

Estudos sobre a condução eléctrica em hidrocarbonetos líquidos

PELO

Prof. João Cristóvão Cardoso

da Faculdade Nacional de Filosofia da Universidade do Brasil

O conceito de dieléctrico pode, de uma maneira geral, ser descrito em termos de condutividade e de constante dieléctrica. Variando estas duas constantes físicas em um mesmo sentido, uma seriação de seus valores coloca em posições extremas os condutores e os isolantes, termos desprovidos de significação absoluta; mas representando apenas substâncias que se caracterizam respectivamente por altas e baixas condutividades.

O quadro abaixo ⁽¹⁾ é suficientemente explicito para mostrar a correlação entre a condutividade (ou seu inverso) e a constante dieléctrica, e o modo por que se enquadram as substâncias ditas *dieléctricos*, à custa de seus valores.

10^{-20}	1	10^0	10^{10}	10^{15}	10^{20}
	80	20	6	3	2
		Diélectricos			
Condutores		Semicondutores		Isolantes	

⁽¹⁾ A. GERMANT — *Liquid Dielectrics* — John Wiley & Sons, N. York, 1933 (pág. 4).

Ficaram assim como dieléctricos aquelas cuja constante esteja compreendida entre 1 e 30.

A existência de uma condutividade mensurável, mesmo baixa, sugere a investigação da natureza da corrente através do dieléctrico e a verificação do seu carácter iónico ou electrónico.

No caso de dieléctricos sólidos, ainda que «instintivamente julgemos que a condutividade é da mesma natureza geral que a dos metais», a experiência desautoriza o exclusivismo na opinião instintiva. Haverá evidentemente a considerar a natureza própria do dieléctrico e as circunstâncias da observação.

Nos sólidos iónicos a influência de um campo intenso determina a migração iónica, seja intersticial seja através das falhas da rede, mas não nos parece bem esclarecido o que ocorre em relação aos sólidos que SERTZ ⁽¹⁾ classifica como cristais moleculares, em que ligações de covalência não conduzem a pensar em comportamento semelhante ao precedente.

Nos dieléctricos gasosos impõe-se o mecanismo iónico de condução, suficientemente baseado em dados experimentais abundantes.

A tendência geral será utilizar o modelo do gás para a representação da condução nos líquidos. De facto, como nas soluções aquosas, nas de solventes orgânicos de baixa constante dieléctrica os resultados das investigações deixam bem claro o acerto do ponto de vista, ainda que não sejam tão evidentes as provas experimentais que permitam uma extensão àqueles solventes puros.

É certo que, para determinadas constituições químicas pode, sem esforço, ser feita uma assimilação ao modelo interpretativo da condutividade da água pura, como por exemplo, nas substâncias portadoras de oxidrilos alcoólicos ou fenólicos, em que o próprio comportamento químico é coerente com este ponto de vista.

O mesmo, porém, não ocorre com hidrocarbonetos, cujas propriedades muito se afastam das que apresentam as substâncias acima mencionadas, e cujas estruturas dificilmente explicariam uma ionização.

Para estes, tem sido invocadas outras ideias, como sejam uma

(1) SERTZ — *Modern Theory of Solids*. — Mac Graw Hill Book C.^o. N. York, 1940.

condutividade de natureza fotoeléctrica, quando se não possa imaginar a presença de impurezas, estranhas ao líquido ou dele resultantes, por um processo químico qualquer. A acção da irradiação luminosa, de raios cósmicos, seria a responsável pela presença de electrons livres no dieléctrico determinando a condução.

Pretendemos com nosso trabalho investigar sobre a natureza da condução eléctrica em hidrocarbonetos líquidos. Estamos convencidos de que mais claros se tornarão os resultados de pesquisas sobre condução dieléctrica, quando se realizam sobre substâncias quimicamente definidas, em que dados estruturais ampliem os horizontes do raciocínio, favorecendo-o com possíveis analogias e quiçá uma visão teórica de certa consistência. Impõe-se evidentemente, que todo material em estudo cumpra rigorosas exigências de pureza sem o que possivelmente se invalidariam as condições acima referidas. A este respeito mais oportuno é o trabalho com líquidos cujos meios de purificação permitem de um modo geral um resultado melhor, especialmente quando se trate de substâncias bastante resistentes, sem alteração química, às variações de temperatura.

Preenchem os requisitos enunciados os três carbonetos objecto de nosso trabalho, — benzeno, tolueno, m-xylene, — sendo de acrescentar a vantagem da proximidade química, e da gradação com que se complicam as estruturas a partir do primeiro, mercê da introdução de um e dois grupos CH_3 .

Não são de prever para estas substâncias alterações de constituição nos limites das condições experimentais, principalmente se uma purificação exaustiva precedeu seu emprego. Esta mesma é, conquanto trabalhosa, de feitura razoavelmente simples, visto o bom conhecimento das constantes físicas destes carbonetos, e especialmente da cómoda ordem de grandeza de suas temperaturas de ebulição. Assim, destilações sucessivas em bom aparelho de fraccionamento conduzem a produtos bastante puros, e ainda mais, se os traços de humidade eventualmente presentes forem eliminados à custa de sódio metálico.

Procedendo desta forma, e armazenando o produto obtido ao abrigo de contaminação ulterior, encontramos em condições se não ideais, pelo menos suficientemente boas para o tipo de pesquisa a realizar.

O plano geral que nos propusemos teve, de início, o objectivo de verificar se de facto se reproduzia com as substâncias em apreço o que assinala GEMANT ⁽¹⁾ a propósito da variação da corrente com a tensão em dieléctricos líquidos, quando diz que «medidas em dieléctricos líquidos mostram que eles obedecem à lei de OHM em comparativamente baixos valores do gradiente da tensão mas não além destes. O limite entre os dois domínios fica na região entre 10 e 20 KV/cm».

Nesta última zona de tensões, menciona o mesmo autor, começa um crescimento rápido da corrente e a lei de OHM encontra-se em falha.

Procuramos também, incidentemente, apurar a existência de absorção dieléctrica encontrada por WHITEHEAD e MARVIN ⁽²⁾, pouco observada, não obstante, em dieléctricos líquidos.

Esta verificação tornava-se evidentemente necessária a uma coerência no estabelecimento das curvas de corrente-tensão bem como nas determinações da influência da temperatura sobre a condutividade, já que, havendo uma variação desta com o tempo de aplicação da tensão, tornar-se-ia difícil se não impossível, mesmo uma definição de condutividade antes de bem esclarecido o modo da variação da corrente com o tempo. Acresce, ainda, a oportunidade de ficar insinuado mais um rumo de estudo objectivando a apuração da validade dos dados adquiridos a respeito da absorção em dieléctricos sólidos para estes dieléctricos.

Todas as nossas experiências se processavam em torno de medidas de pequenas intensidades de corrente, visto a fraca condutividade do material ensaiado, que na literatura a nosso alcance aparece para as três substâncias como menor que 2×10^{-8} mho cm/cm² ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, ordem de grandeza aliás concordante com ensaios por nós mesmos realizados.

(1) A. GEMANT — *loc. cit.*, pág. 59

(2) J. B. WHITEHEAD e R. MARVIN — *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.* 48,229,1929 (apud GEMANT, *loc. cit.*).

(3) *Int. Crit. Tables.*

(4) HARRISON E. PATTEN — *Journ. Phys. Chem.*, VI, 8, pág. 568.

Nestas circunstâncias, impunha-se o emprego de instrumentos de alta sensibilidade especialmente para as determinações em baixas tensões, onde de antemão se excluía a possibilidade de uso dos galvanómetros à nossa disposição. Teria sido, neste particular, altamente vantajoso para nós dispor de uma montagem eletrométrica de válvulas, como por exemplo as descritas por SOLLER ⁽¹⁾ e por VENCE ⁽²⁾ e várias outras.

Fracassaram porém todas nossas tentativas de obter válvulas do tipo F. P. 54 (General Electric) ou D-96475 (Western Electric), ou outra qualquer cuja alta resistência de grade fosse compatível com nossos objectivos.

Resignamo-nos, assim, a usar, no caso em apreço, um electrómetro unifilar de WULF, medindo as correntes pelo método da velocidade de carga.

A célula de medidas, construimo-la com electródios de chapa de platina, rectangulares, montados por solda em suportes de vidro, como é corrente na técnica de condutância de electrólitos.

Dispositivo termostático de circulação de água a ela adaptado e funcionando em conjugação com um Ultra-termostato de HOPLER, assegurava não só estabilidade de temperatura como também a possibilidade de variá-la entre os valores desejados.

A fonte de tensão, para baixas voltagens, por bateria de acumuladores alcalinos com saída em potenciómetro, ao passo que para tensões mais altas devemos recorrer a um rectificador de válvulas cuja estabilidade de comportamento foi comprovada suficiente em intervalos de tempo de seu emprego.

Neste último caso a ordem de grandeza das correntes observadas já permitia e mesmo tornava mais cómodo o uso do galvanómetro. Empregamos instrumento de quadro móvel, HARTMAN-BROWN, de sensibilidade — $0,5 \times 10$ A. mm/m.

Os esquemas que se seguem esclarecem bem as montagens utilizadas, que aliás reproduzem disposições até certo ponto clássicas.

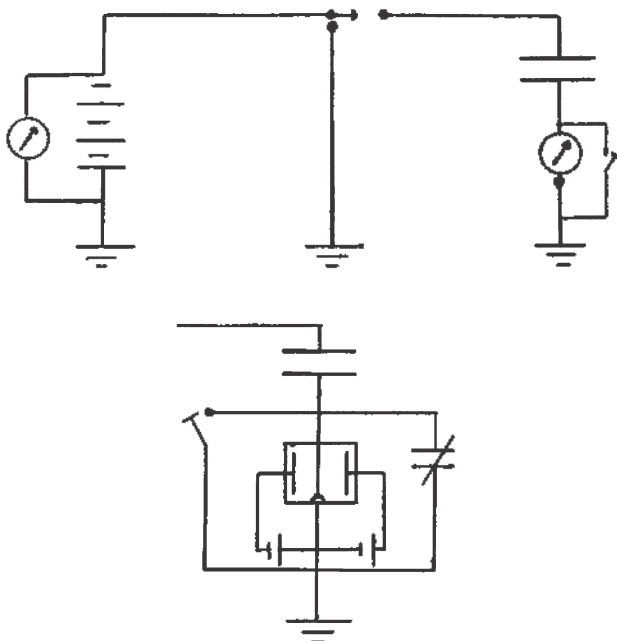
Como já foi anteriormente observado, a pesquisa da existência de absorção dieléctrica no material em estudo impunha-se como

(1) SOLLER — *Rev. Sci. Inst.*, 4,416 (1932).

(2) A. W. VENCE — *Rev. Sci. Inst.*, 7,489 (1936).

determinação preliminar indispensável à execução de medidas dotadas de sentido preciso.

Estes ensaios destinaram-se menos à verificação de ocorrência, segura, a nosso ver, não obstante a escassez e mesmo a incerteza dos dados da literatura, do que ao conhecimento da corrente que



B — Fonte de tensão
C — Capacidade conhecida
E — Electrómetro

G — Galvanómetro
R — Célula
V — Voltímetro

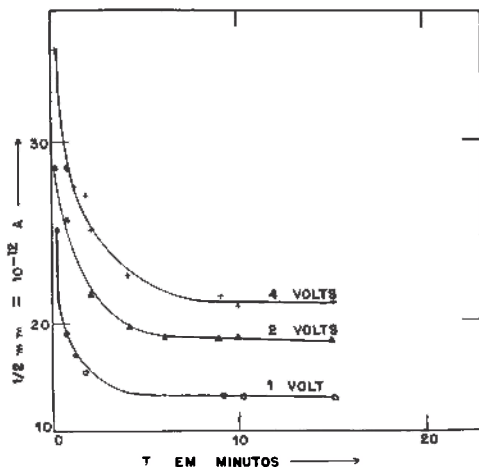
pudesse ser tomada como final e do tempo mínimo para que assumisse tal valor.

Tentativas com tensões da ordem de centena de volts e registo galvanómetro permitiram somente notar variação tão rápida que ficava inacessível a uma apuração precisa, e em falta de equipamento adequado, transferimos tais ensaios não indispensáveis no momento para ocasião mais oportuna. Investigando em baixas tensões conseguimos, porém, resultados que reputamos bastante nítidos e que

para o benzeno se acham consignados no gráfico junto, através do qual se pode apreciar um comportamento, sem dúvida, análogo ao que os trabalhos referentes a dieléctricos sólidos têm mostrado.

Neste gráfico, vale observar, o valor inicial registado não é evidentemente o que se chama de corrente inicial, mas apenas um valor obtido próximo do instante em que se liga a tensão e tomado como ponto de partida da curva. A medida que se eleva a tensão, mais penosa fica, com a técnica empregada, a realização das medidas necessárias. De qualquer modo, os resultados acima obtidos, armaram-nos com as informações requeridas pelo prosseguimento do tra-

I (T) DO BENZENO A 29° C

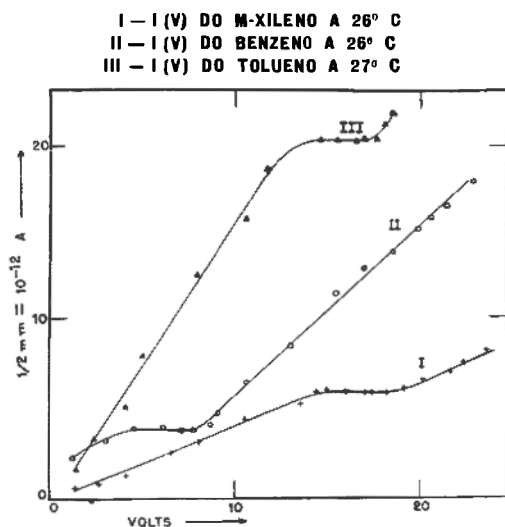


balho, e nossas medidas dirigem-se em seguida à investigação da relação entre a corrente e a tensão.

As curvas anexas elucidam bem os factos por nós observados. É de notar a semelhança de comportamento global dos três hidrocarbonetos, para os quais as curvas em apreço mostram três regiões distintas: duas em que a corrente cresce linearmente com a tensão, ligados por um patamar. A posição deste patamar variou com o hidrocarboneto. Para o benzeno reside entre quatro e nove volts ao passo que no tolueno e no m-xileno sua localização é bastante próxima, ocorrendo entre cerca de catorze a dezoito volts.

Passando às tensões mais elevadas, da ordem da centena de volts, novamente análogas aparecem as curvas que traduzem o comportamento dos carbonetos estudados. (Até o limite permitido por nossa aparelhagem — cerca de 2.000 volts).

Cresce sempre a corrente, neste caso, com a diferença de potencial, mas, facto que se reproduz com os três líquidos, em certo momento este crescimento torna-se nitidamente mais rápido. Não obstante o aspecto das curvas, percebe-se a possibilidade de dividi-las



em duas porções rectilíneas, variando o potencial da transição entre elas com a natureza do líquido.

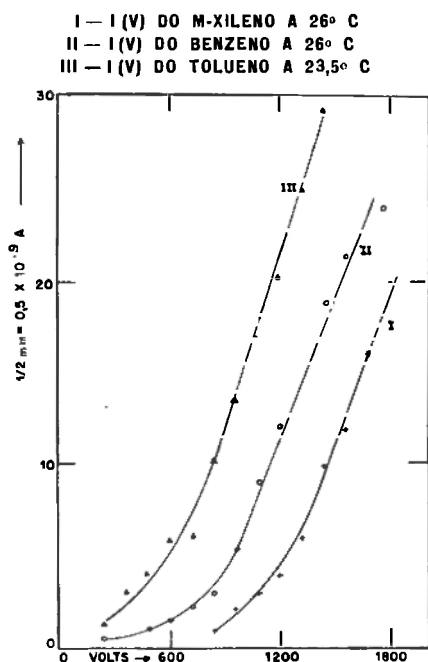
Tudo se passa como se atingido um limiar de potencial o regime de condução se alterasse com um decréscimo da resistividade do líquido.

Este limiar estaria para o benzeno em torno de 750 volts, enquanto que para o tolueno ficaria mais baixo (cerca de 700 volts), localizando-se no caso do m-xileno nas vizinhanças de 1.200 volts.

Lamentavelmente não nos foi possível conseguir até o momento fonte de tensão mais elevada que nos desse oportunidade de acom-

panhar o que se passaria nos chamados por GEMANT campos de alta tensão (além de 20 KV/cm).

Terminando a série de determinações que a imposição de prazo limitado para a feitura do presente trabalho nos permitiu, estudamos a influência da temperatura sobre a intensidade da corrente em duas regiões nitidamente distintas, uma com tensão de ordem de dezena de volts e outra acima de 1.500 volts.



Os resultados obtidos para o benzeno, que junto estampamos, mostram uma diferença fundamental: enquanto na primeira a condutividade cresce com a temperatura, facto inverso ocorre na segunda.

O aumento da condutividade com a temperatura em baixa tensão tem aspecto logarítmico, ao passo que em voltagem mais elevada se manifesta um decréscimo nitidamente linear.

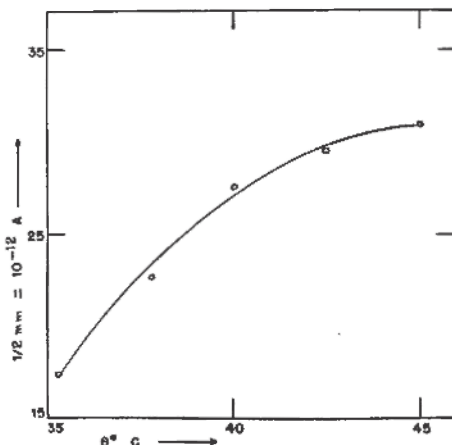
Dos dados resultantes de nossas determinações expostos nas páginas precedentes deixamos sem maiores comentários o que se

refere às curvas que mostram absorção eléctrica, visto o carácter de incidência com que o assunto foi no momento abordado, pois faz parte de plano de trabalho em desenvolvimento.

Interessa-nos, presentemente, outra face do problema.

De início pretendemos focalizar a existência de um patamar na curva da corrente entre uma e duas dezenas de volts, o que de certo modo está em desacordo com o que se encontra na literatura.

I (θ) NO BENZENO SOB A TENSÃO DE
8 VOLTS



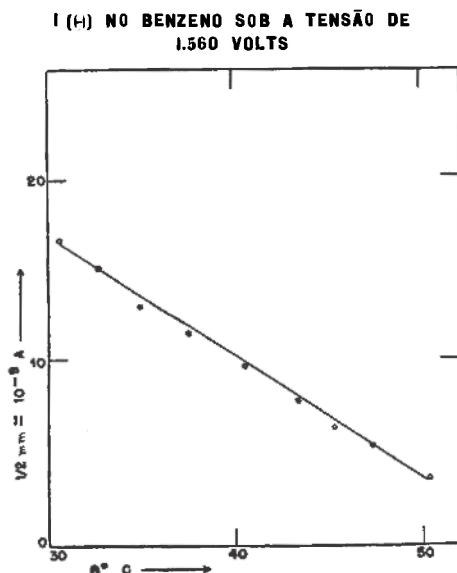
Refere GEMANT ⁽¹⁾ que «até há pouco tempo, havia sido observada saturação apenas por JOFFÉ, em hexana altissimamente purificada», citando ainda as observações de WHITEHEAD e NIKURADSE, encontrando ocorrência do fenómeno em óleos. Reproduz mesmo o autor em sua obra uma curva deste último em que parece ter sido a experiência conduzida entre valores de campo excitados de 8 a 28 KV/cm aproximadamente.

Já nas experiências de WHITEHEAD sobre óleos «atacados pelo oxigénio» a constância da corrente se passaria entre 750 e 1.500 volts com um afastamento de electródios de 0,5 cm.

(1) GEMANT — *loc. cit.*, pág. 70.

Frise GEMANT no mesmo passo o insucesso de suas tentativas mesmo com material rigorosamente purificado e com uma distância de electródios de 14 cm., encarecendo em seguida a importância decisiva do pequeno afastamento dos electródios. Nas nossas experiências tal afastamento foi da ordem do milímetro e a purificação do material usado conduzida da forma precedentemente descrita.

Chama a atenção em nossas curvas o pequeno intervalo de



constância da corrente, ainda assim bastante nítido e mais expressivo que o gráfico que se encontra na obra de GEMANT. A deficiência instrumental, já mencionada, que nos vedou a apreciação dos fenómenos em tensões altas, impede-nos agora de uma autorizada discussão crítica de todos estes resultados. Há entretanto certo número de observações cabíveis acerca dos mesmos.

Uma corrente de saturação se estabelece, como é sabido, desde que o número de partículas carregadas seja exactamente contrabalançado pelo de partículas colectadas nos electródios, no mesmo tempo por efeito do campo, donde seu emprego em medidas que se

relacionem com a velocidade de formação iónica. Assim, em nossas experiências, fica surpreendida pelo menos uma etapa do mecanismo de formação de cargas migratórias no seio do líquido dieléctrico. Dando-se a saturação nos três hidrocarbonetos em regiões bastante vizinhas, parece-nos não ser descabido supor que é a mesma etapa que se revela em todos eles, levadas as diferenças de valores das tensões à conta de características individuais de cada líquido.

Outro facto, a notar, é que após a saturação cresce a corrente ainda linearmente em nossos ensaios. É sabido do estudo clássico da condução dos gases que, saindo da saturação, a curva de condução adquire um crescimento progressivamente mais rápido que termina na descarga desruptiva. Tal andamento é também assinalado para o que ocorre em líquidos quando a tensão ultrapassa o limite já mencionado de cerca de 20 KV/cm.

Em nosso caso, que se furta ao que acima é descrito, parece-nos lícito supor que o processo de produção de cargas que dá origem à saturação é independente da tensão, sobrepondo-se a este um outro. Ficando ainda no domínio de hipóteses o primeiro, dependente de causas exteriores ao líquido, poderia ser de natureza fotoeléctrica como sugere GEMANT ⁽¹⁾, correndo o segundo por conta da ionização de substâncias estranhas que, não obstante as operações de purificação, ainda restem na massa do líquido.

As curvas de temperatura merecem igualmente reparo.

Como foi visto, a condução cresce com a temperatura quando o ensaio é feito em baixa tensão, o que seria de prever tratando-se de um dieléctrico, pois «maus condutores tem uma resistência que cai rapidamente com o acréscimo de temperatura» ⁽²⁾.

Este modo de variação, junto aos outros dados adquiridos, sugere uma condução iónica.

Já o ensaio realizado nas vizinhanças de 1.500 volts mostra a influência contrária da temperatura que, a valer a frase que se encontra na obra de FOWLER e GUGGENHEIM — «Bons condutores (metais) têm uma resistência eléctrica que aumenta sempre com a

⁽¹⁾ GEMANT — *loc. cit.*, pág. 61.

⁽²⁾ GEMANT e GUGGENHEIM — *Statistical Thermodynamics* — Cambridge (1939 — pág. 467).

temperatura» (1). — levaria a enquadrar se não o material, ao menos a condução eléctrica nele observada nas circunstâncias aludidas, num molde da condução metálica, não obstante o baixo valor da condutividade.

Não nos animamos, evidentemente, com os poucos dados de que dispomos, a afirmação de tal modo categórica, contentando-nos em registar o facto para investigação mais acurada que permita a caracterização do fenómeno.

Deixamos para os últimos comentários exactamente aquilo que cronologicamente foi o início de nossa actividade experimental, e que estimulou nossa curiosidade no prosseguimento das experiências que servem de substrato à presente tese; a mudança de atitude da curva corrente-tensão, como que demarcando um limiar desta além do qual, o dieléctrico passa a uma maior condutividade, obedecendo entretanto a lei de OHM.

Não nos sentimos apoiados em base suficiente à elaboração de um modelo representativo do fenómeno.

Conjugando todos os dados obtidos, poderíamos imaginar que à mudança de atitude da curva corresponde uma mudança de mecanismo na condução eléctrica, até certo ponto autorizados pelo diverso comportamento em face da temperatura nas regiões.

Não queremos incorrer em imprudência tentando uma explicação taxativa do facto. Reservamo-nos para oportunidade que desejamos próxima quando mais farta colecção de informações experimentais nos forneçam base mais segura ao raciocínio.

(1) FOWLER e GUGGENHIEN — *loc. cit.*

