

- <sup>35</sup> R.D. Clark, e C.H. Heathcok, *J. Org. Chem.*, **41**, 1396 (1976).  
<sup>36</sup> P.A. Grieco, K. Hiroi, J.J. Reap, e J.A. Noguez, *J. Org. Chem. Soc.*, **40**, 1450 (1975).  
<sup>37</sup> K.B. Sharpless, R.F. Lauer, e A.Y. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973).  
<sup>38</sup> L.A. Khazemova, e V.M. Al'bitakaya, *J. Org. Chem. (U.S.S.R)* **6**, 941 (1970).  
<sup>39</sup> R.M. Scarborough, e A.B. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 4361 (1977).  
<sup>40</sup> P.A. Grieco, S. Gilman, e M. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, **41**, 1485 (1976).  
<sup>41</sup> Resultados não publicados obtidos em nosso laboratório.  
<sup>42</sup> T.J. Brocksom, N. Petragnani, e R. Rodrigues, *J. Org. Chem.* **39**, 2114 (1974).  
<sup>43</sup> D.N. Brattesani, e C.H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, 2279 (1974).  
<sup>44</sup> D. Van Ende, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 457 (1976).  
<sup>45</sup> M. Sevrin, D. Van Ende, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 2643 (1976).  
<sup>46</sup> A. Krief, W. Dumont, e J.N. Denis, *Tetrahedron Lett.*, 453 (1976).  
<sup>47</sup> W. Dumont, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **15**, 161 (1976).  
<sup>48</sup> M. Sevrin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 2647 (1976).  
<sup>49</sup> J. Rémon, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 3743 (1976).  
<sup>50</sup> D. Van Ende, W. Dumont, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **14**, 700 (1975).  
<sup>51</sup> C. Trindle, J.T. Hwang, e F.A. Carey, *J. Org. Chem.* **38**, 2664 (1973).

## ARTIGO

### ANÁLOGO HIDRÁULICO PARA SIMULAÇÃO DE SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

C. H. WEIS

*CTA, ITA, Departamento de Química, São José dos Campos, S. P., Brasil*

(Recebido em 12/10/78)

## INTRODUÇÃO

A variação da concentração de um participante de uma reação de eletrodo, na vizinhança do eletrodo, durante transitórios (degrau galvanostático ou potencioestático), no caso mais simples, corresponde à solução de equação de difusão:  $\partial c/\partial t = D \text{ div. } c$ . Por caso mais simples entendemos: excesso de eletrólito suporte, ausência de reações secundárias, coeficiente de difusão (D) independente do valor da concentração.

A finalidade deste trabalho é divulgar o uso de um análogo hidráulico barato e de fácil construção que permite uma visualização da evolução temporal destes perfis de concentração.

O uso deste análogo (demonstração ou prática em laboratório) facilitará ao principiante em eletroquímica entender o sentido físico de conceitos, tais como: condições iniciais, condições de contorno, transitório, regime estacionário, gradiente, divergente, etc...

O aparelho em questão é um verdadeiro computador analógico, capaz de fornecer informações quantitativas. Ao que nos consta, tal tipo de aplicação foi feito pela primeira vez por Moore<sup>1</sup> para estudo de problemas de condução de calor, análogos aos problemas de difusão. Dispositivos semelhantes foram desenvolvidos e aplicados, entre outros, por Leopold<sup>2</sup> e Scott<sup>3</sup>. Uma exposição didática e sistemática da fundamentação e aplicações da simulação analógica é apresentada por Karplus<sup>4</sup>.

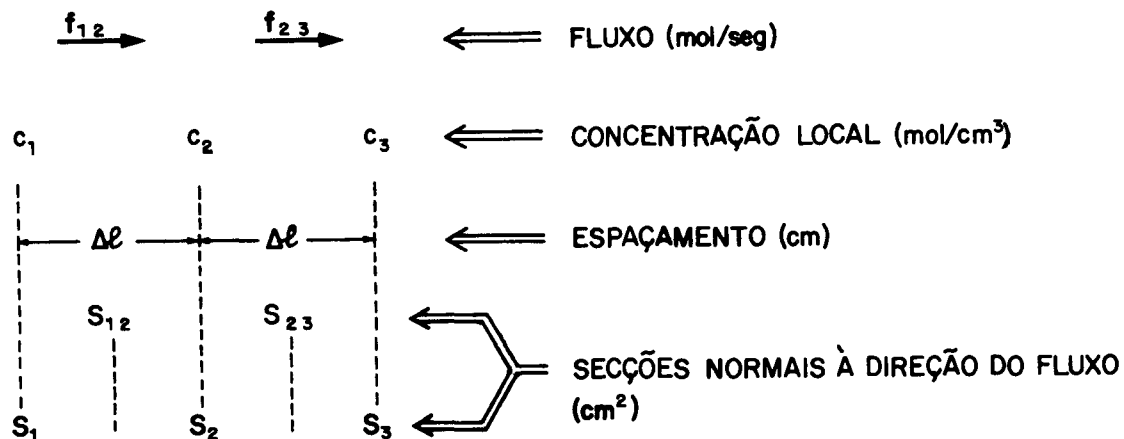
A exposição que segue visa fundamentar a correlação quantitativa entre o problema difusional e análogo hidráulico. Esta discussão mostrará como o análogo precisa ser modificado para simular respectivamente a difusão perto de eletrodos planos, cilíndricos ou esféricos.

Antes de passar ao análogo hidráulico será abordado o análogo elétrico. Este análogo elétrico é útil não só para simular problemas de difusão, mas ele também é importante por representar uma parte do "circuito equivalente" da interface eletrodo-eletrólito. Estamos pensando na impedância da Warburg<sup>5-7</sup>. Além disso, desejamos realçar que os processos de difusão envolvem parcelas "capacitivas" e parcelas "resistivas". Nossa exposição é sub-dividida assim:

- a) formulação do problema difusional "discretizando" a variável posição;
- b) circuito elétrico análogo ao problema assim discretizado;
- c) quantificação da analogia existente;
- d) o análogo hidráulico;
- e) realização física de condições de contorno no análogo hidráulico.

## FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DIFUSIONAL

Partindo da interface da solução com o eletrodo, vamos imaginar a solução dividida em "fatias" conforme esquema seguinte, onde  $l$  é a distância medida na direção da difusão, partindo do eletrodo ( $l = 0$ ) para dentro da solução.



As relações básicas a serem obedecidas são:

I) Quantidade de soluto numa "fatia" = Volume da "fatia" x Concentração média na "fatia".

II) Fluxo de uma "fatia" para outra é regida pela 1ª lei de Fick:  $f = DS(\partial c/\partial \ell)$

III) Incremento de soluto na "fatia por unidade de tempo. = Soluto que entra na "fatia" por unidade de tempo. - Soluto que sai da "fatia" por unidade de tempo.

Isto nos dá os seguintes conjuntos de equações:

I	II	III
$n_1 = (S_1 \Delta\ell) C_1$	$f_{12} = DS_{12} \frac{C_1 - C_2}{\Delta\ell}$	$\frac{dn_1}{dt} = f_{01} - f_{12}$
$n_2 = (S_2 \Delta\ell) C_2$	$f_{23} = DS_{23} \frac{C_2 - C_3}{\Delta\ell}$	$\frac{dn_2}{dt} = f_{12} - f_{23}$
--- etc ---	--- etc ---	--- etc ---

Introduzindo no conjunto III os valores dos  $n_i$  dados no conjunto I e os valores do  $f_{ij}$  dados no conjunto II resulta:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{D}{S_1} \left( \frac{S_{01} \frac{C_0 - C_1}{\Delta\ell} - S_{12} \frac{C_1 - C_2}{\Delta\ell}}{\Delta\ell} \right)$$

Notar que colocar o D fora do colchete implica em supor D independente do valor da concentração. Nestas condições as equações com diferenças finitas conforme acima, passando ao limite  $\Delta\ell \rightarrow 0$ , resultam na 2ª lei de Fick:

$$(\partial c/\partial t) = D \text{ div. } c$$

Conforme o tipo de simetria do problema os valores das áreas das secções são:

**SIMETRIA PLANA**

$$\Delta \ell = \Delta x$$

$$\left. \begin{matrix} S_1 = S \\ S_{12} = S \\ S_2 = S \end{matrix} \right\} \text{todas iguais}$$

--- etc ---

**SIMETRIA CILÍNDRICA**

$$\Delta \ell = \Delta r$$

$$S_1 = 2\pi h r_1$$

$$S_{12} = 2\pi h (r_1 + \Delta r/2)$$

$$S_2 = 2\pi h r_2$$

$$S_{23} = 2\pi h (r_2 + \Delta r/2)$$

--- etc ---

**SIMETRIA ESFÉRICA**

$$\Delta \ell = \Delta r$$

$$S_1 = 4\pi r_1^2$$

$$S_{12} = 4\pi (r_1 + \Delta r/2)^2$$

$$S_2 = 4\pi r_2^2$$

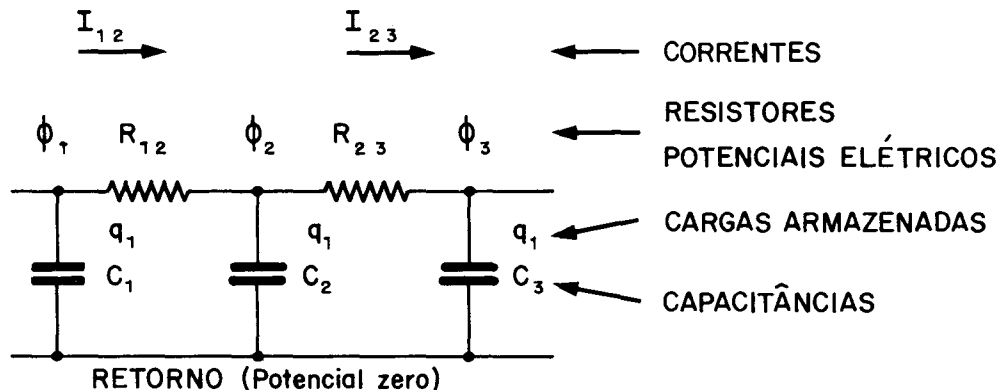
$$S_{23} = 4\pi (r_2 + \Delta r/2)^2$$

--- etc ---

Nas relações anteriores  $r$  é a distância medida a partir do *centro* do cilindro ou da esfera. É importante lembrar estas relações para o dimensionamento correto das resistências e capacitâncias no análogo elétrico e hidráulico que passaremos a analisar.

**CIRCUITO ELÉTRICO ANÁLOGO**

A cadeia (RC)<sub>n</sub> esquematizada abaixo é um análogo para a situação difusional discretizada que acabamos de analisar.



As relações básicas a serem obedecidas são:

- I) Carga num capacitor = (Capacitância do capacitor) (Tensão no capacitor)
- II) Correntes nos resistores obedecem à lei de Ohm.
- III)  $\left( \frac{\text{Incremento de carga no capacitor } j \text{ por unidade de tempo}} \right) = \left( \frac{\text{Carga que vem pelo resistor } ij \text{ por unidade de tempo}} \right) - \left( \frac{\text{Carga que vai pelo resistor } jk \text{ por unidade de tempo}} \right)$

Isto nos dá o seguinte conjunto de equações:

I	II	III
$q_1 = C_1 \phi_1$	$I_{12} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{R_{12}}$	$\frac{dq_1}{d\tau} = I_{01} - I_{12}$
$q_2 = C_2 \phi_2$	$I_{23} = \frac{\phi_2 - \phi_3}{R_{23}}$	$\frac{dq_2}{d\tau} = I_{12} - I_{23}$
--- etc ---	--- etc ---	--- etc ---

## QUANTIFICAÇÃO DA ANALOGIA EXISTENTE

Comparando as equações que regem nosso problema difusional com as que regem o circuito  $(RC)_n$  que acabamos de analisar, notamos que a analogia completa implica em impor a relação seguinte entre os *parâmetros* em jogo.

Dissipador de Energia	}	$R_{ij} = \rho \Delta \ell / (DS_{ij})$	}	notar como os $R_{ij}$ e $C_i$ variam com a distância radial no caso de simetria cilíndrica ou esférica.
Armazenador de Energia				

Também notemos que a correspondência entre as *variáveis* pode ser expressa da seguinte forma:

	$\phi = a c$	variável "intensiva"
Dependentes:	$q = \beta n$	variável "extensiva"
	$I = \epsilon f$	variável "fluxo"
Independentes:	$\tau = \eta t$	variável tempo

Nas expressões acima  $\alpha, \beta, \epsilon, \eta, \rho$  e  $\gamma$  são "*fatores de escala*". Introduzindo as expressões acima nas equações que regem o análogo elétrico notamos que:

$$\beta = \alpha \gamma \quad ; \quad \epsilon = \alpha \rho \quad ; \quad \eta = \gamma \rho$$

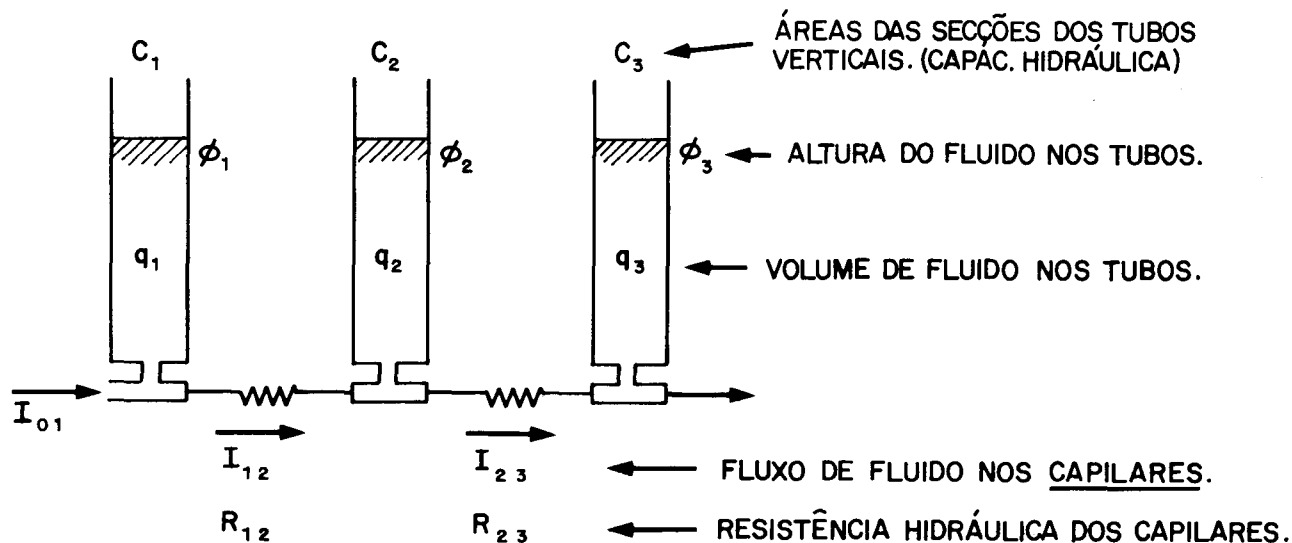
Os fatores de escala  $\beta, \epsilon$  e  $\eta$  portanto ficam automaticamente fixados, uma vez feita a escolha arbitrária dos fatores  $\alpha, \gamma$  e  $\rho$ . Para outras alternativas na escolha arbitrária de triplas de fatores de escala veja Karplus<sup>4</sup> Cap. 12 §2.

Além da analogia matemática convém destacar a profunda analogia *física* entre as situações vistas:

- o **FLUXO DE SOLUTO**, motivado pela diferença de concentração implica numa "*dissipação*" de energia livre que *degenera* em calor. A mesma coisa ocorre nos resistores do circuito  $(RC)_n$
- cada "*elemento de volume*" da solução desempenha o papel de uma "*capacitância*", isto é, "carregada" de soluto conterá energia potencial.

## O ANÁLOGO HIDRÁULICO

Nosso computador análogo hidráulico para obtenção de soluções da equação de difusão corresponde ao esquema seguinte:



As relações básicas a serem obedecidas são:

I) 
$$\frac{\text{Volume num tubo vertical}}{\text{Seção do tubo}} = (\text{Altura do fluido no tubo})$$

II) A resistência hidráulica dos capilares corresponde ao quociente:

$$\frac{\text{Diferença de nível}}{\text{Vazão do fluido pelo capilar}} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{1-2} = \frac{8}{\pi} \frac{\mu L}{R^4 dg}$$

onde  $\mu$  é a viscosidade do fluido,  $L$  é o comprimento do capilar,  $d$  é a densidade do fluido,  $g$  é a aceleração gravitacional, e  $R$  é o diâmetro interno do capilar.

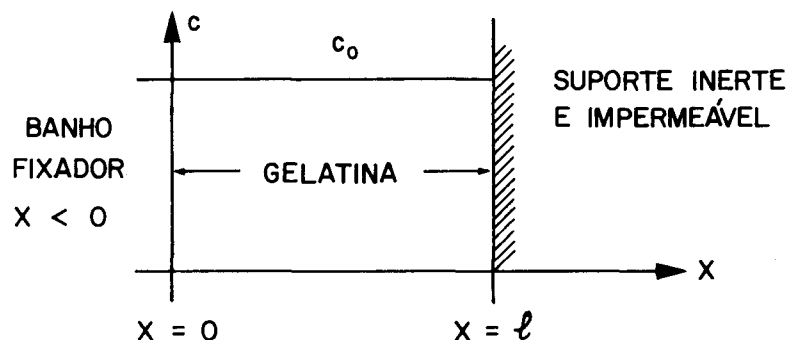
Isto implica em escoamento laminar, isto é, escoamento segundo lei de Hagen-Poiseuille. Isto é análogo a empregar resistores "ohmicos".

$$\text{III) } \left( \frac{\text{Incremento de volume no tubo vertical j por unidade de tempo.}}{\text{Volume que vem pelo capilar ij por unidade de tempo}} \right) = \left( \frac{\text{Volume que vem pelo capilar jh por unidade de tempo}}{\text{Volume que vai pelo capilar jh por unidade de tempo}} \right)$$

Empregamos  $\phi$  para alturas,  $q$  para volumes, etc., para que as equações que regem este análogo sejam idênticas ao do análogo elétrico  $(RC)_n$  já visto.

### REALIZAÇÃO FÍSICA DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO

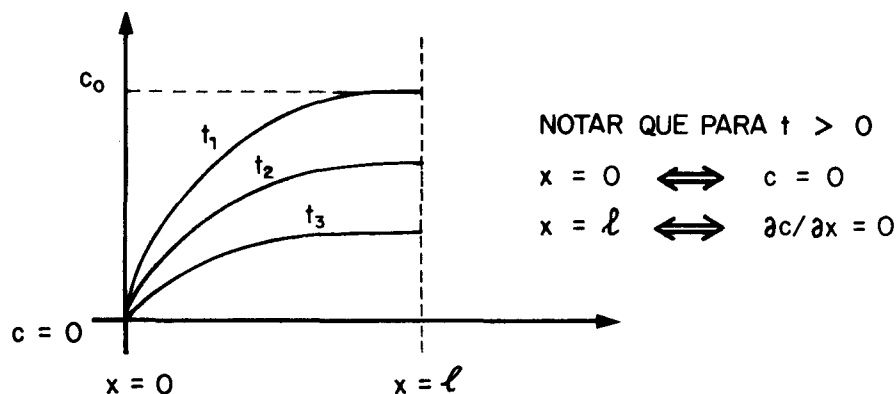
Começamos considerando um problema de difusão prático e simples: a lavagem final de um filme fotográfico. O filme foi revelado, passou pela primeira lavagem e já se encontra por muito tempo no banho fixador. A concentração do fixador ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) dentro da gelatina agora é uniforme conforme esquema seguinte:



Estas são as "condições iniciais" do nosso problema. Esquecendo o que se passa perto das bordas do filme, nosso problema pode ser considerado de "simetria plana". Um "contorno" é a superfície de gelatina em contato com o banho ( $x < 0$ ). O outro "contorno" é onde termina a gelatina e começa o suporte (celulóide, vidro, etc.) isto é, a superfície  $x = l$ .

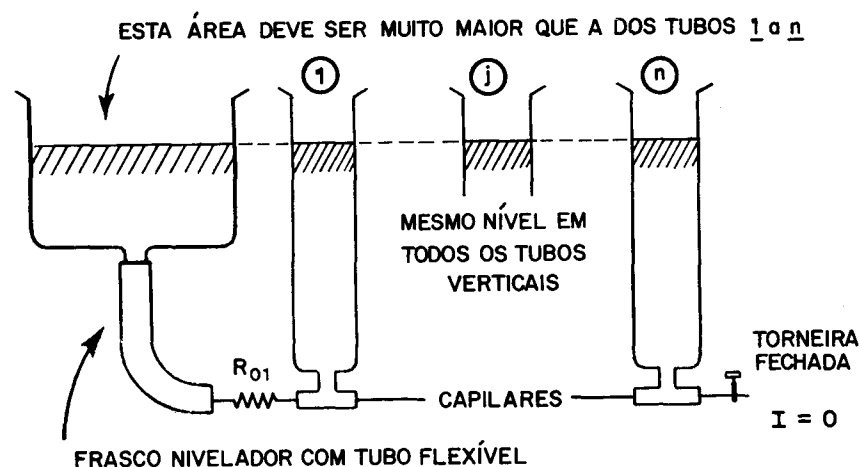
No instante  $t = 0$  passamos o filme para um banho de água pura em constante renovação. Isto significa que agora  $x = 0$  obrigamos que  $C = 0$  se  $t > 0$ .

A concentração de fixador na gelatina agora vai evoluir com o tempo, conforme gráfico seguinte:



A parede *impermeável* em  $x = \ell$  implica que lá o *fluxo* do fixador deve ser sempre nulo. Um problema análogo à lavagem final seria o seguinte: uma célula de "camada delgada" (thin layer electrolysis) de espessura  $\ell$  contém uma concentração uniforme de  $\text{Cu}^{++}$ . No instante  $t = 0$ , o potencial é mudado num "salto" instantâneo para um valor muito catódico, isto é, obrigamos  $C \approx 0$  para  $x = 0$ . A corrente ( $I_{01}$ ) que começa com um valor muito elevado, irá diminuindo gradativamente.

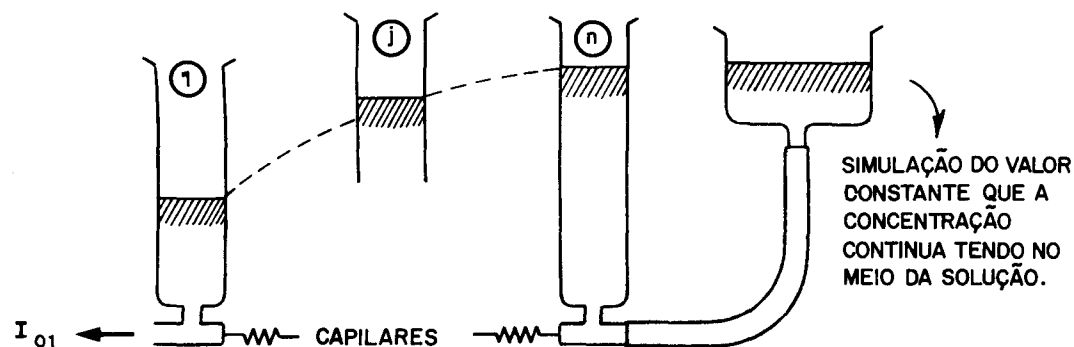
Este tipo de problema pode ser simulado hidraulicamente conforme esboço abaixo:



No instante  $t = 0$  abaixamos "instantaneamente" o frasco nivelador para  $\phi_0 = \text{ZERO}$ . Observe como os níveis nos tubos 1 a  $n$  irão variar com o tempo! Retirando o frasco nivelador podemos obter  $I_{01}$  em função do tempo. Basta recolher o que escoar num cilindro e usar o cronômetro! *Levantar e abaixar* o frasco nivelador da esquerda de acordo com um movimento harmônico simples,  $\phi_0 = \text{CONSTANTE} \sin \omega t$ , corresponde à aplicação de um potencial ( $\approx C_0$ ), que varia *senoidalmente* com o tempo.

Substituindo o frasco nivelador da esquerda por uma *bomba de vazão constante* que é ligada no instante  $t = 0$ , simulamos a condição de contorno correspondente a uma *função degrau galvanostática*. Como bomba de vazão constante pode ser empregada uma bureta com embolo acoplado a um motor. Buretas deste tipo são usadas em tituladores automáticos. Inverter o sentido da corrente corresponde a inverter o sentido do movimento do embolo.

Eletrólises efetuadas num eletrodo tipo *disco rotativo* ou em situações similares corresponde a limitar a ocorrência de gradientes de difusão numa "*camada limite de NERNST*". As condições de contorno no eletrodo ( $x = 0$ ) são as mesmas como visto até agora. *O que muda é a situação em  $x = \ell$* . Agora para  $x > \ell$  a concentração deve permanecer constante. Isto corresponde a modificar o análogo assim:



Para a simulação de problemas com simetria plana as secções dos tubos verticais,  $C_i$ , devem ser todas iguais. Idem para as resistências hidráulicas dos capilares  $R_{ij}$ .

Para a simulação de problemas com simetria esférica (gota de mercúrio com raio  $r_0$ ) devemos modificar as dimensões da aparelhagem conforme já foi apresentado:

$$\frac{C_1}{(r_0 + \Delta r)^2} = \frac{C_2}{(r_0 + 2\Delta r)^2} = \frac{C_3}{(r_0 + 3\Delta r)^2} = \text{etc.}$$

Isto é, as secções dos tubos verticais devem aumentar de um para o seguinte, de acordo com a lei acima. Ao mesmo tempo, os capilares devem ser encurtados, de acordo com:

$$R_{12}(r_0 + \Delta r)^2 = R_{23}(r_0 + 2\Delta r)^2 \text{ --- etc.}$$

Finalizando, voltemos a pensar no que ocorre durante a revelação do filme fotográfico: o revelador (reductor) difunde para dentro da gelatina e, dentro de cada elemento de volume de gelatina, parte do revelador é consumido numa reação com o halogeneto de prata sensibilizado lá presente. Tal tipo de problema implica numa equação mais complexa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc^n$$

onde  $kc^n$  corresponde à velocidade da reação em que é consumido o revelador. O expoente  $n$  é a ordem da reação em relação ao revelador. Deixamos ao interessado pensar de como tal situação poderia ser simulada hidraulicamente. Sugerimos pensar em tubos verticais com furos laterais (ladrões) ao lado das ligações com os capilares.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>A.D. Moore: "The Hydrocal", *Ind. Eng. Chem.* 28, 740-709 (1936)
- <sup>2</sup>C.S. Leopold: "Hydraulic analogue for the solution of problems...", *Trans. Am. Soc. Heating and Ventilating Eng. (ASHVE)* 54, 389-407 (1978).
- <sup>3</sup>R.F. Scott: "Hydraulic Analogue Computer for Studying Diffusion Problems", *Geotechnique*, 7, 55-72 (1975).
- <sup>4</sup>W.J. Karplus: "Analog Simulation: Field Problems", McGraw-Hill, New York, 1958. Especialmente: Cap. 4. Finite-difference Approximations; § 4.7 ... in cartesian coordinates; § 4.8 ... in cylindrical coordinates; § 4.9 ... in spherical coordinates; Cap. 10, Nomenclature-analog Simulation Systems; § 10.4 Hydraulic analog for the diffusion equation; Cap. 12, The Diffusion Equation and other Parabolic Equations.
- <sup>5</sup>G.C. Barker: "Theory of the Current in Alternating Current Polarograph". *Pure Appl. Chem.* 15, 239-261 (1967).
- <sup>6</sup>P. Delahay: "The Study of Fast Electrode Processes by Relaxation Methods. V.2.C. Absolutely Equivalent Circuit not Transmission Lines". Em "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 1. Delahay, ed., New York, Interscience, págs. 269-271, 1961.
- <sup>7</sup>R. Parsons: "Faradaic and Nonfaradaic Processes. V. Equivalent Circuit Approach. Em "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 7. P. Delahay, ed., New York, Interscience, págs. 197-203, 1970.

## NOTAS TÉCNICAS

### CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO PARA MEDIDA DE EMISSÕES ULTRA FRACAS.

Y. Shimizu, R. Casadei de Baptista e K. Zinner

*Instituto de Química, Depto. de Bioquímica, Universidade de São Paulo – Caixa Postal 20780,  
São Paulo - S.P. – Brasil.*

(Recebido em 7/02/1979)

## 1. INTRODUÇÃO

Inúmeras reações catalisadas por hemoproteínas dando origem a produtos esperados na clivagem térmica de certos compostos intermediários de alto teor de energia têm sido propostas nos últimos anos<sup>1</sup>. Quando estes intermediários possuem estrutura do tipo dioxetanico obtém-se, frequentemente compostos carbonílicos eletronicamente excitados.

Uma das possíveis maneiras de analisar tais sistemas consiste na observação direta de seus espectros de emissão, quando esta última chega a níveis substanciais. Outro processo, indireto, procura observar a emissão de luz resultante da transferência de energia para aceptores emissivos adequados.

A seleção destes aceptores possibilita a medida de estados eletronicamente excitados singlete ou ainda estados triplete se o aceptor possui em sua estrutura átomos "pesados" (Br, I, p.ex.) e a regra de conservação do spin é parcialmente sobrepujada.

Os espectros de emissão constituem-se, frequentemente, em importante argumento a favor de um determinado mecanismo proposto. As emissões enzimáticas "in vitro", ou ainda reações modelo, são usualmente bastante fracas tornando necessária instrumentação altamente sensível para poder medir distribuições espectrais ou até para detectá-las pura e simplesmente.

Um dos esforços pioneiros neste campo da instrumentação veio do grupo do Prof. H. Inaba no Japão<sup>2</sup>. Optaram estes autores, por um arranjo instrumental relativamente sofisticado, um analisador espectral de filtros empregando a técnica "synchronous single photon counting", SSPC.

Nossa opção tem várias modificações técnicas com relação ao processo de Inaba levando em conta a facilidade da construção mecânica e, mais importante, a maneira pela qual os resultados são obtidos e avaliados. Nossa construção visa baratear na medida do possível o custo de construção e ao mesmo tempo obter o máximo de versatilidade.