e as possibilidades de assinatura, o esquema de classificação, a lista dos periódicos utilizados e vários espécimes.

Um esquema de classificação da documentação no domínio «Automação dos Processos Químicos» foi também estabelecido pelo grupo de trabalho do mesmo nome. A pedido, pode-se obter este esquema.

A parte II do relatório anual da Federação contém os relatórios de trabalho das sociedades-membro e das sociedades correspondentes, nos quais se verifica o trabalho realizado por esses grupos no domínio da Engenharia Química. A parte II apresenta também uma longa lista de personalidades que trabalham no domínio da Engenharia Química nos diferentes países.

O relatório anual de 1964 da Federação (partes I e II) está publicado num volume de 335 páginas, formato A4. Foi organizado pelo Secretariado-Geral da Federação, Secção de Francfort s/M, Theodor-Heuss-Allee 25, que é administrado, a título honorífico, pela DECHEMA. A pedido, pode-se obter este relatório em alemão, inglês ou francês. (Participação nas despesas: 25 DM para os membros dos grupos associados, 50 DM para os não membros).

THE GEOMETRICAL ABERRATIONS OF GENERAL ELECTRON OPTICAL SYSTEMS

- I. The Conditions Imposed by Symmetry
- II. The Primary (Third Order) Aberrations of Orthogonal Systems, and the Secondary (Fifth Order) Aberrations of Round Systems

A Royal Society publicou este trabalho, em dois volumes, por P. W. HAWKES, do Cavendish Laboratory and Peterhouse, de Cambridge, ao preço de £ 1.8.0, que pode ser pedido directamente (The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W.1) ou por intermédio da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

DEFORMATION OF SOLIDS BY THE IMPACT OF LIQUIDS

Em Junho de 1965 a Royal Society organizou este simpósio, cujas comunicações vão agora ser publicadas em volume, ao preço de £ 1.4.0.

Os trabalhos apresentados foram os seguintes:

1. Introduction, por F. P. BOWDEN, F. R. S.
- I. The Physics of Impact and Deformation
2. High-speed liquid impact, por J. H. BRUNTON
 3. Stress waves, deformation and fracture caused by liquid impact, por J. E. FIELD
 4. Formation of micro jets, por F. P. BOWDEN, F. R. S.
 5. Oblique impact of a jet on a plane surface, por Sir GEOFFREY TAYLOR, F. R. S.
 6. The application of dislocation etching techniques to the study of liquid impacts, por K. H. JOLLIFFE
 7. Multiple impact experiments and initial stages of deformation, por G. P. THOMAS
 8. The deformation of steam turbine materials by liquid impact, por J. B. MARRIOTT e G. ROWDEN
 9. Disintegration of raindrops by shockwaves ahead of conical bodies, por D. C. JENKINS
- II. Rain Erosion of Aircraft
10. Practical aspects of rain erosion of aircraft and missiles, por A. A. FYALL
 11. General view on rain erosion tests in Germany, por H. BUSCH, G. HOFF e G. LANGBEIN
- III. Erosion of Steam Turbine Blades
12. Observation of events leading to the formation of water droplets which cause turbine blade erosion, por D. G. CHRISTIE e G. W. HAYWARD
 13. The resistance of materials to impact erosion damage, por D. W. C. BAKER (C. E. G. B., S. E. Region Labora-

tories), K. H. JOLLIFFE (Central Electricity Research Laboratories) e D. PEARSON (C. E. G. B., Marchwood Engineering Laboratories)

14. Description of the damage in steam turbine blading due to the erosion action of water droplets, por J. CALDWELL
- IV. Cavitation
15. The collapse of cavitation bubbles and the pressures thereby produced against solid boundaries, por T. BROOKE BENJAMIN (Dept. of Applied Mathematics, University of Cambridge) e A. T. ELLIS (California Institute of Technology, U. S. A.)
 16. Shock waves from cavitation collapse, por M. S. PLESSET
 17. Damage to solids caused by cavitation, por F. G. HAMMITT
 18. An investigation of the scale effects of cavitation erosion, por K. K. SHALNEV (Institute of Mechanics, Moscow, U. S. S. R.), J. J. VARGA e D. SHEBESHTYAN (The Academy of Sciences, Hungary)
 19. Practical aspects of cavitation, por J. M. HOBBS
- V. The Application of High-Speed Liquid Jets to Cutting
20. Some aspects of rock cutting by high-speed water jets, por S. J. LEACH e G. L. WALKER

Este volume pode ser pedido por intermédio da Sociedade Portuguesa de Química e Física ou de qualquer livraria, ou ainda directamente a: The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W.1

PUBLICAÇÕES DA INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS

The Institution of Chemical Engineers anuncia a publicação das seguintes obras, que podem ser pedidas directamente, por intermédio de qualquer livraria ou ainda da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

A Problem in Chemical Engineering Design
The manufacture of acetic anhydride, por G. V. JEFFREYS, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C., A. M. I. Chem. E.
Preço: £ 1.1.0

The Interaction Between Fluids and Particles
Proceedings of the symposium held in London
Preço: £ 6.0.0

Particle Size Analysis
Publicação de doze trabalhos e respectivas discussões, apresentados numa reunião da Institution of Chemical Engineers e do Road and Building Materials Group, da Society of Chemical Industry — preço: £ 2.2.0

Process Optimisation
The views of some of the leading practitioners in this subject.
Preço: £ 1.5.0

The Less Common Means of Separation

Collection of papers given at a symposium organised by the Midlands Branch of the Institution.

Preço: £ 3.0.0

Chemical Engineering in the Metallurgical Industries

The emphasis of the papers in this book is on practice rather than theory. There are contributions from four steel companies, four manufacturers of non-ferrous metals, three colleges, and two plant manufacturers.

Much of this volume is devoted to a report of the discussion which took place after the presentation.

Preço: £ 3.10.0

Productivity in Research

Symposium concerned with the selection and organisation of research from the point of view of those who direct it rather than with the use of research results in industry. A substantial part of this volume is devoted to reporting the points raised by the speakers on discussion, and the authors answers to them.

Preço: £ 3.0.0

The Handling of Solids

The subject was chosen because hitherto the approach has tended to be «rule of thumb», but engineers are now beginning to treat the subject in a theoretical way.

The papers presented at the symposium can be considered in four main categories:

The controlled flow of solids

The cohesion of solid particles one with another in the formation of agglomerates

Continuous weighing

Problems in the handling of solids

Preço: £ 1.5.0

Catalysis in Practice

The papers discuss such problems as catalyst regeneration, techniques for improving catalyst quality, the use of «guard catalysts» to protect the main catalyst in a reactor, and the fundamental properties of fluid cracking catalysts. The processes considered include the removal of acetylene from ethylene by catalytic hydrogenation, phthalic anhydride manufacture and many others.

Preço: £ 1.10.0

Symposium on Distillation

The Institution of Chemical Engineers, at the request of the Association of British Chemical Manufacturers and the British Chemical Plant Manufacturers' Association, arranged an international symposium which was held in May, 1960. The papers then presented have been published together with a full report of the discussions.

Preço: £ 4.0.0

Instrumentation and Computation in Process Development and Plant Design

The Improvement of Process Efficiency, Process Control Systems, Application of On-line Computers, Design and Use of

analogue Computers, the Use of Computer Techniques in Large and Small Companies, Conclusion of the Symposium

Preço: £ 4.0.0

Chemical Process Hazards with Special Reference to Plant Design — Vol. I

The problem of the safe operation of plant is always foremost in the mind of the chemical engineer. In view of the importance of this subject and the lack of an adequate textbook detailing the best British practice, the North Western Branch of the Institution arranged a meeting on the subject which was held in March 1960. Thirteen papers were presented and are published in the proceedings together with a full report of the interesting and factual discussions which took place.

Preço: £ 2.10.0

Chemical Process Hazards with Special Reference to Plant Design — Vol. II

So successful was the first symposium on Chemical Process Hazards that the North Western Branch of the Institution arranged a further meeting in 1963. This volume, a «paper-back», is a worthy continuation of volume I.

Preço: £ 1.10.0

The Scaling-up of Chemical Plant and Processes

An important decision to be taken in the development of new processes is whether or not to utilise a pilot plant and, if so, how the results so obtained should be interpreted. The literature on this subject has been scanty so the Chemical Engineering Group of the Society of Chemical Industry and The Institution of Chemical Engineers joined with two Dutch societies, Het Koninklijke Instituut van Ingenieurs (Chemical Engineering Group) and De Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (Section for Chemical Technology), in a symposium. The papers presented have been published together with a full report of the ensuing discussions: in fact, 25 per cent of the editorial matter is devoted to this. The papers published cover a wide field, including introductory ideas of scaling-up and the basic principles, together with their application to specific process and equipment. A paper on economic aspects is also included.

Preço: £ 3.0.0

Industrial Research Fellow Reports

N.º 1 — The Formation and Coalescence of Drops and Bubbles in Liquids, por R. JACKSON, M. A. Preço 15s.

N.º 2 — The Mixing of Powders, Pastes and Non-Newtonian Fluids, por J. R. BOURNE, B. Sc., Ph. D. Preço 15s.

N.º 3 — Nucleation and Crystal Growth including Precipitation, por D. A. BLACKADDER, B. Sc., M. A., D. PHIL. Preço 15s.

THE FLOW PAST A THIN WING WITH AN
OSCILLATING JET FLAP

A Royal Society (Burlington House, Piccadilly, London W.1) publicou este trabalho, por D. A. SPENCE, do Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hants., que pode ser pedido directamente ou por intermédio da Sociedade Portuguesa de Química e Física (preço, 12s.).

SOME ASPECTS OF THE STRATOSPHERE, MESOSPHERE
AND LOWER THERMOSPHERE

A Royal Society organizou uma discussão sobre este assunto, dirigida pelos professores D. R. BATES, P. A. SHEPPARD e A. R. SUTCLIFFE. Entre os principais trabalhos apresentados figuraram:

- M. NICOLET — Le problème physique de la stratosphère à la thermosphère inférieure.
W. PRIESTER — On the variations of the thermospheric structure.

- A. H. JARRETT and M. J. HOEY — Temperature determinations of the Earth's upper atmosphere by optical methods.
A. DALGARNO and R. J. W. HENRY — Electron temperatures in the D region.
G. V. MARR — The penetration of solar radiation into the atmosphere.
D. E. MILLER and K. H. STEWART — Observations of atmospheric ozone from an artificial Earth satellite.
J. T. HOUGHTON — Infrared emission from the stratosphere and mesosphere.
D. L. CROOM — Microwave studies of the stratosphere and mesosphere.
W. J. G. BEYNON and E. S. O. JONES — Meteorological influences in ionospheric absorption measurements.
J. S. A. GREEN — Atmospheric tidal oscillations and analysis of the mechanics.
R. J. NURGATREYD — Winds in the mesosphere and lower thermosphere.

O relatório geral desta discussão pode agora ser pedido directamente à Royal Society (Burlington House, Piccadilly, London W.1), ao preço de £ 1.4.0, ou por intermédio de qualquer livraria ou da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

