

Andreza Germana da Silva

**ELETROCRISTALIZAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE  
ELETRÓLITOS QUASI-BIDIMENSIONAIS SUJEITOS A CAMPOS  
MAGNÉTICOS**

Tese apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa como parte das exigên-  
cias do programa de Pós-Graduação em  
Física Aplicada para obtenção do título  
de *Magister Scientiae*

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2004

Aos meus pais Rosino e Marinalva,  
aos meus irmãos Andréia, Anderson e Alexsandro,  
ao meu noivo Robert  
e à minha sobrinha Camilinha,  
dedico este trabalho.

# Agradecimentos

- A Deus pelo dom da vida.
- À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Física, pela oportunidade de realizar o curso.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.
- Ao professor Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho, que durante esses anos de convivência sempre se mostrou mais do que um orientador, mais um amigo e conselheiro. Saiba que com seus ensinamentos, além dos conhecimentos adquiridos, amadureci como profissional e como pessoa, aprendi a ter mais confiança em mim e no meu trabalho e a ter uma visão mais ampla e crítica da vida. Obrigada por tudo!
- À professora Regina Simplício Carvalho, minha segunda orientadora, obrigada pela amizade, pelas sugestões e pela grande ajuda no trabalho.
- Ao professor Marcelo Lobato Martins pelas dicas e valiosas sugestões.
- Aos professores e funcionários do Departamento de Física, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.
- Aos colegas do mestrado: Fábio, Denilson, Mol, Ricardo, Ednei, Dênis e Jean, pelo companheirismo e pela convivência harmoniosa. Fabinho, obrigada pela paciência e pelas horas de conversa na salinha e na “retona” da UFV. Denilson, obrigada pelos preciosos momentos de descontração.

- A toda a galera do laboratório: Ednaldo, Flávia, Janison, Marcelo e ao Leozinho, pelo importante papel que desempenharam na realização deste trabalho.
- Aos meus amigos do Curso de Física: Hallan, Pará, Marin e Marcão, pelos momentos de cumplicidade e alegria. Parazinho, você foi e continua sendo como um verdadeiro irmão!
- Às moradoras do 731: Roger, Soly e Alice, pela amizade e pelos ótimos momentos que passamos juntas.
- À amiga Cíntia, por toda ajuda no decorrer deste ano, pelo incentivo, pela paciência nos meus dias de estresse e pela convivência maravilhosa.
- A minha querida avó Maria e a todos os meus familiares, pelo incentivo constante e pelas orações.
- Aos meus irmãos: Andréia, Anderson e Alexsandro e a minha cunhada Ana Paula, pelo incentivo e apoio.
- À Camilinha, minha princesinha, pela felicidade que me proporciona.
- Ao meu noivo Robert Subtil, pelo amor, companheirismo, amizade e paciência durante todos esses anos. Nunca esquecerei do apoio e do ombro amigo nos momentos difíceis e das críticas que me ajudaram a crescer como pessoa.
- À família Subtil: Valdir, Penha, Kelly, Kênnia e Rodrigo, pelo constante apoio e amizade.
- Em especial, agradeço aos meus pais: Rosino e Marinalva, que mesmo com os sacrifícios e lutas diárias, sempre tiveram palavras de ânimo e incentivo para me confortar. Vocês foram e continuam sendo o meu espelho, meu exemplo a seguir. Queira eu um dia ter a força e garra que vocês têm. Obrigada pelo amor incondicional. Eu amo vocês.
- Agradeço ainda, sem citar nomes, a todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

# Conteúdo

Resumo	vii
Abstract	viii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Eletrocristalização</b>	<b>3</b>
2.1 Introdução . . . . .	3
2.2 A Lei de Faraday . . . . .	4
2.3 A interface eletrodo/eletrólito . . . . .	5
2.4 A célula eletrolítica . . . . .	8
2.5 Mecanismos de transporte de massa e carga em eletrólitos . . . . .	9
<b>3 Magnetoeletrólise</b>	<b>15</b>
3.1 Introdução . . . . .	15
3.2 A orientação relativa do campo magnético . . . . .	16
3.3 Forças envolvidas na magnetoeletrólise . . . . .	17
3.4 Magnetoeletrólise de metais não magnéticos . . . . .	19
3.5 Magnetoeletrólise de metais magnéticos . . . . .	24
<b>4 Magnetoresistência</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução . . . . .	26
4.2 Magnetoresistência Geométrica . . . . .	28
<b>5 Eletrocristalização de cobre: Resultados e Discussão</b>	<b>31</b>

5.1	O experimento . . . . .	31
5.2	Eletrocristalização de cobre na ausência de campo magnético . . . . .	32
5.3	Efeitos da presença de um campo magnético perpendicular ao plano da célula . . . . .	35
5.4	Efeitos da presença de um campo magnético paralelo ao plano da célula	39
5.4.1	Meio ácido e tensão constante . . . . .	39
5.4.2	Meio básico e tensão constante . . . . .	43
5.4.3	Meio ácido e corrente constante . . . . .	45
5.5	Efeitos da inclinação da célula e do campo magnético sobre a morfologia do depósito . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>49</b>

# Resumo

DA SILVA, Andreza Germana, M.S. , Universidade Federal de Viçosa, Março, 2004.  
**Eletrocristalização de cobre a partir de eletrólitos quasi-bidimensionais sujeitos a campos magnéticos.** Orientador: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho; Conselheiros: Regina Simplício Carvalho e Marcelo Lobato Martins.

A morfologia observada em padrões eletrocristalizados é fortemente influenciada pela convecção presente no eletrólito. Em células eletrolíticas quasi-bidimensionais a convecção pode ser impulsionada por dois diferentes mecanismos. Quando é impulsionada por forças Coulombianas, devido às cargas elétricas localizadas nas ramificações dos depósitos, recebe a denominação de eletroconvecção, quando é resultante de gradientes de concentração no eletrólito, que geram gradientes de densidade, é denominada convecção induzida pela gravidade. Neste trabalho, descrevemos os resultados de experimentos de eletrocristalização de cobre em células eletrolíticas quasi-bidimensionais submetidas à presença de um campo magnético. Estes demonstraram que um campo magnético é capaz de alterar a morfologia dos depósitos e de aumentar a taxa de transporte de íons, quando a eletrocristalização é realizada em meio ácido. Quando na presença de um campo magnético orientado no plano da célula, o padrão eletrocristalizado exibiu uma assimetria resultante do crescimento preferencial no lado da célula onde as forças de Lorentz e gravitacional têm sentidos opostos. Os resultados experimentais sugerem que este fato não está diretamente relacionado ao aumento na taxa de transporte e foi interpretado como resultante da contínua competição entre a convecção induzida pela gravidade e a eletroconvecção. Acreditamos que a presença do campo magnético altera o equilíbrio das forças envolvidas, tornando a eletroconvecção o mecanismo dominante na região onde o crescimento é intensificado.

# Abstract

DA SILVA, Andreza Germana, M.S. , Universidade Federal de Viçosa, March, 2004.  
**Magnetic field effects on the copper electrocrystallization in a quasi-two-dimensional cell.** Adviser: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho; Committee members: Regina Simplício Carvalho e Marcelo Lobato Martins.

The convection is important in the definition of the morphology of the electrocrystallization patterns. In a quasi-two-dimensional electrolytic cells the convection is mostly driven by Coulombic forces due to local electric charges, electroconvection, and by buoyancy forces due to concentration gradients that lead to density gradients, gravity induced convection. In this work we describe results of copper electrocrystallization in quasi-two-dimensional electrolytic cell experiments. These results demonstrate that a magnetic field is capable to alter the morphology of the deposits and of increasing the electrodeposition rate, when the deposition is accomplished in acid solution. When the electrocrystallization was accomplished in the presence of a magnetic field oriented in the plan of the cell, the exhibited pattern was asymmetric. The growth was observed to predominate in the direction where both the Lorentz and gravitational forces are in a contrary orientation. The experimental results suggest that this fact is not directly related to the increase in the electrodeposition rate and it was interpreted as being resulting from the continuous competition among the convection induced by gravity and electroconvection. We believe that the presence of the magnetic field alters the balance of the involved forces, making the electroconvection the dominant mechanism in the area where the growth was intensified.

# Capítulo 1

## Introdução

A natureza está repleta de exemplos de formação de padrões. Podemos observar a formação de padrões durante a cristalização de materiais, em sistemas hidrodinâmicos, em sistemas químicos e biológicos, entre outros [1].

Uma das mais versáteis técnicas de preparação de materiais [2]–[4], a eletrocristalização, é também prodigiosa na formação de agregados que exibem diferentes padrões (fractais, dendritos, DLA<sup>1</sup> etc). Os mecanismos físicos e químicos associados à formação desses padrões ainda se constituem em um desafio à nossa compreensão [3] e [5].

A introdução de uma perturbação controlada em um sistema e a observação de seus efeitos resulta em um poderoso método de investigação. É sabido, [3] e [4], que a presença de um campo magnético durante eletrocristalização de metais provoca significativas alterações na morfologia do material depositado. O campo magnético pode, então, ser usado como uma fonte de perturbações controladas, capaz de nos permitir avançar na compreensão dos mecanismos de formação de padrões e esta é a tônica do presente trabalho.

Esta dissertação foi elaborada tendo como base um conjunto de resultados, relativos a experimentos de eletrocristalização de cobre na presença de um campo magnético, realizados durante meu último ano da graduação e o período de mestrado iniciado em 2003. O trabalho está apresentado em seis capítulos. Nos capítulos 2,

---

<sup>1</sup>Sigla derivada da expressão inglesa *diffusion limited aggregates*

3 e 4, apresentamos uma revisão bibliográfica onde reunimos conceitos e teorias que nos permitiram avançar na compreensão dos resultados experimentais descritos no capítulo 5. A metodologia experimental utilizada foi distribuídos nos capítulos 2 e 3. No capítulo 6 apresentamos nossas conclusões.

# Capítulo 2

## Eletrocristalização

### 2.1 Introdução

Quando uma corrente elétrica atravessa a interface constituída por um condutor, metálico ou semiconductor, mantido em contato com uma solução eletrolítica, ou eletrólito, ocorrem reações químicas, de oxidação ou redução.

A eletrólise de metais, ou eletrocristalização [6] e [7], envolve a redução de um íon metálico presente no eletrólito,  $M^{n+}$ , que torna-se eletricamente neutro,  $M_s$ , ao receber do condutor, ou eletrodo, uma carga  $ne^-$  correspondente a um número  $n$  de elétrons de carga  $e$ . A reação pode ser representada pela equação geral:



O produto da redução,  $M_s$ , não está dissolvido na solução e dá origem a uma nova fase que invade o eletrólito ao se cristalizar sobre o eletrodo. O eletrodo envolvido na reação de redução recebe o nome de cátodo. A corrente elétrica que flui através da interface cátodo/eletrólito também flui pelo eletrólito e por um segundo eletrodo, o ânodo, que, por sua vez está eletricamente conectado ao cátodo, formando assim uma malha fechada denominada circuito eletroquímico. No eletrodo e no circuito externo, a corrente é devida ao movimento de elétrons, enquanto que no eletrólito, a corrente é devida ao movimento de íons. Para que os íons positivos recebam elétrons

no cátodo, elétrons devem ser entregues no ânodo, a fim de que a corrente possa fluir. No ânodo ocorrem reações de oxidação, onde uma espécie química presente no eletrólito transfere  $ne$  elétrons para o eletrodo. O conjunto constituído pelo eletrólito dentro de um recipiente que também contém os eletrodos é usualmente denominado célula eletrolítica.

Estes conceitos aplicam-se tanto aos sistemas espontâneos quanto aos não espontâneos: no primeiro caso, as reações de oxidação e redução ocorrem espontaneamente quando os eletrodos são conectados externamente por meio de um condutor de eletricidade, que permite a passagem da corrente elétrica. No segundo caso, a imposição de uma corrente elétrica, por meio de uma fonte externa, resulta no aparecimento do par de reações. Na ausência da corrente elétrica, o sistema estará em equilíbrio.

## 2.2 A Lei de Faraday

A lei de Faraday pode ser compreendida como: Para cada mol de alteração química produzida num eletrodo são necessários  $nNe$  coulombs de carga, onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação de óxido/redução e  $N$  é a constante de Avogadro. O produto  $Ne$  recebe o nome de constante de Faraday,  $F$ . Portanto  $F = N.e = 96.500$  C.

A massa  $M$  de substância de massa molar  $M$ , cristalizada numa eletrólise que envolveu  $Q$  coulombs é então dada por [8]:

$$m = \frac{MQ}{nF}. \quad (2.2)$$

Em uma célula eletrolítica percorrida por uma corrente  $i$  durante um intervalo de tempo  $t$ , a quantidade de carga  $Q$  que atravessa cada uma das interfaces é:

$$Q = \int_0^t i dt. \quad (2.3)$$

## 2.3 A interface eletrodo/eletrólito

A interface entre duas fases com composições distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Um exemplo comum onde isto acontece é na interface água/ar, resultando no aparecimento do fenômeno da tensão superficial.

Um íon presente na solução, distante do eletrodo, está sujeito a forças isotrópicas, enquanto que o mesmo íon quando encontrado nas proximidades da superfície do eletrodo fica submetido a forças anisotrópicas. A presença de forças anisotrópicas resulta no acúmulo ou na carência de espécies carregadas sobre a superfície interfacial, em relação ao interior da solução (adsorção) [9]. A adsorção de espécies na interface eletrodo/eletrólito envolve tanto íons quanto dipolos. Como resultado da distribuição desigual de cargas segue o aparecimento de cargas de sinal oposto no eletrodo e de uma diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução. A região fronteiriça neste caso é denominada dupla camada elétrica.

É necessário observar que, na ausência de transferência de carga através da interface, a condição termodinâmica de equilíbrio exige que a interface seja eletricamente neutra. Isto equivale a dizer que uma dada carga no eletrodo corresponderá a uma carga igual e de sinal oposto na solução. Assim, na forma mais simplificada, a interface pode ser considerada como um capacitor de placas paralelas.

Para as duas fases distintas,  $\alpha$  e  $\beta$ , que formam a interface eletrodo/eletrólito, a descrição do equilíbrio deve considerar a presença do campo elétrico ali existente. Em uma dada fase, o potencial eletroquímico por mol,  $\bar{\mu}_j$ , para uma dada espécie iônica  $j$  com valência  $z_j$  relaciona-se ao potencial químico  $\mu_j$  e ao potencial elétrico a que a espécie está submetida,  $\phi$ , através da equação:

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi. \quad (2.4)$$

Na situação de equilíbrio termodinâmico,  $\bar{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^\beta$ , então a diferença de potencial  $\Delta\phi$  entre o eletrodo e a solução é:

$$\Delta\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta}{z_j F}. \quad (2.5)$$

A diferença de potencial de um eletrodo depende da concentração dos componentes que participam da reação de oxidação ou de redução. Considerando ainda a situação de equilíbrio, o perfil do potencial entre o cátodo e o ânodo pode ser representado como na Figura 2.1. A diferença de potencial entre os eletrodos,  $V$ , medida externamente é

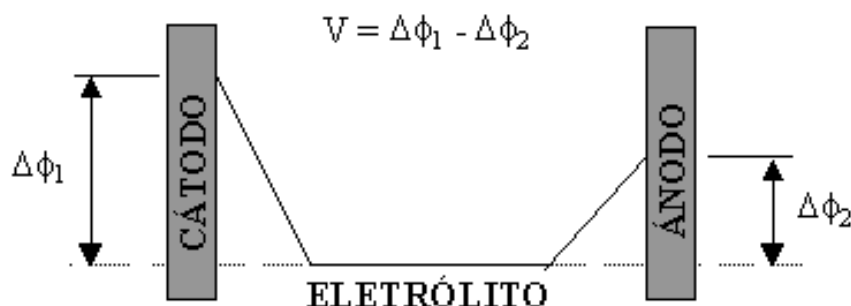


Figura 2.1: Representação do perfil do potencial elétrico em uma célula eletrolítica.

igual à diferença entre as diferenças de potencial das duas interfaces, é geralmente não nula mesmo quando o sistema está em equilíbrio. Portanto, a diferença de potencial de uma das interfaces não pode ser medida a menos que a diferença de potencial da outra interface seja conhecida. Para contornar esta dificuldade elegeu-se um eletrodo de referência, o eletrodo padrão de hidrogênio, ao qual se atribuiu o valor  $\Delta\phi = 0$ .

O potencial do eletrodo de trabalho, onde ocorre a cristalização, pode ser medido em relação ao eletrodo de referência e controlado externamente. Isto é equivalente a medir ou controlar a energia dos elétrons no eletrodo de trabalho. Se o potencial do eletrodo é alterado para valores negativos, a energia dos elétrons é aumentada, e eles poderão, eventualmente, alcançar valores de energia suficientes para ocupar estados desocupados das espécies químicas presentes na solução. Neste caso, o fluxo de elétrons se dá do eletrodo para a solução, ocorrendo uma reação de redução. Similarmente, a energia dos elétrons pode ser diminuída impondo-se potenciais mais positivos, possibilitando que a transferência de elétrons da solução para o eletrodo se torne energeticamente favorável. Os valores críticos de potencial para os quais a transferência eletrônica tem início são denominados potenciais padrões da espécie química envolvida. Estes processos estão representados na Figura 2.2. A diferença de

potencial total,  $\Delta\Phi$ , pode então ser representada através da equação,

$$\Delta\Phi = \Delta\phi + \eta \quad (2.6)$$

onde  $\Delta\phi$  é a diferença de potencial já existente para o sistema em equilíbrio e  $\eta$  é contribuição imposta pela fonte de potencial externa denominada sobrepotencial ou sobretensão.

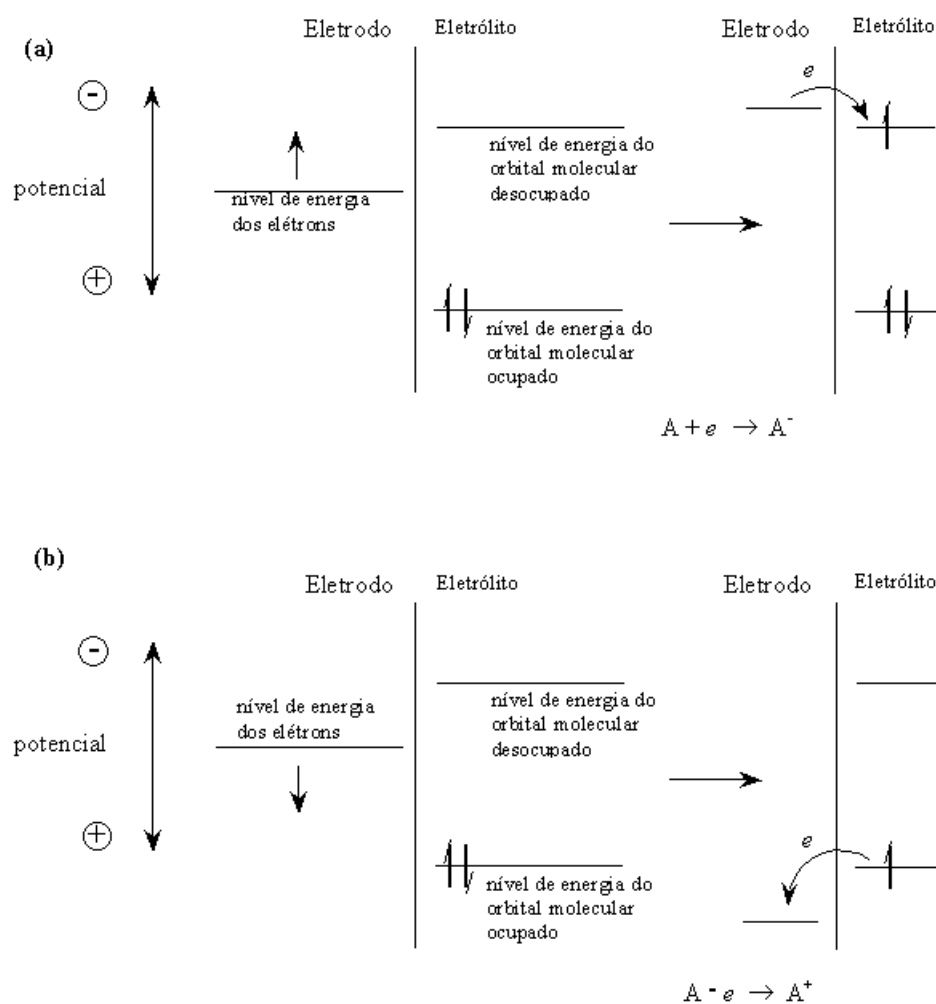


Figura 2.2: Representação dos processos de redução (a) e oxidação (b) da espécie química A presente no eletrólito. Reproduzido da referência [10].

A dupla camada tem uma influência muito importante nos processos interfaciais pois, para muitos sistemas eletroquímicos, a diferença de potencial interfacial ( $\Delta\phi$ )

é da ordem de 0.5 V, enquanto que a espessura da dupla camada é da ordem de 10Å [9] e [10], indicando que o campo elétrico na região é da ordem de  $5 \times 10^6 V/cm$ . Este valor elevado ressalta a importância do estudo da dupla camada, pois é sob a influência do campo elétrico que ocorrem as reações eletroquímicas.

## 2.4 A célula eletrolítica

Em escala de laboratório, a eletrocristalização pode ser realizada em uma célula eletrolítica tridimensional (3D), envolvendo volumes de eletrólitos de centenas de mililitros, ou em células quasi-bidimensionais (2D), construídas de forma que o eletrólito fique restrito a uma fina camada plana, com volume de poucos mililitros e espessura de até dezenas de micrômetros. Quando a reação envolver um processo não espontâneo, uma corrente elétrica pode ser forçada por uma fonte externa, de tensão ou corrente.

A presença de um eletrodo de referência em células 3D possibilita que a diferença de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho seja mantida constante quando se utiliza uma fonte de tensão controlada ou potenciostato. A configuração de células 2D nem sempre permite a introdução de um eletrodo de referência.

Tipicamente, os eletrodos das células 2D estão arranjados em duas configurações, denominadas retangular e circular, conforme representado nas Figuras 2.3 e 2.4. Tanto em uma quanto em outra, os eletrodos são constituídos por materiais condutores, sendo que na primeira configuração estes são planos e retilíneos e dispostos em paralelo, enquanto que na segunda, o eletrodo de trabalho, ou eletrodo central, é constituído pela ponta de um fino fio metálico posicionado no centro geométrico de um anel condutor, que se constitui no eletrodo auxiliar.

Todos os experimentos, cujos resultados serão apresentados no capítulo 5, foram realizados em uma célula eletrolítica circular quasi-bidimensional construída em nosso laboratório. O eletrodo auxiliar (ânodo) foi confeccionado em grafite na forma de anel de 2.4 cm de diâmetro interno, 3.1 cm de diâmetro externo e 2 mm de espessura. O anel foi então colado (cola Araldite) em uma base de acrílico, formando um recipiente para acondicionar a solução. O diâmetro do anel de grafite foi definido

com base no afastamento dos entrefe­rras do eletroímã no qual seria inserido. O eletrodo de trabalho (cátodo) foi construído com um fio de cobre (1mm de diâmetro) que transfixava a base de acrílico e penetrava na solução, conforme mostrado na Figura 2.3.

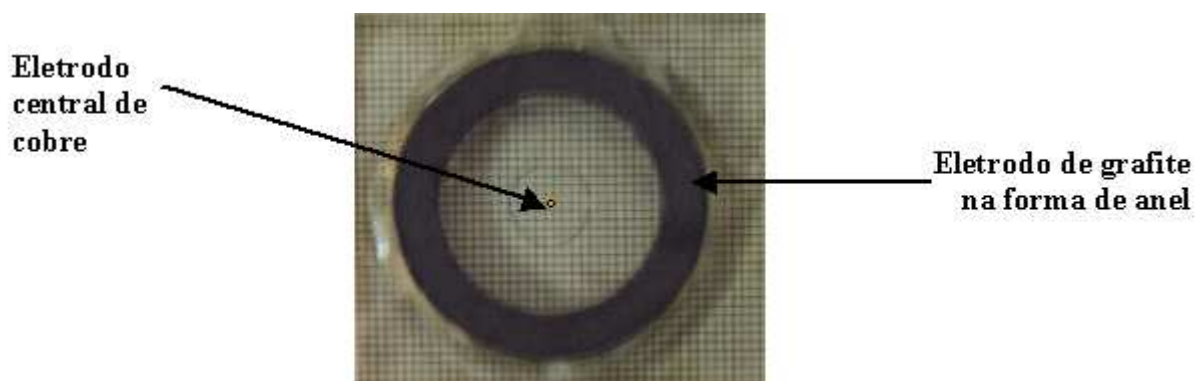


Figura 2.3: Fotografia da célula eletrolítica circular utilizada para a realização dos experimentos.

## 2.5 Mecanismos de transporte de massa e carga em eletrólitos

São três os mecanismos de transporte dos íons ou moléculas neutras em uma solução, quais sejam: a difusão, a convecção e a migração [9].

**DIFUSÃO:** É o movimento de íons ou espécies neutras devido a gradientes de potencial químico ou de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletródica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/eletrólito, consumindo o reagente nesta região, no caso da ocorrência de redução, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para correntes muito elevadas, a concentração superficial tenderá a zero, impondo um limite máximo à corrente.

**MIGRAÇÃO:** É o movimento de espécies iônicas devido a ação do campo elétrico. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade através dos eletrólitos.

**CONVECÇÃO:** É o movimento de íons ou espécies neutras ocasionado pela agitação natural ou forçada da solução. A convecção natural é causada por gradientes de densidade resultantes de gradientes de temperatura e a convecção forçada é provocada por agitação externa como, por exemplo, no caso de utilização de eletrodo de disco rotatório.

A eletrocristalização pode ser acuradamente descrita por um modelo puramente difusivo se a cinética de reação for rápida e se a convecção puder ser negligenciada. Em células 2D, é improvável que se estabeleçam gradientes de temperatura capazes de originar gradientes de densidade de massa; conseqüentemente é desprezível a convecção tradicionalmente conhecida como natural. Entretanto, tem sido demonstrado, através de simulações e experimentos, [11]–[24], que em células 2D com espessura maior que  $50 \mu m$ , outros mecanismos são responsáveis pela convecção. A convecção pode ser impulsionada por forças Coulombianas devido à cargas elétricas localizadas, sendo então denominada eletroconvecção, e por forças de flutuações devido a gradientes de concentração de carga, que originam gradientes de densidade de massa, sendo então denominada convecção induzida por gravidade. Nas células com espessura inferior a  $50 \mu m$ , a difusão e a migração são os mecanismos dominantes no transporte iônico [23].

Em geral, nos experimentos de eletrocristalização em que se utilizam células 2D retangulares, os dois eletrodos e o eletrólito são comprimidos por duas placas de vidro [24]. A Figura 2.4 mostra o esquema de uma célula típica utilizada neste tipo de experimento. No instante em que a célula é conectada a uma diferença de potencial externa (ddp), uma corrente elétrica começa a fluir, alterando o perfil de concentração iônica próximo às duas interfaces eletrodo/eletrólito. Na Figura 2.5 são apresentadas imagens, vistas do topo da célula, que mostram o perfil de concentração iônica em duas situações. Logo após o início do processo de eletrodeposição, Figura 2.5 (a), e depois de decorrido 300 s, Figura 2.5 (b).

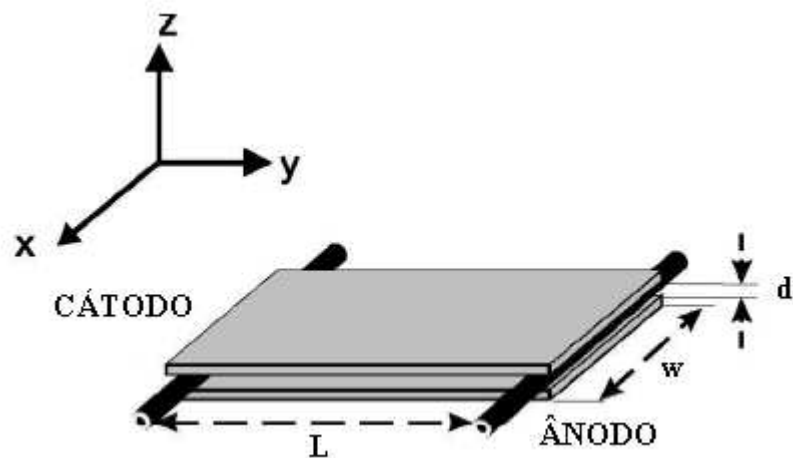


Figura 2.4: Esquema de uma célula 2D retangular. Reproduzido da referência [24].

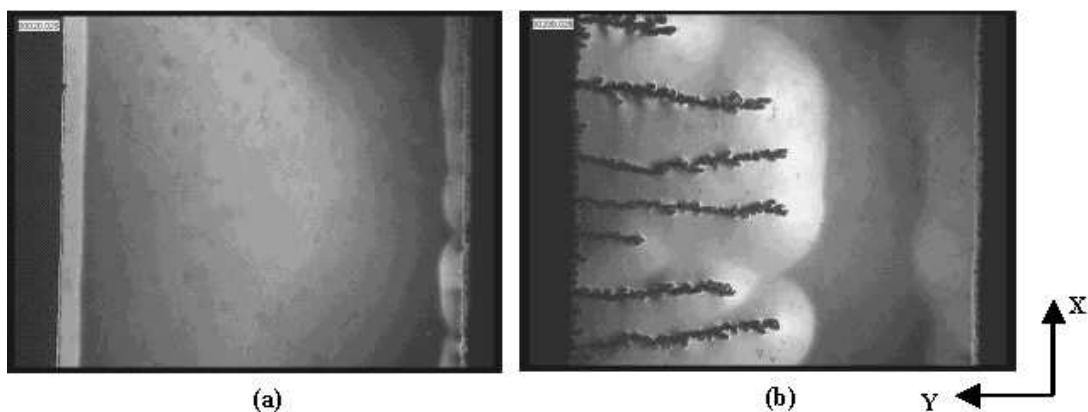


Figura 2.5: (a) Situação no instante em que a célula é conectada a ddp. (b) Imagens do depósito com ramificações após 300 s de experimento. O eletrólito é de 1,0 mol/L de  $CuSO_4$  e as dimensões da célula são  $12 \times 20 \times 0,1 mm^3$ , com cátodo, à esquerda, e ânodo, à direita, feitos de cobre. Reproduzido da referência[24].

A Figura 2.6 mostra a vista lateral de uma célula eletrolítica 2D, retangular, em que é possível observar franjas de interferência oriundas de gradientes de concentração, que resultam em gradientes de densidade, nas proximidades do ânodo da célula. As franjas de interferência representam superfícies de mesma concentração que não são paralelas à superfície do eletrodo, sugerindo um perfil de densidade como o representado na Figura 2.6 (c). Em razão da dissolução do metal e do transporte de ânions a concentração próxima ao ânodo cresce, enquanto que próximo ao cátodo, a

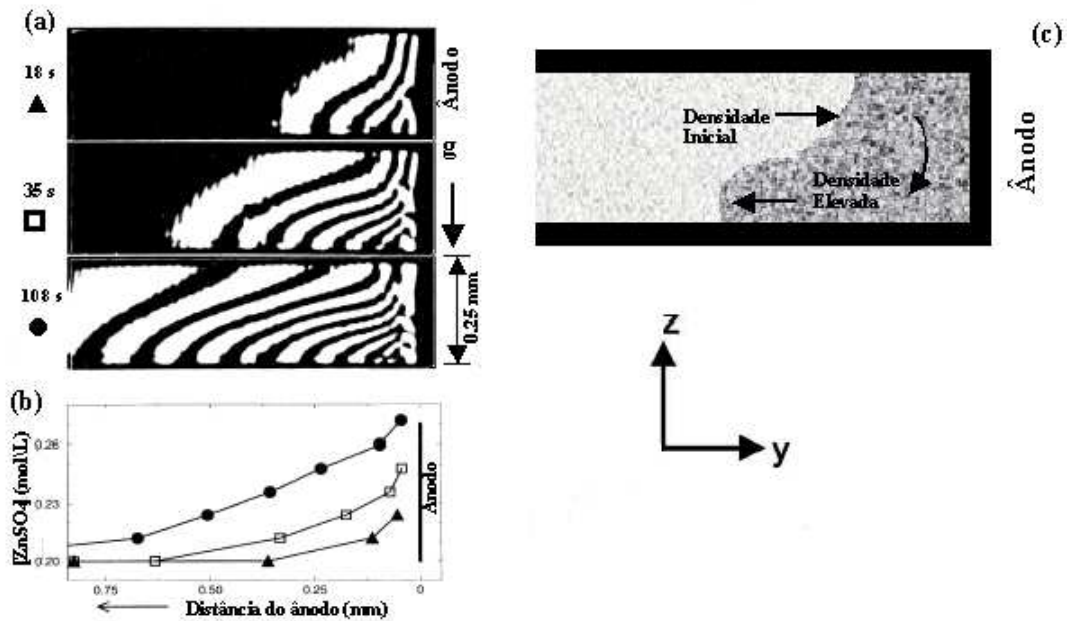


Figura 2.6: Medidas de interferometria mostrando o perfil de concentração em três diferentes instantes após a célula ser conectada a uma ddp externa. Reproduzido da referência [12].

concentração decresce em razão da cristalização e redução dos cátions e da diminuição da concentração de ânions. Estas variações de concentração levam a variações de densidade e ao surgimento de rolos de convecção, induzida pela gravidade, próximos de cada um dos eletrodos. Na Figura 2.7 estão apresentados resultados experimentais e de simulação para a convecção induzida pela gravidade nas proximidades do cátodo e do ânodo. Simultaneamente, nas proximidades da superfície do cátodo surgem cargas localizadas, dando origem a forças Coulombianas dirigidas para o mesmo. Após alguns segundos, a instabilidade se desenvolve, disparando o crescimento de um depósito no cátodo. O depósito apresenta-se como um arranjo 3D de finos filamentos metálicos. Então, cargas elétricas concentradas nas pontas dos filamentos induzem um fluxo convectivo [19] que estabelece dois vórtices no plano da célula; o fluido é atraído para as pontas e em seguida é ejetado para os lados como mostra a Figura 2.8.

Esse tipo de convecção é facilmente observado em eletrólitos de baixa concentração, pois nestas condições a convecção gerada pelos gradientes de concentração próximo aos eletrodos é menos pronunciada. Resultados de simulação computacional

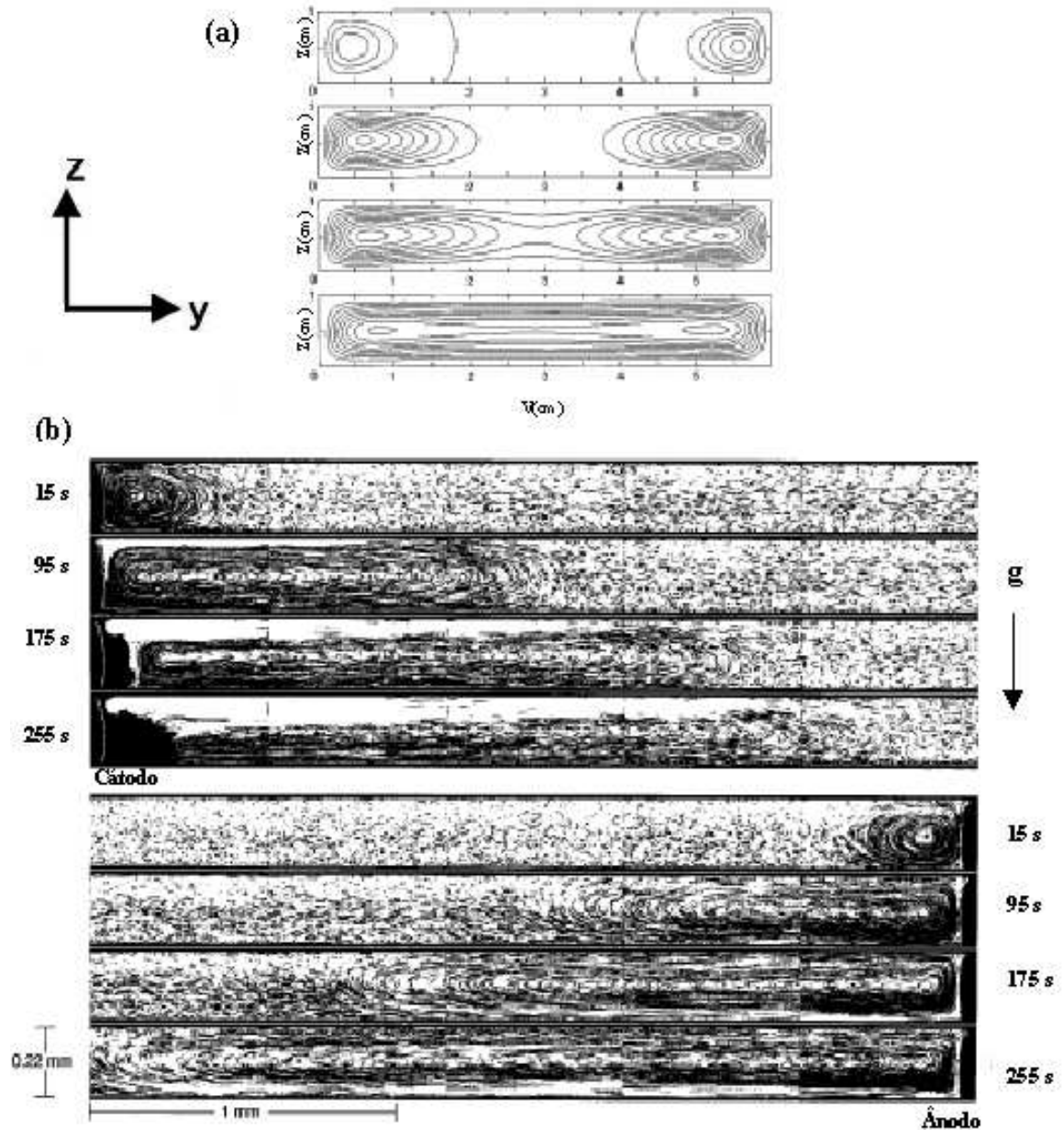


Figura 2.7: Resultados de simulação (a) e experimentais (b) para a convecção induzida pela gravidade nas proximidades do cátodo e do ânodo. Reproduzido das referências [12] e [21].

para o campo de velocidades nas proximidades do cátodo e em torno de um filamento são apresentados na Figura 2.9 para situações onde a convecção induzida por gravidade é dominante, Figura 2.9(a), e onde a eletroconvecção é dominante, Figura 2.9(b).

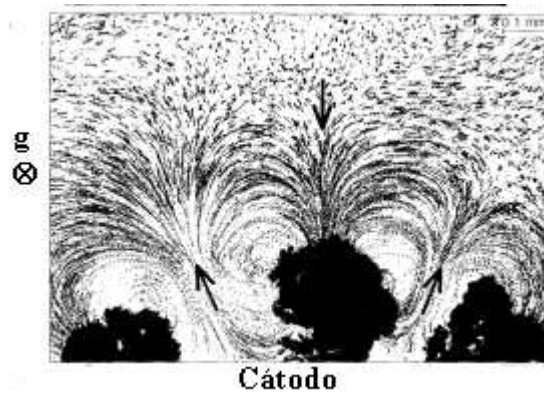


Figura 2.8: Visualização de vórtices para a condição em que a eletroconvecção é dominante. Reproduzido da referência [12].

Em meio às ramificações que se desenvolvem nas proximidades do cátodo, a interação dos vórtices, devidos à eletroconvecção, com a frente de fluxo de cátions, resultante da reação de redução, e com o rolo de convecção, induzida pela gravidade, resulta em um fluxo de fluido com estrutura complexa e que exige uma modelagem em 3D [24].

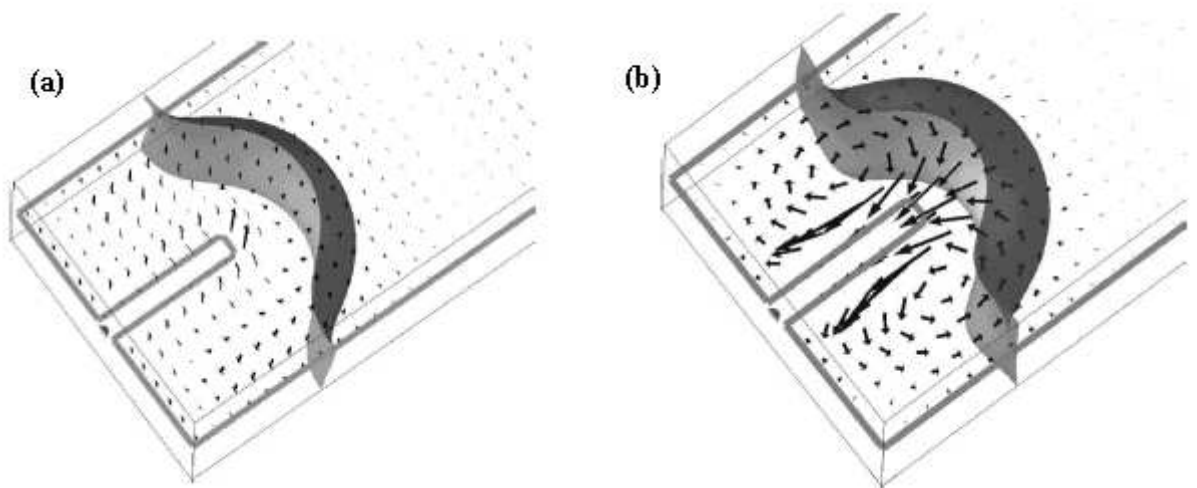


Figura 2.9: Simulação computacional para o caso: (a) onde convecção induzida por gravidade é dominante (b) e onde a eletroconvecção é dominante. Reproduzido da referência [24].

# Capítulo 3

## Magnetoelétrólise

### 3.1 Introdução

A interseção do magnetismo com a eletroquímica resulta em uma área interdisciplinar promissora onde pesquisas tem revelado uma diversidade notável de novos efeitos e fenômenos [3], [25]–[33]. Magnetoelétrólise é o termo usado para denominar a eletrodeposição realizada na presença de um campo magnético. A magnetoelétrólise desperta considerável interesse pois, além de indicar um forte potencial para aplicações tecnológicas, o campo magnético pode ser utilizado como uma ferramenta de pesquisa capaz de introduzir perturbações controladas no sistema eletroquímico, ampliando assim as possibilidades de investigação dos fenômenos físicos e químicos associados à eletrólise.

Um dos primeiros estudos a respeito da magnetoelétrólise a causar impacto foi publicado em 1972 [34] e descreve os efeitos do campo magnético sobre a taxa ou eficiência de deposição. Desde então muitos trabalhos, experimentais e teóricos, foram publicados, abrangendo uma vasta faixa de condições experimentais. Entretanto, a compreensão dos fenômenos observados ainda não é completa e nenhum mecanismo que possa descrever quantitativamente todos os fenômenos foi ainda apresentado [26] e [35]. Dentre os efeitos relatados, além da eficiência de deposição, merecem destaque as alterações na morfologia dos depósitos produzidas pela presença do campo magnético [3] e [28].

Nas seções seguintes apresentamos, de forma sucinta, alguns resultados relatados na literatura, concernentes aos efeitos do campo magnético sobre os processos de eletrodeposição.

## 3.2 A orientação relativa do campo magnético

Em razão da natureza vetorial do campo magnético, as células eletrolíticas usadas na magnetoeletrólise são projetadas de forma a permitir uma inequívoca definição da orientação do campo magnético em relação às linhas de corrente. Tipicamente as células 3D apresentam eletrodos de trabalho constituídos por superfícies condutoras planas permitindo, assim, que o campo possa ser orientado perpendicular ou paralelamente ao plano do eletrodo. Já as células 2D, conforme mencionado anteriormente, são constituídas por eletrodos arranjados em duas configurações, denominadas retangular ou circular. Em ambas é possível orientar o campo perpendicular ou paralelamente ao plano da célula. Quando o campo tem esta última orientação, é denominado campo planar.

Em nossos experimentos, o campo magnético, uniforme, com orientação perpendicular ou paralela ao plano da célula, foi produzido por um eletroímã. Um suporte nivelado permitiu um posicionamento horizontal preciso da célula quando inserida entre os pólos do mesmo. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram o eletroímã e o suporte nivelado, respectivamente. A direção do campo magnético foi cuidadosamente ajustada a fim de garantir que as linhas de campo fossem paralelas ou perpendiculares ao plano da célula.

As medidas da corrente elétrica e tensão entre os eletrodos, em função do tempo, foram monitoradas por um sistema de aquisição de dados conectado a um computador. Um esquema do arranjo experimental, utilizado quando o experimento é realizado tanto na ausência quanto na presença do campo magnético, é mostrado na Figura 3.3. Todos os fios de conexão foram blindados para evitar que qualquer fonte externa de ruído alterasse os dados coletados.

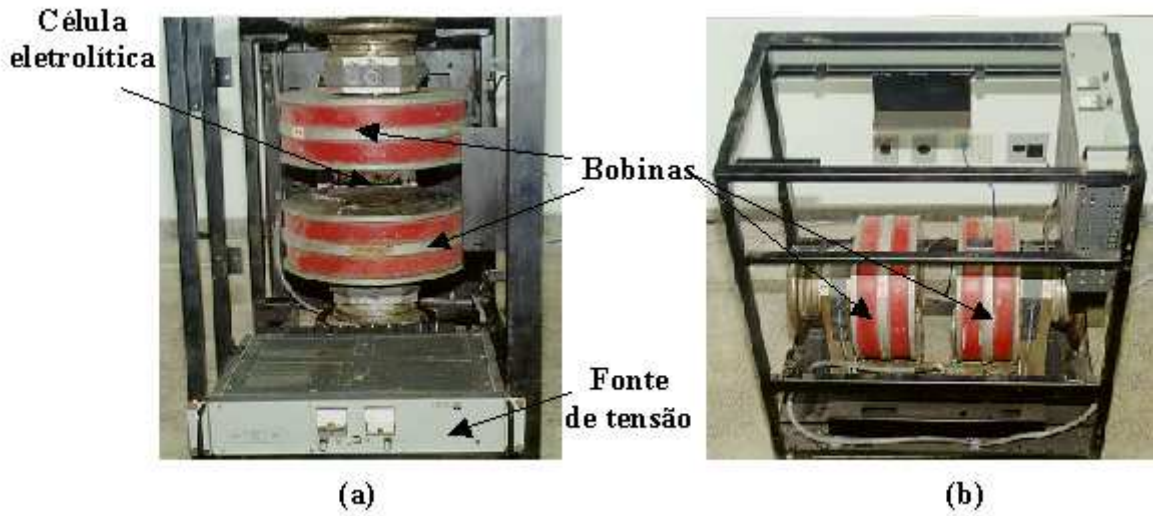


Figura 3.1: Vista do eletroímã posicionado para aplicação do campo magnético orientado perpendicular (a) e paralelo (b) em relação ao plano da célula.

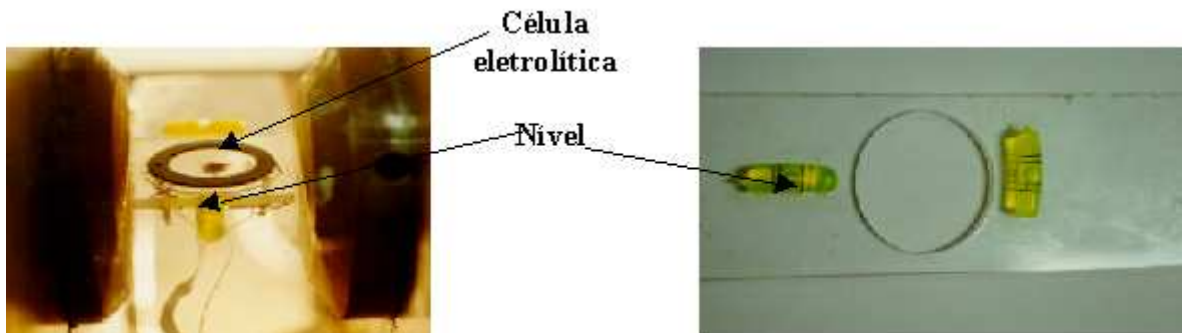


Figura 3.2: (a) Célula posicionada entre os pólos do eletroímã . (b) Suporte com níveis paralelo e vertical à célula.

### 3.3 Forças envolvidas na magnetoeletrólise

Na magnetoeletrólise, o campo magnético pode interagir com o sistema através de quatro diferentes forças [4] e [35]. Duas delas são originadas da interação do campo magnético com as propriedades magnéticas dos íons. A força paramagnética,  $\vec{F}_P$ ,

$$\vec{F}_P = \frac{\chi_m B^2 \vec{\nabla} c}{2\mu_0}, \quad (3.1)$$

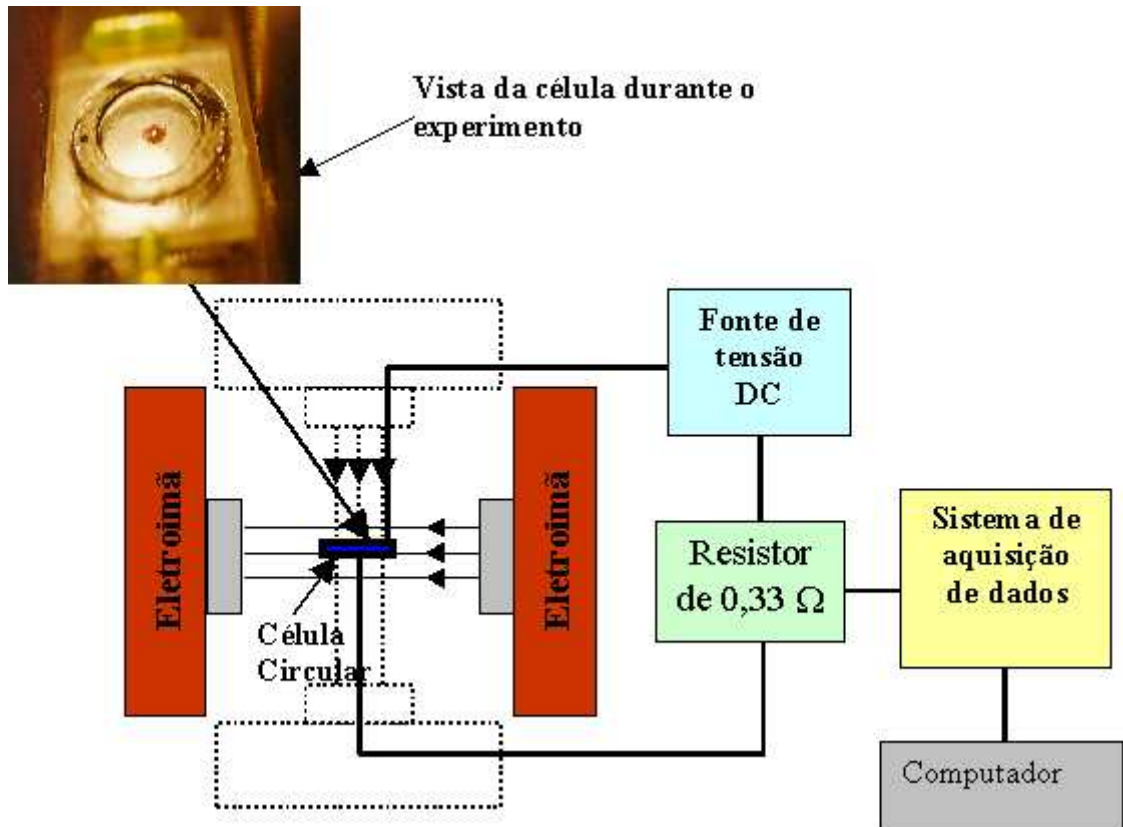


Figura 3.3: Esquema do aparato experimental configurado para aplicação de um campo magnético orientado paralelo ao plano da célula. As linhas pontilhadas indicam a posição do eletroímã para a aplicação de um campo perpendicular.

que tem origem na variação da susceptibilidade paramagnética da camada de difusão devida ao gradiente de concentração dos íons. Nesta equação  $\chi_m$  é a susceptibilidade molar do íon em questão,  $c$  a concentração de íons e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo. A força magnética,  $\vec{F}_B$ , experimentada pelos íons de magnetização  $\vec{M}$ , expressa por

$$\vec{F}_B = [\vec{M} \cdot \vec{\nabla}] \vec{B} = \left[ \frac{c\chi_m(\vec{B} \cdot \vec{\nabla})}{\mu_0} \right] \vec{B}, \quad (3.2)$$

e é devida à não uniformidade do campo magnético.

As outras duas forças, a de Lorentz e a eletrocinética, são oriundas da interação do campo com a corrente elétrica. A força de Lorentz,  $\vec{F}_L$ , origina-se no movimento

das cargas através do campo magnético e é expressa pela equação

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B}, \quad (3.3)$$

onde  $\vec{J}$  é a densidade de corrente. Já a força eletrocinética,  $\vec{F}_E$ ,

$$\vec{F}_E = \frac{\sigma_d \vec{E}_{\parallel}}{\delta_0}, \quad (3.4)$$

resulta da tensão sobre as partículas carregadas na camada de difusão, com densidade de carga  $\sigma_d$ , sob a influência de um campo não eletrostático,  $\vec{E}_{\parallel}$ , paralelo à superfície do eletrodo e induzido pelo campo magnético. Além destas forças magnéticas, a força de difusão,  $\vec{F}_D$ ,

$$\vec{F}_D = -RT\vec{\nabla}c, \quad (3.5)$$

também é uma força propulsora no processo de magnetoeletrólise, onde  $R$  e  $T$  são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura. Todas as forças citadas estão em unidades de  $N/m^3$ .

### 3.4 Magnetoeletrólise de metais não magnéticos

Como citado anteriormente, a literatura mostra que o campo magnético é capaz de alterar tanto a morfologia do material depositado, [26], [28], [31], [35]–[38], quanto a taxa de deposição, [3], [25] e [35]. Estes fenômenos foram observados tanto para cátions diamagnéticos como  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  [25] quanto para cátions paramagnéticos como  $Cu^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  [38]–[40]. Visto que nossos experimentos foram realizados em células eletrolíticas 2D, vamos dar especial atenção aos fenômenos observados em células com esta característica geométrica. Na ausência de um campo magnético, os depósitos destes metais crescem na forma de dendritos. Entretanto, quando um campo magnético é aplicado perpendicular ao plano da célula, no caso de células circulares, o crescimento dendrítico é fortemente inibido e o depósito passa a apresentar uma estrutura mais compacta, [27] e [41], conforme apresentado na Figura

3.4. Quando a eletrocristalização destes metais é realizada na presença de um campo

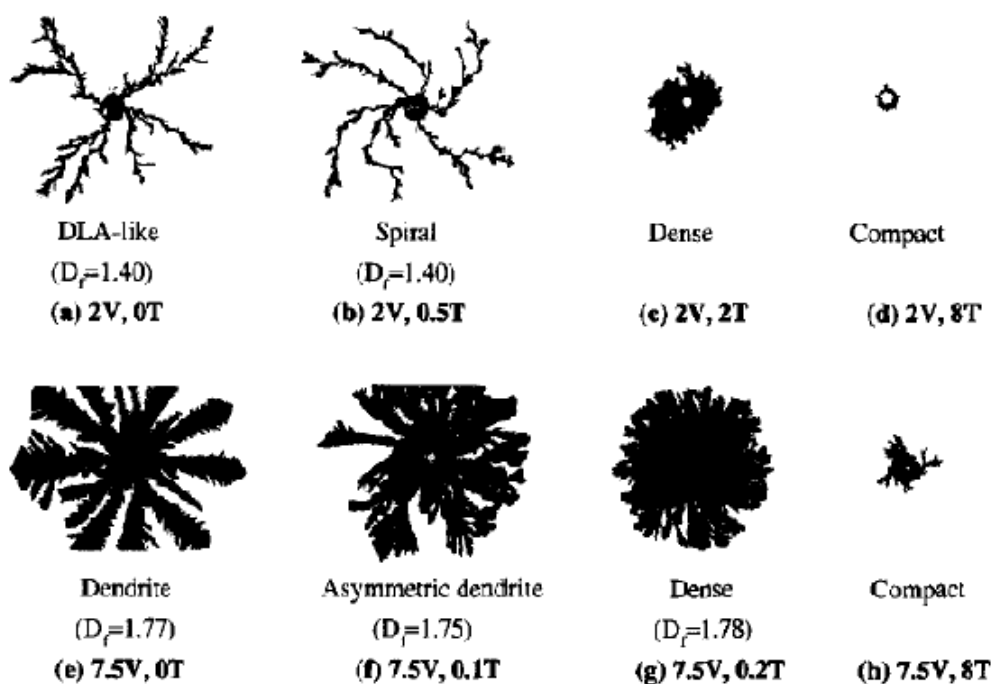


Figura 3.4: Padrões de zinco eletrocristalizado na presença de campo magnético. Reproduzido da referência [41].

magnético a eficiência de deposição, ou seja, a taxa de deposição de massa, ou ainda a densidade de corrente, é maior em comparação com a realizada na ausência do mesmo. Este fato está ilustrado na Figura 3.5 onde são apresentadas curvas de densidade de corrente como uma função da tensão aplicada, medida em relação a um eletrodo de referência, para três diferentes situações experimentais, quais sejam: na ausência de um campo magnético, na presença de um campo magnético e a utilizando-se um disco rotatório como eletrodo de trabalho. Verifica-se que a densidade de corrente é intensificada quando um campo magnético é aplicado. Efeito similar é observado quando uma suave rotação é imposta ao eletrodo. Estas duas observações sugerem que o campo magnético introduz uma convecção forçada no sistema. Acredita-se que convecção é induzida pelo campo magnético, em razão da ação da força de Lorentz sobre os íons solvatados em movimento, reduzindo a espessura da camada de difusão e, em consequência, aumentando a densidade de corrente. Na literatura esta hipótese,

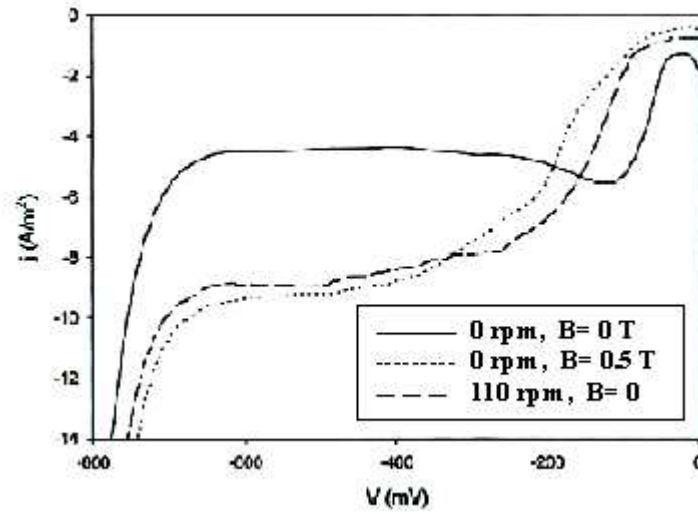


Figura 3.5: Efeitos do campo magnético e eletrodo de disco rotatório sobre a corrente de deposição. Reproduzido da referência [35].

denominada efeito magnetohidrodinâmico (MHD) [26], [35] e [38], além de explicar o fenômeno mostrado na Figura 3.5, é também capaz de explicar o fenômeno mostrado na Figura 3.4. Quando um campo magnético perpendicular é aplicado ao plano da célula, surge uma força de Lorentz orientada no plano, que impõem aos íons uma componente de velocidade com orientação diferente da direção radial, espiralando as linhas de corrente conforme ilustrado na Figura 3.6. Quanto mais intenso é o campo, mais compacta se tornam as espirais.

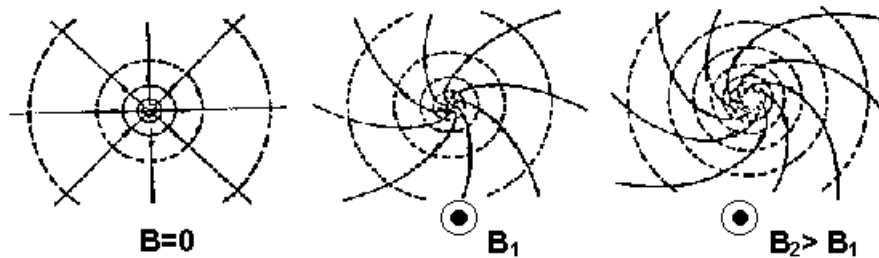


Figura 3.6: Diagrama esquemático das linhas de corrente em uma célula circular na ausência de campo magnético e na presença do mesmo com intensidade crescente

A maior parte dos fenômenos observados no processo de eletrocristalização é atribuída à força de Lorentz,  $\vec{F}_L$ , quando realizado na presença de um campo magnético uniforme. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, existem outras forças envolvidas na magnetoeletrólise, e dependendo das condições experimentais, estas forças são responsáveis, também, por efeitos observados tanto na morfologia quanto na eficiência de deposição. Pesquisas recentes têm sugerido que devido ao fato da força paramagnética ser originada pelo gradiente de concentração de íons paramagnéticos, como o  $Cu^{2+}$  por exemplo, esta só possui significado quando se fala em camada de difusão [4] e [35]. Contudo, como ela age na direção do  $\vec{\nabla}c$ , paralelo à força de difusão, que é a força propulsora no processo de magnetoeletrólise, teria de ser comparável, em magnitude, com esta força para gerar qualquer efeito observável. Como a razão entre essas duas forças é da ordem de  $10^{-6}$  [35], não se espera nenhum efeito dessa força sobre o transporte de massa. Já a força magnética,  $\vec{F}_B$ , pode aumentar a corrente e causar efeitos na morfologia quando o processo é realizado em campos não uniformes, mas nada muito significativo, já que em condições experimentais típicas esta força não chega a 1% da força de Lorentz. Mas, conforme veremos adiante, alguns autores sugerem que o efeito dessa força em íons magnético pode gerar resultados impressionantes sobre a morfologia mesmo quando a eletrocristalização é realizada na presença de um campo magnético uniforme [42].

Por fim, algumas medidas têm demonstrado que as forças  $\vec{F}_L$  e  $\vec{F}_E$ , dependendo das condições experimentais, são comparáveis em magnitude. Logo, assim como a força de Lorentz, a força eletrocinética possui um papel importante na indução da convecção e contribui de forma significativa para o aumento da eficiência de deposição [35].

Alguns autores acreditam que o gradiente de concentração de íons paramagnéticos é o principal responsável pelos fenômenos observados, enquanto outros, [43] e [44], afirmam que tal fato não ocorre e que a cinética química é alterada em razão do campo magnético induzir um sobrepotencial, reduzir o número de hidratação dos íons ou alterar a quimiosorção na interface eletrodo/eletrólito [45]–[47]. A proposta de que o campo magnético altera a cinética eletroquímica tem despertado controvérsias

[30].

De todas hipóteses apresentadas, a mais aceita é a de que o campo magnético induz convecção no eletrólito alterando o transporte de massa. Entretanto, nenhum modelo quantitativo foi plenamente desenvolvido devido à natureza não linear das equações da magnetohidrodinâmica. É importante ressaltar que foi observado, também, que o campo magnético é capaz de reduzir a eficiência de deposição em alguns casos [27] e [48]. Alguns experimentos mostram, [3] e [35], que a eficiência de deposição está relacionada com o pH do eletrólito utilizado. Na Figura 3.7 (a) são apresentadas medidas experimentais da variação da corrente de deposição, para o cobre electrocristalizado, na presença e ausência do campo magnético em função da variação do pH da solução. Nota-se que em ambas as situações há um aumento da corrente com a diminuição do pH. Quanto à eficiência de deposição, têm se verificado que a mesma diminui com o aumento do pH, conforme disposto na Figura 3.7 (b). Este efeito foi observado para diversas situações experimentais e é independente da direção de aplicação do campo magnético [3].

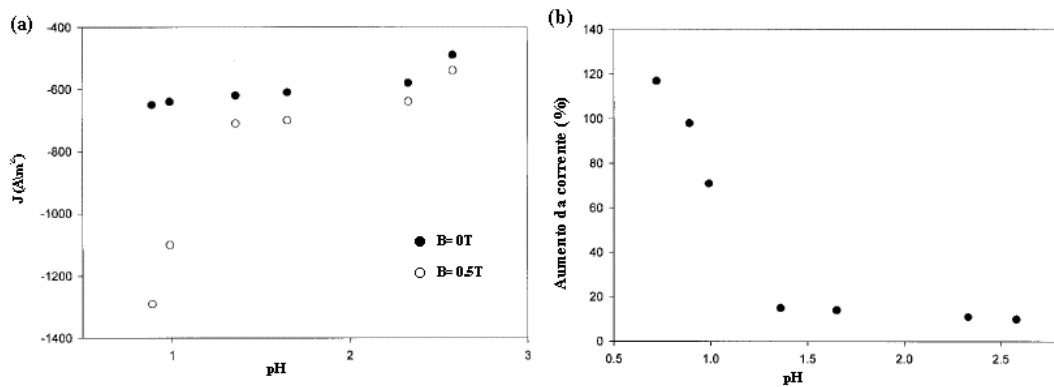


Figura 3.7: Efeitos do pH sobre (a) corrente limite e (b) eficiência de deposição na presença de um campo de 0.5 T. Reproduzido da referência [35].

Um fato notável, e que não pode ser descrito pela magnetohidrodinâmica, é, que, um campo magnético planar aplicado à célula também produz alterações na eficiência de deposição [49] e no padrão de deposição formado [25] e [28] conforme apresentado na Figura 3.8. O padrão mostra assimetria e o crescimento se dá em direções bem específicas, como mostrado na Figura 3.8 (c). Nesta configuração não

era de se esperar qualquer efeito, pois a força está orientada perpendicular ao plano da célula, ou seja, na mesma direção da força peso. É relatado, também, que o crescimento se dá preferencialmente no lado da célula em que as forças gravitacional e de Lorentz tem o mesmo sentido [28] e [35]. Alguns autores sugerem que esta alteração morfológica é devida a efeitos associados à convecção induzida por gravidade, eletroconvecção e convecção natural [12] e [13].

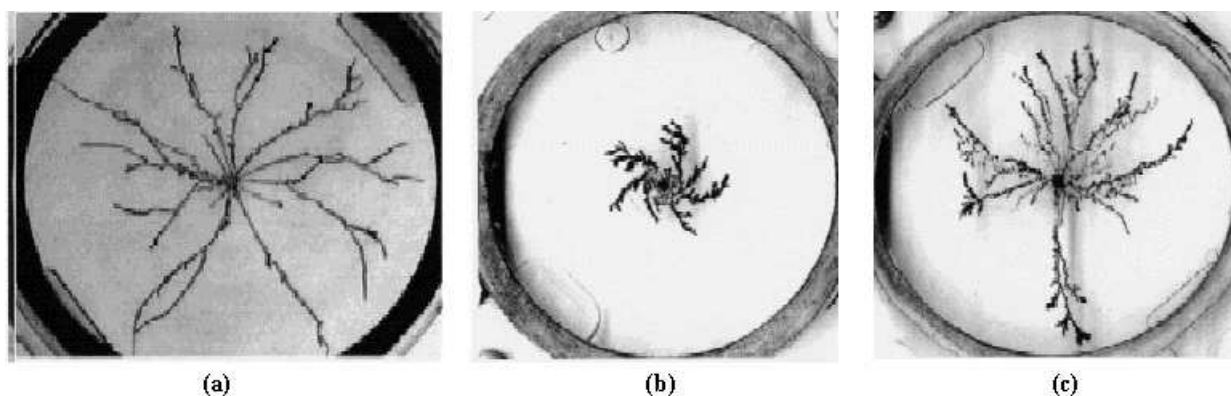


Figura 3.8: Padrões de zinco electrocristalizado: (a) na ausência de campo magnético e na presença de campo aplicado (b) perpendicular e (c) paralelo ao plano da célula. Reproduzido da referência [25].

### 3.5 Magnetoelétrólise de metais magnéticos

Quando o campo magnético é aplicado no plano de crescimento, as forças de Lorentz associadas com o processo de transporte são perpendiculares a este plano e, a princípio, nenhuma mudança na morfologia do depósito seria esperada [42]. Entretanto, conforme visto na Figura 3.8, ocorrem alterações morfológicas. Mas, se o depósito é magnetizado, como o ferro, por exemplo, além da força de Lorentz, forças magnéticas dipolares são induzidas e acredita-se que essas forças devem influenciar o crescimento .

Na literatura, um estudo experimental [42] mostra espetaculares efeitos que o campo magnético pode gerar em processos de electrocristalização de ferro (Fe), em uma solução aquosa de  $6 \times 10^{-2}$  mol/L de  $Fe(SO_4)$ . Na ausência do campo, o

depósito apresentou uma simetria circular e ramificações densas. Quando o campo foi aplicado durante o processo de crescimento, um impressionante resultado, em escala macroscópica foi obtido. O depósito adquiriu uma forma retangular, com duas de suas bordas sendo paralelas à direção do campo magnético [42]. Estes resultados, podem ser vistos na Figura 3.9.

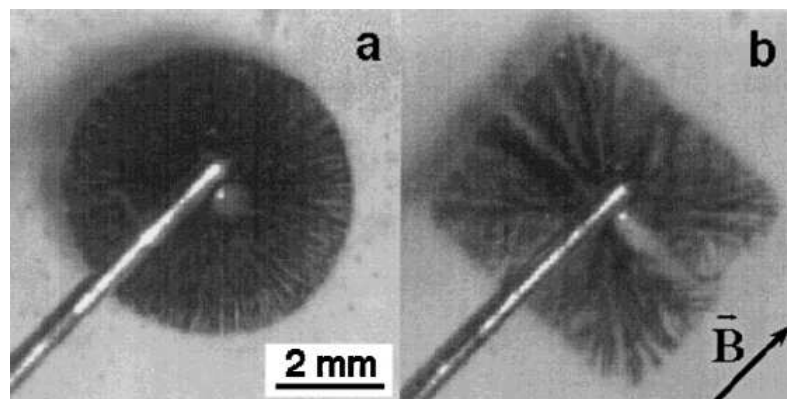


Figura 3.9: Ferro electrocristalizado sob: (a) 0T e (b) 0.2T paralelo ao plano da célula. Reproduzido da referência [42].

A diferença básica entre os resultados obtidos para materiais não magnéticos como o cobre, o zinco e a prata, e o ferro, é que os íons de ferro possuem um momento magnético e o depósito é ferromagnético. Dessa forma, na presença de um campo externo aplicado, o material adquire uma magnetização macroscópica que, produz um campo magnético,  $\vec{B}_d$ , de origem dipolar. Para todos os valores de campo externo aplicado, devido à morfologia planar dos agregados, a magnetização situa-se no plano de crescimento. Em razão da simetria do material depositado, acredita-se que o campo  $\vec{B}_d$  gere forças de origem magnética na mesma direção dos dois lados do retângulo [42]. Uma característica fundamental para o campo magnético dipolar é que ele não seja uniforme, possibilitando que o seu gradiente seja não nulo, dando origem, assim, a uma força  $\vec{\nabla}(\vec{M} \cdot \vec{B}_d)$ , sendo que  $\vec{M}$  é qualquer momento magnético induzido pela soma dos campos magnéticos externo e dipolar. A interação das ramificações magnetizadas com os campos magnéticos presentes pode, portanto, forçar a orientação desses dendritos em relação ao campo magnético externamente aplicado.

# Capítulo 4

## Magnetoresistência

### 4.1 Introdução

A magnetoresistência é a variação da resistividade verificada quando um campo magnético é aplicado a uma amostra condutora. Numericamente, ela é definida [50] como a razão entre a diferença da resistividade, na presença,  $\rho_B$ , e na ausência,  $\rho_0$ , de um campo magnético, e  $\rho_0$ , ou seja:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{(\rho_B - \rho_0)}{\rho_0}. \quad (4.1)$$

No volume de um material isotrópico, linear e homogêneo, submetido a um campo elétrico uniforme as linhas de corrente são, com boa aproximação, retilíneas e paralelas, e os vetores campo elétrico,  $\vec{E}$ , e densidade de corrente,  $\vec{J}$ , estão relacionados por intermédio da equação:

$$\vec{E} = \rho_0 \vec{J}. \quad (4.2)$$

Sob a ação combinada de campos elétricos e magnéticos uniformes e ortogonais, os portadores de carga ficam sujeitos à força de Lorentz, que produz uma deflexão nas linhas de corrente, dando origem ao campo elétrico Hall, conforme representado na Figura 4.1.

Para portadores idênticos, o equilíbrio é alcançado quando a força elétrica, devido ao campo Hall, compensa a força de Lorentz, e as linhas de corrente voltam a

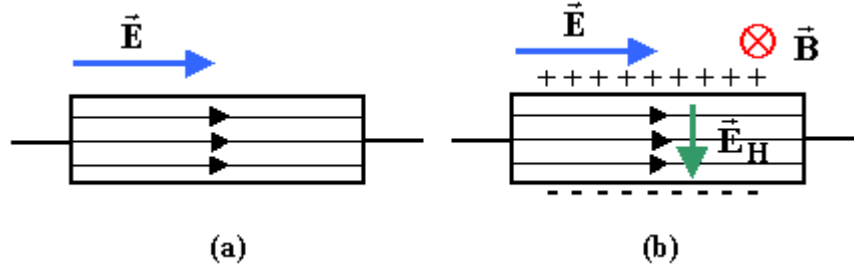


Figura 4.1: Representação das linhas de corrente em um condutor sob a ação de um campo elétrico externo (a) e de campos elétrico e magnético,  $\vec{B}$ , externos e ortogonais, (b).

ser retilíneas, mesmo na presença do campo magnético, como representado na Figura 4.1 (b). Assim, não se produz alteração alguma na resistividade, em consequência da presença do campo magnético, e a magnetoresistência é nula.

Se os portadores de carga não forem do mesmo tipo, por terem diferentes mobilidades, então, a força de Lorentz não é completamente compensada pelo campo Hall. Nesta situação não se pode encontrar um campo elétrico Hall que mantenha os vetores densidade de corrente, correspondentes aos diferentes tipos de portadores, orientados na mesma direção e sentido [51]. Assim sendo, o vetor densidade de corrente resultante passa a apresentar uma componente orientada na direção perpendicular aos vetores campo elétrico e campo magnético e tem sua intensidade reduzida, se comparada com a situação sem o campo magnético. Este fato se traduz no aumento da resistência em razão do aumento da resistividade da amostra, simbolizada por  $\rho_B$ .

A magnetoresistência de um material no qual existem dois tipos de portadores, de mesma carga mas com diferentes valores de mobilidades ( $\mu$ ) e condutividades ( $\sigma$ ), identificados pelos sub-índices 1 e 2, respectivamente, é [51]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\mu_1 - \mu_2)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2(\sigma_1\mu_2 + \sigma_2\mu_1)^2 B^2}. \quad (4.3)$$

Da equação anterior temos que a magnetoresistência é positiva, quando os valores de mobilidade dos portadores de carga são diferentes, e nula, quando idênticas.

## 4.2 Magnetoresistência Geométrica

Embora a magnetoresistência de um material que tenha um único tipo de portador de carga seja nula, uma magnetoresistência de origem “geométrica” pode ser produzida desde que a voltagem Hall seja curto-circuitada fisicamente [50].

Uma geometria que apresenta a magnetoresistência geométrica é a de um disco Corbino, no qual o campo Hall é curto-circuitado em virtude da geometria [50]. A Figura 4.2 representa um disco Corbino onde um dos contatos elétricos está disposto no centro geométrico do disco e o outro, em toda a periferia do disco. É evidente a similaridade com a célula eletrolítica circular apresentada na Figura 2.3 do capítulo 2 e que foi usada em nossos experimentos.

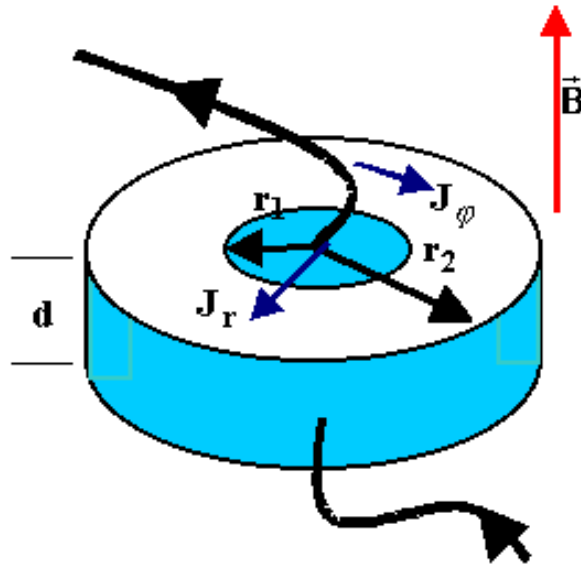


Figura 4.2: Disco Corbino de espessura  $d$ , com eletrodo central de raio  $r_1$  e eletrodo periférico de raio  $r_2$ . Na presença de um campo magnético perpendicular,  $\vec{B}$ , o vetor densidade de corrente apresenta uma componente radial,  $J_r$ , e uma componente circunferencial,  $J_\phi$ .

Uma corrente é aplicada entre os eletrodos externo e interno; a corrente tem simetria radial produzindo uma densidade de corrente  $J_r$ . Na presença de um campo magnético constante, as linhas de corrente tornam-se espirais logarítmicas, como

mostrado na Figura 3.6 do capítulo anterior. Em virtude do curto-circuito do campo Hall, uma componente do vetor densidade de corrente,  $J_\varphi$ , se estabelece.

Em coordenadas cilíndricas as componentes do campo elétrico no disco Corbino são:

$$E_r = \rho_0 J_r - R_H J_\varphi B \quad (4.4)$$

e

$$E_\varphi = \rho_0 J_\varphi + R_H J_r B, \quad (4.5)$$

onde  $R_H$  é a constante Hall. Simbolizando a densidade volumétrica de carga por  $\rho_q$  e admitindo uma condição de estado estacionário temos que

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0. \quad (4.6)$$

A integral de linha do campo sobre a circunferência de raio  $r$  é:

$$\oint E_\varphi r d\phi = 0 \quad (4.7)$$

e, conseqüentemente, o campo Hall é nulo. Então, a resistividade  $\rho_B = \frac{E_r}{J_r}$  é função do campo magnético,

$$\rho_B = \rho_0(1 + \mu^2 B^2), \quad (4.8)$$

e a magnetoresistência do disco é expressa por:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right) = \mu^2 B^2. \quad (4.9)$$

Assim sendo, mesmo quando há somente um tipo de portador existe magnetoresistência, que é sempre positiva.

A resistência elétrica de um disco Corbino pode ser calculada como segue. Admitindo a condição de estado estacionário, a equação de continuidade mostra que no disco não há acúmulo de carga livre, representada pela densidade de carga volumétrica  $\rho_q$ , pois,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial \rho_q}{\partial t} = 0. \quad (4.10)$$

Sendo assim, no interior do disco,

$$\nabla^2\phi = 0. \quad (4.11)$$

Para materiais com geometria do tipo Corbino, Figura 4.2, o potencial elétrico  $\phi$  é uma função que depende somente do raio. O campo elétrico é, portanto, a solução do seguinte problema de valores de contorno:

$$\phi_{r=r_1} = \phi_1 \quad (4.12)$$

e,

$$\phi_{r=r_2} = \phi_2. \quad (4.13)$$

A solução da equação de Laplace que satisfaz às condições de contorno é da forma:

$$\phi = C \ln r + C_1 \quad (4.14)$$

onde  $C$  e  $C_1$  são constantes de integração.

Dos resultados acima expostos é possível determinar o valor da constante de integração  $C$ .

$$E_1 = -\frac{d\phi}{dr}\Big|_{r=r_1} = -\frac{C}{r_1} = \rho_0 J_1 = \rho_0 \frac{I}{2\pi dr_1} \quad (4.15)$$

sendo  $I$  a corrente aplicada entre os eletrodos externo e interno.

A resistência elétrica do disco Corbino,  $R = \frac{\phi_1 - \phi_2}{I}$ , é então:

$$R = \left(\frac{\rho_0}{2\pi d}\right) \ln \frac{r_2}{r_1}. \quad (4.16)$$

# Capítulo 5

## Eletrocristalização de cobre: Resultados e Discussão

### 5.1 O experimento

Em nossos experimentos, a eletrocristalização de cobre foi realizada em uma célula eletrolítica circular, quasi-bidimensional, em duas situações; na ausência e na presença de um campo magnético uniforme. Em ambas, foram realizados experimentos de eletrocristalização a tensão constante, mantida por uma fonte de tensão externa, ou a corrente constante, sustentada por uma fonte de corrente externa. Utilizou-se como eletrólito soluções aquosas, ácidas e básicas, de sulfato de cobre II pentahidratado,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , com concentrações de 0.75 mol/L e 0.4 mol/L. O pH ácido de 0.85, foi obtido pela adição de gotas de solução de 2 mol/L de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , e o básico, de 11.00, foi obtido adicionando-se hidróxido de amônio  $NH_4OH$  à solução. Finalizada a eletrocristalização, o depósito, depois de seco, era posicionado sob as lentes de um microscópio ótico e fotografado. Todos os experimentos foram realizados mantendo-se a célula vedada, afim de evitar perdas de solução por evaporação.

## 5.2 Eletrocristalização de cobre na ausência de campo magnético

Os experimentos de eletrocristalização, na ausência do campo magnético, foram realizados para diferentes espessuras do filme de eletrólito. Variações na espessura do filme foram produzidas alterando-se o volume da solução. A tabela 5.1 estabelece a relação entre o volume de solução e a espessura ( $d$ ) do filme de eletrólito utilizado nos experimentos.

Volume (mL)	$d$ (mm)
0.1	0.2
0.2	0.4
0.3	0.6
0.4	0.8
0.5	1.0

Tabela 5.1: Relação entre o volume e a espessura ( $d$ ) do filme de eletrólito.

A Figura 5.1 mostra os diferentes padrões obtidos para cada situação.

Verificam-se modificações na morfologia do depósito, que passou de um agregado com longas ramificações para um agregado com uma estrutura densa, à medida que o volume ou a espessura do filme sofreu acréscimos. O monitoramento contínuo da corrente que circula na célula permitiu que fosse depositada a mesma massa em todos os casos.

Os gráficos mostrados na Figura 5.2 referem-se à variação da corrente na célula em função do tempo, para os experimentos apresentados na Figura 5.1. A geometria circular da célula sugere que a resistência elétrica associada à queda de tensão ôhmica no eletrólito, quando este é percorrido por uma corrente elétrica, apresente um comportamento semelhante à de materiais com geometria do tipo Corbino, conforme estabelece a equação reproduzida do capítulo anterior,

$$R = \frac{\rho_0}{2\pi d} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right). \quad (5.1)$$

Portanto, o aumento da corrente observada, quando a espessura do filme é aumen-

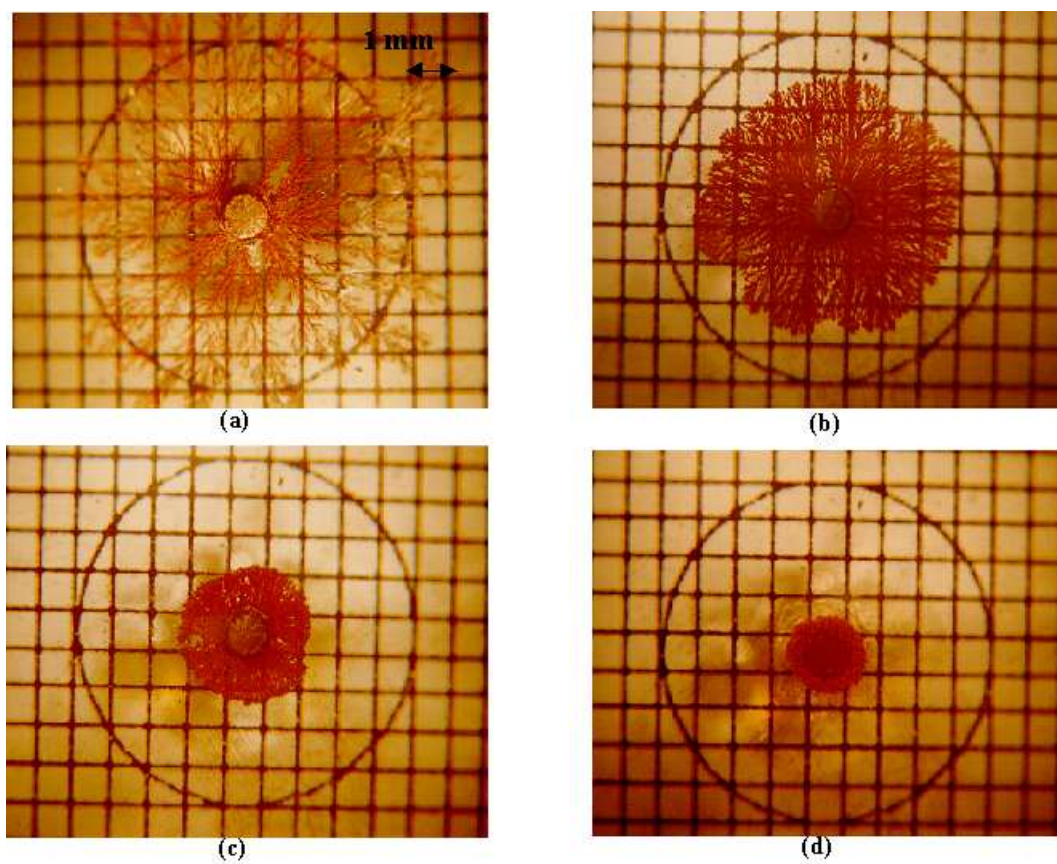


Figura 5.1: Variação dos padrões para as diferentes espessura do filme de eletrólito: (a) 0.2 mm, (b) 0.4 mm, (c) 0.6 mm e (d) 0.8 mm. A eletrocrystalização foi realizada com uma tensão constante de 1.9 V entre os eletrodos , em uma solução ácida de 0.75 mol/L de  $CuSO_4$ . Em todas as situações o material depositado possui a mesma massa. A base quadriculada foi usada como referência e seu espaçamento é de 1mm.

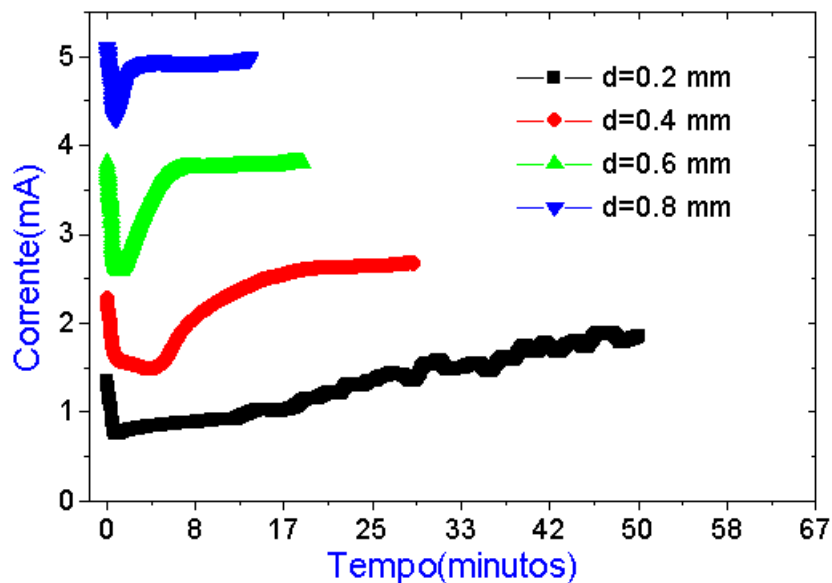


Figura 5.2: Gráfico de corrente versus tempo correspondente aos experimentos apresentados na Figura 5.1.

tada, pode ser compreendida com sendo devido à redução da resistência ôhmica da célula. Como a tensão foi mantida constante, um aumento na corrente resulta de uma diminuição na resistência. A queda na intensidade da corrente observada nos primeiros minutos dos experimentos pode ser interpretado como sendo devido a abrupta aplicação do potencial externo, que resulta na adsorção dos íons que se encontravam próximos à interface, a uma taxa maior que a taxa com que os outros íons chegavam à interface, resultando em decréscimo inicial da corrente. Com a evolução do processo, o perfil de concentração alcança o equilíbrio estacionário e a corrente se torna constante [9]. A Figura 5.2 sugere que para os filmes mais espessos, como a alteração do raio do eletrodo central é desprezível, a corrente alcança, rapidamente, um valor constante. Para os filmes menos espessos, a variação do raio do eletrodo interno produz uma diminuição contínua da resistência até que se atinja um valor constante.

### 5.3 Efeitos da presença de um campo magnético perpendicular ao plano da célula

Em nossos experimentos, um campo magnético aplicado perpendicularmente à célula permitiu a observação de outras alterações na morfologia do padrão. O padrão como um todo, mostrou uma estrutura mais ramificada em comparação ao observado na ausência do campo magnético. As ramificações desenvolveram-se com uma configuração levemente espiralada como se verifica na Figura 5.3. O aumento

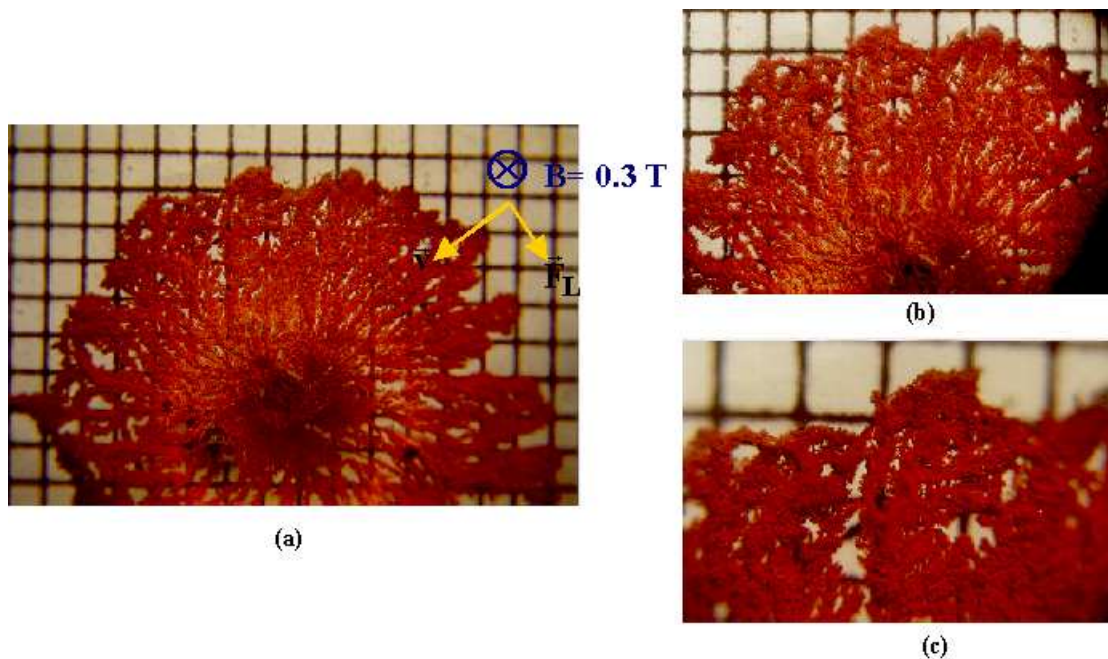


Figura 5.3: (a) Cobre electrocristalizado na presença de um campo magnético perpendicular ao plano da célula. As Figuras (b) e (c) são ampliações de (a). As orientações dos vetores campo magnético,  $\vec{B}$ , velocidade iônica,  $\vec{v}$ , e corresponde força de Lorentz,  $\vec{F}_L$ , são indicados na figura. A eletrodeposição foi realizada com uma tensão constante de 2.0 V entre os eletrodos, em uma solução ácida de 0.75 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d = 0.4$  mm, por 2 horas.

da intensidade do campo resultou em uma tendência de compactação do depósito sobre o eletrodo, como apresentado na Figura 5.4. A Figura 5.5 apresenta padrões de electrocristalização obtidos a partir de diferentes espessuras do filme de eletrólito na ausência e na presença de um campo magnético perpendicular.

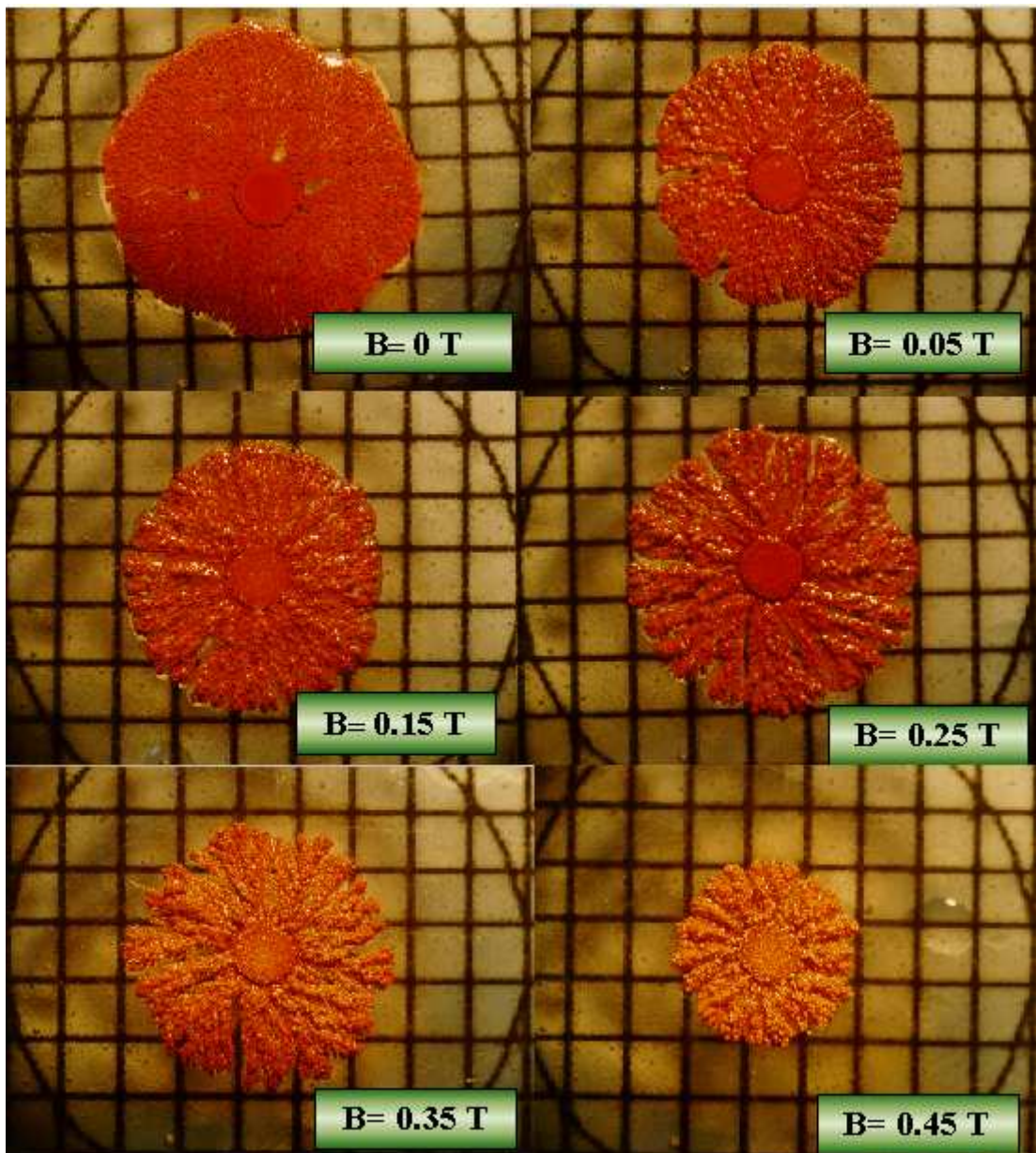


Figura 5.4: Padrões de eletrocristalização de cobre na presença do campo magnético, perpendicular à célula, orientado para cima, para diferentes intensidades de campo. A eletrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 2.0 V entre os eletrodos, em solução de 0.4 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d= 0.6$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

Novamente fica perceptível que o padrão, como um todo, mostrou uma estrutura mais ramificada em comparação com o padrão observado na ausência do campo magnético. Como a força de Lorentz está orientada no plano da célula e é diretamente

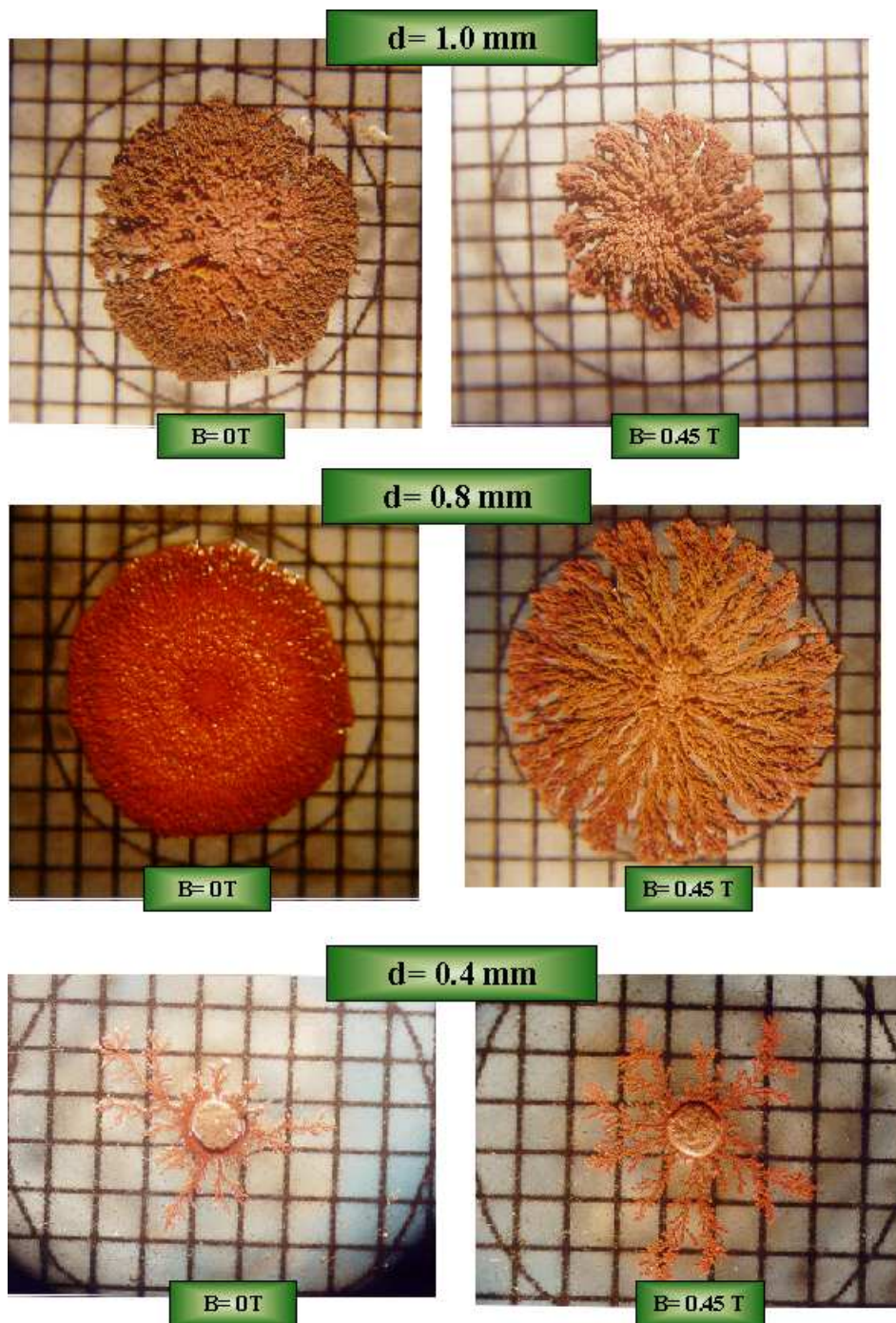


Figura 5.5: Padrões de cobre electrocristalizado na presença do campo magnético, perpendicular à célula, orientado para cima, para diferentes volumes de solução. A electrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 2.0 V entre os eletrodos, em uma solução ácida de 0.4 mol/L de  $CuSO_4$ , durante o mesmo intervalo de tempo.

proporcional ao campo magnético e à corrente, a configuração espiral do depósito ficou mais evidenciada em processos realizados com maior intensidade de campo ou maior espessura do filme de eletrólito. Variando somente a intensidade do campo magnético e mantendo as demais condições experimentais fixas, foram feitas medidas de corrente elétrica durante os experimentos de eletrocristalização apresentados na Figura 5.4. Os resultados estão dispostos na Figura 5.6.

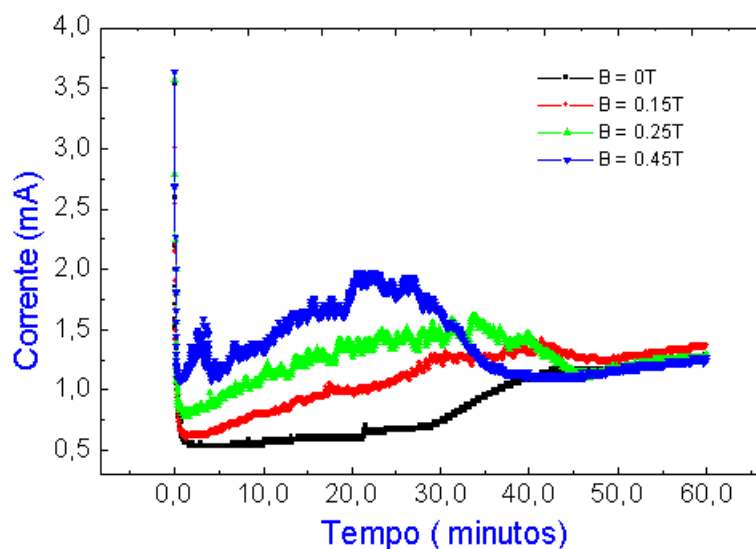


Figura 5.6: Gráfico de corrente versus tempo, obtido durante processos de eletrocristalização para diferentes intensidades de campo magnético, mantidas as mesmas condições experimentais.

As curvas revelam que a corrente é mais intensa quando a eletrocristalização é realizada na presença do campo magnético, e que quanto mais intenso é o campo magnético, mais pronunciado é o efeito. Como a tensão nos terminais da célula é fixa, um aumento na corrente revela uma redução na resistividade em razão da presença do campo magnético, ou seja, a presença de magnetoresistência negativa. Acreditamos que o fato das curvas convergirem para um mesmo valor nos instantes finais dos experimentos deve-se ao fato de que a concentração de íons disponíveis para o transporte elétrico é continuamente reduzida em razão da eletrocristalização. A área sob as curvas está diretamente relacionada com a massa de cobre depositada, conforme a lei de Faraday e as equações 2.2 e 2.3. A Figura 5.7 apresenta um gráfico

da razão entre a massa de cobre depositada na presença ( $m^B$ ) e na ausência ( $m^0$ ) de um campo magnético como função da intensidade do mesmo.

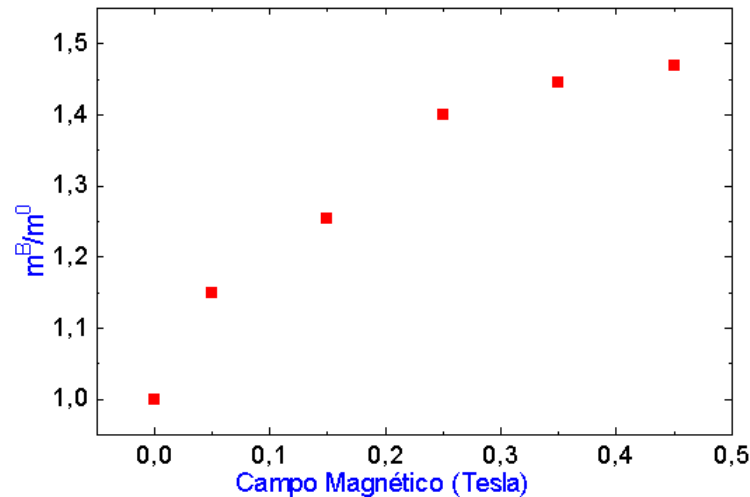


Figura 5.7: Gráfico da transferência de massa ( $m^B/m^0$ ) no cátodo como função da intensidade do campo magnético

Verifica-se um aumento na eficiência de deposição com a presença do campo magnético. Este fato está em bom acordo com os resultados reportados na literatura e descritos no capítulo 3.

## 5.4 Efeitos da presença de um campo magnético paralelo ao plano da célula

### 5.4.1 Meio ácido e tensão constante

Realizamos experimentos, em meio ácido, com o campo magnético orientado no plano da célula. Os depósitos electrocristalizados são apresentados na Figura 5.8. Está mostrada a foto de um depósito na ausência do campo (a), que apresenta simetria radial, e fotos de depósitos realizados com o campo planar orientado em um sentido (b) e no sentido contrário (c). Verificamos que nestas últimas situações o depósito perdeu a simetria radial, desenvolvendo-se mais para um dos lados.

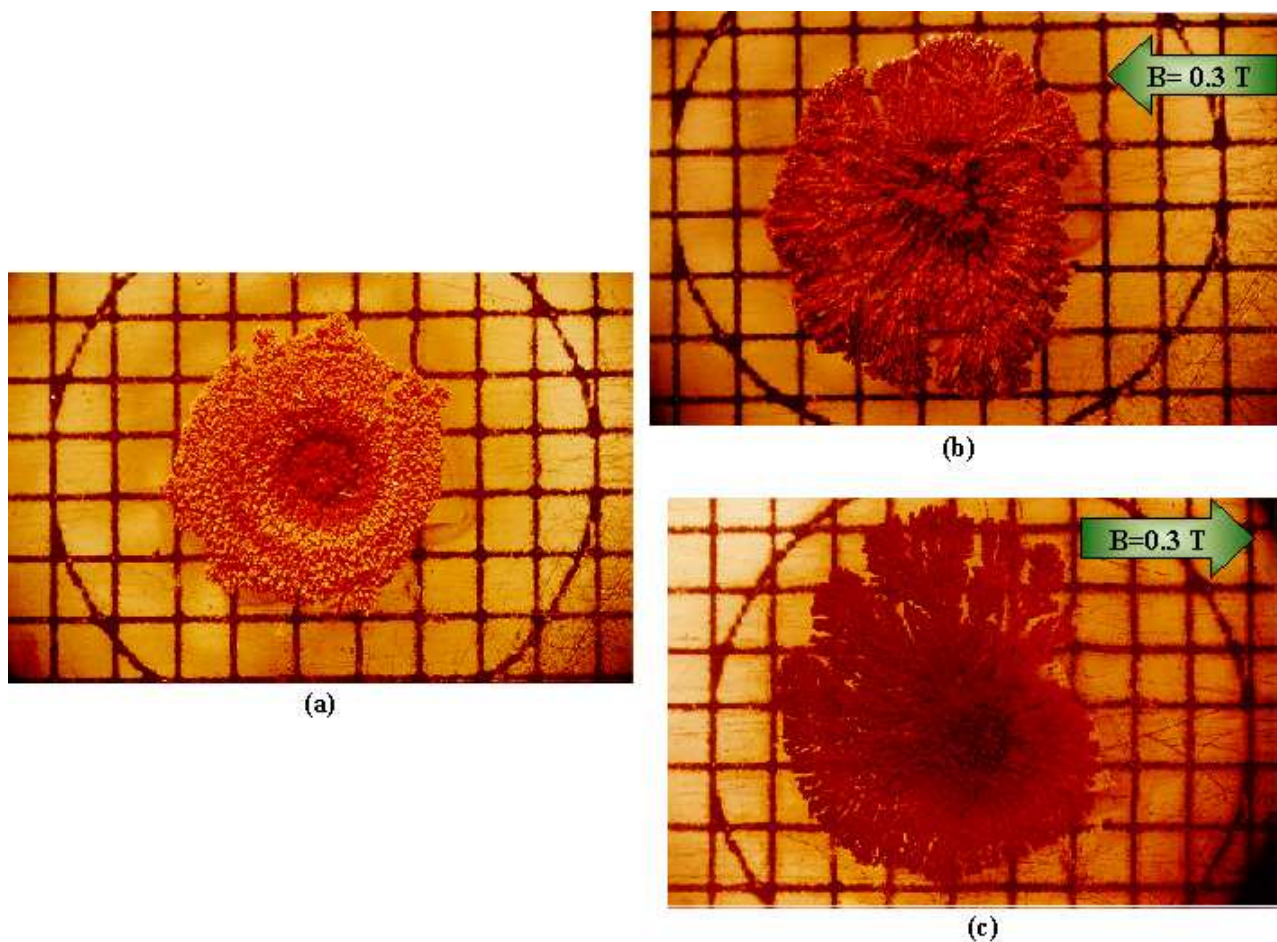


Figura 5.8: Padrões de eletrocristalização de cobre, realizada: (a) na ausência de campo magnético, (b) na presença do campo magnético, paralelo à célula e orientado para esquerda e (c) na presença do campo magnético, paralelo à célula e orientado para direita. A eletrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 1.9 V entre os eletrodos, em uma solução ácida de 0.75 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d= 0.4$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

A linha que passa pelo centro geométrico da célula e é paralela ao campo magnético, permite diferenciar dois lados para depósito e para a célula. Na presença do campo magnético planar, o crescimento deu-se predominantemente na direção perpendicular ao campo magnético e no lado da célula onde as forças magnética e gravitacional têm orientações opostas. Neste lado, a morfologia do padrão apresentou uma estrutura menos densa e mais ramificada, em comparação com o lado oposto, onde a força magnética tem a mesma orientação da força da gravidade. Contudo,

o padrão como um todo, mostrou uma estrutura menos densa e mais ramificada em comparação com o padrão observado na ausência do campo magnético.

A força de Lorentz, é perpendicular ao plano da célula, com orientação oposta nos diferentes lados da célula, conforme exposto no diagrama da Figura 5.9. Assim sendo, não se esperava nenhuma mudança dramática no padrão eletrocristalizado. A repetição do experimento evidenciou novamente o efeito, conforme atesta os resultados apresentados na Figura 5.10.

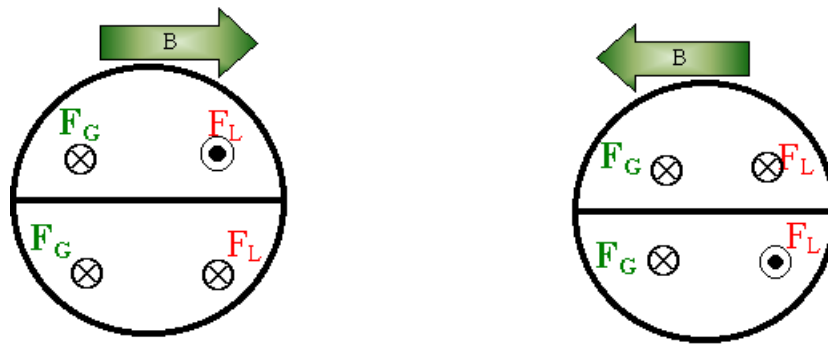


Figura 5.9: Esquema ilustrativo de forças envolvidas no processo.  $F_G$  e  $F_L$  representam, respectivamente, os vetores força gravitacional e força de Lorentz.

Mais uma vez, a morfologia do padrão apresentou uma estrutura menos densa e mais ramificada no lado em que as forças, de Lorentz e gravitacional, estão em oposição, comparado com o lado oposto, onde as forças têm a mesma orientação. Além disto, está mais evidente o fato de que as ramificações sofrem diferenciado afastamento, umas das outras, na direção perpendicular ao campo magnético e no lado em que as forças estão em oposição. Fato similar foi observado na Figura 3.9, referente à eletrocristalização de ferro.

Variando a intensidade do campo magnético e mantendo as demais condições experimentais fixas, mediu-se a corrente elétrica durante os experimentos de eletrocristalização. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.11.

Observam-se fenômenos similares a aqueles verificados na Figura 5.6. Está presente o efeito da magnetoresistência negativa e a tendência das curvas convergirem nos instantes finais do experimento. A razão das massas depositadas, na presença e ausência do campo, foi determinada e um gráfico em função da intensidade do

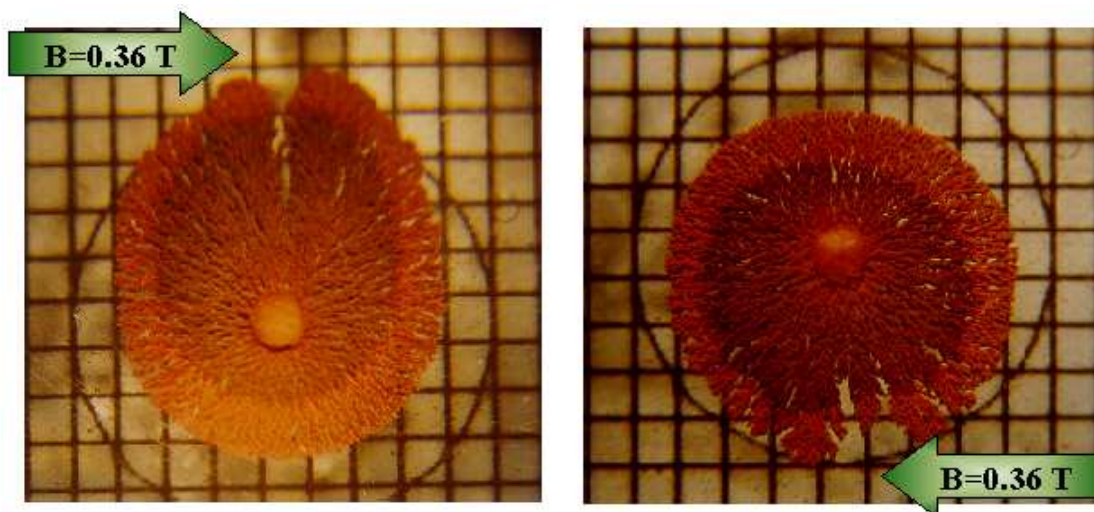


Figura 5.10: Padrões de eletrocristalização de cobre realizada na presença de um campo magnético paralelo à célula: (a) orientado para direita e (b) orientado para esquerda. A eletrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 1.9 V entre os eletrodos, em uma solução ácida de 0.4 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d= 0.6$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

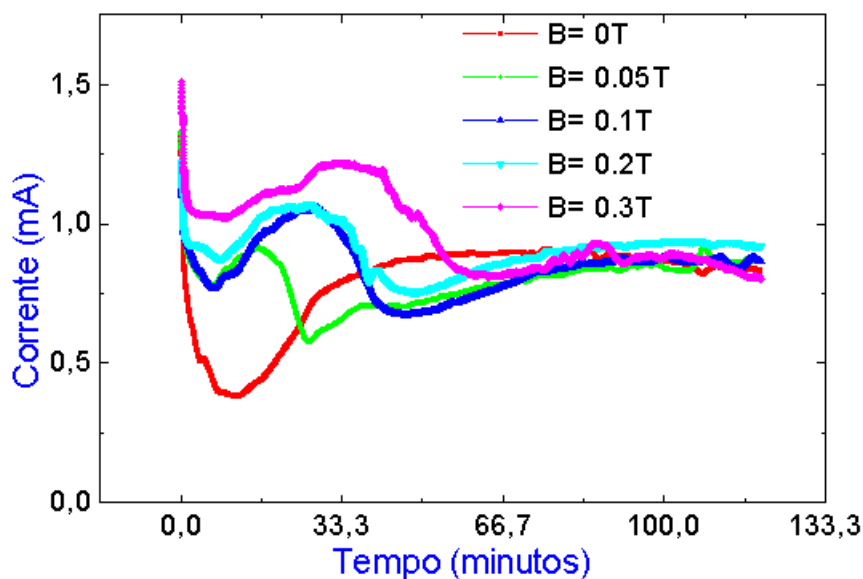


Figura 5.11: Gráfico de corrente versus tempo obtido durante o processo de eletrocristalização para diferentes intensidades de campo magnético, mantidas as mesmas condições experimentais apresentadas na Figura 5.8.

campo é apresentado na Figura 5.12. Neste mesmo gráfico repetimos, para efeito de comparação, os dados relativos ao campo perpendicular. Verifica-se que para ambas

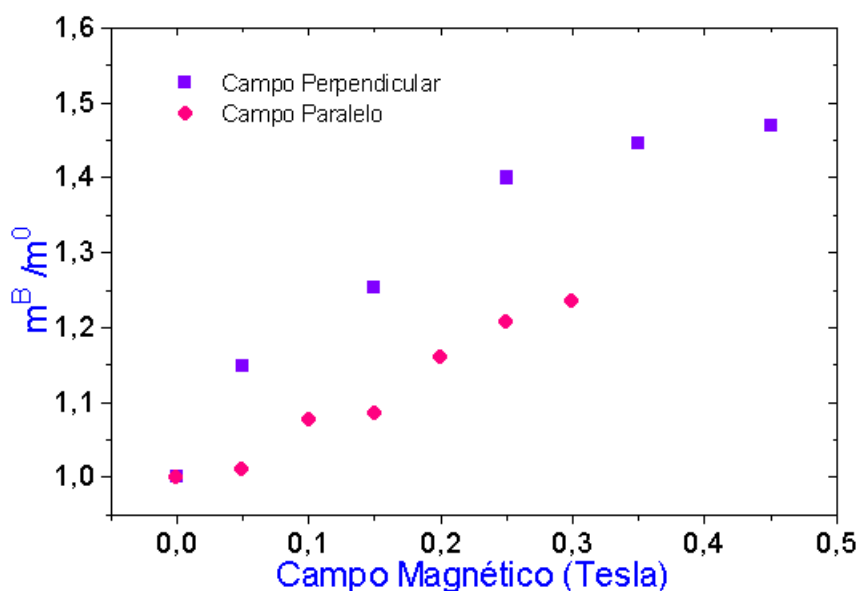


Figura 5.12: Gráfico da transferência de massa ( $m^B/m^0$ ) no catodo como função da intensidade do campo magnético perpendicular e paralelo ao plano da célula.

orientações do campo, perpendicular e paralelo, há um aumento da massa depositada quando a eletrocristalização é realizada na presença de um campo magnético.

#### 5.4.2 Meio básico e tensão constante

Experimentos de eletrocristalização em meio básico e campo planar também foram realizadas. Na Figura 5.13 apresentamos fotos dos padrões obtidos. Verifica-se, novamente, que a morfologia do padrão apresentou uma estrutura menos densa e mais ramificada no lado em que as forças magnética e gravitacional são opostas, comparado com o outro lado da célula. Além disto, as ramificações mostraram um afastamento diferenciado, na direção perpendicular ao campo magnético e no lado em que as forças estão em oposição. Esse fato é evidenciado também na Figura 5.10.

Neste caso, não se verificou nenhum aumento significativo na eficiência de deposição.

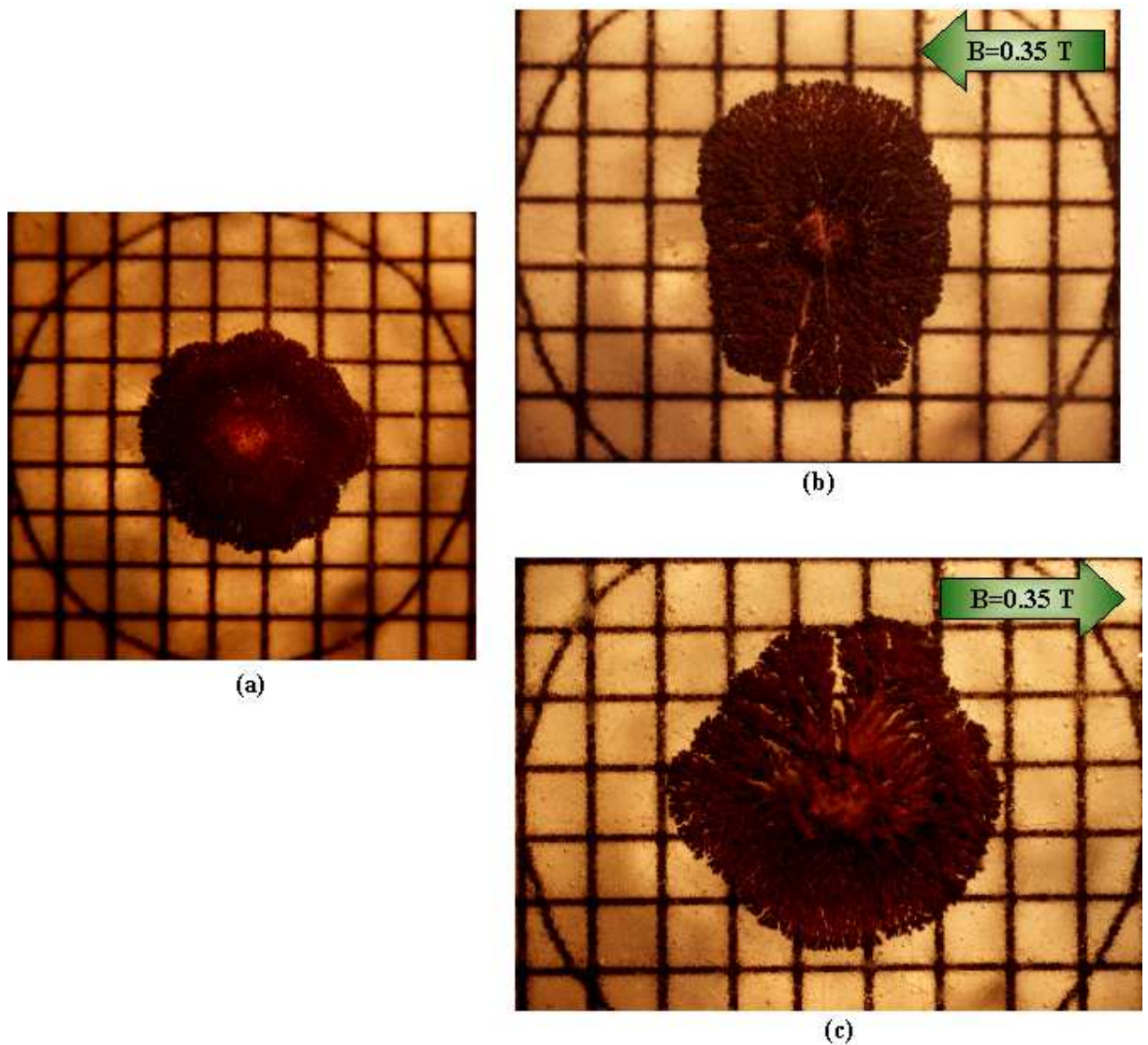


Figura 5.13: Padrões de eletrocristalização de cobre, realizada: (a) na ausência de campo magnético, (b) na presença do campo magnético, paralelo à célula e orientado para esquerda e (c) na presença do campo magnético, paralelo à célula e orientado para direita. A eletrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 2.2 V entre os eletrodos, em uma solução básica de 0.4 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d=0.6$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

### 5.4.3 Meio ácido e corrente constante

Os experimentos de eletrocristalização em meio ácido e campo planar também foram realizadas mantendo-se constante a corrente na célula através do uso de uma fonte de corrente. Na Figura 5.14 apresentamos fotos dos padrões obtidos.

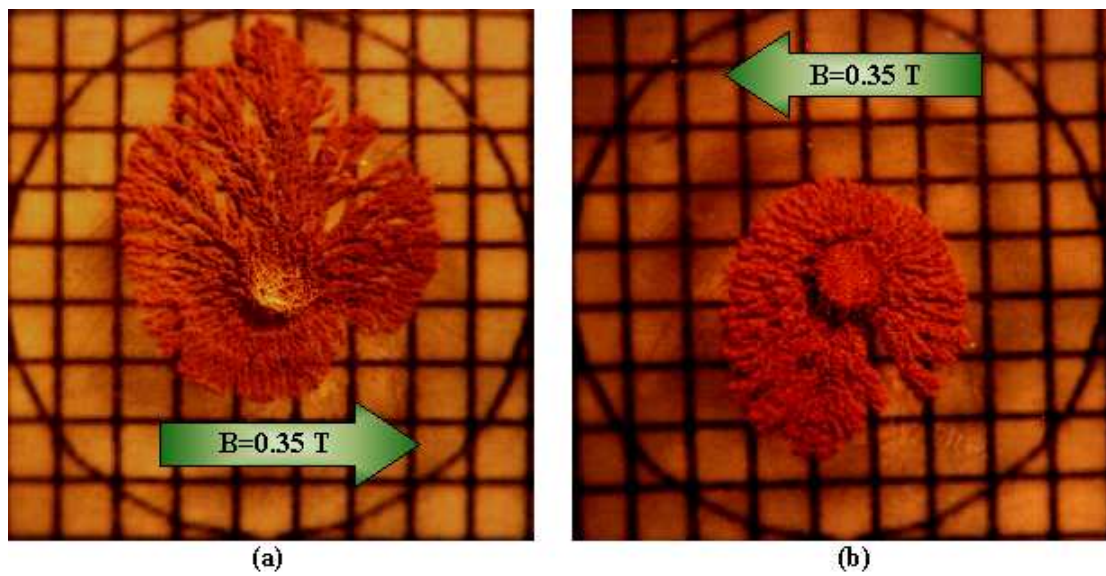


Figura 5.14: Padrões de eletrocristalização de cobre obtidos: (a) na presença do campo magnético planar orientado para direita e (b) na presença do campo magnético planar orientado para esquerda. A eletrocristalização foi realizada com um corrente constante de 1.0 mA, em uma solução ácida de 0.4 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d=0.4$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo

Novamente verifica-se os mesmos efeitos do campo magnético sobre a morfologia do padrão observados nas Figuras 5.8, 5.10 e 5.13, apesar da corrente ter sido mantida fixa.

## 5.5 Efeitos da inclinação da célula e do campo magnético sobre a morfologia do depósito

Realizamos experimentos em que a célula foi intencionalmente inclinada, em relação à horizontal, de um ângulo de aproximadamente  $2^\circ$ , conforme representado na Figura 5.15.

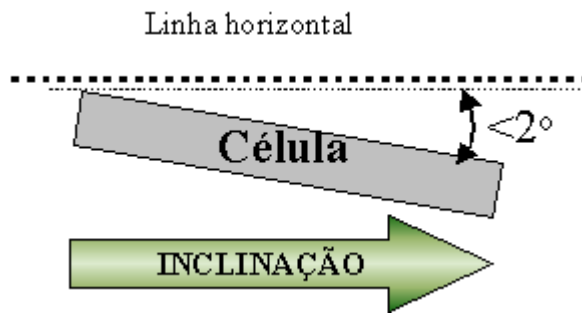


Figura 5.15: Representação esquemática do modo como a célula foi intencionalmente inclinada

Na ausência do campo magnético verificou-se que o material tende a se depositar mais na direção em que a célula está inclinada, conforme mostra a Figura 5.16 (a).

Acreditamos que este resultado seja devido à distribuição irregular da espessura do filme de eletrólito, produzida pela inclinação. O lado para o qual a célula está inclinada apresenta o filme um pouco mais espesso que o outro. Conseqüentemente, apresenta uma resistência elétrica menor, permitindo a passagem de uma corrente mais intensa, resultando no crescimento desigual do depósito. Porém, quando um campo magnético planar é aplicado, perpendicularmente à direção da inclinação, duas situações foram observadas, dependendo do sentido do campo. Quando o campo é aplicado como indicado na Figura 5.16 (b) verifica-se que o efeito da inclinação é anulado, gerando-se um depósito com simetria circular. Quando o sentido do campo é invertido, Figura 5.16 (c), verifica-se o aumento do efeito da inclinação.

As fotos apresentadas na Figura 5.17 referem-se à situação em que o campo magnético tem a mesma orientação da inclinação da célula. Neste caso o crescimento se dá, preferencialmente, em uma direção transversal à direção do campo, com uma componente na direção da inclinação. Esse conjunto de resultados reforça a idéia de que o crescimento se dá predominantemente na direção perpendicular ao campo magnético, e no lado onde a força magnética tem orientação oposta a da força da gravidade.

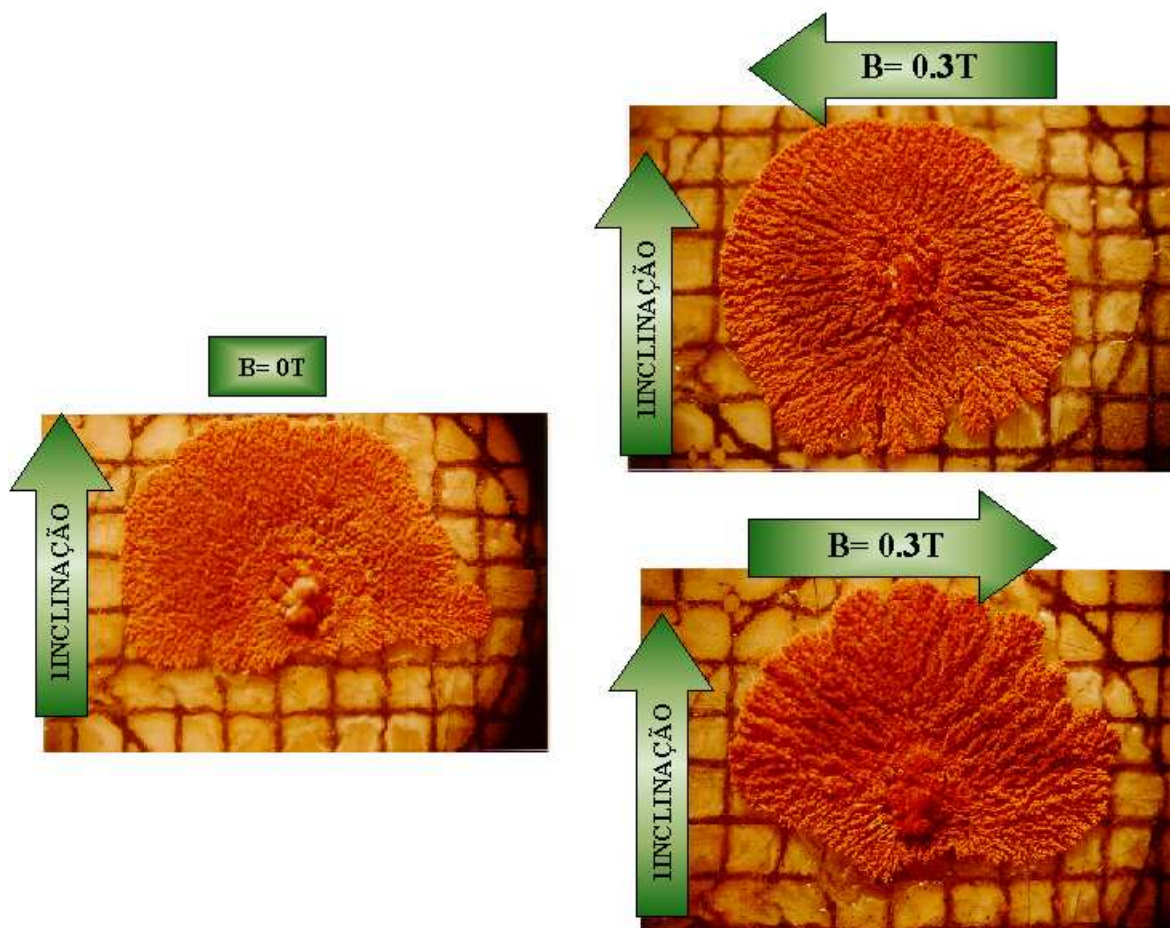


Figura 5.16: Resultados da investigação do efeito da inclinação em uma direção transversal ao campo magnético, sobre a morfologia do material depositado na presença e ausência do campo magnético. A eletrocristalização foi realizada com uma tensão constante de 1.9 V entre os eletrodos, em solução de 0.75 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d = 0.4$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

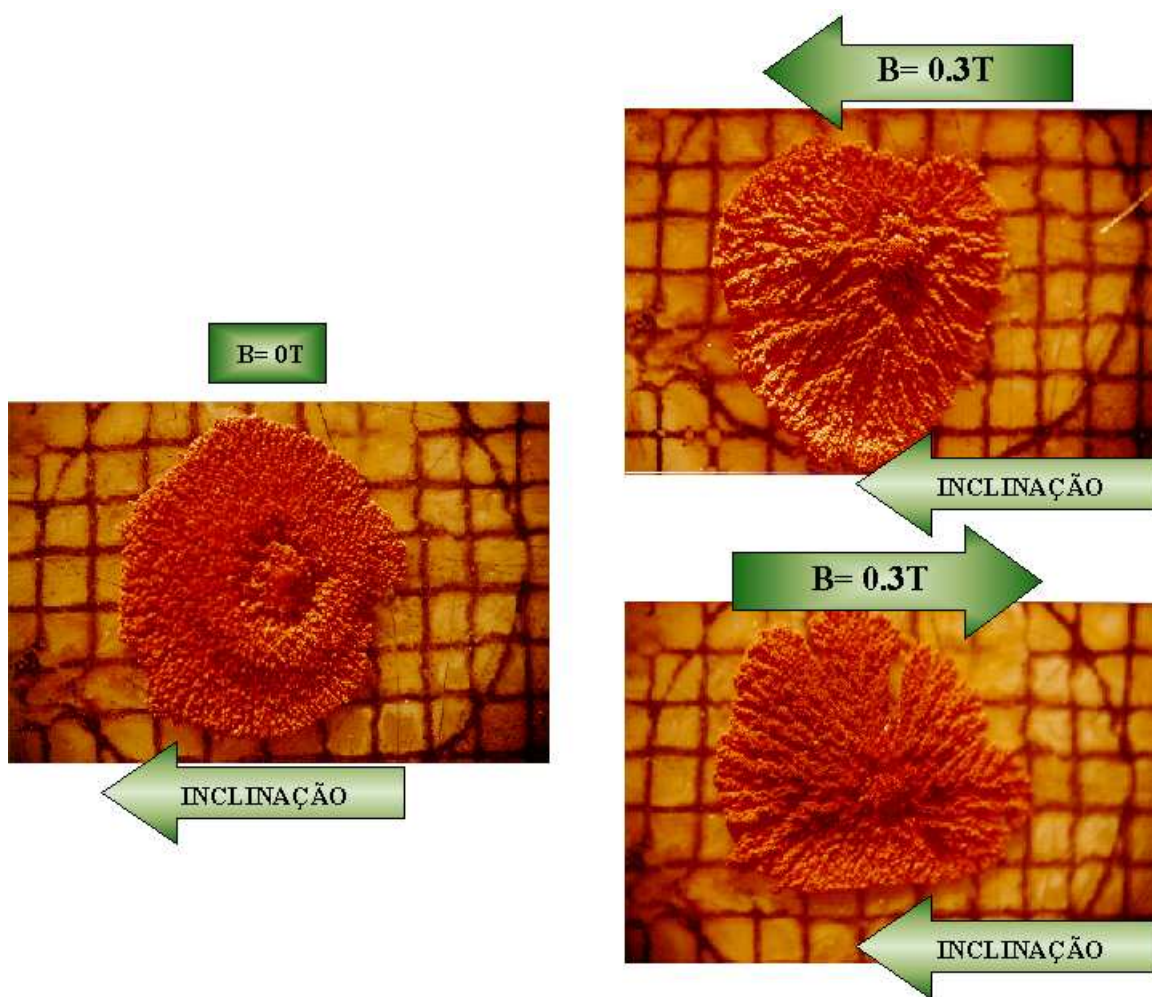


Figura 5.17: Resultados da investigação do efeito da inclinação em uma direção paralela ao campo magnético, sobre a morfologia do material depositado na presença e ausência do campo magnético. A eletrocristalização foi realizada a uma tensão constante de 1.9 V entre os eletrodos, em solução de 0.75 mol/L de  $CuSO_4$  e  $d=0.4$  mm, durante o mesmo intervalo de tempo.

# Capítulo 6

## Conclusões

Nossos resultados experimentais, de eletrocristalização de cobre em célula quasi-bidimensional, demonstraram que um campo magnético é capaz de alterar a morfologia dos depósitos e de aumentar a taxa de transporte de íons, quando a deposição é realizada em meio ácido. Quando a eletrocristalização foi realizada na presença de um campo magnético orientado no plano da célula, o padrão formado exibiu uma assimetria resultante do crescimento preferencial no lado da célula onde as forças de Lorentz e gravitacional têm sentidos opostos. Os resultados experimentais sugerem que este fato não está diretamente relacionado ao aumento na taxa de transporte e foi interpretado como sendo resultante da competição entre a convecção induzida pela gravidade e a eletroconvecção. A presença do campo magnético altera o equilíbrio das forças envolvidas, tornando a eletroconvecção o mecanismo dominante na região onde o crescimento é intensificado.

Os resultados obtidos para a eletrocristalização, a tensão constante e em meio básico concordam, com experimentos descritos na literatura e relatados no capítulo 3, isto é, a eficiência de deposição com elevado pH é discretamente afetada pela presença de um campo magnético. Esse resultado, quando comparado com os experimentos realizados em meio ácido, revelam que a assimetria no padrão não está diretamente relacionada com o aumento na taxa de transporte no eletrólito. A assimetria é marcante mesmo no experimento em solução básica, onde a presença do campo magnético não alterou, de forma significativa, a intensidade da corrente. Esse fato também é

confirmado quando o experimento foi realizado à corrente constante. Nesta última situação experimental, também se observou assimetria no padrão.

A inclinação intencional da célula impõe que a intensidade do vetor densidade de corrente varie não somente com o raio mas, também, com a posição angular. O vetor densidade de corrente é mais intenso do lado em que o filme de eletrólito é mais espesso. Apesar disto, com a aplicação de um campo magnético planar, foi possível obter um padrão simétrico como aquele apresentado na Figura 5.16 (b). O lado menos espesso, onde os vetores densidade de corrente são menos intensos, teve um crescimento similar ao lado onde o filme é mais espesso. Este fato também confirma a hipótese de que o crescimento assimétrico é independente do aumento da taxa de transporte de massa. Os resultados apresentados na Figura 5.17 também corroboram com esta hipótese. Na presença do campo magnético planar o crescimento se dá preferencialmente em uma direção transversal ao campo magnético, não mais na perpendicular como acontece quando não há inclinação da célula.

O fato dos depósitos, gerados pela eletrocristalização na presença de um campo planar, exibirem diferenças morfológicas quando se compara um lado com o outro, sugere uma possível explicação para o crescimento assimétrico. Admitindo-se a presença da convecção induzida pela gravidade, que se origina de gradientes de concentração, e da eletroconvecção, que tem sua origem em cargas localizadas nas pontas das ramificações, podemos suspeitar que o efeito esteja relacionado à competição entre um modo de convecção e outro. No lado em que as forças de Lorentz e gravitacional têm orientações opostas, a primeira atua no sentido de diminuir o gradiente de cargas que dá origem à convecção induzida pela gravidade. O contrário acontece no lado em que as forças se somam; o gradiente de cargas é reforçado pela presença da força de Lorentz. Por outro lado, os vórtices associados à eletroconvecção se desenvolvem no plano da célula, assim a eletroconvecção não deve ser afetada significativamente pela força de Lorentz, que é perpendicular ao plano. Portanto, o crescimento preferencial do depósito, no lado em que as forças estão em oposição, pode ser atribuído ao domínio da eletroconvecção sobre a convecção induzida pela gravidade.

# Referências Bibliográficas

- [1] J. S. Langer, *Reviews of Modern Physics*, **52**, 1 (1980).
- [2] J. W. Shultze, *Electrochem. Acta*, **45**, 3193 (2000).
- [3] G. Hinds, J. M. D. Coey and M. E. G. Lyons, *Journal of Applied Physics*, **83**, 6447 (1998).
- [4] G. Hinds, J. M. D. Coey and M. E. G. Lyons, *Electrochemistry communications*, **3**, 215 (2001).
- [5] L. Barabási and H.E. Stanley, **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge, University Press, 1995.
- [6] D. T. J. Hurle, **Handbook of Crystal Growth 1b**. Amsterdam, Elsevier Science, 1993.
- [7] B. R. Pamplin, **Crystal Growth**. New York, Pergamon Press, 1980.
- [8] A. Vogel, **Química analítica qualitativa**. São Paulo, Editora Mestre Jou, 1979.
- [9] A. E. Ticianelli e R. E. Gonzalez, **Eletroquímica**. São Paulo, Edusp, 1998.
- [10] A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**. New York, John Wiley e Sons, 1980.
- [11] F. Argoul and A. Kuhn, *Physica A*, **213**, 209 (1995).
- [12] J. M. Huth, H. L. Swinney and W. D. McCormick, *Physical Review E*, **51**, 3444 (1995).

- [13] J. N. Chazalviel, M. Rosso, E. Chassaing and V. Fleury, *Journal of Electroanalytical chemistry*, **407**, 61 (1995).
- [14] K. M. Grant, J. W. Hemmert and H. S. White, *Journal of Electroanalytical chemistry*, **500**, 95 (2001).
- [15] C. Livermore and P. Wong, *Physical Review Letters*, **72**, 3847(1994).
- [16] R. H. Cork, D. C. Pritchard and W. Y. Tam, *Physical Review A*, **44**, 6940 (1991).
- [17] J.N. Chazaviel, *Physical Review A*, **42**, 7355 (1990).
- [18] V. Fleury, J.N. Chazaviel, M. Rosso and B. Sopoal, *Physical Review A*, **44**, 6693 (1991).
- [19] V. Fleury, M. Rosso and J. N. Chazaviel, *Physical Review Letters*, **68**, 2492 (1992).
- [20] V. Fleury, J.N. Chazaviel and M. Rosso , *Physical Review E*, **48**, 1279 (1993).
- [21] G. Marshall, P. Mocsos,H.L. Swinney and J.M. Huth, *Physical Review E*, **59**, 2157 (1999).
- [22] G. Gonzalez, G. Marshall,F.V. Molina and S. Drenga, *Physical Review E*, **65**, 051607 (2002).
- [23] C. Leger, J. Elezgaray and F. Argoul, *Physical Review Letters*, **78**, 5010 (1997).
- [24] G. Marshall, E. Mocsos, F. V. Molina and S. Dengra, *Physical Review E*, **68**, 021607(2003).
- [25] J. M. D. Coey and G. Hinds, *Journal of Alloys and Compounds*, **326**, 238 (2001).
- [26] T. Z. Fahidy, *Progress in Surface Science*, **68**, 155 (2001).
- [27] I. Mogi and M. Kamiko, *Journal of the Physical Society of Japan*, **64**, 4500 (1995).

- [28] J. M. D. Coey , G. Hinds and M. E. G. Lyons, *Europhysics Letters*, **47** (2), 267 (1999).
- [29] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein and W. Plieth, *Electrochimica Acta*, **49**, 147 (2003).
- [30] G. Hinds, J. M. D. Coey and M. E. G. Lyons, *Electrochemistry communications*, **3**, 215 (2001).
- [31] I. Mogi, M. Kamiko and S. Okubo, *Physica B*, **211**, 147 (1995).
- [32] C. Iwakura, M. Kitayama, T. Edamoto and H. Tamura, *Electrochimica Acta*, **30**, 747 (1985).
- [33] A.P. Grigin and A.D. Davydov, *Russian Journal of Electrochemistry*, **34**, 14 (1998).
- [34] S. Mohanta and T.Z. Fahid, *J. Chem. Eng.*, **50**, 248 (1972).
- [35] G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T.R. Ní Mhíocháin and M. E. G. Lyons, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9487 (2001).
- [36] S. Nakabayashi, I. Krastev, R. Aogaki and K. Inokuma, *Chemical Physics Letters*, **294** , 204 (1998).
- [37] T.R. Ní Mhíocháin and J. M. D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* ,**226-230** , 1281 (2001).
- [38] O. Devos, A. Olivier, J. P. Chopart, O. Aaboubi, and G. Maurin, *Journal Electrochem. Soc.*, **145**, 401 (1998).
- [39] O. Devos, O. Aaboubi, J. P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier and J. Amblard, *Journal Electrochem. Soc.*, **145**, 4135 (1998).
- [40] J.C. Shannon, Z. H. Gu and T.Z. Fahidy, *Journal Applied Electrochemistry*, **29**, 577 (1999).
- [41] I. Mogi and M. Kamiko, *Journal of Crystal Growth*, **166**, 276 (1996).

- [42] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou and P. Molho, *Physical Review Letters*, **83**, 2612 (1999).
- [43] O. Devos, O. Aaboubi, J. P. Chopart, A. Olivier, C. Gabrielli and B. Tribollet, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1544 (2000).
- [44] J. P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux and A. Olivier, *Electrochimica Acta*, **36**, 459 (1991).
- [45] A. L. Danilyuk, V. L. Kurmashev and A.L. Matyushkov, *Thin Solid Films*, **189**, 247 (1990).
- [46] J.K. Kelly, *Journal Electrochem. Soc.* , **124**, 987 (1977).
- [47] V.C. Noninski, *Electrochem.Acta* , **42**, 251 (1997).
- [48] T. Z. Fahidy, T.S. Rutherford, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, 481 (1980).
- [49] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuedhnllein and W. Plieth, *Electrochimica Acta*, **49**, 147 (2003).
- [50] H.H. Wider, **Laboratory notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements**. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [51] J.M. Ziman, **Principios de la teoria de sólidos**. Madri, Selecciones Científicas, 1968.