

*Tese de Doutorado*

---

SIMULAÇÃO DO CRESCIMENTO DE  
ESTRUTURAS FRACTAIS SOB AÇÃO DE  
CAMPO MAGNÉTICO

---

*Carolina Mendes Cronemberger*

---

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
Rio de Janeiro, 03 de Novembro de 2009

Tese de Doutorado submetida ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas para

a obtenção do Título de Doutor em Física por:

**CAROLINA MENDES CRONEMBERGER.**

2009

COMPOSIÇÃO DA BANCA:

Prof. Alberto Passos Guimarães	<i>Presidente</i>
Prof. Evaldo M. Curado	<i>Examinador - CBPF, RJ</i>
Prof. Ivan dos Santos Oliveira	<i>Examinador - CBPF, RJ</i>
Prof. José d'Albuquerque Castro	<i>Examinador - UFRJ, RJ</i>
Prof. Marcelo Lobato Martins	<i>Examinador - UFV, MG</i>
Prof. Carlos Maurício Chaves	<i>Suplente Interno</i>
Prof. Carlos Eduardo Aguiar	<i>Suplente Externo</i>

ÁREA:

Magnetismo

Matéria Condensada

Física Computacional

PALAVRAS-CHAVE:

Fractal

Magnetismo

Simulação

Matéria Condensada

Monte Carlo

Eletrodeposição

DLA

Deposição Eletroquímica

Elementos finitos

Magnetohidrodinâmica

**PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTA TESE:**

C. Cronemberger e L.C. Sampaio: *Growth of fractal electrodeposited aggregates under action of electric and magnetic fields using modified diffusion-limited aggregation algorithm*. Physical Review E, 73: 041403 (2006).

C. Cronemberger, R. Ballou e P. Molho: *Characterization of MHD in thin cell electrodeposition*. Magnetohydrodynamics, 45 (2): 253-258 (2009)

C. Cronemberger, L.C. Sampaio, A.P. Guimarães e P. Molho: *DLA-like model for the growth of magnetic aggregates under a magnetic field* (2009) (submetido a Physical Review E)

**PUBLICADOS EM LIVROS DE CONFERÊNCIAS:**

C. Cronemberger, R. Balou e P. Molho: *Characterization of MHD in thin cell electrodeposition*. Proceedings of the 7th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Giens, France, vol. 1 : 261-265 (2008)

C. Cronemberger, R. Balou e P. Molho: *Numerical simulation of MHD in thin cell electrodeposition*. Proceedings of the 7th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Giens, France, vol. 1 : 267-271 (2008)

*Para minha vó Nieta,  
minha mãe, Sonia,  
Para minha filha, Marina.*

*Mulheres que construíram a mulher que sou hoje,  
e que me fizeram capaz de realizar os meus sonhos,  
principalmente o que está registrado aqui.*

# À Marina

Eu não incluo minha filha, Marina, nos agradecimentos porque gratidão é pouco para expressar o meu sentimento. Sua presença levou a minha vida pelos melhores caminhos possíveis.

Marina dedicou metade da sua própria existência – de 8 anos – a esta tese, num esforço muitas vezes heróico. Espero sinceramente, que ela entenda e me perdoe. E que possa se sentir tão orgulhosa dela quanto eu sou.

Entre outras incontáveis coisas, ela teve a grandeza de ser capaz de aprender outra língua para me acompanhar na França. E lá, foi a companhia mais forte e doce que eu poderia ter neste mundo, me encheu de alegrias e do orgulho mais profundo que eu consigo sentir. Jamais vou poder agradecer (nem esquecer) seu empenho e lealdade neste tempo.

Não há descrição para a gratidão que sinto por sua eterna e generosa compreensão por tudo o que significa dividir a sua mãe com uma tese durante mais de 4 anos, quando se tem pouco mais que isso.

Queria que você soubesse, Marina, que se algum dia você decidir seguir esse caminho, não tenha medo, fazer um doutorado será mais fácil do que este foi para você!

Por essas e outras, devo a você, minha filha, não só esta tese, mas boa parte do que há de melhor em mim. Para você guardo todo o meu amor, gratidão, respeito, e uma admiração enorme pelo seu espírito nobre e generoso que eu tenho a sorte de ver crescer ao meu lado.

Por isso agradecimento não é a palavra certa neste caso: o que sinto por você é REVERÊNCIA.

# Agradecimentos

Este trabalho se deve ao fiel e irrestrito apoio da minha avó Maria Antonieta, minha fada madrinha, e minha mãe, Sonia. Com quem eu e Marina pudemos contar sempre, das mais diversas maneiras. Não tenho como agradecer-las.

Agradeço aos meus padrinhos, Marcia e Juca, pela enorme ajuda e carinho. E à minha família e seus agregados, representados por: meu pai, Milton; minha tia Leila, que é sempre pra mim um poço de novidades e coisas interessantes; meus avós, Maria Stela e Ivan, de onde eu tiro tanta inspiração e com quem eu aprendi muito; à Glória, um anjo da guarda; e também a Salete, pela sua dedicação e carinho. Aos meus primos e primas queridos: Rodrigo, Camila, Pedro, Bianca, e Lorena. Tenho a sorte de contar com meus dois queridos irmãos, Mariana e Felipe. Agradeço pela felicidade e orgulho de tê-los por perto, mesmo que às vezes com saudades, e pelas pessoas que eles acrescentaram à minha vida, Julia, Charles e Flora.

À Suzana, minha fiel escudeira, amiga, cúmplice e tudo o mais, irmã de quem eu ainda herdei outra irmã. Há mais de 20 anos sua amizade me guia e me dá conforto sempre que preciso!

À Dani, que me ensinou tanto, e sua família linda: Chiara, Emma e Alex, por serem nossa família na Europa. Foram um porto seguro, amor e carinho que recarregavam minha bateria enquanto estávamos na França, trouxeram sorte e alegria para mim.

Ao meu padrinho de coração, Julio Scharfstein, minha enorme gratidão por ter me apoiado e ajudado na minha escolha em continuar fazendo ciência, de uma forma humana e carinhosa. À Rosane Esquenazi e Adriana Pinheiro pela paciência de me ouvir e tentar me entender ("(...) porque compreender é se mistu-

rar e se identificar.”<sup>1</sup>); e por me ajudarem a acreditar em mim, na vida, e em mais tantas outras coisas.

Claudio Lenz, amigo e confidente, muito obrigada por toda a sua ajuda, e pela amizade! Suenne Riguetto, pela força, dedicação, paciência, carinho, amizade, altos papos e por muita risada. Danusa Moojen, amiga nas horas difíceis (e nas fáceis também).

Virgínia, inseparable, fiel y querida amiga, gracias por hacer mi ida al CBPF mucho más divertida, y por enseñar tantas coisas a mí! Muchas gracias también a mi amiga Belén Molina!

Aos meus amigos (que não pude nomear aqui) eu devo um agradecimento especial por continuarem (ou se tornarem) meus amigos durante o período desta tese, alguns que mesmo a distância não foi capaz de me afastar, por terem tido paciência, me darem força, apoio, amizade, pelos momentos maravilhosos e divertidos, por me ensinarem desde coisas seríssimas à simplesmente relaxar, pelos conselhos, pelas conversas-fora, enfim tudo o que de bom acontece quando podemos contar com amigos de verdade. E sem os quais eu não conseguiria ter feito nem esta tese, nem quase nada nesta vida.

Nossa temporada na França nos presenteou com outras pessoas queridas e importantes, que nos ajudaram e deixaram mais leve e divertida nossa estada: Clotilde, Julia e Christophe; Giovanni Cajaíba e Aura Pamantier, Danilo Dantas, Saulo Dubard Barbosa, Laura Ramos, Beata Bałazińska e tantos outros, que nos acolheram, a mim e à Marina, em suas casas e suas vidas.

Ao Henrique (Lins de Barros), meu mestre, amigo e confidente, um pai que arrumei pela vida, de quem eu tenho sido uma ”pupila” trabalhosa, mas devotada. Minha mais sincera (e enormes) gratidão e carinho!

Ao Carlos Eduardo Aguiar, orientador eterno, cujas palavras sempre me guiam e por quem eu tenho admiração incondicional. Obrigada pelo exemplo de profissional que eu gostaria de ser quando crescer e por me guiar e ajudar sempre que eu precisei.

Aos amigos do CBPF: Prof. Ivan Oliveira, e sua mulher Rosinda Oliveira, pela enorme ajuda e carinho sempre dispensados a mim. Ao Prof. Roberto Sarthour, que esteve sempre pronto a ajudar e que me ajudou em todas as oportunidades!

---

<sup>1</sup>Milan Kundera

Obrigada pelo enorme cuidado com que leram e corrigiram tantas coisas para mim. Ao Maurício e Mara, queridos amigos que estavam sempre lá, com o churrasco feito e muita paciência, para qualquer coisa!

Ao pessoal do Sujinho: Tião, Walterloo, Ismael, Romário, Andrezinho, Bigode e Manél, minha amizade, admiração e enorme gratidão.

A toda equipe de apoio desta instituição: secretários, pessoal da limpeza, e segurança, que não nomeio para não cometer a injustiça de esquecer de alguém, sempre simpáticos, bem humorados e prestativos comigo, minha mais sincera gratidão.

Ao Prof. Ricardo Galvão, diretor do CBPF, agradeço pelas oportunidades, pela confiança, pelo respeito e todo o apoio que recebi do CBPF, e dele pessoalmente, durante o tempo de tese.

Je tiens à remercier chaleureusement à Pierre Molho, pour tout ce qu'il a fait pour moi, tant scientifiquement qu'humainement. Pour son aide toujours présente pendant mon séjour en France, et pour être ouvert à ma façon de travailler. Je le remercie pour tout, mais surtout, je veux le remercier pour sa patience et sa bonne humeur avec moi, Marina et tous les "playmobils" toujours par terre dans son bureau. Aussi, au Prof. Rafik Balou pour sa grande patience et son dévouement à notre travail, et pour sa grande culture, qui m'inspirera toujours. Les choses que j'ai apprises avec lui ont été fondamentales pour cette thèse, mais aussi pour mon futur. Les contributions des ces deux professeurs à ma thèse et à mes idées de la Physique sont incomparables. Un super merci!

Ao Prof. Alberto Passos Guimarães por aceitar generosamente me orientar, por ter me dado grande liberdade e acrescentar ao trabalho seu conhecimento, sabedoria e experiência.

Precisei fazer essa pequena e injusta seleção, mas sei que ela será sempre incompleta e insuficiente!

Embora tenha me apoiado sempre sobre os ombros de tantos "gigantes" – generosamente disponíveis, e prontos a me ajudar – todo e qualquer erro aqui encontrados são frutos unicamente da minha própria "miopia" e são de minha inteira responsabilidade.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento deste trabalho, no Brasil e na França.

*Carolina Cronemberger*

# Resumo

A deposição eletroquímica de metais e compostos têm sido objeto de inúmeros estudos por suas aplicações tecnológicas. Uma variedade de formas, desde filmes a figuras dendríticas, podem ser obtidas por este método de crescimento. Neste trabalho investigamos a eletrodeposição de metais – em forma de sais – dissolvidos numa solução aquosa em células finas. Os eletrodos circulares são submetidos a uma voltagem constante. Esta configuração produz estruturas fractais e ramificadas, com um envelope circular.

A aplicação de um campo magnético – seja na direção perpendicular ou paralela ao plano de crescimento desta estrutura – leva a uma mudança do envelope. Além de outros efeitos, o agregado toma a forma de uma espiral sob campo magnético perpendicular. Experimentos usando campo normal, mostram também que o fluido se movimenta devido à Força de Lorentz, regido pelas equações da Magnetohidrodinâmica (MHD). Um dos efeitos mais intrigantes aconteceu para materiais ferromagnéticos sob ação de campo magnético paralelo; nesta situação o envelope encontrado – originalmente circular – passa a ser retangular.

Para estudar os fenômenos físicos envolvidos nessas quebras de simetria usamos neste trabalho dois métodos numéricos distintos. Inicialmente foi desenvolvido um modelo baseado no algoritmo de DLA. Este algoritmo originalmente produz figuras dendríticas e simula o comportamento de agregados que crescem sob ação de forças centrais. A modificação permitiu incluir no movimento das partículas a ação das forças do problema, como a interação elétrica, a Força de Lorentz e a interação dipolar.

Numa segunda etapa verificamos a influência da Magnetohidrodinâmica na forma da espiral obtida sob campo magnético perpendicular. Para resolver numericamente as equações do problema foi usando o Método de Elementos finitos.

Neste modelo foram incluídas a Eletrodinâmica, a Força de Lorentz na Equação de Navier Stokes que rege o movimento do fluido, e a deformação mecânica da estrutura. Com os resultados desta parte pode-se visualizar a complexidade do movimento do fluido e a deformação resultante dos braços da estrutura usados para explicar alguns dos efeitos observados.

# Abstract

The electrochemical deposition (ECD) is a subject of intense investigations and many applications. A great number of patterns appear from that, and a lot of processes are involved in such growth regimes. In this work the electrochemical deposition of a metal from an aqueous solution of metallic salt in a thin cell was studied. A constant voltage was applied between a circular anode and a central cathode; this setup leads to a dendritic fractal patterns with circular envelope.

A magnetic field applied perpendicular or parallel to the growth plane of the aggregates can modify the observed patterns. Among other effects, uniform and normal magnetic fields normal to the growth plane change the shape to a fractal-like spiral with circular envelope. For ferromagnetic materials under in-plane magnetic field a spectacular morphology symmetry breaking is observed, where the circular envelope is changed to a rectangular shape.

Two different methods were used to study numerically those experimental results. In one approach the original DLA (diffusion limited aggregation) model proposed by Witten and Sander has been modified to introduce the forces acting on the movement of each particle during the growth: e.g., the electrical interaction, Lorentz force and dipolar interaction. The observed morphologies are found at the simulations for the growth without magnetic field and under normal and parallel magnetic fields. Important clues for the understanding of these features can be obtained from these results.

Experiments showed that the application of a normal magnetic field on the electrolyte also forces a movement of the electrolyte in the cell due to the Lorentz force. Therefore, the second model is a numerical simulation of the influence of the magnetohydrodynamics convection (MHD) on the spiral using the finite elements approach. The complex pattern geometry is reduced to a 2D model with

3 branches (representing the aggregate already grown) subject to deformation, surrounded by a homogeneous and conducting fluid between a circular anode and a central cathode. The model includes the magnetohydrodynamics as well as the electrodynamic aspects of the problem and the external magnetic field applied on both the fluid and the branches. With the help of the results the complexity of the fluid movement and the deformation of the branches can be visualized and can be used to explain some aspects of the observed changes.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Fractais na Natureza . . . . .	1
1.2	Eletrodeposição . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Descrição do problema</b>	<b>12</b>
2.1	Modelos teóricos . . . . .	15
2.1.1	Contribuição elétrica . . . . .	17
2.1.2	Contribuição do gradiente de concentração . . . . .	19
2.1.3	Contribuição da Força de Lorentz - parte magnética . . . . .	21
2.1.4	Magnetohidrodinâmica . . . . .	22
2.1.5	Interação dipolar . . . . .	24
2.2	Revisão dos resultados experimentais . . . . .	27
2.2.1	Principais efeitos do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano de crescimento . . . . .	28
2.2.2	Principais efeitos associados ao campo magnético paralelo ao plano de crescimento . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Métodos numéricos</b>	<b>37</b>
3.1	Agregação limitada por difusão (DLA) . . . . .	38
3.1.1	DLA modificado . . . . .	40
3.2	Dimensão fractal . . . . .	46
3.3	Método de Elementos finitos . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>62</b>
4.1	Agregação limitada por difusão (DLA) . . . . .	65
4.1.1	Na ausência de campo magnético . . . . .	65
4.1.2	Campo magnético normal ao plano de crescimento do agregado . . . . .	71
4.1.3	Campo magnético paralelo . . . . .	79
4.2	Simulação com Elementos finitos . . . . .	106
<b>5</b>	<b>Conclusões e considerações finais</b>	<b>120</b>

<b>A Fluxogramas</b>	<b>126</b>
<b>B Lista de símbolos</b>	<b>130</b>
<b>Índice das figuras</b>	<b>131</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>133</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Fractais na Natureza

Objetos fractais são observados em diversos processos, sejam eles processos naturais – como crescimentos de bactérias [1, 2] (Fig. 1.1(b)), descargas elétricas [3], mistura de fluidos viscosos [4](Fig. 1.1(c)) ou deposição de flocos de neve em uma superfície lisa (Fig. 1.2) – ou processos industriais, como a eletrodeposição de metais [5] (Fig. 1.1(a)).

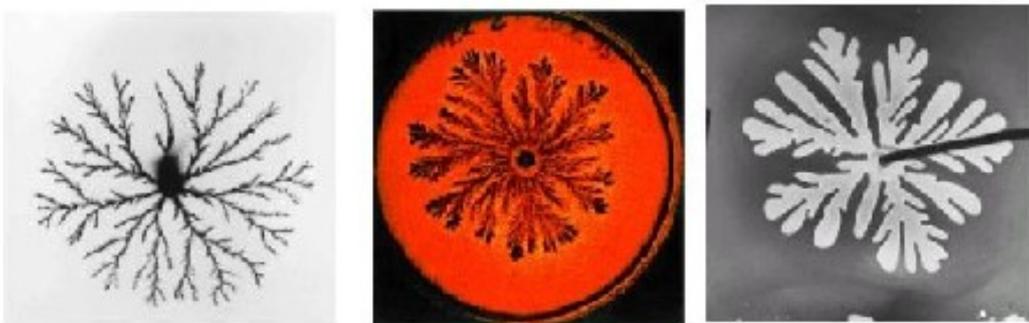


Figura 1.1: Fractais encontrados na natureza (a) Eletrodeposição (b) Colônia de bactérias (c) Mistura de fluidos viscosos



Figura 1.2: Pequenos flocos de neve caindo no vidro do carro, formando uma estrutura fractal.

Esta forma ramificada de agrupamento das bactérias tem como consequência o aumento da superfície de contato delas com o meio que as alimenta. Ela também favorece a mistura de fluidos viscosos, pois diminui a pressão que um elemento do volume sofre na direção contrária à sua expansão.

Fractais aparecem devido a irregularidades no meio em que uma descarga elétrica se propaga e são também relacionados ao movimento difusivo de partículas, como em eletrodeposições e deposições sem campo elétrico [6], ou no arranjo dos flocos de neves ao cair lentamente sobre uma superfície [7].

A produção e caracterização de estruturas fractais obtidas por processos industriais ou naturais são importantes objetos de estudo e há na literatura uma ampla oferta de artigos sobre o assunto (mais exemplos podem ser encontrados em Vicsek [8] e Barabási e Stanley [9]).

Um objeto é chamado *fractal*, ou *auto-similar*, quando sua morfologia não varia, independentemente da escala em que é observado. Um exemplo bem simples que ajuda a ilustrar este tipo de estrutura é o chamado *Conjunto de Cantor*. Ele é construído da seguinte forma: toma-se uma linha reta, que é então dividida em três partes, donde uma delas, a central, é retirada do conjunto. Com isso, temos

duas linhas com seus comprimentos igual a  $1/3$  do comprimento da linha original. Repete-se então este processo indefinidamente com as linhas que sobram, tirando sempre a linha central. O conjunto de pontos restante é chamado *Conjunto de Cantor*.

A estrutura construída por este algoritmo, mostrada na Figura 1.3, é formada de minúsculas linhas que se ampliadas, são exatamente iguais à original. Esse conjunto é então



Figura 1.3: Conjunto de Cantor, formado depois de 6 iterações do algoritmo.

chamado *auto-similar*. Conjuntos deste tipo podem ser formados em mais dimensões, dependendo da figura original.

Em conjuntos mais complexos podem aparecer anisotropias nas formas. Isso é, aparecem formas onde esta similaridade ocorre apenas em uma das direções e não em outras. Esta propriedade do conjunto é conhecida como *auto-afinidade*.

O trabalho descrito nesta tese se concentrou no estudo das estruturas fractais encontradas por eletrodeposição de metais, especialmente naquelas crescidas sob ação de campos magnéticos externos.

## 1.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição de metais e ligas é um método considerado barato e fácil de obtenção de depósitos sólidos em superfícies condutoras. Este é o processo industrial usado para fabricação desde filmes a pós metálicos bastante puros. Exemplos

da utilidade deste processo são facilmente encontrados no dia-a-dia: entre os mais comuns estão coberturas metálicas [10] – para fins decorativos ou de proteção – e baterias recarregáveis.

Baterias recarregáveis usadas em um grande número de aparelhos eletrônicos modernos, como celulares e computadores, usam este processo para armazenar a energia elétrica em forma de energia química. Elas são normalmente formadas por um grande número de células eletroquímicas (como as que são estudadas aqui) ligadas em série e/ou paralelamente. O depósito de metal usado no eletrólito tem a função de armazenar a energia química, e a energia elétrica produzida por esta bateria vem da dissolução do filme metálico depositado.

A escolha de alguns materiais em detrimento de outros se deve às suas características físicas e químicas, tais como o potencial químico – que determinam a quantidade de energia que pode ser acumulada – e massa molecular – pois industrialmente há enorme interesse em dispositivos menores e o mais leves possíveis. Por suas propriedades, a utilização de composto de Lítio como eletrólito correspondia, segundo Takeshita [11], em 2000, a 63% das baterias vendidas no mercado. O Lítio é usado por ser o metal mais eletropositivo e leve da tabela periódica [12]. Apesar de suas evidentes vantagens tecnológicas, observa-se que a partir de alguns ciclos de carga e descarga ele passa a não se depositar como esperado – numa superfície lisa formando um filme – mas apresentando um crescimento ramificado na superfície do eletrodo de trabalho [13, 14]. Esta morfologia modifica as características físico-químicas do depósito, e diminui assim a vida útil desses dispositivos. Este problema aumenta o interesse neste campo de pesquisa – tanto no nível teórico quanto experimental – no sentido de melhorar as técnicas de deposição e materiais a serem usados.

Por isso, o estudo das morfologias encontradas na eletrodeposição tem despertado um maciço interesse e investimento ao longo dos últimos anos. No que se refere às formas ramificadas, este interesse é particularmente grande e ainda não esgotado.

A atenção sobre as formas ramificadas aumentou no início na década de 1980, depois da publicação do algoritmo chamado de *Diffusion-Limited Aggregation* (DLA) <sup>1</sup> por Witten e Sander [15] em 1981. Este trabalho conseguiu reproduzir as formas dendríticas, encontradas em diversos processos naturais e industriais, a partir de um algoritmo simples, que leva em conta apenas a componente difusiva (caminhada aleatória) do movimento de cada uma das partículas da estrutura encontrada isoladamente.

As primeiras experiências com crescimento fractal em “pseudo-2D”, i.e., com espessura da célula muito menor do que o seu tamanho, foram publicadas em 1984 por Matsushita *et al.* [5]. O trabalho consiste na eletrodeposição de Zinco formando figuras fractais como as obtidas pelo algoritmo de DLA, além de mostrar a dependência da morfologia – caracterizada pela sua dimensão fractal – em função da voltagem aplicada entre os eletrodos.

Desde então, trabalhos nesta área encontraram depósitos com as mais diferentes morfologias, desde figuras esparsas àquelas com densidade alta, que são praticamente como filmes [16]. Inúmeros outros trabalhos são encontrados na literatura acerca deste processo a fim de relacionar sua morfologia com parâmetros experimentais.

A deposição do metal num dos eletrodos acontece devido a uma reação química entre o metal do catodo e o íon do metal da solução. Ela é realizada no interior

---

<sup>1</sup> Agregação limitada por difusão.

de uma célula eletroquímica. A Figura 1.4 ilustra a vista superior de uma célula quadrada. Nas suas extremidades são colocados dois eletrodos metálicos - usualmente feitos de cobre ou prata - em contato com um eletrólito líquido. O eletrodo ligado ao pólo positivo da bateria é chamado de *eletrodo de controle* (anodo) e o outro - ligado ao pólo negativo - é chamado *eletrodo de trabalho* (catodo). É no catodo onde se depositará o metal ou liga metálica escolhido.

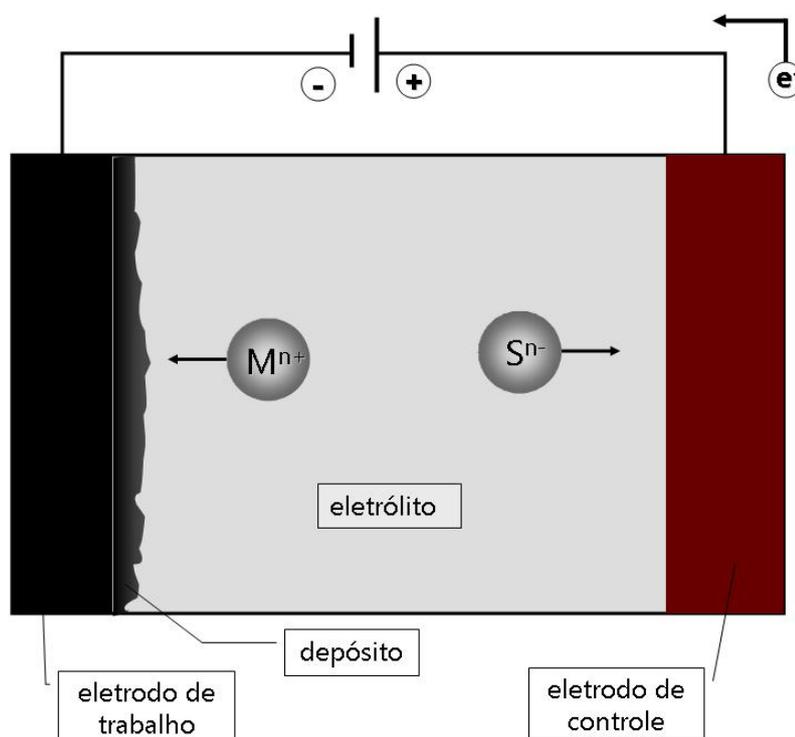


Figura 1.4: Esquema de uma célula usada para eletrodeposição. O sal que compõe o eletrólito é, usualmente, formado pelo metal representado pela letra M e um sulfato ou sulfeto representado pela letra S, diluído. Ao conectarmos os eletrodos à bateria, uma corrente é produzida no fluido, que faz com que este metal se solidifique no eletrodo de trabalho, formando o depósito.

Os eletrodos são imersos numa solução que contém, diluído, o sal do metal que será depositado. Normalmente são usados metais ou ligas metálicas em forma de

sais de: Zinco (Zn), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Prata (Ag), Lítio (Li), entre outros. A concentração deste sal na solução é um dos parâmetros experimentais relevantes para a morfologia final das estruturas obtidas, como será mostrado mais adiante.

Ao ligar a bateria, a diferença de potencial entre os eletrodos conectados a ela induz uma corrente elétrica na solução. A diferença de potencial entre os eletrodos tem um papel fundamental na eletrodeposição. Ela faz com que cátions (íons positivos) se movam em direção ao catodo, e ânions (espécies negativas), ao anodo. É também relacionada ao controle da velocidade de crescimento do agregado, que implica diferentes morfologias obtidas [17, 18]. Além de outros fenômenos nos quais ela é um importante parâmetro.

Os íons realizam na solução três tipos de movimentos:

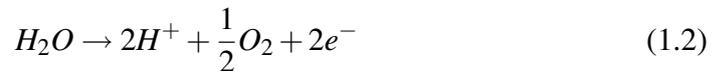
- *Migração*: Movimento devido a um gradiente de potencial. Neste caso, o campo elétrico.
- *Difusão*: Movimento aleatório das partículas de uma espécie relativo ao gradiente de concentração da solução.
- *Convecção*: Movimento das partículas de um fluido devido a forças externas com transporte de massa entre as regiões, tais como rotação da célula e mudanças na geometria. Ocorre também quando há gradiente de temperatura.

Quando a voltagem na bateria é baixa, temos um movimento guiado prioritariamente pela difusão, resultando em figuras semelhantes àsquelas formadas pelo processo de DLA. Com o aumento da voltagem, a componente da migração passa a influenciar mais no movimento, com isso na forma final da estrutura.

A deposição do metal ocorre no catodo em decorrência de uma reação química conhecida como *redução* das espécies positivas (representadas na Figura 1.4 por M), ela se caracteriza por uma reação química onde os íons recebem elétrons do eletrodo e se depositam sobre ele:



No outro lado, no eletrodo de controle, um outro tipo de reação química deve ocorrer, a *oxidação*, onde a espécie negativa doa elétrons ao eletrodo. Na maioria dos casos, como nos sulfatos, por exemplo, essa reação é muito energética para ocorrer. O que acontece então, é a eletrólise da água, que igualmente doa os elétrons para a eletrodo, mantendo o circuito fechado:



Com isso é possível cobrir a superfície do catodo com o metal em forma de um filme fino [19], ou obter ainda estruturas menos homogêneas, e ramificadas [13]. Esse tipo de estrutura é o foco desta tese.

Fatores experimentais como o *pH*, a concentração dos íons da solução, o potencial aplicado na bateria, temperatura, geometria da célula, entre outros, podem mudar consideravelmente a natureza dos depósitos encontrados [20, 18]. Essas diferenças são facilmente traduzidos em alterações na morfologia dos depósitos.

Grier *et al.* [21, 16] propuseram uma classificação para essas formas dos agregados ramificados obtidos por deposição de Zinco, em função da voltagem aplicada, *V*, e da concentração da solução, *C*. Separaram as formas entre *tipo DLA*, *Radial denso* e *dendríticos* (Fig. 1.5).

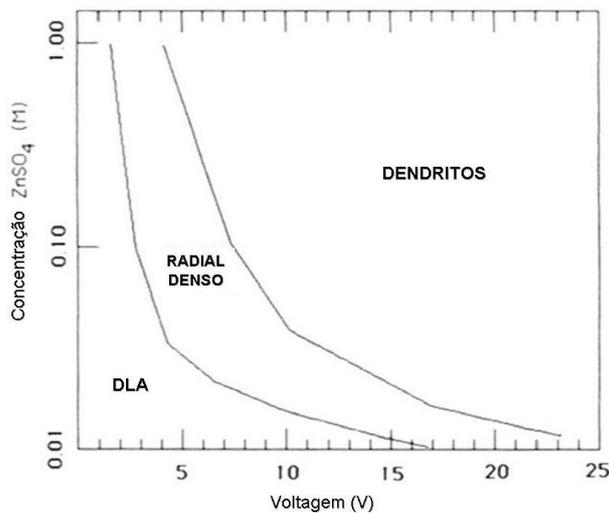


Figura 1.5: Diagrama de fase da eletrodeposição de Zn com relação à voltagem aplicada sobre os eletrodos e a concentração da solução. (Retirada de [21].)

Em 2004, Coey *et al.* [22] traçaram um diagrama mais detalhado das morfologias encontradas experimentalmente por eletrodeposição de Zn numa célula circular (Fig. 1.6), classificando também as formas dos agregados obtidos segundo a concentração,  $C$ , e a diferença de potencial na bateria,  $V$ . Basicamente esses fractais se dividem nas seguintes categorias, segundo esta classificação:

- **Dentrito esparso:** Aparecem braços que são esparsos, praticamente não tem um envelope definido. Acontecem para concentrações muito altas ( $C$  entre  $0,06 \text{ mol/m}^3$  e  $1 \text{ mol/m}^3$ ).
- **Dentrito denso:** Têm simetria radial, o número de braços é grande e a densidade deles é alta, com forma bastante irregular. Acontece em concentrações altas ( $C$  entre  $0,05 \text{ mol/m}^3$ , podendo chegar a  $0,3 \text{ mol/m}^3$ ).
- **Radial denso:** Também tem simetria radial, mas apresenta maior número de braços e sub-braços, que parecem crescer radialmente. concentrações que variam entre  $0,007 \text{ mol/m}^3$  e  $0,05 \text{ mol/m}^3$ , com  $V > 5 \text{ V}$ .

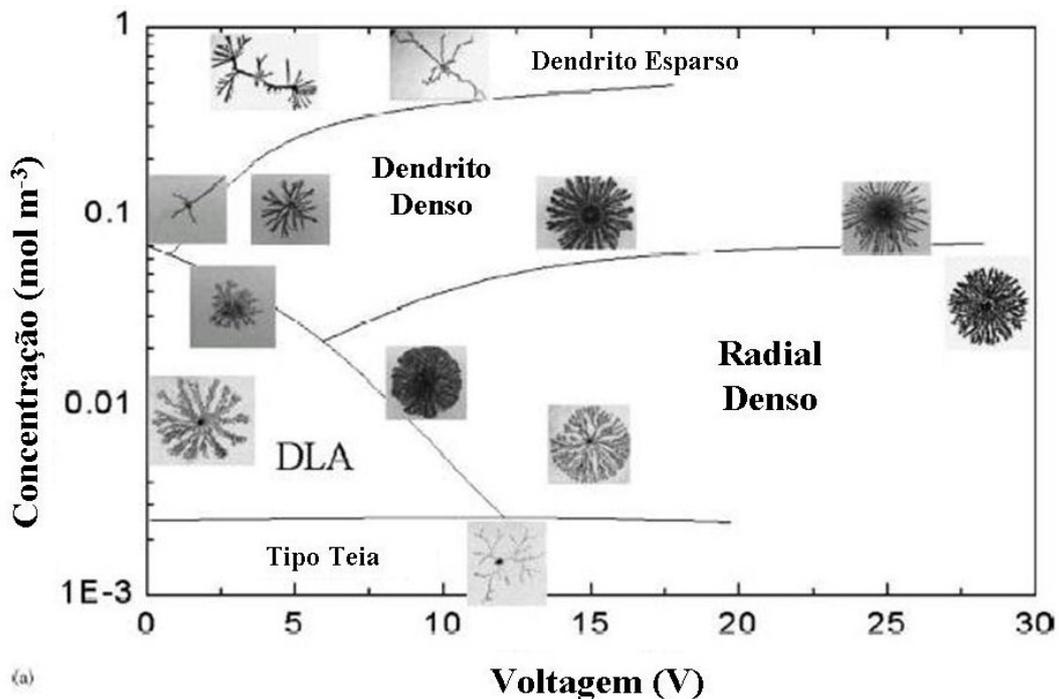


Figura 1.6: Diagrama de fase da eletrodeposição de Zn com relação à voltagem aplicada sobre os eletrodos e a concentração da solução. (Retirada de [22].)

- **Tipo DLA:** O envelope é circular, como os dois anteriores, mas seus braços são mais separados e sua morfologia é mais arborescente. Obtido para  $C$  variando entre  $0,007 \text{ mol/m}^3$  e a  $0,05 \text{ mol/m}^3$ , e  $V < 12 \text{ V}$ .
- **Tipo teia:** Semelhante ao tipo dendrito esparso, porém ainda mais esparso.  $C < 0,007 \text{ mol/m}^3$ .

Além disso, a aplicação de campos magnéticos durante o crescimento das estruturas produz consideráveis mudanças nas formas [23, 24]. Esses campos são responsáveis pelo aparecimento de novas forças, que resultam em significativa mudança nos movimentos dentro da célula, e portanto na morfologia final encontrada.

Um dos principais e mais estudados efeitos diz respeito à aplicação de campo magnético perpendicularmente ao plano formado pelas direções das correntes elétricas dentro da célula. Neste caso, a interação entre a corrente e o campo magnético aplicado leva ao aparecimento da Força de Lorentz (ver Seção 2.1.3) que interfere no movimento dos íons na solução (para maiores detalhes ver Seção 2.1.4). Estes fenômenos estão bem documentados na literatura [6, 25, 22].

A aplicação do campo magnético paralelamente ao plano de crescimento dessas estruturas produz um surpreendente efeito nas suas formas [23, 26, 27].

O estudo da morfologia encontrada em eletrodeposição de metais sob ação de campo magnético é o foco do trabalho desta tese. Escolhi apresentá-lo na seguinte ordem: o próximo capítulo mostra o problema que será abordado na tese, tanto os detalhes experimentais quanto uma abordagem teórica das principais forças envolvidas, além da descrição dos resultados experimentais. O capítulo 3 trata dos dois métodos numéricos que foram usados nesta tese. O primeiro, um modelo desenvolvido para estudar o crescimento das estruturas, baseado numa modificação do algoritmo original de agregação limitada por difusão (DLA), e o Método de Elementos finitos, usado para investigar os efeitos da hidrodinâmica sobre o sistema. No capítulo 4 apresento os resultados numéricos. E finalmente, as conclusões baseadas nesses resultados.

## Capítulo 2

### Descrição do problema

Os experimentos a que esta tese se refere são considerados “quase bidimensionais”, e foram obtidos numa célula com geometria circular (fotografia da Figura 2.1). Ela é feita de acrílico e mede aproximadamente 4 cm de diâmetro. Ilustrações esquemáticas da célula usada são mostradas nas Figuras 2.2 e numa vista superior na Figura 2.3.

O círculo externo é um anel de cobre de espessura,  $t$ , que varia entre 15 e 200  $\mu\text{m}$ , e é ele quem regula a espessura da camada de fluido do experimento e, em última instância, também a espessura dos depósitos. No centro da célula

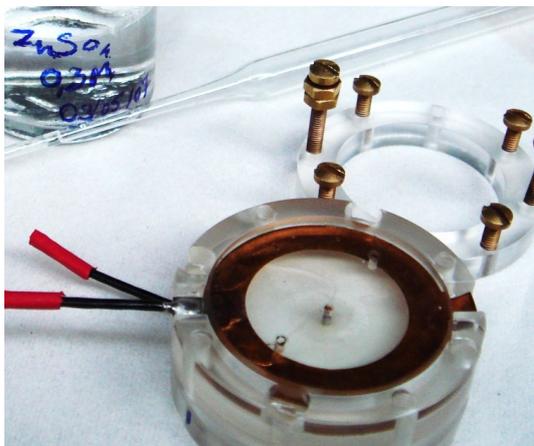


Figura 2.1: Fotografia da célula usada no laboratório para a obtenção dos resultados.

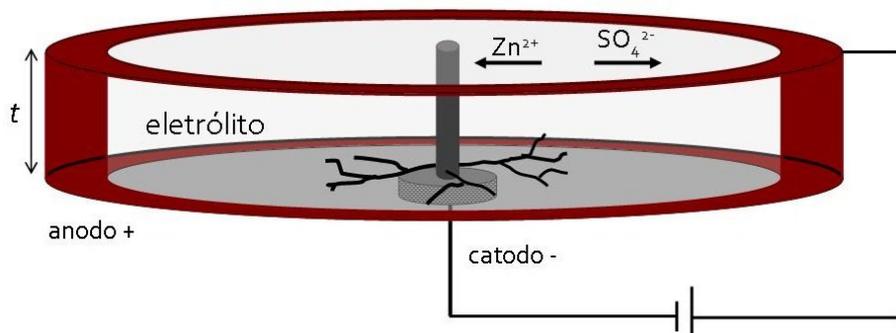


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de uma célula circular usada em eletrodeposição. Como exemplo, foi usado um sal de sulfato de Zinco,  $ZnSO_4$ .

um fio (com diâmetro de aproximadamente 0,05 mm) feito de um metal condutor (normalmente Cu, Ag ou Al) é o catodo, onde será depositado o metal.

É importante que os eletrodos sejam feitos de materiais diamagnéticos para evitar efeitos magnéticos indesejáveis devido a eles. A região entre os eletrodos é preenchida com uma solução preparada com um sal dissolvido em água destilada, em concentrações que variam entre 0,01

e 0,6 M. Nos resultados analisados aqui são depositados os seguintes metais (na forma dos respectivos sais): Zinco ( $ZnSO_4$ ), Cobre ( $CuSO_4$ ), Ferro ( $FeSO_4$ ) e Cobalto ( $CoSO_4$ ).

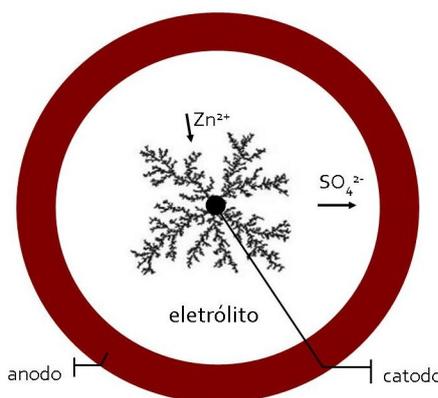


Figura 2.3: Vista superior da célula experimental, usando como exemplo a deposição de Zinco.

Fechando a tampa da célula, a espessura do eletrólito passa a ser igual à do anel

externo. Uma tensão,  $v_0$ , é aplicada entre os eletrodos pela bateria acoplada ao conjunto, e mantida constante durante todo o processo. Nos resultados analisados neste trabalho, a tensão variou entre 1 e 12 V. O valor desta tensão é diretamente ligado ao limite entre o regime difusivo e o regime em que o movimento é regido pela migração dos íons na solução. Para depositar filmes finos, por exemplo, é importante que a tensão produza uma corrente maior do que a corrente limite, abaixo da qual o movimento é difusivo.

Todas as experiências foram realizadas sobre uma bancada nivelada horizontalmente, evitando assim efeitos indesejáveis da força gravitacional.

Os campos magnéticos – tanto os perpendiculares como os paralelos – são homogêneos no interior da célula. Campos até 1 T foram produzidos por bobinas de Helmholtz. Enquanto os mais altos foram produzidos por bobinas supercondutoras em experimentos realizados no Laboratório de Altos Campos, CRETA (Grenoble, França).

Nestas condições, o crescimento é observado num período que varia de alguns segundos a poucos minutos, dependendo dos fatores experimentais.



Figura 2.4: Fotografia do aparato experimental. A célula e a câmera prestes a entrar na bobina supercondutora que produzirá o campo magnético.

A observação das estruturas e de seu crescimento devem ser feitas *in situ*, pois os depósitos são extremamente frágeis e mesmo pequenos movimentos da célula os destroem facilmente, dada a sua fina espessura. Além disso, em muitos casos, com o desligamento da corrente pode haver dissolução e em contato com o ar, oxidação da estrutura.

Por isso, todo o aparato usado para detecção é construído de forma a fornecer as imagens durante o crescimento. A fotografia da Figura 2.4 mostra o conjunto câmera mais célula prestes a entrar na bobina supercondutora. Para observação das imagens é usada uma mini câmera fotográfica que envia, em forma de imagens estáticas ou vídeo, informações diretamente ao computador. Para imagens mais detalhadas é utilizado um microscópio ótico acoplado a este aparato de captura de imagens.

## 2.1 Modelos teóricos

O tratamento analítico deste tipo de crescimento é extremamente complicado, senão impossível, em virtude do grande número de processos físicos e químicos envolvidos, e da complexidade e acoplamento desse vários fenômenos, ainda que as forças envolvidas sejam conhecidas. Esta é uma discussão especialmente útil para a confecção de modelos que descrevam satisfatoriamente os resultados experimentais. Nesta seção serão descritas as forças que mais influenciam os processos de eletrodeposição sob ação de campos magnéticos.

Para tal análise é preciso quantificar suas respectivas importâncias. A Tabela 2.1 é baseada nos valores da tabela construída por Coey [24] para mostrar, em ordem de magnitude, a relação de proporção entre os valores típicos das forças

presentes no processo de eletrodeposição sob ação de campo magnético. Os valores desta tabela foram calculados tomando o valor típico médio das grandezas.

Tabela 2.1: Forças típicas que agem sobre um eletrólito líquido:

Força	Expressão	Proporção
Relacionada à difusão	$RT \vec{\nabla} C$	1
Relacionada à migração	$zFC \vec{\nabla} V$	1
Relacionada à convecção forçada	$\rho (r\omega)^2 / 2\delta_0$	$10^{-5}$
Paramagnética	$\chi_m B_{ext}^2 \vec{\nabla} C / 2\mu_0$	$10^{-6}$
Lorentz	$\vec{j} \times \vec{B}_{ext}$	$10^{-7}$
Relacionada à convecção natural	$\Delta\rho \vec{g}$	$10^{-7}$
Eletrocinética	$\sigma_d \vec{E}_{  } / \delta_0$	$10^{-7}$
Arrasto viscoso	$\rho \nu \nabla^2 v$	$10^{-8}$
Gradiente do campo	$\chi_m c B \vec{\nabla} B_{ext} / \mu_0$	$10^{-9}$

Na tabela,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura,  $C$  a concentração,  $z$  o número de cargas do cátion,  $F$  a constante de Faraday,  $V$  a voltagem aplicada pela bateria,  $\rho$  a densidade do líquido,  $r$  o raio da rotação,  $\omega$  a velocidade angular imposta à célula,  $\delta_0$  o comprimento característico da difusão,  $\chi_m$  a susceptibilidade magnética,  $B_{ext}$  o campo magnético aplicado,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo,  $\vec{j}$  a densidade de corrente elétrica,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\sigma_d$  a condutividade elétrica,  $\vec{E}_{||}$  o campo elétrico,  $\nu$  a velocidade,  $\nu$  a viscosidade. (Para maiores detalhes dos valores escolhidos para a tabela, consultar [24]).

Pode-se notar que forças associadas à difusão, em que a temperatura tem importante papel, e à migração, decorrente da diferença de potencial entre os eletrodos, têm aproximadamente a mesma importância, e são fundamentais para com-

preender os mecanismos relacionados a este problema.

A convecção forçada, i.e., movimentos da célula, como rotações forçadas [28] e efeitos da rotação do fluido sobre o agregado, também podem produzir mudanças significativas na forma final dos agregados. No entanto, a força paramagnética, também relacionada ao gradiente da concentração, é muito pequena.

A convecção natural, devida ao campo gravitacional, influencia também a forma [23], mas é facilmente evitada em deposições quase-bidimensionais horizontais, como as deste trabalho.

A Força de Lorentz é uma das interações mais investigadas nesses sistemas (que será discutiremos mais detalhadamente adiante) por sua grande influência nos depósitos, sejam eles dendríticos ou não.

Os experimentos nos quais esta tese se baseia são realizados sob ação de um campo magnético controlado, de forma a evitar forças relacionadas à sua variação.

Nas seções seguintes serão discutidos com mais detalhes as interações mais importantes e as que foram levados em conta nos modelos usados neste trabalho.

### **2.1.1 Contribuição elétrica**

A aplicação de uma voltagem  $v_0$  nos pólos de uma bateria conectada a dois suportes metálicos (eletrodos) faz com que estes estejam submetidos a potenciais elétricos diferentes. Cria-se na região entre eles um perfil deste potencial,  $v(\vec{r})$ , que num meio condutor, de condutividade  $\sigma$ , induz o movimento dos cátions rumo ao catodo – com uma densidade de corrente  $j_+$  – e dos ânions – na direção oposta, rumo ao anodo –  $j_-$ . Embora um elemento de volume seja neutro, pois o balanço das cargas assim o é, uma corrente flui entre os eletrodos. Para um perfil de potencial elétrico na célula,  $v$ , a densidade de corrente total no interior do eletrólito,

$j_0 = j_+ + j_-$  é dada por:

$$\vec{j}_0 = \sigma \vec{\nabla} v \quad (2.1)$$

Quando os cátions atingem o catodo, uma reação química ocorre de forma a fazer o metal se depositar sobre ele, recebendo elétrons. O metal depositado, em contato com o catodo, tem a tendência a igualar seu potencial elétrico ao do eletrodo. Se ainda o depósito for considerado condutor, um gradiente de potencial é também encontrado no domínio sólido. Modelos que usam uma modificação do algoritmo original de DLA – como o que foi desenvolvido neste trabalho – se concentram no movimento dessas partículas. Para um único íon com carga  $q_i$ , em movimento rumo aos eletrodos com velocidade,  $\vec{u}_i$  a corrente que aparece entre os eletrodos é:

$$\vec{i}_0 = q_i \vec{u}_i \quad (2.2)$$

Durante o movimento, a partícula, de carga  $q_i$ , sente a força elétrica de outra de carga,  $q_j$ , à distância  $\vec{r}_{ij}$ , de acordo com a Lei de Coulomb (Eq. 2.3) [29]:

$$\vec{F}_{elétrica} = \frac{\kappa q_i q_j}{r_{ij}^3} \vec{r}_{ij} \quad (2.3)$$

Onde o valor da constante  $\kappa$  depende do sistema de unidades adotado, e no sistema SI,  $\kappa = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ . Esta é a força responsável pela migração das partículas carregadas rumo ao eletrodo central, que constitui a corrente.

A partir do momento em que uma partícula passa a fazer parte do agregado e passa a estar sob o mesmo potencial que ele, o potencial elétrico que é sentido na posição  $\vec{r}_{ij}$  devido a todas as  $N$  partículas do agregado, de carga  $q_j$ , é dado pela

Equação 2.4[29].

$$U_{elétrica}(\vec{r}_i) = \kappa q_i \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (2.4)$$

Este potencial, no modelo desenvolvido aqui, é relacionado com a voltagem aplicada nos terminais da bateria.

### 2.1.2 Contribuição do gradiente de concentração

Além da corrente resultante da migração dos íons devido ao gradiente de potencial elétrico (Eq. 2.1), outro movimento de cargas acontece quando os íons estão localmente separados, i.e., quando localmente a concentração de íons positivos e negativos não é equilibrada. Esta não-neutralidade local induz igualmente uma corrente.

Numa primeira aproximação, a concentração dos íons numa solução,  $C$ , é tomada como homogênea em toda a célula; o que de fato não está longe da realidade. No entanto, na região muito próxima aos eletrodos – onde ocorrem as reações químicas do processo – há diferenças, por exemplo, nas velocidades de transporte de massa e das próprias reações de redução e oxidação, criando uma região onde o balanço das concentrações das espécies é afetado. Essa diferença interfere nas propriedades elétricas do fluido além de serem por si só agentes de uma força que produz uma corrente adicional. Por isso, esta aproximação não é necessariamente completa quando são estudados efeitos em uma pequena escala, como pequenos vórtices e contra-vórtices muito próximos ao agregado.

A densidade de corrente,  $j_C$ , produzida pelo efeito da variação da concentração

tem a seguinte forma [10]:

$$\vec{j}_C = -\delta_N \vec{\nabla} C \quad (2.5)$$

Onde  $\delta_N = F(D_+ - D_-)$ ,  $F$  é a constante de Faraday e  $D_{\pm}$  são os coeficientes de difusão das espécies positivas e negativas. O coeficiente de difusão,  $D$ , *grosso modo*, é uma medida da facilidade com que partículas se movem num meio determinado; ele é proporcional ao quadrado da velocidade dessas partículas e depende da temperatura,  $T$ , da viscosidade do meio,  $\nu$ , e do raio da partícula,  $r$ , obedecendo a relação de Stokes-Einstein ( $D = \frac{k_B T}{6\pi\nu r}$ ) [30].

O efeito desta corrente pode resultar em padrões complexos de velocidade e concentração nas áreas próximas ao agregado, mas esse efeito é normalmente de muito curto alcance. Para simplificar o tratamento do problema do transporte de massa pela combinação dos efeitos de difusão e convecção nessas regiões, adota-se normalmente um tratamento, conhecido como *Modelo de camada de difusão de Nernst*<sup>1</sup>. Neste modelo, há um comprimento típico,  $\lambda_N$ , próximo ao eletrodo, que caracteriza uma região na qual o movimento é unicamente difusivo. A partir dele, então, o transporte de massa passa a se dar por convecção. Fora da camada de difusão há um balanço de cargas e o eletrólito pode ser considerado neutro.

O alcance da força devido ao gradiente de concentração é muito pequeno, e sua real importância é discutida na literatura, por isso, este tratamento é relevante apenas nas regiões muito próximas aos eletrodos e para interpretação de fenômenos de pequena escala.

---

<sup>1</sup>*Nernst diffusion layer model.*

### 2.1.3 Contribuição da Força de Lorentz - parte magnética

Um dos mais estudados efeitos sobre a eletrodeposição de metais com campo magnético é aquele devido à Força de Lorentz, que surge da interação entre este campo e as cargas em movimento.

Esta força foi apresentada em 1892 por Hendrik Lorentz, mas acredita-se que mesmo antes ela já havia sido discutida por Maxwell em um de seus artigos em 1861. Já havia sido observado que um fio condutor, por exemplo, atravessado por uma densidade de corrente,  $\vec{j}$ , sofre uma força que o empurra numa direção perpendicular tanto à sua corrente, quanto ao campo magnético externo aplicado (Eq. 2.7). Este é o efeito da Força de Lorentz.

A força exercida sobre uma partícula carregada com carga  $q$  em movimento com velocidade  $\vec{u}$  por um campo magnético  $\vec{B}$  é expressa por [29]:

$$\vec{F}_{Lorentz} = q \vec{u} \times \vec{B} \quad (2.6)$$

Ou na sua forma volumétrica, considerando um elemento de volume neutro em que flui uma corrente elétrica de densidade,  $j_T$ :

$$\vec{f}_{Lorentz} = \vec{j}_T \times \vec{B} \quad (2.7)$$

Onde  $j_T = j_0 + j_C$  é a corrente total no eletrólito.

Além da força sentida pelos íons da solução quando se deslocam, o próprio agregado tem uma condutividade finita,  $\sigma_b$ , que faz com que ele não esteja no mesmo potencial do catodo ao qual ele está ligado; isto implica um gradiente de potencial elétrico, que gera uma corrente elétrica. Esta corrente também interage

com o campo magnético aplicado produzindo uma força de mesma natureza da de Lorentz, mas agindo sobre o sólido. Embora tenha a forma de uma Força de Lorentz volumétrica, ela é também conhecida como *Força de Laplace*, pois age num sólido. E assim ela será chamada no curso desta tese, sempre que a força resultante da interação do campo magnético normal com a corrente, aja no domínio sólido.

#### 2.1.4 Magnetohidrodinâmica

Resultados experimentais mostram que durante a eletrodeposição sob a ação de campo magnético normal, o fluido como um todo se move ao redor do catodo, em resposta à aplicação deste campo [25, 31]. O depósito sofre o efeito mecânico da pressão exercida pelo fluido sobre ele, deformando-se. Para investigar este efeito sobre a forma final dos agregados, usa-se a equação de Navier-Stokes usada para descrever o comportamento de fluidos.

A equação de Navier-Stokes é, em última análise, a primeira Lei de Newton (Eq. 2.8) escrita para um elemento de volume,  $V$ , de densidade  $\rho = m/V$ , em que  $\vec{F}_{ext}$  é a soma das forças externas que agem sobre ele.

$$\vec{F}_{ext} = m \frac{d\vec{u}}{dt} \quad (2.8)$$

$m$  é a massa e  $\vec{u}$  a velocidade da partícula.

O termo à direita da Lei de Newton é mostrado em sua forma volumétrica na Equação 2.9, na qual o primeiro termo representa a aceleração de um elemento devido à variação temporal explícita da velocidade, num campo externo homogêneo. Quanto ao segundo, corresponde à variação espacial da velocidade

durante seu movimento, causada por inhomogeneidades espaciais.

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \quad (2.9)$$

Um elemento de volume de um fluido sofre então a ação das seguintes forças: 1) resultante da pressão exercida pelos elementos do fluido vizinhos a ele, 2) de arrasto viscoso devido ao movimento do fluido confinado entre paredes através de vínculos no perfil de velocidade, e 3) forças externas exercidas sobre este elemento.

Sendo o eletrólito um fluido incompressível (densidade constante e uniforme) e newtoniano (viscosidade homogênea), a equação que rege seu movimento é a Equação de Navier-Stokes (Eq. 2.10) [30] com a seguinte forma:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \vec{f} \quad (2.10)$$

Onde  $p$  é a pressão no interior do fluido,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica ( $\eta = \zeta/\rho$ ,  $\zeta$  é a viscosidade do fluido), e  $f$  a força externa por elemento de volume ( $f = F/V$ ).

A corrente que aparece no interior do fluido não interfere no seu movimento, mas a aplicação do campo magnético induzindo a Força de Lorentz introduz um termo que altera a velocidade na célula. É no termo de força externa que é incluída a Força de Lorentz (Eq. 2.7), por elemento de volume do fluido. A influência de um campo magnético no movimento do fluido é estudado pela *Magnetohidrodinâmica* (MHD).

No escoamento de um fluido, dois mecanismos são ativos: a convecção e a difusão. No entanto, eles podem não ser da mesma ordem de grandeza para o

processo de transporte de massa.

A razão entre o tempo característico do processo difusivo  $L_c^2/\nu$  ( $L_c$  é um comprimento característico do problema e  $\nu$  é a viscosidade) e o tempo característico da convecção  $L_c/u_c$  ( $u_c$  é a velocidade característica do problema) é um número adimensional, conhecida como número de *Reynolds*,  $Re$  [30]:

$$Re = \frac{u_c L_c}{\nu} \quad (2.11)$$

Este número define o regime do escoamento e consequentemente, a organização do campo de velocidades.

- **Número de Reynolds pequeno:** ( $Re \ll 1$ ) Os escoamentos neste regime, onde as forças associadas ao transporte difusivo são dominantes, são normalmente estáveis. É o caso de escoamentos viscosos, a baixas velocidades e/ou para pequenas escalas.
- **Número de Reynolds grande:** Neste regime o escoamento é pouco estável, e normalmente turbulento, o que corresponde a um grande número de soluções possíveis para as equações de movimento. O transporte da quantidade de movimento é feito basicamente por convecção.

### 2.1.5 Interação dipolar

Toda a análise teórica foi feita até agora considerando partículas e eletrodos não magnéticos. Embora, normalmente, sejam realmente utilizados eletrodos feitos de materiais não ferromagnéticos, tais como Cobre e Alumínio, as ligas metálicas e metais puros comumente usados na deposição são muitas vezes ferromagnéticos.

Na ausência de aplicação de campo magnético durante seu crescimento, as estruturas encontradas usando materiais ferro- ou paramagnéticos não diferem estruturalmente uma das outras [25], pois a soma dos campos magnéticos produzidos pelas partículas tende a se anular.

A diferença é notada apenas quando um campo magnético externo,  $B_{ext}$  é aplicado. Um campo homogêneo tem apenas o poder de alinhar os momentos magnéticos dessas partículas que, conseqüentemente, criam um campo magnético resultante não-nulo. Uma partícula de momento magnético  $\vec{\mu}_j$  produz um campo magnético,  $\vec{B}_j$ , a uma distância  $\vec{r}$ , dado por [29]:

$$\vec{B}_j(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (3 \frac{(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} - \vec{\mu}_j) \quad (2.12)$$

Este campo dipolar tem curto alcance, e portanto age apenas nas regiões onde há grande concentração de partículas alinhadas em uma mesma direção, como a região próxima ao agregado, pois a força magnética é pequena comparada às forças que regem a migração e convecção no interior da célula.

A partir do campo magnético produzido por uma partícula,  $\vec{B}_j$  pode-se calcular o campo magnético total,  $\vec{B}_T$ , a uma distância  $\vec{r}$ , produzido pelas  $N$  partículas do agregado:

$$\vec{B}_T(\vec{r}) = \vec{B}_{ext} + \sum_{j=1}^N \vec{B}_j(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Este campo magnético é usado na simulação para calcular o potencial magnético sentido por uma partícula de momento magnético  $\vec{\mu}_i$  na presença do campo

magnético externo usando a equação [29]:

$$U_{mag} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_T \quad (2.14)$$

Sendo, então, a força,  $\vec{F}_{mag}$  que age sobre uma partícula dada por:

$$\vec{F}_{mag} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_T) \quad (2.15)$$

A parte da força relacionada ao campo externo ( $\vec{\nabla}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_{ext}) = 0$ ), que é homogêneo, não produz uma força capaz de alterar o movimento de uma partícula, embora ela seja capaz de produzir um torque (para mais detalhes ver [29], página 189) girando o momento magnético de forma a alinhá-lo com o campo externo.

O campo magnético  $\vec{B}_i$  cuja magnitude varia espacialmente, é o que produz a força ( $\vec{\nabla}(\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_i(\vec{r})) \neq 0$ ) que age na partícula e interfere no seu movimento.

## 2.2 Revisão dos resultados experimentais

A eletrodeposição de metais nas circunstâncias mencionadas no início deste capítulo, produz agregados dendríticos com morfologias variáveis, como mostrado no gráfico de fases da Figura 1.6. As estruturas encontradas podem ser desde muito ramificadas e com poucos braços, até densas e compactas com muitas ramificações.

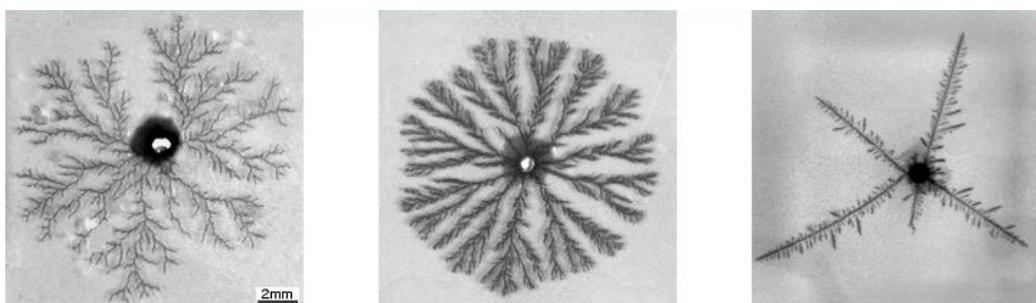


Figura 2.5: Depósitos de Zinco. (a) Tipo DLA  $C = 0,01 \text{ M}$ ,  $V = 2,6 \text{ V}$ , espessura da célula  $t = 50 \mu\text{m}$ , (b) Morfologia densa radial (DBM):  $C = 0,01 \text{ M}$ ,  $V = 4 \text{ V}$ , espessura da célula  $t = 200 \mu\text{m}$ , (c) Morfologia esparsa:  $C = 0,3 \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ V}$ , espessura da célula  $t = 100 \mu\text{m}$ . Cedida pelos autores [25].

Os resultados experimentais apresentados nesta seção foram retirados dos trabalhos realizados pela equipe do Professor Pierre Molho em Grenoble (França). Os resultados foram produzidos segundo a descrição do início deste capítulo, e estão disponíveis em [26, 25, 32, 27, 33, 34].

A aplicação de campo magnético externo durante o processo de deposição eletroquímica pode modificar ou criar novos padrões nas estruturas [35, 6, 36, 37, 38, 39]. Como pode ser observado experimentalmente, esta influência é extremamente variada. Entre outros resultados, observam-se mudanças no tempo de crescimento, morfologia, além da alteração de outras propriedades, tais como

brilho e rugosidade. Esta variedade de mudanças e a abertura da possibilidade de criação de novas técnicas de preparação de materiais fazem com que o estudo destes fenômenos seja de interesse crescente. No contexto da morfologia dessas estruturas são principalmente explorados as estruturas “quase-2D”. As seções a seguir mostram os principais resultados obtidos para a deposição com a aplicação de campo magnético perpendicular e paralelamente ao plano de crescimento dessas estruturas.

### 2.2.1 Principais efeitos do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano de crescimento

A aplicação de campo magnético normal à corrente que flui entre os eletrodos, implica o aparecimento da Força de Lorentz cujos efeitos modificam a forma final das estruturas obtidas.

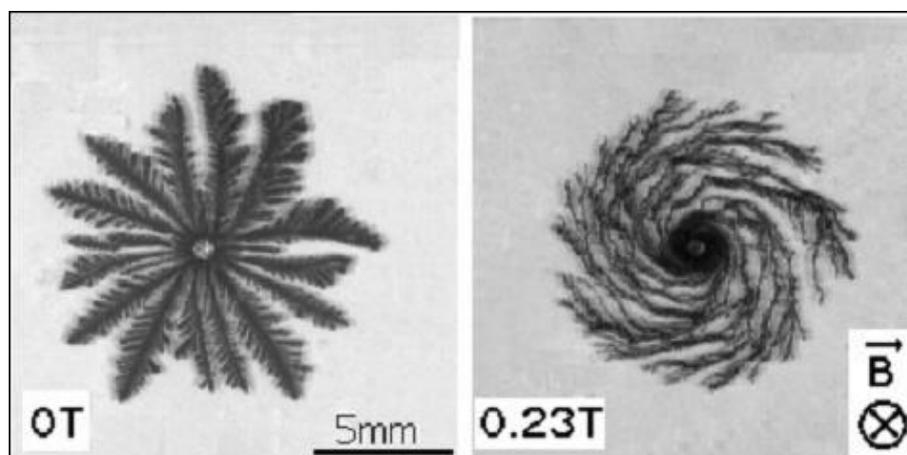


Figura 2.6: Comparação entre depósitos de zinco (sal de  $\text{ZnSO}_4$ ), crescidos sob mesmas condições ( $C = 0,06 \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ V}$ ) sem campo magnético (figura à esquerda) e com campo magnético  $B_{\perp} = 0,23 \text{ T}$  (à direita). Cedida pelos autores [25].

Observando os resultados experimentais, nota-se que os efeitos principais da aplicação de um campo magnético normal à corrente são:

**ESPIRALIZAÇÃO:** O efeito mais evidente da aplicação de um campo magnético na direção normal a da corrente elétrica que flui entre os eletrodos é que a estrutura – que sem a aplicação de campo magnético tem simetria radial – passa a apresentar seus braços crescendo como uma espiral, quando o crescimento acontece sob ação do campo (Fig. 2.6).

**DENSIFICAÇÃO:** A aplicação de campo magnético produz agregados mais densos, cuja densidade aumenta com a intensidade do campo. Na Figura 2.7 são mostrados três agregados crescidos sob as mesmas condições experimentais com exceção da intensidade do campo magnético aplicado em duas delas (c e d). Os agregados mostrados nas Figuras 2.7(b) e (c), obtidos sob ação de campo magnético, diferem claramente em termos de densidade dos braços em relação ao da Figura 2.7(a), sem campo magnético.

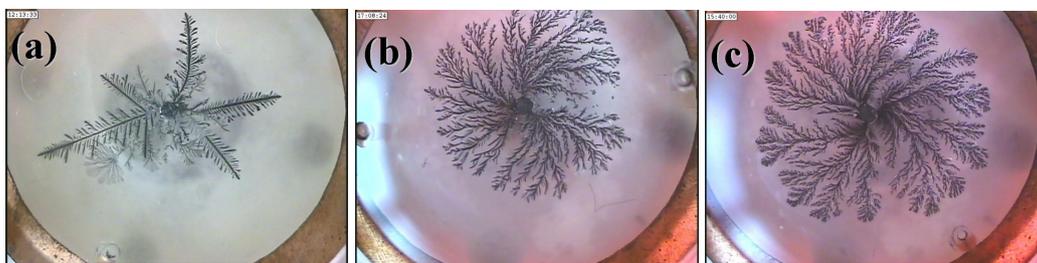


Figura 2.7: Depósitos de zinco (usando sal de  $\text{ZnSO}_4$  e  $C = 0,1 \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ V}$ , espessura da célula,  $t = 15 \mu\text{m}$ ) (a) Crescido sem aplicação de campo magnético (b) Sob ação de um campo magnético de  $B_{\perp} = 2 \text{ T}$  (c) e campo magnético de  $B_{\perp} = 4 \text{ T}$ . Obtidas no Institute Néel, Grenoble, França (2007).

**ASSIMETRIA DOS BRAÇOS:** Além disso, sob ação de campo magnético a forma como sub-braços crescem não é mais simétrica. As fotografias da Figura

2.8 mostram um agregado crescido sob ação de campo magnético e um detalhe de um de seus braços. A região abaixo da linha principal do braço apresenta maior número de sub-braços, os quais são também mais longos que os de cima.

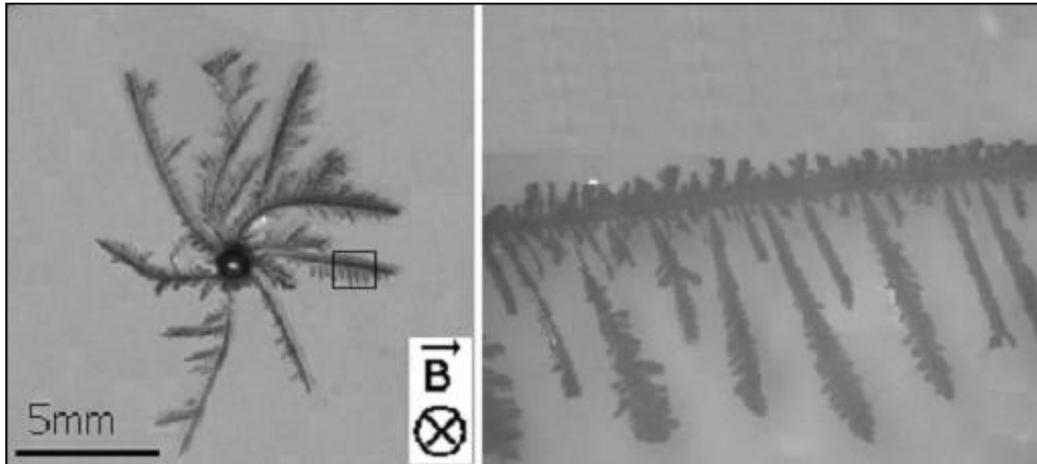


Figura 2.8: A figura à direita mostra o detalhe de um dos braços da estrutura de zinco à esquerda, crescido sob ação de campo magnético perpendicular  $B_{\perp} = 0,2$  T ( $C = 0,1$  M,  $V = 10$  V). Obtidas no Institute Néel, Grenoble, França (2007) [34].

Acredita-se que esse efeito possa ser explicado pelo aparecimento de pequenos vórtices induzidos pelo campo magnético nas regiões muito próximas ao agregado [34].

**EFEITOS DA MHD:** Os efeitos da magnetohidrodinâmica sobre os agregados não são facilmente detectados *a priori*, já que eles podem ser confundidos com o efeito do campo magnético em si. No entanto, a observação de pequenas gotas de óleo suspensas na solução mostra que, de fato, este fluido se movimenta [25].

Uma das diversas maneiras de mostrar a influência deste efeito sobre o crescimento foi aquela utilizada por Heresanu *et al.* [25]. Neste trabalho a redução

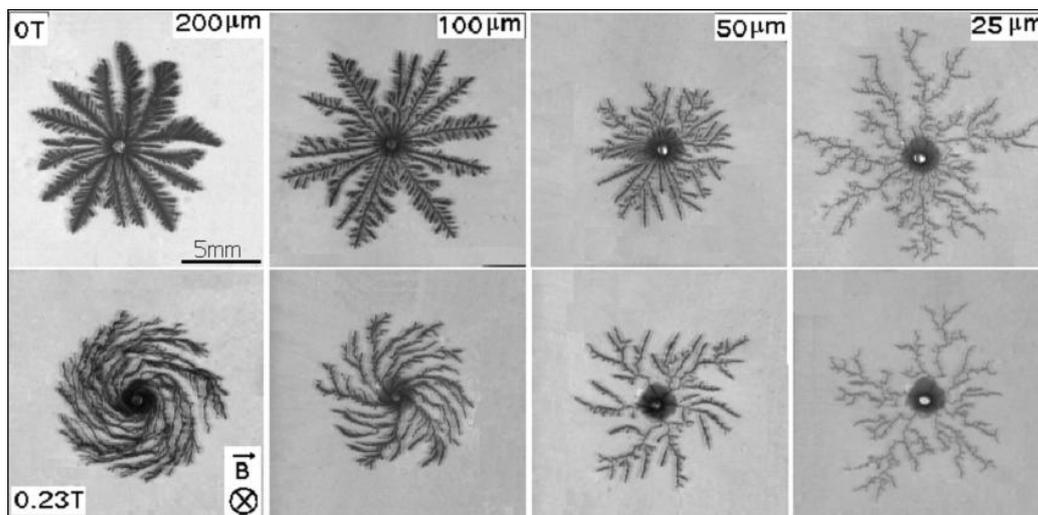


Figura 2.9: Depósitos de Zn (sal de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $C = 0,06 \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ V}$ ) crescidos livre e sob ação de campo magnético de magnitude  $B_{\perp} = 0,23 \text{ T}$ , em função da espessura da célula usada. Cedida pelos autores [25].

da espessura da célula foi usada para diminuir os efeitos hidrodinâmicos. Essa redução implica uma menor velocidade do fluido no interior da célula, e portanto reduz também a pressão do fluido sobre a estrutura.

A Figura 2.9 mostra um dos resultados deste trabalho, para o crescimento de estruturas de zinco realizado em células de espessuras que variaram em até 8 vezes, com e sem a aplicação de campo magnético. Nota-se que a redução da espessura da célula reduz, ou mesmo suprime (em células muito finas) o efeito do campo magnético sobre as estruturas, observada mesmo para concentrações altas [25].

Pode-se confirmar experimentalmente este efeito mostrando que mesmo em células muito finas, em que a influência da hidrodinâmica tende a ser reduzida, a aplicação de campo magnético muito alto consegue reproduzir os efeitos anteriores [34]. Um exemplo são as estruturas da Figura 2.7, obtidas numa célula muito

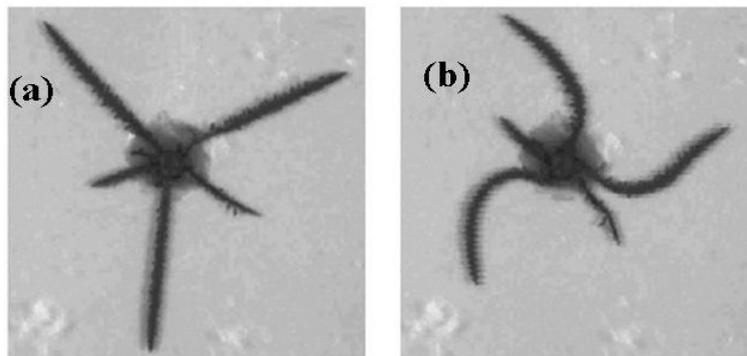


Figura 2.10: Resultado da deposição de Zn ( $C = 0,3 \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ V}$ ): (a) Inicialmente a estrutura cresce sem a ação de campo magnético, até um dado momento em que ele é ligado. (b) Após 0,24 segundos da aplicação do campo  $B = 0,23 \text{ T}$ , a forma original se torna uma espiral. Cedida pelos autores [25].

fina ( $t = 15 \mu\text{m}$ ) em condições onde normalmente os efeitos de um campo baixo ( $B < 1 \text{ T}$ ) seriam imperceptíveis. Além da densificação, os efeitos do campo são mais mais pronunciados à medida que aumenta a sua intensidade.

Outro resultado experimental que comprova este efeito, foi obtido com um agregado crescido sem ação de qualquer campo magnético (Fig. 2.10(a)), no qual a partir de um dado momento, o campo magnético é ligado. Em poucos segundos a estrutura – antes formada por 3 longos braços radiais donde saem pequenos sub-braços – se deforma obtendo a forma espiral da Figura 2.10(b).

Estes resultados mostram o papel fundamental dos efeitos de MHD na forma espiral dos depósitos obtidos sob ação de campo magnético, ela é também uma provável razão da assimetria dos braços e da densificação.

## 2.2.2 Principais efeitos associados ao campo magnético paralelo ao plano de crescimento

Um dos mais intrigantes efeitos do campo magnético sobre o crescimento das estruturas fractais diz respeito à quebra de simetria observada por Bodea *et al.* [26, 27] quando este campo é aplicado na mesma direção da corrente no eletrólito, cujo sal diluído é ferromagnético (Fe e Co foram usados).

Os experimentos mostraram que agregados obtidos sob condições que produziam morfologias densas com simetria circular sem a aplicação de campo (Fig. 2.11a), adquirem um envelope retangular quando submetidos a um campo magnético durante seu crescimento (Fig. 2.11d). É observado também que a estrutura encontrada sob ação do campo é menos densa do que a original sem campo, e ainda, que essa passagem se dá de forma gradual com o aumento do campo (ver Figura 2.11).

A observação ainda mais detalhada, feita por microscópio ótico acoplado ao aparato de obtenção de imagem (Fig. 2.12), mostra ainda que o crescimento dos sub-braços em ângulos bem definidos em relação ao braço principal, cujos valores são aproximadamente  $\pm 30^\circ$  na direção do campo (Fig. 2.12(a)) e  $\pm 30^\circ$  na direção perpendicular (Fig. 2.12(a)).

Observou-se ainda que mesmo as estruturas esparsas (encontradas para concentrações altas) adquiriram uma forma alongada na direção do campo aplicado. As Figuras 2.13 e 2.14 mostram este efeito para depósitos de Ferro e Cobalto, respectivamente. Na estrutura de Fe da Figura 2.13, o crescimento de braços em direções diferentes da linha paralela ao campo parece ser bloqueado. Depósitos de Cobalto com morfologia densa não são factíveis em voltagem constante, apenas

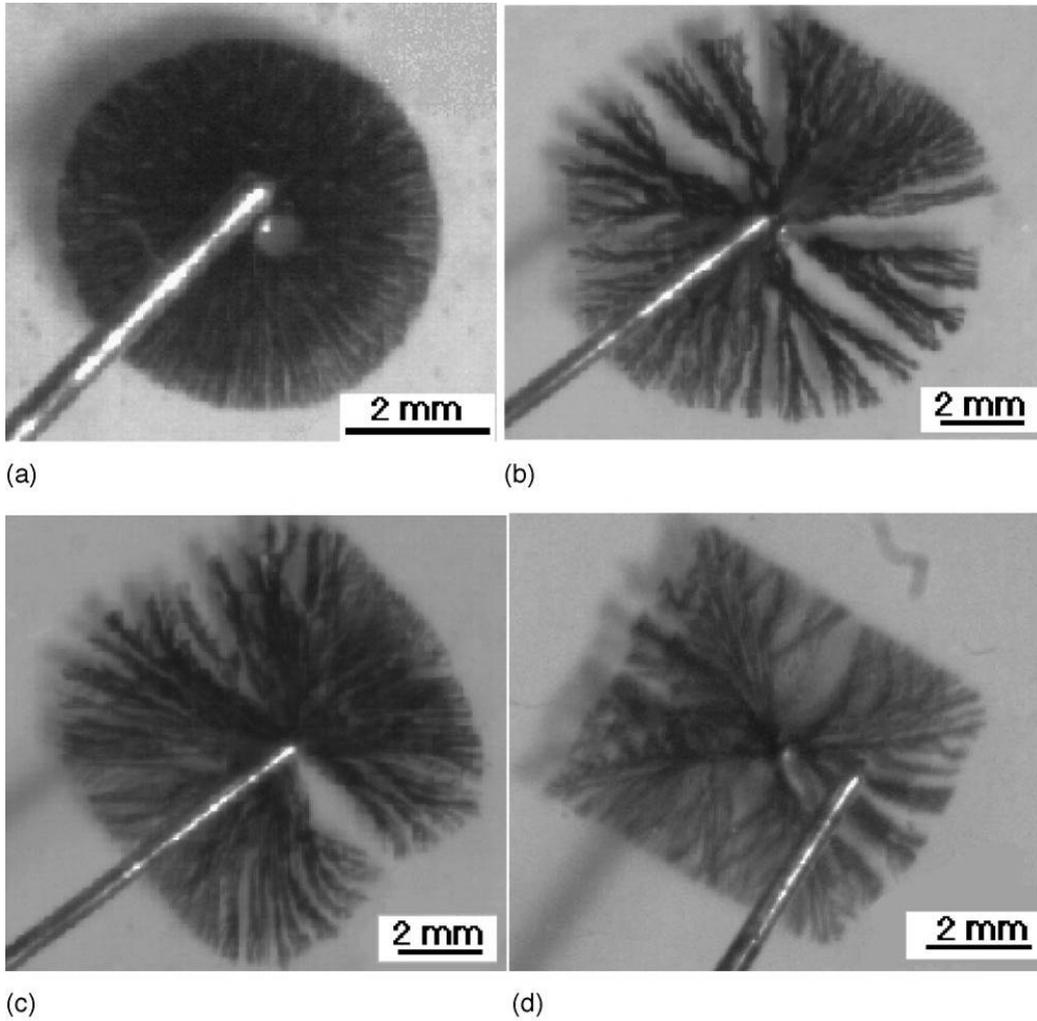


Figura 2.11: Deposição de Ferro com (a)  $B = 0$  (b)  $B_{\parallel} = 0,04$  T (c)  $B_{\parallel} = 0,14$  T (d)  $B_{\parallel} = 0,23$  T, mantendo todos os outros parâmetros da experiência idênticos.  $C = 0,06$  M,  $V = 5$  V. Cedida pelo autor, retirada de [27].

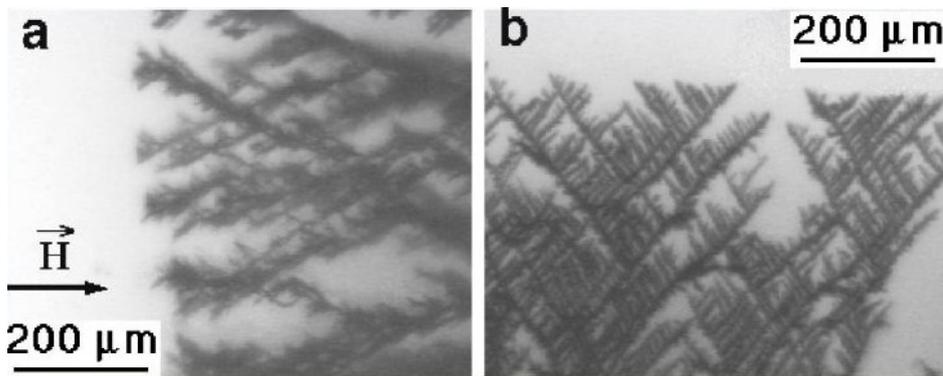


Figura 2.12: Detalhe dos braços do depósito de Ferro da figura 2.11(d) observado pelo microscópio, perpendicular (a) e paralelamente (b) à direção do campo.  $B_{\parallel} = 0,23 \text{ T}$ ,  $C = 0,06 \text{ M}$ ,  $V = 5 \text{ V}$ . Cedidas pelo autor, retiradas de [27]

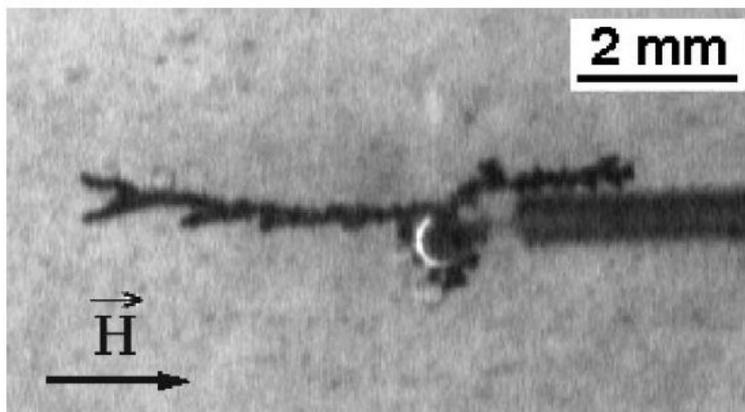


Figura 2.13: Depósito de Ferro com  $B_{\parallel} = 0,2 \text{ T}$ ,  $C = 0,1 \text{ M}$ ,  $V = 5 \text{ V}$ . Cedida pelo autor, retirada de [27].

morfologias esparsas são possíveis. A aplicação de campo magnético paralelo (Figura 2.14) produziu uma estrutura alongada mas com maior número de sub-braços do que a de Fe para um mesmo campo.

Em materiais não magnéticos, tais como Zn e Cu, não foi observado nenhum efeito relacionado a forma do envelope, que se manteve circular mesmo com aplicação de campo magnético durante seu crescimento.

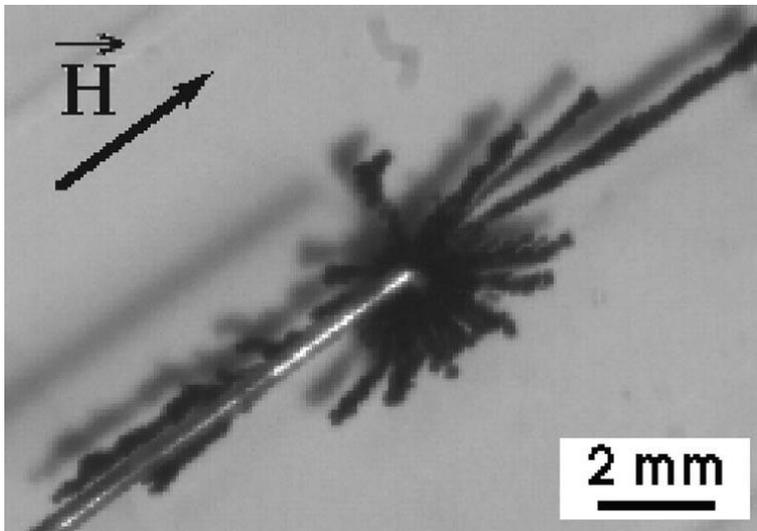


Figura 2.14:  
Depósito de  
Cobalto com  
 $B_{\parallel} = 0,2 \text{ T}$ ,  $C = 0,1$   
 $M$ ,  $V = 5 \text{ V}$ . Cedida  
pelo autor, retirada  
de [27].

# Capítulo 3

## Métodos numéricos

Os processos químicos e físicos envolvidos na deposição eletroquímica de metais são bastante complexos para permitirem uma solução analítica, e por isso eles são normalmente estudados usando métodos numéricos que fornecem pistas seguras das interações responsáveis pelos padrões observados experimentalmente [40, 41, 22, 42, 43].

Nas seções seguintes, serão descritos os dois métodos usados nesta tese para a análise dos efeitos do campo magnético no processo de deposição eletroquímica de metais. O primeiro, uma modificação do algoritmo de *Agregação limitada por difusão* (DLA) que dá conta do processo de crescimento das estruturas, incluindo as forças mostradas no capítulo anterior. Em seguida, será descrito o Método de Elementos finitos, usado para descrever a influência do movimento do fluido na forma das estruturas encontradas, sem levar em conta seu crescimento.

### 3.1 Agregação limitada por difusão (DLA)

O algoritmo de Agregação limitada por difusão, DLA (*diffusion-limited aggregation*), foi proposto por Witten e Sander [15, 44] em 1981 como uma ferramenta computacional simples capaz de simular agregados dendríticos e fractais. As formas resultantes da sua aplicação são semelhantes às aquelas encontradas em diversos processos naturais e industriais.

Este algoritmo não considera nenhum tipo de força, apenas a componente difusiva do movimento das partículas. Desta maneira, a despeito da complexidade dos processos reais envolvidos, figuras formadas pelos processos mais distintos como o crescimento de bactérias, mistura de fluidos viscosos ou eletrodeposição (ver Seção 1.1) são facilmente reproduzidas por este modelo [45]. Os agregados formados por ele são figuras ramificadas fractais, que possuem simetria de escala, i.e., pequenas regiões quando ampliadas são semelhantes à figura de onde elas foram tiradas. O traço comum a todos esses processos é que a componente difusiva do movimento é predominante.

O algoritmo de DLA começa com uma partícula colocada no centro de uma rede quadrada. Uma a uma, outras partículas são lançadas de um ponto distante, aleatoriamente escolhido sobre esta rede. Cada uma das partículas executa um movimento conhecido como *caminhada aleatória*, até atingir uma posição vizinha a uma partícula que pertence ao agregado. A Figura 3.1 ilustra o movimento executado por uma partícula numa rede quadrada bidimensional até atingir o agregado. Nesse momento ela se junta a ele, e outra partícula é lançada.

O movimento de caminhada aleatória, também chamado de *movimento browniano*, foi notado pela primeira vez pelo botânico escocês Robert Brown em 1827

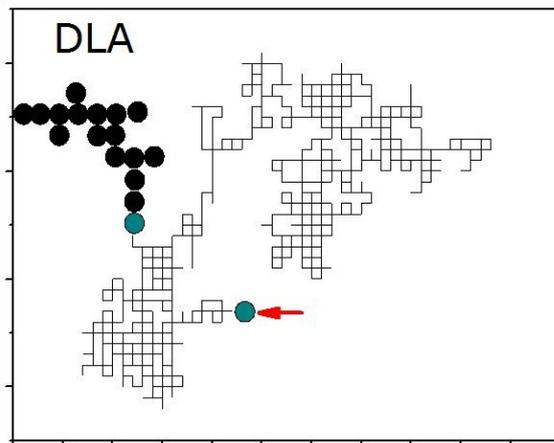


Figura 3.1: Exemplo da caminhada de uma partícula no algoritmo de DLA bidimensional. A partícula representada por um círculo verde executa um movimento tipo *caminhada aleatória* até atingir a região vizinha ao agregado, representado na figura pelo conjunto de círculos pretos.

[46]. Ele observava o movimento do pólen de flores suspensas sob a superfície da água, e notou que esse movimento não seguia um padrão definido. Erroneamente, ele interpretou esse fenômeno como uma forma de vida. Só em 1905, A. Einstein [47] formulou uma teoria que explicaria este fenômeno, que envolve processos estocásticos, usando argumentos termodinâmicos. Em resumo, o movimento dos grãos de pólen resulta das colisões com as moléculas de água. Einstein publicou diversos trabalhos sobre este assunto, em particular sua tese de doutoramento [48], criando, por exemplo, o conceito de coeficiente de difusão (ver Seção 2.1.2), e o cálculo do raio das moléculas da água. Os trabalhos de Einstein sobre o movimento browniano tiveram enorme impacto na formulação e aceitação da hipótese atômica da matéria [49].

No modelo de DLA bidimensional, as partículas têm a cada passo quatro possibilidades de movimento: à direita, à esquerda, acima ou abaixo, todas elas com a mesma probabilidade,  $p_i = 1/4$  (Fig. 3.2).

Após um grande número de passos a partícula atingirá uma das posições vizinhas ao agregado, e se cola a ele, formando assim, uma figura dendrítica como a mostrada na Figura 3.3. Nenhuma regra de colagem, ou reorganização da rede

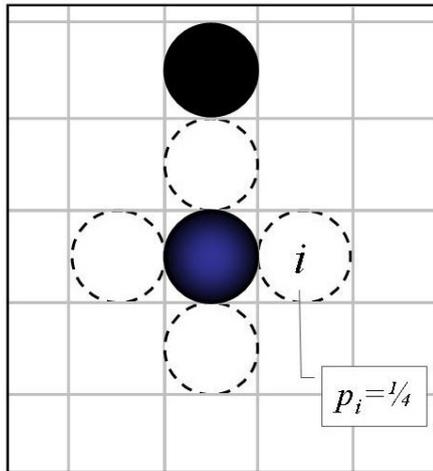


Figura 3.2: Esquema de caminhada para o algoritmo de DLA, numa rede quadrada, a partícula livre (círculo azul) pode se mover para qualquer uma das quatro novas posições com a mesma probabilidade.

é usada. Isso quer dizer que ao atingir a posição vizinha ao agregado a partícula necessariamente se junta a ele, e permanece nesta mesma posição até o fim do processo.

Embora seja um processo que normalmente requer muito tempo de computação, este modelo permite que sejam produzidos agregados com um número de partículas menor do que o número de partículas real, pois a propriedade de simetria de escala típica dos fractais permite que a escala seja reduzida sem que se percam as propriedades geométricas da estrutura [44].

### 3.1.1 DLA modificado

Embora o algoritmo tradicional de DLA consiga reproduzir o padrão fractal encontrado em um grande número de processos sem levar em conta qualquer força ou interação, esta abordagem não é suficiente para reproduzir mudanças em parâmetros experimentais, tais como quantidade de alimento disponível numa colônia de bactérias [2], umidade do ar em descargas elétricas [3] e as forças presentes no fenômeno da eletrodeposição [31].

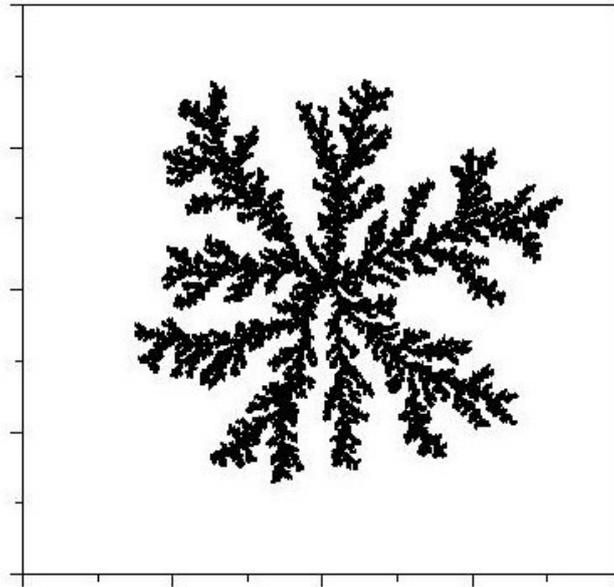


Figura 3.3: Agregado formado usando o algoritmo de DLA, com 100.000 partículas.

Para contemplar as variações características destes fenômenos pode-se modificar o algoritmo de DLA das seguintes maneiras:

1. Mudança nas regras de colagem. Mudando a probabilidade de uma partícula se juntar ao agregado quando ela o toca, permitindo, com alguma probabilidade, que a partícula não se cole automaticamente [42].
2. Mudança nas regras da caminhada. Fazendo com que a caminhada não seja unicamente difusiva, mas que a probabilidade seja diferente em cada direção e a cada novo passo, incluindo as condições particulares do problema em questão.
3. Mudança na rede sobre a qual a partícula caminha. Retirando a rede quadrada, i.e., o passo da partícula não é mais sorteado entre 4 direções

perpendiculares, mas em ângulos quaisquer.

A mudança do item (1) basicamente produz agregados mais densos do que os produzidos pelo modelo original, pois torna possível que uma dada partícula penetre mais no interior da estrutura. Os itens (2) e (3) são as modificações adotadas neste trabalho.

O algoritmo modificado, assim como o DLA original, começa com uma partícula no centro de uma rede, que representa o início do agregado. A cada passo, uma nova partícula é lançada de uma posição distante dele. A partícula percorrerá a rede até atingir a vizinhança do agregado, quando então se cola a ele, mantendo sua posição até o final do processo. A diferença, agora, é que seu movimento será guiado pelas probabilidades calculadas a cada passo que ela der.

A idéia principal presente neste modelo é guiar a partícula com maior probabilidade para a região onde a energia potencial é menor. Desta forma, conhecendo as forças que serão usadas, escreve-se suas correspondentes energias potenciais na posição da partícula,  $U_p$  e nas possíveis novas posições  $U_{i=1,4}$ . A diferença entre essas energias  $\Delta U_i$  dada por:

$$\Delta U_i = U_i - U_p, \quad (3.1)$$

é utilizada para obter o valor da probabilidade,  $p_i$ , em cada uma das novas posições  $i = 1, 2, 3, 4$ . O valor associado à energia das quatro possíveis novas posições  $i$ , é então dada por:

$$p_i = e^{(-\gamma \Delta U_i)} \quad (3.2)$$

onde  $\gamma$  é a constante relacionada a difusividade do movimento, e é inversamente proporcional à temperatura,  $T$  ( $\gamma = 1/k_B T$ ). No caso particular  $\gamma = 0$ , volta-se ao

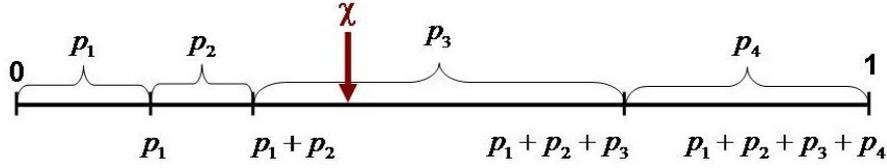


Figura 3.4: Esquema ilustrativo do sorteio da nova posição da partícula, para as quatro direções com probabilidades,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  e  $p_4$ .

algoritmo original de DLA, e o movimento é totalmente difusivo.

Que leva à probabilidade de cada uma delas:

$$\wp_i = \frac{p_i}{\sum_{i=1}^4 p_i} \quad (3.3)$$

A probabilidade é usada para escolher a direção do próximo passo da partícula na rede, e é calculada usando o valor da diferença das energias potenciais nessas posições. Para escolhê-la sorteia-se um número aleatório  $\chi$ , entre 0 e 1 (como mostrado na Fig. 3.4), e a partícula se dirige para a posição  $i$  se o valor de  $\chi$  sorteado estiver entre  $\sum_{i=1}^{i-1} \wp_i$  e  $\sum_{i=1}^i \wp_i$ .

Então, um novo passo é sorteado, e assim sucessivamente, até que a partícula se encontre na vizinhança do agregado e se cole a ele, quando uma nova partícula é lançada. Este processo é repetido até que seja atingida a condição escolhida para pará-lo, que pode ser, por exemplo, o número total de partículas, o tempo de máquina, ou o tamanho da figura.

No presente trabalho, para o cálculo das energias potenciais, as seguintes forças foram consideradas: Eletroestática – relacionada ao caráter iônico das partículas –; Lorentz – devido ao movimento de partículas carregadas sob ação de um campo magnético perpendicular ao plano do seu movimento –; e magnética –

considerada quando as partículas em questão tinham momentos magnéticos.

A energia potencial elétrica,  $U_{eletrica}$ , (Eq. 2.4) é calculada levando em consideração a energia elétrica de todas as partículas que fazem parte do agregado. Por isso, a cada nova partícula,  $j$ , adicionada a ele, sua contribuição  $\kappa q_{particula} \frac{q_j}{|r|}$  é somada à energia em todas posições,  $\vec{r}$ , da rede. Os parâmetros importantes deste termo da energia são: a carga  $q$  das partículas e a constante  $\kappa$ , relacionada à tensão nos terminais da bateria,  $v$ .

Quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção do movimento ( $\vec{B} = B_z \hat{z}$ ) tem-se o termo de Lorentz. Para o termo de “potencial” de Lorentz,  $U_{Lorentz}$ , é necessário discretizar a equação que relaciona a força ao potencial, o que foi feito da seguinte forma:

$$\vec{\nabla} U_{Lorentz} = -\vec{F}_{Lorentz} \Rightarrow \left( \frac{\Delta U_{Lorentz}}{\Delta r} \right)_i = -(\vec{F}_{Lorentz})_i \quad (3.4)$$

As componentes  $x$  e  $y$  do potencial de Lorentz, são aproximadas por:

$$(\Delta U_{Lorentz})_x = -qu_y B_z \Delta x \quad (3.5)$$

$$(\Delta U_{Lorentz})_y = qu_x B_z \Delta y \quad (3.6)$$

onde  $q$  é a carga das partículas,  $\Delta x$ ,  $u_x$  e  $\Delta y$ ,  $u_y$  são o deslocamento da partícula e a velocidade, nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. A velocidade foi calculada, tomando a distância,  $l = \sqrt{l_x^2 + l_y^2}$ , entre sua posição atual e as últimas  $n$  posições, e dividindo pelo número de passos,  $n$  (equivalente ao tempo),  $u_x = l_x/n$  e  $u_y = l_y/n$ .

O termo magnético da energia,  $U_{mag}$ , que surge quando se associam às partículas um momento magnético,  $\mu$ , é calculado usando a Equação 2.14. Foi feita, também, a hipótese de que o momento magnético das partículas se orienta sempre exatamente na direção do campo magnético total na posição em que se encontra a partícula. Esta hipótese implica que o módulo da energia potencial será sempre o maior possível, já que ele corresponde à menos o produto escalar entre o momento magnético e o campo total. Cada partícula que se junta ao agregado adiciona a sua contribuição,  $B_i$  para o campo magnético total usado para o cálculo do potencial. Assim como o potencial elétrico, este campo – e portanto a energia potencial magnética – permanece constante durante todo o percurso de uma partícula, pois eles dependem apenas das posições das partículas no agregado.

Com isso, o potencial total usado para calcular as probabilidades para cada uma das direções ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), é dado por:

$$\Delta(U_{total})_i = (U_{eletrico})_i + (U_{Lorentz})_i + (U_{mag})_i \quad (3.7)$$

Uma delas é sorteada como na Figura 3.4 e a partícula se move na direção escolhida. Este processo é repetido, e desta forma a partícula se movimenta pela rede até que atinja o agregado. Fazendo parte dele, as energias potenciais elétrica e magnética são recalculadas incluindo a contribuição desta nova partícula do agregado. Outra partícula é lançada, e todo o processo recomeça.

Algumas modificações adicionais podem ser feitas de forma a aprimorar o modelo. A primeira delas adiciona o parâmetro extra tamanho do passo,  $\delta$ , cujo valor a priori é 1. No entanto, embora diminua o tempo de máquina utilizado para conseguir os resultados, a flutuação deste parâmetro para valores não muito altos

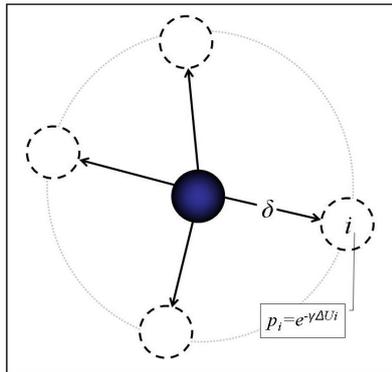


Figura 3.5: Esquema de caminhada para o algoritmo de DLA modificado sem rede.

( $\delta < 10$ ) não se mostrou relevante para o resultado. De fato, ele equivale apenas a uma mudança de escala da rede.

Uma importante modificação diz respeito à forma da rede, até então quadrada. Esta ferramenta foi criada para evitar efeitos da forma da rede nos resultados com campo magnético aplicado no plano do movimento, cujo envelope é retangular. Neste caso, as quatro possíveis posições para onde a partícula se encaminha não são mais necessariamente perpendiculares, mas estão distribuídas aleatoriamente sobre um círculo de raio,  $\delta$ , como mostrado na Figura 3.5.

### 3.2 Dimensão fractal

Uma das características usadas para definir se uma estrutura é fractal ou não é a simetria de escala, i.e., se um objeto mantém a mesma forma quando uma parte de sua estrutura sofre uma operação de dilatação. É dito então que esta estrutura tem simetria de escala. Objetos não fractais não necessariamente conservam suas características geométricas, se ao invés do todo, considera-se apenas uma pequena parte dele. No entanto, para objetos ditos fractais, retirar um pedaço e aplicar uma transformação de simetria implica encontrar uma estrutura similar à

original. Esse tipo de estrutura pode ser auto-similar – quando, uma operação simples de dilatação por um dado fator igual em todas as direções, faz um pedaço voltar a ser igual ao todo –, ou auto-afim – quando este fator é diferente para cada uma das direções. A invariância de escala é uma propriedade bastante útil no desenvolvimento de ferramentas computacionais, pois permite que se caracterize as estruturas usando um menor número de partículas.

Um dos mais simples objetos matemáticos fractais é o conjunto de Cantor (ver Seção 1.1). Ele é formado partindo-se de uma linha reta. Este primeiro intervalo é cortado em três segmentos iguais, donde um deles – o central – é retirado. Faz-se o mesmo com os dois segmentos restantes: são divididos em três partes, retirando-se o segmento central. Este procedimento é então repetido com todos os segmentos de reta que sobram a cada iteração,  $k$ . Temos então, em todos os passos um número  $N_k = 2^k$  de retas idênticas à original, ou auto-similares, de comprimento  $\ell_k = (1/3)^k$ . O processo pode ser repetido indefinidamente ( $k \rightarrow \infty$ ), restando então uma coleção de pontos, que é exatamente o Conjunto de Cantor. A questão que se coloca é: qual é, então, a dimensão do espaço em que essa figura está encerrada?

Para discutir essa questão, começaremos definindo o “volume”  $V(\ell)$  ocupado por um objeto em uma dada dimensão  $d$ ; ele é proporcional ao número  $N_\ell$  de segmentos de “comprimento”  $\ell^d$ , que cabem dentro deste objeto:

$$V(\ell) = N_\ell \ell^d \tag{3.8}$$

Espera-se além disso que  $N_\ell \sim \ell^{-d}$ , pois o volume não varia se a unidade de

medida,  $\ell$ , muda. Com isso teremos:

$$N_\ell = \ell^{-d} \Rightarrow d = \frac{\ln N_\ell}{\ln(1/\ell)} \quad (3.9)$$

Para um objeto não fractal,  $d$  é a dimensão do espaço em que o objeto está; no caso de uma linha, como a original do conjunto de Cantor,  $d = 2$ . Para uma figura fractal, como a coleção que sobra depois de infinitas iterações neste conjunto, a dimensão fractal (ou dimensão de Hausdorff) [9],  $D_f$  é dado por:

$$D_f = \lim_{\ell \rightarrow \infty} \frac{\ln N_\ell}{\ln(1/\ell)}, \quad (3.10)$$

a qual para o conjunto de Cantor é igual a  $D_f = \frac{\ln 2^k}{\ln 3^k} = 0,639$ . A dimensão de uma estrutura fractal é portanto menor do que a dimensão do espaço em que ela é representada. Esta é uma importante propriedade das estruturas fractais, bastante explorada na literatura.

Para uma figura formada pelo algoritmo de DLA este valor é  $D_f = 1,7 \pm 0,2$  [44]. O valor da dimensão fractal é, por exemplo, relacionado à função de correlação que aparece em estruturas deste tipo. A função de correlação da densidade,  $\rho$  de partículas para um objeto fractal, num círculo de raio  $r$ , tal como os agregados obtidos por DLA, obedece a seguinte relação [44]:

$$\langle \rho(r' + r)\rho(r') \rangle \sim r^{D_f - d} \quad (3.11)$$

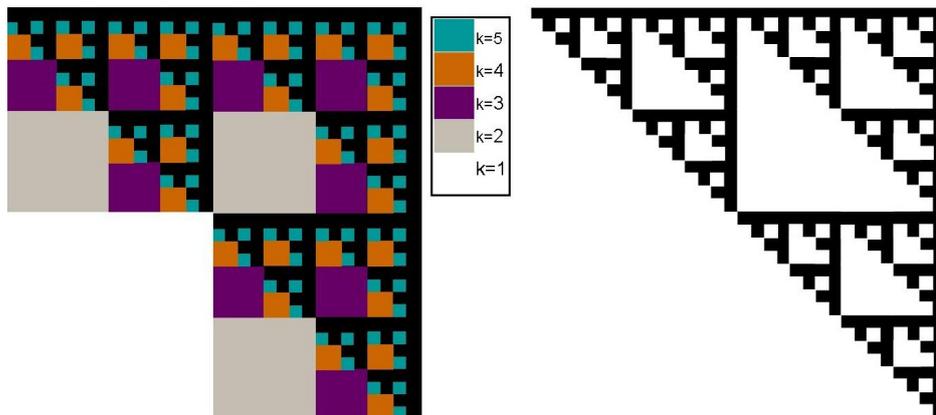


Figura 3.6: À direita, o exemplo de regra de construção de uma estrutura fractal. A cada iteração  $k$  (representada por uma cor diferente) um quadrado de lados iguais a  $(L/2)^k$  (onde  $L$  é o lado da caixa original) é retirado do conjunto, levando então, após 5 iterações do algoritmo, à estrutura à esquerda.

### “Box-counting”

Como foi visto, a dimensão fractal é uma importante ferramenta para caracterização de estruturas fractais; um dos métodos usualmente empregado para calcular seu valor é o chamado *box-counting* (para maiores detalhes acerca de outras formas de fazê-lo consultar [9, 8]).

Para ilustrar este método, imagina-se um fractal construído com a seguinte regra: Divida os dois lados de um quadrado preenchido em dois, obtem-se então quatro quadrados, deles retire o que está à esquerda e abaixo. Este procedimento é então repetido um número  $k$  de vezes com todos os quadrados ainda preenchidos, como mostrado na Figura 3.6. A cada iteração sobram  $3^k$  quadrados de lados iguais à  $(1/2)^k$  do lado  $L$  do quadrado inicial.

Depois de 5 iterações encontra-se uma figura como a que é mostrada na Figura 3.6(b). Esta figura é notoriamente um fractal, e portanto tem um valor de dimensão fractal menor do que o valor da dimensão de um quadrado, igual à 2. Este valor

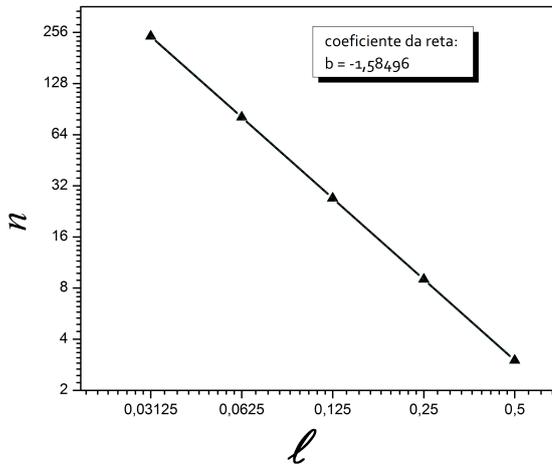


Figura 3.7: Cálculo da dimensão fractal usando os valores encontrados na Figura 3.6(b).

pode ser calculado analiticamente, e é exatamente (fazendo  $L = 1$ ):

$$D_f = \frac{\ln(3^k)}{\ln(2^k)} = 1,5849\dots \quad (3.12)$$

Para calculá-la usando o método de *box-counting*, voltemos à caixa de lado  $L = 1$ , que envolve a figura. No primeiro passo, divide-se o lado da caixa em 2, i.e., em  $4 = 2^2$  quadrados de lado  $\ell_1 = 1/2$ , e conta-se quantos deles,  $n_1$ , estão preenchidos por pelo menos uma região preenchida. Daí, novamente, divide-se o lado do quadrado anterior em duas partes iguais, e teremos  $16 = 2^{2 \times 2}$  quadrados de lado  $\ell_2 = 1/4$ , dos quais,  $n_2$  estarão preenchidos com pelo menos um quadrado preto. O procedimento é então repetido  $k$  vezes, de forma a ter  $k$  pares  $(\ell_k, n_k)$ , e traçar um gráfico. A dimensão fractal,  $D_f$ , é igual ao inverso do coeficiente da reta obtida, numa escala *log-log*.

A Figura 3.7 apresenta um exemplo deste cálculo para o fractal da Figura 3.6b. Os cinco pontos marcados no gráfico são os valores obtidos para as 5 iterações da figura. O coeficiente da reta  $b = -1,58496$  foi calculado usando os pontos do gráfico pelo o método dos mínimos quadrados.

Para o fractal do exemplo aqui apresentado, o valor encontrado geometricamente é exatamente igual ao analítico. Evidentemente, para estruturas mais complexas não é possível calcular o valor exato da dimensão fractal, com isso o método geométrico é a única ferramenta acessível normalmente.

### 3.3 Método de Elementos finitos

O Método de Elementos finitos é uma técnica numérica usada para aproximar as soluções de uma equação diferencial ou integral, eliminando pelo menos em parte sua complexidade, de forma a obter uma solução integrável e contínua na região escolhida, e que satisfaça as condições de contorno impostas ao problema. Este método é particularmente empregado em aplicações industriais, especialmente em geometrias muito complexas ou variáveis, e em problemas de engenharia e desenvolvimento de produtos (ver [50] para exemplos detalhados das aplicações).

O ponto inicial dele é a divisão geométrica da região escolhida, ou domínios, em pequenas intervalos a que se chamam *meshes* – ou elementos da malha. Para um problema unidimensional, esses intervalos são intervalos de reta sucessivos. Os pontos onde eles se tocam chamam-se vértices, ou pontos nodais. Para o caso bidimensional, os elementos em que dividem o domínio são normalmente triângulos (podendo ser também quadrados ou polígonos). Enquanto que para um domínio tridimensional, eles usualmente são tetraedros.

Cada elemento da malha se relaciona com os seus vizinhos pelos seus vértices e lados comuns, e no caso tridimensional pelas faces das figuras geométricas. Pontos isolados do domínio em que haja condições especiais são considerados vértices. Os pontos nodais asseguram a continuidade das equações, pois eles funcionam como o principal vínculo entre elementos vizinhos.

Um exemplo de malha em duas dimensões é mostrado na Figura 3.8, onde a região a ser estudado foi dividida em pequenos triângulos. O tamanho dos elementos da malha é um ingrediente muito importante para a precisão do resultado. A malha é normalmente menor e mais numerosa nas regiões próximas a fronteiras

entre domínios, ou naquelas onde foi imposta alguma condição especial.

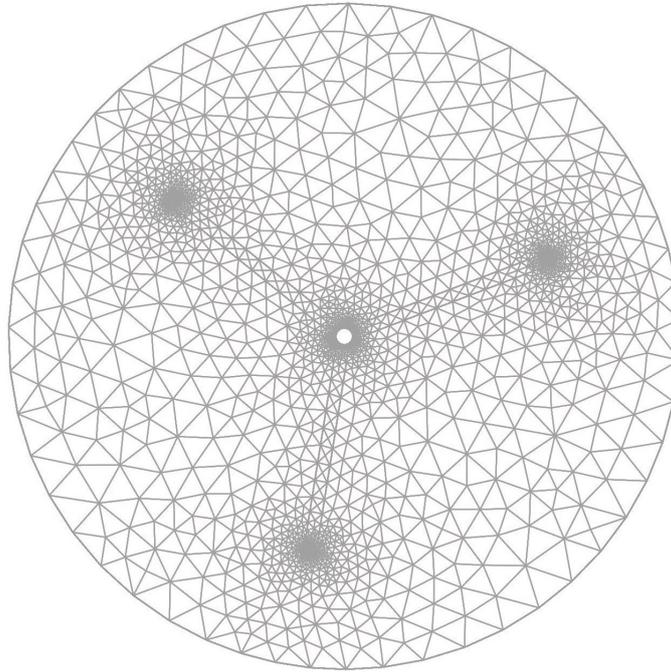


Figura 3.8: Exemplo de malha para um domínio bidimensional.

A partir desta malha, das condições de contorno nos domínios e das equações que governam os fenômenos envolvidos, pode-se introduzir aproximações para as variáveis dependentes. A idéia é descrever estas variáveis em função de um número finito de parâmetros, usando uma função de base de ordem bem definida. A solução é tanto melhor quanto maior for a ordem desta função.

Supomos, por exemplo, um problema em uma dimensão, com função de base linear,  $u(x)$  é a variável da equação do problema, num intervalo de  $x$  entre 0 e 2. Os valores desta variáveis nos pontos nodais são conhecidos tais que  $u(0) = u_0$ ,  $u(1) = u_1$  e  $u(2) = u_2$ . Esses são os graus de liberdade do problema. O domínio é dividido numa malha contendo dois elementos:  $0 < x < 1$  e  $1 < x < 2$ . A partir

daí pode-se escrever a variável  $u$  em função de funções de base,  $\varphi_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ):

$$u(x) = u_0\varphi_0 + u_1\varphi_1 + u_2\varphi_2 \quad (3.13)$$

Para que obedeam as condições do problema as funções de base lineares podem ser escritas da seguinte forma:

$$\varphi_0 = \begin{cases} 1-x & \text{se } (0 < x < 1) \\ 0 & \text{se } (1 < x < 2) \end{cases}$$

$$\varphi_1 = \begin{cases} x & \text{se } (0 < x < 1) \\ 1-x & \text{se } (1 < x < 2) \end{cases}$$

$$\varphi_2 = \begin{cases} 0 & \text{se } (0 < x < 1) \\ x-1 & \text{se } (1 < x < 2) \end{cases}$$

A partir desta base e dos valores definidos nos pontos nodais, tem-se a função  $u(x)$  descrita em todo o domínio. Este tratamento, pode então ser extrapolado para geometrias em mais dimensões. Um exemplo de um problema bidimensional – a solução da equação de Poisson – usando este método pode ser encontrada em [29].

Pode-se ainda melhorar a precisão aumentando o número de intervalos, e/ou a ordem das funções de base – por exemplo, usando funções quadráticas para as equações de  $\varphi_i$ .

Além deste, outros refinamentos são possíveis, tais como uma malha móvel – usada no caso em que a geometria muda ao longo do processo – e refinamento dos elementos da malha em certas regiões mais do que em outras. Essas adaptações da

malha são amplamente utilizadas, para o caso de problemas bastante complexos.

### Método de Elementos finitos no problema da eletrodeposição numa célula circular

Nesta parte do trabalho, o Método de Elementos finitos foi usado para estudar os efeitos do campo magnético no movimento do fluido, e sua consequente influência sobre a forma dos agregados obtidos experimentalmente [33].

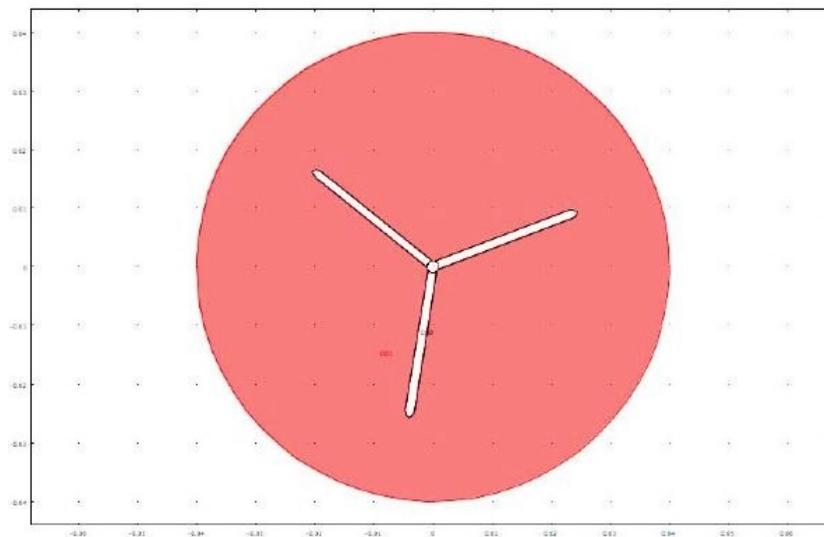


Figura 3.9: Geometria usada para produzir os resultados usando o Método de Elementos finitos. A região rosa representa o fluido, e a região branca é o domínio sólido que representa o agregado já crescido, preso ao catodo central. O círculo externo, de raio 4 cm representa o anodo, enquanto o catodo é representado pelo círculo interno de raio 2 mm.

Os resultados mostrados neste trabalho foram produzidos usando o software comercial *COMSOL Multiphysics* [50], com uma geometria inspirada no resultado experimental mostrado na Figura 2.10, onde 3 braços maiores crescem ra-

dialmente separados por uma distância angular de aproximadamente  $120^\circ$ .

A Figura 4.32 ilustra a geometria utilizada. A região rosa representa o fluido, e os três braços brancos representam o agregado já crescido, presos ao catodo central. Exteriormente, uma circunferência de raio 4 cm representa o anodo, enquanto que no centro, um pequeno círculo de raio 20 vezes menor, o catodo.

A aproximação bidimensional deste sistema não é propriamente um problema, embora seja preciso adaptar cuidadosamente alguns parâmetros. Essa aproximação é possível na medida em que o plano em que se estendem os resultados numéricos representa o plano médio entre as paredes superior e inferior, no qual a velocidade média num escoamento é máxima.

## Mecânica

Os braços são estruturas elásticas, que se deformam quando sua fronteira está sob pressão do fluido, ou submetida a uma força. A deformação (para pequenos volumes) é relacionada ao módulo da pressão,  $p = F/A$ , pelas constantes elásticas próprias de cada material, obedecendo as Equações 3.14 para o alongamento na direção perpendicular à força, e Eq. 3.15, para a deformação no sentido da força. A Figura 3.10 ilustra a deformação de um retângulo, sob ação de uma força  $\vec{F}$  aplicada sobre a superfície  $A$ . O retângulo liso representa a figura original e o hachurado, a figura depois da deformação.

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \frac{F}{A} \quad (3.14)$$

O Módulo de Young,  $E$ , é a constante que relaciona a força externa à variação da dimensão,  $l$ , paralela a ela (ver Fig. 3.10). Esta constante tem unidade de pressão, e para materiais ditos lineares (que são a maioria) e pequenas deformações, é constante. No entanto, alguns materiais, como a borracha, apresentam não-linearidade em sua deformação. Ela é também relacionada à constante da mola  $k_H$  da lei de Hook por  $k_H = EA/l$ .

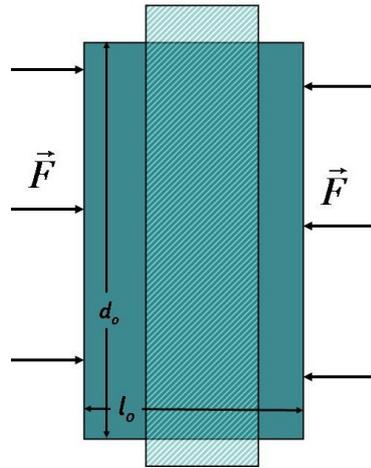


Figura 3.10: Esquema de deformação de um bloco sólido produzido por uma força de magnitude  $F$ .

Na direção normal à força, a variação do comprimento normal,  $d$ , é relacionada à força por uma constante adicional  $\nu$  chamada de Coeficiente de Poisson (ver Fig. 3.10). Este coeficiente tem seu valor variando entre 0 (materiais perfeitamente incompressíveis) e 0,5 (materiais totalmente elásticos) e se relaciona com a variação do comprimento e com a força pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\nu F}{E A} \quad (3.15)$$

A variação do volume,  $V_0$ , da estrutura implica que o coeficiente de compressibilidade,  $\chi$  é dado por:

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \chi \frac{F}{A} \Rightarrow \chi = \frac{3(1 - 2\nu)}{E} \quad (3.16)$$

Os valores desses coeficientes são tabelados para a maioria dos materiais.

Em resposta á força que o fluido faz sobre ele, o domínio sólido em nosso modelo (representado pelos três braços) se deforma. Um dos desafios da simulação foi permitir a deformação sem que a variação do volume total – fluido mais braços – fosse substancial, já que o fluido é incompressível e esta variação acarretaria a não conservação do volume total. Ao mesmo tempo é imprescindível que o volume dos braços varie localmente para que haja deformação. Este problema foi solucionado adaptando o valor de  $E$  e  $\nu$ , de forma que a variação de volume,  $\Delta V_0$  seja a menor possível, mantendo a elasticidade do material. Os valores usados foram:  $\nu = 0,499$  e  $E = 20 \times 10^6$  Pa.

A alteração do Módulo de Young,  $E$ , cujo valor usado na simulação foi 100 a 1.000 vezes maior do que o tabelado para o Ferro, foi adaptada, pois na realidade experimental os braços são bastante mais finos que a espessura da célula. Há uma estimativa de sua espessura (medida por raio X) em torno de  $1 \mu\text{m}$ , de tal forma que uma boa parte do escoamento do fluido não faz pressão sobre os braços, fluindo abaixo e acima deles. Com isso, a pressão efetiva sobre um braço é menor do que se a espessura dele fosse igual à da célula tratada. No resultado obtido na simulação, não existe a possibilidade do fluido passar ao largo dos braços, por isso, para escoar, ele deve necessariamente pressioná-los, aumentando de forma não realista a deformação.

### **Eletrocinética**

Num líquido condutor, de condutividade  $\sigma$ , com as condições de contorno nos eletrodos dadas por  $v(\text{catodo}) = 0$  V e  $v(\text{anodo}) = v_0$  V ( $v_0$  variou entre 1 e 10 V), é possível calcular o perfil do potencial elétrico, e conseqüentemente, a

densidade de corrente,  $j$ , que atravessa o fluido (Eq. 2.1).

No caso do sólido ser considerado condutor com uma condutividade finita,  $\sigma_b$ , calcula-se também o perfil do potencial e a corrente neste domínio (Eq. 2.1).

O valor da condutividade elétrica do fluido usado foi o correspondente ao da água salgada ( $\sigma = 1 \text{ S/m}$ ) [51], e para o sólido, o de um metal típico entre  $\sigma = 10 \text{ S/m}$  e  $\sigma = 10^5 \text{ S/m}$ .

### **Hidrodinâmica**

O movimento do fluido na região entre os eletrodos é descrito pela equação de Navier-Stokes (Eq. 2.10), tendo como força externa,  $\vec{f}$ , a Força de Lorentz (Eq. 2.7). Os valores de campo magnético aplicado usados na simulação são bastante próximos aos experimentais e variaram entre  $B = 0,1 \text{ T}$  a  $B = 5 \text{ T}$ .

A condição sobre a velocidade,  $\vec{u}$ , de um fluido qualquer a define como igual a zero próximo da fronteira com um sólido. Este vínculo na velocidade, é a condição de contorno da equação de Navier-Stokes. Nesta parte da solução, duas variáveis são resolvidas: a velocidade,  $\vec{u}$ , e a pressão,  $p$ . Esta solução dá a informação do movimento do fluido no interior da célula, e define a força que ele fará sobre os braços sólidos.

O valor da densidade do fluido usada no cálculo,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  [51], é igual ao valor tabelado da água, sendo assim realista em comparação à experiência.

A discussão que se apresenta aqui é quanto à viscosidade,  $\nu$ . Pois por se tratar da aproximação de um problema tridimensional numa geometria bidimensional, o uso do valor tabelado, como foi discutido acima para o Módulo de Young, não seria apropriado, já que estaria sendo ignorado, por exemplo, o escoamento do

fluido próximo da tampa e da superfície da célula. Por isso, o valor usado na simulação se estendeu entre  $\nu = 10^{-2}$  Pa s e  $\nu = 1$  Pa s, 10 a 1.000 vezes maior que o valor tabelado da água [51].

O termo viscoso aparece por duas vias. A primeira, o escoamento normal, entre elementos do próprio fluido, e a segunda pelo cisalhamento entre as paredes nas quais o fluido é encerrado. Para uma espessura supostamente grande como o caso da simulação, esta segunda é menos importante.

O termo de viscosidade da equação de Navier-Stokes,  $\nu \nabla^2 \vec{u}$ , tem a função de diminuir a magnitude da velocidade, e com isso a complexidade encontrada no seu perfil. Este mesmo efeito é observado no caso experimental, quando há redução da espessura da célula. Além disso, nota-se que tanto um quanto outro alteram o número de Reynolds (Eq. 2.11) da mesma forma, fazendo o regime de escoamento mais ou menos turbulento.

Por esta razão, investigou-se nesta parte do trabalho o paralelo entre a viscosidade e a espessura da célula, já que a segunda não pode ser incluída num modelo bidimensional.

---

O programa começa com o fluido inicialmente em repouso. Calcula-se o potencial elétrico na célula segundo as condições de contorno estabelecidas, este potencial gera a corrente elétrica, que é incluída na Equação de Navier Stokes pela Força de Lorentz. A velocidade e pressão no interior do fluido são calculadas por esta equação. A força da pressão somada à Força de Laplace (se houver) sobre o sólido, o deforma. Alterando o perfil do potencial elétrico, que se adapta a nova forma do agregado. Este processo é recursivo, até que o equilíbrio seja atingido.

E os resultados são considerados depois que o sistema entra em equilíbrio, quando não há mais mudança no perfil da velocidade no interior do fluido, nem qualquer mudança na deformação dos braços. Os resultados serão apresentados e discutidos detalhadamente no capítulo seguinte.

# Capítulo 4

## Resultados

Inúmeros processos físicos e químicos são responsáveis pela forma das estruturas obtidas por eletrodeposição. Fenômenos como viscosidade, difusão, anisotropia nas tensões superficiais, campos elétricos e magnéticos, pressão, temperatura, evaporação do fluido e gradientes de concentração e campos – além da forma e do arranjo experimental usado – influenciam a forma final destas estruturas.

Este trabalho pretende investigar, sob a ótica computacional, a eletrodeposição de metais em condições em que se obtém um agregado de morfologia dendrítica. No experimento estudado, um sal diluído em água preenche o espaço entre dois eletrodos circulares concêntricos submetidos a uma diferença de potencial,  $v$ . Seus íons são então separados em duas espécies, o cátion que se dirige ao centro, e o ânion que se dirige ao anel externo, produzindo uma corrente elétrica entre os eletrodos. No eletrodo de trabalho (central) ocorre uma reação chamada de redução de uma das espécies e a oxidação da outra espécie na solução (para mais detalhes ver Cap. 2). A variação da concentração,  $C$ , também pode produzir uma outra força difusiva na região muito próxima ao depósito (Seç. 2.1.2).

Durante o processo de deposição, onde se utiliza um campo elétrico, também podem ser aplicados campos magnéticos. Esses campos criam novas forças, alterando assim a forma final do depósito. Sendo este um problema aproximadamente bidimensional, pode-se separar o campo magnético aplicado em duas diferentes direções: perpendicular ou paralelamente ao plano de crescimento das estruturas, tendo efeitos diferentes também.

A aplicação de um campo magnético perpendicular à corrente elétrica entre os eletrodos produz estruturas semelhantes a espirais, em razão da *Força de Lorentz* (Seç. 2.1.3). por outro lado, quando o campo magnético é aplicado na mesma direção do crescimento do agregado, para materiais ferromagnéticos, observa-se uma impressionante quebra de simetria, na qual o envelope circular original passa a ter a forma retangular (Seção 2.2.2).

Métodos numéricos são frequentemente empregados para estudar quais dentre as forças mencionadas têm maior influência nestes processos. Neste trabalho foram usados os dois métodos descritos no capítulo 3.

O primeiro é uma modificação do algoritmo original de “Agregação limitada por difusão”, proposto originalmente por Witten e Sander [15], incluindo a interação eletrostática, e a deformação do campo elétrico produzido pelo agregado, além dos efeitos do campo magnético normal à superfície de crescimento – e com isso a energia relativa a Força de Lorentz–, e o caráter magnético das partículas e a energia de Zeeman – para um campo magnético aplicado no plano do crescimento do agregado. A partir dos agregados obtidos, outros parâmetros foram estudados, tais como dimensão fractal e orientação dos momentos magnéticos.

A simulação para campos normais indicou a necessidade de pesquisar outras

forças presentes, como a hidrodinâmica no interior do fluido. Para tal foi desenvolvida uma simulação usando Elementos finitos que torna possível estudar a dinâmica do fluido – usando a equação de Navier-Stokes – e a influência da Força de Lorentz, num agregado já crescido. Este modelo usando Elementos finitos se concentrou na influência do movimento do fluido sobre a deformação encontrada.

Os dois métodos dão conta de duas possibilidades diferentes de movimento gerado por esta configuração. No primeiro, são os íons como partículas isoladas do meio, que sentem as forças e têm suas trajetórias afetadas por ela. Na segunda parte, o fluido como um todo sente a ação das forças e é o conjunto (fluido mais íons em suspensão) que se movimenta sob ação da Força de Lorentz; este efeito é estudado pela Magnetohidrodinâmica (Seç. 2.1.4).

É importante também ressaltar que ambas simulações foram feitas sobre uma rede bidimensional, e que esta aproximação é possível graças às dimensões típicas do arranjo experimental, que consiste numa célula fechada de espessura entre 15 e 200  $\mu\text{m}$  e diâmetro de aproximadamente 4 cm.

## 4.1 Agregação limitada por difusão (DLA)

As mudanças feitas no algoritmo original de DLA para incluir as forças do problema tratado nesta tese são descritas detalhadamente na Seção 3.1.1.

Deve-se lembrar que as grandezas usadas nesta simulação não correspondem aos valores reais da experiência, mas possibilitam fazer uma análise qualitativa dos resultados e da relevância de certas interações. Como o interesse deste trabalho é lançar uma luz sobre quais são as forças envolvidas e como elas contribuem para cada um dos resultados observados, decidi, então, apresentar as grandezas usadas na simulação com DLA sem suas respectivas unidades. Tentarei mostrar, sempre que possível, os resultados em função de parâmetros adimensionais.

### 4.1.1 Na ausência de campo magnético

Adicionando ao comportamento difusivo do algoritmo de DLA o termo coulombiano, obteve-se na simulação uma componente que guia o movimento da partícula em direção ao centro. Além disso, cada nova partícula que se junta ao agregado se torna parte do catodo central, e portanto muda a forma do potencial elétrico a sua volta – principalmente, nas posições próximas ao agregado. A deformação das superfícies equipotenciais, produz um perfil como os mostrados na Figura 4.1.

Os resultados obtidos pela simulação serão apresentados e comparados com a classificação das formas apresentada na Seção 1.2, baseada na classificação proposta por Coey *et al.* [22]. Será analisada a relação entre a componente difusa devido à agitação térmica e a intensidade da componente elétrica usando o parâmetro adimensional  $K_e = qv/kT$ . Este parâmetro é maior quanto maior for a

influência efetiva da força elétrica que age sobre uma partícula de carga,  $q$  sujeita a uma diferença de potencial  $v$ , e diminui com o aumento da temperatura,  $T$ . Na situação extrema onde  $T \rightarrow \infty$  ou  $V \rightarrow 0$  ( $K_e \rightarrow 0$ ), volta-se ao modelo de DLA simples.

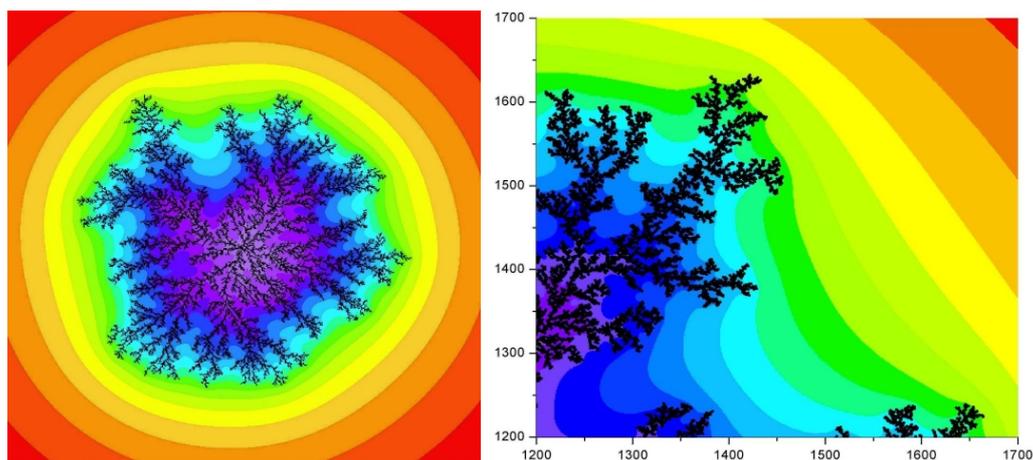


Figura 4.1: Mapa do campo elétrico próximo ao agregado, calculado usando  $v = 0,01$ . Abaixo: detalhe do quadrante superior direito de (a).

Embora ainda exista uma componente difusiva, quanto maior a tensão entre esses eletrodos mais fortemente guiado em direção ao centro o movimento da partícula se torna. Esta mudança na trajetória parece também afetar a morfologia do agregado resultante. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os agregados obtidos empregando desde o valor  $v = 0$  (DLA), até o valor máximo  $v = 1,0$  ( $K_e = 1$ ), com suas respectivas dimensões fractais calculadas (para detalhes do cálculo ver Sec. 3.2).

Não é possível variando apenas a voltagem entre os eletrodos obter todo o conjunto de morfologias encontradas em eletrodeposição, como no caso experimental, já que alguns parâmetros – como a concentração de íons na solução, por exemplo – não foram incluídos neste modelo.

Pode-se observar claramente que os agregados obtidos embora tenham o mesmo número de partículas ocupam uma área menor quando a diferença de potencial aumenta, indicando que ao guiar seu movimento para o centro a força elétrica induz a formação de braços mais radiais e um número menor de sub-braços. Os agregados mostrados nas figuras 4.3(c) e (d) são bem semelhantes aos chamados *radial denso*. O número de sub-braços aumenta a medida que  $v$  diminui, pois as partículas parecem ter sua caminhada menos guiada, e com isso parece gerar agregados (Fig. 4.2 (c), por exemplo) que podemos chamar *dendríticos densos*. Chegando até o caso onde o espalhamento pelo meio é tão grande que a forma *tipo DLA* é evidente (Figs. 4.2 (a) e (b)).

A dimensão fractal [5] é utilizada para caracterizar mudanças de densidade numa estrutura fractal. Para o caso bidimensional ela permite quantificar quanto mais perto de uma linha ( $D_f = 1$ ), ou de um círculo preenchido ( $D_f = 2$ ), está a estrutura analisada. O valor desta grandeza para um fractal obtido numa simulação usando DLA original é bem conhecido [44] sendo em torno de  $D_f^{DLA} = 1,70 \pm 0,02$ . No caso experimental, Matsushita *et al.* [5] calcularam a dimensão fractal para estruturas de Zinco crescidas usando eletrodeposição, e encontraram valores a partir de  $D_f = 1,66 \pm 0,03$ , quando a estrutura formada era o que eles classificaram como *tipo DLA*.

As dimensões fractais encontradas em função dos campos aplicados para os resultados da simulação são mostradas no gráfico da Figura 4.4. Embora intuitivamente o limite superior da dimensão fractal seja 2, este gráfico sugere um lento aumento da dimensão fractal a partir de aproximadamente  $v = 0,1$  ( $K_e = 0.1$ ). Esta estabilização da dimensão fractal por volta de  $D_f = 1,82$  [5] também é observada experimentalmente.

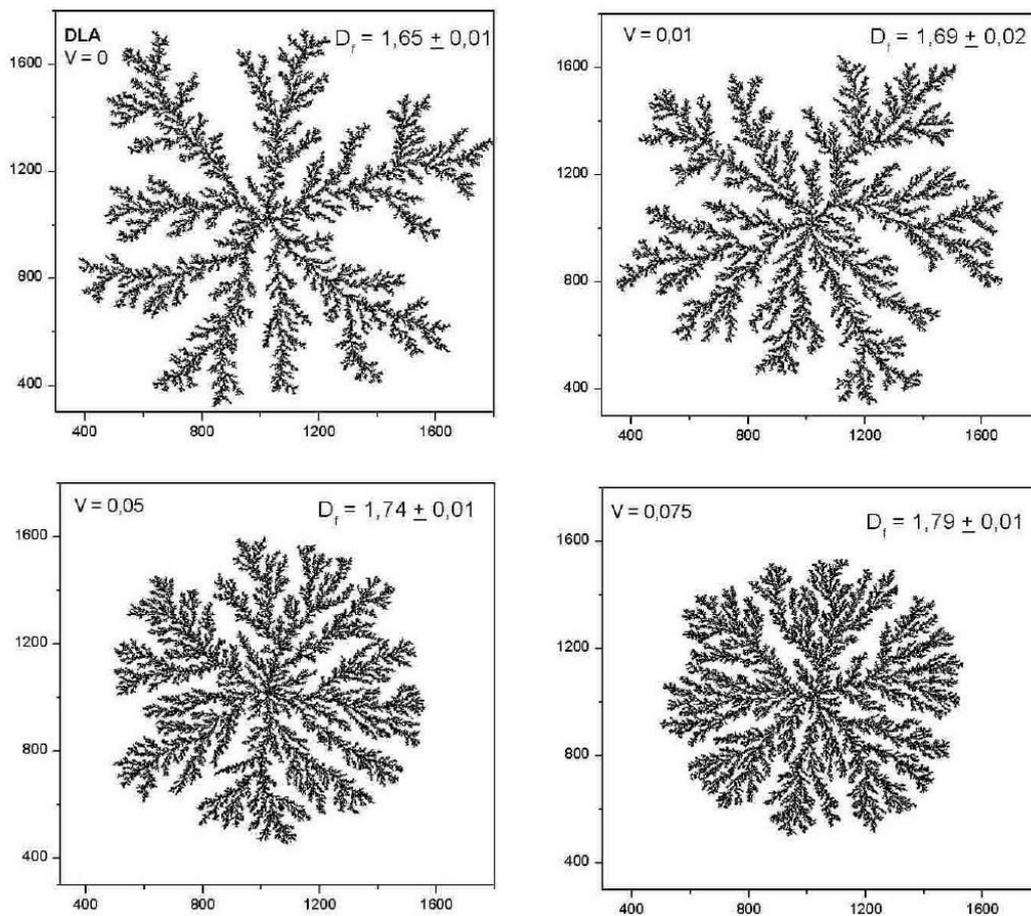


Figura 4.2: Variação da dimensão fractal em função do Potencial Elétrico. Todas as figuras são formadas por 100.000 partículas,  $1/kT = 1$ . (a)  $v = 0$  (b)  $v = 0,01$  (c)  $v = 0,05$  (d)  $v = 0,075$

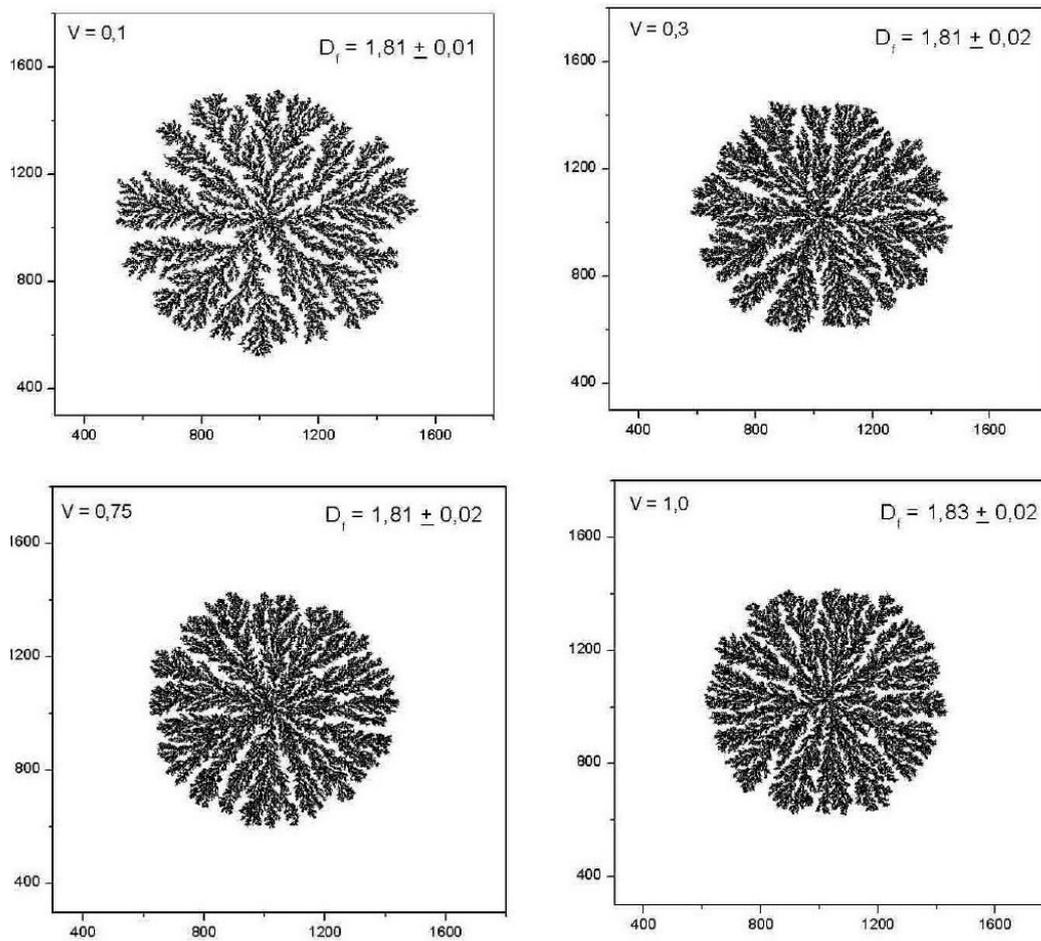


Figura 4.3: Variação da dimensão fractal em função do Potencial Elétrico. Todas as figuras são formadas por 100.000 partículas,  $1/kT = 1$ . (e)  $v = 0,1$  (f)  $v = 0,3$  (g)  $v = 0,75$  (h)  $v = 1,0$

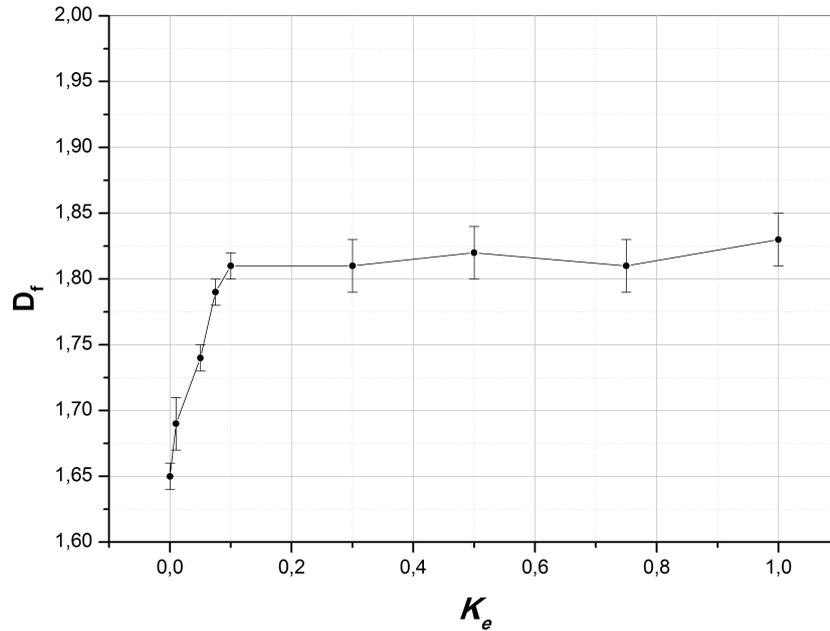


Figura 4.4: Variação da dimensão fractal em função de  $\nu$ .

A saturação é observada na simulação, pois a relação entre a agitação térmica – parte difusiva, que gera o movimento browniano – e a força elétrica – parte migratória, que puxa a partícula radialmente para o centro – permite uma certa liberdade ao movimento da partícula. Os casos extremos  $K_e = 0$  e  $K_e \rightarrow \infty$  representam, respectivamente, o algoritmo de DLA original e um círculo preenchido com outros pequenos círculos, onde  $D_f \rightarrow 2$  quando o raio das partículas,  $r_p$ , tende a zero ( $r_p \rightarrow 0$ ). Esta mesma força, quando a influência da agitação térmica e do espalhamento pelo meio são pequenos, faz com que a partícula se dirija diretamente para as pontas, gerando agregados mais radiais.

## 4.1.2 Campo magnético normal ao plano de crescimento do agregado

A inclusão da convecção guiada pela Força de Lorentz, num sistema até então unicamente guiado por uma força central de migração, introduz novas questões no problema. A principal consequência verifica-se na forma do agregado resultante, como foi observado nos experimentos, passando de uma simetria circular à forma de uma espiral. Outras mudanças também ocorrem no crescimento destas estruturas, como alterações na densidade e o crescimento assimétrico dos seus ramos ( ver Sec. 2.2.1).

A diferença de potencial entre os eletrodos que faz os íons de carga  $\pm q$  se moverem com velocidade  $\vec{u}_{\pm}$ , criando uma corrente efetiva,  $\vec{i}$ , que é a soma da corrente formada por ions positivos se dirigindo ao centro,  $\vec{i}_{+}$ , e a corrente  $\vec{i}_{-}$  formada pelos ions negativos que se movem no sentido oposto.

Quando o campo magnético,  $\vec{B}$ , é aplicado perpendicularmente à corrente total, uma força que é perpendicular a ambos – à corrente e ao campo – é induzida (Eq. 2.6), desviando o movimento das duas espécies na mesma direção.

A modificação do modelo de DLA proposta na Seção 3.1.1, de forma a incluir o campo magnético normal e a mudança que ele acarreta [52], assim como seus resultados, serão abordados nesta seção.

As Figuras 4.5(a) e (b) mostram agregados obtidos com adição do campo magnético, nas direções positiva e negativa do eixo  $z$ , comparados com o obtido sob mesmas condições na ausência de campo magnético (Fig. 4.2(b)).

O modelo conseguiu reproduzir a espiral e o aumento da dimensão fractal observado experimentalmente com a aplicação de campo magnético. No entanto,

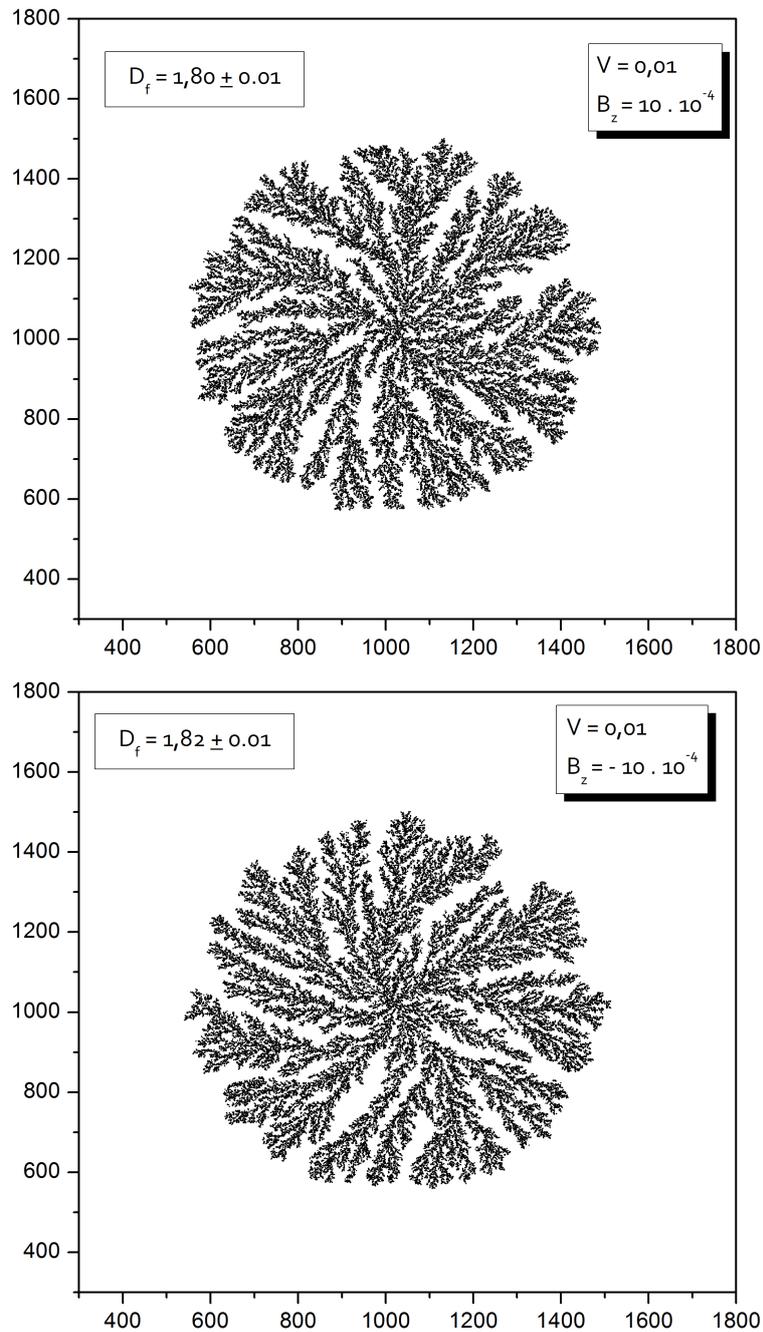


Figura 4.5: Resultado da simulação obtido para  $v = 0,01$  e campo magnético normal, e suas respectivas dimensões fractais calculadas: (a)  $B_z = 10 \times 10^{-4}$ ,  $D_f = 1,80 \pm 0,01$  (b)  $B_z = -10 \times 10^{-4}$ ,  $D_f = 1,82 \pm 0,01$ . (Na situação sem campo (Fig. 4.2(b)),  $B = 0$ , a dimensão fractal encontrada foi  $D_f = 1,68 \pm 0,02$ )

não manteve este comportamento quando a voltagem aumentou (Fig. 4.6), pois neste caso este aumento levou a um aumento da “velocidade” da partícula na sua caminhada que implica na redução do raio de sua trajetória. Com isso, ainda que o sentido da rotação de seu movimento esteja certo, a formação da espiral não é possível. É possível reproduzir o desvio do crescimento dos braços para um lado ou para outro dependendo do campo aplicado, mesmo quando a espiral não é evidente. Neste caso a dimensão fractal diminui em relação àquela calculada sem campo externo. Este modelo não consegue reproduzir a sensibilidade da dimensão fractal quanto a variação de campo aplicado, como observado experimentalmente.

Contudo, podemos explorar o caráter espiral dos agregados. Pots *et al.* [53] propuseram o método para cálculo da quiralidade para objetos bidimensionais que foi usado neste trabalho. Este método consiste em usar as posições,  $r_i$ ,  $r_j$  e  $r_k$ , de 3 partículas distintas do objeto, somando a contribuição de todos os conjuntos  $(i, j, k)$  ( $i \neq j \neq k \neq i$ ) possíveis para todas as partículas do agregado segundo a Equação 4.1 [53]. Esta grandeza tem a direção do eixo  $z$  e é positiva quando o objeto é girado no sentido anti-horário e negativa quando gira no sentido horário.

$$\vec{\chi} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left( \frac{|\vec{r}_{ij}| - |\vec{r}_{ik}|}{|\vec{r}_{ij}| + |\vec{r}_{ik}|} \vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{ik} \right) \quad (4.1)$$

Uma tentativa de usar esta grandeza para definir e comparar os resultados obtidos pela simulação foi testada. A figura 4.7 mostra a quiralidade calculada para diferentes situações de crescimento: usando o método original de DLA; acrescentando apenas a interação coulombiana; e com interação coulombiana e a ação de campos magnéticos normais positivo e negativo (para os agregados da Fig. 4.5). O resultado é apresentado em função do raio de corte usado no seu cálculo. Nos

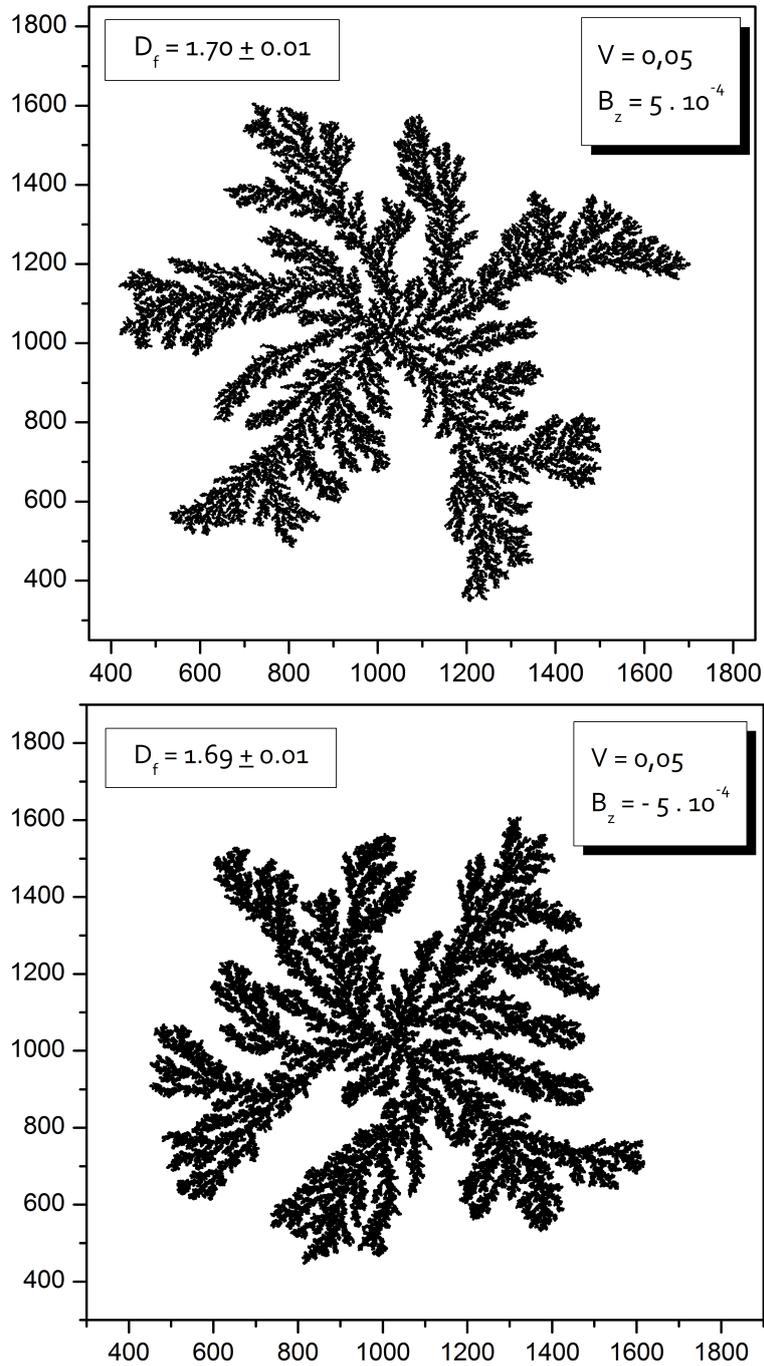


Figura 4.6: Resultado da simulação obtido para  $v = 0,05$  e campo magnético com valor: (a)  $B = 5 \times 10^{-4}$ ,  $D_f = 1,70 \pm 0,01$  (b)  $B_z = -5 \times 10^{-4}$ ,  $D_f = 1,69 \pm 0,01$

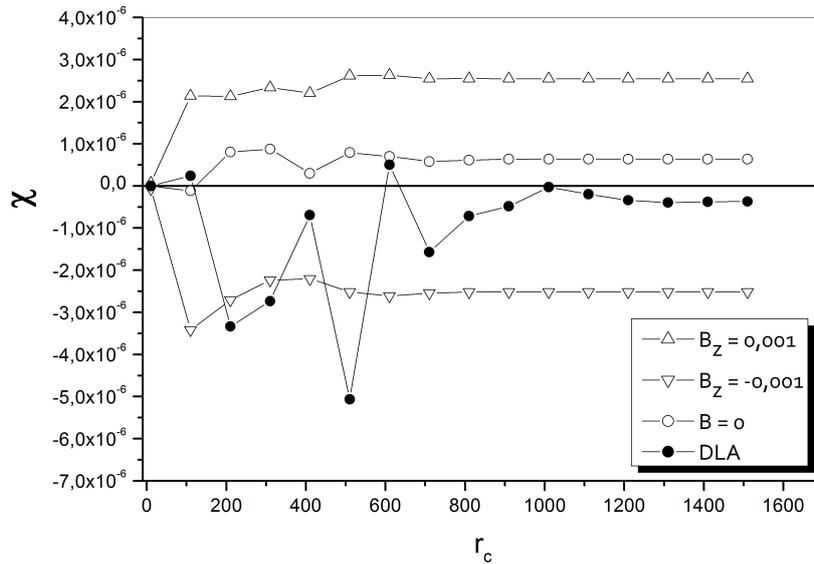


Figura 4.7: Quiralidades,  $\chi_z$ , calculadas para os agregados da figura 4.5 além do obtido pelo método de DLA original, em função do raio de corte,  $r_c$ .

casos mostrados na figura, levando em conta a velocidade média no cálculo da Força de Lorentz, é possível se obter a dependência correta da quiralidade com o campo magnético.

No entanto, no curso da obtenção dos resultados (Fig. 4.8) foi possível notar algo como uma temperatura “ótima”, valores em que a quiralidade é mais evidente (Fig. 4.9). Para temperaturas altas ( $1/kT < 0,3$ ) é intuitivo imaginar que o efeito do campo seja reduzido, em consequência da agitação térmica. O que acontece neste caso é que a partícula não consegue se desprender de seu movimento de rotação em volta do agregado, por ser a força de Lorentz a maior influência sobre seu movimento. Este resultado indica que não é suficiente, dada a complexidade das forças envolvidas, tratar uma única partícula movendo-se apenas sob ação dessas duas forças, é importante, como veremos mais adiante introduzir sua relação com o meio em que ela está.

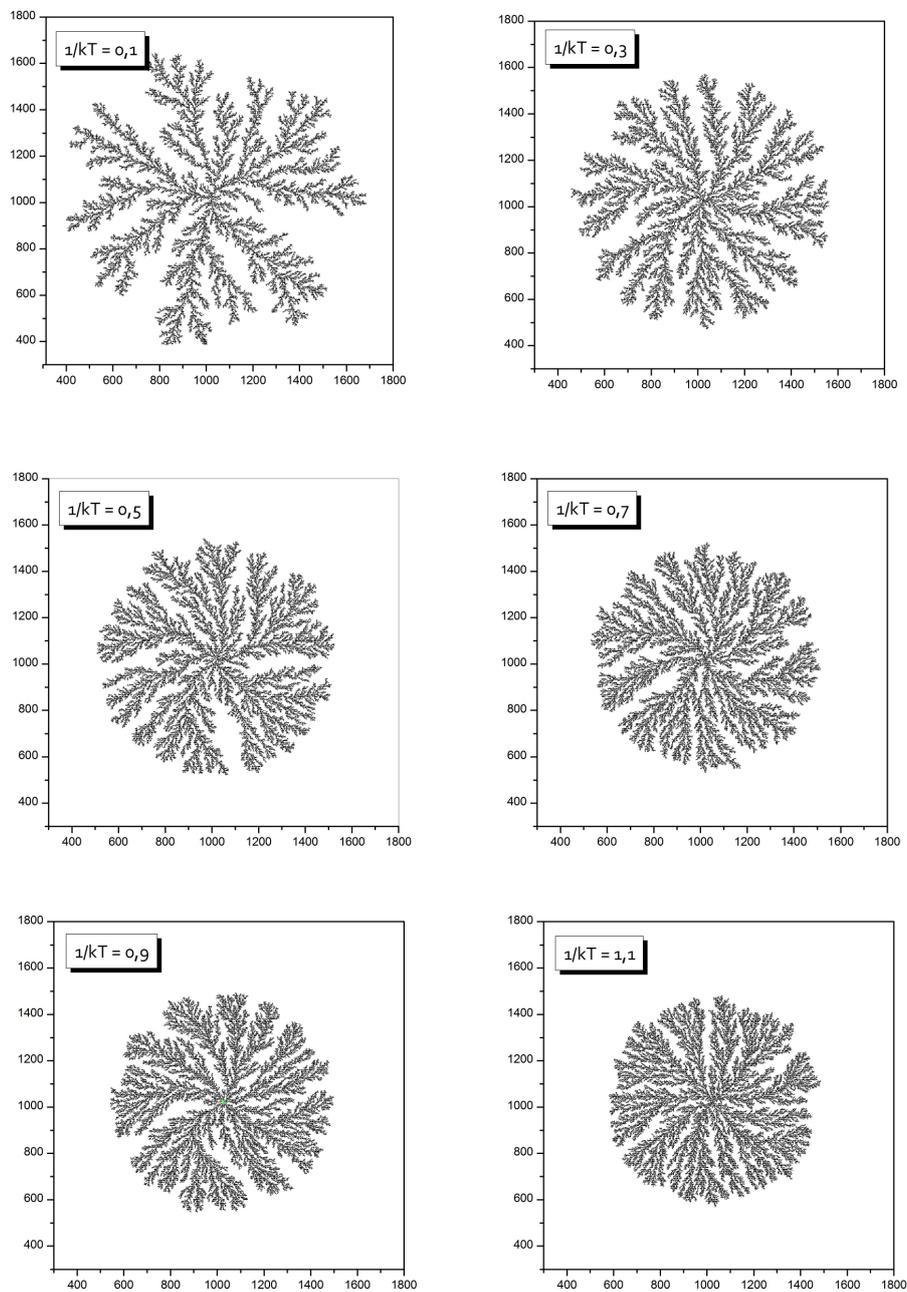


Figura 4.8: Variação da quiralidade em função da temperatura, para  $\nu = 0,01$ ,  $B = 0,001$ . (a)  $1/kT = 0,1$  (b)  $1/kT = 0,3$  (c)  $1/kT = 0,5$  (d)  $1/kT = 0,7$  (e)  $1/kT = 0,9$  (f)  $1/kT = 1,1$

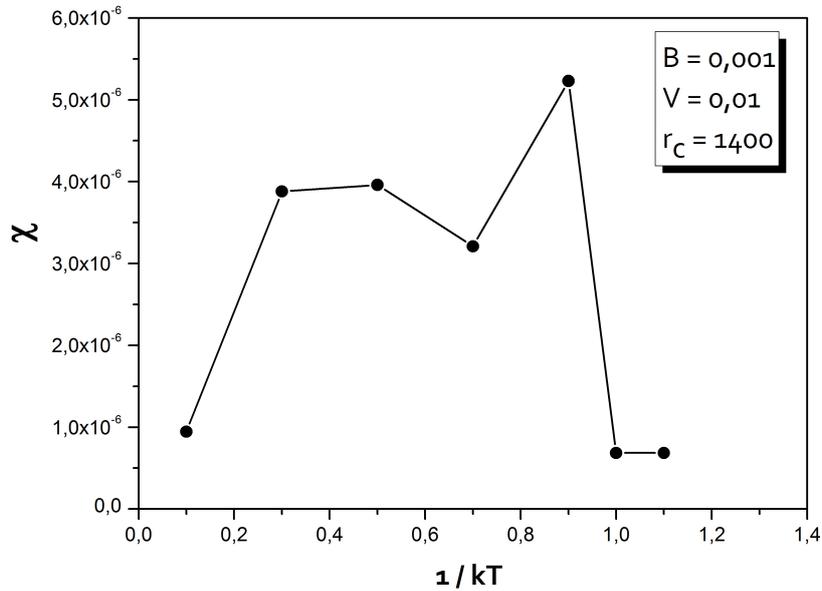


Figura 4.9: Variação da quiralidade em função da temperatura, para  $v = 0,01$ ,  $B = 0,001$ . Usando um raio de corte,  $r_c = 1.400$ , valor suficiente para que a quiralidade tenha estabilizado.

No entanto, a relação da quiralidade com a dimensão fractal encontrada é satisfatória (Fig. 4.10), pois o aumento da agitação térmica ( $1/kT$  baixo,  $T$  alta) diminui a influência de outras forças, e resulta em agregados menos densos.

É comum encontrar, usando simulações tipo *DLA-modificado*, a quiralidade invertida [22, 42]. Isso acontece porque a alteração no movimento de uma única partícula a faz girar em círculos de raio pequeno, como observamos em resultados preliminares deste trabalho. Com isso, embora ela própria descreva um círculo no sentido correto, o agregado como um todo não o faz. Apenas quando introduzimos a velocidade média no cálculo do Potencial relativo à Força de Lorentz obtivemos sucesso no sentido da quiralidade observado experimentalmente [26], pois isso aumentou a raio médio da curva descrita pela partícula.

Além disso, evidencias experimentais [54] mostram que o efeito da força de

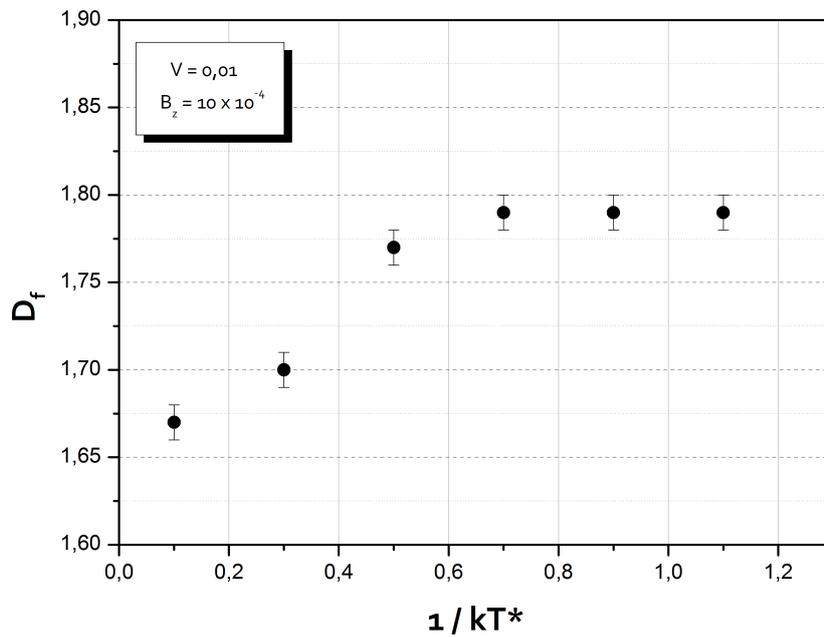


Figura 4.10: Variação da dimensão fractal,  $D_f$ , em função de  $1/kT$ .

Lorentz sobre o fluido como um todo – e não mais sobre um único íon – têm grande influência na eletrodeposição de materiais com campo perpendicular e esta influência não pode ser desprezada. Vórtices próximos ao agregado induzem a assimetria dos braços observada experimentalmente, mas sua relação com a quiralidade do agregado não é marcante. Efeitos como o que foram apresentados nesta seção - são interpretados como vórtices locais – e tem consequências na forma final do agregado, mas não podem explicar sozinhos corretamente o aparecimento da espiral.

### 4.1.3 Campo magnético paralelo

O passo seguinte foi introduzir na simulação com DLA a interação magnética entre as partículas adicionando ao potencial total,  $U_{total}$ , o potencial produzido pela interação dipolar,  $U_{\mu}$  (Eq. 2.14), e que introduz um parâmetro extra relacionado às partículas: o momento magnético,  $\vec{\mu}$  – de magnitude constante, e direção que aponta no sentido do campo magnético total na posição da partícula (ver Cap. 3.1.1). Além disso, o campo magnético aplicado é paralelo ao plano de crescimento do agregado.

Experimentalmente, materiais ferromagnéticos (como Ferro e Cobalto) quando depositados sob a ação deste campo externo sofrem uma inesperada quebra da simetria. Nessas circunstâncias, depósitos densos que crescem sem ação do campo magnético – originalmente circulares – passam a apresentar um envelope retangular [26, 27] (ver Figs. 2.2.2). Também é observado nos crescimentos com este campo que agregados esparsos tendem a se alinhar na sua direção, formando figuras semelhantes a uma linha, com um número de braços menor do que aqueles obtidos na ausência de campo externo [27].

Análises deste tipo de estrutura ramificada com interação magnética podem ser encontradas na literatura usando diferentes algoritmos. Mors *et al.* em trabalho publicado em 1987 estudaram a forma dos fractais obtidos apenas com interação dipolar entre agregados magnéticos, usando um algoritmo conhecido como *Cluster-cluster aggregation* (CCA) [55]. Em 1988, G. Helgensen *et al.* [56] estudaram, tanto experimentalmente quanto usando um algoritmo tipo DLA, a agregação de microesferas magnéticas sujeitas à interação dipolar. Em 1995 Pastor-Satorras e J. Rubí, usando uma simulação tipo DLA, analisaram as pro-

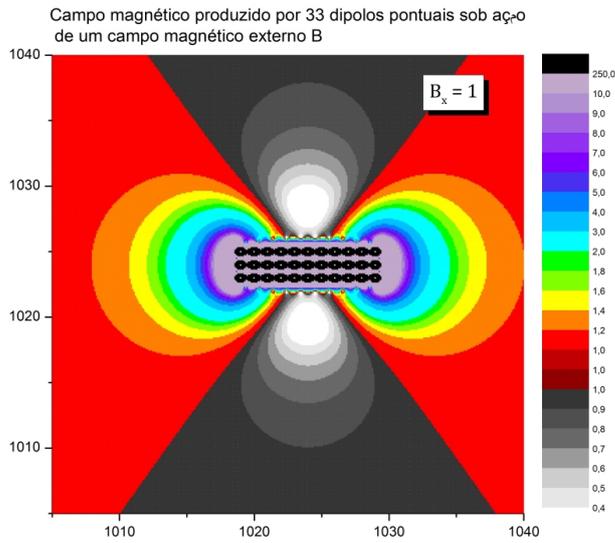


Figura 4.11: Campo magnético resultante da soma de um campo magnético externo  $B_x = 1$  com o campo produzido pelo conjunto formado por 11 dipolos, de momento magnético  $\mu = 1$ , dispostos em 3 filas no centro. As cores, seguindo escala a direita, representam faixas de valores desses campos.

priedades magnéticas de agregados crescidos com interação magnética, e sua relação com a temperatura [57]. Mais recentemente, em 2007, S. Alves *et al.* publicaram um estudo numérico usando um algoritmo de DLA onde comparam a interação elétrica e a dipolar num agregado crescido levando em conta a ação da força elétrica, do campo magnético externo aplicado, e da interação dipolar [43].

A introdução do momento magnético da partícula,  $\vec{\mu}$ , produz um campo magnético adicional (Eq. 2.12) ao campo externo aplicado,  $\vec{B}_{ext}$ . Este campo externo por ser homogêneo e constante não tem influência sobre o movimento das partículas, sendo sua única consequência alinhar o momento magnético das partículas do agregado na direção do campo. No entanto, o campo dipolar não é homogêneo, e se modifica a cada nova partícula adicionada ao agregado. A soma dessas duas contribuições resulta num potencial em que o gradiente é diferente de zero, e que efetivamente interfere no movimento das partículas, aumentando ou diminuindo a probabilidade destas se agregarem em certas regiões.

Para ilustrar essa idéia, a imagem do mapa do campo magnético calculado

para a rede ao redor de um conjunto de dipolos é mostrada na Figura 4.11. O campo mostrado nela é a soma do campo magnético externo com o campo produzido pelo conjunto formado por 11 pequenos dipolos circulares dispostos em 3 filas, todos eles com seus momentos magnéticos apontando na direção do campo externo (o gráfico foi gerado usando o mesmo algoritmo que gerou todos os resultados deste trabalho). Este mapa é particularmente interessante pois pode ilustrar o comportamento da força agindo sobre um dipolo ao ser submetido a este perfil de campo, além de poder ser comparada com aquelas geradas pelos agregados obtidos pelo modelo.

Os parâmetros de controle desta parte da simulação são a diferença de potencial,  $v$ , e a temperatura,  $T$ , – mantidas constantes na maioria dos resultados (salvo ressalva contrária) –, o campo magnético aplicado no plano de crescimento do agregado – de módulo  $B = \sqrt{(B_x^2 + B_y^2)}$  –, e a magnitude do momento magnético das partículas –  $\mu$ , igual para todas as partículas e apontando durante o movimento sempre na direção do campo magnético total na sua posição. As Figuras 4.12, 4.13, 4.15, 4.16, 4.17 e 4.20 mostram alguns dos resultados obtidos pela simulação após a introdução dessas interações no algoritmo. A diferença de potencial e a temperatura foram fixadas em  $v = 1$  e  $1/kT = 5$ . Estudos anteriores variando esses parâmetros foram analisados em detalhes por S. Alves *et al.* [43].

Para melhor compreensão das relações entre os parâmetros da simulação, e portanto entre as forças que agem neste problema, definem-se os parâmetros adimensionais a seguir (onde  $d$  é a dimensão típica de uma partícula, sendo igual a uma unidade de posição da rede):

$K_{dd} = \mu^2/(d^3kT)$ , que indica a intensidade típica da interação dipolo-dipolo (variando entre 0,05 e 500);

$K_{df} = \mu B/kT$ , intensidade típica da interação dipolo-campo (com valores entre 0 e 2500);

Os quatro gráficos das Figuras 4.12 e 4.13 são os resultados da simulação para agregados obtidos quando o momento magnético das figuras é relativamente pequeno ( $\mu = 0,1$ ;  $K_{dd} = 0,05$ ). Neste caso, mesmo sob a ação de um campo magnético externo alto ( $B = 50$ ;  $K_{df} = 25$ ) (Fig. 4.13(b)) não há evidência de formação do retângulo. A modificação neste caso acontece principalmente na orientação das partículas, que se alinham com maior probabilidade na direção do campo externo à medida que ele aumenta. A situação de saturação da orientação da estrutura não foi atingida experimentalmente [27]. Os resultados aqui presentes não indicam a tendência à formação de estruturas retangulares mesmo sob campos externos altos, pois o campo dipolar não é suficientemente alto para alterar o gradiente do potencial total na rede em torno do agregado, como indicam os mapas deste tipo de potencial (Fig. 4.14).

Experimentalmente esta tendência é confirmada pois não há alteração da forma quando são usados materiais não magnéticos.

O perfil dos potenciais relativos a estas configurações pode ser visto nos gráficos da Figura 4.14 para as situações na ausência de campo ( $B = 0$ ) e campo magnético alto ( $B = 50$ ). Nas duas situações o gradiente do potencial, logo a força dipolar, é muito pequena quando comparada à força elétrica radial. Apenas contribuições muito próximas ao agregado podem ser observadas, e nesta escala este modelo não é suficiente para descrever a complexidade do problema. A saturação da orientação dos momentos magnéticos do agregado foi atingida (Fig. 4.14(d)), ainda que esta não tenha levado a uma alteração na sua forma final.

A transição para a forma retangular só foi observada na simulação em agrega-

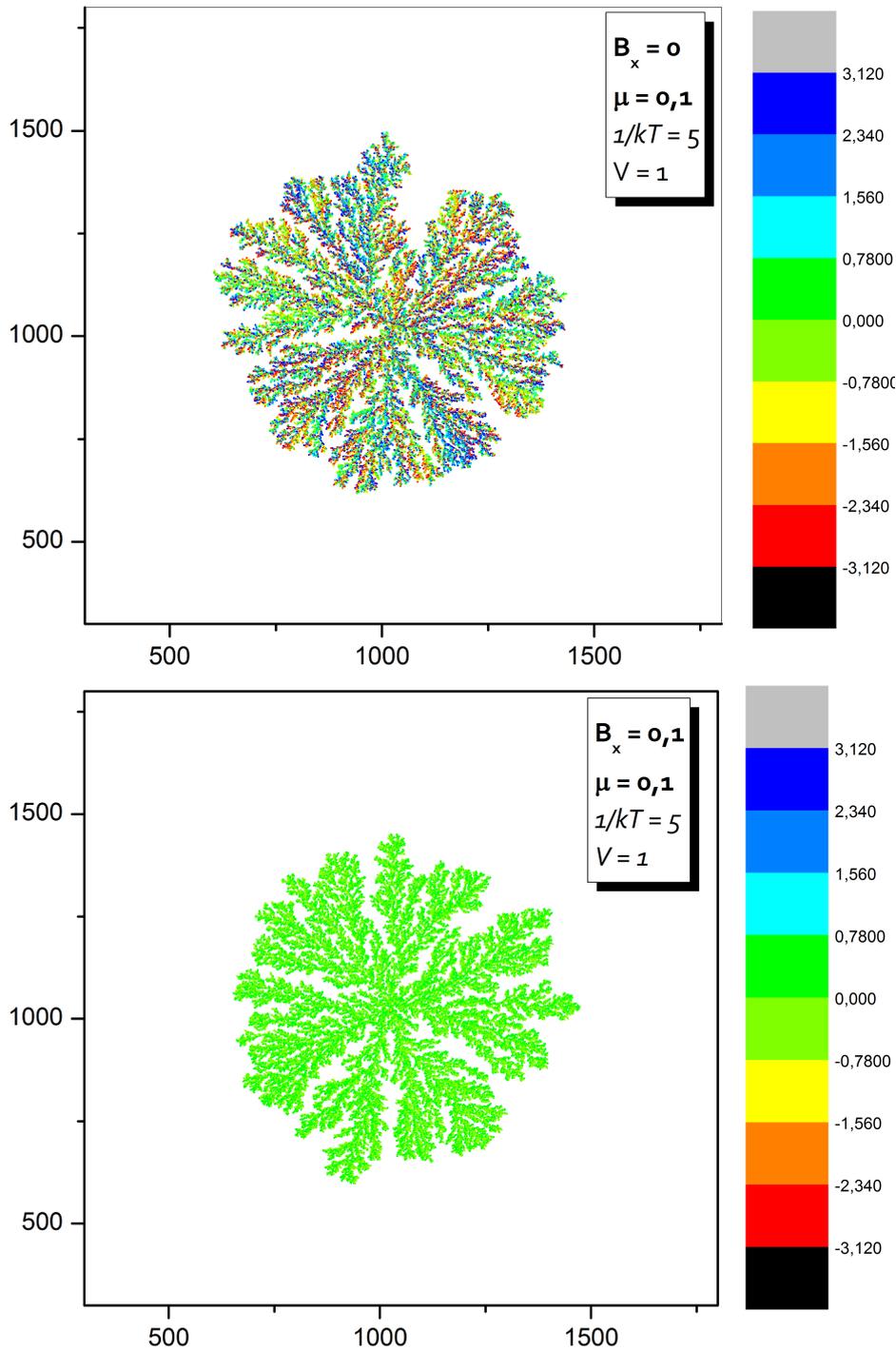


Figura 4.12: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 0,1$  e campo magnético aplicado: (a)  $B = 0$  (b)  $B_x = 0,1$ . As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, segundo a escala de cores à direita.

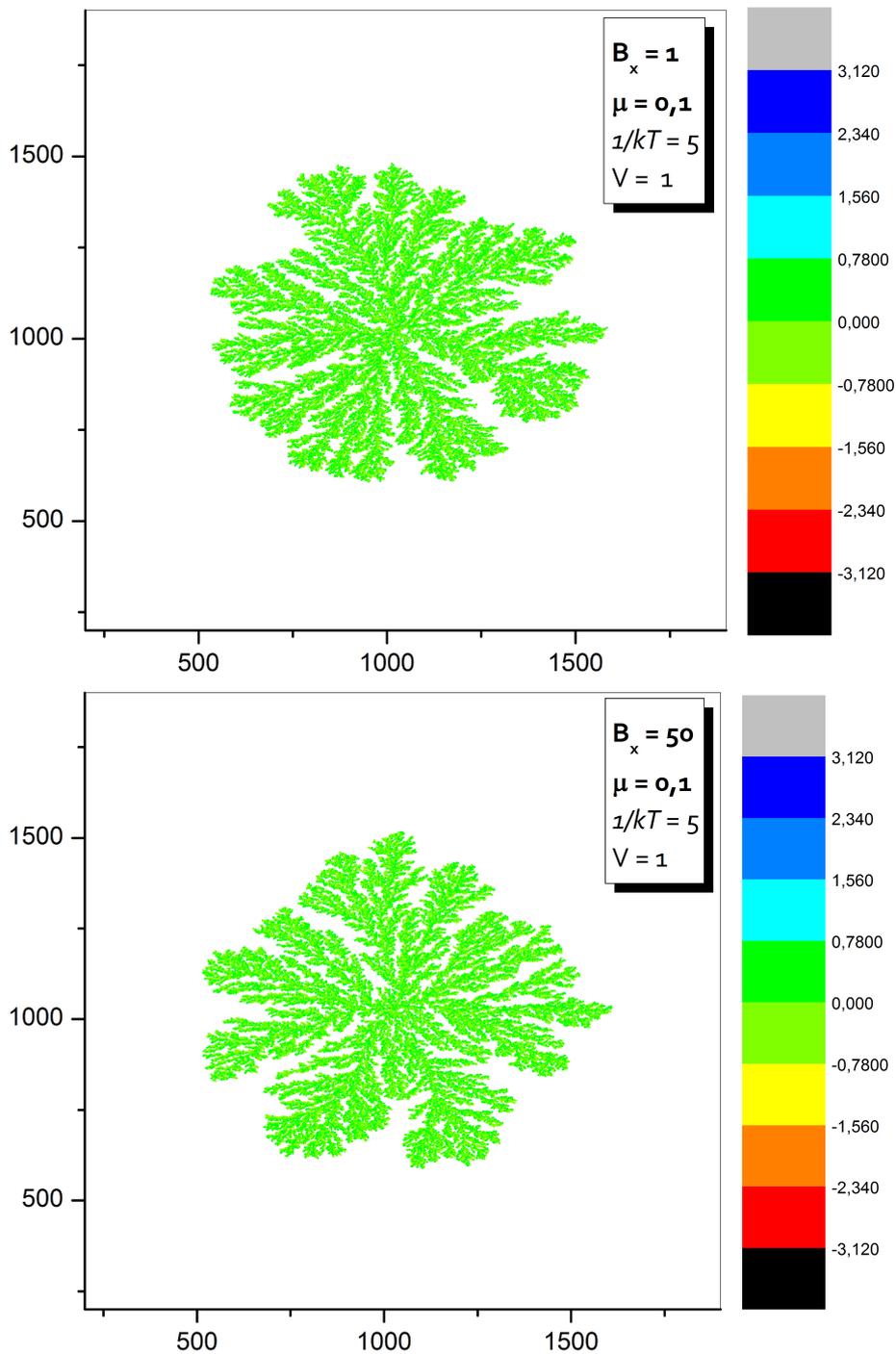


Figura 4.13: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 0,1$  e campo magnético aplicado: (a)  $B_x = 1$  e (b)  $B_x = 50$ . As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, segundo a escala de cores à direita.

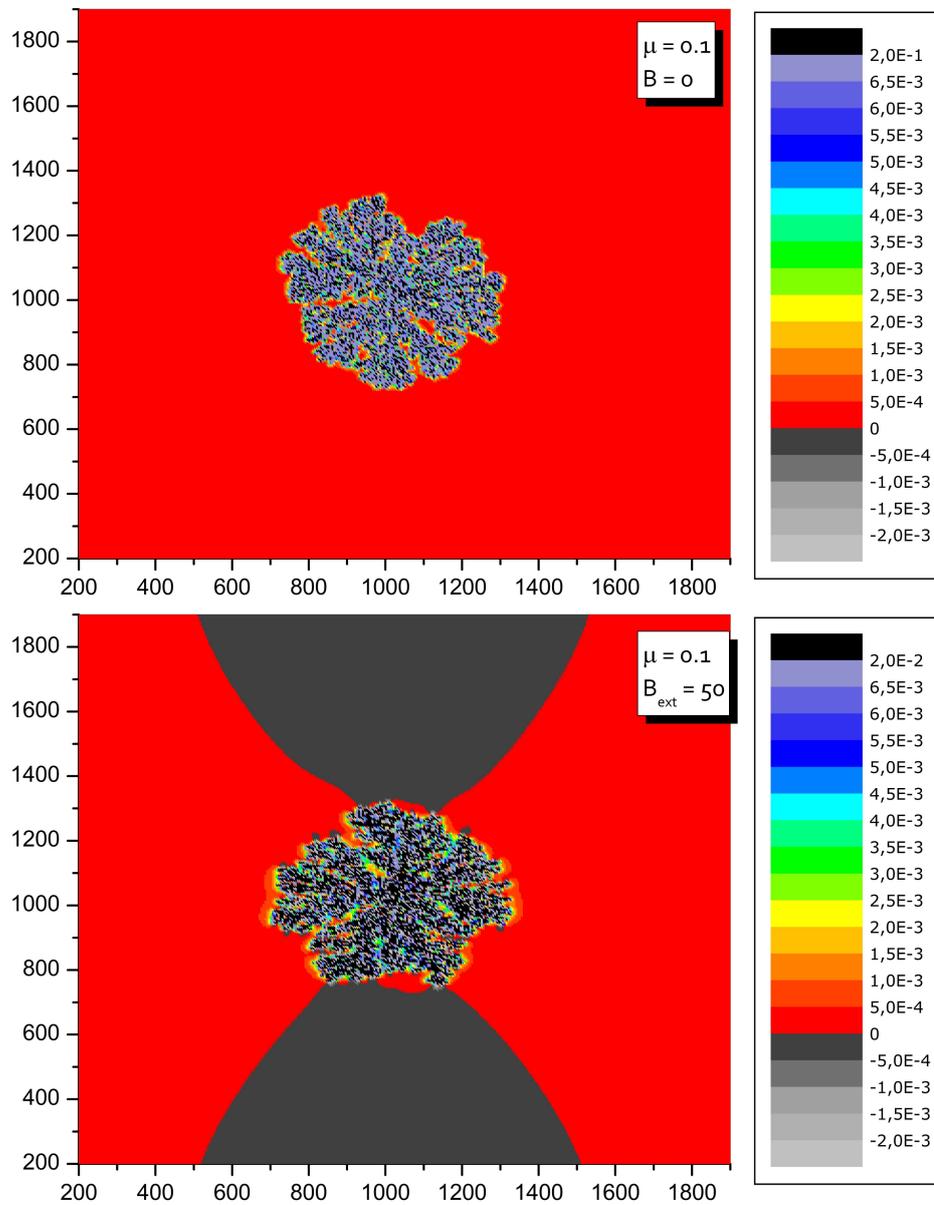


Figura 4.14: Resultados da simulação para baixos valores de momento magnético das partículas do agregado,  $K_{dd} = 0,05$ . (a) Mapa do potencial magnético ( $U_\mu$ ) sentido por uma partícula de momento igual em módulo aquelas pertencentes ao agregado da figura 4.12(a) ( $B = 0$ ). (b) Mapa do potencial magnético ( $U_\mu$ ) sentido por uma partícula de momento igual em módulo aquelas pertencentes ao agregado da fig. 4.13(b) ( $B = 50$ ). As cores dos gráficos representam faixas de valores dos potências, conforme escala à direita das figuras.

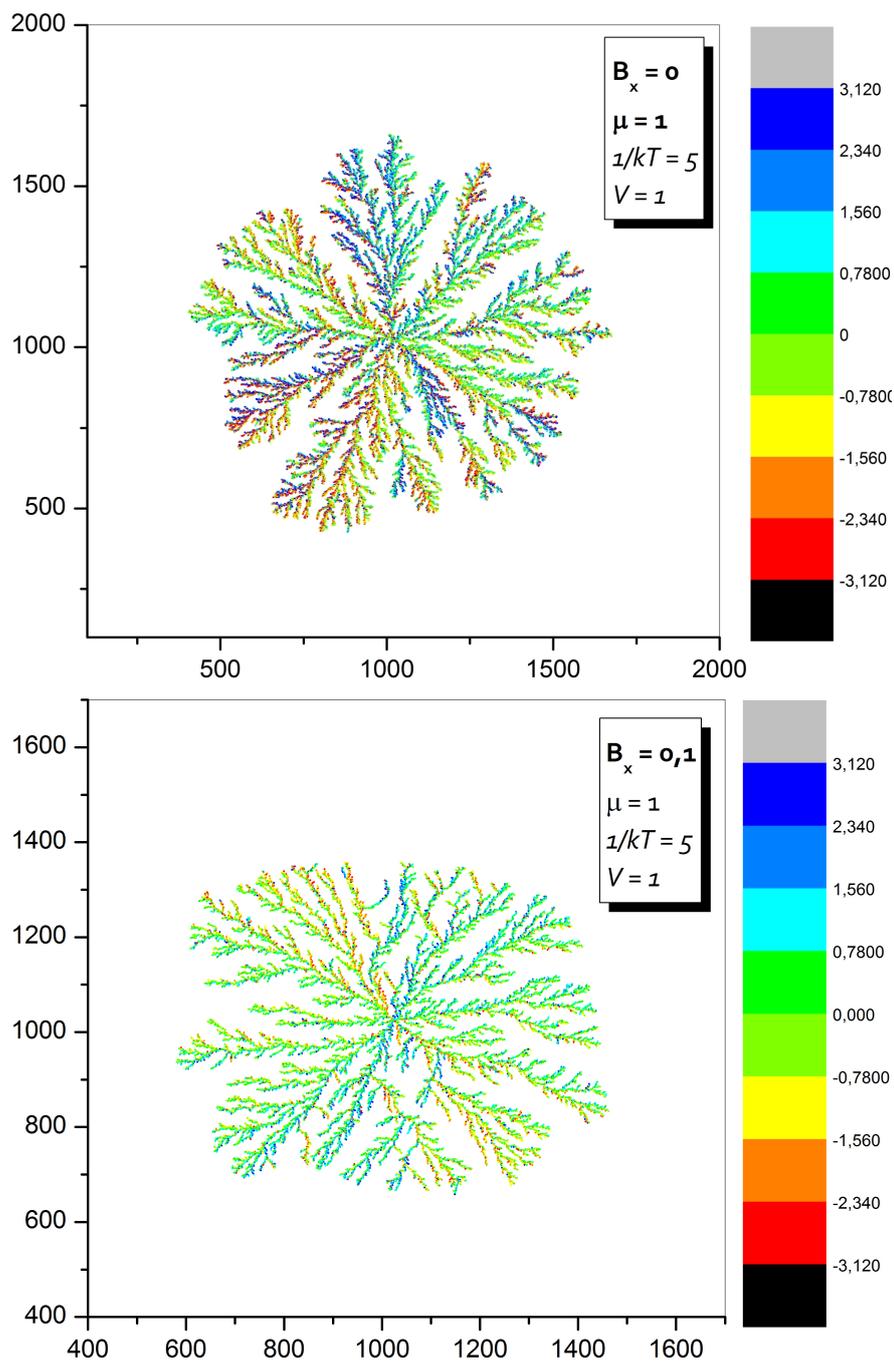


Figura 4.15: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 1$  e campo magnético aplicado: (a)  $B = 0$  (b)  $B_x = 0, 1$ . As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, conforme escala de cores à direita de cada gráfico.

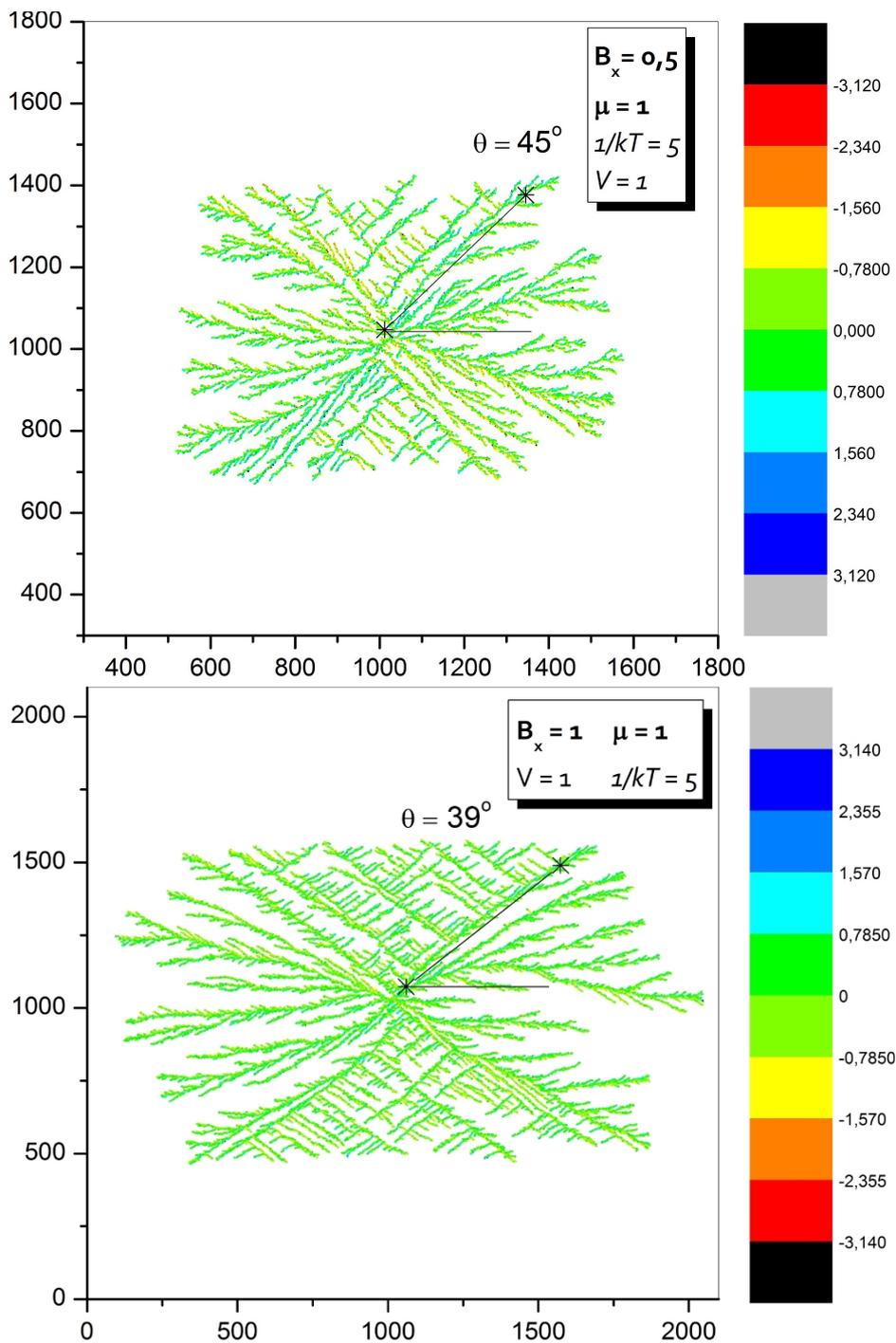


Figura 4.16: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 1$  e campo magnético aplicado: (c)  $B_x = 0,5$  (d)  $B_x = 1$ . As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, conforme escala de cores à direita de cada gráfico.

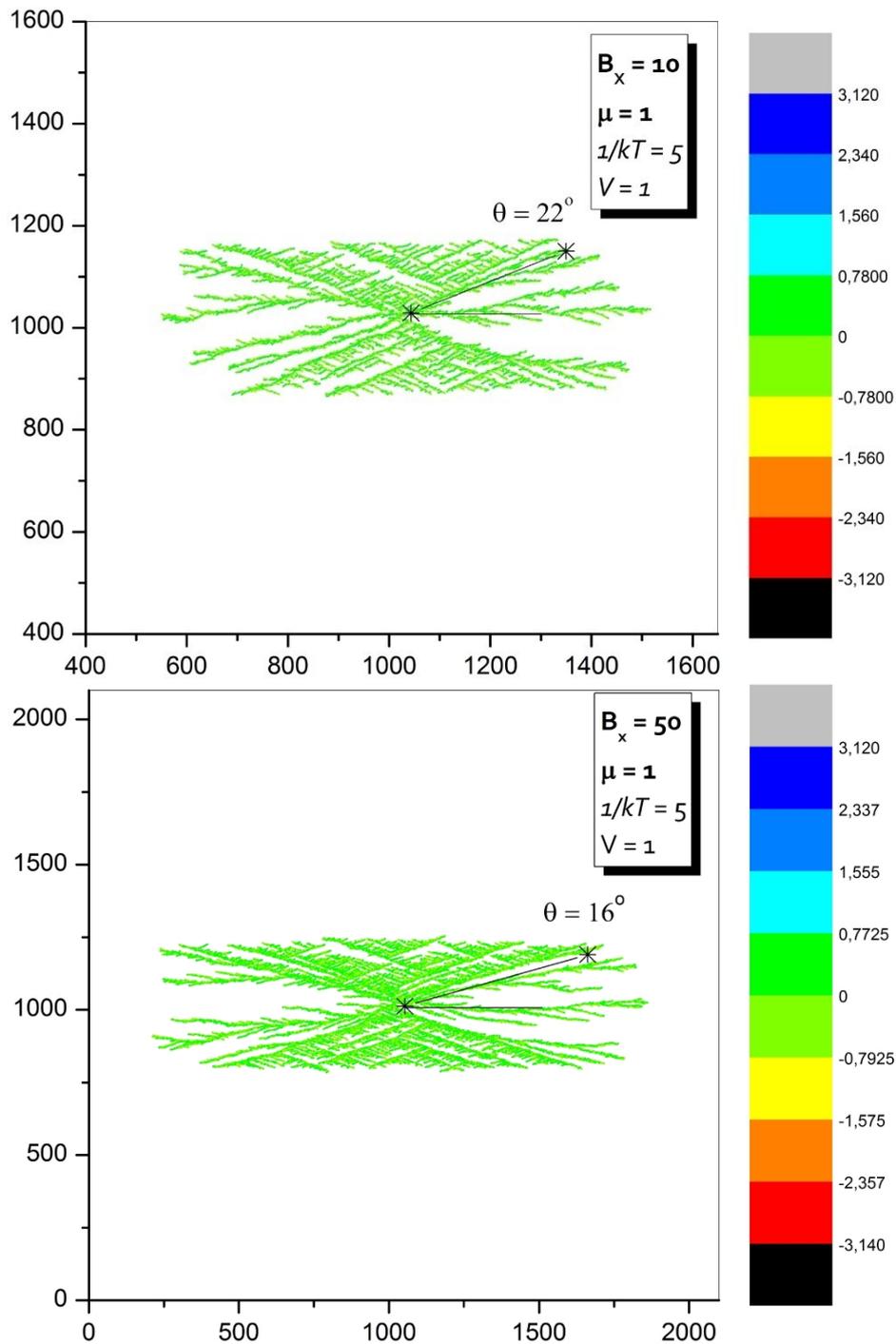


Figura 4.17: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 1$  e campo magnético aplicado: (e)  $B_x = 10$  e (f)  $B_x = 50$ . As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, conforme escala de cores à direita de cada gráfico.

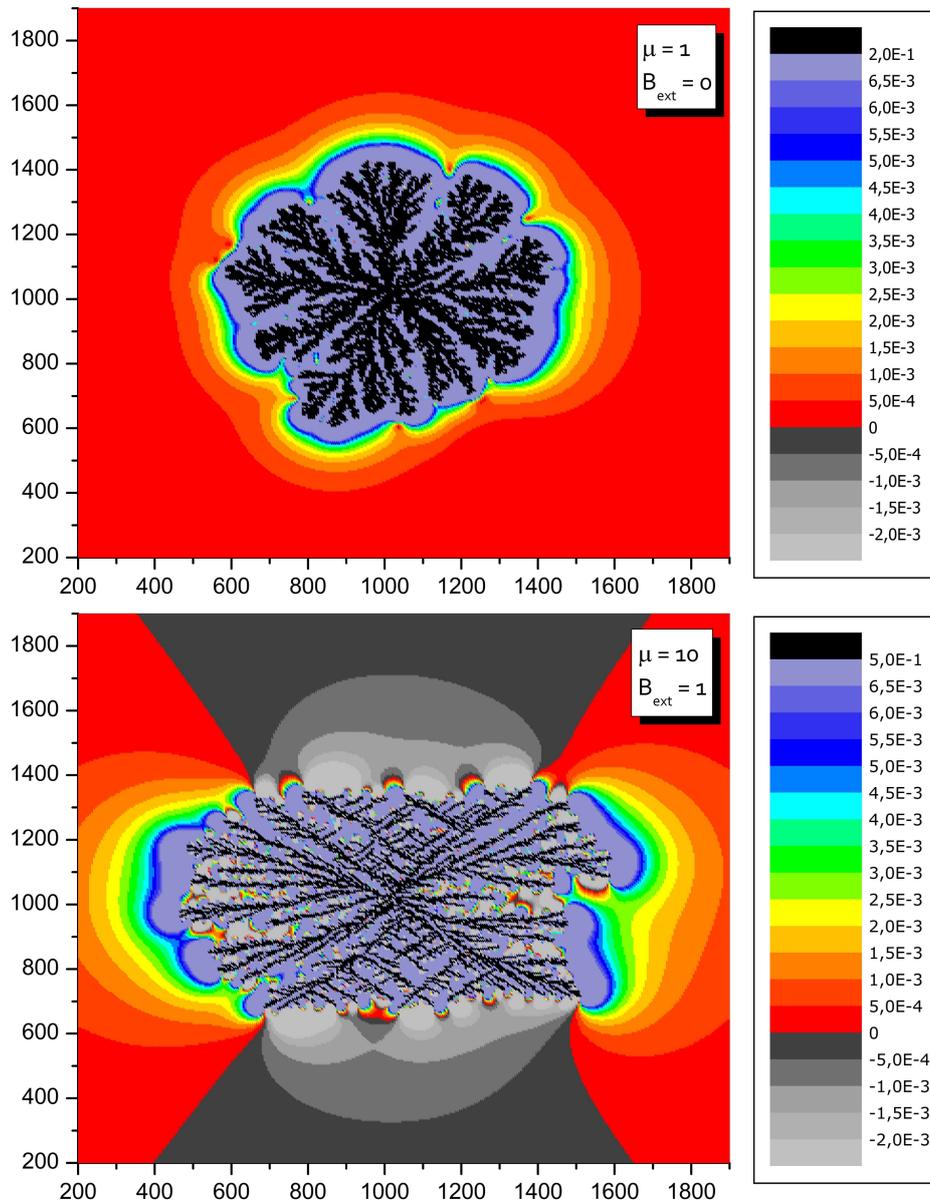


Figura 4.18: Resultados da simulação para baixos valores de momento magnético das partículas do agregado,  $K_{dd} = 5$ . (a) Mapa do potencial magnético ( $U_\mu$ ) sentido por uma partícula de momento igual em módulo às do agregado da figura 4.15(a) ( $B = 0$ ). (b) Mapa do potencial magnético sentido por uma partícula de momento igual em módulo àquelas pertencentes ao agregado da fig. 4.16(b) ( $B_x = 1$ ). As cores dos gráficos representam faixas de valores dos potenciais, conforme escala à direita das figuras.

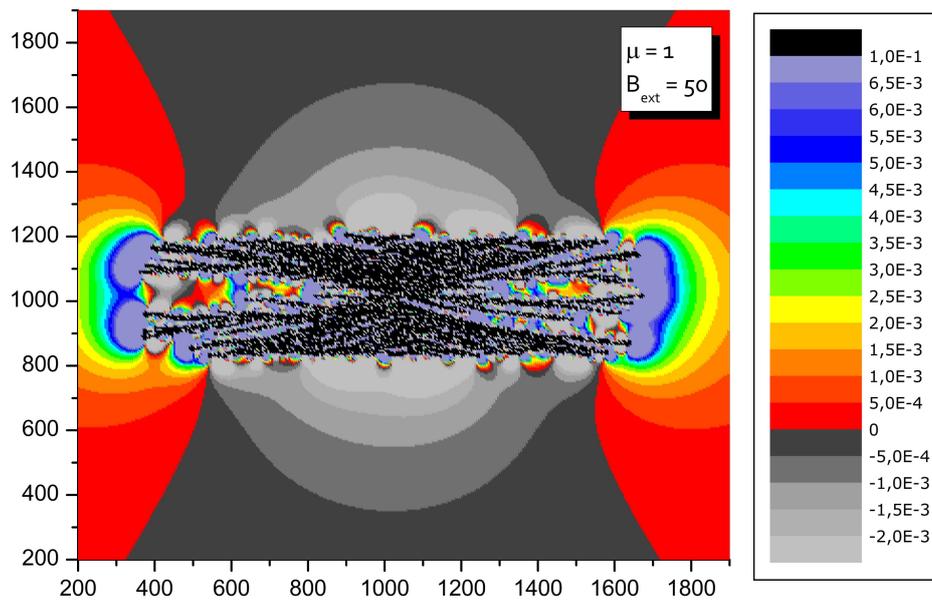


Figura 4.19: Resultados da simulação para baixos valores de momento magnético das partículas do agregado,  $K_{dd} = 5$ . (c) Mapa do potencial magnético sentido por uma partícula de momento igual em módulo àquelas pertencentes ao agregado da fig. 4.17(b) ( $B_x = 50$ ). As cores dos gráficos representam faixas de valores dos potenciais, conforme escala à direita das figuras.

dos em que  $K_{dd} \geq 1$ . Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 (para  $\mu = 1$ ;  $K_{dd} = 5$ ) fica claro o aparecimento de uma forma retangular envolvendo o agregado quando o campo magnético é aplicado, além de torná-lo mais achatado com o aumento do campo externo (Figs. 4.17(a) e (b)). Este comportamento pode ser analisado levando em conta a orientação do agregado, alterando o potencial, que passa a ter o perfil semelhante ao de um grande dipolo que aponta na direção do campo magnético externo.

A observação dos mapas do potencial magnético confirma esta hipótese (Figs. 4.18 e 4.19); nota-se por eles que à medida que  $B$  aumenta, o gradiente do potencial torna-se cada vez mais repulsivo nas regiões acima e abaixo do agregado – diminuindo a probabilidade de uma partícula fora do agregado vencer esta barreira e colar-se a ele nestas regiões. Porém, não há na literatura experimentos realizados com tal saturação das orientações do depósito. No entanto, o estudo usando microesferas magnéticas [56] mostra que o aumento de valores de  $K_{dd}$  resultam em um agregado que cresce cada vez mais alinhado na direção do campo externo aplicado. Podemos então dizer que o achatamento das formas retangulares é resultado do aumento da interação dipolar entre partícula e o agregado, ambos dipolos. A situação em que o agregado não está completamente alinhado ao campo externo – e portanto não tem todas as partículas contribuindo para o campo no mesmo sentido – permite que a parede perpendicular ao campo magnético cresça e possibilita a formação de braços secundários, formando um quadrado, ao invés de uma linha.

Um aumento ainda maior de  $\mu$  produz os agregados mostrados na Figura 4.20 ( $\mu = 10$ ;  $K_{dd} = 500$ ). Nesta situação todas as estruturas obtidas pela simulação são esparsas, e mais próximas de uma linha, quanto maior o campo aplicado (maior  $K_{df}$ ).

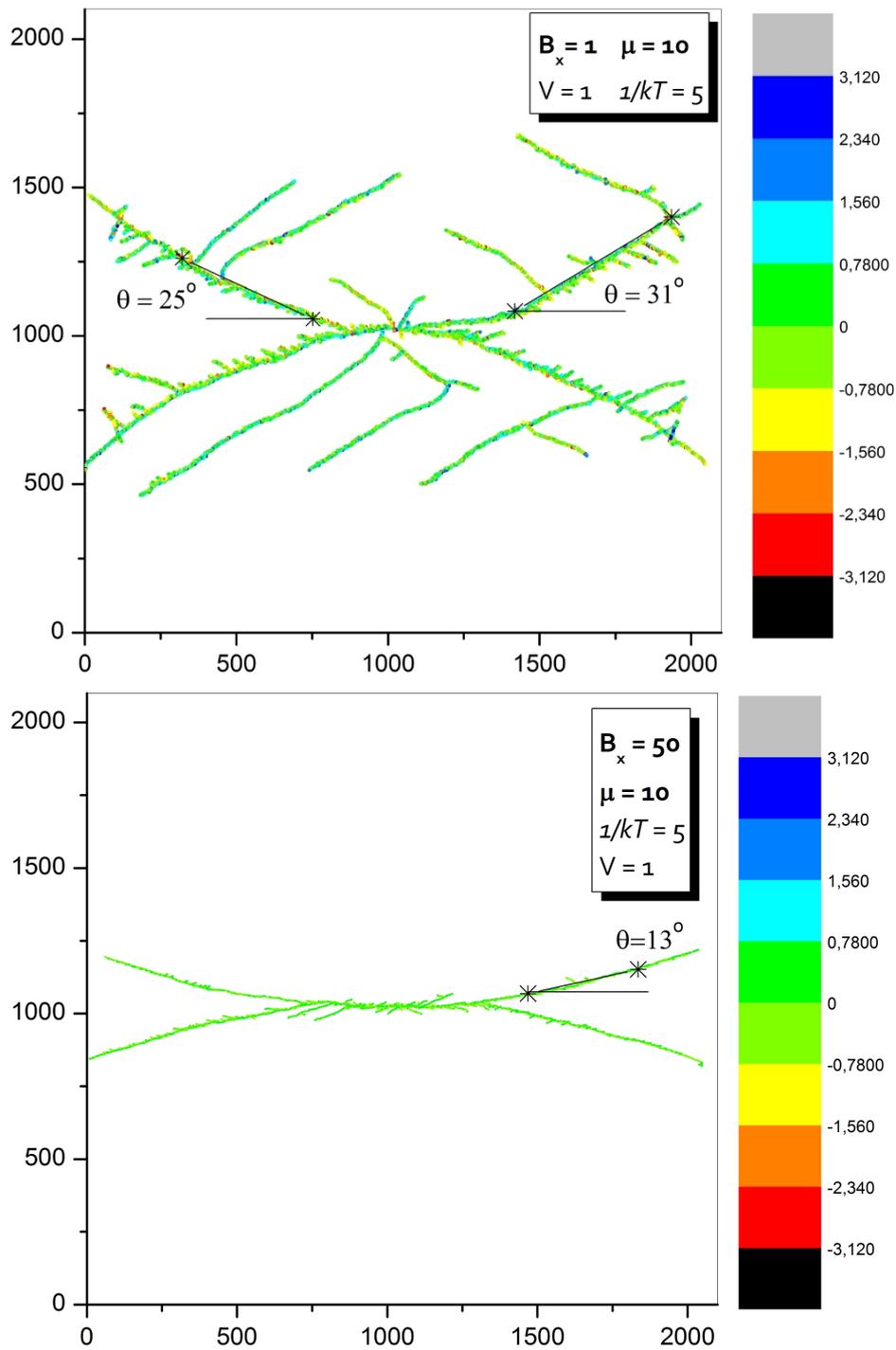


Figura 4.20: Agregados obtidos pela simulação com  $v = 1$ ,  $\mu = 10$  e campo magnético aplicado: (a)  $B_x = 1$ , (b)  $B_x = 50$  As cores representam faixas de valores dos ângulos de orientação do momento magnético das partículas do agregado em relação ao campo externo aplicado, conforme escala à direita de cada gráfico.

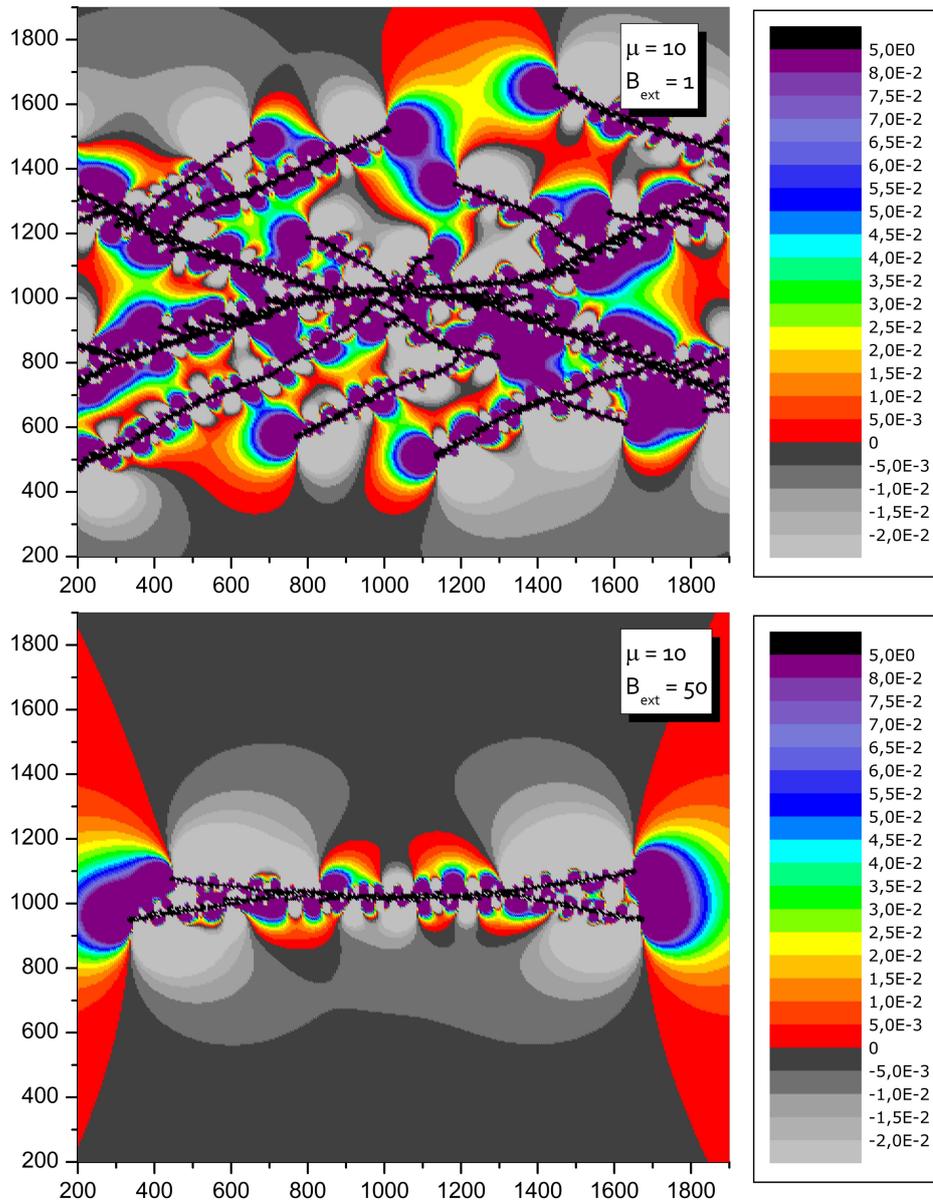


Figura 4.21: Resultados da simulação para altos valores de momento magnético das partículas do agregado,  $K_{dd} = 500$ . (a) Mapa do potencial magnético ( $U_\mu$ ) sentido por uma partícula de momento igual em módulo àquelas pertencentes ao agregado da figura 4.20(b) ( $B_x = 1$ ). (b) Mapa do potencial magnético ( $U_\mu$ ) sentido por uma partícula de momento igual em módulo às pertencentes ao agregado da fig. 4.20(c) ( $B_x = 50$ ). As cores dos gráficos representam faixas de valores dos potenciais, conforme escala à direita das figuras. A escala usada neste gráfico é 10 vezes maior do que a que foi adotada nos mapas anteriores, e foi modificada para que seja possível reconhecer o padrão do gradiente deste campo.

Figuras esparsas como as que foram obtidas nesta simulação foram também encontradas experimentalmente [27] quando a concentração de íons na solução,  $C$ , é alta em relação àquela em que se obtém uma deposição densa. O agrupamento de partículas magnéticas formando linhas no sentido do campo quando submetidas a campos magnéticos é esperado, e foram observados tanto experimentalmente quanto na simulação usando microesferas magnéticas [56].

É importante aqui notar que é necessário ter cuidado em fazer analogias diretas com a experiência, pois uma simulação deste tipo apenas pode ajudar a inferir o tipo de interação relevante para cada fenômeno. Logo, neste trabalho parâmetros como momento magnético ressaltam principalmente a importância da interação dipolar frente às outras forças envolvidas na simulação. O caso mostrado nos diagramas da Figura 4.20 exemplifica que a simulação alcançou a situação limite na qual a interação dipolar entre uma partícula e o agregado é máxima.

O potencial neste caso privilegia certas regiões em relação a outras (Fig. 4.21), e com isso a região das pontas tem crescimento mais provável do que qualquer outra posição na rede, resultando em agregados mais esparsos do que aqueles crescidos sob forças radiais [57].

Experimentalmente, foi observado por Bodea *et al.* [27] que agregados crescidos sob a ação de campo magnético paralelo são menos densos do que aqueles crescidos sob mesmas condições, mas sem a ação do campo. Isto sugere a análise da dimensão fractal do objeto, já que agregados mais dendríticos tendem a ter dimensão fractal menor do que os mais densos.

O comportamento da dimensão fractal foi acompanhado em função do campo magnético externo (Fig. 4.22(b)), do módulo do momento magnético das partículas (Fig. 4.22(a)), e finalmente, do parâmetro  $K_{dd}$  (Fig. 4.23). Os valo-

res e o comportamento encontrados aqui para as situações em que predomina a interação magnética são compatíveis com o comportamento encontrado por Pastor-Satorras e Rubí [57] quando o aumento da interação dipolar, devido ao aumento da concentração, reduz a dimensão fractal – de  $D_f = 1,71 \pm 0,01$ , mínima influência da interação dipolar e maior influência da agitação térmica, a  $D_f = 1,13 \pm 0,01$ , quando a parte dipolar é a única força a guiar a partícula. Baseado nesses valores, podemos comparar com os resultados obtidos.<sup>1</sup>

Duas características são evidentes nos gráficos:

1. No gráfico da Figura 4.22(a), as faixas de valores da dimensão fractal diminuem com o aumento do momento magnético,  $\mu$ , das partículas, alterando pouco seu valor para mudanças no valor do campo,  $B$ .
2. Para os agregados crescidos usando os valores limites de interação dipolar na simulação,  $\mu = 10$ , encontramos valores da dimensão fractal entre  $D_f = 1,26 \pm 0,06$  ( $B = 0,1$ ) e  $D_f = 1,16 \pm 0,06$  ( $B = 50$ ), compatíveis com a literatura para situações onde a interação dipolar é a única força agindo sobre a partícula.

A dimensão fractal,  $D_f$ , se torna significativamente mais baixa com o aumento de  $K_{dd}$  (Fig. 4.23). A relação da dimensão fractal com o parâmetro adimensional  $K_{dd}$  está de acordo com os valores experimentais obtidos por Helgensen *et al.* [56]. Portanto, é possível afirmar que o aumento da interação dipolar resulta na dispersão dos agregados. Pois mesmo aqueles que não formam figuras esparsas são menos densos quando crescidos sob ação de campo magnético [27].

---

<sup>1</sup>É importante ressaltar que no caso tratado neste trabalho há um campo magnético externo aplicado e força elétrica agindo sobre a partícula.

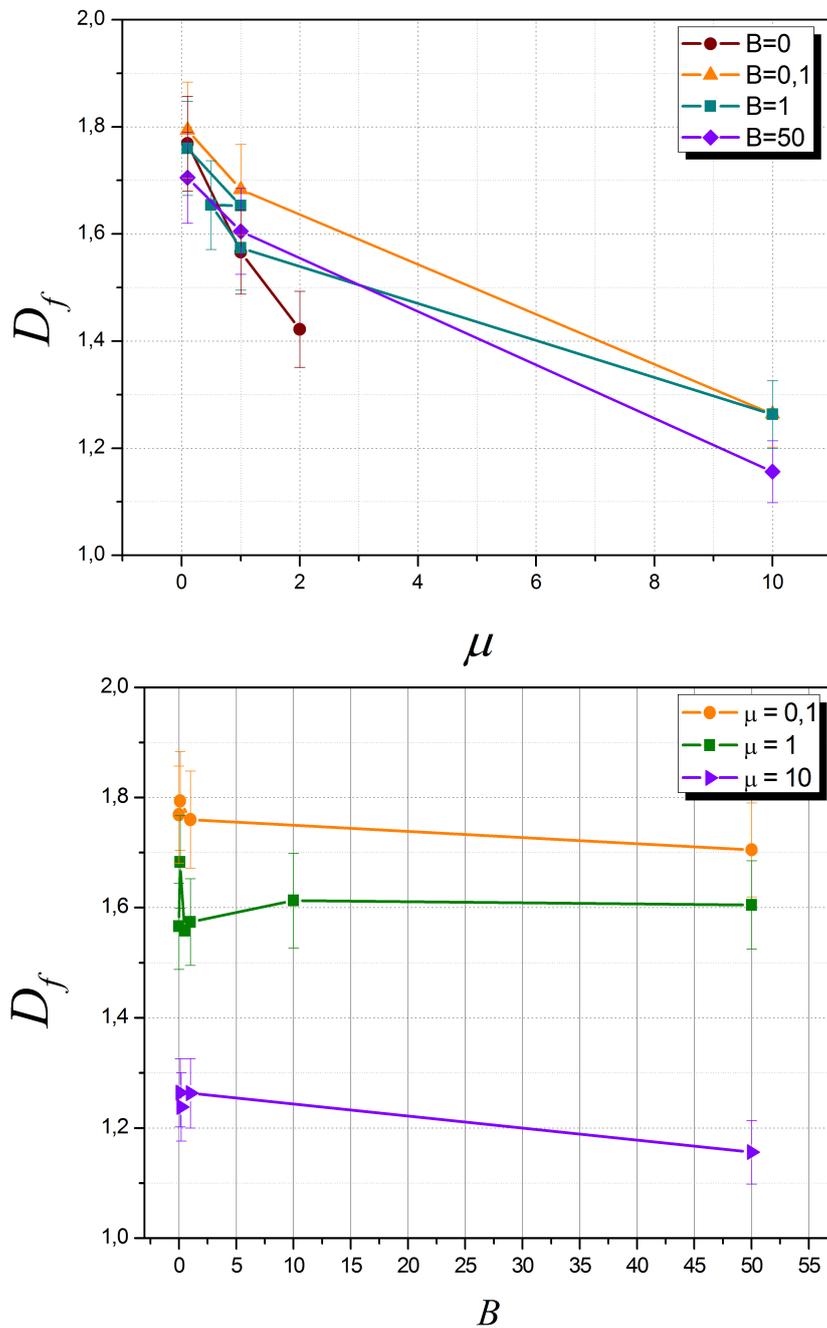


Figura 4.22: Comportamento da dimensão fractal dos agregados obtidos pela simulação: (a) Em função do momento magnético das partículas, para os seguintes valores de campo magnético  $B = 0$ ,  $B = 0,1$ ,  $B = 1$  e  $B = 50$ . (b) Em função do campo magnético aplicado, usando  $\mu = 0,1$ ,  $\mu = 1$  e  $\mu = 10$

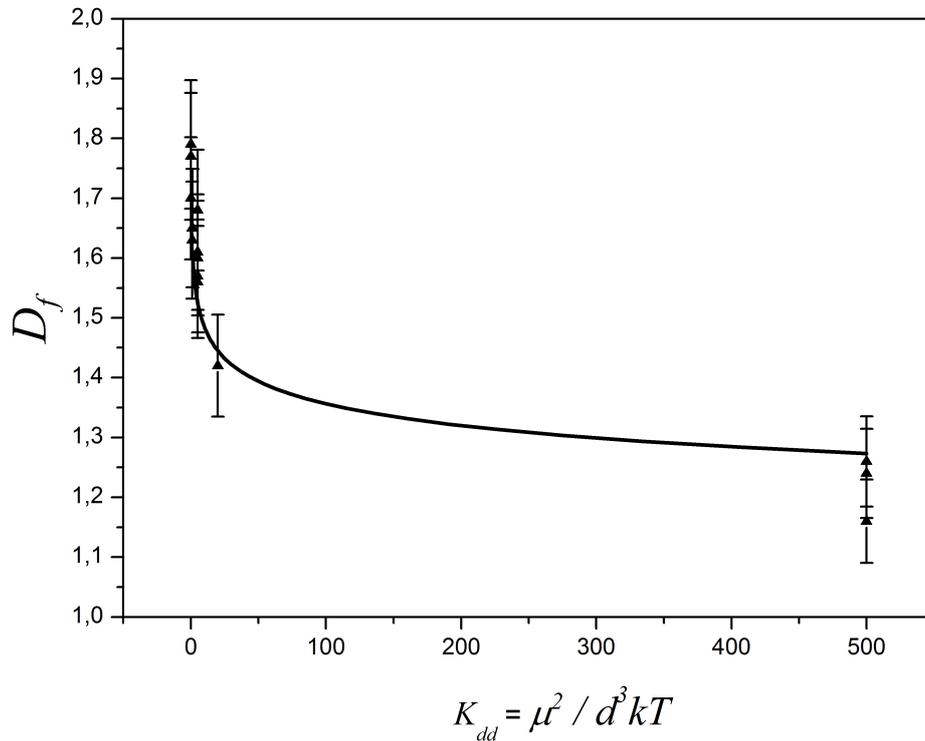


Figura 4.23: Comportamento da dimensão fractal em relação ao parâmetro adimensional  $K_{dd} = \mu^2 / d^3 kT$  [56].

O momento magnético usado neste modelo mostra a importância da interação dipolar na forma final do agregado. Experimentalmente não é possível atingir as situações em que  $\mu$  é muito alto. Mas resultados semelhantes encontrados neste trabalho [58] e em Pastor-Satorras e Rubí [57], mostram que a transição para uma forma mais linear acontece em consequência da interação dipolar partículas-agregado. À medida que o campo ao redor do agregado se aproxima do campo de um dipolo (Fig. 4.11), a tendência a formar linhas aumenta.

A saturação do momento magnético do agregado tem a tendência a achatá-lo, diminuindo o comprimento dos lados perpendiculares ao campo. A associação entre o aumento do campo magnético e este estreitamento na direção perpendicu-

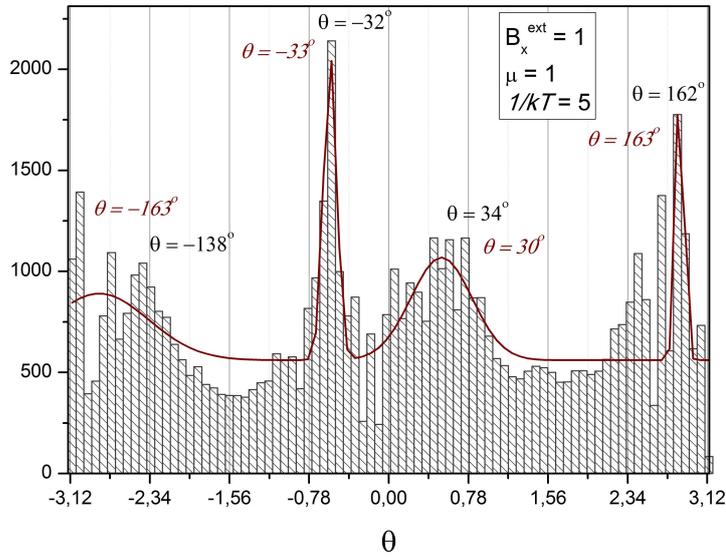


Figura 4.24: Distribuição angular da posição das partículas do agregado mostrado na Fig. 4.16(b).

lar ao campo é medida pelo ângulo da diagonal de um quadrado circunscrito às figuras.

Para determinar esses ângulos nas estruturas representou-se a posição de cada partícula no agregado como um par  $(r, \theta)$  (raio em relação ao centro, e ângulo em relação ao eixo horizontal de cada uma das partículas); obtendo com isso a distribuição angular de cada agregado, como o exemplo mostrado no gráfico da Figura 4.24 (para o agregado da Fig. 4.16(b)). Os picos desta distribuição são os ângulos com maior número de partículas, e portanto aqueles que representam as diagonais desses retângulos. O ângulo  $\theta$  relacionado a cada figura é a média aritmética entre os quatro ângulos diagonais; e é usado assim o ângulo da diagonal do retângulo que envolve mais adequadamente o agregado.

O gráfico da figura 4.25 mostra a relação entre o ângulo  $\theta$  e o parâmetro  $K_{df}$  (interação com o campo magnético externo), e evidencia a tendência do retângulo circunscrito a ter seu lado perpendicular diminuído e se alongar na direção do campo externo.

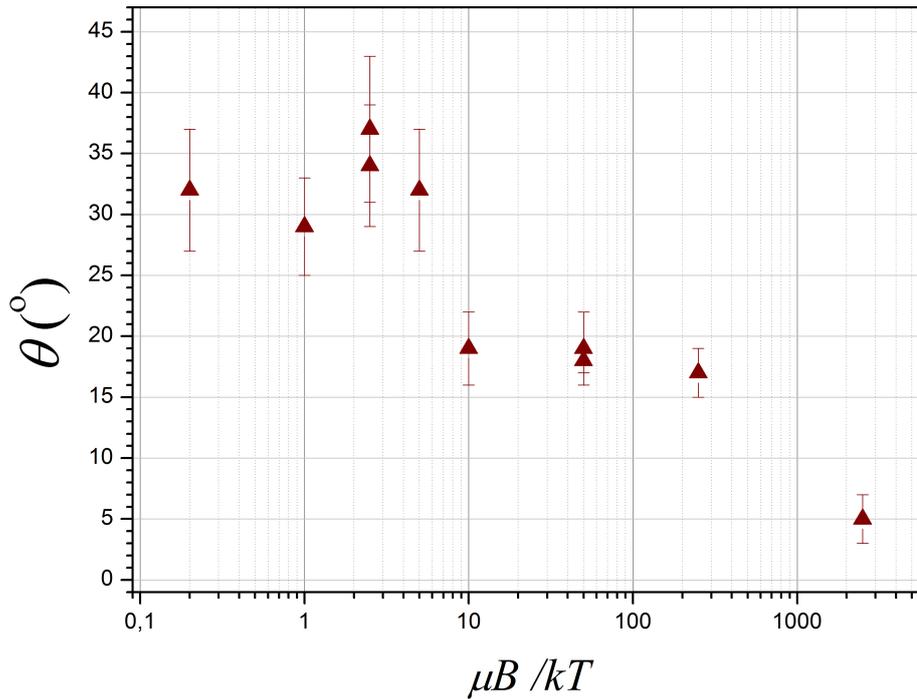


Figura 4.25: Relação entre o ângulo  $\theta$  formado pela diagonal do retângulo que envolve o agregado com o parâmetro  $K_{df}$ .

A saturação da magnetização dos agregados é medida pela sua dispersão em torno do ângulo do campo magnético externo. O histograma da distribuição da magnetização das partículas do agregado da Figura 4.16(b) em relação à orientação do campo externo é mostrado na Figura 4.26(a). Quanto mais orientado o agregado está com o campo magnético externo, menor será a largura,  $\sigma_\mu$ , de uma curva gaussiana traçada sobre este histograma. As curvas encontradas para os agregados com  $K_{dd} = 5$  ( $\mu = 1$ ) são mostradas na Figura 4.26(b).

A largura da curva gaussiana ajustada sobre a distribuição da orientação dos momentos magnéticos diminui bastante quando a influência do campo externo é muito maior do que a interação dipolar (Fig. 4.27). Esta aparente saturação obtida pela simulação não foi ainda alcançada em experimentos de eletrodeposição com

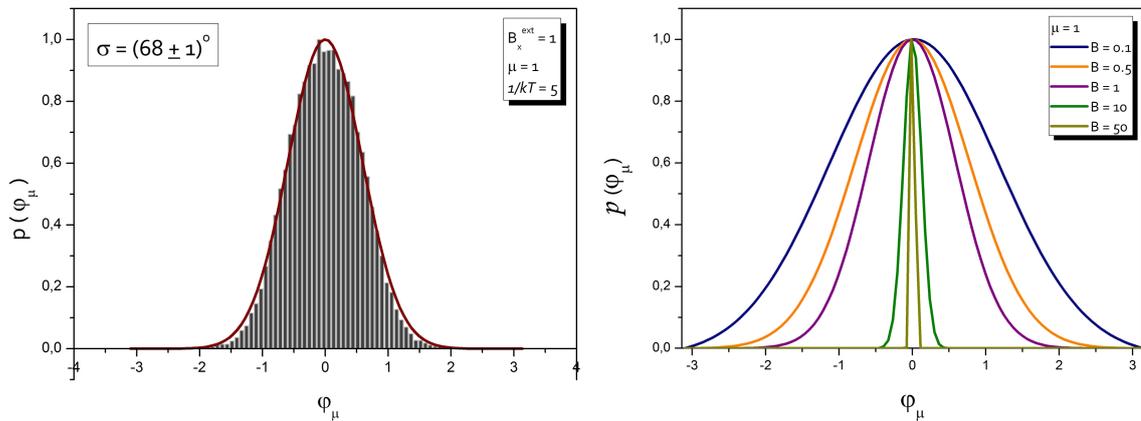


Figura 4.26: (a) Distribuição angular da orientação do momento magnético ( $\varphi_\mu$ ) do agregado da fig. 4.16(b) e a respectiva curva gaussiana, cuja largura encontrada foi  $\sigma_\mu = (68 \pm 1)^\circ$ . (b) Curvas gaussianas calculadas a partir do gráfico de probabilidade angular da orientação dos momentos magnéticos de todos os agregados obtidos para  $\mu = 1$ .

campo paralelo [27]. Entretanto, esta é a configuração que minimiza a energia total do sistema.

De fato, duas são as posições relativas de um par de partículas magnéticas que minimizam a energia total:

- **ferromagnético:** as duas formam uma linha em que o pólo norte de uma delas encosta no pólo sul da outra;
- **anti-ferromagnético:** os pólos das partículas estão lado a lado, com o pólo sul de uma ao lado do pólo sul da outra e vice-versa [57]

Campos muito altos tendem a fazer com que partículas se alinhem principalmente numa dessas duas maneiras, para minimizar a energia de Zeeman.

Nas situações em que o parâmetro adimensional  $K_{dd}$  é alto, e portanto maior o alcance da interação dipolar, as partículas se agrupam preferencialmente orientadas ferro ou anti-ferromagneticamente (Fig.4.28). Mostrando que nestas cir-

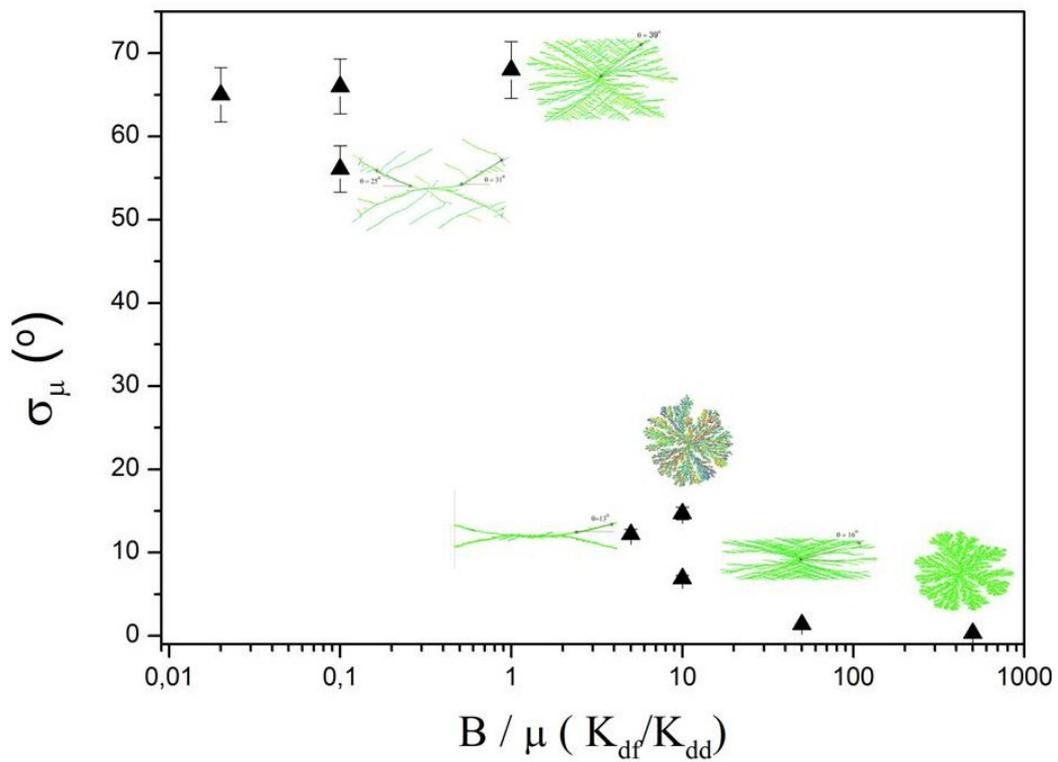


Figura 4.27: Relação entre  $\sigma$  e a razão  $K_{dd}/K_{df}$ , com o exemplo da forma das estruturas encontradas para alguns deles.  $\sigma$  indica o quão alinhados estão os momentos dipolares das partículas no agregado. Eles estão mais alinhados quanto menor for o valor de  $\sigma$ .

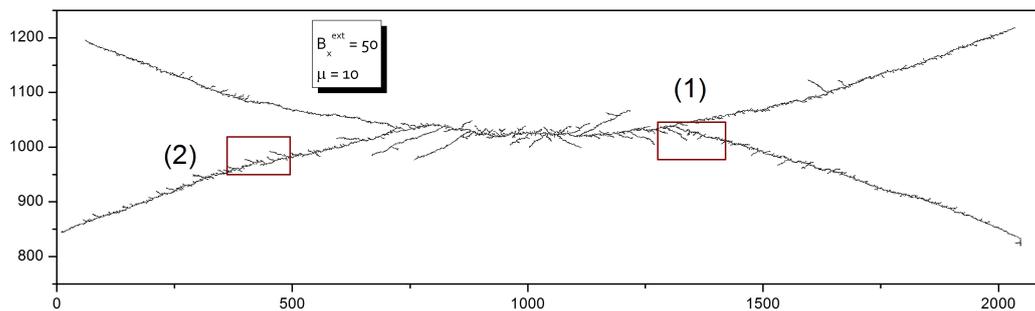


Figura 4.28: Agregado esperso para  $B_x = 50$ , e  $\mu = 10$  e dois detalhes (1) e (2) como indicado na figura.

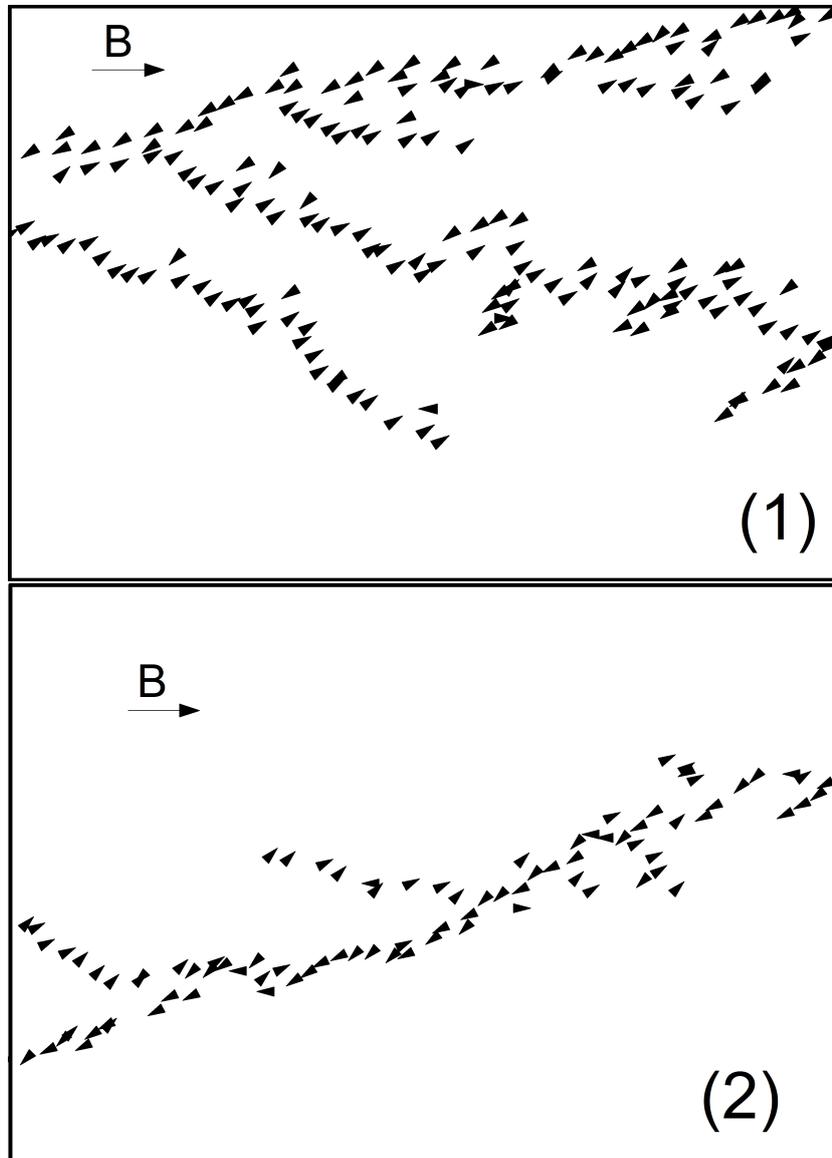


Figura 4.29: Detalhe da orientação dos momentos magnéticos das partículas que formam os braços do agregado indicados na Fig. 4.28 onde  $B_x = 50$ , e  $\mu = 10$ .

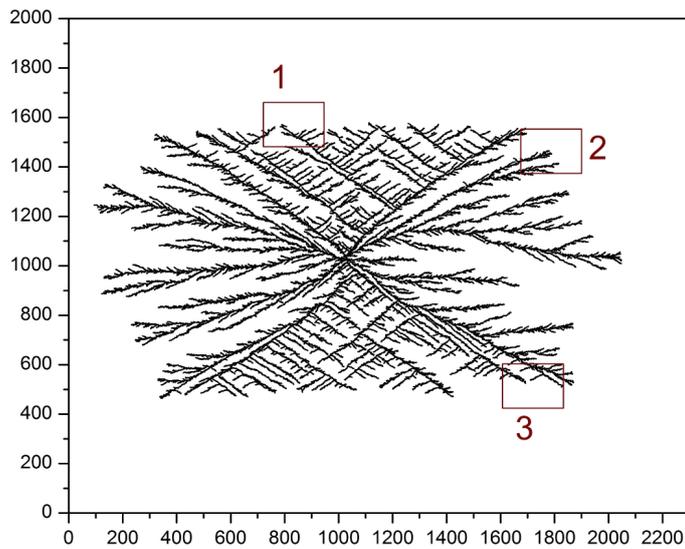


Figura 4.30: Agregado retangular para  $B_x = 1$ , e  $\mu = 1$ .

circunstâncias, uma nova partícula ao se juntar ao agregado tem muito pouca liberdade de orientação, pois ao se aproximar do agregado sente o potencial dipolar com muita intensidade. É, então, muito mais provável que a escolha de orientação seja entre paralela ou anti-paralela à orientação daquele braço e que ele se junte em sua ponta. Além disso, o aparecimento de um novo braço é improvável nestas circunstâncias, pois há um ângulo preferencial, na posição de menor energia, em que ela tende a manter sua trajetória.

De modo geral as formas retangulares (Figs. 4.15, 4.16 e 4.17) aparecem quando ramificações dos braços crescem em determinados ângulos com relação ao braço principal [54, 27]. Isto possibilita o aparecimento de um maior número de braços, pois a probabilidade de a partícula estar orientada numa direção diferente de paralelo/anti-paralelo ao campo elétrico é maior (Fig. 4.30). Uma partícula que se aproxima do agregado e que também sofre ação da força elétrica, tem a possibilidade de se colocar numa posição onde o campo dipolar não é máximo e pode vir a criar um novo braço no agregado. A competição entre o campo elétrico

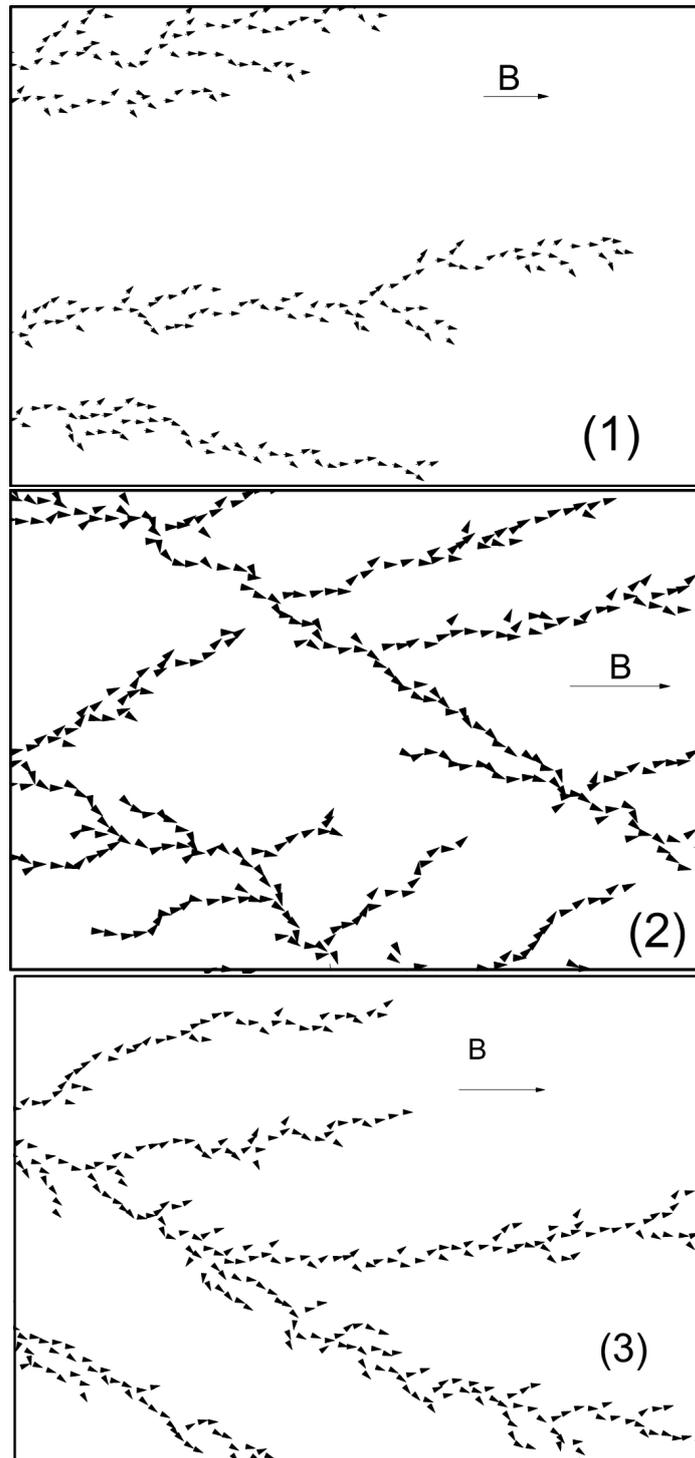


Figura 4.31: Detalhes da orientação dos momentos magnéticos das partículas do agregado obtido para  $B_x = 1$ , e  $\mu = 1$  (como indicado na Figura 4.30).

e o magnético é que regula a forma do agregado, pois permite que a partícula – guiada pela força elétrica – atinja regiões onde o potencial magnético não é favorável.

## 4.2 Simulação com Elementos finitos

Resultados experimentais obtidos por Molho *et al.* (ver Seç. 2.2.1) mostram uma clara redução da influência do campo magnético quando a espessura da célula diminui [25]. Este efeito aparece devido à diminuição dos efeitos hidrodinâmicos no interior da célula, e indica que as mudanças observadas experimentalmente são causadas pelo movimento do fluido.

Outro resultado experimental que também aponta para esta hipótese [25] foi obtido com um agregado de Zn crescendo sem a aplicação de campo magnético até um certo momento, a partir do qual o campo magnético normal ( $B_z = 0,23$  T) é ligado, sem interromper o crescimento. Nota-se então que rapidamente (0,24 segundos depois) os braços, já crescidos, desviaram-se de suas posições originais girando no sentido anti-horário (Fig. 2.10). Detalhes do crescimento com campo mostram ainda nucleação dos braços.

Este é o objetivo desta parte do trabalho: mostrar que a magnetohidrodinâmica tem um papel fundamental na forma final das amostras obtidas quando crescidas sob campo magnético perpendicular. A hipótese principal é que a Força de Lorentz agindo numa partícula carregada em suspensão promova o movimento do fluido como um todo, deformando o agregado.

Os cálculos desta parte do trabalho foram feitos usando o software comercial COMSOL Multiphysic [50], que permite um acoplamento seguro das equações consideradas no problema: Eletrocinética (Seç. 2.1.1); Força de Lorentz (Seç.2.1.3); a hidrodinâmica, obedecendo a Equação de Navier-Stokes (Seç. 2.1.4); e a Força de Laplace (Seç. 2.1.3) sentida pelo domínio sólido. O resultado encontrado é a solução numérica para o potencial elétrico na célula, para o movimento do fluido,

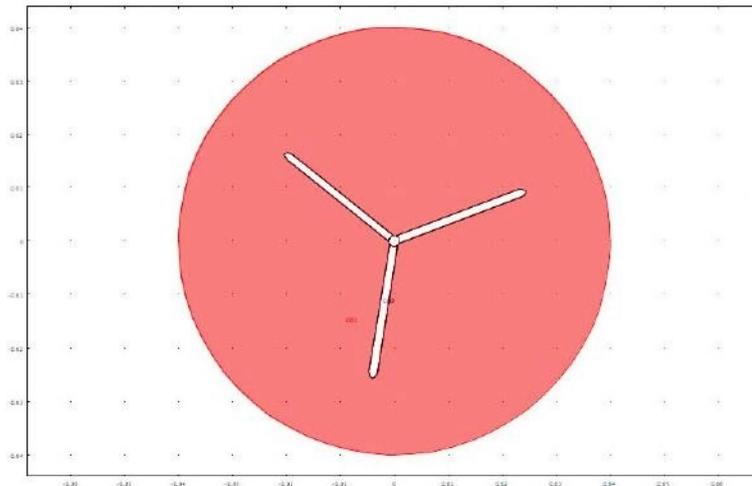


Figura 4.32: Esquema da geometria usada. A região rosa representa o fluido. O agregado é representado pelos braços radiais, separados por um ângulo de  $120^\circ$ .

e para a deformação resultante no domínio sólido.

É importante ressaltar que neste caso, os valores das grandezas podem, e serão, sempre tão realistas quanto possível.

A princípio não nos detemos no crescimento das estruturas, e por esta razão o agregado permanece com sua área original durante todo o processo. A geometria usada para descrever este problema (mostrada na Figura 4.32) consiste em um círculo externo de diâmetro 4 cm, e um interno de diâmetro 20 vezes menor, representando o anodo e o catodo respectivamente. A região entre eles é preenchida com um fluido, considerado newtoniano e incompressível. O domínio sólido – inspirado no resultado experimental da Figura 2.10 – é representado por três braços radiais fixos ao catodo separados por um ângulo de  $120^\circ$ , que se deformam sob pressão mecânica (Fig. 4.33).

Para o cálculo, o modelo obriga a definição de certos parâmetros, que foram divididos em 3 classes, segundo seus valores:

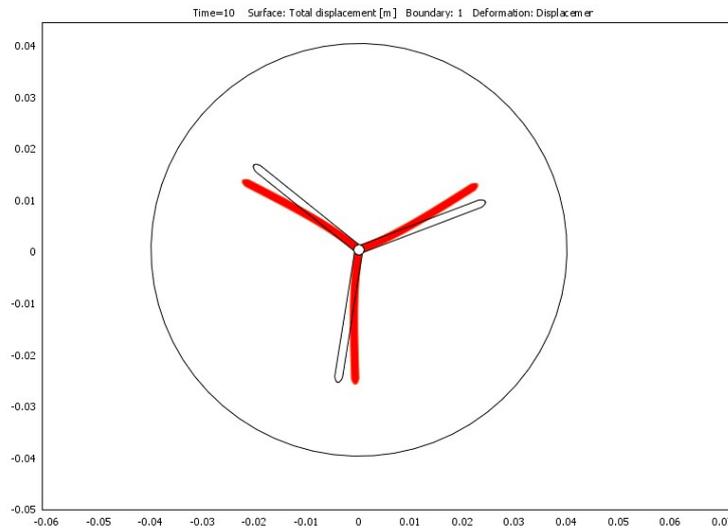


Figura 4.33: Exemplo de deformação dos braços, o contorno preto indica a posição inicial dos braços, e a região em vermelho representa os braços depois de deformados.

1. **Parâmetros de controle da experiência:** Aqueles que são manipulados experimentalmente e que definem os resultados experimentais, são eles: a tensão entre os eletrodos,  $v$  entre 1 e 10 V, e o campo magnético aplicado,  $B$  entre 0, 1 e 10 T. Para a espessura da célula – cujo valor na simulação não pode incluído por causa da aproximação do problema para duas dimensões – a proposta é testar um outro parâmetro. A equação de Navier-Stokes possui um termo de superfície, representando a força exercida por elementos vizinhos ao elemento de volume, que igualmente freia o movimento do fluido. Este termo é regido pela viscosidade dinâmica do fluido,  $\eta$ , e é um possível candidato a reproduzir os efeitos da mudança na espessura. Esta hipótese se mostrou correta, conforme os resultados obtidos a partir deste cálculo (Seç. 4.2). Assim, a viscosidade foi usada como parâmetro de con-

trole com os seguintes valores  $\eta$  entre 1 e  $10^{-2}$  Pa s (viscosidade tabelada da água:  $10^{-3}$  Pa s).

2. **Parâmetros definidos:** Aqueles que têm seus valores fixados e retirados da literatura: a densidade do fluido,  $\rho = 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, condutividade elétrica do fluido  $\sigma = 1$  S/m (água salgada), condutividade elétrica dos braços,  $\sigma_b$  entre 10 e  $10^5$  S/m (maioria dos metais, incluindo Fe).
3. **Parâmetros ajustados:** São aqueles que tiveram que ser adaptados para se ajustar ao modelo. São eles: Coeficiente de Poisson,  $\nu = 0,499$ , e Módulo de Young,  $E = 2 \times 10^7$  Pa. Esta escolha foi feita pois esta forma da equação de Navier-Stokes (Eq. 2.10) trata de um fluido newtoniano e incompressível, enquanto ao mesmo tempo impomos a deformação dos braços. Portanto, isso leva a uma compressibilidade local, o que levaria a um problema na simulação, já que é imperativo manter o volume e a massa constantes. Para corrigir esta incompatibilidade, foi necessário reduzir ao máximo a compressibilidade,  $\chi$ , do material dos braços (ver Seç. 3.3), para que seu volume varie o mínimo possível.

Também devemos ressaltar que os parâmetros  $\nu$  e  $B$  aparecem na equação de Navier-Stokes (Eq. 2.10) indissociáveis um do outro, por isso podemos reduzi-los a um único parâmetro importante, que é o produto dos dois. Como o crescimento da estrutura ainda não foi levado em conta, o único parâmetro estudado foi o campo magnético. À partir das condições de contorno impostas nos eletrodos ( $v_{catodo} = 0$  V e  $v_{anodo} = v_0$  V onde  $1 < v_0 < 10$  V) o programa calcula o perfil do potencial elétrico no interior da célula. A configuração inicial de velocidades ( $\vec{u} = 0$  em toda célula) e campo elétrico são mostradas na Figura 4.34.

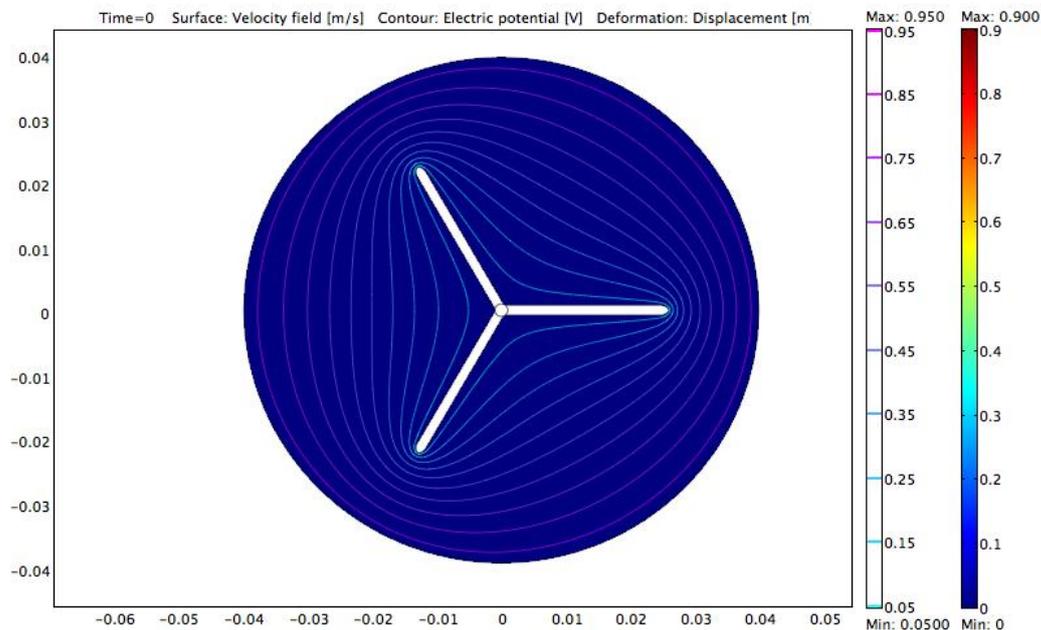


Figura 4.34: Configuração inicial para braços não condutores: a velocidade do fluido é igual a zero (representada pela cor de preenchimento da região do fluido, segundo escala à direita) e o potencial elétrico é calculado (representado pelos contornos em volta do domínio sólido, segundo a escala à direita do gráfico).

O gradiente do potencial induz o surgimento de uma corrente, cuja interação com o campo magnético aplicado dá origem à Força de Lorentz. Esta força inserida na equação de Navier-Stokes, modifica o perfil da velocidade e da pressão no interior da célula. A pressão exercida sobre os braços pelos elementos de volume do fluido vizinhos a eles, produz uma pequena deformação, que além de responder com uma força oposta sobre o fluido, modifica o perfil da velocidade. Esta deformação modifica o perfil de potencial em toda a célula.

Este processo é recursivo, e, no caso linear, chega a uma situação de equilíbrio,

com perfis que serão mostrados nesta seção, para os diferentes valores dos parâmetros de controle.

### **Influência da viscosidade**

A espessura das células usadas na experiência é um parâmetro importante no que diz respeito ao movimento do fluido. Sua diminuição resulta em uma redução dos efeitos do campo magnético sobre o agregado final. Isso se deve à freagem do movimento do fluido próximo às bordas do recipiente onde ele está confinado, um efeito chamado de cisalhamento [30]. No entanto, o efeito das bordas superior e inferior da célula sobre o líquido não pode ser simulado diretamente quando fazemos uma abordagem do problema em  $2D$ . Esta aproximação significa considerar apenas um único plano (normalmente o plano central, onde as velocidades são máximas).

Pode-se notar que o termo da viscosidade dinâmica na equação de Navier-Stokes, é uma força externa ao elemento de volume devido ao movimento de planos vizinhos, ou seja é também uma força de cisalhamento, e por isso reduz a velocidade no interior da célula da mesma maneira que o efeito produzido pelas bordas sob o fluido (Seç. 2.1.4).

Em todos os resultados obtidos na simulação, como os que são mostrados na Figura 4.35, nota-se que a complexidade do movimento do fluido – sugerida pelo valor do número de Reynold para cada uma das situações mostradas – é maior no caso em que a viscosidade é baixa (Fig. 4.35(a)),  $Re = 2,0$ . E seu aumento leva a uma conseqüente diminuição da velocidade máxima e da complexidade do perfil encontrados (Fig. 4.35(b)),  $Re = 0,2$ , ficando este valor dentro do limite

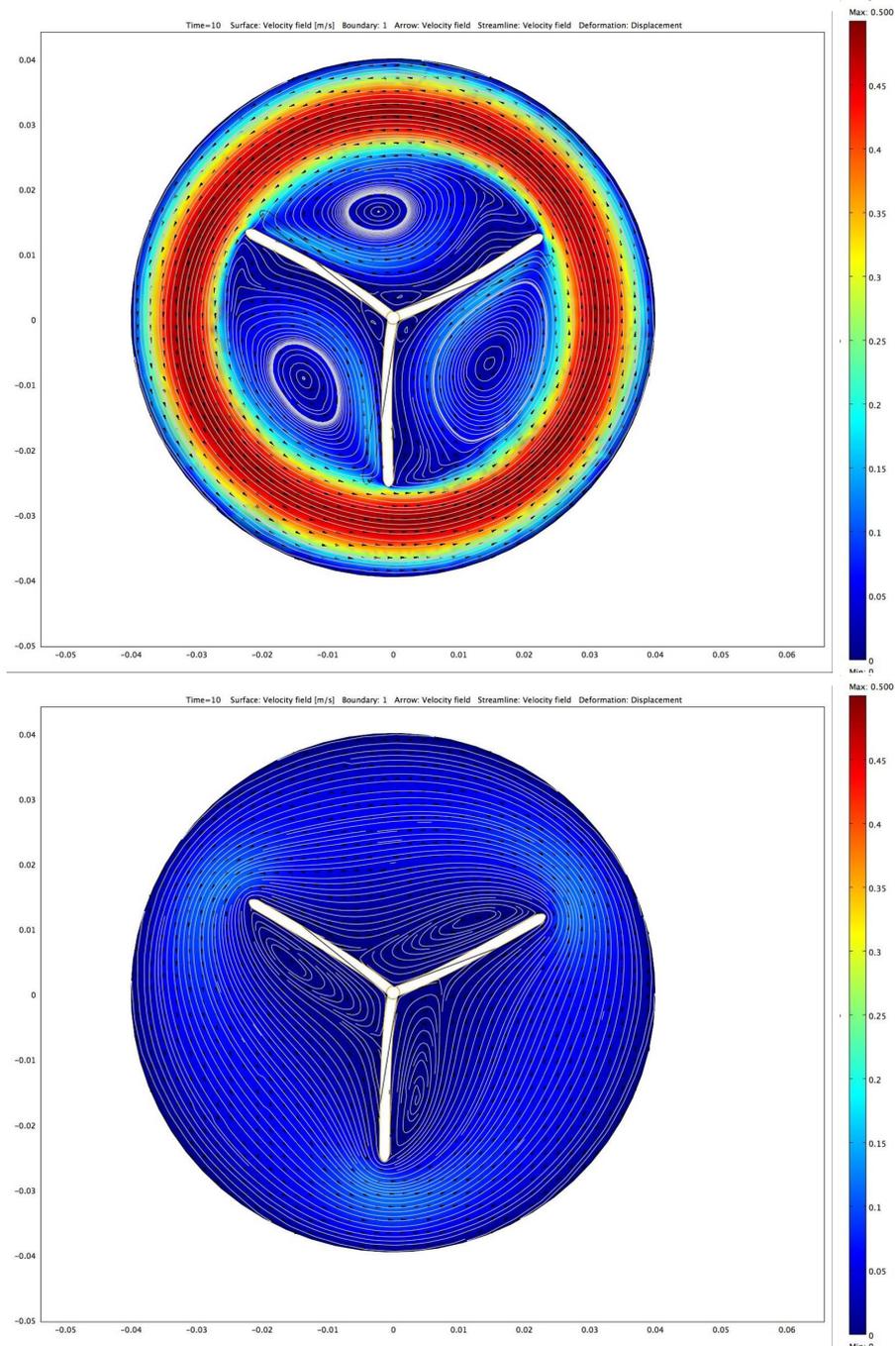


Figura 4.35: Campo de velocidades calculado para  $v = 1$  V,  $B = 5$  T e valores de viscosidade (a)  $\nu = 10^{-2}$  Pa s,  $Re = 2,0$ , e (b)  $\nu = 10^{-1}$  Pa s,  $Re = 0,2$ , onde todos os outros parâmetros permanecem idênticos. As setas mostram o sentido da velocidade do fluido e as cores representam seus valores, seguindo escala ao lado. As linhas em cinza são "trajetórias" com a mesma velocidade.

que define um escoamento laminar.

Os resultados mostram que a variação da viscosidade reproduz o comportamento da mudança de espessura – cuja diminuição reduz os efeitos hidrodinâmicos – diminuindo as velocidades médias encontradas e com isso a deformação nos braços. Portanto os efeitos do campo magnético sobre o sistema.

### **Influência da Força de Laplace nos braços**

Analisamos também o efeito de braços com resistência elétrica, i.e., condutividade finita,  $\sigma_b$ , que implica que uma corrente passe pelos braços do agregado desde a fronteira com o fluido até o catodo central. Esta corrente também sente a presença do campo magnético externo, e o braço como um todo é arrastado por esta força, da mesma natureza da Força de Lorentz, chamada aqui de “Força de Laplace”. Experimentalmente este acoplamento é difícil de ser desfeito, posto que não é possível diminuir o efeito da Força de Lorentz no fluido ou nos braços, separadamente. A mudança do material depositado, que mudaria a relação entre as condutividades do fluido e do sólido, também implica outras mudanças no problema. A idéia da simulação é testar diferentes proporções entre as forças da pressão do fluido e a de Laplace e verificar com isso a diferença entre seus efeitos.

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram os campos de velocidades produzidos por duas situações limite deste problema, na primeira situação (Fig. 4.36) os braços são infinitamente condutores, assim instantaneamente a corrente que flui na ponta de um braço chega ao catodo central, fazendo os braços estarem sempre no mesmo potencial elétrico que o catodo. Na Fig. 4.36(a) o perfil de velocidades é mostrado para o caso em que os braços são perfeitamente condutores ( $\sigma = \infty$ ), e na Figura

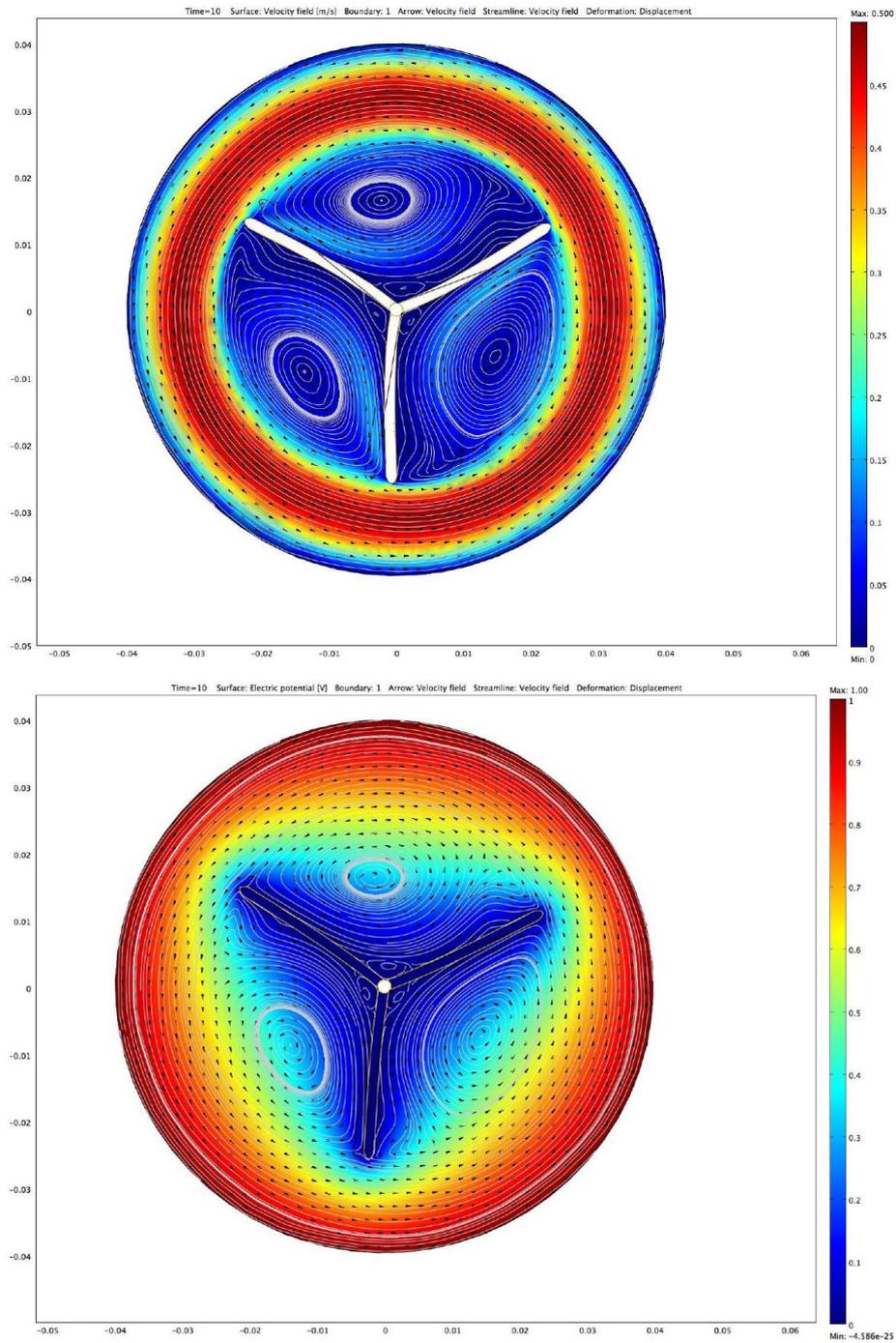


Figura 4.36: Resultado da simulação com  $\sigma_b/\sigma_{fluido} = 10^7$ ,  $v = 1$  V  $B = 5$  T  $\nu = 10^{-2}$  Pa s: (a) perfil de velocidades,  $Re = 0,2$  e (b) potencial elétrico no interior da célula. As cores representam faixas de valores como indicado na escala ao lado das figuras.

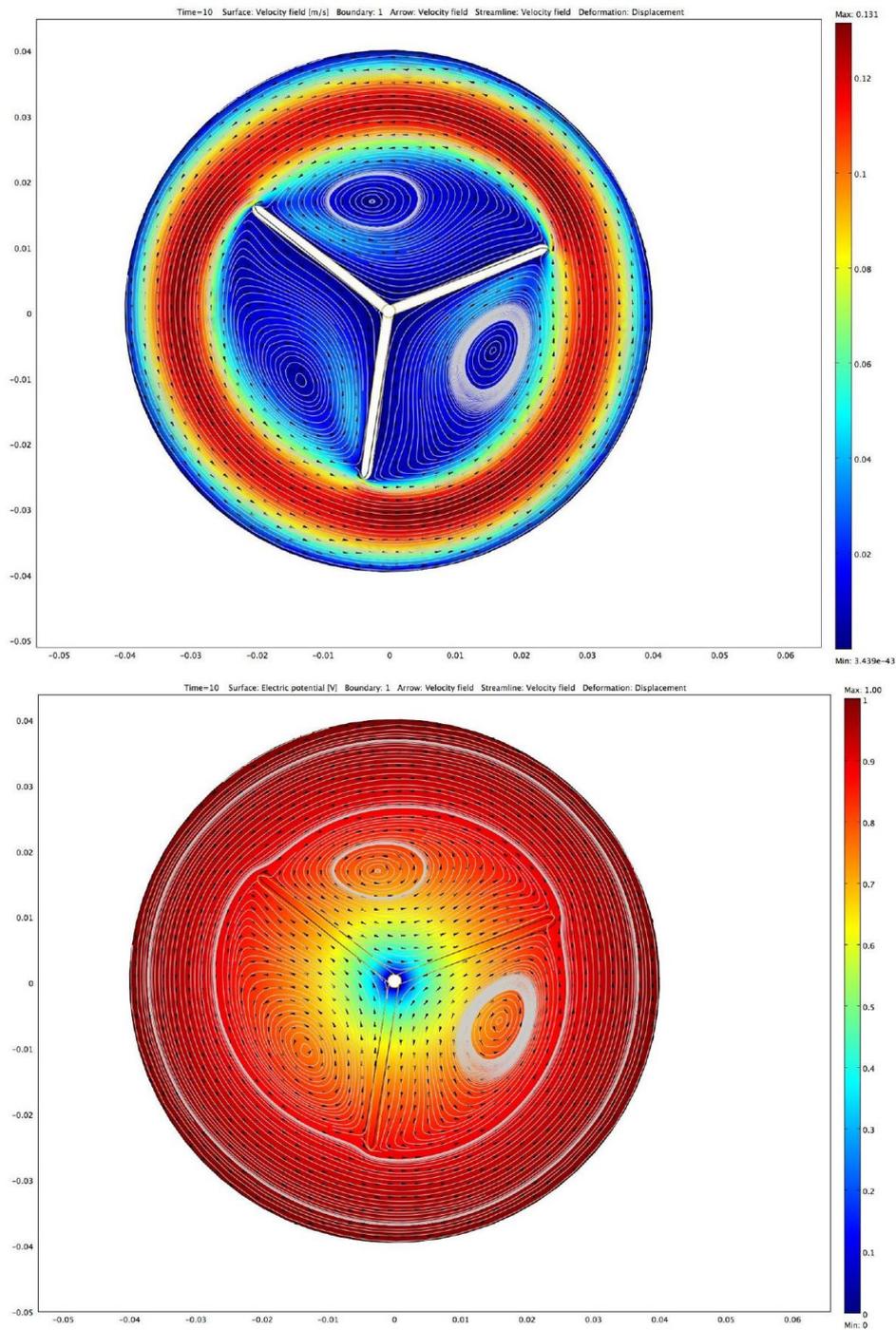


Figura 4.37: Resultado da simulação com  $\sigma_b/\sigma_{fluido} = 10$ ,  $v = 1$  V  $B = 5$  T  $\nu = 10^{-2}$  Pa s: (a) perfil de velocidades,  $Re = 0,4$  e (b) potencial elétrico no interior da célula. As cores representam faixas de valores, como indicado na escala ao lado das figuras.

4.36(b), o perfil deste potencial elétrico.

No outro extremo, os gráficos da Figura 4.37 os braços têm condutividade elétrica próxima à do líquido (10 vezes maior). Nesta situação, a corrente que flui nos braços é quase igual à que atravessa o fluido, como pode ser mostrado pelo perfil do potencial elétrico na Figura 4.37(b).

No primeiro caso, quando a condutividade dos braços é muito maior que a fluido, as linhas do potencial envolvem os braços seguindo seus desenhos, enquanto o caso em que a condutividade do braço é praticamente igual a do fluido, as linhas equipotenciais são círculos concêntricos, centrados no catodo. Pode-se notar que a complexidade dos perfis de velocidade encontrados no interior da célula – relacionado ao número de Reynolds – apresentou uma variação de duas vezes para uma variação de  $10^6$  vezes da condutividade do braço. Há nos dois casos o aparecimento de vórtices nas regiões entre os braços, bem como uma clara deformação dos braços, a despeito de um perfil do potencial elétrico extremamente diferentes.

Os resultados analisados para a influência do campo magnético foram produzidos considerando os braços como um metal, com a condutividade igual á do Ferro ( $\sigma_{ferro} = 1,044 \times 10^7$  S/m [50]), que é uma opção realista.

## Influência do campo magnético

Fixados os valores para os outros parâmetros, podemos analisar a influência do campo magnético externo sobre a deformação dos braços. Este valor aparece acoplado à diferença de potencial entre os eletrodos na equação de Navier-Stokes (Eq. 2.10), para analisar apenas a variação do campo magnético, a voltagem foi fixada em  $v = 1$  V.

As Figuras 4.38 e 4.39 mostram os campos de velocidade no interior da célula usando diferentes valores do campo magnético aplicado, numa situação de viscosidade baixa que evidencia a complexidade da hidrodinâmica. Em ambos, a rotação dos braços segue a orientação das velocidades no interior do fluido. Este resultado se repetiu em todas as simulações, e reproduz exatamente o comportamento observado experimentalmente.

No primeiro caso (Fig. 4.38), para  $B = 1$  T, a escala dos valores da velocidade atinge seu valor máximo em  $u = 0,117$  m/s, na região que circunda os braços, que implica um número de Reynolds de aproximadamente  $Re = 0,5$  – que pode ser considerado na região limite entre o escoamento estável e turbulento.

A medida que o campo magnético aumenta –  $B = 5$  T (Fig. 4.39(a)) – o valor da velocidade máxima atinge  $u = 0,5$  m/s ( $Re = 2,0$ ), e o regime no interior da célula passa a ser ainda mais turbulento, praticamente na mesma proporção do aumento do campo.

Dobrando a magnitude do campo ( $B = 10$  T) encontra-se uma distribuição de velocidades no interior da célula que mostra uma maior complexidade da hidrodinâmica, além de braços mais deformados (Fig. 4.39(b)). Nesta situação a velocidade máxima do fluido,  $u = 0,881$  m/s, e o número de Reynolds,  $Re = 3,5$ ,

mantém aproximadamente a mesma relação de proporcionalidade encontrada anteriormente.

As linhas cinza nos gráficos representam as linhas em que a velocidade é constante, ou trajetórias onde uma partícula ficaria aprisionada enquanto não houve outra interação – como na situação de equilíbrio – e são usadas para visualizar a dinâmica na célula. Desta forma, vê-se que a deformação resultante dos braços e a complexidade da hidrodinâmica encontrada são proporcionais ao aumento do campo magnético. O aumento do campo resultou o aparecimento de vórtices e contra-vórtices na região entre os braços, que podem explicar, além da espiralização do agregado, a assimetria observada nos braços.

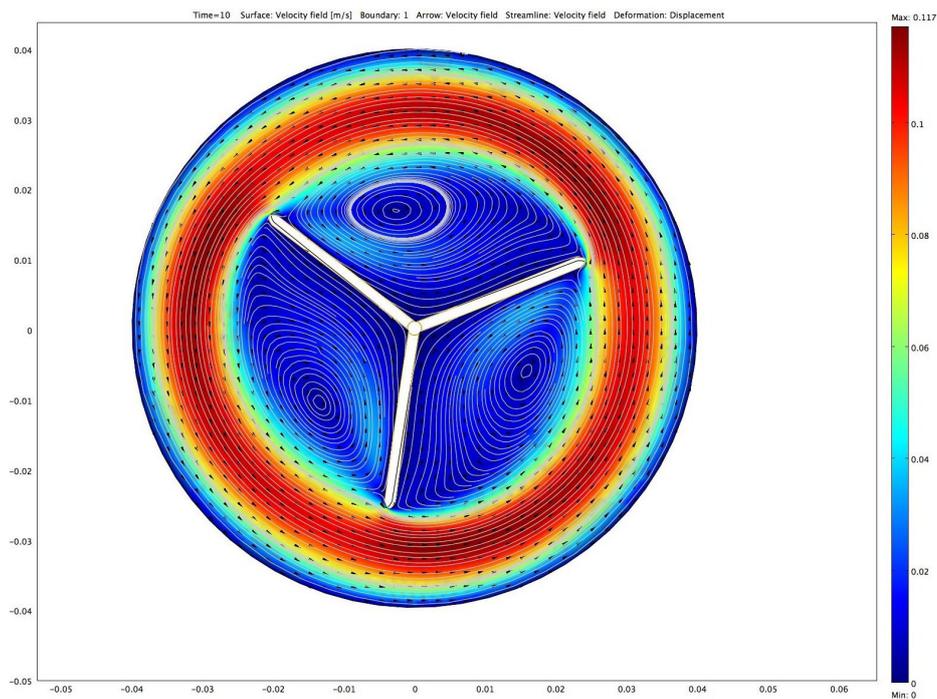


Figura 4.38: Perfil das velocidades do fluido (segundo a escala à direita) no interior da célula, usando os parâmetros:  $v = 1$  V,  $\sigma = 1$  S/m,  $\sigma_b = 10^7$  S/m,  $\nu = 10^{-2}$  Pa s, e com o valor do campo magnético externo  $B = 1$  T,  $Re = 0,5$ .

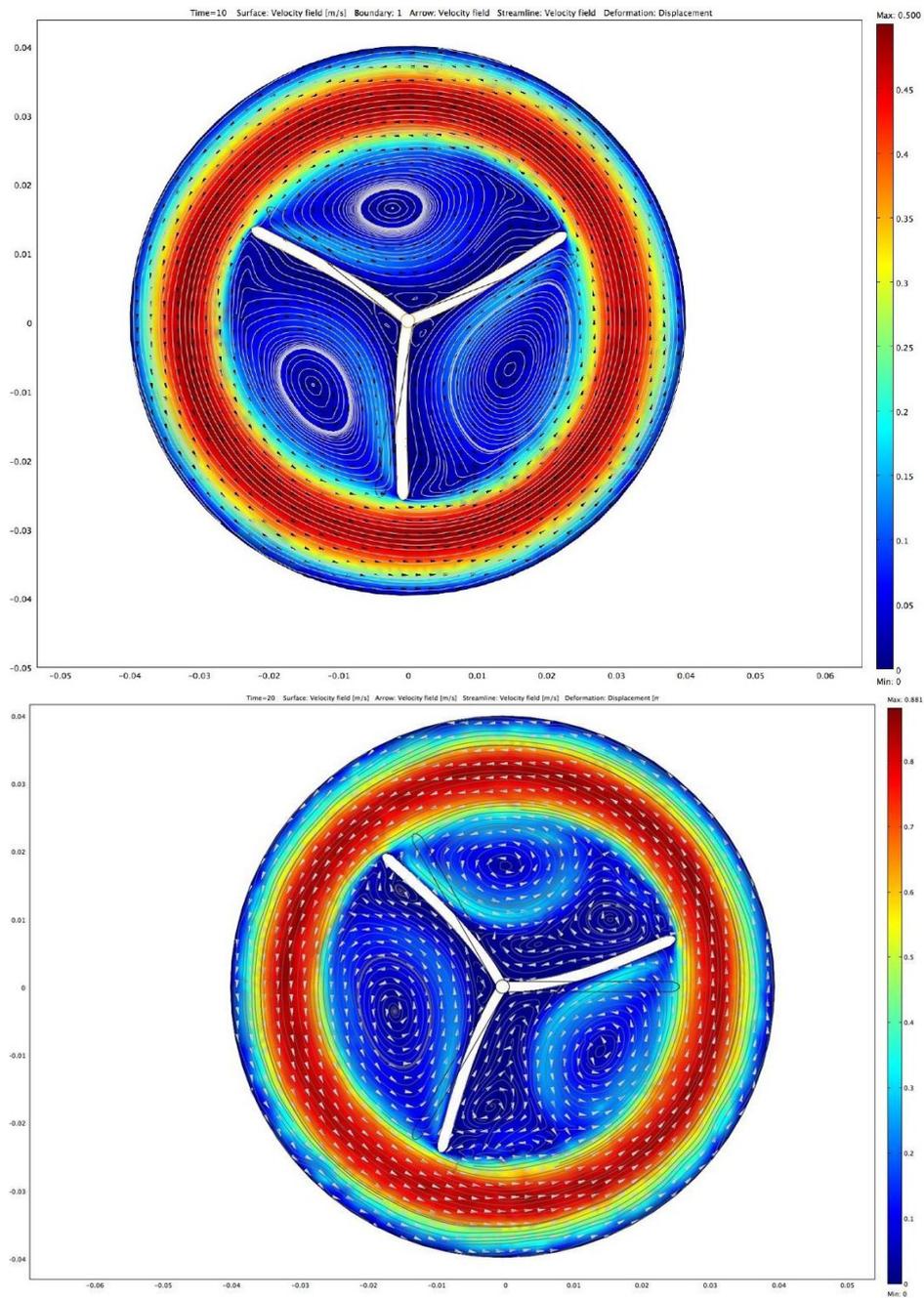


Figura 4.39: Perfil das velocidades do fluido (segundo a escala à direita) no interior da célula, usando os parâmetros:  $v = 1 \text{ V}$ ,  $\sigma = 1 \text{ S/m}$ ,  $\sigma_b = 10^7 \text{ S/m}$ ,  $\nu = 10^{-2} \text{ Pa s}$ , e campo magnético externo: (a)  $B = 5 \text{ T}$ ,  $Re = 2,0$ , (b)  $B = 10 \text{ T}$ ,  $Re = 3,5$ .

## Capítulo 5

### Conclusões e considerações finais

Nos capítulos anteriores foram descritos os estudos numéricos sobre o crescimento de estruturas fractais por eletrodeposição de metais, mais especificamente Zinco, Ferro e Cobalto, usando dois diferentes modelos.

O primeiro foi uma modificação do algoritmo de DLA, levando em conta a influência da interação elétrica, a Força de Lorentz e a interação dipolar, sobre o movimento de uma partícula em direção ao agregado para campos magnéticos nas direções perpendicular e paralelo ao plano de crescimento da estrutura.

No segundo, a solução numérica usando o Método de Elementos finitos foi obtida, onde se estudou a influência da magnetohidrodinâmica na forma encontrada para agregados crescidos sob ação de campo magnético normal à corrente na célula.

As conclusões sobre os resultados serão apresentadas neste capítulo de acordo com a direção do campo magnético e dos métodos utilizados para encontrá-los.

## NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO

### **DLA modificado**

O algoritmo de DLA modificado de forma à incluir a influência da interação elétrica, que guia o movimento – antes difuso – da partícula em direção ao centro, permite alterar corretamente a densidade dos agregados obtidos (Seç. 4.1.1). Quanto maior o potencial,  $v$ , relacionado à sua influência, mais densas são as estruturas encontradas. Este fato pode ser verificado pela dimensão fractal calculada para elas, valor este que se estabiliza em aproximadamente  $D_f = 1,79$ , como esperado, pois a estrutura é formada por círculos de diâmetro finito, que não preenchem a área total de um círculo maior.

Este comportamento está de acordo com o encontrado experimentalmente.

## CAMPO MAGNÉTICO PERPENDICULAR

### **DLA modificado**

A inclusão da Força de Lorentz no algoritmo de DLA desviou o movimento da partícula, para uma forma circular. O movimento que a partícula descreve, embora tenha o sentido correto, encontrou para a quiralidade dos agregados uma grande sensibilidade à voltagem, temperatura e ao raio de corte em que ela é calculada

O sentido da espiral só é correto quando o círculo que tangencia o movimento tem raio suficientemente grande para que a partícula se mova ao redor do agregado. Portanto a influência da Força de Lorentz só é corretamente compreendida quando as forças envolvidas produzem este tipo de movimento, como no caso da hidrodinâmica. Ainda assim, pequenos vórtices em regiões próximas aos agregados, produzem braços assimétricos.

É preciso acrescentar ao algoritmo alguma condição para que a partícula descreva um movimento ao redor do agregado de modo que a quiralidade encontrada esteja de acordo com aquela observada experimentalmente. Embora o sentido do círculo descrito pelo movimento da partícula encontrado pelo modelo esteja certo, muitas vezes ele não se reflete na quiralidade correta do agregado como um todo.

### **Elementos finitos**

A modelagem numérica usando o Método de Elementos finitos se mostrou muito eficiente quanto à quiralidade dos objetos encontrados, em comparação com o modelo de DLA modificado.

Levando-se em conta a hidrodinâmica associada ao efeito do campo magnético, o sentido correto da deformação dos braços do agregado foi encontrado em todos os resultados, além de uma dependência direta com o valor do campo magnético aplicado. Isso ocorre devido ao aumento do campo, que é responsável pelo aumento do valor máximo na escala das velocidades encontradas no interior da célula, aumentando a pressão que o fluido faz sobre os braços.

Analogamente, uma mudança da escala de valores de velocidade pode também ser obtida com a mudança do valor da viscosidade do fluido nos resultados da simulação. Este efeito – a diminuição da influência do campo magnético – é observado experimentalmente quando há redução da espessura da célula usada. Nos dois casos – na simulação e na experiência – isto acontece, pois a hidrodinâmica no interior da célula (sugerida pelo valor do número de Reynolds) é drasticamente reduzida por eles, impedindo o efeito do campo magnético. Conseqüentemente, aumentar a viscosidade é efetivamente análogo a diminuir a espessura da célula na experiência.

Outra possível razão para a deformação dos braços é a interação do campo magnético externo com a corrente que flui nos braços, em direção ao eletrodo de trabalho. A simulação mostrou que o sistema é pouco sensível mesmo para mudanças muito severas nas razões entre as condutividades do domínio líquido e sólido. Isto indica que a deformação produzida por esta força não é comparável àquela produzida pela pressão do fluido sobre o material.

## CAMPO MAGNÉTICO PARALELO

### **DLA modificado**

Esta modificação do algoritmo de DLA incluiu a agregação de partículas ferromagnéticas sob ação da interação coulombiana e dipolar com um campo magnético aplicado paralelamente ao plano da estrutura, durante o seu crescimento. Ela produziu agregados com morfologias tanto esparsas como ramificadas densas (DBM) e mostrou que o efeito do campo magnético sobre elas é proporcional à sua magnitude e ao momento magnético da partícula.

A simulação é capaz de reproduzir bem os resultados experimentais observados, e ajuda a esclarecer os mecanismos do aparecimento da morfologia esparsa e do envelope retangular produzido pela ação do campo.

Neste modelo, o parâmetro momento magnético indica, principalmente, a amplitude da interação dipolar, quanto maior o momento, maior é o alcance desta interação. Valores muito altos deram origem a agregados muito esparsos, pois o campo dipolar produzido por momentos magnéticos organizados em linhas induz uma forte força na região próxima às pontas, aumentando a probabilidade de as novas partículas se agruparem nestas regiões.

A interação dipolar também diminui a força em outras regiões, e com isso,

impede o crescimento de novos braços. Por esta razão, o aumento do campo magnético, ou mesmo sua inclusão, diminuem a dimensão fractal calculada, reduzindo o número de braços e sub-braços encontrados nos agregados. Resultado este que é também observado experimentalmente.

A forma retangular é encontrada quando há um balanço entre as interações dipolar e elétrica. Nestes casos o equilíbrio entre as interações presentes no sistema com a força dipolar – entre a partícula que se movimenta e o agregado – possibilita o aparecimento de novos braços em regiões não permitidas pelo campo dipolar. Isso permite que esta partícula se deposite em regiões fora das pontas – onde o campo magnético não está orientado paralelo ou anti-paralelamente àquele braço ou sub-braço – fazendo assim com que uma quantidade maior deles seja criada. O ângulo em que o crescimento de braços é mais provável depende do balanço entre o campo magnético total ao qual a partícula está submetida e as outras forças do problema.

O aumento do campo magnético externo alonga os agregados na direção deste campo – tanto nas morfologias esparsas quanto nas mais densas – por alinhar a direção do momento magnético da partícula, e portanto a orientação dos braços, priorizando as regiões ao redor das faces perpendiculares e dificultando o acesso às faces paralelas a ele.

---

Finalmente, pode-se dizer que os métodos numéricos utilizados nesta tese se mostram eficientes para descrever e explicar o crescimento de estruturas fractais sob ação de campos magnéticos.

Através das simulações foi possível estudar suas formas em função de diver-

os parâmetros. Os resultados encontrados numericamente estão de acordo com aqueles obtidos experimentalmente, tanto no que diz respeito às formas como a parâmetros como dimensão fractal, e sua relação com as diversas interações presentes neste sistema.

### **PERSPECTIVAS**

Por ser um campo vasto, e de importância fundamental em processos industriais, há muito a ser explorado neste sistema. O estudo de parâmetros não incluídos nesta tese, como a concentração da solução, além da inclusão de outras interações, tais como a corrente que aparece devido à sua variação, são alguns exemplos. Esta inclusão foi feita e já está sendo testada no Modelo usando o Método de Elementos finitos, mostrado neste trabalho. O crescimento da estrutura também pode ser incluído no modelo, futuramente.

# Apêndice A

## Fluxogramas

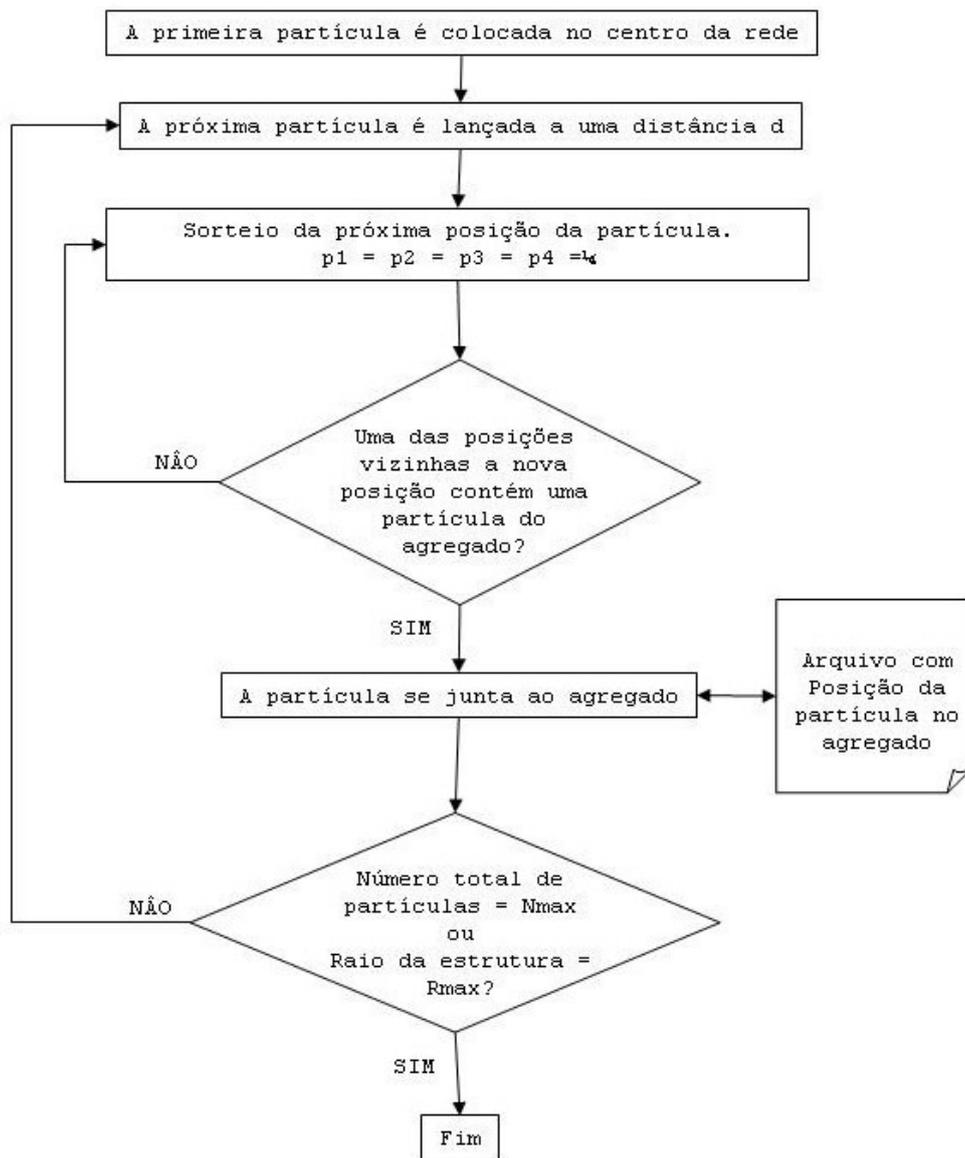
Nas próximas páginas são mostrados esquemas simplificados dos fluxogramas dos programas usados nesta tese.

O primeiro mostra o esquema do algoritmo de DLA, exatamente como foi proposto por Witten e Sander [15] (descrito detalhadamente na Seç. 3.1) que produz figuras ramificadas e fractais, com simetria circular, e dimensão fractal em torno de  $D_f = 1,7$ .

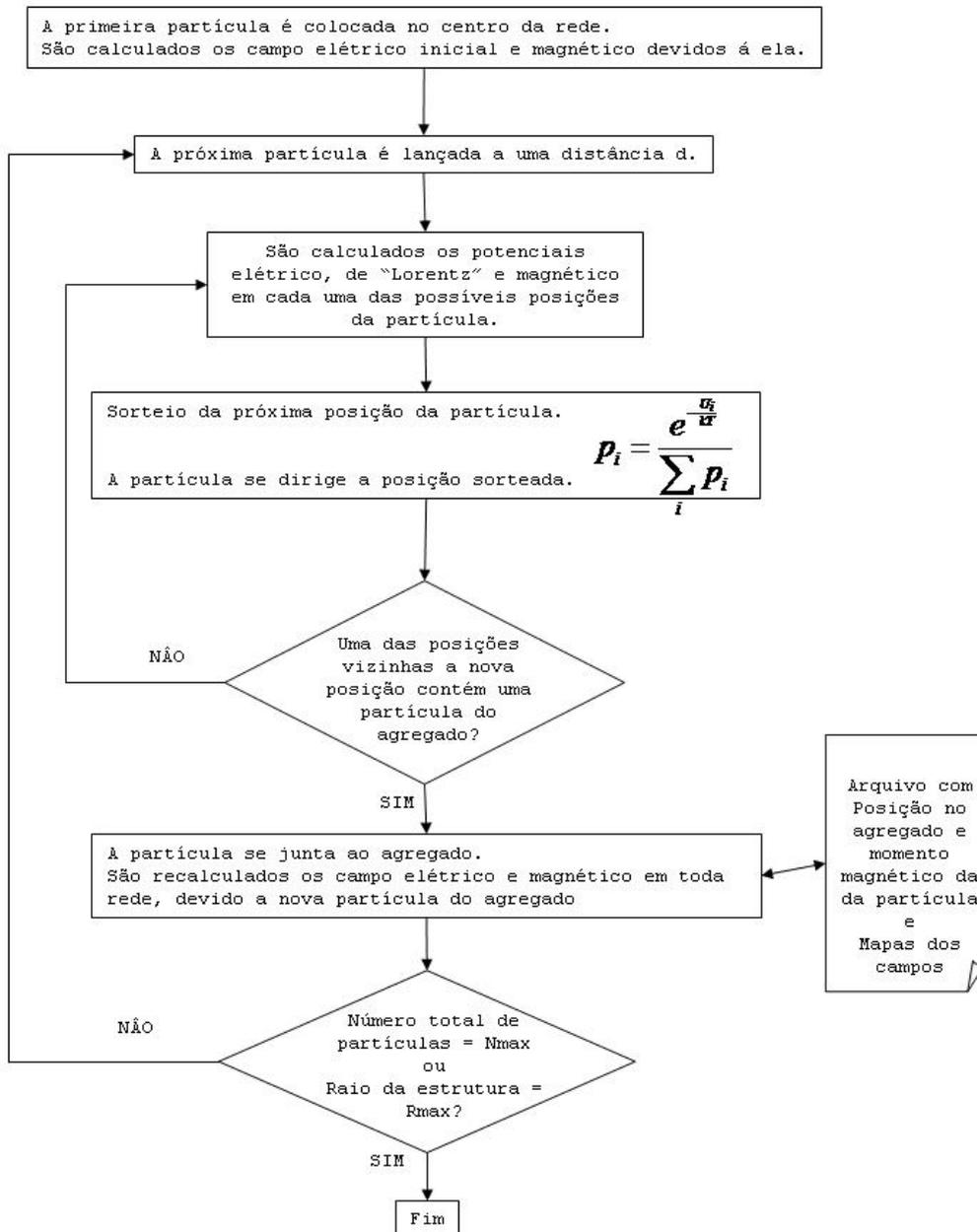
O segundo ilustra a modificação feita no algoritmo anterior de forma a incluir forças no problema (ver Seç. 3.1.1). Desta maneira as estruturas encontradas têm as mais variadas formas, desde simetrias circulares, até os envelopes retangulares obtidos neste trabalho, além de estruturas muito esparsas e espirais. Da mesma forma a dimensão fractal dessas estruturas varia de menos de 1,2 a aproximadamente 1,9.

O terceiro fluxograma mostra como foram calculadas as dimensões fractais das estruturas encontradas, usando o Método conhecido como “box-counting”, descrito na Seção 3.2.

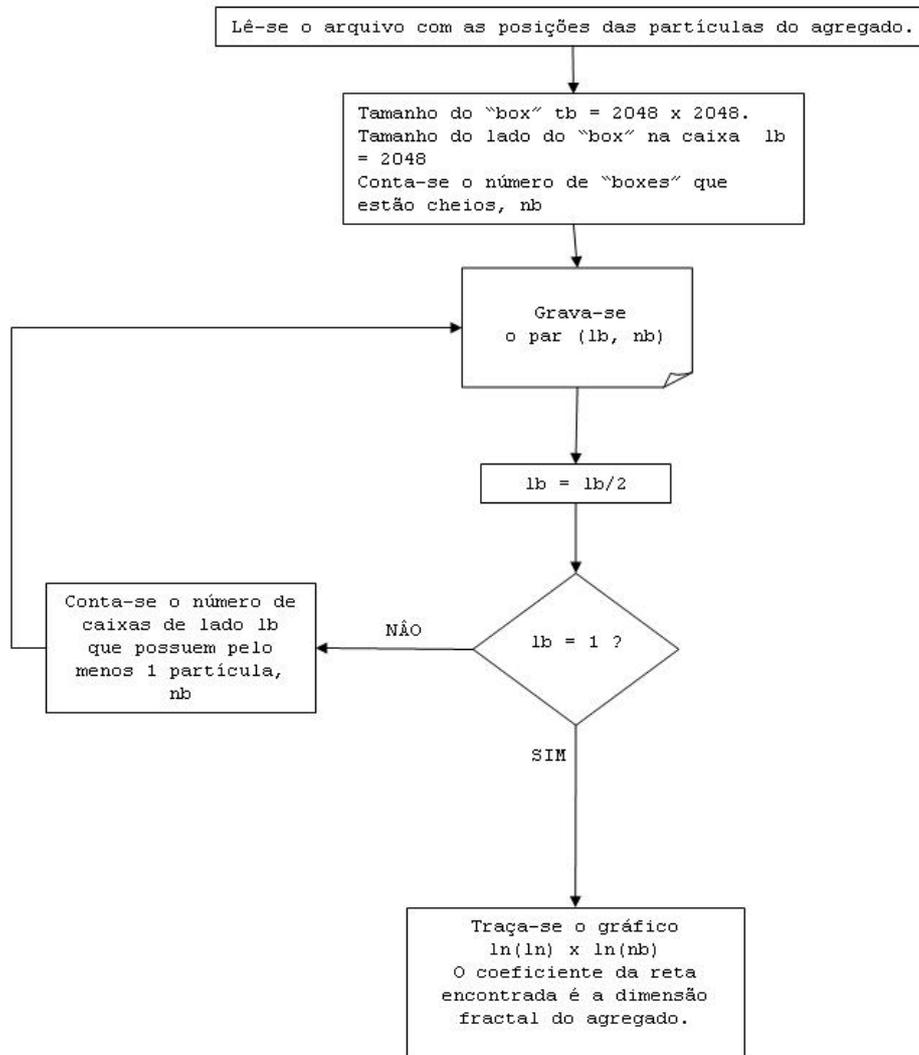
# DLA



## DLA modificado



## "Box counting"



# Apêndice B

## Lista de símbolos

**Símbolos usados no texto, com sua respectiva unidade (quando houver) e descrição:**

$B$	T (tesla)	indução magnética
$U$	J (joule)	energia potencial
$C$	M (molar)	concentração de ions na solução
$\mu$	A m <sup>2</sup> (ampère metro quadrado)	momento magnético
$v$	V (volt)	diferença de potencial
$u$	m/s (metros por segundo)	velocidade
$q$	C (coulomb)	carga de uma partícula
$V_0$	m <sup>3</sup> (metro cúbico)	volume
$j$	A/m <sup>2</sup> (ampère/metro cúbico)	densidade de corrente
$T$	K (kelvin)	temperatura
$D_f$	-	dimensão fractal
$\theta$	° (graus)	ângulo da diagonal do retângulo
$\varphi_\mu$	° (graus)	orientação magnética das partículas
$\sigma_\mu$	° (graus)	largura da gaussiana
$\sigma$	S/m (siemens/metro)	condutividade elétrica
$E$	Pa (pascal)	Módulo de Young
$\eta$	Pa s (pascal segundo)	viscosidade dinâmica do fluido
$\nu$	-	coeficiente de Poison
$\rho$	kg/m <sup>3</sup> (quilograma/metro cúbico)	densidade
$\chi$	-	quiralidade
$r_c$	unidade de comprimento da rede	raio de corte usado para cálculo da quiralidade

# Índice das figuras

1.1	Fractais na Natureza . . . . .	1
1.2	Flocos de neve no vidro . . . . .	2
1.3	Conjunto de Cantor . . . . .	3
1.4	Eletrodeposição . . . . .	6
1.5	Tabela Grier . . . . .	9
1.6	Tabela Coey . . . . .	10
2.1	Fotografia da célula . . . . .	12
2.2	Esquema da célula . . . . .	13
2.3	Esquema da célula (vista superior) . . . . .	13
2.4	Fotografia do aparato experimental . . . . .	14
2.5	Morfologia de depósitos de Zinco, na ausência de campo magnético . . . . .	27
2.6	Efeitos do campo normal: espiral . . . . .	28
2.7	Efeitos do campo normal: densificação . . . . .	29
2.8	Efeitos do campo normal: assimetria dos braços . . . . .	30
2.9	Efeitos do campo normal: efeitos da MHD . . . . .	31
2.10	Efeitos do campo normal: 3 braços, experimental . . . . .	32
2.11	Efeitos do campo paralelo: envelope retangular . . . . .	34
2.12	Efeitos do campo paralelo: Ferro, observado no microscópio . . . . .	35
2.13	Efeitos do campo paralelo: Ferro, morfologia esparsa . . . . .	35
2.14	Efeitos do campo paralelo: Cobalto, morfologia esparsa . . . . .	36
3.1	Caminhada aleatória . . . . .	39
3.2	Esquema DLA original . . . . .	40
3.3	Agregado DLA . . . . .	41
3.4	Sorteio da nova posição . . . . .	43
3.5	Esquema DLA modificado . . . . .	46
3.6	Estrutura fractal 2D . . . . .	49
3.7	Cálculo da dimensão fractal . . . . .	50
3.8	Elementos finitos: Malha . . . . .	53
3.9	Geometria usada no Modelo de Elementos finitos . . . . .	55
3.10	Deformação de um bloco . . . . .	57

4.1	DLA-modificado: mapa de campo elétrico, na ausência de campo magnético . . . . .	66
4.2	DLA-modificado: agregados na ausência de campo magnético . .	68
4.3	DLA-modificado: agregados na ausência de campo magnético . .	69
4.4	DLA-modificado: $D_f \times v$ , na ausência de campo magnético . . .	70
4.5	DLA-modificado: agregados, campo magnético normal . . . . .	72
4.6	DLA-modificado: agregados, campo magnético normal . . . . .	74
4.7	DLA-modificado: quiralidade, campo magnético normal . . . . .	75
4.8	DLA-modificado: agregados, variação de $T$ , campo magnético normal . . . . .	76
4.9	DLA-modificado: $\chi \times T$ , campo magnético normal . . . . .	77
4.10	DLA-modificado: $D_f \times T$ , campo magnético normal . . . . .	78
4.11	DLA-modificado: campo magnético de um dipolo + campo externo	80
4.12	DLA-modificado: agregados $\mu = 0, 1$ , campo magnético perpendicular . . . . .	83
4.13	DLA-modificado: agregados $\mu = 0, 1$ , campo magnético perpendicular . . . . .	84
4.14	DLA-modificado: mapa do potencial magnético $\mu = 0, 1$ , campo magnético perpendicular . . . . .	85
4.15	DLA-modificado: agregados $\mu = 1$ , campo magnético perpendicular	86
4.16	DLA-modificado: agregados $\mu = 1$ , campo magnético perpendicular	87
4.17	DLA-modificado: agregados $\mu = 1$ , campo magnético perpendicular	88
4.18	DLA-modificado: mapa do potencial magnético $\mu = 1$ , campo magnético perpendicular . . . . .	89
4.19	DLA-modificado: mapa do potencial magnético $\mu = 1$ , campo magnético perpendicular . . . . .	90
4.20	DLA-modificado: agregados $\mu = 10$ , campo magnético perpendicular . . . . .	92
4.21	DLA-modificado: mapa do potencial magnético $\mu = 10$ , campo magnético perpendicular . . . . .	93
4.22	DLA-modificado: $D_f$ , campo magnético perpendicular . . . . .	96
4.23	DLA-modificado: $D_f \times K_{dd}$ , campo magnético perpendicular . . .	97
4.24	DLA-modificado: distribuição angular da posição das partículas no agregado, campo magnético perpendicular . . . . .	98
4.25	DLA-modificado: $\theta \times K_{df}$ , campo magnético perpendicular . . .	99
4.26	DLA-modificado: distribuição angular da orientação das partículas no agregado, campo magnético perpendicular . . . . .	100
4.27	DLA-modificado: $\sigma \times B/\mu$ , campo magnético perpendicular . . .	101
4.28	DLA-modificado: agregado esparsos, campo magnético perpendicular . . . . .	101

4.29	DLA-modificado: agregado esparso (detalhes), campo magnético perpendicular . . . . .	102
4.30	DLA-modificado: agregado retangular, campo magnético perpendicular . . . . .	103
4.31	DLA-modificado: agregado retangular (detalhes), campo magnético perpendicular . . . . .	104
4.32	Elementos finitos: geometria . . . . .	107
4.33	Elementos finitos: exemplo de deformação . . . . .	108
4.34	Elementos finitos: configuração inicial . . . . .	110
4.35	Elementos finitos: influência da viscosidade . . . . .	112
4.36	Elementos finitos: influência da Força de Laplace, condutividade infinita dos braços . . . . .	114
4.37	Elementos finitos: influência da Força de Laplace, braços pouco condutores . . . . .	115
4.38	Elementos finitos: influência do campo magnético . . . . .	118
4.39	Elementos finitos: influência do campo magnético . . . . .	119

# Bibliografia

- [1] E. Ben-Jacob, I. Cohen, O. Shochet, A. Tenenbaum, A. Czirók, and T. Vicsek. Cooperative formation of chiral patterns during growth of bacterial colonies. *Physical Review Letters*, 75(15):2899–2902, 1995.
- [2] E. Ben-Jacob. Viscous fingering in porous media. *Contemporary Physics*, 38(3):205–241, 1997.
- [3] L. Niemeyer, L. Pietronero, and H. J. Wiesmann. Fractal dimension of dielectric breakdown. *Physical Review Letters*, 52(12):1033–1036, 1984.
- [4] G. M. Homsy. Viscous fingering in porous media. *Annual Reviews Fluid Mechanics*, 19:271–311, 1987.
- [5] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada. Fractal structures of Zinc metal leaves grown by electrodeposition. *Physical Review Letters*, 53(3):286, 1984.
- [6] I. Mogi, M. Kamiko, and S. Okubo. Magnetic field effects on fractal morphology in electrochemical deposition. *Physica B*, 211:319, 1995.
- [7] P. Meakin and R. Jullien. Restructuring effects in the rain model for random deposition. *Journal de Physique*, 48:1651–1662, 1987.
- [8] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 2d edition, 1992.
- [9] A. L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, 1995.

- [10] P. Olivas. *Influence de la Mecanique des Fluides dans les Processus d'Electrodeposition et d'Atomisation de Peinture*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [11] H. Takeshita. Li-ion, worldwide. *Proceedings of the Conference Power 2000*, 1, 2000.
- [12] Z. Shi, L. Lü, and G. Ceder. Solid state thin film Lithium microbatteries. *Singapore-MIT Alliance Technical Report: Advanced Materials for macro- and Nano-System Collection*, 2003. <http://hdl.handle.net/1721.1/3672>.
- [13] J. M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable Lithium batteries. *Nature*, 414:359–367, 2001.
- [14] C. Monroe and J. Newman. Dendrite growth in Lithium/polymer systems. *Journal of Electrochemical Society*, 150(10):A1377, 2003.
- [15] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*, 47(19):1400, 1981.
- [16] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, and L. M. Sander. Morphology and microstructure in electrochemical deposition of Zinc. *Physical Review Letters*, 56(12):1264, 1986.
- [17] M. Wang and N. Ming. Alternating morphology transitions in electrochemical deposition. *Physical Review Letters*, 71(1):113, 1993.
- [18] V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, and Thierry Devers. Rapid electroplating of insulators. *Nature*, 416:716, 2002.
- [19] C.A. Ross. Electrodeposited multilayer thin films. *Annual Review of Materials Science*, 24:159–188, 1994.
- [20] V. Fleury, M. Rosso, and J. N. Chazalviel. Geometrical aspect of electrodeposition: The Hecker effect. *Physical Review A*, 43(12):6908, 1991.
- [21] D. G. Grier, D. A. Kessler, and L. M. Sander. Stability of the dense radial morphology in diffusive pattern formation. *Physical Review Letters*, 59(20):2315–2318, 1987.

- [22] T. R. Ní Mhíocháin, G. Hinds, A. Martin, Chang Z. Y., A. Lai, L. Costiner, and J. M. D. Coey. Influence of magnetic field and gravity on morphology of Zinc fractal electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 49:4813, 2004.
- [23] J. M. D. Coey, G. Hinds, and M. E. G. Lyons. Magnetic-field effects on fractal electrodeposits. *Europhysics Letters*, 47(2):267–272, 1999.
- [24] J. M. D. Coey and G. Hinds. Magnetic electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 326:238–245, 2001.
- [25] V. Heresanu, S. Bodea, R. Ballou, and P. Molho. Electrochemical growths of metal arborescences under magnetic field. *Proc Meet Int Symp New MAGNETO SCI*, (9):1005, 2005.
- [26] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, and P. Molho. Electrochemical growth of Iron arborescences under in-plane magnetic field: Morphology symmetry breaking. *Physical Review Letters*, 83(13):2612, 1999.
- [27] S. Bodea, R. Ballou, and P. Molho. Electrochemical growth of Iron and Cobalt arborescences under a magnetic field. *Physical Review E*, 69:021605, 2004.
- [28] N. Nagatani and F. Sagues. Morphological evolution in DLA under rotating flow. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(10):3447, 1990.
- [29] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley-Interscience, 3rd edition, 1998.
- [30] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique Physique*. CNRS Éditions, France, nouvelle edition edition, 2001.
- [31] Y. Sawada, A. Dougherty, and J. P. Gollub. Dendritic and fractal patterns in eletrolytic metal deposits. *Physical Review Letters*, 56(12):1260, 1986.
- [32] S. Bodea, R. Ballou, L. Pontonnier, and P. Molho. Electrochemical growth of Iron and Cobalt arborescences under a magnetic field: a TEM study. *Physical Review B*, 66:224104, 2002.

- [33] C. Cronemberger, R. Ballou, and P. Molho. Numerical simulation of MHD in thin cell electrodeposition. *Proceedings of the 7th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD*, 1:267–271, 2008.
- [34] C. Cronemberger, R. Ballou, and P. Molho. *Magnetohydrodynamics*, 45(2):253–258.
- [35] I. Mogi, M. Kamiko, S. Okubo, and G. Kido. Pattern formation of electrodeposit of Zinc in magnetic fields. *Physica B*, 201:606, 1994.
- [36] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, and W. Plieth. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 49:147, 2003.
- [37] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, and L. Schultz. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Cobalt. *Electrochimica Acta*, 49:4127–4134, 2004.
- [38] K.L. Rabah, J.-P. Chopart, H. Schloerb, S. Saulinier, O. Aaboubi, M. Uhlemann, D. Elmi, and J. Amblard. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Cobalt. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571:85–91, 2004.
- [39] M. Uhlemann, A. Krause, J. P. Chopart, and A. Gebert. Electrochemical deposition of Co under the influence of high magnetic fields. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(12):C817–C826, 2005.
- [40] P. Meakin. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51(13):1119, 1983.
- [41] P. Meakin. Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space. *Physical Review A*, 27:1495, 1983.
- [42] S. G. Alves and S. C. Ferreira Jr. Is it really possible to grow isotropic on-lattice diffusion-limited aggregates? *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39:2843, 2006.
- [43] S. G. Alves, F. L. Braga, and M. L. Martins. Symmetry break in ferromagnetic electrocrystallization: the interplay between dipolar interactions and

- laplacian growth. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 10:10015, 2007.
- [44] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, 27(9):5686, 1983.
- [45] L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation: a kinetic critical phenomenon? *Contemporary Physics*, 41(4):203, 2000.
- [46] R. Brown. *Edinburgh New Philosophical Journal*, 5:358–371, 1828.
- [47] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 17:549–560, 1905.
- [48] A. Einstein. *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. PhD thesis, University of Zürich, 1905.
- [49] P. Hänggi and Fabio Marchesoni. 100 years of Brownian motion. *Chaos*, 15:026101, 2005.
- [50] Comsol Multiphysics. <http://www.comsol.fr/>.
- [51] R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, 1997.
- [52] C. Cronemberger and L. C. Sampaio. Growth of fractal electrodeposited aggregates under action of electric and magnetic fields using modified diffusion-limited aggregation algorithm. *Physical Review E*, 73:041403, 2006.
- [53] A. Potts, D. M. Bagnall, and N. I. Zheludev. A new model of geometric chirality for two-dimensional continuous media and plana meta-materials. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 6:193–203, 2004.
- [54] V. Heresanu, R. Balou, and P. Molho. Electrochemical deposition of Iron in thin cell under in-plane magnetic field. *6th PAMIR Conference on Fundamental and Applied MHD*, 2005.

- [55] P. M. Mors, R. Bolet, and R. Jullien. Cluster-cluster aggregation with dipolar interactions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 20:L975, 1987.
- [56] P. M. Mors, R. Botet, G. Helgesen, A. T. Skjeltop, and R. Julien. Aggregation of magnetic microspheres: Experiments and simulations. *Physical Review Letters*, 61:1736, 1988.
- [57] R. Pastor-Satorras and J. M. Rubí. Particle-cluster aggregation with dipolar interactions. *Physical Review E*, 51(6):5994, 1995.
- [58] C. Cronemberger, L. C. Sampaio, A. P. Guimarães, and P. Molho. A model for the growth of electrodeposited ferromagnetic aggregates under an in-plane magnetic field. 2009. (submetido para publicação).