

# Há 50 Anos: O Efeito Costa Ribeiro

(50 Years Ago: The Costa Ribeiro Effect)

G. F. Leal Ferreira

*guilherm@if.sc.usp.br*

*Instituto de Física de São Carlos, USP, C.P. 369, 13560-970, São Carlos, São Paulo*

Recebido em 28 de junho, 2000. Aceito em 07 de Julho, 2000

Convidado pelo Editor, o autor faz um breve resumo da descoberta do Efeito Termodiéletrico, ou como ficou conhecido, do Efeito Costa Ribeiro, e de seus desenvolvimentos dentro de uma perspectiva nacional (a única que o autor podia intentar fazer), comemorando os 50 anos da publicação do artigo sobre o efeito pelo ilustre físico Joaquim da Costa Ribeiro (1906-1960) nos Anais da Academia Brasileira de Ciências, setembro de 1950. Análise eletrostática da medida é feita e desenvolve-se uma versão simplificada da teoria de Bernhard Gross [An. Acad. Bras. Cien. **25**, 175 (1953) e Phys. Rev. **94**, 1545 (1954)].

Invited by the Editor, the author makes a brief summary on the discovery of the Thermodielectric Effect, or as happened to become known, the Costa Ribeiro Effect, and its development within a brazilian perspective (the sole one the author could intend to perform), celebrating the 50 years following the publication of the article on the effect by the distinguished physicist Joaquim da Costa Ribeiro (1906-1960) in the Annals of the Brazilian Academy of Sciences on september 1950. An electrostatic analysis of the measurement is carried out as well as a simplified version of the B. Gross theory [An. Acad. Bras. Cien. **25**, 175 (1953) and Phys. Rev. **94**, 1545 (1954)] is developed.

## I Introdução

O Prof. Gross (94 anos) nos conta: “O Costa Ribeiro sentado à minha frente, colocando sobre a mesa pedacinhos eletricamente carregados de cera de carnaúba solidificados sem a aplicação de campos elétricos. Eu quase desencorajei-o a prosseguir na elucidação do efeito, dadas as previsíveis dificuldades que encontraria. Mas ele foi perseverante.” Aos 50 anos da publicação do seu artigo sobre o Efeito Termo-Dielétrico, como ele o chamou, e Efeito Costa Ribeiro (ECR) [1], como ficou conhecido, a RBEF, por iniciativa do seu Editor, desejou comemorar o evento e nos perguntou se poderíamos colaborar. Na verdade, quando viemos para São Carlos, juntamente com o saudoso Laércio Gondim de Freitas, fizemos medidas na montagem de Sergio Mascarenhas, que ainda trabalhava no ECR, e respiramos a atmosfera que cercava o mesmo (e a de naftaleno também), como o fizéramos no 6º andar da antiga Faculdade Nacional de Filosofia da Universidade do Brasil (FNFUB). Poderíamos colaborar, porém não seria possível dar uma abrangente visão do mesmo, do qual nos afastamos desde então. E assim, como se verá, o trabalho mais pessoal se limitou àquele aspecto sobre o qual o autor poderia contribuir, ou seja, o da análise eletrostática da medida, análise essa talvez um pouco descurada antes, com exceção da teoria de Bernhard Gross, no espírito da

qual apresentaremos uma versão nova, embora simplificada. Voltemos agora à comemoração. Não seria comemorar a simples observação do efeito, já que bem antes, sabe-se agora, o descobridor da condução elétrica dos metais, Stephen Gray, mencionara que a solidificação de dielétricos gerava a eletrização dos mesmos, isto em 1732 [2]. Na verdade comemora-se a persistência de Costa Ribeiro, como Gross observou, em estudar experimentalmente o efeito encontrado. Como ele próprio mostra na sua interessantíssima “A Física no Brasil” [3], a Física Experimental no Brasil data do começo do século XX e salvo honrosas exceções (como João Gomes de Souza, no século XIX) o mesmo se pode dizer da Física Teórica. Agora que estamos chegando ao século XXI podemos vislumbrar o enorme avanço realizado.

O trabalho está organizado da seguinte maneira: a seção II contém uma breve história da descoberta do efeito e o descreve em linhas gerais. A seção III mostra outras situações em que ele se manifesta. Na seção IV, fala-se mais especificamente do efeito no sistema gelo-água, também chamado Efeito Workman-Reynolds, pesquisadores que não costumavam mencionar os trabalhos já realizados aqui (é verdade que publicado nos Anais da Academia Brasileira de Ciências, pouco conhecido, mas parece não ser só por mero desconhecimento) e por isso estiravam nossas cordas nacionalistas. Na seção V, apresenta-se o chamado

Efeito Costa Ribeiro Recíproco e na seção VI faz-se um brevíssimo resumo das teorias propostas sobre a natureza do fenômeno. Deve-se ressaltar, como já mencionado, que não sendo o autor especialista no assunto, não realizou trabalho que seja verdadeiramente de revisão, mas o leitor interessado encontrará informações adicionais nas referências. Nas seções VII a XI, faz-se uma análise quantitativa do efeito e na seção XII, avalia-se o estágio alcançado na compreensão do efeito e a importância do mesmo para a Física brasileira. A seção XIII contém uma biografia resumida do homenageado.

## II O efeito Costa Ribeiro

O gosto pelas medidas elétricas precisas é provável que tenha adquirido do Prof. Bernhard Gross com quem conviveu desde a chegada deste ao Rio de Janeiro, em 1933. Estudava a formação de eletretos sob a ação de campos elétricos perto do ponto de fusão, quando notou que mesmo sem campo elétrico aplicado o sólido que se formava do líquido estava carregado. A primeira comunicação dando notícia da descoberta é de 1943 [4]. Sua tese “*Sobre o fenômeno termo-dielétrico (correntes elétricas associadas a mudanças de estado físico)*” [5] foi apresentada à FNFUB e data de 1945. No Departamento de Física da FNFUB formou-se um grupo de colaboradores, dentre os quais se destacava o Prof. Armando Dias Tavares, que dedicou grande parte de sua atividade científica ao estudo de diferentes aspectos do efeito, escrevendo pouco antes do seu falecimento (fevereiro de 1988), um amplo trabalho de revisão sobre o assunto [7], e na autoridade do qual muito nos baseamos no que segue e que deve ser consultado pelo leitor desejoso de detalhes. Entre os colaboradores, encontravam-se numerosos estudantes (não do Departamento de Física, mas do de Química), Sergio e Yvonne Mascarenhas, Edson Rodrigues e Rosa F. Rabelo, entre outros.

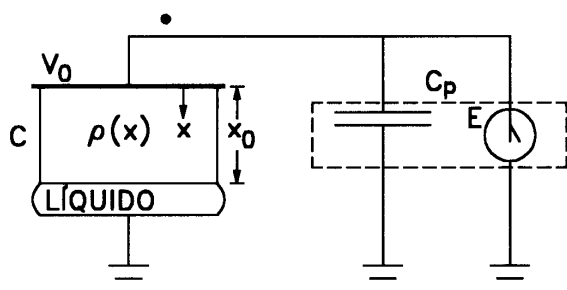


Figura 1. Representação esquemática da medida elétrica do ECR. A densidade de carga,  $\rho(x)$ , depositada no sólido, de espessura  $x_0$ , cria o potencial  $V_0$  no eletrodo isolado em  $x = 0$ .  $C$  é a capacidade do sólido crescido e  $C_p$  a capacidade em paralelo, incluindo aquela do eletrômetro.

Para estudo, Costa Ribeiro [1,6] escolheu o nafta-

leno, material que apresenta o efeito em magnitude acentuada. Como mostraremos a partir da seção VI (especialmente na Fig.1) media-se a carga adquirida pelo condensador de alta capacidade ligado ao eletrodo onde se processava a mudança de fase, por meio da voltagem adquirida por um eletrômetro de Wulf, num dado intervalo de tempo, ao mesmo tempo que se media a variação de massa ocorrida na mudança de fase. O condensador se carregava positivamente, e, por conseqüência, também o naftaleno. Costa Ribeiro caracterizou experimentalmente o efeito pelo quociente da corrente pela variação de massa medida (ver seção IX), que em estado estacionário, é igual ao quociente da carga externa medida por unidade de massa crescida, obtendo valores da ordem de  $10^{-9}$  C/g. J. Tiomno [1,6] sugere ser o efeito de origem eletrônica (ver seção 6), do que L. Cintra do Prado [7] conclui, associando o valor da carga medida àquele da carga separada no sólido - ponto que será examinado a partir da seção VI -, sobre o caráter estatístico do efeito, envolvendo a liberação de uma carga eletrônica em  $10^{11}$  moléculas neutras. Experiências realizadas por Armando D. Tavares [6,8,9] mostraram que o sólido contém cargas positivas volumétricas e negativas quase superficiais. É interessante notar que existem atualmente métodos de medida de campos elétricos e de densidade de carga, real e de polarização, residindo no interior do isolante, baseados na detecção da perturbação causada na distribuição por pulsos mecânicos ou térmicos agindo sobre a distribuição de carga [10-15] e que eventualmente poderão ser usados no estudo do depósito sólido. Para completar a informação, diremos que Costa Ribeiro observou no seu sistema uma diferença de fase entre a variação de massa e a corrente, estando esta atrasada em relação àquela (seção IX). Por causa disso, foi levado a pensar que o efeito obedeceria a relações entre crescimento de carga e massa como observado nas correntes hereditárias da absorção dielétrica entre corrente e variação de tensão [16], o que parece não ser verdadeiro. Em outras montagens, a diferença de fase parece não existir ou é muito pequena.

## III Outros desenvolvimentos do ECR

S. Mascarenhas, empregando montagem mais leve (pouca quantidade de naftaleno em comparação com aquela usada por Costa Ribeiro) para medida do E.C.R., notou que “o eletrômetro dava indicações nulas ou invertidas e os valores flutuavam grandemente ...o aspecto dos cristais era variável (mostrando) aglomerado de policristais” [17]. Em suas medidas empregou então um gérmen cristalino aderido ao eletrodo frio para induzir crescimento ordenado do depósito, conseguindo resultados bem mais reprodutíveis. Observou-se mesmo que o efeito produzido dependia da direção de crescimento [18]. A. D. Tavares também empregou gérmen

cristalino em suas medidas, a mais interessante delas é, ao nosso ver, aquela relatada com todos os detalhes na sua tese “*Contribuição ao estudo do efeito Costa Ribeiro*” [7]: a observação do efeito na condensação de vapor. Ele trabalhou com o naftaleno e efeito similar já tinha sido observado em outras substâncias [19,20]. O interessante de sua experiência é que aplicou altos campos elétricos, transversais à coluna ascendente de vapor, de forma a garantir que íons eventualmente presentes no vapor fossem eliminados da coluna. Verificou então que o efeito continuava presente, mostrando tratar-se, pelo menos no caso em questão, de um efeito eletrônico, sendo os elétrons alojados em estados superficiais do sólido em crescimento e os íons formando uma barreira de Schottky no interior [18]. E. Rodrigues constatou que cristais de naftaleno crescidos de soluções alcoólicas carregava-se negativamente, como concluiu a partir de medida elétrica conduzida durante a sua dissolução em tolueno [21]. Na Ref. [22] menciona-se a observação do efeito em transições de fase envolvendo cristais líquidos. P. Eyerer, pesquisador alemão, autor de amplo trabalho de revisão do ECR. [23], menciona ter observado o desenvolvimento de potenciais ou correntes elétricas durante a polimerização e o crescimento das cadeias poliméricas.

#### IV O ECR na solução gelo-água ou efeito Workman-Reynolds

No seu trabalho de revisão P. Eyerer [23] dá também ampla cobertura ao que chama o Efeito Workman-Reynolds, que é o ECR que se manifesta no congelamento da água e de suas soluções iônicas, com especificidade própria e característica elétrica diversa devido à condutividade maior do gelo. Costa Ribeiro reporta no seu trabalho cinquentenário [1] as medidas realizadas no sistema água-gelo, mas segundo A. D. Tavares [7], a condutividade do gelo e a influência de contaminantes complica muito seu estudo. O trabalho de Workman e Reynolds (WR) [24] no sistema gelo-água é posterior às comunicações de Costa Ribeiro, mas estas não mereceram da dupla nenhuma citação. O Prof. Gross conta que numa conferência internacional aproximou-se de E. J. Workman e se apresentou, desejando trocar pontos de vista - ele já publicara a sua teoria -, mas Workman simplesmente abaixou a cabeça e se afastou. Os trabalhos da dupla WR foram revistos por G. W. Gross (parente afastado de B. Gross) [25] e nas Refs. [24] e [26] conjectura-se sobre a importância do efeito na produção da eletricidade atmosférica. No Brasil, possivelmente dentre outros, há os trabalhos de E. Rodrigues e de D. Pinatti e S. Mascarenhas, aquele sobre o aparecimento de cargas elétricas no processo de dissolução de cristais de cloreto de sódio [27] e o outro relacionando

as correntes observadas com o movimento da interface gelo-água [28]. Note-se que no título deste trabalho, publicado ‘em terreno inimigo’ os autores mencionam ECR e não o efeito WR. Ampla bibliografia sobre o assunto pode ser encontrada nos trabalhos de revisão [7] e [23], de onde tiramos a maioria das informações fornecidas aqui, e na Ref. [17].

#### V O ECR recíproco

Costa Ribeiro conjecturou que se cargas elétricas aparecem numa mudança de fase, a mudança de fase poderia ser alterada pela presença de um campo elétrico. Em 1954, ele descreve o fenômeno da eletro-fusão [24], ou seja da influência daquele na velocidade de mudança de fase (o efeito Joule sendo desprezível). Embora não o seja propriamente, o efeito ficou conhecido como ECR recíproco. S. Mascarenhas realizou um amplo estudo do efeito [30, 31] mostrando ser o mesmo devido à variação da condutividade térmica global do líquido, aumentando-a ou diminuindo-a, proporcionalmente ao quadrado da tensão aplicada (da ordem de centenas de volts). Interpretou seus resultados através da Termodinâmica dos Processos Irreversíveis [30,32]. A. D. Tavares [7-18] pondera que a convecção produzida no líquido pela corrente elétrica mascara o efeito e daí ter procurado observá-lo na deposição de vapor de naftaleno numa ponta metálica fria sob campo elétrico intenso aplicado entre a mesma e um condutor em frente à mesma, e apreciada com o auxílio de microscópio. Nenhum efeito na velocidade de crescimento ao longo da direção principal do campo, isto é, da ponta ao condutor, foi detetado, embora o crescimento lateral fosse significativamente aumentado. G. J. Evans, na Ref. [2], relata que aproximando-se uma ponta metálica de uma solução de cânfora em cloreto de carbono contida em recipiente metálico, observa-se o crescimento de cânfora a partir da superfície e dirigindo-se à ponta quando um alto campo elétrico é produzido entre esta e o recipiente. É interessante notar que o cristal não toca a ponta e o campo deve ser aumentado à medida que aquele cresce (tensão de até 20 kV).

#### VI Breve visita às teorias sobre o ECR

A primeira hipótese é aquela de Costa Ribeiro sobre a possível analogia formal entre os efeitos hereditários termodielétricos e o das correntes de absorção [5]. O Prof. Jayme Tiomno (recentemente homenageado pelo transcurso do seu 80º. aniversário) sugere uma natureza eletrônica para o efeito, que seria causado pela diferença entre a densidade de elétrons fracamente ligados no sólido e no líquido [5, 6]. Baseado no resultado de suas próprias medidas, mostrando haver car-

gas volumétricas positivas e negativas quase superficiais, A. D. Tavares apresenta teoria eletrônica do efeito [33], cuja validade no caso da condensação vapor-sólido parece inofismável, a qual receberá versão modernizada com S. Mascarenhas, [17], ou seja, da ocupação preferencial pelos elétrons de estados superficiais e a consequente formação de uma barreira de Schottky no volume, como discutido na seção III. Aliás, no sentido de incorporar conhecimentos mais recentes à conceptualização do ECR, consulte o colega Juliusz Sworakowski, do Institute of Physical and Theoretical Chemistry (não facilmente traduzível) da Universidade de Wroclaw, Polónia. Relatei a ele a experiência de A. D. Tavares e, dentro das limitações concebíveis pela precariedade de informação, ele disse que o naftaleno reconhecidamente conduz pelos elétrons, sendo portanto este o portador ativo e que o naftaleno tem grande reatividade com o oxigênio, o qual poderia ser adsorvido na superfície do sólido naftaleno em crescimento do vapor, criando os necessários estados superficiais.

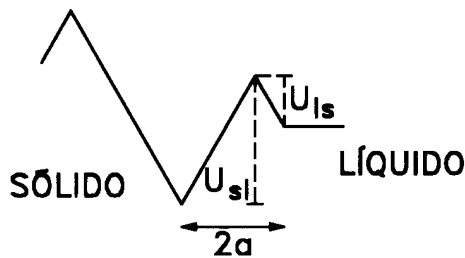


Figura 2. Barreiras de potencial na interface sólido-líquido no modelo de B. Gross, utilizado na seção X. A barreira  $U_{ls}$ , entre o líquido e o sólido, é menor do que aquela,  $U_{sl}$ , entre sólido e o líquido.  $2a$  é a espessura da barreira.

A conexão entre a separação de carga ocorrendo na interface e os efeitos macroscópicos da mesma, detetados nas medidas elétricas, é feita na teoria de B. Gross [34, 35], definindo um processo físico na interface, gerador da deposição de carga à medida que esta se move, e o cálculo da consequente resposta elétrica. O processo físico proposto é o da ultrapassagem de barreiras de potencial de Fröhlich [36], de diferentes energias, por portadores, possivelmente íons, presentes na interface, privilegiando a passagem num dos sentidos, (ver Fig. 2). Na Ref. [37], um outro mecanismo de ionização é proposto. Na seção VIII, damos uma nova versão, ainda que simplificada da teoria de Gross e a análise eletrostática do problema é iniciada na próxima seção. Antes, porém, um relato que nos deu o Prof. Gross: ele tinha sido convidado para dar um seminário no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) sobre sua teoria e ocorreu de estarem entre os ouvintes o Prof. Richard Feynman e o físico, J. R. Oppenheimer (da aproximação Born-Oppenheimer), em visita ao Brasil. E ao terminar o seminário, Feynman, de algum modo incrédulo,

exclamou mais ou menos o seguinte: “The whole story may be so but may also not be so”.

## VII Aspectos elétricos do ECR

Na aproximação em que a queda de potencial ôhmica no líquido pode ser desprezada, podemos localizar o eletrodo ligado à terra na interface líquido-sólido. Em circuito aberto, o eletrodo isolado tem seu potencial determinado pela distribuição de carga gerada pela separação ocorrida durante a mudança de fase e pelas ligações elétricas a ele impostas. Sendo  $\rho(x)$  a densidade de carga deixada no sólido, o campo elétrico  $E(x)$ , em simetria plana, é dado por

$$\varepsilon \frac{dE(x)}{dx} = \rho(x), \quad (1)$$

sendo  $\varepsilon$  a permissividade do sólido e o potencial  $V_0$  do eletrodo será

$$V_0 = \int_0^{x_0} E(x) dx, \quad (2)$$

onde  $x_0$  é a espessura do sólido. A coordenada  $x$  é contada do eletrodo isolado (ver Fig. 1)

Em geral, [1,16], usa-se em paralelo com a célula termielétrica (CT) um condensador  $C_p$  de grande capacidade comparada com a da CT,  $C = \varepsilon A/x_0$ , sendo  $A$  a área.  $C_p$  inclui capacidades parasitas e a capacidade do eletrômetro de medida (ver Fig. 1). A idéia é que sendo  $C_p$  grande, ele coloca  $C$  praticamente em curto circuito, permitindo, como veremos, inferir o valor do potencial em circuito aberto, isto é, sem a ligação com  $C_p$ . Sendo os eletrodos isolados, a soma das cargas  $Q$  em  $C$  e  $Q_p$  em  $C_p$  deve ser tal que

$$Q + Q_p = 0. \quad (3)$$

O campo elétrico  $E(x)$  na CT será

$$E(x) = E_0 + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^x \rho dx', \quad (4)$$

sendo  $E_0 = E(x=0) = Q/A\varepsilon$ . O potencial na CT é dado por

$$V = E_0 x_0 + V_0 \quad (5)$$

onde  $V_0$  é exatamente o potencial que existiria se não houvesse o condensador  $C_p$  em paralelo, ou seja,

$$V_0 = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{x_0} dx \int_0^x \rho dx'. \quad (6)$$

Impondo que  $V = Q_p/C_p$  na Eq. (5) e usando a Eq. (3), chega-se a

$$V = \frac{CV_0}{C + C_p}, \quad (7)$$

e como  $C_p \gg C$  e definindo a carga separada  $Q_s = C_p V$ , tem-se que

$$Q_s = CV_0. \quad (8)$$

Por exemplo, se na CT a densidade de carga for constante,  $\rho_0$ , tem-se que o potencial em circuito aberto é

$$V_0 = \frac{\rho_0 x_0^2}{2\epsilon} \quad (9)$$

e a carga separada  $Q_s$  será nesse caso, usando-se o valor da capacidade  $C$ ,

$$Q_s = \frac{A\rho_0 x_0}{2}. \quad (10)$$

Vemos que, nesse caso, a carga medida é da ordem de grandeza, embora não idêntica, à carga no dielétrico. Ela seria idêntica se a toda carga separada constituísse uma camada de carga situada em  $x_0$ .

Considera-se na análise do ECR que o processo se desenvolve em circuito aberto, isto é, que as cargas trocadas para efeito de medida, não influem no andamento do mesmo. Nas medidas originais de Costa Ribeiro [1], a CT estava em curto circuito, e a corrente externa medida,  $i(t)$ , seria dada por

$$i(t) = \frac{dQ_s}{dt} = \frac{d(CV_0)}{dt}. \quad (11)$$

Como dissemos antes, em muitas experiências, um gérmen cristalino é aderido ao eletrodo [16, 18], ou o sólido já tem espessura considerável inicialmente. Se a variação da espessura do sólido for pequena, a Eq. (11) pode ser aproximada para

$$i(t) = \frac{C_1 dV_0(t)}{dt}, \quad (12)$$

em que  $C_1$  é a capacidade inicial.

## VIII A densidade de carga depositada e o potencial gerado

No ECR, o potencial  $V_0$  é criado pela separação de cargas ocorrendo na interface. Sendo  $j(x_0)$  a densidade de corrente de deposição de carga quando a interface está localizada em  $x_0$ , e sendo  $v(x_0)$  a sua velocidade, tem-se que a densidade de carga,  $\rho(x_0)$ , depositada no sólido [34,35]

$$\rho(x_0) = \frac{j(x_0)}{v(x_0)}. \quad (13)$$

Para fins de ilustração tomemos o seguinte exemplo. Numa certa aproximação do modelo de separação de cargas em que ignoramos eventuais retardos, a densidade de carga  $\rho(x_0)$  depositada quando a interface passa por  $x_0$  é dada por (ver seção XI)

$$\rho(x_0) = \frac{\sigma_l \omega_{is}(E(x_0))}{v(x_0)}, \quad (14)$$

em que  $\sigma_l$  é uma constante e  $\omega_{is}(E(x_0))$  expressa a probabilidade por unidade de tempo do portador ultrapassar a barreira de potencial, com sua altura dependendo do campo elétrico na interface,  $E(x_0)$ . Mais especificamente temos

$$\rho(x_0) = \frac{k \exp(-\alpha E(x_0))}{v(x_0)}, \quad (15)$$

onde  $k$  e  $\alpha$  englobam constantes. Aliás, diga-se de passagem que a dependência da densidade de carga com a velocidade de avanço da interface  $v(x_0)$  não parece estar de acordo com as medidas da Ref. [17] em que a velocidade média foi variada, sem que mudança na relação carga/massa fosse observada. Esqueçamos isto porém.

Se o dielétrico não tem condutividade, a densidade de carga, uma vez depositada, permanecerá constante no tempo, e, além disso, na condição de circuito aberto, o campo elétrico também será constante no tempo. Portanto, podemos considerar a Eq. (14) como válida para todos os pontos  $0 < x < x_0$ , isto é,

$$\rho(x) = \frac{k \exp(-\alpha E(x))}{v(x)} \quad (16)$$

e, agora podemos usar a equação de Poisson, Eq. (1), cuja integração, entre 0 e  $x$ , com  $E(0) = 0$ , dá

$$\exp(\alpha E) - 1 = \frac{\alpha k}{\epsilon} \int_0^x \frac{dx}{v(x)}. \quad (17)$$

Vamos admitir agora que  $\alpha E(x)$  se mantenha sempre bem menor que 1. Nesta aproximação a Eq. (17) torna-se

$$E(x) = \frac{k}{\epsilon} \int_0^x \frac{dx}{v(x)} = \frac{k}{\epsilon} t(x), \quad (18)$$

onde  $t(x)$  é o valor do tempo quando a interface atingiu  $x$ . Devemos notar que mesmo no caso em que um gérmen está sendo usado na medida em circuito aberto a Eq. (18) é válida, sendo  $x$  medido a partir da espessura do gérmen (ou da espessura inicial). O potencial do eletrodo,  $V_0(t)$  será dado por

$$V_0(t) = \int_0^{x_0} E(x) dx = \frac{k}{\epsilon} \int_0^{x_0} t(x) dx, \quad (19)$$

ou usando a Eq. (8), tendo o tempo como variável independente, para obter a carga separada  $Q_s$  como

$$Q_s(t) = \frac{Ck}{\epsilon} \int_0^{x_0(t)} t(x) \frac{dx}{dt} dt, \quad (20)$$

onde na capacidade  $C$  deve ser incluída na espessura total do sólido. Na hipótese que fizemos ao introduzirmos a Eq. (14), ao haver mudança em  $x_0$ , instantaneamente ocorria variação no potencial. Embora em muitas experiências esse parece ser o caso, como por exemplo nas experiências realizadas por S. Mascarenhas [16], naquelas realizadas por Costa Ribeiro [1] foi observado um atraso da corrente em relação à variação de massa, ou seja, da espessura. Discutimos isto a seguir.

## IX A equação do ECR

Costa Ribeiro estabeleceu duas leis para o efeito, porém, mais importantes do que elas, é a equação satisfeita pela corrente de curto circuito  $i$  quando se processa mudança de fase à razão  $dm/dt$ , sendo  $m$  a massa do depósito sólido. Tendo observado que havia um atraso no estabelecimento da corrente em relação ao da variação de massa, ele propôs a equação hereditária [1]

$$i(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dm(\tau)}{d\tau} \varphi(t - \tau) d\tau, \quad (21)$$

sendo  $\varphi(t)$  a função hereditária. Segundo Cintra do Prado [38.] os resultados experimentais mostravam que  $\varphi(t)$  podia ser bem representada por uma exponencial,  $K \exp(-t/\tau)$ , sendo  $K$  uma constante e  $\tau$  o tempo de relaxação (da ordem de 50 s, [40]). Gross logo observa que nesse caso  $i(t)$  na Eq. (21) é a solução da equação diferencial [41]

$$\frac{di}{dt} + \frac{C}{\tau} = K \frac{dm}{dt}, \quad (22)$$

através da qual nota-se que, em regime estacionário

$$i = \tau K \dot{m}_0, \quad (23)$$

sendo  $\dot{m}_0$  uma razão constante de variação da massa. Costa Ribeiro constatou que para crescimentos com várias velocidades,  $i/\dot{m}_0$  era constante, sendo este o enunciado de sua 1ª. lei, ponto a que voltaremos em breve. Como dissemos antes, a Eq. (14) para a densidade de carga depositada no sólido não é compatível com a existência de atraso entre corrente e crescimento da massa. Na teoria proposta por Gross [34, 35], há um processo na interface que pode, em princípio, explicar uma defasagem entre carga e massa. Damos, por isso, a seguir uma nova versão, embora simplificada, da teoria de Gross, a qual é suficientemente maleável para explicar a existência ou não de atraso acentuado entre as deposições de massa e carga, justificando em princípio a existência de uma equação diferencial para o processo, dada por Eq. 22, e atestando não estar o ECR ligado à hereditariedade própria da absorção dielétrica [15], que é fundamentalmente dipolar, como pareceu crer inicialmente Costa Ribeiro.

## X A corrente na interface

A conexão entre o micro e o macroscópico foi feita na definição de densidade de corrente na interface  $j(x_0)$ , Eq. (2). Gross [34,35] usa o modelo de Fröhlich de barreiras de potencial entre cargas elétricas [36], para obtê-la, dentro de uma certa aproximação. Nós simplificaremos ao máximo o tratamento o que permitirá evitar aproximações matemáticas mais drásticas. Consideraremos somente cargas positivas como protagonistas importantes para o ECR, situadas de um lado e do outro da interface, primeiro na ausência de campo elétrico. As cargas positivas, com densidade  $\sigma_l$  do lado do líquido, enfrentam barreira de pequena energia para alcançarem o lado sólido, tal que a probabilidade por unidade de tempo de passagem é  $\omega_{ls}$  e o fluxo em direção ao sólido  $\omega_{ls}\sigma_l$ . No lado sólido da interface,  $\sigma_s$  é a densidade de cargas positivas, a barreira alta de potencial, com probabilidade por unidade de tempo  $\omega_{sl}$  e fluxo sólido líquido  $\omega_{ss}\sigma_s$  (ver Fig. 2). Os  $\omega$ 's são termicamente ativados, com

$$\omega_{ls} = \omega_{ls0} \exp(-U_{ls}/k_B T)$$

e

$$\omega_{sl} = \omega_{sl0} \exp(-U_{sl}/k_B T), \quad (24)$$

em que  $\omega_{ls0}$  e  $\omega_{sl0}$  são fatores de frequência, da ordem de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  para o caso de íons, e  $U_{ls}$  e  $U_{sl}$  são as barreiras de potencial, com  $U_{ls} < U_{sl}$ , de acordo com o que se disse antes.  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta de fusão.  $\sigma_s$  e  $\sigma_l$  acompanham o movimento da interface e são considerados funções do tempo ou da posição da interface.

No caso do ECR, cargas negativas progressivamente se acumulam no lado líquido da interface, podendo modificar com o campo que criam,  $E(x_0)$ , as alturas das barreiras, que se tornam  $U_{ls}(E)$  e  $U_{sl}(E)$ , com

$$U_{ls}(E) = U_{ls} - eaE(x_0) \quad \text{e} \quad U_{sl}(E) = U_{sl} + eaE(x_0). \quad (25)$$

O campo dificulta a passagem líquido-sólido, facilitando porém a inversa. Nas Eqs. (25)  $e$  é a carga eletrônica e  $a$  uma distância da ordem de metade da espessura da interface (ver Fig. 2). Esse mesmo campo elétrico  $E(x_0)$  poderia orientar moléculas dipolares eventualmente presentes no líquido que, ao se incorporarem à massa solidificada a temperaturas decrescentes, ficariam 'congeladas', contribuindo para o sinal elétrico. Mas esta possibilidade não será considerada no que segue.

A razão de variação no tempo da densidade de carga  $\sigma_s$  do lado do sólido é dada por

$$\frac{d\sigma_s}{dt} = \sigma_l \omega_{ls}(E) - \sigma_s \omega_{sl}(E) - j(x_0), \quad (26)$$

em que  $\sigma_l \omega_{ls}(E)$  é o fluxo de cargas positivas vindas do líquido, com  $\sigma_l$  sendo considerado constante,  $\sigma_s \omega_{sl}(E)$

é o fluxo sólido-líquido e  $j(x_0)$  é a densidade de corrente depositada no sólido na posição  $x_0$ . Os  $\omega$ 's podem depender do campo elétrico como nas Eqs. (24) e (25). Devemos ainda definir  $j(x_0)$ . Uma hipótese que parece razoável é supor que a densidade de corrente depositada no sólido é proporcional ao produto da velocidade da interface pela densidade de carga no lado sólido da interface, ou seja,

$$j(x_0) = \beta \sigma_s v(x_0). \quad (27)$$

Com isto, a densidade de carga depositada é, pela Eq. (13), dada por

$$\rho(x_0) = \beta \sigma_s(t). \quad (28)$$

Substituindo a Eq. (27) na Eq. (26) obtém-se a seguinte equação diferencial para  $\sigma_s$

$$\frac{d\sigma_s}{dt} + [\omega_{sl}(E) + \beta v] \sigma_s = \sigma_l \omega_{ls}(E). \quad (29)$$

A Eq. (29) tem o mérito de apontar para o fato de que, a grosso modo, a constante de tempo do processo, dada pelo inverso do coeficiente de  $\sigma_s$ , pode apresentar dois regimes, um de alta velocidade em que  $\beta v$  supera  $\omega_{sl}$  e outro em que o oposto ocorre, dos quais seriam exemplos, respectivamente, as experiências S. Mascarenhas (e possivelmente as de A. Dias Tavares) e de Costa Ribeiro. Além disso, como visto anteriormente na Eq. 13 e seguintes, pode-se relacionar, através da equação de Poisson, a densidade de carga depositada com o campo elétrico e este depois com o potencial de forma que finalmente as grandezas macroscópicas estariam em princípio determinadas, levando eventualmente à equação de Costa Ribeiro talvez no caso de crescimento lento. Este é o mérito do tratamento de Gross. Não tentaremos aqui fazer esta conexão. Tomaremos antes uma aproximação da Eq. (29), no regime de alta velocidade, em que o retardo pode ser ignorado. A densidade de carga depositada no sólido será então, pelas Eqs. (28) e (29) escrita como

$$\rho(x_0) = \frac{\sigma_l \omega_{ls}(E(x_0))}{v(x_0)}. \quad (30)$$

A Eq. (30) foi usada na seção VII como Eq. (14). Usando agora as Eqs. (24) e (25) para  $\omega_{ls}$  chega-se à Eq. (15) da mesma seção.

## XI Densidade de carga no caso de crescimento com velocidade constante

No que segue vamos admitir que haja um processo separador de cargas na interface que justifique a validade da equação diferencial, Eq. (22), com  $\tau$  determinado por  $1/\omega_{sl}$ , em um processo lento, como comentado anteriormente. Vamos deduzir qual seria a densidade de

carga no dielétrico supondo que a velocidade de crescimento do depósito é constante. A Eq. (13) fornece a dependência temporal da corrente como

$$i = K \dot{m}_0 \sigma [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (31)$$

Vamos supor primeiro que o crescimento comece de uma espessura  $s$ , sempre maior que a do depósito crescido. Através das Eqs. (12) e (31), podemos achar o potencial  $V_0$  como função de  $x_0$ , desde que

$$\frac{dV_0}{dt} = \frac{K \mu \tau s v}{\varepsilon} [1 - \exp(-x_0/v\tau)], \quad (32)$$

em que fizemos  $\dot{m}_0 = A \mu v$ , sendo  $v$  a velocidade da interface,  $A$  é a área e  $\mu$  a densidade do depósito sólido. Agora, é fácil de ver que a razão de variação do potencial é

$$\frac{dV_0}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^{x_0} E dx = E(x_0)v. \quad (33)$$

Supondo, como fizemos antes, que as cargas e os campos não mudam no tempo por ser o sólido isolante, obteremos através de uma derivação a densidade de carga depositada. O resultado é

$$\rho(x) = \frac{K \mu s}{\varepsilon v} \exp(-s/v\sigma), \quad (34)$$

mostrando que se o depósito sólido cresce uniformemente no tempo a densidade de carga é exponencialmente decrescente no tempo, caso a espessura inicial seja considerável. Quando a corrente se tornasse constante para  $t \gg \tau$ , Eq. (31), a densidade de carga depositada seria nula, ao contrário do que a Eq. (23) acima parece indicar, ou seja, que a relação carga/massa depositada é constante. Este resultado porém é alcançado se supomos que o crescimento começa de  $x = 0$ , como antecipado na Eq. (10). De fato, neste caso partiríamos da Eq. (11) e com a Eq. (31) obteríamos depois de uma integração a expressão

$$C(t)V_0(t) = K \tau \dot{m}_0 [t - \tau(1 - \exp(-t/\tau))]. \quad (35)$$

Com  $C(t) = \varepsilon A/x$ , expressando em função da densidade  $\mu$  e da velocidade  $v$  e o tempo em função da posição e velocidade, chegar-se-ia a

$$V_0(x) = \frac{K \mu v \tau x}{\varepsilon} \left[ \frac{x}{v} - \tau(1 - \exp(-x/v\tau)) \right]. \quad (36)$$

Derivando duas vezes em relação a  $x$ , obtemos a densidade de carga constante para  $t \gg \tau$ ,

$$\rho(x) \cong \frac{K \mu \tau}{2\varepsilon}. \quad (37)$$

## XII Considerações finais

Faremos aqui duas avaliações: uma, do estágio alcançado na compreensão do efeito e outra, da importância histórica da (re)descoberta do mesmo e de seu estudo para a Física brasileira. Quanto à primeira, deve-se notar que o ECR é complexo do ponto de vista experimental, no sentido de envolver os aspectos elétricos, térmicos (ignorados no tratamento da seção X) e de crescimento ordenado do depósito sólido. Por exemplo, na montagem de Costa Ribeiro [1, 5] controla-se bem a velocidade de crescimento do mesmo mas, provavelmente, menos a sua cristalinidade. Já na montagem de S. Mascarenhas [17], controla-se melhor a qualidade do depósito mas, com inércia térmica menor, perde no controle da velocidade. Esta, segundo a análise feita, Eq. (13), parece ser importante para a determinação do valor da densidade de carga depositada. Sem conhecimentos experimentais adequados, não estamos em condição de propor isto ou aquilo, mas esperamos que as técnicas modernas de medida de distribuições de campo e de densidade de carga [10-15] possam ser usadas no exame dos depósitos e assim ajudar, com esta rica informação, na elucidação dos mecanismos em operação.

Quanto à importância que o estudo do ECR teve para o desenvolvimento da Física brasileira, pode-se dizer que ele foi - juntamente com as pesquisas de Bernhard Gross em dielétricos, realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia -, o precursor dos estudos em Estado Sólido no Brasil. Além disso, foi importante, não só diretamente, pela ação posterior de físicos e químicos nele envolvidos, com foco na FNFUB de então, mas indiretamente também, pelo fato de seus principais protagonistas (Costa Ribeiro inclusive, ver abaixo), juntamente com a Academia Brasileira de Ciências, estarem em posição de influir politicamente sobre os poderes da República - eis que o Rio de Janeiro era sua capital então -, conseguindo a criação do Conselho Nacional de Pesquisas, hoje de Tecnologia também, em 1952. Na opinião de B. Gross a atuação do acadêmico Almt. Alvaro Alberto da Motta e Silva, (físico-químico de explosivos) foi muito importante e, não se pode esquecer o fulminante prestígio alcançado pela Ciência com as explosões das bombas atômicas (?) pondo fim à 2ª. Guerra Mundial. Não vamos cair na tentação de começar a citar os nomes daqueles muitos que contribuíram para a formação da Física brasileira, teórica e experimental, porque aqui não seria o lugar adequado. Recomendamos outra vez a leitura do levantamento feito por Costa Ribeiro [3]. Aliás, acabamos de ler no 'Jornal da Ciência' [41] que o Ministério de Ciência e Tecnologia começará em breve a lançar uma coleção de livros sobre a história da Ciência e Tecnologia no País.

## XIII Biografia resumida de Costa Ribeiro

Joaquim da Costa Ribeiro nasceu a 08/07/1906, no Rio de Janeiro. Estudou no Colégio Santo Inácio, cursou depois a Escola Politécnica, diplomando-se como Engenheiro Civil e Engenheiro Mecânico-Eletricista. Tornou-se Assistente da Cadeira de Física da mesma Escola, obtendo a Livre Docência em 1933. Neste ano chega ao Brasil o Prof. Bernhard Gross, com quem manterá estreita interação científica. A convite deste vai para a recém-criada Universidade do Distrito Federal e, com a transformação desta em Universidade do Brasil, ocupa interinamente a Cátedra da Cadeira de Física Geral e Experimental da Faculdade Nacional de Filosofia, iniciando sua carreira científica com o estudo da radioatividade de alguns minerais brasileiros [42]. Efetivase em 1946, com sua tese versando sobre o efeito termodielétrico [5]. Realiza seminários em vários centros sobre a descoberta, como na Sorbonne, na Universidade de Strassbourg, no MIT, em Yale, entre outros. Colaborou na localização de ocorrências minerais de urânio e tório em Minas Gerais. Desempenhou funções públicas como Presidente da Comissão de Metrologia, de Técnico de Educação do Ministério da Educação e Saúde. Participou dos trabalhos da comissão que elaborou a lei de criação do Conselho Nacional de Pesquisas, sendo Diretor Geral da sua Divisão Técnico-Científica. Recebeu em 1953 o Prêmio Einstein, medalha de ouro, da Academia Brasileira de Ciências, saudado pelo Prof. Bernhard Gross "...Penso que este episódio mostra bem os extraordinários dotes de pesquisador de Costa Ribeiro e o seu modo de proceder - a curiosidade científica que tudo considera digno de estudo, o poder de observação a par com o raciocínio que tira conclusões de relevo de fatores aparentemente insignificantes, a atitude crítica que tudo põe no seu devido lugar..." [43]. Também em 1953 descobre a eletro-fusão [29]. A partir de 1955 faz parte do Comitê Consultivo das Nações Unidas para Aplicações Pacíficas da Energia Nuclear e em 1958 foi nomeado Diretor da Divisão de Intercâmbio e Treinamento da Agência Internacional de Energia Atômica em Viena.

Pai de Paulo Costa Ribeiro e do saudoso Sergio, entre outros filhos (Ghislaine, Annah, Carlos, Luiz, Yvonne e Martha) vem a falecer a 29 de julho de 1960, no Rio de Janeiro.

### Agradecimentos

Agradecemos ao Editor da RBEF, pelo levantamento bibliográfico que realizou na Universidade Federal de São Carlos, colocado à nossa disposição. À D. Raquel Velloso e à D. Isar H. Osvaldo-Cruz, da Academia Brasileira de Ciências, pelos numerosos documentos sobre o Prêmio Einstein e os variados dados biográficos enviados. Agradeço também ao Prof. Bernhard Gross sobre as observações incluídas ao longo deste, e ao Ser-



gio Mascarenhas pelas referências que providenciou. Ao Prof. Juliusz Sworakowski pelas informações e opiniões relatadas na seção VI. E ao leitor, peço desculpas pelo que a leitura deixou a desejar e, em geral, desculpas pelas inevitáveis omissões.

## Referências

- [1] J. Costa Ribeiro, "On the thermo-dielectric effect", An. Acad. Bras. Cien. **22**, (1950) 325.
- [2] G. J. Evans, "A new crystal-growing technique: the reciprocal of the thermoelectric effect", J. Chem. So., Faraday Trans. I, (1984) 2343.
- [3] J. Costa Ribeiro em *As Ciências no Brasil*, organizada por Fernando de Azevedo, Ed. Melhoramentos, São Paulo, s.d., p.191.
- [4] J. Costa Ribeiro, "Sobre a eletrização da cera de carnaúba na ausência de campo elétrico exterior" apresentada à Acad. Bras. de Ciências em 13/04/43 e publicada em 25/04/43.
- [5] J. Costa Ribeiro, "Sobre o fenômeno termo-dielétrico", tese apresentada à FNFUB, Editora Agir, Rio de Janeiro (1945).
- [6] A. D. Tavares, "The Costa Ribeiro effect and allied phenomena", J. Molecular Liquids, **39** (1988) 171-194.
- [7] L. Cintra do Prado, "The statistical character of the thermo-dielectric phenomenon", An. Acad. Bras. Cien., **18** (1946) 145.
- [8] A. D. Tavares, "Contribuição ao estudo do efeito Costa Ribeiro", Monografias do Núcleo de Estudos e Pesquisas Científicas do Rio de Janeiro, (NEPEC) no.1, 1961.
- [9] A. D. Tavares, "Further quantitative experiments on the Costa Ribeiro effect", An. Acad. Bras. Cien., **25** (1953) 353.
- [10] C. Alquié, G. Dreyfus, J. Lewiner, "Stress wave probing of electric field distributions in dielectrics", Phys. Rev. Lett., **47** (1981) 1483.
- [11] G. M. Sessler, J. West, R. Gerhard-Multhaupt, H. von Seggern, "Non-destructive Laser method for measuring charge profiles in irradiated polymer films", IEEE Trans. NS-29 (1982) 1644.
- [12] S. B. Lang, D. K. Das-Gupta, "Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distribution of polarization and space charge in polymer electrets", J. Appl. Phys. **59** (1986) 2151.
- [13] W. Eisenmenger e M. Haardt, "Observation of charge compensated polarization zones in Poly(vinylidene fluoride) PVDF films by piezoelectric acoustic step-wave response", Solid State Comm. **41** (1982) 917
- [14] R. Liu e T. Takada, "Pulse electro-acoustic method for the measurement of space-charge distribution in power cables under both dc and ac electric fields", J. Phys. D: Applied Phys. **26** (1993) 986.
- [15] V. V. Gromov e A. G. Rozno "Volume electric charge and radiation effects in irradiated dielectrics" no 5o Simpósio Internacional em Eletretos, editado por G. M. Sessler e R. Gerhard- Multhaupt, Heidelberg, (1985), 581.
- [16] B. Gross, "Electret research: stages in its development", IEEE Trans. EI-21 (1986) 249.
- [17] S. Mascarenhas, "O novo método do gérmen monocristalino e a análise do efeito Costa Ribeiro", tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1959.
- [18] S. Mascarenhas e L. G. de Freitas, "Influence of crystallographic orientation on the charge formation during phase changes in solids", J. Appl. Phys. **31** (1960) 1684.
- [19] S. Mascarenhas, "Observation of the Costa Ribeiro effect in the process of sublimation of paraphenylenediamine", An. Acad. Bras. Cien. **16** (1954) 345.
- [20] S. Mascarenhas, "Electrical effects observed with solid and gaseous CO<sub>2</sub>", Z. Naturforsch. A **15** (1960) 139.
- [21] E. Rodrigues, "Observation of the Costa Ribeiro effect on the dissolution of naphthalene crystals", An. Acad. Bras. Cien., **26** (1954) 381.
- [22] I. Cuculescu, R. Bena, V. Popescu, A. Enache e I. Baciuc, "Costa Ribeiro effect in some cholesteryl esters", An. Acad. Bras. Cien., **55** (1983) 159.
- [23] P. Eyerer, "Electric charge separation and charge storage during phase changes in the absence of external electric fields: thermoelectric effect (Costa Ribeiro effect) and Workman-Reynolds effect", Adv. in Coll. and Interf. Sci., **3** (1972) 223-273.
- [24] E. J. Workman e S. E. Reynolds, "Electrical phenomena occurring during the freezing of dilute aqueous solutions and their possible relationship to thunderstorm electricity", Phys. Rev., **78** (1950) 254.
- [25] G. W. Gross, "The Workman-Reynolds effect and ionic transfer processes at the ice-solution interface", J. Geophys. Res., **70** (1965) 2291.
- [26] E. J. Workman, "The production of thunderstorm electricity", J. Franklin Inst., **283** (1967) 540.
- [27] E. Rodrigues, "Produção de cargas elétricas no processo de dissolução de cristais de cloreto de sódio", An. Acad. Bras. Cien., **27** (1955) , pag.II, resumos.
- [28] D. Pinatti e S. Mascarenhas, "Electrical currents produced during the solidification of water (Costa Ribeiro effect)", J. Appl. Phys., **38** (1967) 2648.
- [29] J. Costa Ribeiro, "Electro-fusion: a new phenomenon observed in the phase change of dielectrics under the influence of an electric field", An. Acad. Bras. Cien., **26** (1954) 349.
- [30] S. Mascarenhas, "Eletro-termo-condutividade", tese, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1956.
- [31] S. Mascarenhas, An. Acad. Bras. Cien., **29** (1957) 329.
- [32] S. Mascarenhas, "Thermodynamical theory of thermal conduction of dielectrics under electric fields", Il Nuovo Cimento V (1957) 1118.
- [33] A. D. Tavares, "On a possible explanation of the Costa Ribeiro effect", An. Acad. Bras. Cien., **25** (1953) 91.
- [34] B. Gross, "Theory of thermoelectric effect", Phys. Rev., **94** (1954) 1545.

- [35] B. Gross, "Teoria do efeito termodielétrico", An. Acad. Bras. Cien., **25** (1953) 175.
- [36] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford at the Clarendon Press, 1949, Cap.3.
- [37] S. Mascarenhas, "Molecular Collision Theory of the Costa Ribeiro effect", An. Acad. Bras. Cien., **26** (1954) 335.
- [38] L. Cintra do Prado, "An exponential form for the hereditary function in the thermo-dielectric phenomenon", An. Acad. Bras. Cien., **18** (1946) 149.
- [39] L. Cintra do Prado e P. Saraiva de Toledo, "Numerical verifications of the exponential form for the hereditary function, in thermo-dielectric phenomena", An. Acad. Bras. Cien., **19** (1947) 29.
- [40] B. Gross, "Uma nota sobre o efeito Costa Ribeiro", An. Acad. Bras. Cien., **18** (1946) 127.
- [41] Jornal da Ciência, n.º. 435, de 12/05/2000. Do Comitê Editorial, criado pelo Ministro da C&T, Ronaldo Sardenberg, fazem parte representantes da ABC (Lindolpho C. Dias), USP (Simon Schwartzman), CNPq.(Evando Mirra), UFPE (Ricardo Ferreira), CBPF (Alberto P. Guimarães), MCT (Carlos H. Cardim) e o historiador Evaldo C. de Melo.
- [42] Paulo de Góes, *O Brasil no Biotério*, dissertação de Mestrado, UFRJ/ Museu Nacional, 1996.
- [43] B. Gross, em discurso proferido na solenidade, realizada em 22/12/53, e publicado posteriormente no Jornal do Comércio, Rio de Janeiro.