

THIAGO HENRIQUE RODRIGUES DA CUNHA



INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE
TRANSPORTE DE MASSA EM ELETRÓLITOS
QUASE-BIDIMENSIONAIS

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Física, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

C972i
2010

Cunha, Thiago Henrique Rodrigues da, 1984-
Investigação dos mecanismos de transporte em
eletrólitos quasi-bidimensionais / Thiago Henrique
Rodrigues da Cunha. – Viçosa, MG, 2010.
viii, 54f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Alexandre Tadeu G. de Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 52-54.

1. Teoria do transporte. 2. Campos magnéticos. 3. Ferro -
Eletrodeposição. 4. Massa - Transferência. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

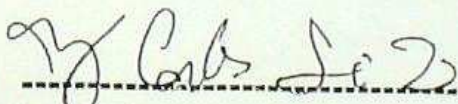
CDD 22.ed. 530.475

THIAGO HENRIQUE RODRIGUES DA CUNHA

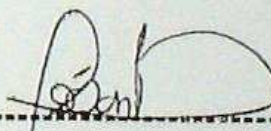
INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE EM
ELETRÓLITOS QUASI-BIDIMENSIONAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

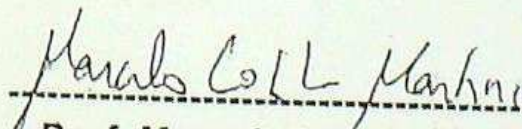
APROVADA: 12 de março de 2010



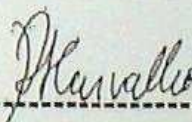
Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima



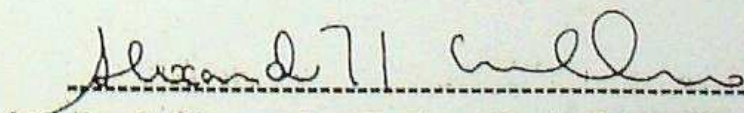
Prof. César Reis



Prof. Marcelo Lobato Martins
(Coorientador)



Profa. Regina Simplicio Carvalho
(Coorientadora)



Prof. Alexandre Tadeu G. de Carvalho
(Orientador)

*Aos meus pais, João e Lúcia,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Em especial agradeço aos meus pais João e Lúcia e aos meus irmãos Felipe e Bruna, pela confiança e encorajamento ao longo da execução deste trabalho. O suporte familiar teve um papel preponderante durante meus anos de estudos em Viçosa.

Ao professor Alexandre pelas palavras lúcidas e de estímulo que contribuíram tanto para o meu amadurecimento profissional quanto pessoal. O desfecho deste trabalho se deve em muito as suas críticas e sugestões.

À professora Regina, minha co-orientadora, pela ajuda com a química e pelas sugestões que contribuíram para a forma final desta dissertação.

À minha namorada Jaqueline pela revisão ortográfica do texto e, sobretudo, pela compreensão durante as muitas horas de dedicação a este trabalho. Também dedico a ela esta dissertação.

Aos colegas de laboratório, Luciano, Eduardo, Ulisses e Thiago, pelas discussões e sugestões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.

À CAPES pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
Introdução	1
Capítulo 1	4
1.1 – Fundamentos de Eletrodeposição	4
1.2 - Nucleação e Crescimento	11
1.3 - Processos Interfaciais	12
1.4 - Transporte de Massa	15
1.5 - Magneto-eletrólise	21
1.6 - Forças Magnéticas.....	23
1.7 - Efeitos do Campo Magnético.....	25
Capítulo 2.....	29
2.1- As Células	29
2.2 – Procedimento Experimental	30
2.3 - Aplicação do Campo Magnético.....	31
Capítulo 3	33
3.1 – Eletrodeposição de Ferro.....	33
3.3– Magneto-eletrodeposição de ferro: células retangulares	45
Capítulo 4.....	50
Conclusão	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

RESUMO

Cunha, Thiago Henrique R. da, Universidade Federal de Viçosa, março de 2010.
Investigação dos mecanismos de transporte de massa em eletrólitos quase-bidimensionais. Orientador: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho. Co-orientadores: Regina Simplício Carvalho, Marcelo Lobato e Sukarno Olavo.

Neste trabalho, analisamos os efeitos de um campo magnético uniforme sobre a eletrodeposição de ferro em células eletrolíticas quase-bidimensionais. Foram utilizadas células com geometria circular - onde o ânodo é um anel externo e o cátodo um ponto central, e células com geometria retangular – onde os eletrodos são dois fios paralelos colados sobre uma base. Quando é aplicada uma tensão entre os eletrodos da célula eletrolítica, observamos a formação de um agregado ramificado como resultado da redução dos íons metálicos da solução. Acredita-se que o processo de transporte de massa (dos íons) que dá origem ao depósito seja governado, sobretudo pela difusão e pela migração. Entretanto, tem sido demonstrado através de experimentos que a convecção, em uma camada ultra fina de eletrólito, poderia ser impulsionada por duas fontes diferentes: forças coulombianas devido a cargas elétricas localizadas nas extremidades das ramificações; e forças de empuxo resultantes de gradientes de concentração que levam a gradientes de densidade. Quando um campo magnético é aplicado, as forças induzidas provocam modificações no processo de transporte. Verificamos que quando um campo magnético é aplicado paralelamente ao plano da célula, o depósito passa a apresentar uma estrutura ramificada diferente daquela observada na ausência do mesmo. No caso de baixa densidade de corrente e células circulares 2D, o depósito perde sua simetria radial característica e cresce em uma simetria retangular centrada no cátodo. Para uma densidade de corrente maior, uma nova quebra de simetria é observada; o depósito cresce na forma de losango centrado no cátodo com um crescimento predominante no lado direito. Nas células retangulares, verificamos que a introdução do campo magnético, paralelo ao plano de crescimento e perpendicular direção da corrente elétrica, produz um entrelaçamento das ramificações do agregado. A estrutura, antes formada por

filamentos delgados dispostos paralelamente uns aos outros, passa a apresentar um conjunto emaranhado de filamentos, com aberturas regulares como uma rede. Com base nas transições morfológicas observadas e no monitoramento contínuo da corrente elétrica, interpretamos a formação e seleção dos padrões como resultado da competição entre as forças elétricas e magnéticas. O campo magnético, além de interagir diretamente com os íons em movimento, induz a magnetização do depósito, o que leva ao surgimento de forças magnéticas dipolares no sistema. A influência mútua das forças elétrica, dipolar e de Lorentz no movimento dos íons livres e no movimento do líquido como um todo, limita a liberdade de orientação que uma nova partícula tem ao se juntar ao agregado. Dessa maneira, a morfologia do depósito acaba sendo determinada pelo perfil dessas forças em sua vizinhança.

ABSTRACT

Cunha, Thiago Henrique R. da, Universidade Federal de Viçosa, March, 2010.
Investigation of the mechanisms of mass transport in quasi-two-dimensional electrolytes. Adviser: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.
Co-advisers: Regina Simplício Carvalho, Marcelo Lobato and Sukarno Olavo.

In this study, we analyzed the effects of a uniform magnetic field on the electrodeposition of iron quasi-two-dimensional electrolytic cells. We used circular cells - with an outer ring anode and a central point cathode, and rectangular cells - with parallel line electrodes. When a voltage difference is applied between the electrodes of the electrolytic cell, we observed the formation of a ramified aggregate as result of the reduction of the metallic ions. It is believed that the process of mass transport (of ions) giving rise to the deposit is governed mainly by diffusion and migration. However, it has been shown by experiments that the convection in an ultra thin layer of electrolyte, could be driven by two different sources: Coulomb forces due to electrical charges located at the ends of branches, and by buoyancy forces due to concentration gradients that lead to density gradients. The application of a magnetic field induces forces that can changes these transport process. We found that when a magnetic field is applied parallel to the cell, the deposit show a branched structure different from that observed in the absence of it. In the case of low current density and 2D circular cells, the deposit loses its radial symmetry and grows in a centered rectangular symmetry at the cathode. For higher current density, a new radial symmetry break is observed; the deposit grows in the lozenge shape centered on the cathode. Viewed from the magnetic field direction, it was observed a predominant growth in the lozenge right side, resulting in a small asymmetry in the pattern; fact not observed in the rectangular pattern. In the rectangular cells, we found that when a magnetic field is applied to the growth direction and perpendicular to the electric current, the deposit show morphology different from that structure with slender filaments arranged parallel to each other observed in the absence of it. The field produces an interlacement of the branches of the aggregate that leads to a structure compound by a set of entangled filaments, with gaps as a regular network. Based on morphological transitions and the continuous monitoring of electrical current,

we interpret the formation and selection of the patterns as result of the competition between the electric and magnetic forces. Beyond the directly interaction with the ions in motion through Lorentz force, the magnetic field also induces the magnetization of the deposit, which give rise magnetic dipolar forces in the system. The interplay of electric, dipolar and Lorentz forces with the movement of the free ions in solution and with the movement of liquid as a whole, limits the freedom of orientation that a new particle has to join the aggregate. Therefore, the morphology of the deposit is conditioned by the map of these forces in its neighborhood.

Introdução

A natureza está repleta de exemplos de estruturas auto-organizadas, no tempo e no espaço, que emergem de fenômenos irreversíveis e fora do equilíbrio, denominados padrões complexos. O crescimento destas estruturas pode ser observado em fenômenos envolvendo descargas elétricas, em colônias de bactérias ou fungos, na formação de flocos de neve, na mistura de líquidos viscosos, etc.

Os padrões que apresentam a propriedade de auto-similaridade mediante re-escalamento são classificados como fractais. Esta propriedade de recursividade ou repetitividade é evidente nos exemplos apresentadas na figura 1. Em uma árvore, a copa começa a se formar a partir dos galhos originados no tronco que sofrem repetidas divisões até as ramificações terminais onde surgem as folhas. Em cada pequeno ramo da árvore podemos observar a forma geral do todo. Padrões similares são desenhados em blocos de acrílico submetidos a descargas elétricas, em peças de granito, na areia após o refluxo da água do mar ou ainda são formados por colônia de fungos.

A elaboração de uma teoria para tratar a maioria destes fenômenos não é de fácil realização porque em geral não há um mecanismo interno controlador que coordena o processo de crescimento [1,2]. A dinâmica destes sistemas é governada por um conjunto de parâmetros físicos e químicos, como gradientes de temperatura, de pressão, de concentração, entre outros, que podem favorecer a formação de padrões com configurações geometricamente complexas, porém estáveis quando mantidas as condições de crescimento [1]. O problema ainda insolúvel é entender como os padrões são selecionados e por que certas geometrias prevalecem em detrimento de outras.



(a)



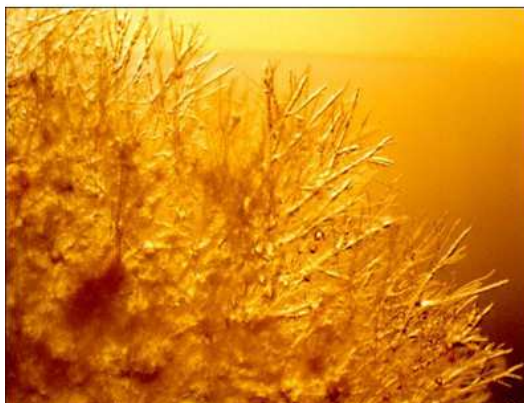
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 1 – Fotografias de padrões que se desenvolvem em ramificações: (a) árvore da espécie Acácia, (b) bloco de acrílico após ter sido submetido a uma descarga elétrica (por Bert Hickman), (c) placa de granito, (d) marca da água deixada na areia da praia e (e) colônia de fungos filamentosos *Neurospora Crassa*.

A investigação científica das formas ramificadas ganhou impulso no início dos anos oitenta, com a publicação de um grande número de estudos em física estatística [3-6], que mostravam que o crescimento fora do equilíbrio

poderia levar a uma variedade de morfologias. Muitos trabalhos [7-14] neste campo foram baseados na similaridade surpreendente entre depósitos filamentosos e o então criado modelo de agregação limitada por difusão (DLA)¹ [15]. Neste algoritmo simples, um depósito é formado por sucessivas agregações de partículas que se movem aleatoriamente em sua vizinhança.

A observação de que estruturas similares aos agregados DLA podem ser crescidas sob apropriadas condições por meio da eletrodeposição ou eletrocristalização de metais transformou esta técnica no paradigma experimental para a investigação da formação de padrões [10,14]

Experimentos subsequentes demonstraram [8,16,17] que através da variação de parâmetros experimentais, como tensão aplicada, concentração e tipo do íon metálico no eletrólito, geometria da célula eletrolítica, orientação relativa aos campos gravitacional e magnético, entre outros, era possível obter padrões com uma enorme variedade de morfologias - fractais, ramificações densas, dendríticos, etc.

Neste trabalho, procuramos oferecer alguma contribuição para o avanço do entendimento dos mecanismos físicos envolvidos no transporte de massa e na formação das estruturas ramificadas. A investigação experimental consiste na introdução de uma perturbação controlada no sistema e a observação de seus efeitos. Como veremos no capítulo 4, o campo magnético é uma fonte de perturbações capaz de produzir efeitos surpreendentes na forma dos agregados, provendo informações essenciais para o entendimento da formação de padrões na deposição eletroquímica de metais.

Esta dissertação foi elaborada tendo como base um conjunto de resultados, relativos a experimentos de eletrocristalização de ferro na ausência e na presença de um campo magnético orientado no plano de crescimento. O trabalho está apresentado em quatro capítulos. No capítulo 1 apresentamos uma revisão bibliográfica onde reunimos conceitos e teorias que nos permitiram avançar na compreensão dos resultados experimentais descritos no capítulo 3. A metodologia experimental utilizada foi distribuída nos capítulos 2 e 3. No capítulo 4 apresentamos nossas conclusões.

¹ Sigla oriunda da expressão inglesa Diffusion Limited Aggregation

Capítulo 1

1.1 – Fundamentos de Eletrodeposição

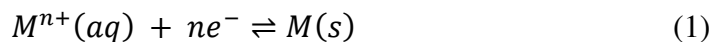
A eletrodeposição de metais é um dos métodos experimentais mais utilizados na investigação dos fenômenos associados à formação de padrões. Isto se deve ao fato da técnica apresentar fácil implementação e baixo custo, além de permitir a investigação de uma grande diversidade de padrões através da variação de parâmetros experimentais facilmente acessíveis.

As primeiras pesquisas no campo da eletroquímica datam do século XVIII, quando Alexander Volta e, posteriormente, Michael Faraday perceberam que existia uma relação entre reações químicas e fenômenos elétricos. Atualmente, a eletroquímica envolve o estudo de interfaces carregadas eletricamente e dos fenômenos que ocorrem nestas interfaces.

A interface considerada é a superfície de separação entre um condutor eletrônico (geralmente um metal) e um condutor iônico (tipicamente uma solução eletrolítica ou um sal fundido). No condutor metálico a transferência de energia elétrica é realizada pelos elétrons que ocupam um estado na camada de condução e que podem fluir livremente pelo material. Em geral, a composição química do metal permanece inalterada, porém, a passagem da corrente elétrica pelo condutor pode ser acompanhada de variação de temperatura e de evolução de efeitos magnéticos. Os condutores metálicos são usualmente utilizados como terminais para a entrada e a saída da corrente elétrica no sistema eletroquímico. Esta função confere aos metais (ou a qualquer outra substância que apresente condutância eletrônica) a denominação de *eletrodo*. Já nos condutores iônicos, os portadores de cargas têm dimensão atômica ou molecular e possuem tanto cargas negativas quanto positivas. Um composto iônico no estado sólido não possui íons livres.

Este só possuirá íons livres quando sob fusão ou quando em solução. Em ambos os casos, a condução de eletricidade se dá através do movimento dos íons em solução e é acompanhada do transporte de matéria.

O transporte de carga através da interface entre as duas fases químicas é sempre acompanhado por reações de oxirredução. Numa reação deste tipo sempre há perda e ganho de elétrons, pois os que são perdidos por um átomo, íon ou molécula são imediatamente recebidos por outros. A perda de elétrons é chamada de oxidação e o ganho de elétrons é chamado de redução. Estas reações ocorrem simultaneamente, não existindo uma sem a outra. Quando, por exemplo, uma lâmina ou fio metálico é mergulhado em uma solução de seus íons M^{n+} , estabelece-se um equilíbrio dinâmico na interface metal/solução:



Quando o equilíbrio é atingido, tanto a barra metálica quanto a solução eletrolítica, estarão eletricamente carregados. A separação de cargas na interface metal/solução produz uma diferença de potencial, E , denominada de potencial absoluto de eletrodo. O potencial varia com a concentração das espécies que participam nas reações. A equação de Nernst expressa esta dependência [19]:

$$E = E^0 - \frac{kT}{ne} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (2)$$

onde E^0 é o potencial de eletrodo nas condições padrões; $[Red]$ e $[Ox]$ são, respectivamente, as concentrações das espécies químicas reduzidas e oxidadas; R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); n é o número de elétrons envolvidos na reação; F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e T é a temperatura.

É apropriado considerar um sistema eletroquímico como composto por, no mínimo, dois eletrodos separados por um condutor eletrolítico. A corrente elétrica que flui através da interface do primeiro eletrodo, o *cátodo*, também flui pelo eletrólito e pelo segundo eletrodo, o *ânodo*, que por sua vez está eletricamente ligado ao cátodo, formando o circuito eletroquímico. Os íons

positivos presentes no eletrólito são reduzidos no cátodo enquanto, no ânodo, ocorre a descarga dos íons negativos. Além dessa nomenclatura geral, os eletrodos também são classificados de acordo com seu caráter funcional: o eletrodo no qual ocorrem as reações de interesse é denominado eletrodo de trabalho e o outro, eletrodo auxiliar. A diferença de potencial $\Delta\varphi$ entre eles é dada por $\Delta\varphi = E_1 - E_2$, onde E_1 e E_2 são os potenciais de eletrodo individuais fornecidos pela equação de Nernst (eq. 2).

Estes conceitos aplicam-se tanto aos sistemas espontâneos quanto aos não espontâneos. No primeiro caso, ocorre a conversão de energia química em energia elétrica quando os eletrodos são conectados externamente por fios condutores. No segundo caso, a conversão de energia elétrica em energia química resulta da imposição de uma corrente elétrica por meio de um gerador.

A eletrocristalização de metais [18,19,20] é um processo não espontâneo que necessita de uma fonte externa (de tensão ou de corrente) para forçar a passagem da corrente elétrica que leva ao aparecimento do par de reações de oxirredução. Ela pode ser realizada em células eletrolíticas tridimensionais (3D) ou células quasi-bidimensionais (2D), projetadas de forma que o eletrólito fique restrito somente a uma fina camada com espessura de algumas dezenas de micrômetros. Nas células 2D, as duas configurações mais utilizadas são a circular e retangular, conforme mostrado a seguir nas Figuras 2-b e 2-c respectivamente.

Quando a corrente elétrica atravessa a superfície de um dos eletrodos, seu potencial de equilíbrio, E , se desloca para um valor E^* . Neste caso o eletrodo é dito polarizado e a variação do potencial é denominada sobrepotencial ou sobretensão η , definida por [18,19]:

$$\eta = E^* - E \quad (3)$$

O sobrepotencial é uma medida da contribuição imposta pela fonte de tensão externa sobre o potencial do eletrodo. Controlar o potencial no eletrodo é equivalente a controlar a energia dos elétrons no mesmo. A energia dos elétrons é aumentada quando valores negativos de potencial são impostos ao eletrodo de

trabalho. Eventualmente os elétrons alcançarão energia suficiente para poderem ser transferidos para os íons positivos presentes na solução. De forma análoga, valores de potenciais mais positivos no eletrodo de trabalho diminuirão a energia dos elétrons possibilitando a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo. Estes processos estão esquematizados na figura 3.

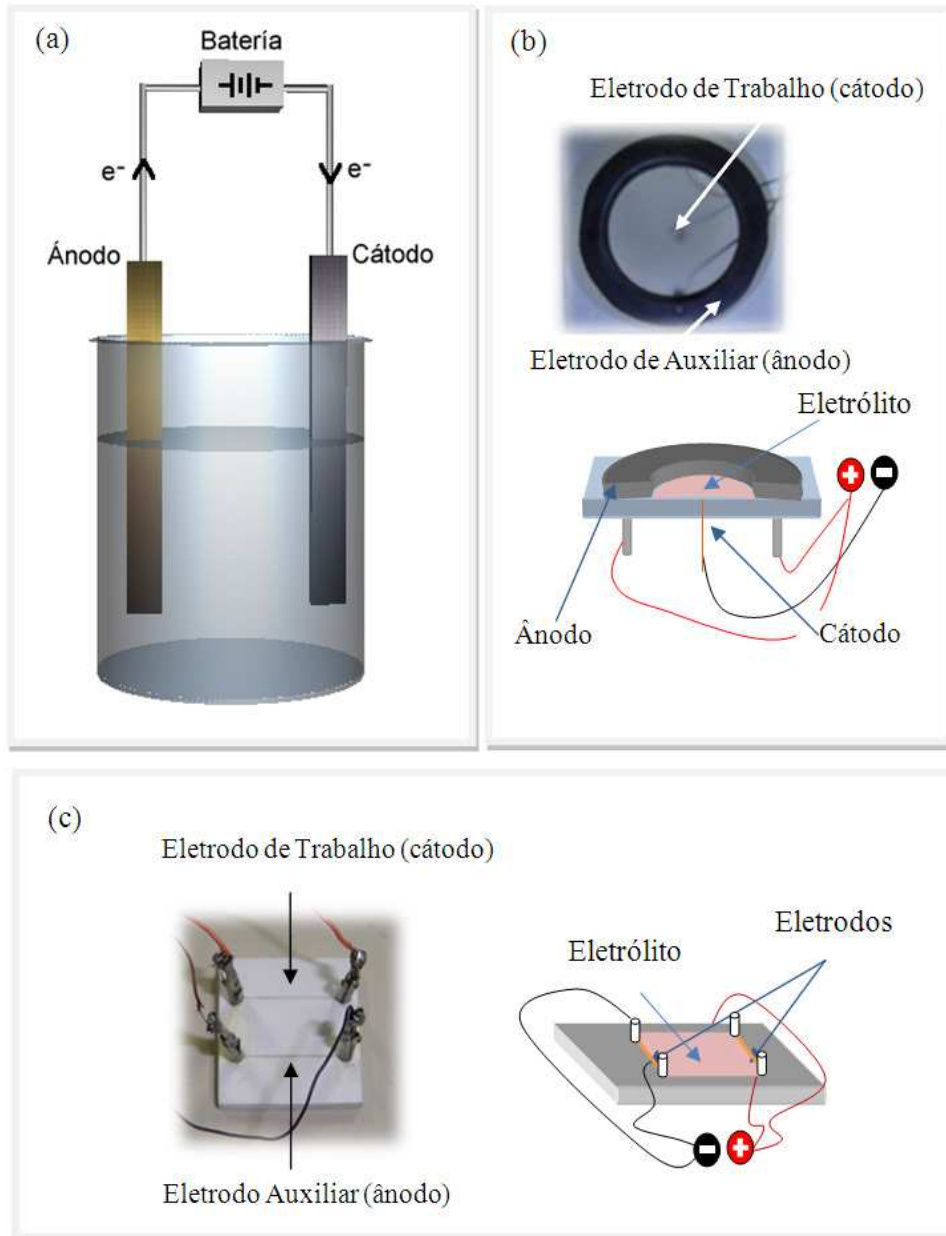


Figura 2 – (a) Esquema de uma célula eletrolítica tridimensional; (b) Célula eletrolítica quase-bidimensional circular: fotografada de cima e esquematizada de perfil; (c) Célula eletrolítica quase-bidimensional retangular: fotografada de cima e esquematizada de perfil;

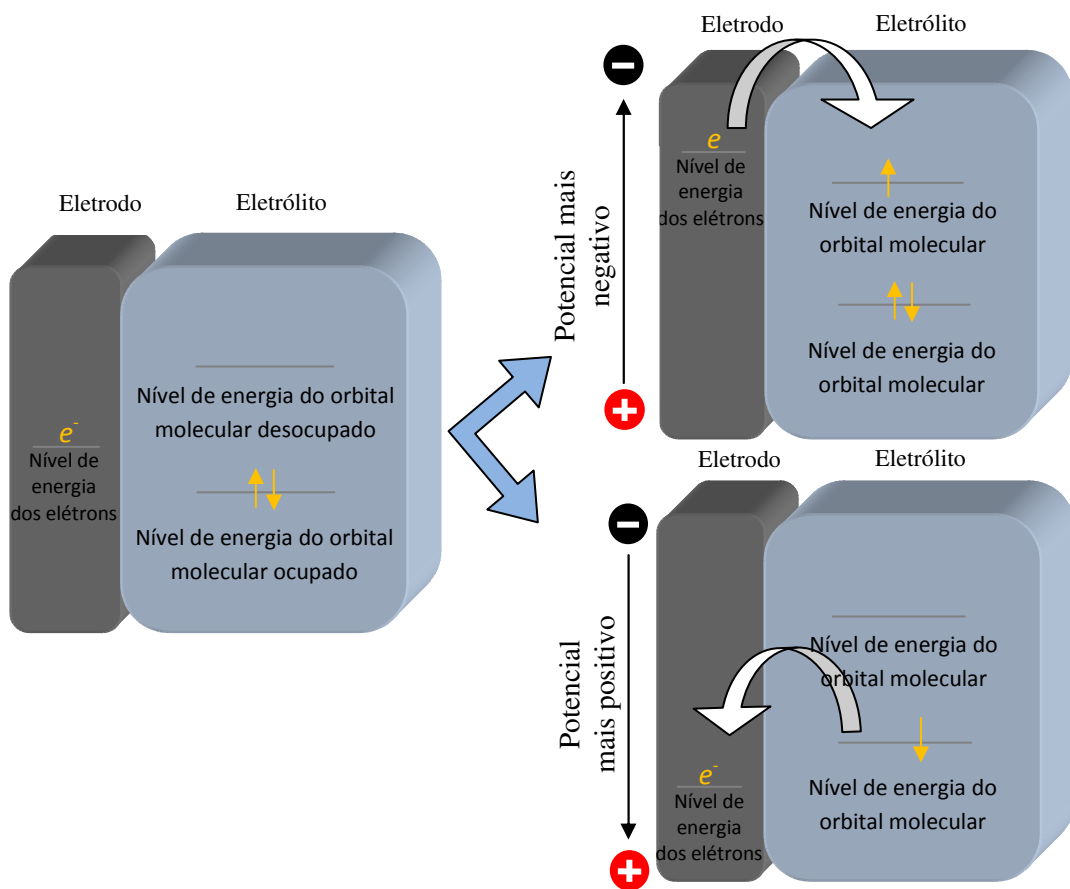


Figura 3 – Representação dos processos de redução e oxidação dos íons presentes na solução. Adaptado da referência [12]. Em uma célula eletrolítica, a tensão imposta pela fonte pode ser usada para inverter o sentido termodinamicamente favorável de uma reação. A eletrólise tem início quando a tensão externa supera a tensão oposta associada à reação espontânea.

Quando o eletrólito é uma solução contendo íons metálicos, a passagem da corrente elétrica desestabiliza o equilíbrio na interface eletrodo/eletrólito e dispara um mecanismo de crescimento. A deposição de um agregado na superfície do eletrodo de trabalho é um processo interfacial fora do equilíbrio, onde um meio A invade um meio B diferente e imiscível. Na ausência de forças externas como gradientes de potencial elétrico, de pressão ou de gravidade, a interface separando os dois meios permanece em um estado metaestável e não ocorre nenhum processo de crescimento [1,18].

A equação que modela a eletrocristalização de metais, $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$, caracteriza uma família peculiar de processos eletroquímicos. 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. No contexto de células quase-bidimensionais, as estruturas encontradas podem variar desde depósitos esparsos com muitas ramificações até aglomerados densos e compactos conforme mostrado na figura 4.

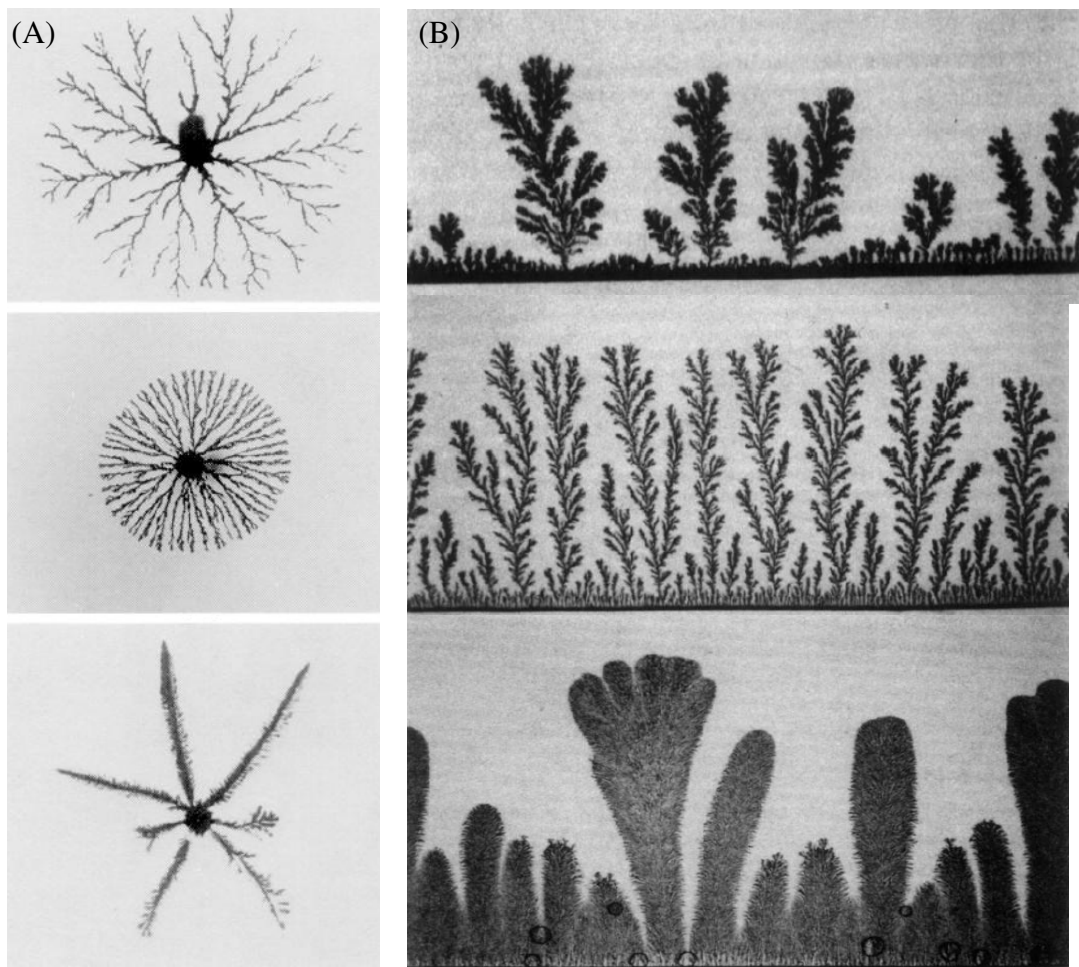


Figura 4 – Alguns exemplos de padrões produzidos pela eletrocristalização de metais em células quase-bidimensionais: (a) circulares; (b) retangulares [reproduzido das ref. 7,17].

A questão fundamental, e ainda em aberto, é interpretar a complexidade e diversidade dos padrões observados nos depósitos a partir de um pequeno número

de parâmetros físicos essenciais. O primeiro passo neste sentido é definir claramente os vários tipos diferentes de mecanismos que podem estar envolvidos no crescimento. De forma geral, podemos dividi-los em duas categorias[18,19,20]:

- ✓ Processos interfaciais que não envolvem nenhum mecanismo de transporte de massa. Dentre os quais podemos citar as reações químicas de transferência de carga das espécies químicas na superfície do eletrodo. Geralmente, a cinética de reação depende da atividade local dos reagentes e produtos. No contexto de eletrodeposição em células com geometria quase-bidimensional, frequentemente se assume que estes mecanismos são mais rápidos que os processos de transporte.
- ✓ Processos de transporte de massa, como difusão, migração elétrica e convecção. Estes mecanismos são fundamentais no entendimento da estruturação morfológica da interface. De fato, a contribuição (ou ocorrência) de cada um deles sobre a dinâmica do sistema pode ser controlada por uma escolha apropriada dos parâmetros experimentais (concentração, DDP, espessura do eletrólito, etc.).

Um esboço simples das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito é apresentado na figura 5. A corrente que flui pela interface está atrelada a taxa de [18]:

- ✓ transferência de massa e carga através da solução;
- ✓ transferência de cargas na superfície do eletrodo;
- ✓ reações químicas precedentes ou conjuntas à transferência de elétrons;
- ✓ reações de superfície como adsorção, dessorção.

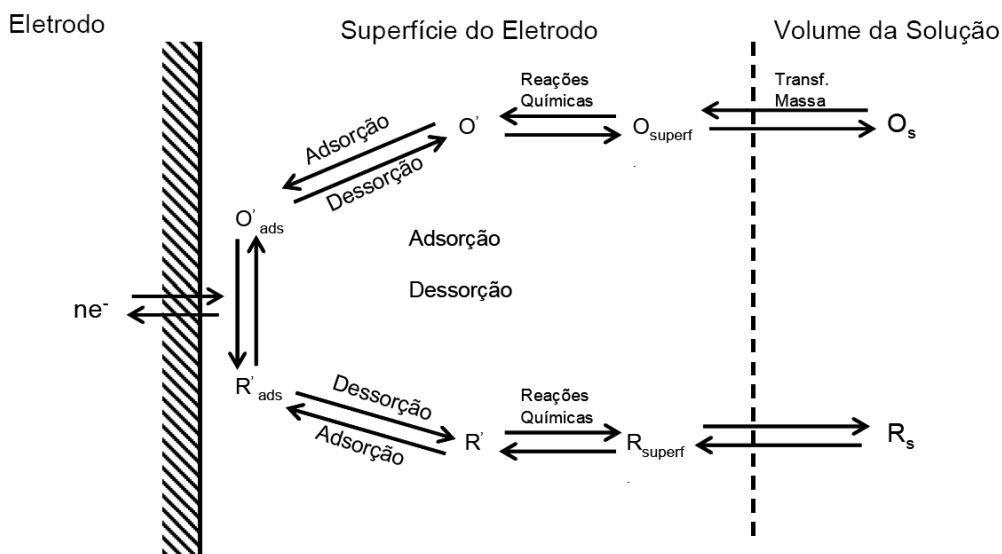


Figura 5- Esquema da sequência das reações em uma interface eletrodo/solução. Reproduzido da referência [18].

1.2 - Nucleação e Crescimento

Fenômenos de formação de padrões ocorre em sistemas fora do equilíbrio que envolvem interações não-lineares [1,2]. O tratamento analítico destes sistemas é praticamente impossível e métodos numéricos se tornam essenciais [4-6, 38-40].

É sabido que algumas substâncias, a uma dada temperatura, têm suas moléculas firmemente ligadas em planos cristalográficos, formando sólidos regulares facetados sob as mais diversas condições de crescimento. Por outro lado, acima de determinada temperatura, as moléculas estão fracamente ligadas à superfície e o crescimento é controlado pelos campos de difusão na vizinhança do depósito. Sob estas condições, certas formas simples como planos e esferas são instáveis. O sistema pode, por exemplo, dissipar calor da interface de forma mais eficiente se a cinética de difusão favorecer configurações nas quais o sólido formado tenha a maior área possível. Entretanto, como a interface é maior, as

forças capilares empregam mais energia para formar a mesma. A competição entre capilaridade e efeitos cinéticos determina a forma do padrão selecionado [1,2].

De forma geral, um sistema torna-se instável num valor crítico de algum parâmetro de controle (gradiente de temperatura, gradiente de concentração química, taxa de bombeamento, etc) e então se re-estabiliza numa configuração mais complexa. Uma interface antes planar poderá então se tornar dendrítica.

Os detalhes dos mecanismos de crescimento influenciam fortemente o cristal resultante. Para que o processo de deposição ocorra é necessário que[1,2]:

- ✓ Os átomos ou moléculas sejam transportados até a interface onde a transformação de fase irá ocorrer;
- ✓ Os átomos ou moléculas transportados tenham probabilidade não nula de “aderirem” à interface;
- ✓ O calor latente gerado no processo de crescimento bem como o excesso de componentes segregado, seja transportado para longe da interface.

1.3 - Processos Interficiais

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos. Por esta razão, a corrente I torna-se uma medida conveniente da taxa de reação. A carga q necessária para a conversão de N moles de um material em produto, em uma reação que envolve n elétrons, pode ser calculada usando-se a Lei de Faraday[18,19]:

$$q = \int I dt = Nne = NF \quad (4)$$

onde $F = ne = 96.500C$ é a constante de Faraday. O número de moles do material depositado é obtido pela razão entre o peso do material depositado, P , e seu peso atômico, M , ou seja:

$$N = P/M \quad (5)$$

O Faraday é, por definição, a carga necessária para se depositar um equivalente eletroquímico de material, ou seja $N/n = e$. O equivalente pode ser definido como a massa em gramas de substância que pode reagir com um mol de elétrons. Por exemplo, a eletrodeposição do ferro a partir do estado ferroso:



envolve a troca de 2 unidades de valência. O equivalente químico do ferro nesta reação corresponde à metade do peso atômico do elemento, ou seja, 27,92 gramas. Todavia, o consumo de carga elétrica para depositar uma determinada massa de metal pode ser até quatro vezes maior do que o valor teórico, por causa de reações paralelas. Num processo típico de deposição de metais, uma parte da corrente é utilizada na reação de redução do hidrogênio que se desprende sob a forma de bolhas.

Processos de transferência de cargas governados pela lei de Faraday, como os descritos acima, são chamados processos faradaicos. Conforme mencionado antes, uma dada interface eletrodo/solução apresentará, sob certas condições, um intervalo com valores de potenciais onde nenhuma reação de transferência de carga irá ocorrer (as reações são termodinamicamente ou cineticamente desfavoráveis). No entanto, reações de adsorção e dessorção podem acontecer, e a estrutura da interface eletrodo/solução pode mudar com a variação do potencial ou da composição do eletrólito. Estes processos são chamados não-faradaicos [18,19,20] e resultam na formação de uma camada com cargas descobertas na interface eletrodo/solução.

Como a carga elétrica não pode cruzar a interface eletrodo/solução, o comportamento desta região é análogo ao de um capacitor. Para um dado potencial, existirá uma densidade superficial de carga σ_E no eletrodo de metal e uma densidade superficial de carga σ_S numa camada próxima (da ordem de dezenas de angstroms) na solução eletrolítica. A carga no eletrodo, σ_E , representa um excesso de elétrons quando a zona interfacial é polarizada para a redução. A carga na solução, σ_S , é constituída de um excesso de cátions na vizinhança da superfície do eletrodo. No equilíbrio, a igualdade $\sigma_E = \sigma_S$ delinea o arranjo formado por espécies carregadas e dipolos elétricos na região fronteira entre os dois condutores. Este modelo de capacitor foi proposto por Helmholtz em 1853 [18,19,22].

No entanto, como em geral o eletrólito não é um condutor ideal, é impossível a formação de uma única camada fina capaz de compensar a carga negativa do eletrodo. Próximo ao capacitor de Helmholtz forma-se uma camada difusiva, σ_D , com carga positiva e espessura que depende tanto das interações entre os íons quanto do potencial elétrico. Esta camada não se estende além de algumas centenas de micrometros e sua estrutura tem uma grande influência nos processos interfaciais. A igualdade $\sigma_E = \sigma_S + \sigma_D$ é verdadeira quando a interface atinge o equilíbrio. O modelo que une a teoria de Helmholtz à teoria da camada de difusão é comumente chamado de modelo da dupla camada [18,19,22].

A figura 6 é uma representação simplificada da dupla camada. A camada mais interna contém moléculas do solvente e alguns íons por vezes denominados especificamente adsorvidos. Esta camada recebe o nome de camada compacta ou de Helmholtz. Mais externamente, na camada de difusão, estão localizados os íons solvatados; estes interagem com as cargas na superfície do metal através de forças eletrostáticas de longa distância, essencialmente independentes das propriedades químicas dos íons. O aumento da concentração do eletrólito leva ao aumento do número de íons especificamente adsorvidos na interface que leva ao aumento da polarização elétrica. Quanto maior a polarização elétrica, mais fina a espessura da dupla camada e mais provável as reações envolvendo troca de carga.

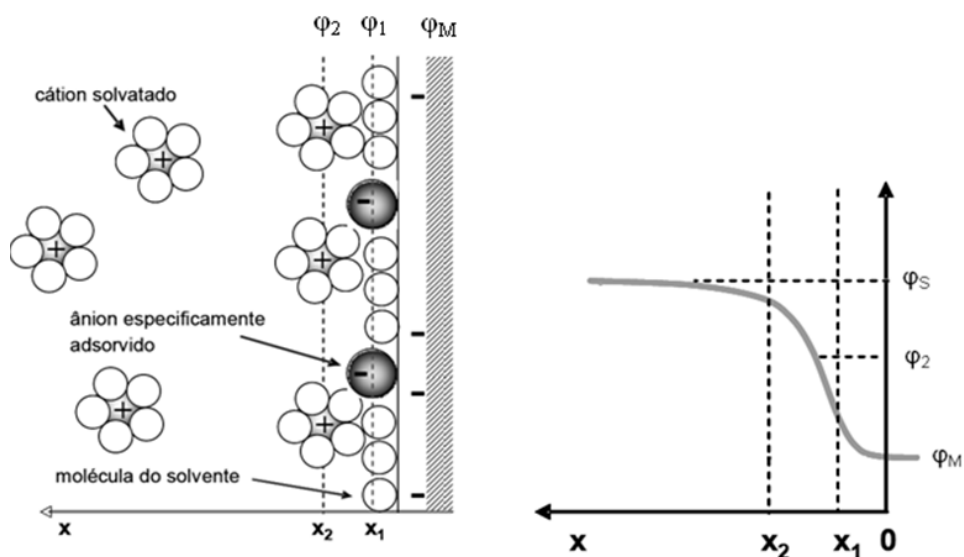


Figura 6 - (a) Modelo estrutural da dupla camada elétrica; (b) perfil do potencial elétrico na região da dupla camada. Reproduzido da referência [18].

Em um sistema onde a concentração do reagente é muito pequena e/ou a corrente elétrica muito elevada, o fluxo de corrente leva a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo, de tal modo que a velocidade do processo passa a ser determinada pela velocidade de chegada dos íons à superfície do eletrodo. Como consequência, o potencial do eletrodo desvia-se de seu valor de equilíbrio e a equação de Nernst já não pode ser rigorosamente utilizada para o cálculo dos potenciais dos eletrodos [19]. Este é o caso do sistema que adotamos em nossa investigação.

1.4 - Transporte de Massa

Caso a transferência de carga seja limitada exclusivamente pelo transporte dos íons através do eletrólito, a densidade de corrente \vec{j} que flui pelo sistema será proporcional à diferença de potencial eletroquímico, $\bar{\mu}_j(a) - \bar{\mu}_j(b) \neq 0$, entre dois pontos de um elemento de volume. Em geral:

$$\vec{J} \propto \vec{\nabla} \bar{\mu}_j \quad (7)$$

onde $\bar{\mu}_j$ é o potencial eletroquímico da espécie eletroativa j . Com base em argumentos termodinâmicos [18,19,21], pode-se expressar $\bar{\mu}_j$ em termos da concentração, C_j , e do potencial elétrico, φ , a que a espécie j está submetida:

$$\bar{\mu}_j = \mu_j^0 + RT \ln \gamma_j C_j + z_j F \varphi \quad (8)$$

onde μ_j^0 é o potencial químico nas condições padrões, γ_j é o coeficiente de atividade que descreve o desvio do comportamento ideal nos eletrólitos concentrados e z_j é a carga elétrica do íon em questão. O equilíbrio eletroquímico é atingido quando para cada diferença de concentração química existe uma diferença de potencial que a equilibra. Isto ocorre quando a célula eletrolítica se encontra em circuito aberto. A partir do momento que o circuito é fechado, a corrente elétrica passa a fluir pelo sistema e as reações químicas irão proceder na direção do equilíbrio químico.

Substituindo (8) em (7), fazendo $\gamma_j = 1$ e multiplicando o resultado pela constante de proporcionalidade, $-\left(\frac{C_j D_j}{RT}\right)$, obtemos a expressão para a densidade de corrente \vec{J}_j em termos da concentração C_j e do potencial φ :

$$\vec{J}_j = -D_j \vec{\nabla} C_j - \left(\frac{D_j}{RT}\right) z_j F C_j \vec{\nabla} \varphi \quad (9)$$

onde D_j é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) da solução. Este parâmetro é uma medida da facilidade com que as partículas se movem em um determinado meio e depende da temperatura, da viscosidade e do raio das partículas do fluido[18,22]. O sinal menos indica que a direção do fluxo é oposta à direção do aumento de $\bar{\mu}_j$.

Se além do gradiente $\bar{\mu}_j$ existir uma agitação na solução, isto é, um elemento de volume se deslocando por um ponto qualquer do eletrólito com uma velocidade \vec{V} , então a equação de fluxo toma a forma:

$$\vec{J}_j = -D_j \vec{\nabla} C_j - \left(\frac{D_j}{RT} \right) z_j F C_j \vec{\nabla} \phi + C_j \vec{V} \quad (10)$$

Cada termo desta equação representa um mecanismo de transporte de massa. Logo, nas células eletrolíticas, três mecanismos distintos podem contribuir na cinética de reação[18-20,22]:

- ✓ **Difusão** - mecanismo responsável pelo movimento de íons ou espécies neutras sujeitas a gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, as reações de oxirredução ocorrem apenas na interface eletrodo/eletrólito, consumindo o reagente nesta região e tornando sua concentração 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, a concentração superficial tenderá a zero.
- ✓ **Migração** - movimento dos íons sob a ação do campo elétrico. A migração dos ânions ocorre no mesmo sentido dos elétrons do circuito externo e a dos cátions no sentido contrário.
- ✓ **Convecção** - movimento do volume do líquido como um todo. Geralmente este movimento é influenciado por fatores como diferenças de densidade, de temperatura, vibrações e choques. Diferentemente do que ocorre na convecção forçada, onde o escoamento do fluido é impulsionado por uma força motriz externa (bomba, ventilador, etc), na convecção natural (ou livre), o escoamento do fluido é ocasionado devido a uma força de corpo (proporcional à massa específica) que atua sobre um fluido no qual existem gradientes de massa específica, ocasionados por uma diferença de temperatura. O efeito líquido é uma força de empuxo que induz correntes de convecção natural. Em células quasi-bidimensionais

com espessura um pouco maior que 50 μm , os gradientes de temperatura não são capazes de gerar gradientes de concentração. No entanto, a convecção pode ser impulsionada por forças coulombianas resultantes da interação das cargas elétricas (eletroconvecção), ou mesmo, por forças de empuxo devido a gradientes de concentração de carga que originam gradientes de densidade de massa (convecção induzida por gravidade)[21-27].

A Figura 7-a ilustra a convecção induzida pela gravidade nas proximidades dos eletrodos alguns segundos após a célula ser conectada a uma DDP externa. Em razão da cristalização dos cátions, a concentração da solução eletrolítica na região adjacente ao cátodo decresce criando um líquido mais leve. No ânodo, ocorre o processo inverso, a oxidação produz um líquido mais pesado pela dissolução dos íons metálicos. Quando o plano de crescimento está na horizontal (figura 7), gradientes de densidade produzidos por estes gradientes de concentração induzem inevitavelmente um movimento convectivo do líquido nas proximidades de cada um dos eletrodos. Estes dois rolos são independentes quando a separação entre os eletrodos é suficientemente grande.

A convecção do fluido nas proximidades do cátodo pode ser visualizada (figura 7-b) e medida com auxílio de partículas traçantes adicionadas à solução eletrolítica [23]. Os rolos de convecção estão inicialmente confinados em um pequeno volume nas vizinhanças dos eletrodos. À medida que o tempo evolui, a perturbação se propaga pela célula por viscosidade.

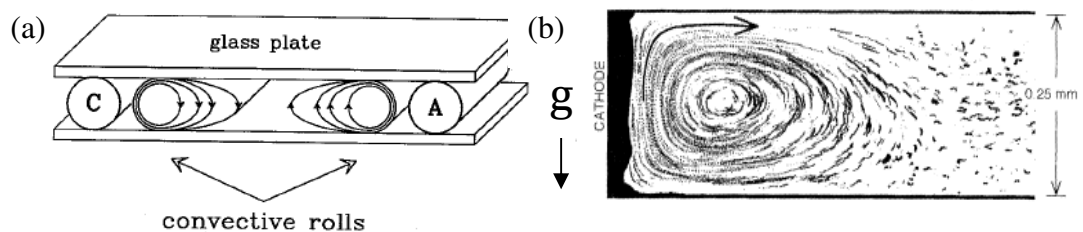


Figura 7 – (a) Ilustração esquemática da convecção induzida pela gravidade em células eletrolíticas quase-bidimensionais. (b) Vista lateral da trajetória das partículas na convecção induzida pela gravidade. Adaptado das referências 22 e 23.

Com o decorrer do processo, um depósito filamentoso começa a ser formar sobre a superfície do cátodo. A presença de cargas elétricas nas pontas dos filamentos gera um campo elétrico forte que induz um fluxo convectivo em forma de vórtice no plano da célula, como mostrado na figura 8. A eletroconvecção é facilmente observada em eletrólitos de baixa concentração, visto que nestas condições a convecção induzida pela gravidade é menos pronunciada.

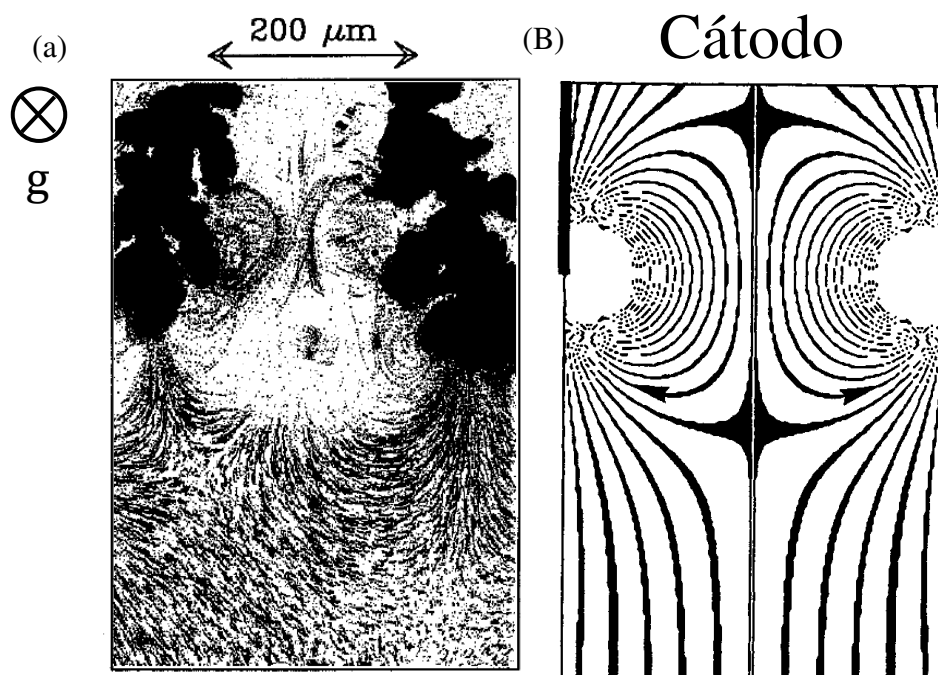


Figura 8 – (a) Trajetória das partículas traçantes no plano horizontal (vista de cima)[23]; (b) Esquema mostrando dois vórtices presentes entre dois filamentos vizinhos[25].

O cenário físico descrito é extremamente intrincado em virtude do grande número de processos físicos e químicos envolvidos, e da complexidade e acoplamento desses vários fenômenos, ainda que as forças envolvidas sejam conhecidas. Apesar disso, uma análise quantitativa do problema (na maioria das vezes por métodos numéricos) pode ser feita a partir de um modelo matemático macroscópico que inclui a solução da equação de Nernst-Planck (eq. 10) para o transporte de íons, da equação de Poisson para o potencial elétrico, da equação de Navier-Stokes para um fluido e da equação da continuidade [26,27]:

$$\vec{J}_j = -D_j \vec{\nabla} C_j - \left(\frac{D_j}{RT} \right) z_j F C_j \vec{\nabla} \varphi + C_j \vec{V}$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{e}{\epsilon} \sum_i z_i C_i \quad (11)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} + \rho (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\vec{\nabla} P + \eta \nabla^2 \vec{V} + \vec{f}_{ext} \quad (12)$$

$$\frac{dC_j}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_j \quad (13)$$

onde e é a carga eletrônica, ϵ é a permissividade do meio, P é a pressão, η é o viscosidade cinética do fluido, ρ é a densidade do líquido e \vec{f}_{ext} é a força externa por elemento de volume. A equação de Navier-Stokes é, em última análise, a segunda lei de Newton escrita para um elemento de volume de densidade $\rho = M/V$, sujeito a uma força externa resultante \vec{f}_{ext} . Em circunstâncias como as descritas anteriormente, podemos substituir o termo associado a soma das forças externas pelas funções de força referentes à eletroconvecção e à convecção induzida pela gravidade, \vec{f}_e e \vec{f}_g , dadas por [32]:

$$\vec{f}_e = e \vec{E} \sum_i z_i C_i \quad (14)$$

$$\vec{f}_g = \rho \vec{g} \quad (15)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico na ponta do filamento e g é a aceleração da gravidade.

Como a velocidade das reações interfaciais de transferência de carga é muito maior que a velocidade dos processos de transporte de massa, durante os instantes iniciais da eletrodeposição decresce o número de espécies eletroativas nas vizinhanças dos eletrodos, pois nem a difusão, nem a migração, são rápidas o suficiente para fornecer a quantidade de íons que são solicitados pela corrente.

Durante esta fase de transição, uma zona neutra de baixa concentração, se forma além da dupla camada onde os mecanismos de transporte estão em continua mudança [22]. A difusão é imediatamente reforçada com o aumento do gradiente de concentração. Por outro lado, a criação de uma camada de eletrólito onde a concentração dos portadores de carga está decrescendo, modifica a tensão global da célula, diminuindo sua condutividade. Do ponto de vista microscópico, o aumento súbito do campo elétrico nas vizinhanças do cátodo, também desestabiliza a dinâmica normal do eletrodo. Por fim, a redução dos cátions na interface eletrodo/solução produz um líquido menos denso em relação àquele no interior da célula que está sujeito a forças de empuxo. O fluxo do fluido (ou a transferência de momento) altera o perfil de concentração dos íons e, conseqüentemente, a taxa de transporte de massa para o eletrodo.

Para simplificar o tratamento do problema, frequentemente os sistemas eletroquímicos são projetados de forma que um ou mais mecanismo de transporte não contribua para a dinâmica do sistema. Se, por exemplo, a tensão aplicada na célula eletrolítica for muito alta, a contribuição da difusão torna-se insignificante. De maneira semelhante, a componente associada à migração pode ser diminuída a níveis desprezíveis com a adição de um eletrólito inerte (eletrólito de suporte) em uma concentração muito maior que as espécies eletroativas. Também é possível reduzir o movimento convectivo do líquido diminuindo a espessura do eletrólito.

1.5 - Magneto-eletrólise

A interseção do magnetismo com a eletroquímica resulta em uma área interdisciplinar nova e promissora. Magneto-eletrólise é o termo usado para denominar a eletrodeposição realizada na presença de um campo magnético, usualmente estático e uniforme.

A aplicação de um campo magnético externo sobre o sistema eletroquímico pode induzir mudanças significativas no padrão das estruturas depositadas. Entre outros resultados, observam-se alterações no tempo de

crescimento, na morfologia, na rugosidade e mesmo no brilho dos depósitos [28-37]. Esta variedade de transformações e a possibilidade de criação de novas técnicas de preparação de materiais fazem com que o estudo destes fenômenos seja de interesse crescente. A utilização de células eletrolíticas 2D permite estabelecer a clara distinção de orientação entre o vetor campo magnético e outras grandezas vetoriais de interesse, além de permitir a visualização e caracterização das estruturas de forma imediata com o auxílio de um simples microscópio ótico.

Podemos dividir os efeitos do campo magnético sobre os mecanismos de crescimento em duas categorias [18-22]: aqueles associados à cinética de reação e aqueles relacionados ao transporte de massa.

São poucos e controversos os trabalhos que tratam dos efeitos do campo sobre a cinética de transferência de elétrons [35,41,42]. Enquanto alguns autores apontam que o campo magnético não tem nenhuma influência sobre o processo, outros relatam alterações na densidade de corrente em função de transições entre estados quânticos dos íons perturbados pelo campo magnético.

Muito mais artigos foram publicados enfocando a influência do campo magnético sobre os mecanismos de transporte de massa. O efeito mais reportado na literatura é a convecção induzida pela força de Lorentz, qualitativamente equivalente a uma agitação suave produzida por um eletrodo (em forma disco) em rotação. Este fenômeno é geralmente acompanhado de um aumento da componente difusiva da corrente) em razão da diminuição da espessura da camada de difusão [3,4]. Em células quase-bidimensionais, esta convecção é mais proeminente quando o campo magnético está orientado perpendicularmente a direção da corrente dos íons. A observação de pequenas gotículas de óleo suspensas na solução sustenta a hipótese de que o líquido realmente está se movimentando [39]. Na ausência de campo magnético as quatro forças dominantes que atuam sobre os íons no eletrólito são as forças motoras associadas à difusão, a migração e a convecção (natural e forçada). Estas forças, já apresentadas na seção 2 deste capítulo, são organizadas de forma simplificada na tabela 1. A magnitude relativa de cada uma destas forças depende da configuração do sistema e das condições experimentais.

Força	Expressão
Relacionada à difusão	$-RT\vec{\nabla}C_j$
Relacionada à migração	$-zF \sum_j C_j \vec{\nabla}\phi$
Relacionada à convecção gravitacional	$\Delta\rho\vec{g}$
Relacionada à eletroconvecção	$e\vec{E} \sum_j z_j C_j$

Tabela 1 - Forças motoras dominantes na eletrodeposição na ausência de campo magnético.

Na magnetoeletrólise o campo magnético pode interagir com nosso sistema através de três forças diferentes. A seguir iremos analisar cada uma delas e sua contribuição sobre os processos de eletrodeposição.

1.6 - Forças Magnéticas

A força exercida sobre uma partícula carregada com carga q em movimento com velocidade \vec{u} por um campo magnético é expressa por [43]:

$$\vec{F}_L = q\vec{u} \times \vec{B} \quad (16)$$

Esta força é denominada força de Lorentz e é perpendicular tanto ao vetor velocidade das cargas em movimento quanto ao vetor campo magnético. Variações na transferência de massa e na densidade da corrente limite são normalmente atribuídas à convecção no eletrólito, gerada ou influenciada pela convecção induzida pela força de Lorentz. Este fenômeno é conhecido na literatura como efeito magnético hidrodinâmico (MHD)[28,29,42]. Os efeitos do

MHD sobre os agregados não são facilmente detectados *a priori*, entretanto o movimento do fluido pode ser observado experimentalmente.

Duas outras forças, a força de gradiente paramagnético, \vec{F}_p , e a força de gradiente de campo, \vec{F}_B , surgem da interação do campo magnético com as propriedades magnéticas dos íons constituintes do eletrólito. A energia potencial magnética associada a um momento de dipolo em um campo magnético é dada por [43]:

$$U_{MAG} = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (17)$$

Nesta última equação \vec{M} é magnetização induzida pelo campo magnético dada pela expressão:

$$\vec{M} = \frac{\chi_m c \vec{B}}{2\mu_0} \quad (18)$$

onde χ_m é a susceptibilidade molar dos íons, c a concentração, e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Substituindo a equação (18) na equação (17), obtemos:

$$U_{MAG} = -\frac{\chi_m c B^2}{2\mu_0} \quad (19)$$

A força magnética, $\vec{F}_{MAG} = -\vec{\nabla}U_{MAG}$, inclui dois termos:

$$\vec{F}_{MAG} = \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0} \vec{\nabla}c + \frac{\chi_m c B}{\mu_0} \vec{\nabla}B \quad (20)$$

O primeiro termo da equação 20 corresponde à força de gradiente paramagnético, \vec{F}_p , que surge da variação da susceptibilidade paramagnética da camada de difusão produzida pelo gradiente de concentração dos íons [28,34]. \vec{F}_p

impele as espécies paramagnéticas e repele as diamagnéticas das regiões de alta concentração.

Também é evidente que qualquer efeito produzido pela força paramagnética não deve depender da direção do campo magnético \vec{B} . Uma vez que \vec{F}_P atua na mesma direção da força motriz da difusão (tabela 1), ela deve ser comparável a esta (em magnitude) para produzir qualquer efeito observável. Entretanto, a razão entre estas duas forças é da ordem de 10^{-6} à temperatura ambiente [34]. Conseqüentemente, não é esperado nenhuma influência significativa da força paramagnética sobre o transporte de massa.

O segundo termo da equação 20 corresponde à força de gradiente de campo, \vec{F}_B , experimentada pelos íons de momento magnético μ sujeitos a um campo magnético não uniforme. Esta força é pequena quando comparada às forças que regem a migração e a convecção no interior da célula [34] e, portanto, é significativa apenas em regiões onde há uma grande concentração de partículas alinhadas em uma mesma direção, como na região próxima ao agregado. A influência de \vec{F}_B sobre materiais ferromagnéticos como o cobalto e o ferro pode se estender além da camada de difusão e influenciar fortemente o processo de crescimento [28].

Embora estas três forças tenham a mesma origem, a direção e a escala em que cada uma atua dependem das condições experimentais. A questão que permanece é em que circunstâncias uma perturbação em escala microscópica predomina sobre uma em escala macroscópica e vice-versa[34].

1.7 - Efeitos do Campo Magnético

O campo magnético pode ser usado durante a eletrodeposição para aumentar a taxa de deposição tanto de espécies magnéticas quanto não magnéticas, além de induzir uma turbulência no sistema. Alguns dos efeitos mais

dramáticos da presença do campo podem ser observados em depósitos crescidos em células circulares quasi-bidimensionas com eletrodo de trabalho central. De acordo com a literatura [33,36,44], na eletrodeposição de metais não magnéticos como cobre e zinco, a presença do campo magnético perpendicular ao plano da célula inibe o crescimento dendrítico característico e o depósito passa a apresentar uma estrutura espiralada e compacta conforme mostrado na figura 9.

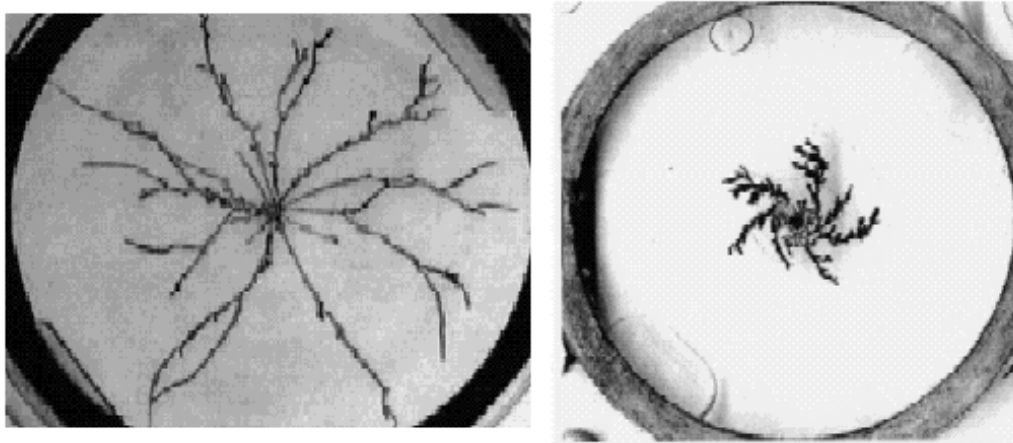


Figura 9 - Eletro-depósitos de zinco crescidos em um célula 2D com cátodo central. (a) sem campo magnético; (b) campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da célula. (Reproduzido da referencia [36])

Acredita-se que a força de Lorentz impõe aos íons uma componente de velocidade com orientação diferente da direção radial, espiralando as linhas de corrente. A forma espiral dos padrões depositados pode ser efetivamente modelada por simulações do tipo random-walker em processos de agregação limitados por difusão (DLA). O aumento da densidade de corrente, verificada na presença do campo magnético, também pode ser atribuída à ação desta força, que atua sobre os íons solvatados induzindo um fluxo paralelo a superfície do eletrodo. Este fluxo seria capaz de criar uma agitação na camada de difusão que reduziria sua espessura [38,44].

Também foram observadas alterações na morfologia do depósito quando o campo magnético foi aplicado paralelamente ao plano da célula [33,36]. Neste caso, o sentido do vetor campo magnético permite conferir dois lados distintos para a célula. Em ambos os lados a força de Lorentz é perpendicular ao plano da

célula, entretanto em um deles ela apresenta o mesmo sentido da força peso e no outro apresenta sentido oposto. Como pode ser observado na figura 10, o depósito apresenta um crescimento assimétrico em torno do eletrodo de trabalho. Os experimentos mostraram uma deposição predominante na região onde as forças de Lorentz e da gravidade têm orientações opostas.

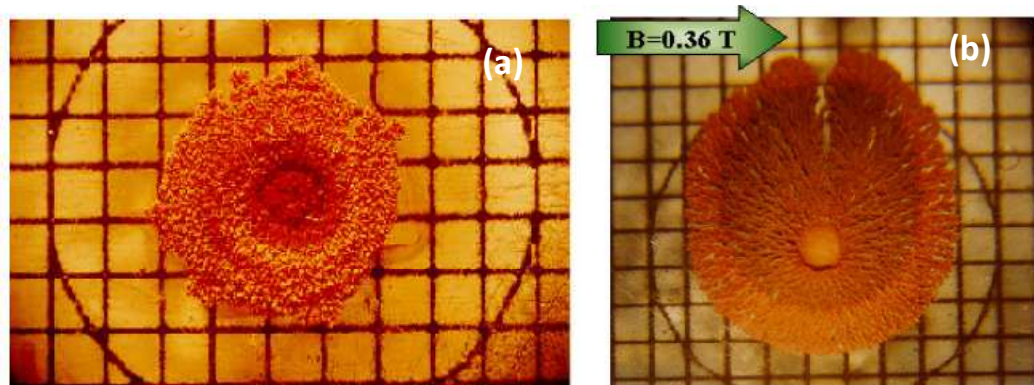


Figura 10 – Eletrocristalização de cobre: (a) na ausência de campo magnético (b) orientado paralelamente ao plano da célula. Reproduzido da referência [12]

Alguns autores [33] sugerem que esta alteração morfológica possa ser devido à competição entre a convecção induzida pela gravidade e a eletroconvecção. No lado em que as forças de Lorentz e gravitacional são antiparalelas, a convecção induzida pela gravidade é reduzida, depreciando o efeito deste mecanismo diante da eletroconvecção. O inverso acontece do outro lado da célula, onde a convecção induzida pela gravidade é reforçada pela força de Lorentz. Esse desequilíbrio originaria a assimetria observada no depósito.

Outros efeitos intrigantes são observados na eletrodeposição de materiais ferromagnéticos na presença do campo magnético. Bodea *et al* [34] mostrou que agregados que apresentam morfologia radial na ausência do campo perdem esta simetria quando submetidos a um campo magnético planar. Para baixas concentrações do eletrólito, o depósito cresce em torno do cátodo com simetria retangular enquanto para altas concentrações o agregado adquire uma forma alongada na direção do campo, conforme figura 11.

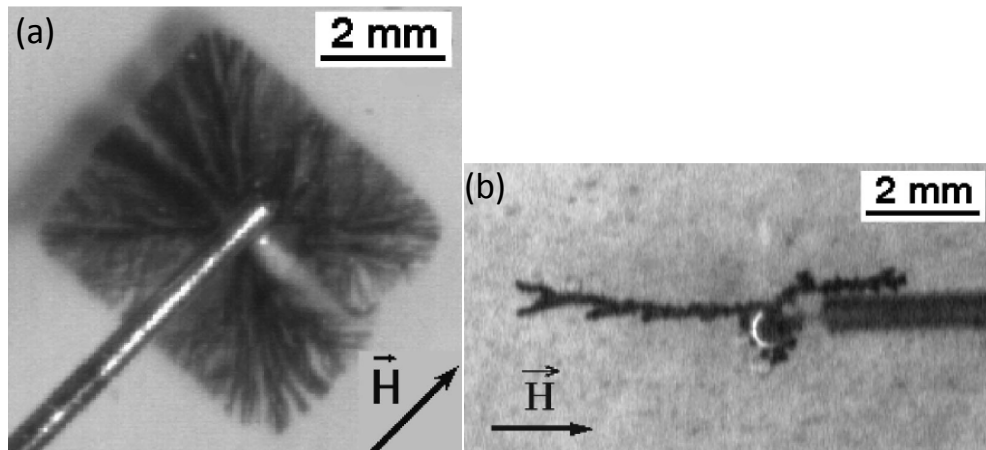


Figura 11 – Depósito de ferro crescido sob 5,0 volts de tensão na presença do campo magnético planar de 0,2 T: (a) $C=0,06$ mol/l; (b) $C=0,5$ mol/l. Reproduzido da referência [34]

Especula-se que o campo magnético seja responsável pelo surgimento de forças de origem magnética na mesma direção dos lados do retângulo. A interação do campo magnético externo com o campo de dipolo magnético do depósito forçaria a orientação das ramificações com o campo externamente aplicado.

Capítulo 2

2.1- As Células

Os experimentos a que este trabalho se refere foram realizados em células eletrolíticas quase-bidimensionais confeccionadas no Laboratório de Ciência dos Materiais e Instrumentação Eletrônica do DPF-UFV. Os eletrodos dessas células foram arranjados nas duas configurações - circular e retangular – conforme apresentadas respectivamente nas figuras 2-b e 2-c do capítulo 1.

Nas células circulares, o eletrodo auxiliar é confeccionado em grafite, na forma de um anel com 2,5 cm de diâmetro e 1 mm de espessura, que quando colado sobre uma base retangular de acrílico delimita o volume ocupado pelo eletrólito. O anel de grafite também regula a espessura da camada do líquido e, em última estância, a espessura do depósito. No centro da célula está o eletrodo de trabalho, um fio de platina de 0,05 mm de diâmetro que transpassa a base de acrílico e penetra na solução, rente ao plano de acrílico.

Nas células com geometria retangular, dois fios de platina com 0,5 mm de espessura e 3 cm de comprimento são colados sobre duas ranhuras paralelas separadas uma da outra de 2 cm, definidas mecanicamente sobre uma placa retangular de PVC de 4x5 cm. Os fios são desgastados até que estejam rentes ao plano formado pela base. O perímetro retangular onde a camada de eletrólito é acondicionada é limitado pelos eletrodos e por duas ranhuras paralelas, separadas por 3 cm uma da outra, dispostas transversalmente aos eletrodos. A tensão superficial entre o líquido e as fronteiras faz com que o líquido assuma a forma definida pela fronteira. As características funcionais de cada eletrodo só são definidas no momento da realização do experimento. Qualquer um dos fios pode desempenhar o papel do cátodo ou do ânodo.

Como a interface eletrodo/eletrólito é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas, é importante que a topologia da região próxima ao cátodo seja regular. Pequenas elevações ou depressões podem alterar drasticamente a morfologia do material a ser depositado. A fim de minimizar estes efeitos, a região próxima ao cátodo (em ambas as células) deve ser submetida a um polimento e um subsequente preenchimento das falhas com resina Epoxi. Este ciclo é repetido até se obter uma região plana vista sob as lentes de uma lupa com aumento de 8X.

Além dos cuidados com a confecção das células, em todos os experimentos procurou-se garantir que o plano de crescimento estivesse sempre na horizontal a fim de se evitar não-uniformidade na espessura do filme de eletrólito.

2.2 – Procedimento Experimental

Para a realização dos experimentos, a região entre os eletrodos era preenchida com uma solução aquosa de cloreto férrico ($\text{pH} < 2$), preparada a partir do composto cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água deionizada, em concentrações que variaram de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/l à 0,5 mol/l. A espessura média do filme eletrolítico pôde ser inferida a partir da mensuração do volume de solução acondicionada pela célula. Este volume era medido com auxílio de uma seringa e a espessura média estimada foi de 50 μm .

A tensão de polarização era aplicada entre os eletrodos por uma fonte externa acoplada ao sistema e era mantida constante durante todo o experimento. O valor desta tensão permite controlar a contribuição da migração elétrica no movimento dos íons em solução. Nos resultados analisados no capítulo 3, a tensão variou entre 6 e 8 volts. Durante os experimentos, as células eram mantidas abertas a fim de permitir a fácil liberação do H_2 gerado juntamente com a deposição do Fe, reduzindo assim efeitos deletérios das bolhas de H_2 sobre o padrão em formação. Finalizada a eletrocristalização, o depósito era

imediatamente posicionado sob as lentes de um microscópio ótico e fotografado, pois com o desligamento da corrente havia dissolução e oxidação da estrutura e em questão de minutos o depósito desaparecia.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e o tempo de crescimento foi de aproximadamente 45 segundos.

2.3 - Aplicação do Campo Magnético

Nos experimentos de magneto-eletrodeposição, o campo magnético foi produzido pelo eletroímã mostrado na figura 12.



Figura 12 - Vista do eletroímã posicionado para a aplicação do campo magnético paralelo ao eixo da célula

Um suporte nivelado permitiu um posicionamento horizontal preciso da célula entre os pólos do ímã. A direção do campo magnético foi cuidadosamente ajustada a fim de garantir que as linhas de campo fossem paralelas ao plano da célula e, com base no afastamento dos entreferros do eletroímã, podia ser estabelecido um campo magnético uniforme de até 0,5 T.

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 13. Todos os fios de conexão foram blindados para evitar que qualquer fonte externa de ruído alterasse os dados coletados.

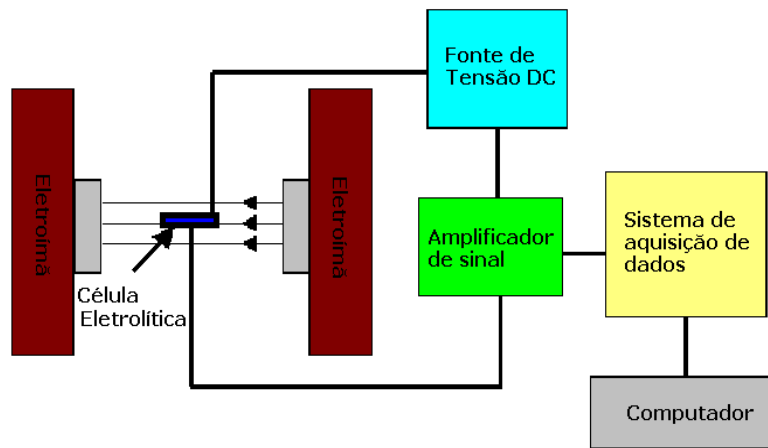


Figura 13 - Esquema do sistema de monitoramento da corrente elétrica.

Capítulo 3

3.1 – Eletrodeposição de Ferro

Observamos 3 regimes de crescimento qualitativamente distintos quando a célula estava sujeita somente a polarização elétrica. Os parâmetros experimentais controlados foram a concentração e a diferença de potencial entre os eletrodos.

Para concentrações próximas de 0,02 mol/l e pequenos valores de tensão (aproximadamente 6,0 volts), o depósito apresentou uma morfologia arborescente, com estruturas ramificadas dispostas radialmente em torno do cátodo conforme é possível verificar na figura 14. Como a concentração é muito reduzida, estas estruturas assemelham-se com as do tipo DLA geradas por simulação computacional.

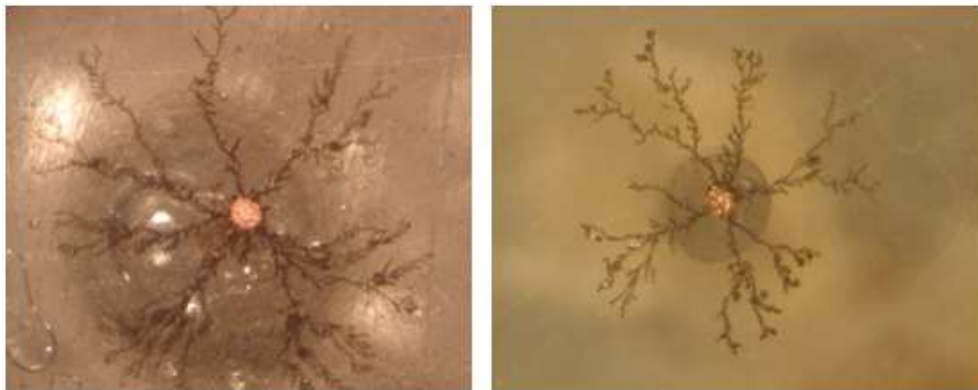


Figura 14 - Padrão formado durante a eletrocristalização de ferro ($C=0,02$ mol/l e $\Delta V=6,0$ volts)

Para concentrações entre 0,06 e 0,1 mol/l e valores de tensão próximos de 6,0 volts o agregado também exibiu simetria radial, porém o número de braços e sub-braços observados foi muito maior conforme pode ser visto na figura 15.

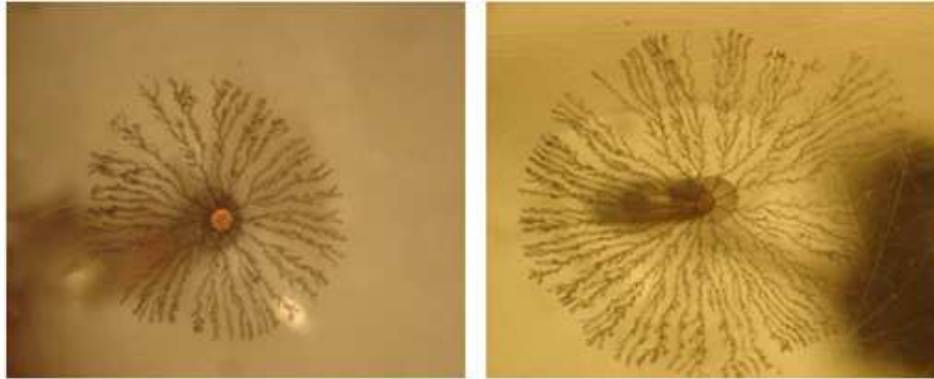


Figura 15 - Depósito de ferro crescido sob 6,0 volts de tensão: (a) $C=0,06$ mol/L; (b) $C=0,08$ mol/l.

À medida que aumentamos a concentração do eletrólito (acima de 0,1 mol/l), a estrutura formada passou a se mostrar mais densa. As ramificações principais, dispostas radialmente em torno do cátodo, se fundiram e quase não foi possível observar seu contorno (figura 16). Se o aumento da concentração for acompanhado do aumento da DDP, verificamos o crescimento de um agregado ainda mais compacto e com menor número de sub-braços. Observamos claramente um envelope circular com ramificações quase retas, indicando que o campo elétrico mais intenso induziu uma caminhada das partículas mais guiada ao centro.

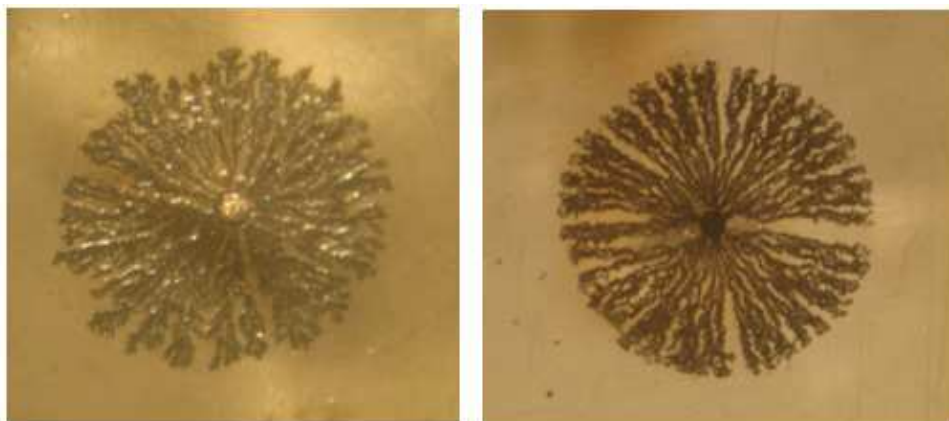


Figura 16 - Depósito de ferro obtido a partir de 0,3 mol/l de $FeCl_3$: (a) 6,0 volts; (b) 8,0 volts.

O principal fator limitante nestes experimentos foi a formação de bolhas de H_2 , decorrentes da evolução da redução do hidrogênio. As bolhas podiam

separar os braços do depósito e até mesmo destruí-los quando se desfaziam. Este não foi o caso dos padrões obtidos quando a célula se encontrava aberta e os valores de C e ΔV estavam dentro do intervalo apresentado aqui. No entanto, devido ao não posicionamento de uma tampa sobre a solução, a uniformidade da espessura do eletrólito não pôde ser precisada.

O monitoramento contínuo da corrente permitiu o exame da mesma para diferentes valores de concentração do eletrólito. Gráficos de corrente por tempo, para uma mesma ddp de 6,0 volts, são apresentados na figura 18. As diferenças verificadas na morfologia dos depósitos das figuras 14, 15 e 16-a podem ser atribuídas ao aumento da corrente elétrica decorrente da diminuição da queda de tensão no eletrólito. O aumento da concentração dos portadores de carga leva à diminuição da resistência ôhmica do eletrólito que, por sua vez, leva ao aumento da corrente e da taxa de deposição. Visto que a massa de material depositado é proporcional à corrente que circula pelo sistema, a maior razão de deposição ocorre para a solução mais concentrada.

A queda na intensidade da corrente observada já nos primeiros segundos dos experimentos pode ser interpretada como sendo devido ao consumo dos íons durante a redução do metal.

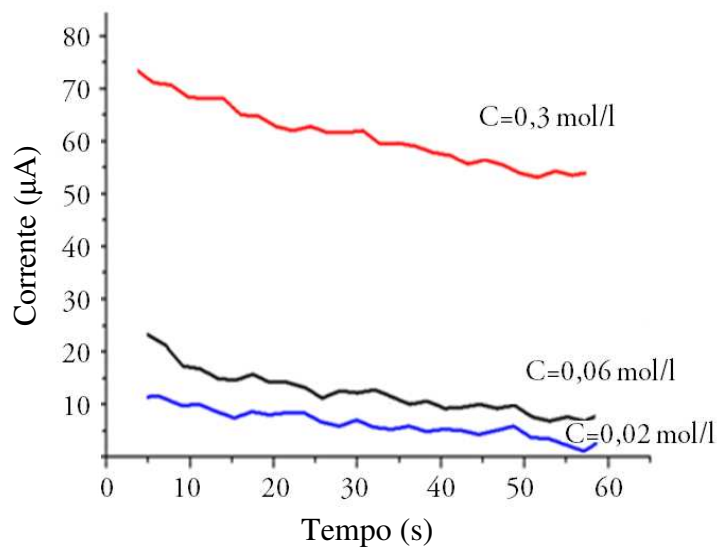


Figura 18 - Gráfico de corrente versus tempo, obtido durante processo de eletrocristalização para diferentes valores de concentração dos íons ferro no eletrólito. DDP=6,0 volts.

3.2 – Eletrodeposição na presença do campo magnético : células circulares

O passo seguinte do nosso trabalho foi introduzir no sistema um campo magnético uniforme orientado no plano da célula. Os experimentos foram realizados sob um campo magnético uniforme de 0,5 T, orientado no plano da célula, para diferentes valores de C e ΔV .

Para uma concentração de eletrólito de 0,06 mol/l, observamos uma quebra da simetria do depósito quando sob a ação do campo magnético. Nestas circunstâncias, os agregados que antes cresciam radialmente em torno do cátodo, figura 15, passaram a apresentar um envelope retangular com dois dos seus lados (os maiores) orientados paralelamente ao campo. O depósito cresceu entre as diagonais do retângulo formando frentes de crescimento ao longo das direções paralela e perpendicular ao campo. Ele também apresentou menos braços e sub-braços quando comparado com aquele verificado na ausência do campo. Estes resultados são apresentados na figura 19 para diferentes valores de ΔV .

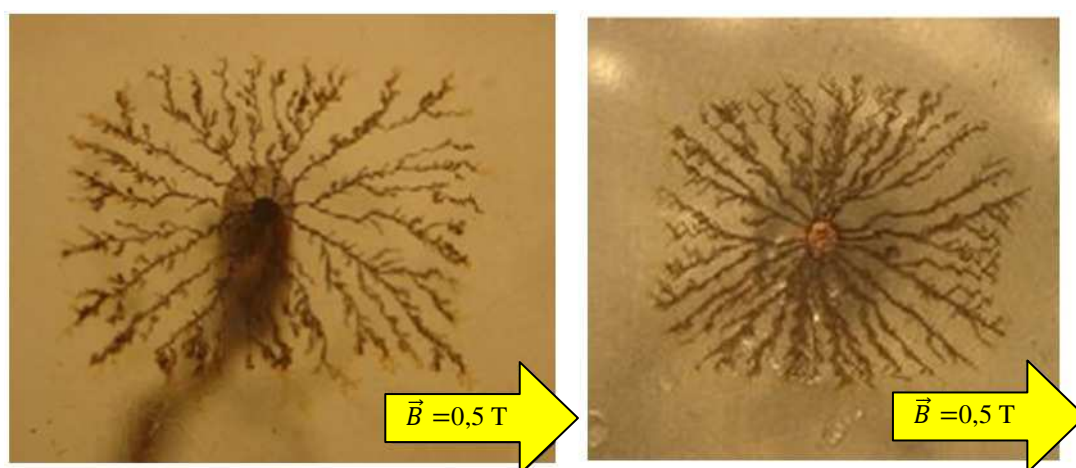


Figura 19 - Padrão formado sob ação do campo magnético $C=0,06 \text{ mol/l}$: (a) $\Delta V = 6,0 \text{ volts}$; (b) $\Delta V=7,0 \text{ volts}$.

A figura 19-b sugere que o aumento da tensão entre os eletrodos é capaz de induzir a restauração da simetria radial observada anteriormente. Isto implica que neste caso a força magnética atuante no sistema deve ter a mesma ordem de grandeza que a força elétrica, pelos menos nas proximidades do agregado.

À medida que a concentração do eletrólito foi aumentada, observamos novas quebras de simetria. Para concentrações próximas de 0,1 mol/l, o depósito assumiu uma forma elipsóide centrada no cátodo. A estrutura é mais compacta do que a retangular e os braços são menos ramificados. A maior densidade de filamentos está na região paralela ao campo, mas é possível observar uma frente de crescimento na região perpendicular ao mesmo, delimitada por duas diagonais, conforme mostra a figura 20.

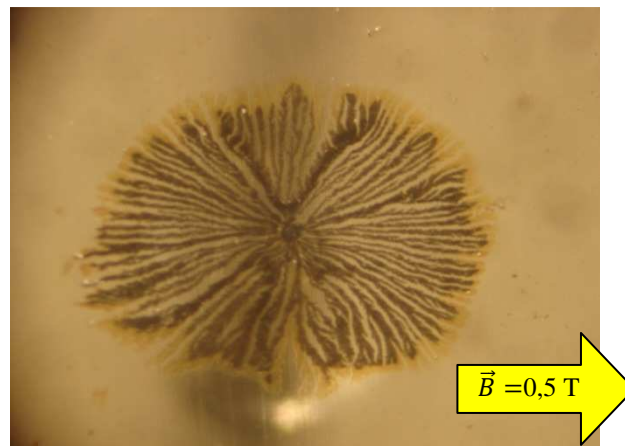


Figura 20 - Padrão formado sob ação do campo magnético: $C=0,1 \text{ mol/l}$ e $\Delta V = 6,0 \text{ volts}$.

Para concentrações acima de 0,2 mol/l o depósito adquiriu a forma de um losango com muitas ramificações orientadas na direção de do campo magnético aplicado. Observamos também um crescimento desigual na direção perpendicular ao campo magnético e no lado da célula onde as forças de Lorentz 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 de Lorentz tem a mesma orientação da força da gravidade. Além disso, as ramificações sofreram diferenciado afastamento umas das outras no lado em que as forças estavam em oposição. Estes resultados são apresentados na

figura 21. A linha que passa pelo centro geométrico da célula e é paralela ao campo magnético, permite diferenciar os dois lados.

Nestas circunstâncias ($C=0,3 \text{ mol/l}$ e $\Delta V = 6,0 \text{ volts}$) o monitoramento contínuo da corrente revelou que esta foi mais intensa quando o crescimento foi realizado na presença do campo magnético. Estes resultados são apresentados na figura 22 em um gráfico de corrente versus tempo. A área sob as curvas está diretamente relacionada com a massa depositada, sugerindo que uma maior deposição de ferro ocorreu na presença do campo.

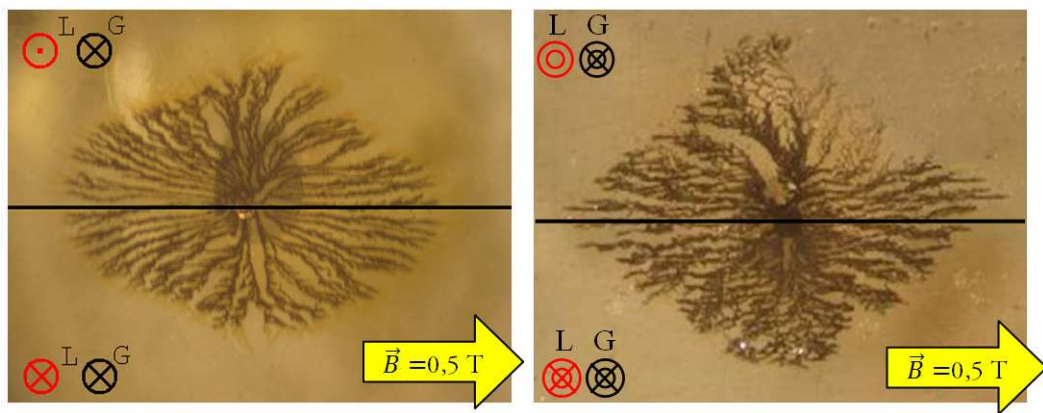


Figura 21 - Padrão formado sob ação do campo magnético e $\Delta V = 6,0 \text{ volts}$: (a) $C=0,2 \text{ mol/l}$; (b) $C=0,3 \text{ mol/l}$.

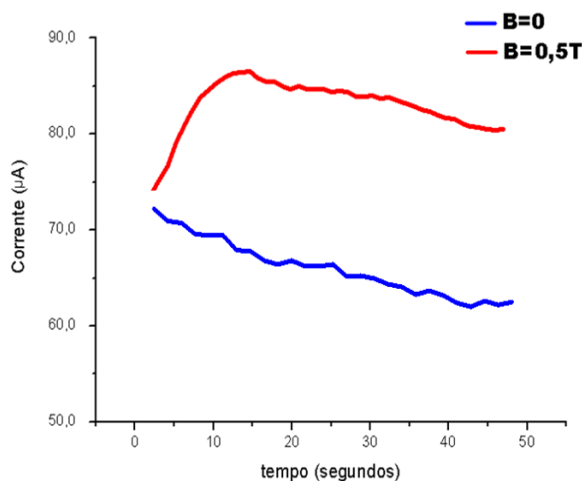


Figura 22 – Gráfico de corrente versus tempo, obtido durante processo de eletrocristalização de ferro na presença e na ausência do campo magnético.

Para que possamos compreender estes resultados, devemos lembrar que o depósito é formado por um material ferromagnético e que suas partículas

possuem um momento magnético μ que tende a se alinhar com o campo externo. A soma destes momentos magnéticos individuais produz uma magnetização do agregado em escala macroscópica e um campo magnético dipolar não homogêneo que se modifica a cada nova partícula adicionada ao agregado. A soma do campo externo uniforme com o campo dipolar resulta em um campo cujo gradiente é não nulo, e que pode efetivamente interferir no movimento das partículas. A força de gradiente magnético, segundo termo da equação 20, atuando sobre estas partículas modifica a probabilidade destas se agregarem em certas regiões. As linhas de campo produzidas pela soma do campo externo, gerado pelo eletroímã, e pelo campo dipolar, associado ao depósito formado nos instantes iniciais do experimento, são apresentadas na figura 23.

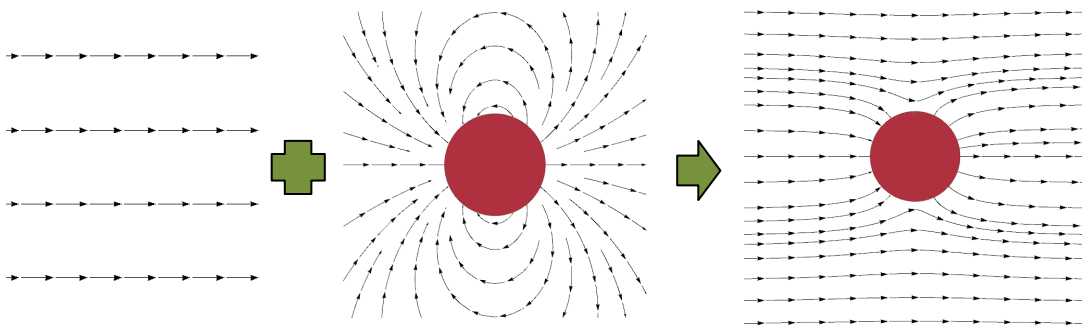


Figura 23 – Diagrama esquemático ilustrando a superposição dos campos magnéticos.

Escrevendo o segundo termo da equação 20 em coordenadas retangulares temos:

$$\vec{F}_V = C \frac{\chi_m}{\mu_0} \left[\left(B_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + B_y \frac{\partial B_x}{\partial y} \right) \hat{i} + \left(B_x \frac{\partial B_y}{\partial x} + B_y \frac{\partial B_y}{\partial y} \right) \hat{j} \right] \quad (21)$$

que permite mapear o campo desta força, conforme mostrado na figura 24. As figuras apresentados nesta parte do trabalho foram geradas pelo software comercial Mathematica, que permite traçar de maneira simples e direta campos vetoriais.

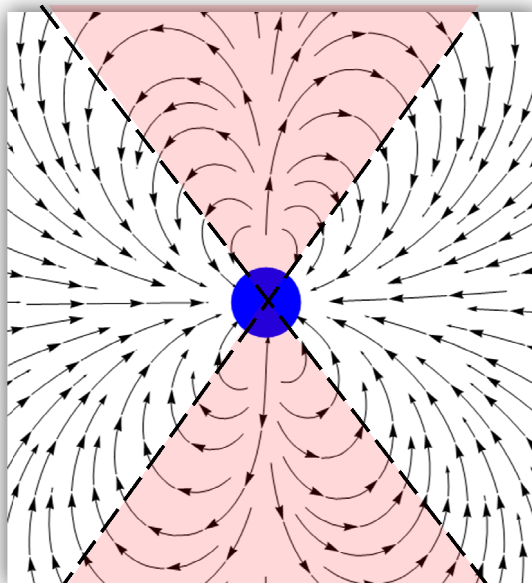


Figura 24 – Diagrama da força de gradiente magnético.

Fica claro pela equação 21 que o campo magnético externo, por ser homogêneo e constante, não tem influência sobre o movimento das partículas, entretanto é ele quem determina o alinhamento do momento das partículas que formam o agregado e, conseqüentemente, a orientação da magnetização.

O mapa da figura 24 é particularmente interessante, pois ilustra o comportamento de uma partícula ao ser submetida a este perfil de força. É possível inferir que os íons sujeitos ao campo de força na direção paralela ao campo, tendem a convergir e a cristalizar-se nestas regiões. O contrário ocorre nas regiões perpendiculares ao campo magnético (destacadas em vermelho), onde as partículas são empurradas para longe do eletrodo. Esta tendência pôde ser verificada nos resultados apresentados anteriormente. Na presença do campo magnético todos os depósitos mostraram um crescimento preferencial na direção paralela ao campo.

O diagrama da figura 24 também nos leva a inferir que unicamente a ação da força de gradiente magnético não explica a variedade de padrões observados quando um campo magnético está presente. Os resultados apresentados na figura 19 mostram que um pequeno aumento da tensão entre os eletrodos, ou seja, da força elétrica, produz um “arredondamento” do depósito retangular. Esta

evidência experimental sugere que a origem desta diversidade morfológica esteja na competição entre as forças de gradiente magnético e elétrica.

Investigamos esta hipótese por meio de simulações computacionais. Os resultados do que seria o perfil do campo elétrico da célula está mostrado na figura 25.

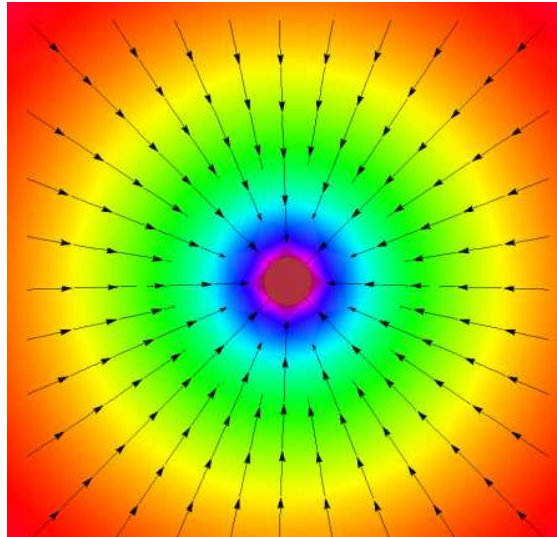


Figura 25 – Campo elétrico na célula eletrolítica. A resolução da equação de Laplace com as devidas condições de contorno fornece uma aproximação do que deve ser o potencial elétrico real do sistema.

O passo seguinte da nossa análise consistiu em somar as contribuições da força elétrica e magnética e traçar o diagrama de linhas de força resultante. Estes resultados são apresentados na figura 26. É importante ressaltar que as grandezas usadas neste modelo não correspondem aos valores experimentais, e permitem apenas fazer um exame qualitativo dos resultados e da relevância de certas interações. Na situação real, a forma do agregado se modifica a cada partícula adicionada ao seu arranjo. Logo, o campo dipolar resultante depende tanto da morfologia quanto do alinhamento dos sítios magnéticos que compõe a estrutura. Um modelo mais realista exigiria o uso de métodos numéricos e simulação computacional [40].

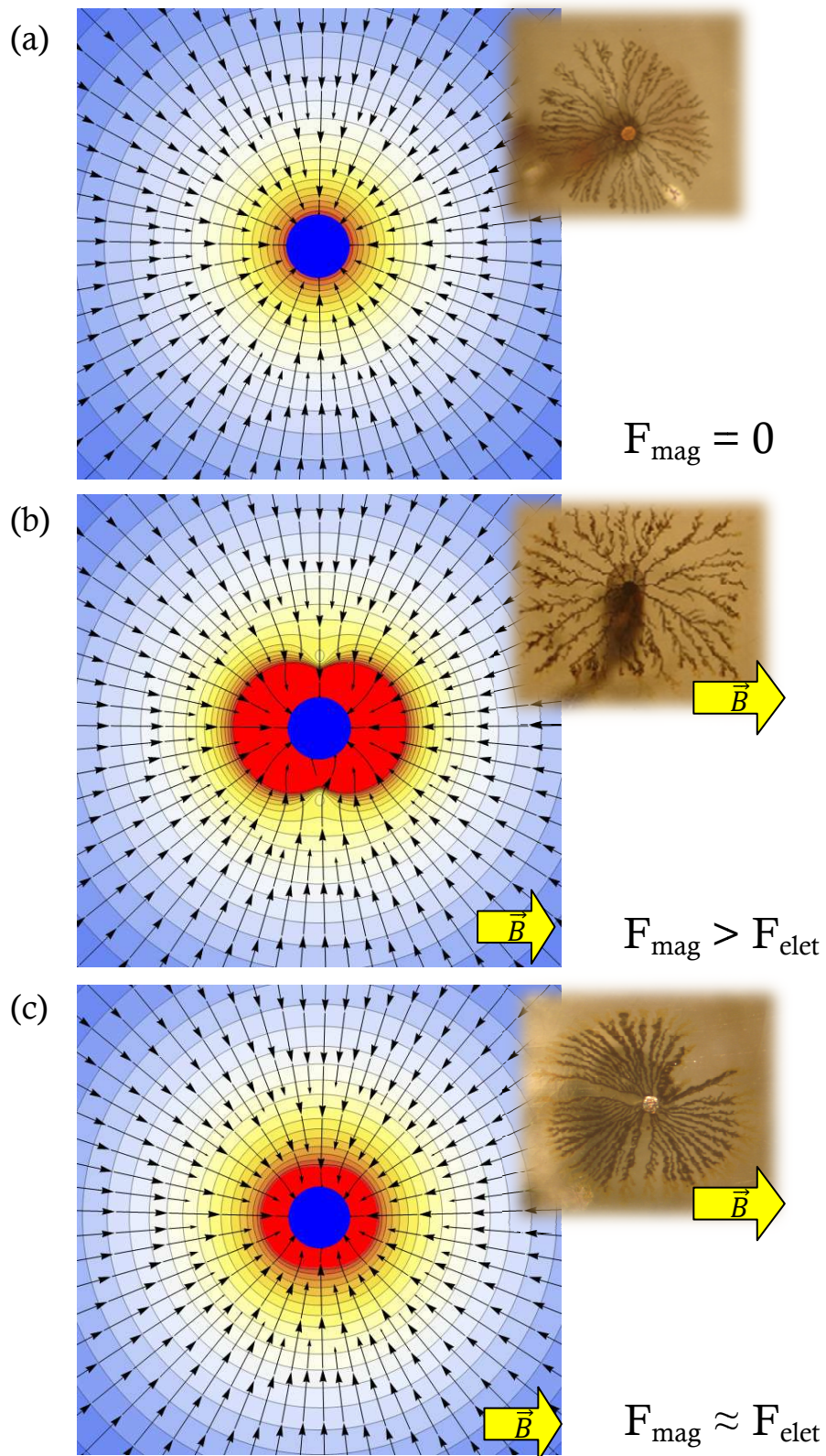


Figura 26 – Variação da contribuição das forças elétricas e magnéticas. Os diagramas da direita estão coloridos de acordo com a intensidade dos vetores de força. O vermelho significa um módulo maior e o azul menor.

Embora o modelo seja simples e a forma do depósito inicial (circular) não seja essencialmente a observada na experiência, o diagrama oferece explicações para boa parte dos padrões obtidos experimentalmente. O “arredondamento” do depósito observado na figura 19-b pode ser entendido como resultante do aumento da contribuição da força elétrica, decorrente do aumento da tensão na célula, frente à contribuição da força de gradiente magnético. Este efeito corresponderia à transição da forma exibida no diagrama (b) da figura 26 para a forma apresentada no diagrama (c) da mesma figura.

É interessante observar nas figuras 19, 20 e 21 que os depósitos são alongados na direção do campo magnético externo, exatamente na direção em que o modelo prevê a maior intensidade do campo de forças. As ramificações que crescem na direção perpendicular ao campo magnético se desenvolvem menos e são comparativamente menores em comprimento em razão de estarem sujeitas a forças de menor intensidade. Este efeito é mais pronunciado à medida que se aumenta a concentração do eletrólito, conforme mostrado na figura 21.

A variação da concentração do eletrólito está diretamente relacionada às contribuições das forças elétricas (eq. 10 e 14) e magnéticas (eq. 16 e 21). Este fato nos leva a acreditar que a transição de retângulo para losango decorre de uma reconfiguração do arranjo que existe entre as forças que operam sobre o sistema. Ramificações que crescem desviadas da direção paralela ao campo magnético tenderão a assumir progressivamente esta direção à medida que se desenvolvem como resultado do domínio de forças mais intensas nas pontas destas ramificações. Este desvio daria então origem aos losangos observados na figura 21. Além disso, acreditamos que o crescimento desigual do depósito 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, onde o gradiente de cargas é reforçado pela presença da força de Lorentz.

Resultado similar a este foi obtido por Bodea *et al* durante a eletrodeposição de cobalto que, assim como o ferro, forma depósitos ferromagnéticos na presença do campo. Um efeito não destacado pelo autor foi o

crescimento desigual na direção perpendicular ao campo magnético, maior no lado da célula onde as forças de Lorentz e gravitacional têm a mesma orientação, conforme pode ser visto na figura 27.

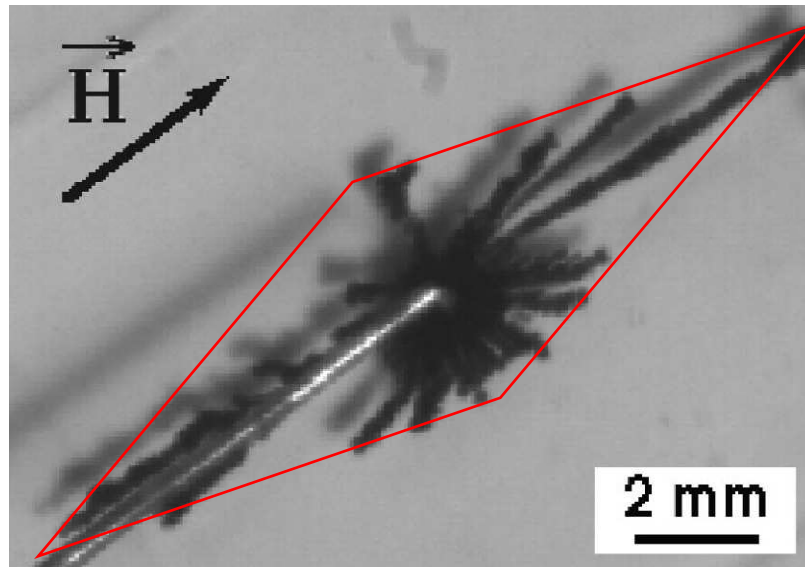


Figura 27 – Eletrodeposição de cobalto: $C = 0,5 \text{ mol/l}$ e $\Delta V = 5 \text{ volts}$ na presença de um campo magnético planar $H = 0,2 \text{ T}$. [Reproduzido da ref. 34]

Um experimento onde foi usada uma célula com o eletrodo de trabalho confeccionado em material magnetizável permitiu corroborar estas hipóteses. Nestas condições, o cátodo passa a exibir uma magnetização induzida desde o início do processo, de forma análoga às premissas adotadas na construção do nosso modelo. O resultado é apresentado na figura 27. O grande número de ramificações orientadas na direção do campo magnético sugere que o aumento do gradiente magnético produzido pela inclusão de um eletrodo magnético tem o mesmo efeito que o aumento da concentração do eletrólito sobre a intensidade da força de gradiente magnético.

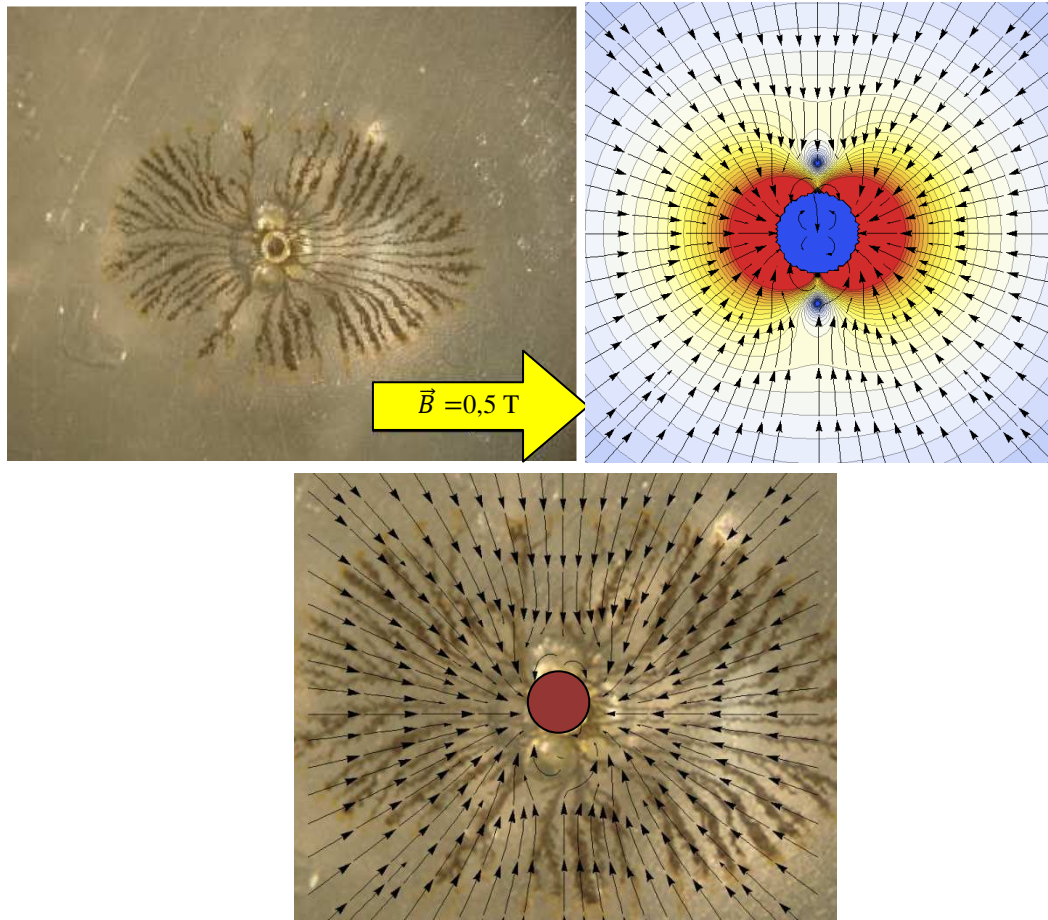


Figura 28 – Comparação entre os resultados e a teoria. Eletrodeposição de Ferro $C=0,06$ mol/l, $\Delta V= 6,0$ volts, $B_{\parallel}=0,5$ T. O eletrodo da célula é feito de um material magnético.

Os resultados indicam claramente que a força divergente de campo magnético desempenha um papel fundamental na formação dos padrões quando o campo magnético está presente.

3.3– Magneto-eletrodeposição de ferro: células retangulares

Os resultados apresentados na seção anterior levam a crer que a interação dipolar tem um papel decisivo na formação e seleção dos agregados de ferro na

presença do campo magnético. Na configuração circular a voltagem Hall produzida nos diferentes lados da célula esta em curto-circuito, este efeito pode ser eliminado utilização a célula com geometria retangular apresentada na figura 2-b.

Os depósitos obtidos nesta geometria, apresentam uma morfologia dendrítica mais definida, com uma frente de crescimento composta de filamentos delgados dispostos paralelamente uns aos outros. Podemos observar claramente na figura (29) que o número de filamentos pequenos e de sub-braços decresce à medida que aumentamos a polarização elétrica da célula, sugerindo que a morfologia do agregado é fortemente influenciada pela contribuição da migração elétrica. Esta estrutura mais homogênea indica que a força elétrica produzida pelo campo elétrico na extremidade de cada filamento faz com que os íons tenham uma caminhada mais guiada até o depósito. Quanto maior a tensão entre os eletrodos, mais delgadas e independentes são as ramificações do agregado, embora ainda exista uma componente difusiva.



Figura 29 - Padrão formado durante eletro-cristalização de ferro a partir de uma solução de $C=0,1$ mol/l de $FeCl_3$ – (a) $\Delta V = 5,0$ volts; (b) $\Delta V = 7,0$ volts;

A presença de um campo magnético planar, perpendicular a direção da corrente, faz com que parte dos domínios magnéticos que compõem cada filamento se alinhe com o campo externo. Nesta situação, a soma do campo

dipolar produzido por estes sítios com o campo magnético externo produziria na extremidade de cada filamento um gradiente magnético não nulo, capaz de alterar a trajetória das partículas não depositadas na região próxima ao agregado. Utilizando os mesmos métodos de simulação utilizados anteriormente, obtém-se o perfil da força relativa a esta configuração conforme pode ser visto na ilustração da figura 30. Neste esquema, o depósito é constituído por quatro filamentos, cada um formado por 6 dipolos magnéticos que apontam na direção do campo externo.

O mapa da figura 30 sugere que a força de gradiente magnético poderia privilegiar a cristalização dos íons em uma direção perpendicular a direção de crescimento normal do agregado, além disso, sugere um comportamento similar ao apresentado pela eletroconvecção conforme a figura 8. Esta força torna-se cada vez mais repulsiva na região acima de cada um dos filamentos, diminuindo a probabilidade de uma partícula fora do agregado superar esta barreira e colar-se nesta região. Se levarmos em conta o sentido da migração dos íons e a evolução temporal do tamanho do depósito, o diagrama da figura 29 também sugere o crescimento de “pontes”, ligando um filamento aos seus vizinhos.

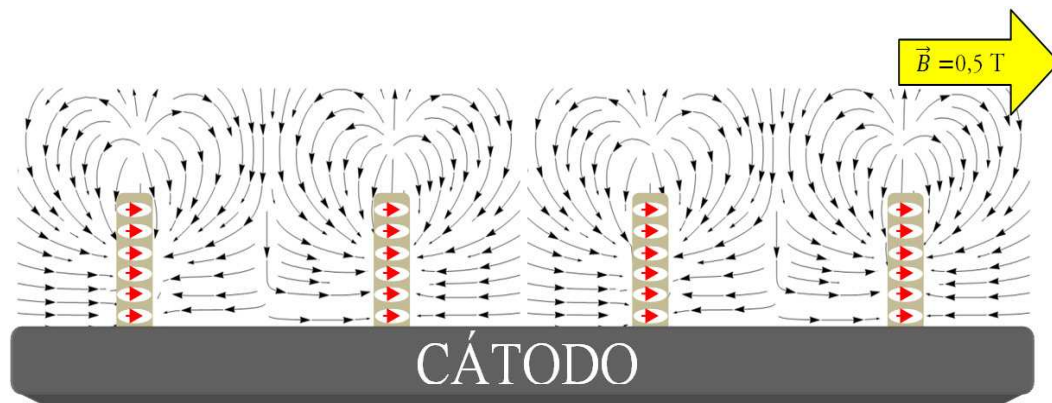


Figura 30 – Diagrama da força de gradiente magnético

Como pode ser visto na figura 30, esta tendência foi confirmada experimentalmente. Na eletrodeposição do ferro na presença do campo magnético observamos a formação de uma estrutura entrelaçada como uma teia já nos primeiros segundos do experimento. Este efeito foi associado às propriedades magnéticas do material, já que não foi verificada nenhuma mudança na morfologia quando o íon cobre foi eletrodepositado. De fato, em razão do cobre

ser paramagnético, o campo dipolar induzido pode não ser suficientemente intenso para gerar um gradiente de campo na rede em torno do agregado.

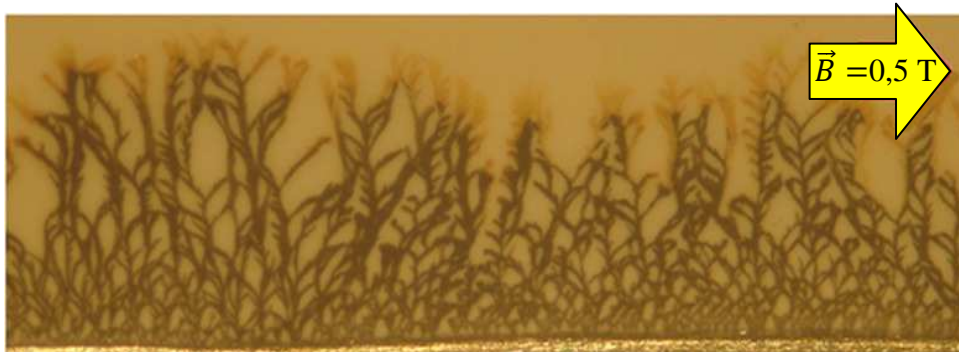


Figura 31 - Padrão formado durante eletro-cristalização de ferro ($\Delta V = 5,0$ volts) a partir de uma solução de $C = 0,1 \text{ mol/l}$ de FeCl_3 , na presença do campo magnético.

A configuração retangular também permitiu investigar os efeitos da orientação da força de Lorentz sobre o perfil do depósito. A inversão do posicionamento da célula em relação aos pólos do eletroímã ou do sentido da corrente permite alterar o sentido da força da Lorentz. Utilizando uma célula retangular dupla foi possível observar em único experimento os efeitos da mudança de sentido da corrente elétrica. Verificamos uma maior taxa de deposição na configuração em que a força de Lorentz e da gravidade estavam em sentidos opostos, conforme mostrado na figura 32.

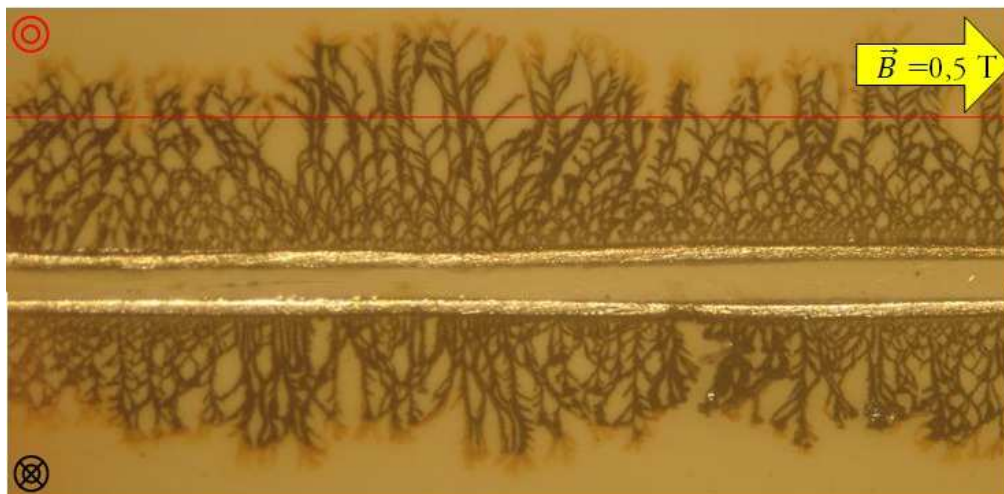


Figura 32 - Padrão formado durante eletro-cristalização de ferro ($\Delta V = 5,0$ volts) a partir de uma solução de $C = 0,1 \text{ mol/l}$ de FeCl_3 , na presença do campo magnético: (a) força de Lorentz apontando para fora do plano; (a) força de Lorentz apontando para dentro do plano.

Este resultado corrobora com aquele observado nas células circulares e que acreditamos estar relacionado à competição entre a convecção induzida pela gravidade e eletroconvecção.

Capítulo 4

Conclusão

Os resultados apresentados no capítulo anterior não deixam dúvidas da influência do campo magnético sobre a morfologia dos padrões produzidos pela eletrocristalização. Os experimentos realizados nas células circulares mostraram que os agregados, obtidos na presença do campo magnético orientado no plano de crescimento, passam a apresentar uma estrutura ramificada diferente daquela observada na ausência do mesmo. A forma retangular é encontrada quando há um balanço entre as interações dipolares e elétricas. Aplicada a spins isolados, as interações magnéticas são fracas e incapazes de alterar significativamente o transporte de massa, mas em função do ferromagnetismo do depósito, elas podem ser equiparáveis as outras forças. A competição entre a força elétrica e a força de gradiente magnético influencia significativamente o movimento das partículas que, ao se aderirem ao agregado, determinam sua morfologia. O aumento da concentração do eletrólito altera este equilíbrio de forças e privilegia a formação do losango, com muitas ramificações orientadas na direção do campo. Neste caso, acreditamos que um grande número das partículas agregadas tem seu momento magnético orientado na direção do campo externo, fazendo com que o momento magnético total desses filamentos também se alinhe com o campo.

Outros fenômenos, como o crescimento assimétrico do agregado e aumento da densidade de corrente sugerem a existência de um mecanismo de convecção no sistema. Acreditamos que a competição entre a força de Lorentz e a força da gravidade poderia produzir uma agitação no fluido que desestabilizaria a estrutura da camada de difusão, em particular no lado da célula onde as duas forças têm sentidos opostos.

Nas células retangulares o entrelaçamento do depósito verificado na presença do campo magnético corrobora com a hipótese de que a competição entre a força de gradiente magnético e a força elétrica determina a forma final do agregado. O movimento dos íons que se aproximam do agregado é fortemente influenciado pela força elétrica, atuando diretamente sobre eles e através da eletroconvecção, e pelo campo dipolar produzido pelo depósito. Isso permite que estas partículas se depositem em regiões onde o campo magnético não está orientado paralelamente àquele braço ou sub-braço, originando a estrutura em forma de teia observada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.P. Woodruff, *The solid Liquid Interface*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press 1973;
- [2] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, 2nd. ed. (World Scientific, Singapore, 1992).
- [3] T. A. Witten and L. M. Sander. *Physical Review Letters*, 47(19):1400, 1981.
- [4] P. Meakin. *Physical Review Letters*, 51(13):1119, 1983
- [5] P. Meakin. *Physical Review A*, 27:1495, 1983
- [6] P.M. Mors, R. Bolet, R. Jullien. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 20:L975, 1987.
- [7] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1264.
- [8] Y. Sawada, A. Dougherty and J.E Gollub, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1260.
- [9] N. Hecker, D.G. Grier and L.M. Sander, in: *Fractal Aspects of Materials*, R.B. Laibowitz, B.B. Mandelbrot and D.E. Passoja, eds. (Material Research Society, University Park, PA, 1985).
- [10] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honja and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 286.
- [11] E. Argoul, A. Arneodo, G. Grasseau and H.L. Swinney, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2558.
- [12] D. B. Hibbert and J.R. Melrose, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 1036.
- [13] R. Winand, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 567.
- [14] R. C. Brady and R.M. Ball, *Nature* 309 (1984) 225.
- [15] L. Barabási and H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge, University Press, 1995.
- [16] L. M. Sander, in: *The Physics of Structure Formation* (Springer Verlag, Berlin, 1987) p. 257.
- [17] R. E. Trigueros, J. Claret, E Mas and E Sagues, *J. Electroanal. Chem.* 312 (1991) 219.

- [18] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley e Sons, 1980.
- [19] A. E. Ticianelli e R. E. Gonzalez, *Eletroquímica*. São Paulo, Edusp, 1998.
- [20] A. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo, Editora Mestre Jou, 1979.
- [21] Ira N. Levine, *Physical Chemistry*, EUA, McGawn-Hill, INC, 1976.
- [22] F. Argoul, A. Kuhn, *Physica A* 231 (1995) 209-231
- [23] J. M. Huth, H. L. Swinney and W. D. McCormick, *Physical Review E*, **51**, 3444 (1995).
- [24] V. Fleury, M. Rosso, J.N. Chazalviel, *Phys. Rev. Letters* 68 (1991) 2492.
- [25] V. Fleury, J. Kaufman, B. Hibbert, *Phys. Rev. E* 48 (1993) 3831.
- [26] G. Marshall, Pablo Mocsos, *Phys. Rev. E*, 59 (1999) 2157
- [27] G. Marshall, E. Mocsos, G. González, S. Dengra, F.V. Molina, C. Iemmi, *Electrochimica Acta* (2006) 3058-3065
- [28] G. Hinds, J. M. D. Coey and M. E. G. Lyons, *Journal of Applied Physics*, 83, 6447 (1998).
- [29] T.Z. Fahidy, *J. Appl. Electrochem.* 13, 553 (1983)
- [30] R.A. Tacken and L.J.J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* 25, 1 (1995)
- [31] I. Mogi and M. Kamiko, *Journal of the Physical Society of Japan*, 64, 4500 (1995).
- [32] G. Hinds, J. M. D. Coey and M. E. G. Lyons, *Electrochemistry communications*, 3, 215 (2001).
- [33] Andreza Germana da Silva, *Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Viçosa*, 03/2004
- [34] S. Bodea, R. Ballou and P. Molho, *Phys. Rev. E*, 69, 021605 (2004)
- [35] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein and W. Plieth, *Electrochimica Acta*, 49, 147 (2003).
- [36] J. M. D. Coey and G. Hinds, *Journal of Alloys and Compounds*, 326, 238 (2001).

- [37] S. Nakabayashi, I. Krastev, R. Aogaki and K. Inokuma, *Chemical Physics Letters*, 294 , 204 (1998).
- [38] Mansur Filho, J. C.; Silva, A. G. ; Carvalho, A. T. G. ; Martins, M. L. Electrocrystallization under magnetic fields: experiment and model. *Physica. A*, Amsterdam, v. 350, p. 393-406, 2005.
- [39] V. Heresanu, S. Bodea, R. Ballou, and P. Molho, *Proc Meet Int Symp New Magneto SCI*, (9):1005, 2005
- [40] C. Cronemberger, L. C. Sampaio, A. P. Guimarães, P. Molho, *Phys. Rev. E*, 81, 021403 (2010)
- [41] R. Aogaki, T. Negishi, M. Yamato, E. Ito, and I. Mogi, *Physica B* 201, 611 (1994)
- [42] O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, and A. Olivier, *Nonlinear J. Phys. Chem. A* 104, 1544 (2000).
- [43] Griffiths, David J.; *Introduction to Electrodynamics*; Prentice Hall; Upper Saddle River, New Jersey, EUA; 1999;
- [44] G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T.R. NiMhiochain and M. E. G. Lyons, *J. Phys. Chem. B*, 105, 9487 (2001).