



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Computación

Simulación del transporte iónico en electrodepositación de celda delgada en medios altamente viscosos

por
Sebastián U. Gutman Grinbank
{sgutman@dc.uba.ar}

Directores:
Dra. Graciela A. González
{ggra@dc.uba.ar.ar}

Lic. Alejandro Soba
{soba@cnea.gov.ar}

Tesis para optar al grado de
Licenciado en Ciencias de la Computación

Febrero 2007

Resumen

En este trabajo se propone la simulación de los procesos de transporte iónico dentro de celdas electroquímicas delgadas (ECD) mediante un modelo de dos especies disueltas en fluidos de viscosidad variable y en condiciones galvanoestáticas. La descripción matemática de ECD consiste en un modelo macroscópico tridimensional constituido por las ecuaciones de Nernst-Planck del transporte iónico de las especies involucradas con sus reacciones químicas incorporadas, la ecuación de Poisson del campo eléctrico y las ecuaciones de Navier-Stokes para el fluido. En el modelo numérico se estudiará la evolución de la concentración de las especies y del potencial electroestático en el medio utilizando diferencias finitas para el método iterativo de solución del problema algebraico en un modelo pseudo tridimensional que contiene dos formas de acercamiento a la geometría del problema considerando una visión desde el eje perpendicular al plano de los electrodos y al campo eléctrico (*modelo horizontal*) y otra paralela a los ejes que contienen los electrodos (*modelo lateral*). El trabajo en condiciones galvanoestáticas, más cercano al dominio experimental, introduce no pocas complicaciones a ser resueltas, pero la principal es la de trabajar con condiciones de borde variable, un tipo de problema de condición de contorno variable con el tiempo que requiere una resolución iterativa del problema y una malla mucho más fina.

Los resultados numéricos son validados contra datos experimentales realizados en el Laboratorio de Sistemas Complejos para casos de transporte en un alto rango de viscosidades del fluido contenido en la celda. El modelo sirve también como aproximación al transporte en tejidos biológicos, en estrecha analogía con los modelos matemáticos desarrollados para problemas de ECD.

Abstract

In this work, the simulation of the ion transport process in thin-layer electrochemical deposition (ECD) is carried out using a two-species model for fluids with variable viscosity under galvanostatic conditions. The mathematical description of ECD is given by a macroscopic three-dimensional model consisting of the Nernst-Planck equation for ion transport for the involved species together with their chemical reactions, the Poisson equation for the electric field and the Naviers-Stokes equations for fluid motion. In the numerical model the species concentration and the electrostatic potential evolution is studied using finite differences by means of an iterative method for the solution of the algebraic problem in a pseudo three-dimensional model which approaches the problem geometry in two ways, the first one considers a view from the perpendicular axis to the electrodes and the electric field (top view model) and the second one is parallel to the axis containing the electrodes (side view model). The simulation of galvanostatic conditions, a closer approach to many experimental conditions, introduces not few problems being the difficultest one solving a variable boundary condition system, a kind of time-dependent boundary condition problem which requires an iterative solution and a much finer mesh.

Numerical results are corroborated with experimental data obtained at the Laboratorio de Sistemas Complejos for the study of transport in a high and wide range of fluid viscosity. The model can be also employed to study biological tissues, in a near analogy to ECD mathematical models.

Agradecimientos

A mis viejos, ma y pa, quienes siempre han estado ahí. Por el amor y el cariño.

A Juan y Moski, compañeros y amigos de ruta en esta carrera. A Juan de nuevo por su amistad y por el gran afecto que siento por él.

A David, que ahora está de expedición, pasala bien!

A Graciela y Alejandro, por todo lo que implicó este trabajo, por todo lo que me dieron y por la muy buena onda.

A Silvina Dengra por su colaboración.

A toda la gente del LSC.

Índice general

1. Introducción	9
2. Descripción fenomenológica de electrodeposición en celda delgada	12
3. Modelo matemático	20
3.1. Desarrollo del modelo	20
3.2. Los números adimensionales	23
3.3. Dos modelos bidimensionales	24
3.3.1. Modelo horizontal	25
3.3.2. Modelo lateral	26
3.4. Condiciones de contorno e iniciales	27
3.4.1. Condiciones de contorno	27
3.4.2. Condiciones iniciales	30
3.4.3. El depósito	30
4. Modelo numérico	31
4.1. Diferencias finitas	31
4.2. Discretización	34
4.3. Criterios de convergencia	40
5. Resultados y discusión	42
5.1. Configuración	42
5.2. Evolución de la concentración y el potencial electroestático	45
5.3. Convección gravitatoria	49
5.4. Evolución de los frentes gravitoconvectivos	56
5.5. El movimiento electroconvectivo en las cercanías del cátodo	62
5.6. Velocimetría	66
5.6.1. Modelo lateral	66
5.6.2. Modelo horizontal	70
5.7. Electroconvección en un medio de resistividad variable .	73
6. Conclusiones	74

A. Adimensionalización del sistema	79
A.1. Propiedades	79
A.2. Desarrollo	79

Índice de figuras

2.1. Ilustración de celda electrolítica.	13
2.2. Celda experimental: ancho, largo y altura.	14
2.3. Esquema de gradientes de densidad en los electrodos. . . .	14
2.4. Experimental: movimiento gravitoconvectivo.	15
2.5. Experimental: evolución de los frentes gravitoconvectivos. . . .	16
2.6. Clases de morfología de depósito.	17
2.7. Experimental: movimiento electroconvectivo.	17
2.8. Dispositivos experimentales	18
3.1. Definición del <i>modelo horizontal</i> y <i>modelo lateral</i>	25
3.2. Denominación de los contornos y su dominio.	28
4.1. Diferencias finitas: aproximación de la derivada primera. .	32
4.2. Diferencias finitas: aproximación de la derivada segunda. .	33
4.3. Discretización: malla utilizada.	34
5.1. Visualización 3D de concentración y potencial electróstatico. .	46
5.2. Perfiles de concentración y potencial electroestático. . . .	47
5.3. Evolución del potencial electroestático en el ánodo. . . .	48
5.4. Rollos gravitoconvectivos vs ν . $J = 16 \text{ mA/cm}^2$	51
5.5. Rollos gravitoconvectivos vs ν . $J = 48 \text{ mA/cm}^2$	52
5.6. Perfiles de concentración.	53
5.7. Experimental: líneas de densidad constante.	53
5.8. Líneas de concentración constante. Visión lateral. $J = 16 \text{ mA/cm}^2$	54
5.9. Líneas de concentración constante. Visión lateral. $J = 48 \text{ mA/cm}^2$	55
5.10. Evolución espacio-temporal del frente gravitoconvectivo. .	56
5.11. Emulación numérica de la técnica de Schlieren.	56
5.12. Evolución del frente gravitoconvectivo.	57
5.13. Evolución del frente gravitoconvectivo: escala logarítmica.	58
5.14. Experimental: evolución del frente gravitoconvectivo. . .	60
5.15. Experimental: evolución del frente gravitoconvectivo: es- cala logarítmica.	61
5.16. Configuración de malla utilizada para el estudio de la elec- troconvección.	62

5.17. Visualización 3D de concentración y spikes.	62
5.18. Visualización 3D de la función de corriente.	63
5.19. Experimental: electroconvección vs. ν	63
5.20. Movimiento electroconvectivo.	65
5.21. Perfil de velocidad en v . <i>Modelo lateral</i>	67
5.22. Perfil de velocidad en w . <i>Modelo lateral</i>	68
5.23. Velocidad máxima vs $1/\nu$. <i>Modelo lateral</i>	69
5.24. Perfil de velocidad. <i>Modelo horizontal</i>	71
5.25. Velocidad máxima vs $1/\nu$. <i>Modelo horizontal</i>	72
5.26. Perfil de velocidad en un medio de resistividad variable. <i>Modelo horizontal</i> , $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $t = 0,04$	73

Índice de cuadros

3.1. Definición y denominación de los números adimensionales	24
5.1. Parámetros experimentales.	43
5.2. Parámetros experimentales vs. ν .	43
5.3. Números adimensionales.	44
5.4. Parámetros del modelo numérico y otros.	44

Capítulo 1

Introducción

La electrodeposición química (ECD¹) juega un rol importante en una gran variedad de problemas físicos, químicos, biológicos y tecnológicos [1]. Las aplicaciones actuales de la ECD van desde experimentos de construcción de nanocables, nanotubos o microcables construidos mediante deposición electroquímica de metales [2, 3], hasta el estudio de tratamiento electroquímico de tumores en donde se utilizan dos o más electrodos de platino insertados en el tumor por los que se hace circular una corriente [4]. Muchos de los fenómenos involucrados en ECD son conocidos desde hace siglos aunque el comportamiento del sistema, sobre todo lo que hace al crecimiento de patrones, la interacción entre la convección y la migración y la interrelación entre las fuerzas eléctricas y gravitatorias en la celda hacen que una descripción teórica del sistema completo presente puntos aún no totalmente elucidados. A través de la simulación numérica se puede avanzar en el conocimiento de los procesos fundamentales involucrados y explicar así, algunas de las situaciones que se observan experimentalmente [5, 6].

ECD consiste en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos (por ej. de cobre) paralelos inmersos en un electrolito (por ej. solución de sulfato de cobre). En esas condiciones dentro de la solución se produce una reacción química por la cual resulta una migración de iones metálicos al cátodo en donde se reducen y depositan. Por otro lado en el ánodo se produce la electrodisolución, por lo que iones metálicos se incorporan a la solución. Las variaciones en la densidad del electrolito, dan lugar a gradientes de concentración y a la generación de fuerzas de empuje que producen la convección del fluido. Concomitantemente, las fuerzas eléctricas generan movimiento de fluido denominado electroconvección [7].

Los análisis teóricos y experimentales del problema se abocan a la

¹ElectroChemical Deposition.

descripción de los efectos, dentro de la solución y dentro del depósito formado, de la concentración de las especies entre los electrodos dependiendo de la composición química de la solución, los campos eléctricos, la geometría de la celda y las variaciones en viscosidad del fluido. Los experimentos se realizan sobre celdas especialmente diseñadas y los crecimientos se analizan usando técnicas de procesamiento digital de imágenes. El avance de frentes de concentración y de pH caracteriza la composición química de la celda. Por otra parte la simulación numérica del problema permite aproximarse a los fenómenos electroquímicos en detalle, bajo cierto número de idealizaciones, para analizar el comportamiento del sistema en forma controlada, poniendo atención en detalles particulares del mismo. Situación que no es posible alcanzar en un experimento de laboratorio.

En el presente trabajo se desarrolla un modelo computacional bidimensional aplicado a la simulación de ECD en celdas delgadas. El modelo resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que describen teóricamente el problema. Estas son las ecuaciones que gobiernan la mecánica de fluidos (Navier-Stokes), las ecuaciones diferenciales que gobierna la electrodeposición química (Nernst-Planck) y la ecuación de Poisson que describe el comportamiento del campo electroestático dentro de la celda. Si bien la simulación del fenómeno de ECD es un problema que abarca las tres dimensiones características de la celda electrolítica, bajo determinadas circunstancias, es posible en la instancia numérica reducir el número de dimensiones de dicho problema permitiendo un tratamiento reducido en complejidad y tiempo computacional, sin pérdida de rigurosidad física en cuanto a la interpretación de los resultados obtenidos. Modelos unidimensionales previos simulan la distribución de concentración de iones entre las placas y considera la interacción de la difusión, la migración y el campo eléctrico y presenta especial cuidado en el análisis de las capas límites que se forman tanto en el ánodo como en el cátodo [8, 9]. Estos modelos propuestos pueden utilizar condiciones potencioestáticas (diferencia de potencial constante entre los electrodos) y condiciones galvanoestáticas (corriente constante sobre la celda). Este último caso reviste una mayor complejidad desde el punto de vista computacional ya que supone un problema de contorno no constante que involucra a la ecuación de Poisson. El modelo computacional incluido en esta tesis es una aproximación bidimensional galvanoestática del problema sobre fluidos electrolíticos de viscosidades variables. En particular todos los resultados se contrastan con experimentos² realizados en soluciones de sulfato de zinc, electrodos de zinc, condiciones galvanoestáticas

²Los experimentos han sido llevados a cabo en el Laboratorio de Sistemas Complejos.

y diferentes agregados de polióxido de etileno (PEO³) o glicerol lo que resulta en fluidos de viscosidades que recorren el rango de la viscosidad del agua pura hasta 234 veces la misma. Se estudia el impacto de la viscosidad en el transporte iónico, en especial la convección. Para ello, se analiza la evolución de los frentes gravitoconvectivos y de la electroconvección cerca del cátodo.

Otra ventaja de los modelos bidimensionales sobre los unidimensionales es que sobre los primeros es posible incluir un crecimiento del depósito en forma efectiva y analizar la interacción del electrodepósito con los campos de velocidades y eléctricos. Existen numerosos modelos de crecimiento aplicados a ECD, los cuales tratan, dependiendo de los parámetros implicados, de reproducir las diferentes morfologías que toman los electrodepositos [10–12]. Tanto teórica como experimentalmente se observa que bajo determinadas circunstancias que dependen de la física del problema: tamaño y espesor de la celda electrolítica, concentración de electrolito y tipo de fluido, la forma del depósito puede pasar de denso a ramificado e incluso se pueden obtener ramas aisladas unas de otras (o spikes) que evolucionan en forma controlada y paralela. De este modo suponer spikes distribuidos sobre el cátodo permite analizar el perfil de concentraciones, campo eléctrico y campos convectivos del fluido alrededor de una porción singular del depósito.

El resto de este trabajo está organizado de la siguiente manera. En el próximo capítulo, se realiza una descripción fenomenológica de ECD y el objeto de estudio de los experimentos con los que el modelo es validado. El modelo matemático es presentado en el capítulo 3. En el capítulo 4, se desarrolla el modelo numérico. Los resultados son expuestos en el capítulo 5. Finalmente, las conclusiones son presentadas en el Capítulo 6.

³PolyEthylene Oxide

Capítulo 2

Descripción fenomenológica de electrodeposición en celda delgada

Una celda electrolítica consta de una solución en la cual se hallan inmersos dos electrodos¹, metálicos en este caso, y entre los cuales se aplica una diferencia de potencial. La solución empleada es una sal disuelta en agua. En los experimentos aquí descriptos se ha utilizado sulfato de Cobre o Zinc. La sal, al disolverse en agua, se disocia en sus iones constituyentes. Si se trata de sulfato de zinc (ZnSO_4), por ejemplo, la solución acuosa tendrá disueltos los iones² Zn^{2+} y SO_4^{-2} . Al aplicarse una diferencia de potencial entre los electrodos, la corriente circula por la celda mediante el movimiento de electrones en los conductores metálicos (electrodos, cables, etc) y mediante el movimiento de iones en la solución, los cationes se mueven hacia al cátodo (electrodo negativo) y los aniones hacia el ánodo (electrodo positivo) (ver figura 2.1). En la interfaz solución/electrodo tienen lugar reacciones de óxido/reducción. En el ánodo, M (en los experimentos descriptos aquí puede tratarse de Zinc o Cobre) se oxida,



es decir que cede 2 electrones y el catión M^{2+} se incorpora a la solución. Mientras tanto, en el cátodo, ocurre una reducción,



¹Conductor eléctrico utilizado como una de las dos terminales para conducir corriente a través de un medio conductor [13].

²Átomo o grupo de átomos que porte una o mas cargas eléctricas positivas o negativas. Los iones cargados positivamente se denominan cationes mientras que los negativamente cargados, aniones. [13]

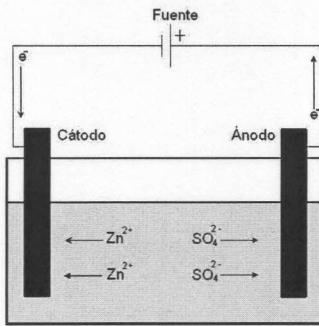


Figura 2.1: Esquema de celda electrolítica. Solución acuosa de ZnSO_4 . Los cationes se mueven hacia el cátodo, mientras que los aniones al ánodo.

este catión se retira de la solución y se deposita en el electrodo ³. Más adelante, se volverá sobre este fenómeno.

El movimiento de los iones a través del fluido se produce por tres procesos característicos denominados modos de *transporte*:

- *Difusión*: Proceso que resulta del movimiento aleatorio de moléculas por el que se produce un flujo neto de materia desde una región de mayor concentración a una de menor concentración. Un flujo puede ser de materia o bien de energía. [13]
- *Migración*: Es la transferencia de masa que ocurre cuando, bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, fuerzas eléctricas actúan en los iones o especies cargadas. Puede ser considerado como una difusión en una dirección *privilegiada*, donde el flujo está gobernado no por un gradiente de concentración, sino por uno en el potencial electroestático. [14]
- *Convección*: Es la transferencia de masa que tiene lugar cuando se forman corrientes en el fluido. En ECD, la convección puede ser debido al campo gravitatorio o eléctrico. [13]

Cabe destacar que estas tres formas se combinan y dan lugar a un complejo mecanismo de transporte.

En ECD la celda consiste en una fina capa de solución confinada entre dos placas de vidrio paralelas (ver figura 2.2). Los electrodos (metálicos, de alambre o chapa) se encuentran en los dos extremos de la celda separados por una distancia L que varía entre 1cm y 1.5cm. El espesor de los electrodos, d , define el grosor de la celda. Usualmente L es 20 veces d , de

³En las condiciones del fenómeno a ser explicado, la reacción mencionada puede considerarse como reacción principal, siendo despreciable la generación de protones en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo.

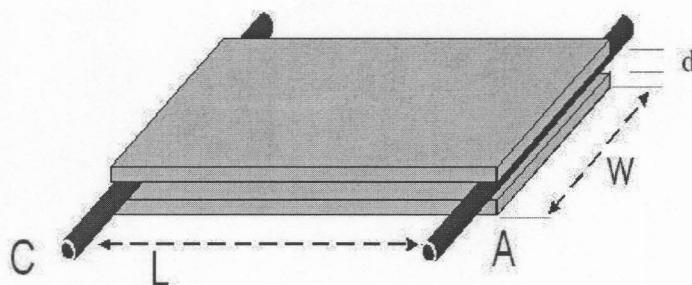


Figura 2.2: Esquema de celda utilizada en las experiencias de ECD. [15]

aquí el nombre de celda delgada. Por la simetría del sistema el ancho de la celda w , no es relevante. En los experimentos descriptos es igual a 2.5 cm.

Las experiencias pueden realizarse en condiciones potencio o galvanoestáticas. La primera configuración implica que la diferencia de potencial electrostático o diferencia de voltaje aplicado entre los electrodos es constante a lo largo del tiempo, mientras que en condiciones galvanoestáticas se aplica una diferencia de potencial variable tal que la corriente que circula por la celda es constante. La primera configuración implica que la diferencia de potencial electrostático o diferencia de voltaje aplicado entre los electrodos es constante a lo largo del tiempo, mientras que en condiciones galvanoestáticas la corriente que circula por la celda es constante.

Al aplicarse una diferencia de potencial entre los electrodos, se desarrollan gradientes de concentración en las cercanías de los mismos, mientras que en el seno de la solución la concentración permanece constante. En el

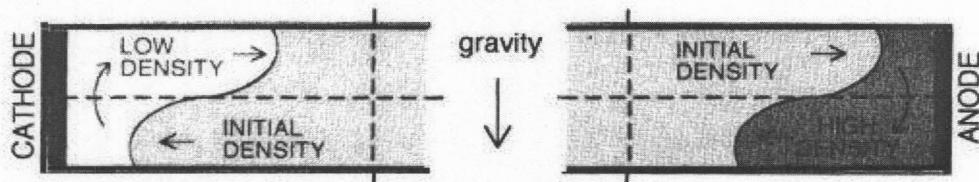


Figura 2.3: Representación esquemática de las diferencias de densidad que se producen en las cercanías de los electrodos en contraposición al seno de la solución. [7]

ánodo, la concentración se ve incrementada por arriba de su nivel inicial debido al transporte de aniones hacia el electrodo y la disolución del ánodo aportando iones con carga negativa. En el cátodo, la concentración decrece a medida que los cationes son reducidos y depositados y también por el movimiento de los aniones hacia el ánodo. Estas variaciones de concentración conducen a variaciones de densidad (ver figura 2.3), y al desarrollo de rollos convectivos de origen gravitatorio en los electrodos.

El porque de estos rollos gravitoconvectivos puede ser explicado de

la siguiente manera. En el ánodo, la concentración se ve acrecentada de su valor inicial. Por acción de la gravedad, el fluido es más denso en la parte inferior de la celda y menos denso en la parte superior. Entonces, se produce un flujo ascendente para equilibrar esta situación. A su vez, la concentración sigue creciendo, por lo que se produce un flujo descendente. Luego, el proceso vuelve a repetirse. En la figura 2.4, se muestra un rollo gravitoconvectivo observado experimentalmente. Ambos rollos, tanto el catódico como el anódico, evolucionan a lo largo de la celda. Es importante notar que el rollo catódico se ve perturbado a medida que el depósito crece.

A medida que pasa el tiempo, los frentes de concentración avanzan.

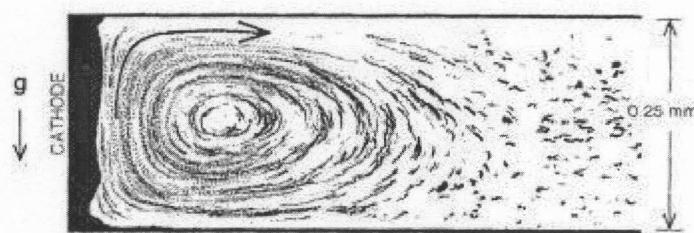


Figura 2.4: Movimiento convectivo visualizado a través de partículas trazadoras. Vista lateral de la celda mostrando las trayectorias en un plano vertical en condiciones donde la gravitoconvección es dominante. [7]

Desde el cátodo, la región donde la concentración es menor que la inicial *avanza* hacia al ánodo. Desde el ánodo, el frente donde la concentración es mayor que la inicial avanza hacia el cátodo. Esto puede ser apreciado en la figura 2.5.

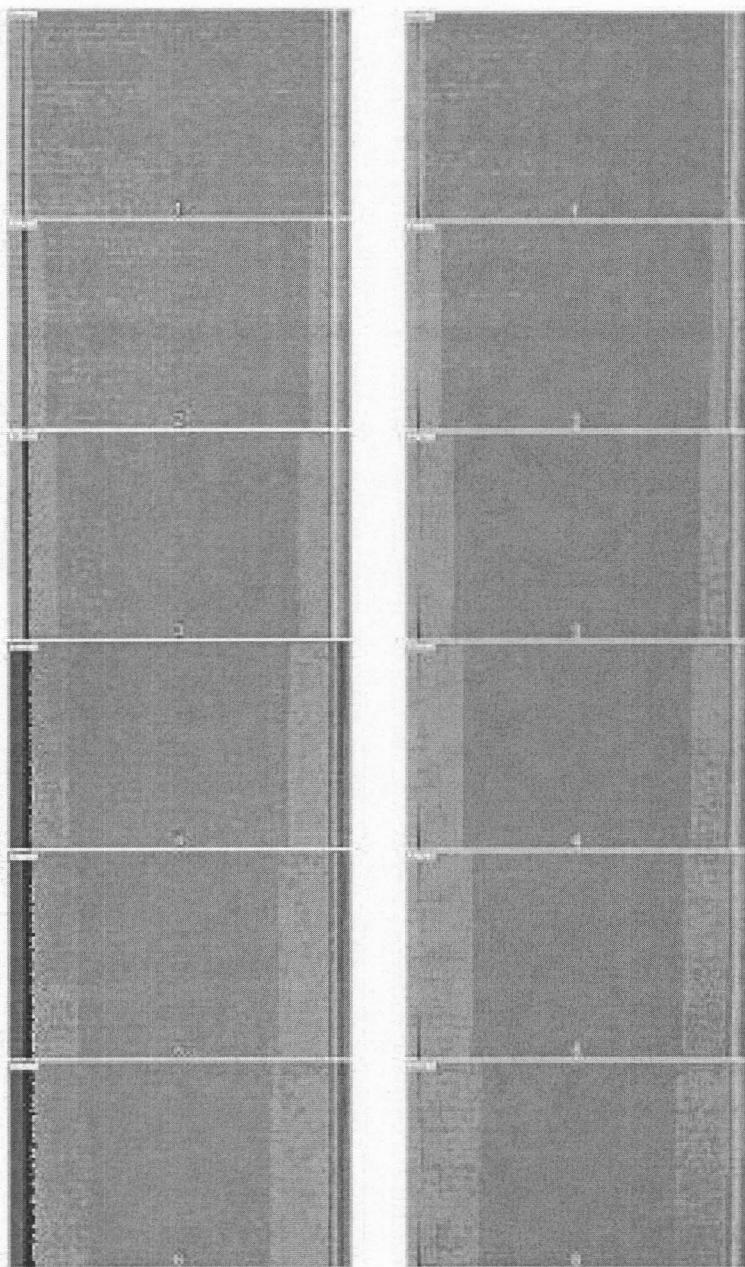


Figura 2.5: Evolución del frente anódico y catódico para diferentes tiempos (filas) y concentraciones (columnas). La posición del frente es el punto donde hay una clara diferencia de colores entre un gris y blanco. Imágenes capturadas utilizando el método de Schlieren. [15]

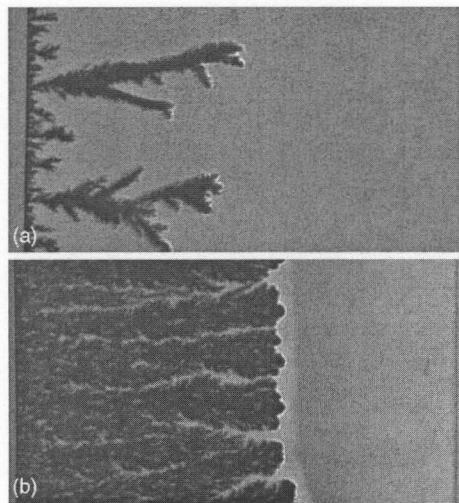


Figura 2.6: Dos ejemplos de morfología: (a) jerarquía por ramas, y (b) densamente ramificado. [15, 16].

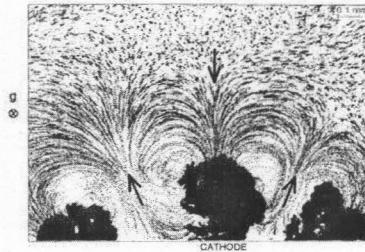


Figura 2.7: Movimiento convectivo visualizado a través de partículas trazadoras. La celda es vista desde arriba mostrando las trayectorias en un plano horizontal en condiciones donde la electroconvección es dominante. [7]

Al cabo de unos instantes de iniciado el experimento, y dependiendo de los parámetros del mismo, se observa la formación de un depósito. Como se explicó anteriormente, los cationes se reducen y depositan en el cátodo produciendo un agregado metálico. Dependiendo de la geometría de la celda, la concentración, el potencial aplicado y otros parámetros, el depósito puede ser fractal, dendrítico o densamente ramificado. Cuando las ramas o dendritas crecen como un frente uniforme en contraposición con una jerarquía por tamaño de ramas, como se ilustra en la figura 2.6, el depósito es denominado densamente ramificado.

El depósito se desarrolla como un agregado tridimensional de delgados filamentos metálicos. En los extremos de estos filamentos se concentran fuerzas coulombicas. Cada filamento permite que el fluido penetre por su extremo y sea eyectado por los lados, generando un vórtice impulsado por fuerzas eléctricas. En el quasi plano del crecimiento, se tiene un par de vórtices contrarrotantes, como se muestra en la figura 2.7.

En la realización de los experimentos físico-químicos en ECD se emplean diversas técnicas ópticas que realzan los diferentes parámetros relevantes del sistema y mediante la captura digital de imágenes puede seguirse la evolución temporal de cada uno de ellos. Para el seguimiento del movimiento del fluido, se agregan partículas trazadoras. Para el estudio del comportamiento de los frentes gravitoconvectivos se considera el frente anódico ya que el mismo no se encuentra perturbado por el depósito. La figura 2.8a muestra el dispositivo experimental utilizado para el seguimiento de partículas, mientras que para visualizar gradientes de concentración se utiliza el método de Schlieren (ver figura 2.8b). Cabe aclarar que el rollo gravitoconvectivo se extiende hasta la frontera del frente anódico, ya que no hay este tipo de convección en el seno de la solución donde la concentración es homogénea y no hay movimiento convectivo. La técnica de Schlieren es una técnica de contraste diferencial que permite detectar la posición del frente al resaltar las zonas donde la concentración es homogénea y donde no lo es.

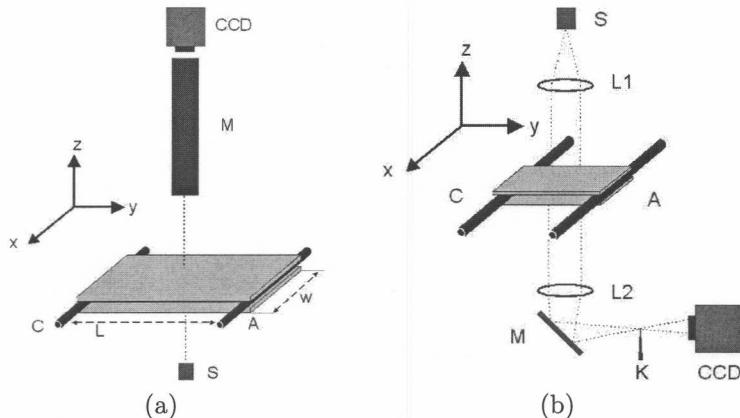


Figura 2.8: Dispositivos experimentales. (a) es empleado para el estudio de partículas, mientras que (b) es utilizado para el estudio de los frentes gravitoconvectivos. L_1 y L_2 son lentes, K una cuchilla, CCD una video cámara, M un microscopio y S una fuente de luz. [15]

Por lo tanto, estudiando el avance de los frentes anódico o catódico se puede conocer el tamaño del rollo gravitoconvectivo. Varios estudios [7, 17, 18] han reportado que inicialmente este rollo crece o avanza con una dependencia temporal de $t^{4/5}$, mientras que posteriormente lo hace siguiendo una ley de $t^{1/2}$.

El estudio de la convección en ECD es de suma relevancia ya que determina el régimen del fluido y por lo tanto del transporte iónico. Una forma de analizar este fenómeno es modificando la viscosidad de la solución. Los experimentos revelan que al aumentar la viscosidad, el movimiento convectivo se ve atenuado y los gradientes de concentración se acentúan [15, 19, 20]. Para modificar la viscosidad se realizan agregados de glicerol o PEO. Al utilizar agregados de glicerol, la constante dieléctrica

de la solución se ve modificada y se produce un aumento de la resistividad. En este medio, una mayor viscosidad de la solución implica una mayor resistencia o resistividad. De este modo para que circule la misma corriente en dos celdas con diferente agregado de glicerina y por lo tanto diferente viscosidad, es necesario aplicar una diferencia de potencial mayor para el caso de mayor viscosidad. Esto puede ocasionar que el aumento del campo eléctrico enmascare la amortiguación que produce la viscosidad en la electroconvección [20, 21].

En contraste al glicerol, el PEO no modifica sensitivamente la resistividad de la solución y por lo tanto el efecto de la modificación de la viscosidad sobre la convección resulta mas nítido.

Pero por otro lado el agregado de glicerol, a diferencia del PEO no produce efectos superficiales marcados, los efectos superficiales condicionan la morfología y ésta afecta la electroconvección. Con el objeto de independizar el efecto sobre la electroconvección de la morfología del depósito suelen utilizarse electrodos con dedos o puntas y se eligen condiciones donde el tiempo de aparición del depósito sea largo [22].

Por lo expuesto, para el estudio experimental del efecto de la viscosidad debieron realizarse modificaciones de ésta, con el agregado de diferentes sustancias químicas y de este modo obtener resultados que permitan validar los resultados numéricos, para luego extender éstos a rangos no asequibles experimentalmente.

Capítulo 3

Modelo matemático

En este capítulo, se brinda una descripción matemática del modelo fenomenológico discutido en el capítulo 2. Una vez introducido el modelo, se realiza un análisis dimensional con el fin de reducir su complejidad. Luego, dos modelos bidimensionales característicos son presentados como una aproximación al modelo tridimensional. Finalmente, se especifican las condiciones de contorno e iniciales.

3.1. Desarrollo del modelo

A continuación, se presentan y explican las ecuaciones que describen los fenómenos involucrados en ECD en celda delgada [14, 23–25]. La primer ecuación,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i, \quad (3.1)$$

modela la conservación de la masa, donde C_i y J_i son la concentración y el flujo¹, respectivamente, de la especie i . Intuitivamente la variación de la concentración, en un punto e instante dado, es la suma de lo que entra y sale desde y hacia cada dirección. El flujo de cada especie es cuantificado por la ecuación de Nernst-Planck,

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \mu_i C_i \nabla \phi + C_i v, \quad (3.2)$$

donde ϕ es el potencial electroestático, v la velocidad del fluido, D_i la constante de difusión y μ_i ² la movilidad iónica. El primer término del lado derecho de la igualdad es el que modela el transporte por difusión. Cuando la concentración es homogénea en dos puntos vecinos, el gradiente es nulo y por lo tanto no hay transporte difusivo de materia. El segundo

¹La velocidad de migración de una propiedad se mide por su flujo, siendo la cantidad que pasa a través de una unidad de área por unidad de tiempo.

²A lo largo de una misma experiencia son constantes. Modificando ciertos parámetros del medio, si podrían variar de experiencia en experiencia.

término está asociado al transporte por efecto de las fuerzas eléctricas, o transporte por migración. De la misma manera, este término colabora al flujo cuando hay una diferencia de potencial. Por último, se tiene el término convectivo que considera el campo de velocidades del fluido. La variación del campo eléctrico está relacionado a la distribución de la carga por la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i C_i, \quad (3.3)$$

donde F es la constante de Faraday, ϵ la constante dieléctrica del medio y z_i ³ la carga de la especie. Para conocer la velocidad del fluido, se utilizan ecuaciones de la mecánica de fluidos. En particular, la ecuación de Naviers-Stokes para fluidos incompresibles,

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}_e}{\rho_0} + \frac{\mathbf{f}_g}{\rho_0} \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.5)$$

donde P es la presión y ν la viscosidad cinemática. Se dice que un fluido es incompresible si su densidad no varía (o lo hace despreciablemente). Los forzantes \mathbf{f}_e y \mathbf{f}_g representan la acción de fuerzas externas sobre el sistema. El primero,

$$\mathbf{f}_e = e \mathbf{E} \sum_i z_i C_i, \quad (3.6)$$

considera los efectos del campo eléctrico sobre el fluido, donde e es la carga elemental y \mathbf{E} el campo eléctrico. El segundo forzante, que modela la acción del campo gravitatorio, está dado por

$$\mathbf{f}_g = -\rho \mathbf{g}, \quad (3.7)$$

donde \mathbf{g} es la constante de gravedad. Se realiza una aproximación de tipo Boussinesq para la densidad ρ del fluido, resultando función de la concentración iónica y un valor promedio ρ_0 :

$$\rho = \rho_0 (1 + \sum_i \alpha_i \Delta C_i) \quad (3.8)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C_i} \quad (3.9)$$

El sistema (3.1)-(3.5), con condiciones iniciales y de contorno apropiadas, es válido para un dominio de tiempo-espacio definido por $G = [\zeta(t)x(0, t)]$, donde $\zeta(t)$ es una región tridimensional.

Utilizando la ecuación (3.5) y la siguiente identidad,

³Tanto z_i como μ_i son cantidades con signo. Para el caso de los cationes son positivas mientras que para los aniones son negativas.

$$\nabla \times (\nabla \times \Psi) = \nabla(\nabla \cdot \Psi) - \nabla^2 \Psi,$$

la presión es eliminada y el sistema (3.1)-(3.5) queda en términos de la vorticidad Ω y la función de corriente Ψ :

$$\mathbf{v} = \nabla \times \Psi$$

$$\Omega = \nabla \times \mathbf{v}$$

Las ecuaciones de Naviers-Stokes resultan en

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \Omega = \Omega \cdot \nabla \mathbf{v} + \nu \nabla^2 \Omega + \sum_i \left[\frac{z_i e}{\rho_0} (\nabla C_i \times \nabla \phi) - \alpha_i \nabla \times (\mathbf{g} \cdot \mathbf{C}_i) \right] \quad (3.10)$$

$$\Omega = -\nabla^2 \Psi$$

Esta transformación es habitual y su desarrollo completo puede consultarse en [26, 27]. La vorticidad y función de corriente son funciones utilizadas en dinámica de fluidos. La vorticidad es una medida de la velocidad de rotación de un fluido mientras que la función de corriente expresa las líneas de transporte de fluido. La formulación en términos de ellas permite un mejor estudio del movimiento convectivo del fluido.

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento del sistema, se introducen las siguientes variables adimensionales:

$$x' = x/x_0 ; y' = y/x_0 ; z' = z/x_0 ; u' = u/u_0 ; v' = v/u_0 ; w' = w/u_0 ;$$

$$C'_i = C_i/C_0 ; A' = A/C_0 ; \phi' = \phi/\Phi_0 ; t' = t_0 = x_0/u_0;$$

donde (u, v, w) son las componentes cartesianas de la velocidad y las variables con subíndice son valores de referencia. El sistema resultante (ver apéndice A), omitiendo los subíndices, resulta:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i \quad (3.11)$$

$$J_i = -M_i C_i \nabla \phi - \frac{1}{Pe_i} \nabla C_i + C_i \mathbf{v} \quad (3.12)$$

$$\nabla^2 \phi = -Po \sum_i z_i C_i \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} + \nabla \times (\Omega \times \mathbf{v}) = \frac{1}{Re} \nabla^2 \Omega + \sum_i \left[G_e z_i (\nabla \phi \times \nabla C_i) - G_{g_i} (\nabla \times C_i) \right] \quad (3.14)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = -\nabla^2 \Psi \quad (3.15)$$

$$\mathbf{v} = \nabla \times \Psi \quad (3.16)$$

M_i , Pe_i , Re , G_e y G_{g_i} son números adimensionales y serán presentados en la próxima sección. Operando sobre las ecuaciones (3.11)-(3.12), se tiene que

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i = M_i \nabla(C_i \nabla \phi) + \frac{1}{Pe_i} \nabla^2 C_i - \nabla(C_i \mathbf{v}) \quad (3.17)$$

Especializando esta ecuación para cationes y aniones, resulta en dos ecuaciones donde la concentración catiónica y aniónica se denomina C y A respectivamente. Reemplazando (3.16) en estas dos ecuaciones y en (3.14), se obtiene un sistema cerrado de cinco ecuaciones y 5 incógnitas: C , A , ϕ , $\boldsymbol{\Omega}$ y Ψ . Las primeras tres son escalares y las restantes vectoriales.

3.2. Los números adimensionales

El objetivo de adimensionalizar es obtener un sistema de ecuaciones que no dependa más que de un número reducido de parámetros y poder así resolver variadas situaciones físicas con tan solo leves modificaciones al sistema a través de esos números. Cada uno de estos números condensa información sobre la relación que hay entre diferentes propiedades del sistema. Es por ésto que sus valores pueden ser representativos, definiendo y caracterizando configuraciones y la prevalencia de ciertos fenómenos.

En la tabla 3.2, se define el conjunto de números adimensionales utilizados en el modelo. A continuación, se describe el significado y efecto de cada número sobre el sistema:

- *Migración*: Transporte por fuerzas eléctricas. Su incremento, dejando constante el resto de los números, hace mas relevante esta forma de transporte.
- *Peclet*: Asociado a la difusión. Su incremento, dejando constante el resto de los números, relega esta forma de transporte.
- *Poisson*: Este número es de suma relevancia ya que gobierna la naturaleza de la perturbación de todo el sistema al ser el término fuente de la ecuación de Poisson. Su incremento significa que la diferencia de carga local es más relevante para el problema.
- *Reynolds*: Relación entre la velocidad y la viscosidad. Su incremento, dejando el resto de los números constante, resulta en un mayor movimiento convectivo.

Simbolo	Denominación	Definición
M_i	Migración	$\frac{\mu_i \Phi_0}{x_0 u_0}$
Pe_i	Peclet	$\frac{x_0 u_0}{D_i}$
Po	Poisson	$\frac{x_0^2 C_0 e}{\epsilon_0 \epsilon \Phi_0}$
Re	Reynolds	$\frac{x_0 u_0}{\nu}$
G_e	Grashof eléctrico	$\frac{e C_0 \Phi_0}{\rho_0 u_0^2}$
G_{g_i}	Grashof gravitatorio	$\frac{x_0 C_0 g \alpha_i}{u_0^2}$

Cuadro 3.1: Definición y denominación de los números adimensionales

- *Grashof eléctrico*: Fuerzas eléctricas involucradas en la convección. Su incremento, dejando el resto de los números constante, tiene como resultado una mayor electroconvección.
- *Grashof gravitatorio*: Análogo al número de Grashof eléctrico, salvo que las fuerzas involucradas son de origen gravitatorio.

3.3. Dos modelos bidimensionales

La descripción tridimensional es especializada en dos modelos bidimensionales. El primero, denominado *Modelo horizontal*, es utilizado para estudiar configuraciones donde la convección es predominantemente de origen eléctrico. Mientras que el segundo, *Modelo lateral*, es utilizado en el caso donde la gravitoconvección prevalece. [25]

En la figura 3.3, se puede apreciar la disposición que corresponde a cada modelo. Esta aproximación se realiza considerando la simetría del sistema, geometría de la celda y su orientación respecto de la fuerza de gravedad. El *modelo horizontal* es invariante a la fuerza gravitatoria ya que la gravedad es normal al plano de la celda. En el *modelo lateral*, las fuerzas gravitatorias y eléctricas son coplanares.

El empleo de los dos modelos bidimensionales permiten tratar por separado el caso donde cada una de las formas de convección es predominante sin perdida de rigurosidad física.

A continuación se presenta ambos modelos, especializando el subíndice

$i = C, A$ para cationes y aniones, respectivamente. De aquí en más, la concentración catiónica se escribe como C , y la aniónica como A . Para la descripción de los modelos, se utiliza $\Omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ y $\Psi = (\psi_x, \psi_y, \psi_z)$ en coordenadas cartesianas.

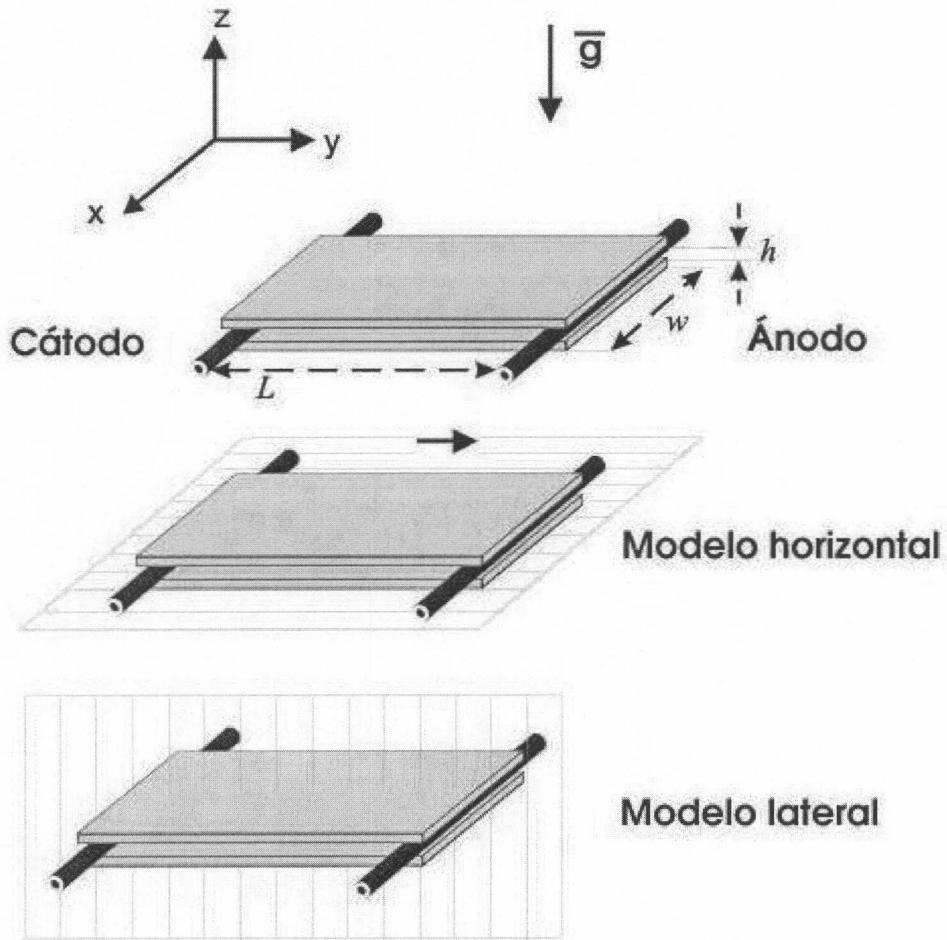


Figura 3.1: Caracterización de las celdas que definen los modelos bidimensionales. El dominio sobre el cual está definido cada modelo es la intersección de la celda con el plano mostrado. [25]

3.3.1. Modelo horizontal

El presente modelo es derivado del sistema (3.11)-(3.16) haciendo tender la coordenada vertical, z , a cero. El sistema resultante, función de x e y , viene dado por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C \nabla(C \nabla \phi) - \left(\frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} \right) \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A \nabla(A \nabla \phi) - \left(\frac{\partial u A}{\partial x} + \frac{\partial v A}{\partial y} \right) \quad (3.19)$$

$$\nabla^2 \phi = Po(A - C) \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_z}{\partial t} + u \frac{\partial \omega_z}{\partial x} + v \frac{\partial \omega_z}{\partial y} &= \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega_z + Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ &\quad - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\omega_z = - \left(\frac{\partial^2 \psi_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial y^2} \right) \quad (3.22)$$

$$u = \frac{\partial \psi_z}{\partial y} \quad (3.23)$$

$$v = - \frac{\partial \psi_z}{\partial x} \quad (3.24)$$

3.3.2. Modelo lateral

Continuando con el procedimiento descripto, se hace tender x a cero. De esta manera, se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C \nabla(C \nabla \phi) - \left(\frac{\partial v C}{\partial y} + \frac{\partial w C}{\partial z} \right) \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{Pe_A} \nabla^2 A - M_A \nabla(A \nabla \phi) - \left(\frac{\partial v A}{\partial y} + \frac{\partial w A}{\partial z} \right) \quad (3.26)$$

$$\nabla^2 \phi = Po(A - C) \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_x}{\partial t} + v \frac{\partial \omega_x}{\partial y} + w \frac{\partial \omega_x}{\partial z} &= \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega_x + -G_{g_A} \frac{\partial A}{\partial y} - G_{g_C} \frac{\partial C}{\partial y} \\ &\quad + Ge \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial A}{\partial z} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\omega_x = - \left(\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial z^2} \right) \quad (3.29)$$

$$v = \frac{\partial \psi_x}{\partial z} \quad (3.30)$$

$$w = -\frac{\partial \psi_x}{\partial y} \quad (3.31)$$

Si bien no es posible desacoplar las fuerzas gravitatorias de las eléctricas, se tendrán en cuenta únicamente las primeras al analizar los resultados provenientes de este modelo. El término electroconvectivo resultó ser despreciable en las condiciones experimentales de este problema.

El sistema final a resolver consiste en las ecuaciones (3.18)-(3.24) para el *modelo horizontal* y el sistema (3.25)-(3.31) para el *modelo lateral* con condiciones iniciales y de contorno que se discuten a continuación.

3.4. Condiciones de contorno e iniciales

El modelo se completa especificando las condiciones de contorno e iniciales. Las condiciones iniciales fijan el valor de todas las funciones a $t = 0$. Las condiciones de contorno definen los valores que toman las diferentes funciones en el borde del dominio. En la figura 3.4, se ilustran los contornos y se define el dominio. Las ecuaciones que especifican las condiciones son formuladas en el dominio $x - y$ (*modelo horizontal*). Sin embargo, el *modelo lateral* no está definido en el mismo dominio. Sus condiciones son análogas a las abajo presentadas, estando definidas en $y - z$.

3.4.1. Condiciones de contorno

Aniones

Los aniones no participan de ninguna reacción química sobre los electrodos. Por lo tanto, se exige que su flujo normal al cátodo y ánodo sea nulo. Entonces para el cátodo, se pide que

$$0 = J_A^n(x, 0) = J_A^x(x, 0) = M_A A \frac{\partial \phi}{\partial y} - \frac{1}{Pe_A} \frac{\partial A}{\partial y}, \quad (3.32)$$

donde el superíndice n y x del flujo indica la componente del flujo en la dirección normal y en x , respectivamente⁴. Para el ánodo, análogamente se tiene que

$$0 = J_A^n(x, 1) = J_A^x(x, 1) = M_A A \frac{\partial \phi}{\partial y} - \frac{1}{Pe_A} \frac{\partial A}{\partial y} \quad (3.33)$$

En los bordes laterales, tanto izquierdo como derecho, se exige que la derivada normal sea nula. Para el borde izquierdo,

⁴El término Cv no aparece en 3.32 ya que, por las condiciones mas adelante especificadas, la velocidad es nula en los contornos.

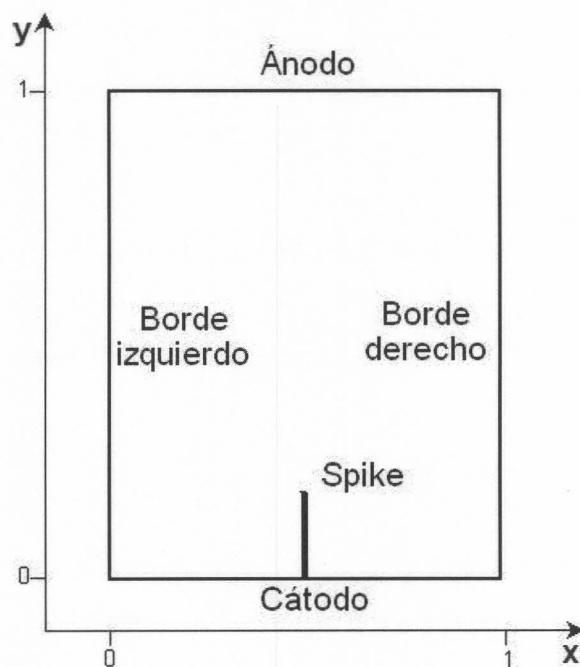


Figura 3.2: Denominación de los contornos y su dominio.

$$\frac{\partial A}{\partial n} = \frac{\partial A}{\partial x}(0, y) = 0 \quad (3.34)$$

En el borde derecho,

$$\frac{\partial A}{\partial n} = \frac{\partial A}{\partial x}(1, y) = 0 \quad (3.35)$$

Cationes

Se exige derivada normal nula en el cátodo, es decir

$$0 = \frac{\partial C}{\partial n} = \frac{\partial C}{\partial y}(x, 0) \quad (3.36)$$

Análogamente a las condiciones de los aniones para los bordes laterales, se tiene

$$\frac{\partial A}{\partial n} = \frac{\partial A}{\partial x}(0, y) = 0 \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial A}{\partial n} = \frac{\partial A}{\partial x}(1, y) = 0 \quad (3.38)$$

En el ánodo, se asume que la reacción química preponderante es la disolución del mismo generando cationes. La cantidad de cationes que ingresan

en la solución, es proporcional a la corriente aplicada en la celda. Por lo tanto el flujo de cationes en el ánodo viene dado por

$$\frac{J}{z_C} = J_C^x(x, 1) = M_C C \frac{\partial \phi}{\partial y} - \frac{1}{Pe_C} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (3.39)$$

donde J es la densidad de corriente ⁵ adimensional.

Potencial electroestático

En el cátodo, se exige la condición de equilibrio electroquímico en la interfaz cátodo/solución, que viene dada por

$$\phi(x, y) = -\frac{kT}{z_C e \phi_0} \ln[z_C C(x, y)], \quad (3.40)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Al igual que los iones, en los bordes laterales se tiene que

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = \frac{\partial \phi}{\partial x}(0, y) = 0 \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = \frac{\partial \phi}{\partial x}(1, y) = 0 \quad (3.42)$$

En el ánodo,

$$\phi(x, 1) = JL(t) \iint \frac{dx dy}{\sum_i z_i C_i \mu_i}, \quad (3.43)$$

donde $L(t) = 1 - F(t)$ y $F(t)$ es una función del tiempo que representa el avance del frente catódico. El factor $L(t)$ toma en cuenta la caída del potencial electostático / voltaje producido por la evolución del depósito. $F(t)$ es definida como el punto más cercano al cátodo donde la concentración en una cierta sección de la celda ha alcanzado un umbral que es función de la concentración inicial. Esta formulación caracteriza un depósito densamente ramificado que avanza homogéneamente (ver figura 2.6b). Las características eléctricas del sistema para este tipo de morfología fueron reportados en [28].

Es importante notar que el potencial no depende de la viscosidad de la solución. Como se discutió anteriormente, cuando se emplean agregados de glicerina y al aumentar la viscosidad, el potencial sí es función de la viscosidad. La condición de contorno modela las características eléctricas de una celda con una solución como PEO o agar.

⁵La densidad de corriente viene dada por el cociente entre la corriente aplicada y la superficie de la celda.

Función de corriente y velocidad

Se asume que el depósito y las paredes de la celda son planos e impermeables. Por lo tanto, en todos los bordes se exige que

$$\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial n} = 0 \quad (3.44)$$

El valor de la velocidad, según se desprende de las ecuaciones (3.44) y (3.23)-(3.24), es nulo.

Vorticidad

En todo borde como paredes de la celda y depósito, se asume que éstos son fijos y no hay deslizamiento sobre los mismos. Las condiciones de borde para la vorticidad, se deducen a partir de (3.44) y (3.15). Se brindan detalles de la aproximación numérica a esta condición en el próximo capítulo.

3.4.2. Condiciones iniciales

En el instante inicial, $t = 0$, la fuente eléctrica viene de ser activada. Entonces todavía, idealmente, no hay gradientes de concentración por lo que ésta es homogénea e igual a uno. El potencial electroestático es una función lineal creciente partiendo del cátodo hacia el ánodo. La velocidad es nula ya que a $t = 0$ el fluido está en reposo. A partir de (3.22), se infiere que la vorticidad es nula. Para la función de corriente, a partir de (3.23) y (3.24), sus derivadas parciales son nulas. Por lo tanto, es una función constante a $t = 0$. Finalmente, la función de corriente es un potencial de velocidad, entonces se fija su valor de referencia y condición inicial en cero.

3.4.3. El depósito

Un spike, como el que se puede apreciar esquemáticamente en la figura 3.4, es la modelización de una dendrita en un régimen donde el depósito evoluciona con una morfología jerárquica por ramas o en un caso más extremo donde las ramas son paralelas. Matemáticamente, se trata como un contorno con condiciones análogas al cátodo.

Capítulo 4

Modelo numérico

El sistema de ecuaciones que conforman el modelo matemático, presentado en el capítulo anterior, no posee soluciones analíticas [29]. Es por esto que es necesaria la utilización de técnicas que permitan obtener soluciones aproximadas. La discretización de las ecuaciones permite expresar el problema antes diferencial como uno algebraico y resolverlo computacionalmente utilizando métodos iterativos.

A continuación, se presenta el método de discretización conocido como *diferencias finitas* junto con su motivación y alguna de sus propiedades y características. Una vez introducido el método, se procede con la discretización de las ecuaciones (3.18)-(3.24) y condiciones de borde. Finalmente, se describe el algoritmo de cálculo y los criterios de convergencia utilizados.

4.1. Diferencias finitas

Sea $u(x)$ una función y x_i, x_{i+1} dos puntos pertenecientes a su dominio tal que $h = x_{i+1} - x_i$. La derivada primera de u en x_i puede ser aproximada como

$$u'(x_i) \simeq \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \quad (4.1)$$

La idea subyacente es aproximar la tangente por la secante (ver figura 4.1). Si h es pequeño, (4.1) parecería intuitivamente una buena aproximación. Este esquema se denomina *en adelanto* y se desprende del polinomio de Taylor. Si u satisface las hipótesis de Taylor, el polinomio de Taylor de primer orden alrededor de x_i para u es

$$u(x) = u(x_i) + u'(x_i)(x - x_i) + u''(\zeta) \frac{(x - x_i)^2}{2}, \quad x_i \leq \zeta \leq x_{i+1} \quad (4.2)$$
$$(4.3)$$

Especializando esta ecuación y obviando el término de error, se puede despejar $u'(x_i)$ y llegar a (4.1). El error de esta aproximación es proporcional a h [30, 31] y de ahora en mas se notará como $O(h)$.

Un esquema *centrado* para la derivada primera es considerar un tercer punto x_{i-1} , tal que $x_i - x_{i-1} = h$, y definir

$$u'(x_i) \simeq \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1})}{2h} \quad (4.4)$$

Se puede deducir esta expresión especializando el polinomio de Taylor

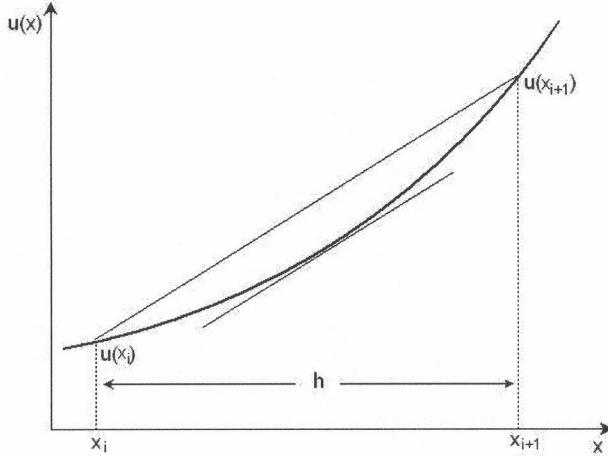


Figura 4.1: Aproximación de la derivada primera.

de primer orden alrededor de x_i en x_{i+1} y x_{i-1} , y luego operar sobre las dos ecuaciones, claro está obviando los términos del error. La precisión de esta aproximación es $O(h^2)$ [30, 31].

La aproximación de las condiciones de borde amerita una mayor precisión ya que son cruciales en la estabilidad del sistema. Es por esto que para la aproximación de una derivada primera en un borde, a diferencia de (4.1) ó (4.3), se utilizarán tres puntos. En un borde izquierdo, sean

$$u'(x_0) = \alpha \cdot u(x_0) + \beta \cdot u(x_1) + \gamma \cdot u(x_2), \quad (4.5)$$

y el polinomio de Taylor de segundo orden alrededor de x_0 especializado en x_1 y x_2 , respectivamente,

$$u(x) = u(x_i) + u'(x_i)(x - x_i) + u''(\zeta) \frac{(x - x_i)^2}{2}, \quad x_i \leq \zeta \leq x_{i+1} \quad (4.6)$$

$$u(x_1) = u(x_0) + u'(x_0)h + u''(x_0) \frac{h^2}{2} + u'''(\zeta_1) \frac{h^3}{3!}, \quad x_0 \leq \zeta_1 \leq x_1 \quad (4.7)$$

$$u(x_2) = u(x_0) + u'(x_0)2h + u''(x_0)2h^2 + u'''(\zeta_2) \frac{8h^3}{3!}, \quad x_0 \leq \zeta_2 \leq x_2 \quad (4.8)$$

Reemplazando (4.7) y (4.8) en (4.5), obviando los términos de error, se obtiene la siguiente ecuación

$$u'(x_0) = (\alpha + \beta + \gamma) \cdot u(x_0) + (h\beta + 2h\gamma) \cdot u'(x_0) + \left(\frac{h^2}{2}\beta + 2h^2\gamma\right) \cdot u''(x_0),$$

quedando definido un sistema con tres incógnitas α , β y γ y tres ecuaciones al exigir que el primer y tercer término se anulen y el coeficiente del segundo sea igual a uno. Despejando, se obtiene

$$u'(x_0) = -\frac{1}{2h} (3u(x_0) - 4u(x_1) + u(x_2)), \quad (4.9)$$

Para un borde derecho, solo varía el signo, se tiene que

$$u'(x_n) = \frac{1}{2h} (3u(x_n) - 4u(x_{n-1}) + u(x_{n-2})), \quad (4.10)$$

La precisión de estos esquemas es $O(h^2)$.

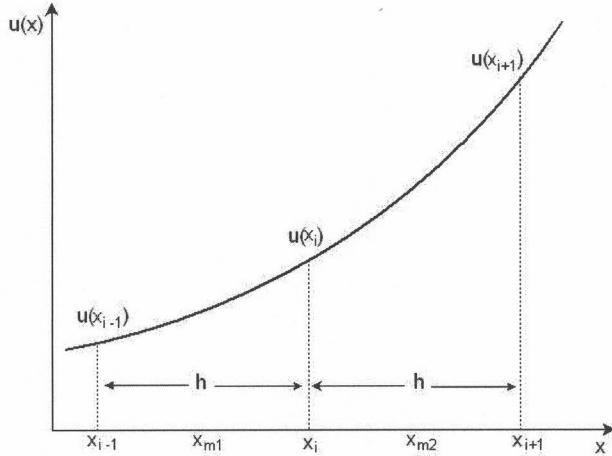


Figura 4.2: Aproximación de la derivada segunda.

Para calcular la derivada segunda de u , primero se aproxima la derivada primera en dos puntos (ver figura 4.2),

$$u'(x_{m_1}) \simeq \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h}$$

$$u'(x_{m_2}) \simeq \frac{u(x_i) - u(x_{i-1})}{h},$$

donde $x_{m_1} = \frac{x_{i+1}+x_i}{2}$ y $x_{m_2} = \frac{x_i+x_{i-1}}{2}$, luego

$$u''(x_i) \simeq \frac{u'(x_{m_1}) - u'(x_{m_2})}{h} = \frac{\frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} - \frac{u(x_i) - u(x_{i-1})}{h}}{h}$$

$$u''(x_i) \simeq \frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1})}{h^2} \quad (4.11)$$

Esta expresión puede ser deducida utilizando el polinomio de Taylor de segundo orden alrededor de x_i y especializando en x_{i+1} y x_{i-1} . Su precisión es $O(h^2)$ [30, 31].

4.2. Discretización

El dominio espacial es discretizado de manera uniforme utilizando el mismo intervalo, h , en ambas direcciones (ver figura 4.3). En la dirección x , el dominio discreto es $\{x_i\}$, con $i = 0..ii$, resultando en $ii + 1$ nodos. De manera similar, en la dirección y se tiene $\{y_j\}$ con $j = 0..jj$ y $jj + 1$ nodos. El dominio temporal es también uniformemente dividido en intervalos de longitud k . El cátodo está definido por $j = 0$, el ánodo por $j = jj$ y los bordes laterales por $i = 0$ y $i = ii$. La discretización es realizada en el dominio $x - y$ el cual corresponde al *modelo horizontal*. Se puede trabajar en el dominio $y - z$, solo haciendo un reemplazo de variables.

El desarrollo del tratamiento de la concentración catiónica será pre-

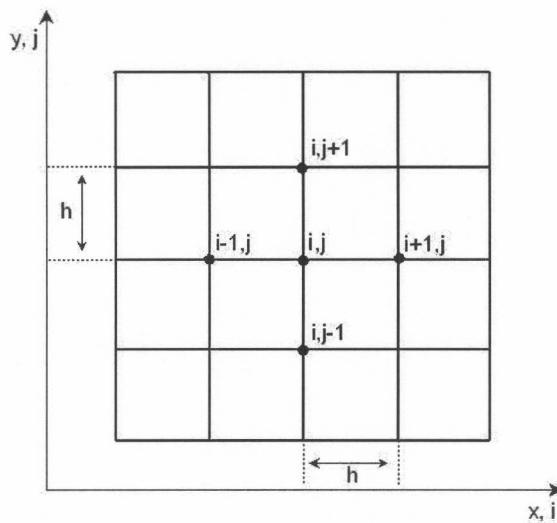


Figura 4.3: Malla utilizada para la discretización. Se muestra el nodo i, j y sus vecinos.

sentado, pero no será así para la concentración aniónica por ser muy similar al anterior. Para el caso de la vorticidad, no se hará el desarrollo completo y se hará énfasis cuando se utilice un concepto diferente a los anteriores presentados.

Como anteriormente se dijo, el spike representa un contorno y se aplican las mismas condiciones que en el cátodo. Como éstas serán pre-

sentadas, se obviará su especialización para el spike.

Ahora si, se procede a la discretización propiamente dicha, basada en [16,32].

Potencial electroestático

Refrescando la ecuación de Poisson (3.20),

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = Po(A - C),$$

se aplica un esquema centrado (ver (4.11)) para la aproximación de la derivada segunda, obteniéndose

$$\begin{aligned} \frac{\frac{\phi_{(i+1,j)} - \phi_{(i,j)}}{h} - \frac{\phi_{(i,j)} - \phi_{(i-1,j)}}{h}}{h} + \frac{\frac{\phi_{(i,j+1)} - \phi_{(i,j)}}{h} - \frac{\phi_{(i,j)} - \phi_{(i,j-1)}}{h}}{h} &= Po(A_{(i,j)} - C_{(i,j)}) \\ \frac{-4\phi_{(i,j)} + \phi_{(i+1,j)} + \phi_{(i-1,j)} + \phi_{(i,j+1)} + \phi_{(i,j-1)}}{h^2} &= Po(A_{(i,j)} - C_{(i,j)}) \end{aligned}$$

Esta ecuación es válida para el interior del dominio, es decir para $i = 1..ii - 1$ y $j = 1..jj - 1$.

En los bordes laterales, se exige que $\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$. En $i = 0$, aplicando (4.9), se tiene

$$0 = -\frac{1}{2h}(3\phi_{(0,j)} - 4\phi_{(1,j)} + \phi_{(2,j)})$$

Despejando resulta

$$\phi_{(0,j)} = \frac{4\phi_{(1,j)} - \phi_{(2,j)}}{3} \quad (4.12)$$

En $i = ii$, de manera análoga se llega a

$$\phi_{(ii,j)} = \frac{4\phi_{(ii-1,j)} - \phi_{(ii-2,j)}}{3} \quad (4.13)$$

En el cátodo, $j = 0$,

$$\phi_{(i,0)} = -\frac{kT}{z_C e \phi_0} \ln[z_C C_{(i,0)}] \quad (4.14)$$

En el ánodo, $j = jj$,

$$\phi_{(i,jj)} = J J_0 R_0 L(t) \frac{1}{\sum_i \sum_{i=0}^{ii} \sum_{j=0}^{jj} \frac{z_i C_{i(j,j)}}{M_i}} \quad (4.15)$$

R_0 es tal que satisface

$$\phi_{inicial} = \phi(i, jj)(t = 0) = J_{min} J_0 R_0 L(t) \frac{1}{\sum_i \sum_{i=0}^{ii} \sum_{j=0}^{jj} \frac{z_i C_{i(j,j)}}{M_i}},$$

donde J_{min} es el valor de la menor densidad de corriente utilizada en las simulaciones. La condición de contorno para el potencial electroestático en el ánodo dado por la ecuación (3.43) resulta en valores que no permiten una correcta evolución del modelo numérico. Es por esta razón que el factor R_0 es incorporado, permitiendo especificar el valor inicial del potencial. La elección del valor para $\phi_{inicial}$ fue realizada de manera empírica y es presentado en el próximo capítulo.

Estas ecuaciones especializadas en todo el dominio, tanto su interior como su contorno, definen un sistema algebraico que es resuelto iterativamente utilizando una técnica de relajación determinística llamada SOR (Successive Over Relaxation) [33].

Si se denota n como el índice temporal y j como el nivel de iteración interna¹, el método de Gauss-Seidel deviene en

$$\phi_{(i,j)}^{j+1} = \frac{1}{4}(\phi_{(i+1,j)}^j + \phi_{(i-1,j)}^{j+1} + \phi_{(i,j+1)}^j + \phi_{(i,j-1)}^{j+1}) - \frac{h^2 P_o}{4}(A_{(i,j)}^{n+1} - C_{(i,j)}^{n+1}) \quad (4.16)$$

Las ecuaciones de borde pueden ser escritas de la misma manera, por ejemplo (4.12) deviene en

$$\phi_{(0,j)}^{j+1} = \frac{4\phi_{(1,j)}^j - \phi_{(2)}^{j+1}}{3}$$

El método SOR aplicado a (4.16) resulta en

$$\phi_{(i,j)}^{j+1} = \omega \phi_{(i,j)}^{j+1} + (1 - \omega) \phi_{(i,j)}^j,$$

donde $0 < \omega < 2$ es el parámetro de relajación. Expresiones similares son utilizadas en las demás ecuaciones ya presentadas y las que en breve serán presentadas.

Para cada función a ser aproximada, hay un expresión iterativa de la forma de la ecuación (4.16) o de la forma que se obtiene al despejar (4.28), ecuación que será presentada más adelante. Estas expresiones iterativas son ejecutadas hasta que se satisface un criterio de convergencia que es función del nivel de iteración interna actual y anterior. Una vez satisfecho este criterio, debe satisfacerse otro criterio pero esta vez que es función del nivel temporal actual y anterior. De ser satisfecho, se procede a la iteración interna considerando la solución obtenida como la correspondiente al nivel temporal anterior.

Más detalles sobre los criterios de convergencia serán presentados en la sección 4.3.

¹Notar que j como subíndice denota el nivel espacial y como supraíndice el nivel iterativo.

Concentración de cationes

Por comodidad, se muestra de nuevo (3.18):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe_C} \nabla^2 C + M_C \nabla(C \nabla \phi) - \left(\frac{\partial u C}{\partial x} + \frac{\partial v C}{\partial y} \right)$$

Desarrollando,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe_C} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + M_C \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) - \left(\frac{\partial u C}{\partial x} + \frac{\partial v C}{\partial y} \right) \quad (4.17)$$

Primero, se discretiza $\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$ de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \simeq \frac{C_{(i+\frac{1}{2},j)} \frac{\phi_{(i+1,j)} - \phi_{(i,j)}}{h} - C_{(i-\frac{1}{2},j)} \frac{\phi_{(i,j)} - \phi_{(i-1,j)}}{h}}{h} \quad (4.18)$$

donde,

$$C_{(i+\frac{1}{2},j)} = \frac{C_{(i+1,j)} + C_{(i,j)}}{2} \quad (4.19)$$

$$C_{(i-\frac{1}{2},j)} = \frac{C_{(i,j)} + C_{(i-1,j)}}{2} \quad (4.20)$$

Reemplazando 4.19 y 4.20 en 4.18 y reordenando, resulta

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \simeq \quad (4.21)$$

$$\frac{C_{(i+1,j)} (\phi_{(i+1,j)} - \phi_{(i,j)}) + C_{(i,j)} (\phi_{(i-1,j)} - 2\phi_{(i,j)} + \phi_{(i+1,j)}) + C_{(i-1,j)} (\phi_{(i,j)} - \phi_{(i-1,j)})}{2h^2} \quad (4.22)$$

De manera análoga,

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(C \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \simeq \quad (4.23)$$

$$\frac{C_{(i,j+1)} (\phi_{(i,j+1)} - \phi_{(i,j)}) + C_{(i,j)} (\phi_{(i,j-1)} - 2\phi_{(i,j)} + \phi_{(i,j+1)}) + C_{(i,j-1)} (\phi_{(i,j)} - \phi_{(i,j-1)})}{2h^2} \quad (4.24)$$

La discretización de $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$ es similar al caso del potencial electroestático, resultando en

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \simeq \frac{-4C_{(i,j)} + C_{(i+1,j)} + C_{(i-1,j)} + C_{(i,j+1)} + C_{(i,j-1)}}{h^2} \quad (4.25)$$

El término convectivo es discretizado utilizando un esquema centrado, entonces

$$\frac{\partial}{\partial x} (Cu) \simeq \frac{(Cu)_{(i+1,j)} - (Cu)_{(i-1,j)}}{2h},$$

y,

$$\frac{\partial}{\partial y}(Cv) \simeq \frac{(Cv)_{(i,j+1)} - (Cv)_{(i,j-1)}}{2h},$$

Recordando que la velocidad es calculada a partir de la función de corriente, $u = \frac{\partial \psi_z}{\partial y}$ y $v = -\frac{\partial \psi_z}{\partial x}$, se tiene

$$u_{(i,j)} = \frac{\psi_{(i,j+1)} - \psi_{(i,j-1)}}{2h} \quad (4.26)$$

$$v_{(i,j)} = \frac{\psi_{(i+1,j)} - \psi_{(i-1,j)}}{2h} \quad (4.27)$$

Ahora, se analiza la discretización del operador diferencial temporal. Si se llama P a todos los términos del lado derecho de las ecuaciones (4.22)-(4.27) que corresponden al nivel de iteración k , y Q a los que corresponden al nivel $k + 1$, entonces

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{(i,j)}^{n+1,j+1} - C_{(i,j)}^n}{k} \simeq P^{n+1,k} + Q^{n+1,k+1} \quad (4.28)$$

A partir de esta expresión se deriva el esquema iterativo para $C_{(i,j)}^{n+1,j+1}$. La expresión resultante es válida para los puntos interiores del dominio. El criterio de convergencia es discutido en la próxima sección.

En los bordes laterales se exige que $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$, entonces

$$C_{(0,j)} = \frac{4C_{(1,j)} - C_{(2,j)}}{3} \quad (4.29)$$

$$C_{(ii,j)} = \frac{4C_{(ii-1,j)} - C_{(ii-2,j)}}{3} \quad (4.30)$$

En el cátodo, $j = 0$, debe valer $\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$,

$$C_{(i,0)} = \frac{4C_{(i,1)} - C_{(i,2)}}{3} \quad (4.31)$$

En el ánodo, se exige que

$$\frac{J}{z_C} = J_C^x(x, 1) = M_C C \frac{\partial \phi}{\partial y} - \frac{1}{Pe_C} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (4.32)$$

Las derivadas son aproximadas utilizando (4.10) al tratarse de un borde derecho. La discretización resulta en la siguiente expresión

$$C(ii, j) = \frac{\frac{-2hJJ_0}{z_C e} + \frac{1}{Pe_C} (4C_{(ii-1,jj-1)} - C_{(ii-2,j)})}{\frac{1}{Pe_C} + M_C (\phi_{(i,jj)} - 4\phi_{(i,jj-1)} + \phi_{(i,jj-2)})} \quad (4.33)$$

Concentración de aniones

Tanto en el cátodo como en el ánodo se exige que $J_A^y = 0$. Entonces,

$$A_{(i,0)} = \frac{4A_{(i,1)} - A_{(i,2)}}{3 - M_A P e_A (3\phi_{(i,0)} - 4\phi_{(i,1)} + \phi_{(i,2)})} \quad (4.34)$$

$$A_{(i,jj)} = \frac{4A_{(i,jj-1)} - A_{(i,jj-2)}}{3 - M_A P e_A (3\phi_{(i,jj)} - 4\phi_{(i,jj-1)} + \phi_{(i,jj-2)})} \quad (4.35)$$

En los bordes laterales se exige derivada normal nula, lo que resulta en

$$A_{(ii,j)} = \frac{4A_{(ii-1,j)} - A_{(ii-2,j)}}{3} \quad (4.36)$$

y

$$A_{(0,j)} = \frac{4A_{(1,j)} - A_{(2,j)}}{3} \quad (4.37)$$

Función de corriente

Escribiendo (3.22),

$$\omega_z = -\left(\frac{\partial^2 \psi_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial y^2}\right),$$

y procediendo de manera usual, queda definido

$$\psi_z^{j+1}_{(i,j)} = \frac{h^2}{4} \omega_z^{n+1}_{(i,j)} + \frac{1}{4} (\psi_z^j_{(i+1,j)} + \psi_z^{j+1}_{(i-1,j)} + \psi_z^{j+1}_{(i,j-1)} + \psi_z^j_{(i,j+1)}) \quad (4.38)$$

El valor de esta función es cero en todo el contorno.

Vorticidad

La expresión para el cálculo de la vorticidad es hallada a partir de (3.22):

$$\frac{\partial \omega_z}{\partial t} + u \frac{\partial \omega_z}{\partial x} + v \frac{\partial \omega_z}{\partial y} = \frac{1}{Re} \nabla^2 \omega_z + Ge \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial A}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} - Ge \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

Todas las derivadas espaciales son discretizadas utilizando un esquema centrado. Para el *modelo lateral*, se agregan los términos $G_{gc} \frac{\partial C}{\partial y}$ y $G_{gc} \frac{\partial C}{\partial y}$ que son tratados de la misma manera. El operador diferencial temporal es tratado de la misma manera que ha sido hecho para el caso de la concentración de cationes.

El segundo y tercer término del lado izquierdo de la igualdad son discretizados de la siguiente manera:

$$u \frac{\partial \omega_z}{\partial x} \simeq u_{(i,j)} \frac{\omega_{z(i+1,j)} - \omega_{z(i-1,j)}}{2h} \simeq \frac{1}{2h} (u_{(i+1,j)} \omega_{z(i+1,j)} - u_{(i-1,j)} \omega_{z(i-1,j)})$$

Este esquema se denomina *descentralizado* y su utilización permite una convergencia más rápida del sistema [26].

La condición de contorno involucra la aproximación de una derivada de segundo orden y es deducida a partir de $\omega_z = -\left(\frac{\partial^2 \psi_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial y^2}\right)$ (ecuación (3.22)) y las condiciones de contorno de la función de corriente, $\psi_z = 0$ y $\frac{\partial \psi_z}{\partial n} = 0$ (ecuación (3.44)). Aquí se ilustra la deducción en el anodo. Como $\psi_z = 0$, entonces

$$\omega_z = -\left(\frac{\partial^2 \psi_z}{\partial y^2}\right)$$

Luego, utilizando un punto imaginario, $(i, jj+1)$, se tiene que

$$\omega_{z(i,jj)} = -\left(\frac{\psi_{z(i,jj+1)} - 2\psi_{z(i,jj)} + \psi_{z(i,jj-1)}}{h^2}\right),$$

y como $\psi_z = 0$,

$$\omega_{z(i,jj)} = -\left(\frac{\psi_{z(i,jj+1)} + \psi_{z(i,jj-1)}}{h^2}\right),$$

Pero como $\frac{\partial \psi_z}{\partial n} = 0$, entonces $\psi_{z(i,jj+1)} = \psi_{z(i,jj-1)}$, llegándose a

$$\omega_{z(i,jj)} = \frac{-2\psi_{z(i,jj-1)}}{h^2} \quad (4.39)$$

Análogamente, en el cátodo y bordes laterales, se llega respectivamente a

$$\omega_{z(i,0)} = \frac{-2\psi_{z(i,1)}}{h^2}, \quad (4.40)$$

$$\omega_{z(0,j)} = \frac{-2\psi_{z(1,j)}}{h^2}, \quad (4.41)$$

$$\omega_{z(ii,j)} = \frac{-2\psi_{z(ii-1,j)}}{h^2} \quad (4.42)$$

4.3. Criterios de convergencia

Para cada paso de iteración interna, el sistema converge si el residuo satisface la siguiente condición:

$$\mathcal{R}_{int} = \max_{i,j} |w_{(i,j)}^{n+1,j} - w_{(i,j)}^{n+1,j-1}| < 10^{-5}, \quad w = \phi, C, A, \psi, \omega \quad (4.43)$$

Si no se puede satisfacer luego de 20.000 iteraciones, se interrumpe la rutina de cálculo. Luego de cada iteración interna, se debe satisfacer otra condición:

$$\mathcal{R}_{temporal} = \max_{i,j} |w_{(i,j)}^{n+1} - w_{(i,j)}^n| < 5,5 \times 10^{-2}, \quad w = \phi, C, A, \psi, \omega \quad (4.44)$$

Si luego de 500 iteraciones no se satisface el criterio, se interrumpe. Cada vez que esta condición se cumple, se considera que ha transcurrido un lapso de tiempo k . Luego se recalcula el potencial electroestático utilizando la ecuación (4.15) y se procede a una nueva iteración interna. Este último criterio ha sido establecido de manera de suavizar los pronunciados gradientes que las condiciones de contorno variables con el tiempo generan.

El valor mínimo de los residuos como la cantidad máxima de iteraciones han sido determinados empíricamente.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la aplicación del modelo, análisis y procesamiento de la salida en condiciones de viscosidad variante para dos escenarios bien definidos en ECD que anteriormente han sido descriptos. En los casos en que se disponen, resultados experimentales son exhibidos a modo de corroboración.

La próxima sección presenta la configuración utilizada en las simulaciones numéricas. En secciones posteriores, los perfiles de concentración y potencial electroestático son analizados a modo de validar estas variables en condiciones galvanoestáticas. Luego, son presentados los resultados de la simulación numérica para el análisis de la convección gravitatoria, los frentes gravitoconvectivos, la electroconvección en las cercanías del cátodo, los perfiles de velocidad y el impacto de la viscosidad en estos fenómenos.

5.1. Configuración

Los resultados de las simulaciones a ser presentados en el presente capítulo son llevadas a cabo en diferentes condiciones. Además de los dos modelos bidimensionales ya mencionados, las principales variables son la viscosidad y la densidad de corriente. Seis medios de diferente viscosidad para una solución de $ZnSO_4$ son simulados, partiendo de la viscosidad de una solución acuosa diluida, ν_0 , hasta 234,60 veces la misma. La densidad de corriente toma dos valores diferentes.

Estos escenarios están experimentalmente caracterizados por los parámetros físico-químicos (ver cuadro 5.1) que definen los números adimensionales y que a su vez gobiernan el modelo numérico. Para las diferentes condiciones de viscosidad por medio de agregados de PEO o glicerol, el cuadro 5.2 exhibe el valor de estos parámetros. En función de ellos, los números adimensionales toman los valores que el cuadro 5.3 reúne.

En la mayoría de los casos, se simulará un medio cuya resistividad

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor
Φ_0	Potencial de referencia	V	-
x_0	Longitud de referencia	cm	1
u_0	Velocidad de referencia	cm/s	$2,49 \times 10^{-3}$
C_0	Concentración de referencia	mol/cm ³	1×10^{-4}
ν	Viscosidad cinemática del fluido	cm ² /s ⁻¹	-
ν_0	Viscosidad del agua pura	g/cm ⁻¹ s ⁻¹	0,01
ρ	Densidad del fluido	g/cm ³	-
ϵ	Constante dieléctrica relativa del agua	-	78
ϵ_0	Constante de permisividad del vacío	C/N · m ²	$8,85 \times 10^{-12}$
e	Carga de un electrón	C	$1,60 \times 10^{-19}$
K	Constante de Boltzmann	N · m/K	$1,38 \times 10^{-23}$
g	Aceleración gravitatoria	cm/s ²	980,66
T	Temperatura de referencia	K	298
z_A	Nro. de cargas de anión	-	2
z_C	Nro. de cargas de catión	-	2
μ_i	Movilidad iónica	m ² /V · s	-
D_i	Difusión	cm ² /s	-

Cuadro 5.1: Parámetros experimentales: valor y unidad en sistema *cgs* según corresponda.

es independiente de la modificación de la viscosidad salvo que se indique lo contrario. Según ésta sea independiente o no, (análogo a agregados de PEO o glicerol respectivamente para experimentos fisicoquímicos), se utilizan Po y G_e correspondientes a cada situación.

P. / ν/ν_0	1	2,50	6,05	22,94	62,00	234,60
ρ	1	1,0740	1,1272	1,1821	1,2093	1,2358
Φ_0	PEO	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
	Gli	0,030	0,075	0,18	0,69	1,860
μ_A	$8,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$
μ_C	$5,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$
D_A	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-8}$
D_C	$7,0 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-8}$

Cuadro 5.2: Parámetros experimentales en función de la viscosidad

El rango de valores de los números adimensionales refleja la disparidad de escalas de los procesos involucrados en ECD resultando en un problema numérico *stiff* o *rígido*¹ [16, 19, 20, 32]. En particular, el valor de Po y G_e utilizado en las simulaciones (ver cuadro 5.4) difiere del valor

¹Se dice que un problema o ecuación es *stiff* si para ciertos métodos numéricos es numéricamente inestable, salvo que el tamaño del paso temporal sea extremadamente pequeño. Si bien no hay una definición formal de *stiff*, la idea principal es que una ecuación incluye un término o factor que hace variar *rápidamente* la solución.

experimental, pero guardando la misma relación en función de la viscosidad. Estos valores corresponden a la simulación de un escenario donde la solución es más diluida.

Los valores presentados en los cuadros 5.3 y 5.4 corresponden a una densidad de corriente $J = 16 \text{ mA/cm}^2$. Si se utiliza una densidad tres veces mayor, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, M_i y G_e se triplican mientras que Po decrece a un tercio.

Los parámetros para cada una de las dos variantes del modelo son mostrados en el cuadro 5.4. El paso espacial, h , queda definido en ambos casos por las dimensiones de la celda. El *modelo lateral* utiliza una escala temporal, k , un orden más grande que la del *modelo horizontal*. Esto se debe a que el primero simula fenómenos como la evolución de los frentes gravitoconvectivos, proceso que abarca la evolución de todas las variables del sistema durante un período extendido, mientras que la electroconvección es un fenómeno de otra magnitud y además suele ser estudiada en una ventana temporal más pequeña [15, 25]. El valor de $\phi_{inicial}$ empleado en uno y otro modelo obedece a consideraciones similares. El *modelo lateral* graba en disco 5 cuadros mientras que el *modelo horizontal* graba 100 por unidad de tiempo. Siempre se utilizarán estos valores, salvo que se indique lo contrario.

P. / ν/ν_0	1	2,50	6,05	22,94	62,00	234,60
M_A	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
M_C	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Pe_A	11,7	29,2	70,1	268	724,0	2740
Pe_C	17,6	44,0	106,5	403,9	1.091,0	4130
Po	PEO	$1,2 \times 10^{10}$				
	Gli.	$1,2 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	$5,2 \times 10^8$	$1,9 \times 10^8$
Re		$1,2 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
G_e	PEO	$4,7 \times 10^{11}$	$4,4 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{11}$	$4,0 \times 10^{11}$	$3,7 \times 10^{11}$
	Gli.	$4,7 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{12}$	$2,5 \times 10^{12}$	$9,1 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{13}$
G_{g_A}		$7,1 \times 10^4$				
G_{g_C}		$4,7 \times 10^4$				

Cuadro 5.3: Números adimensionales.

Modelo	<i>ii</i>	<i>jj</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	$\phi_{inicial}$	J_{min}	<i>Po</i>	G_e	G_{g_i}
<i>lateral</i>	20	400	0,05	0,01	0,75	16	300	-	$1,00 \times 10^4$
<i>horizontal</i>	400	200	0,005	0,001	0,10	16	300	$1,00 \times 10^4$	-

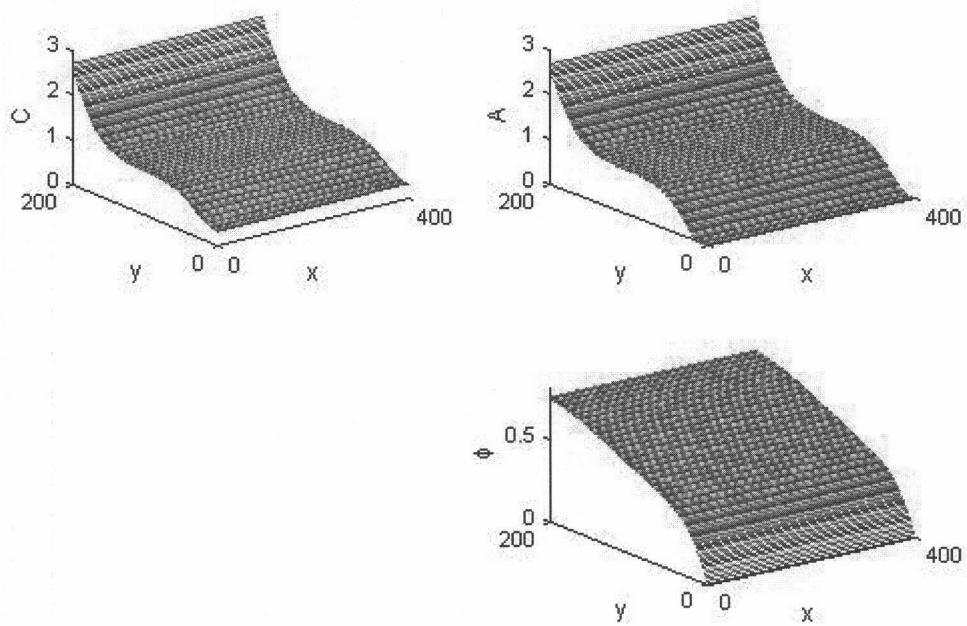
Cuadro 5.4: Parámetros del modelo numérico.

5.2. Evolución de la concentración y el potencial electroestático

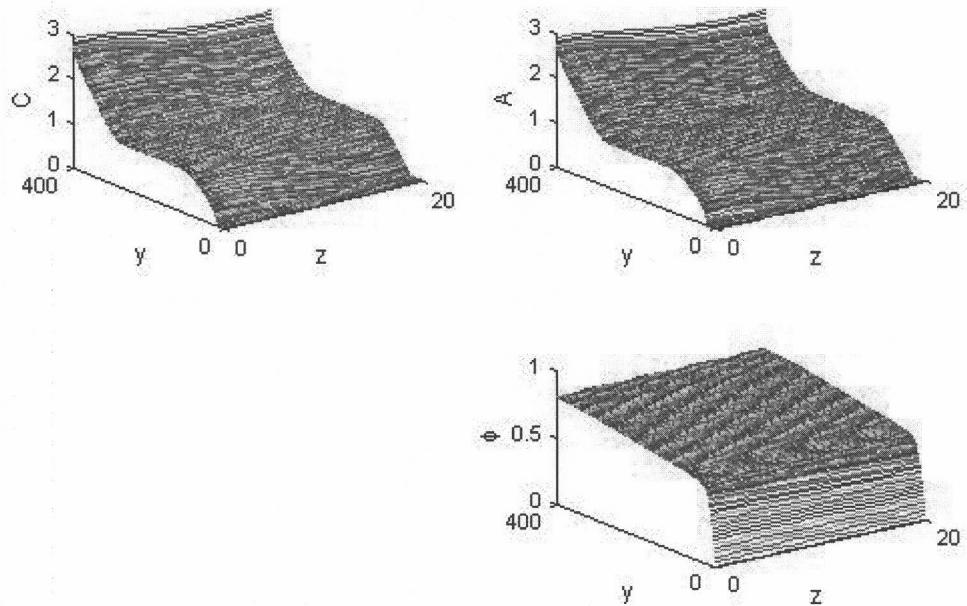
El objetivo de esta sección es mostrar el comportamiento del modelo en sus dos variantes en lo que concierne a la evolución de la concentración iónica y potencial electroestático.

Estos tres campos son graficados en todo el dominio de la celda para un mismo tiempo en la figura 5.1 para cada variante del modelo. Es apreciable el desarrollo de gradientes de concentración en las cercanías de los electrodos. Los campos en la figura 5.1a muestran una simetría en la dirección x dado que no hay ninguna fuerza que intervenga en dicha dirección. En cambio, la figura 5.1b, que corresponde al *modelo lateral*, no presenta esta simetría (en la dirección z) para la concentración iónica. Esta diferencia se debe al efecto producido por la gravedad. La parte *baja* de la *solución* ($z = 0$), en las cercanías del ánodo, es más densa que la parte superior ($z = 20$). En el cátodo ocurre lo contrario, tal como fue ilustrado en la figura 2.3. En la próxima sección, la convección producida por estas diferencias de densidad podrá ser apreciada analizando la función de corriente.

La figura 5.2 muestra el perfil de los campos en un corte en la dirección y que atraviesa el medio de la celda (por x o z). Se puede apreciar la evolución de los perfiles de concentración y potencial electroestático para tres instantes de tiempo. Inicialmente, la concentración es homogénea. Más tarde, se generan gradientes de concentración en las cercanías de los electrodos. En el cátodo la concentración es menor y en el ánodo mayor que en el seno de la solución donde ésta es homogénea. Al mismo tiempo, el potencial electroestático exhibe una curvatura muy pronunciada. Finalmente, los perfiles de concentración ya no poseen una región homogénea, encontrándose el sistema cerca del estado estacionario (figura 5.1a). La última serie temporal de la figura 5.2b revela que los aniones se han retirado del cátodo y que el sistema todavía no está cerca del estado estacionario. Es importante recalcar que la evolución del sistema es similar a la observada en modelos potencioestáticos presentados en [9, 16, 32] y coincide con predicciones teóricas.

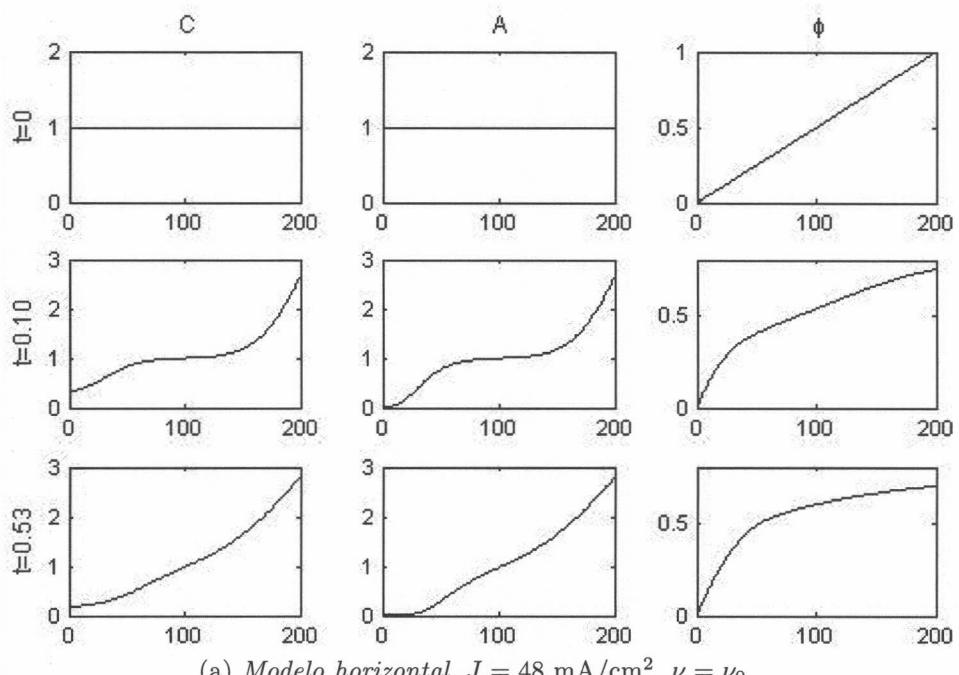


(a) *Modelo horizontal, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = \nu_0$, $t = 0,10$.*

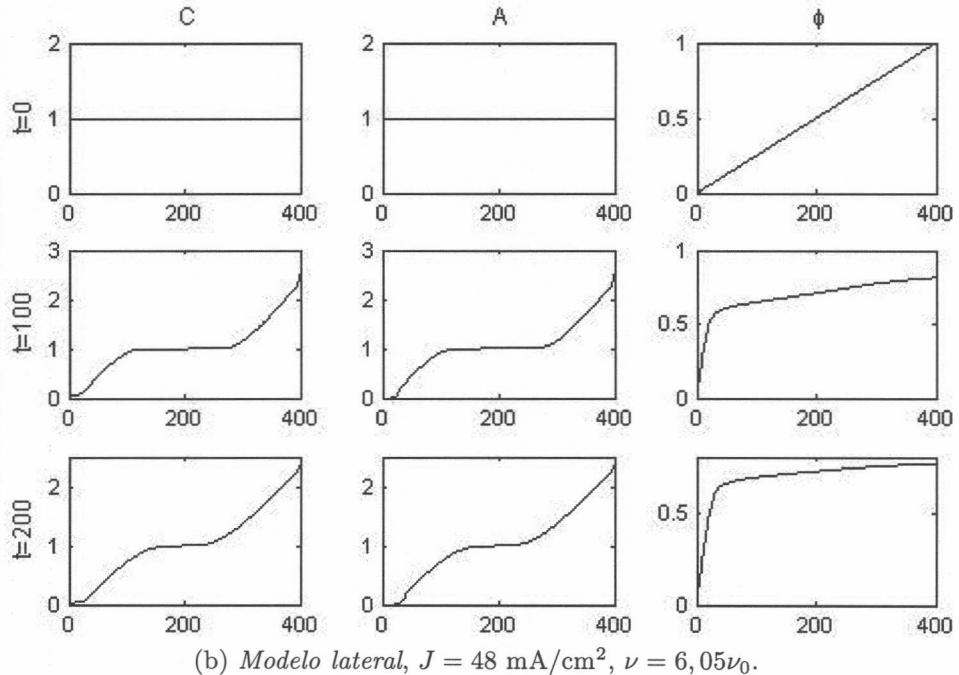


(b) *Modelo lateral, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = 6,05\nu_0$, $t = 100$.*

Figura 5.1: Concentración de cationes, aniones y potencial electroestático.



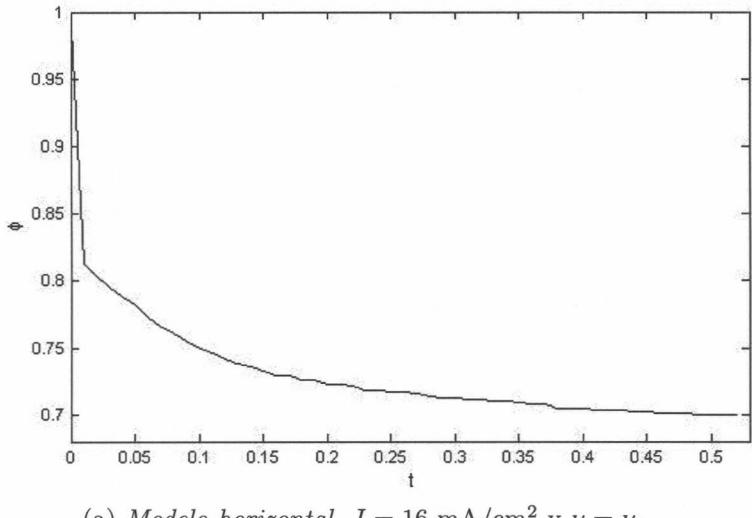
(a) *Modelo horizontal, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = \nu_0$.*



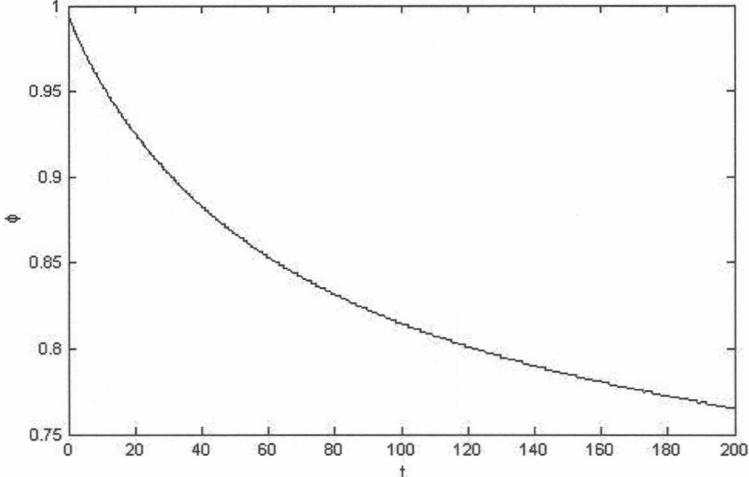
(b) *Modelo lateral, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = 6,05\nu_0$.*

Figura 5.2: Evolución de los perfiles de concentración catiónica, aniónica y potencial electroestático en una sección por el medio de la celda en tres instantes de tiempo.

La evolución del potencial electroestático en el ánodo es exhibida en la figura 5.3. Se toma su valor normalizado en la posición media del ánodo ya que el *modelo horizontal*² y en gran medida el *modelo lateral* presentan una simetría en la dirección de los electrodos para este campo. El potencial decae conforme pasa el tiempo en gran medida por el avance del frente de concentración, modelando así el avance del depósito en una morfología densamente ramificada en condiciones galvanoestáticas. En el período final, la función es quasi constante, sugiriendo proximidad al estado estacionario (figura 5.3a). En contraste, la evolución en el *modelo lateral* sugiere que seguiría descendiendo en tiempos posteriores.



(a) *Modelo horizontal*, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$ y $\nu = \nu_0$.



(b) *Modelo lateral*, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$ y $\nu = 6,05\nu_0$.

Figura 5.3: Evolución del potencial electroestático en el ánodo.

²Dado que se quiere estudiar estas variables en un período extendido de estudio, y de acuerdo a lo que se discutió en la sección anterior, por única vez el *modelo horizontal* utiliza $k = 0,01$, $\phi_{normal} = 0,75$.

5.3. Convección gravitatoria

El movimiento convectivo, generado por los gradientes de concentración y la acción de la gravedad, es estudiado empleando el *modelo lateral*.

La evolución y avance de los rollos gravitoconvectivos se puede apreciar en las figuras 5.4 y 5.5 para las diferentes condiciones de viscosidad para un mismo tiempo. Cada figura corresponde a una densidad de corriente de 16 y 48 mA/cm^2 respectivamente. Las figuras muestran curvas de nivel de la función de corriente con valor diferente a cero (notar que esta era su condición inicial). Ambas figuras revelan una gran similitud con las observaciones experimentales de la figura 2.4.

El avance de los rollos se torna más lento cuando la viscosidad es mayor y la corriente está fija. Comparando las figuras, puede observarse que al incrementar la densidad de corriente y mantener la viscosidad fija, el tamaño del rollo es mayor, resultado de un campo eléctrico más fuerte. Desde el punto de vista del modelo, esto se debe al hecho que los números de *migración* son más grandes cuando la corriente es mayor, resultando en un fortalecimiento de este modo de transporte y la evolución más rápida del frente de concentración que es lo que en parte genera la gravitoconvección.

Cuando la condición de corriente es 48 mA/cm^2 (figura 5.5) y la viscosidad es mayor o igual a $6,05\nu_0$, se puede observar que no hay movimiento convectivo en las inmediaciones del cátodo y el rollo está desplazado. En esta región, la concentración aniónica es nula y la catiónica es ligeramente mayor a cero y semi constante (ver mismo instante de tiempo en la figura 5.2b). Entonces los gradientes de esta región son prácticamente nulos, haciendo que los términos gravitoconvectivos de la ecuación 3.28 también lo sean y así explicando la ausencia de movimiento convectivo. El mismo argumento puede también ser aplicado cuando la viscosidad es aún mayor. La figura 5.6a muestra el perfil de la concentración iónica para el mismo instante de tiempo cuando la densidad de corriente es 16 mA/cm^2 y la misma viscosidad. Se pueden apreciar gradientes cerca del cátodo, explicando por qué el rollo no se encuentra desplazado en dichas condiciones.

Anteriormente se había mencionado que una mayor viscosidad traía aparejado gradientes más pronunciados. Esta propiedad puede ser apreciada al comparar las figuras 5.2b y la figura 5.6b.

La evolución de los frentes de concentración es mostrada en las figuras 5.8 y 5.9, una para cada densidad de corriente y cada una de ellas para las diferentes condiciones de viscosidad. Las imágenes son obtenidas graficando curvas de nivel de la concentración aniónica cuyos valores difieren del seno de la solución. Ambas figuras guardan gran similitud con la figura 5.7 obtenida experimentalmente y reproducida de [7]. A medida que aumenta la viscosidad, estas isolíneas se vuelven más curvadas revelando gradientes más pronunciados. Si se toma una misma condición de

viscosidad y densidad de corriente en la figura 5.4 o 5.5 y en la figura 5.8 o 5.9, se puede apreciar que la posición más lejana de una zona densa del rollo gravitoconvectivo en la figura 5.4 desde alguno de los electrodos es similar a la posición en la figura 5.8 donde se observa la curva de nivel más lejana. Esta curva es el lugar más cercano al seno de la solución donde hay diferencias de concentración. Todo esto muestra una vez más la superposición de los gradientes de concentración y el movimiento convectivo.

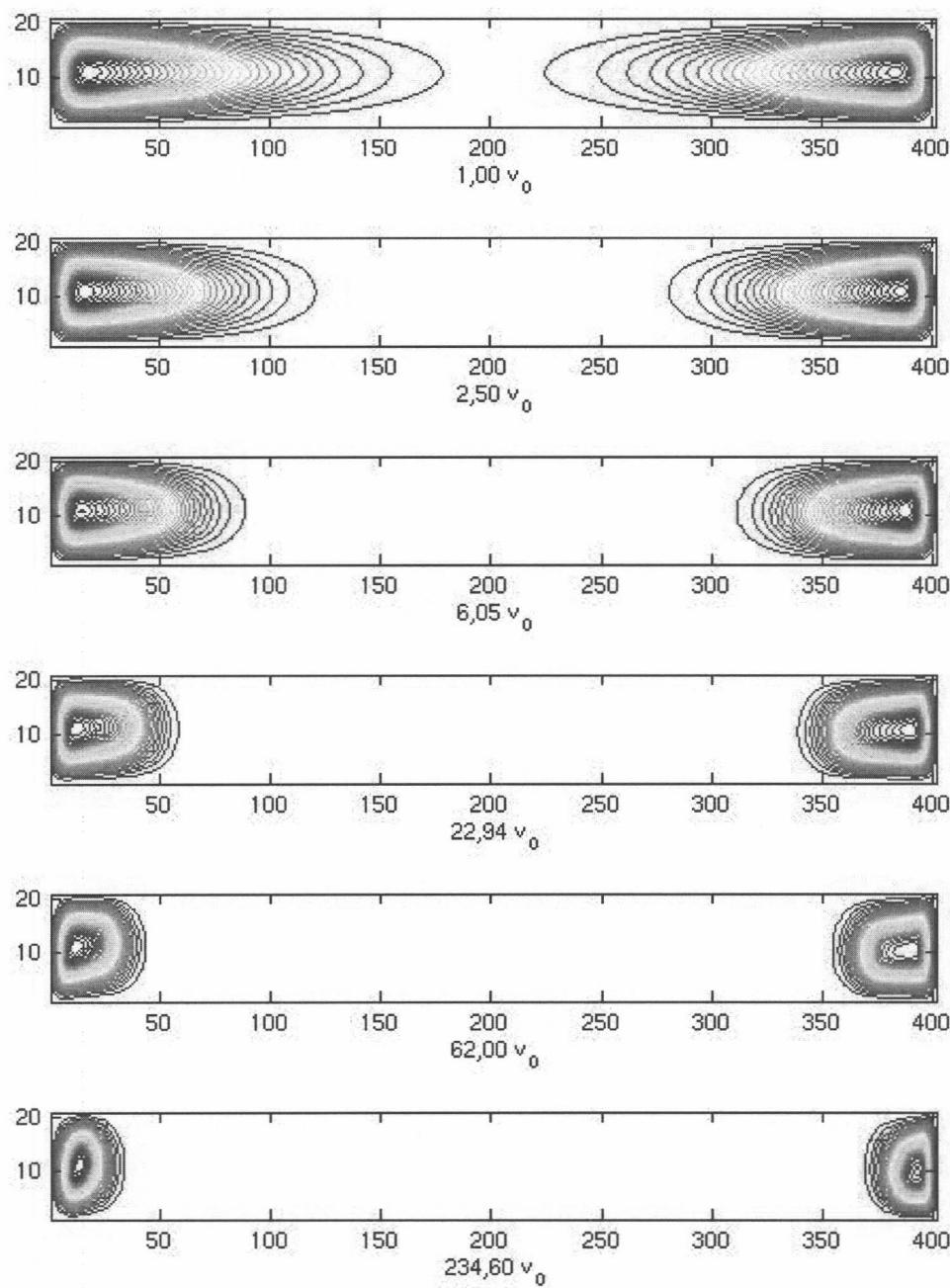


Figura 5.4: Rollos gravoconvectivos para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*, $t = 100$, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$.

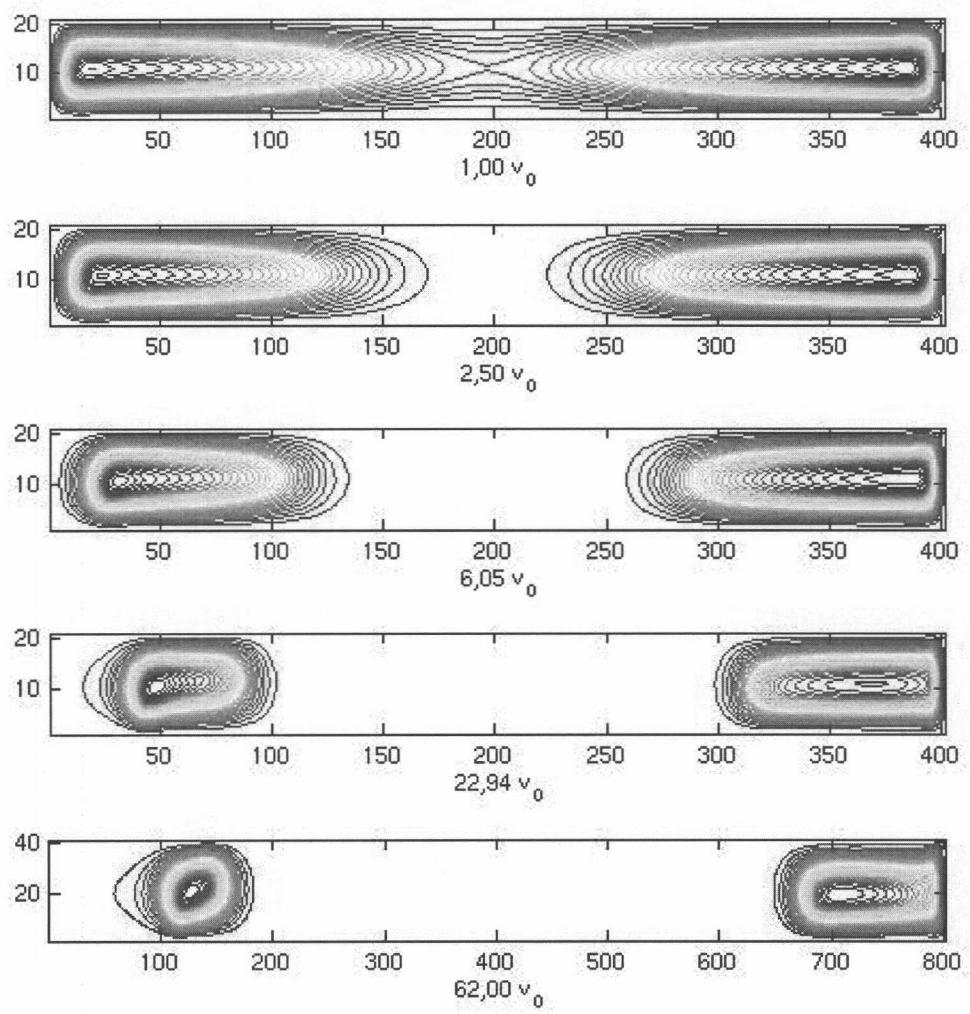


Figura 5.5: Rollos gravitoconvectivos para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*, $t = 100$, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$.

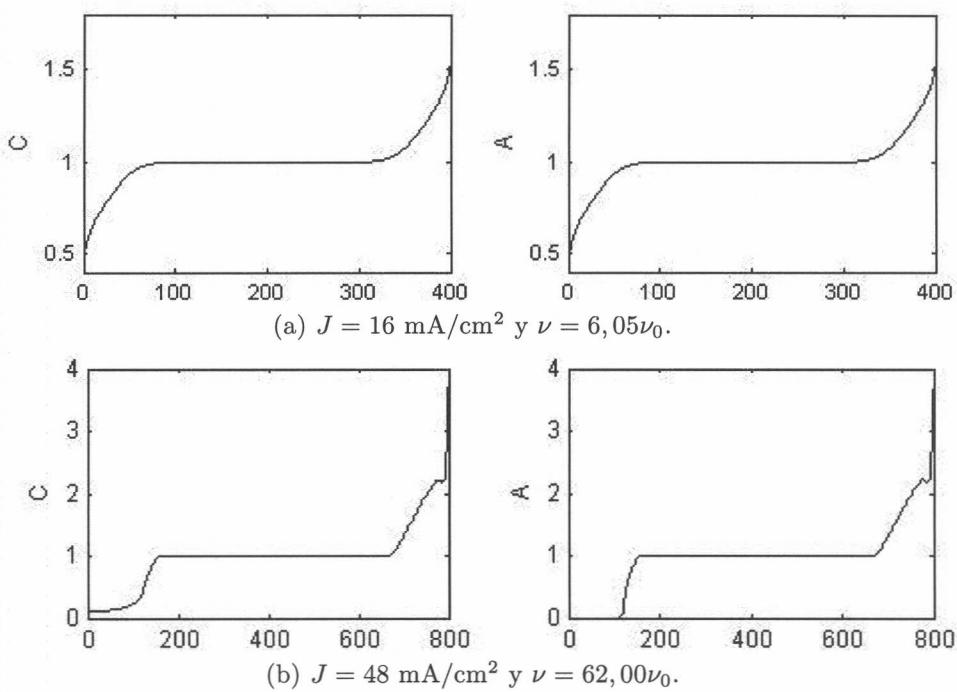


Figura 5.6: Perfiles de concentración catiónica y aniónica en una sección por el medio de la celda. *Modelo lateral*, $t = 100$.

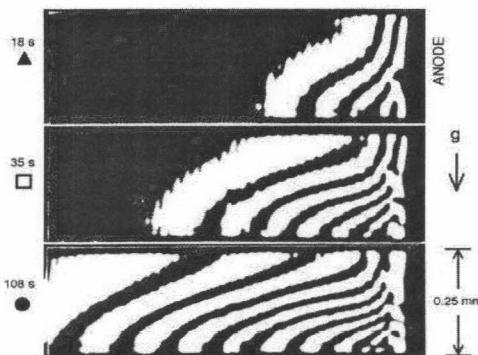


Figura 5.7: Medición interferométrica mostrando líneas de densidad constante cerca del ánodo en tres momentos. $L = 18\text{mm}$, $w = 1\text{mm}$, $d = 0,25\text{mm}$, $[ZnSO_4] = 0,2\text{M}$ y $J = 48 \text{ mA/cm}^2$. [7]

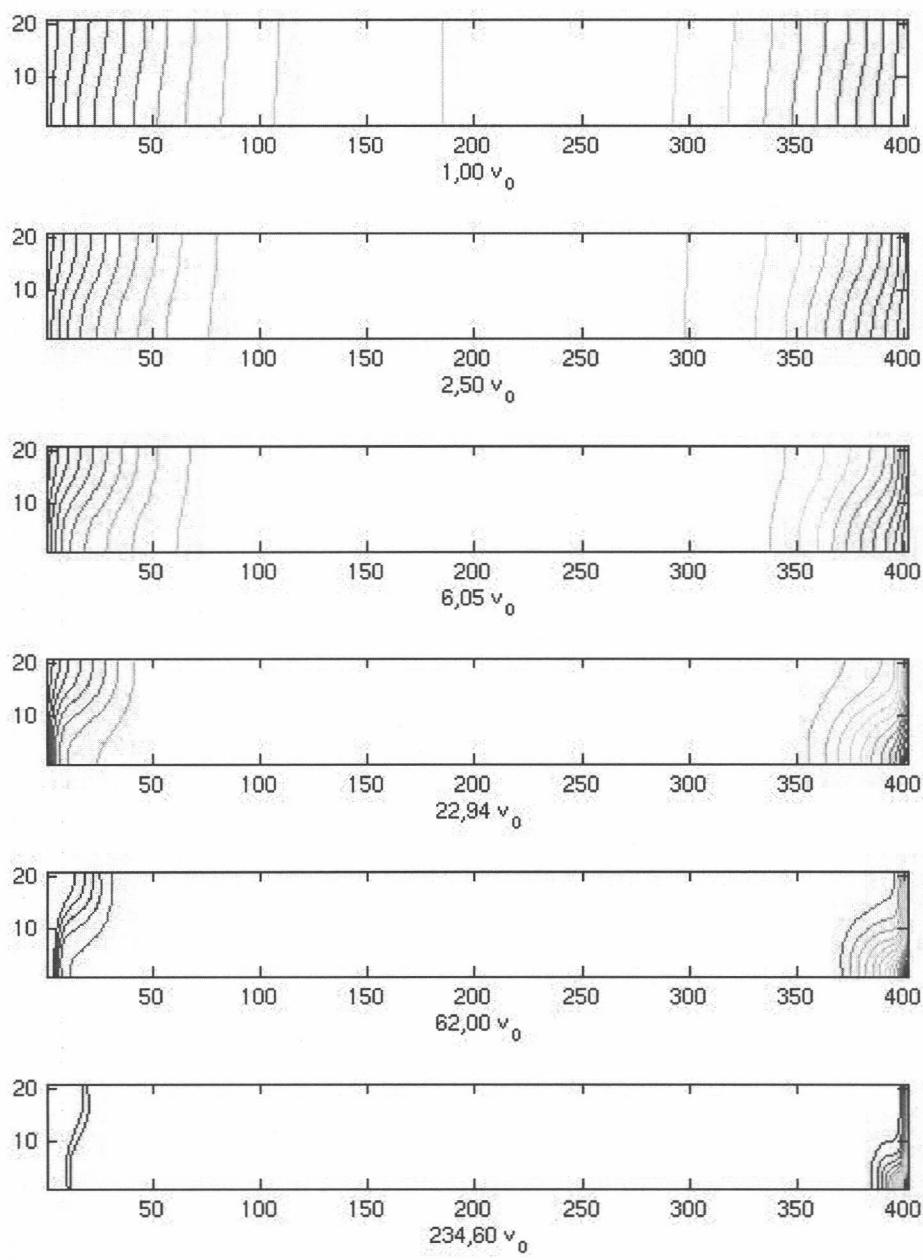


Figura 5.8: Curvas de nivel de concentración aniónica para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*, $t = 100$, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$.

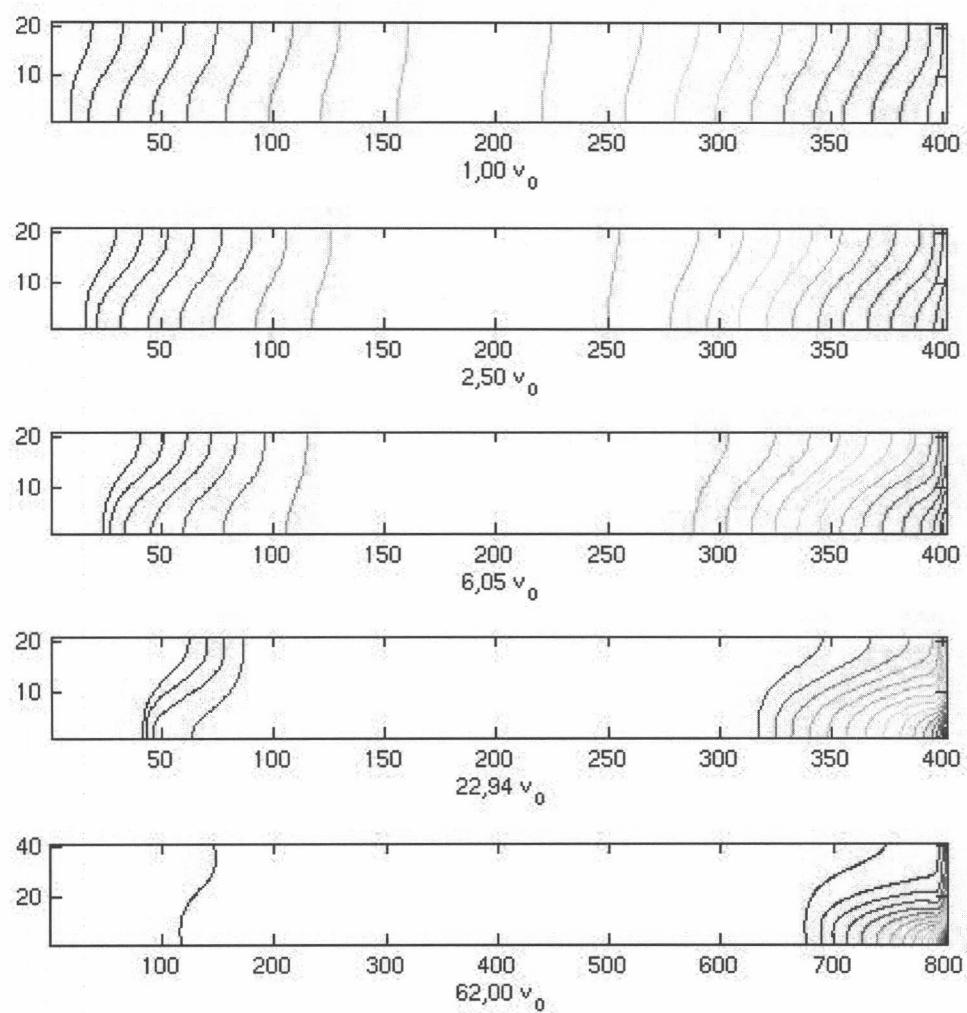


Figura 5.9: Curvas de nivel de concentración aniónica para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*, $t = 100$, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$.

5.4. Evolución de los frentes gravitoconvectivos

Los resultados numéricos aquí presentados y observaciones experimentales que sirven a modo de validación provienen parcialmente de [21].

Para realizar un seguimiento del frente gravitoconvectivo lo más rea-

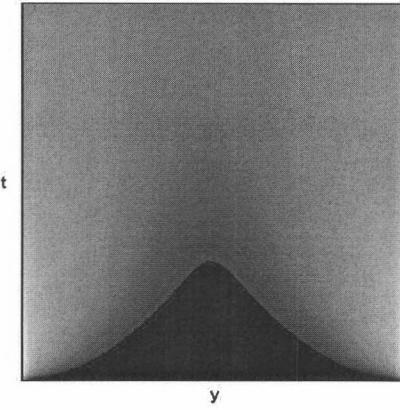


Figura 5.10: Evolución espacio temporal de los frentes gravitoconvectivos. *Modelo lateral, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = \nu_0$*

lista posible, se emula la técnica experimental de Schlieren. La figura 5.10 es generada de la siguiente manera: para cada paso de tiempo se calcula el promedio de la concentración en la dirección z para cada posición de y , obteniéndose un arreglo unidimensional. Luego, se calcula el gradiente en la dirección y . Finalmente, a partir de estos arreglos unidimensionales, se construye una matriz donde cada par de filas consecutivas corresponden a pasos de tiempos consecutivos. Esta matriz es graficada en una escala de grises mostrando la evolución espacio-temporal.

La figura 5.11 se construye tomando un arreglo unidimensional como

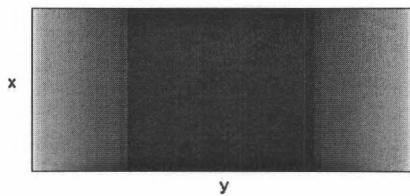
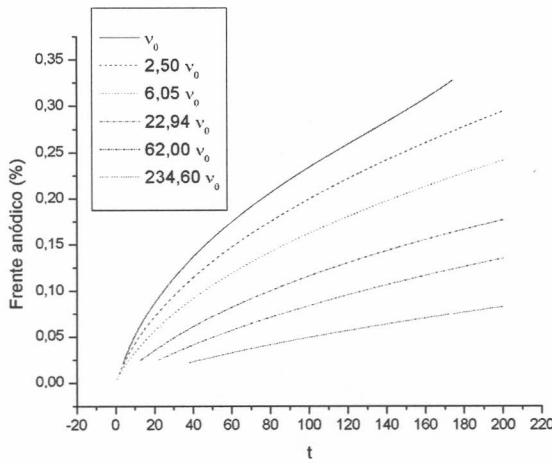


Figura 5.11: Emulación numérica de los frentes gravitoconvectivos en una celda vista desde arriba.

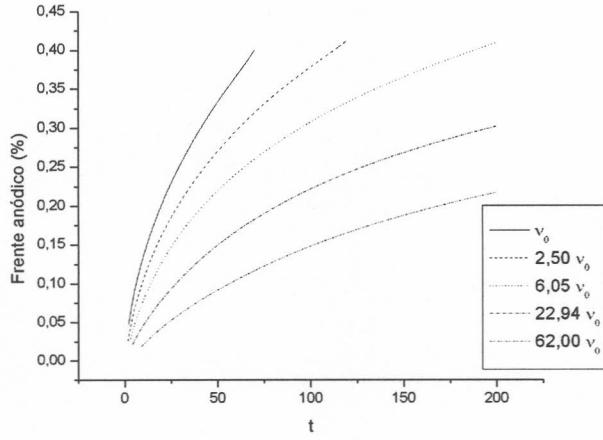
los que conforman la figura 5.10 y replicándolo en la dirección x . Es-

ta imagen guarda similitud con la visualización experimental de frentes presentada en la figura 2.5. Es importante notar que los frentes gravitoconvectivos avanzan homogéneamente, en especial el anódico que no es perturbado por el depósito. Es por esta razón que es válido reducir el análisis numérico a una dimensión. Es válido, también, considerar solo el frente de concentración ya que en la sección anterior se mostró la superposición entre éste y el frente gravitoconvectivo.

Para cada par de condiciones de viscosidad y corriente, se genera una



(a) $J = 16 \text{ mA/cm}^2$



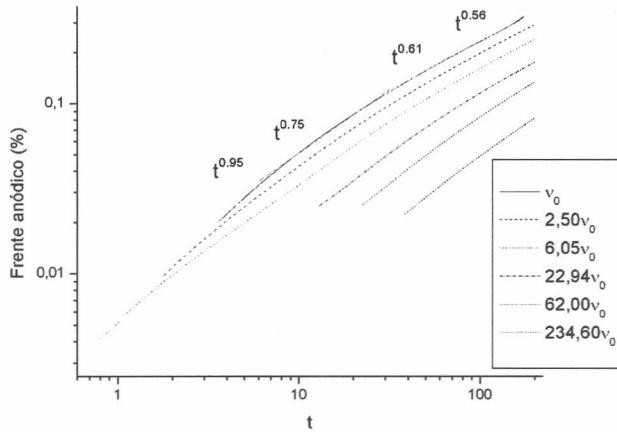
(b) $J = 48 \text{ mA/cm}^2$

Figura 5.12: Evolución del frente gravitoconvectivo anódico para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*.

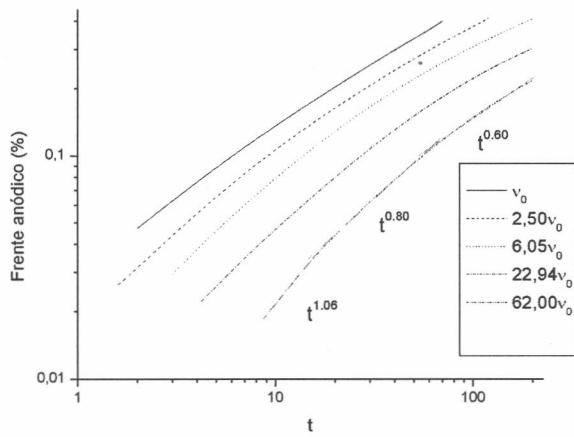
matriz como la graficada en la figura 5.10. La evolución del frente anódico gravitoconvectivo es el conjunto de pares tiempo y posición obtenidos a

partir de una curva de nivel. Con el objetivo de medir comparativamente en diferentes condiciones de viscosidad y densidad de corriente, se utiliza la misma curva de nivel (su valor es 0,0012). Dicha curva de nivel es elegida arbitrariamente, pero se observa el mismo comportamiento cualquiera ésta sea.

La figuras 5.12a y 5.12b muestran la evolución del frente gravitocon-



(a) $J = 16 \text{ mA/cm}^2$



(b) $J = 48 \text{ mA/cm}^2$

Figura 5.13: Evolución del frente gravitoconvectivo anódico en escala logarítmica para diferentes viscosidades. *Modelo lateral*.

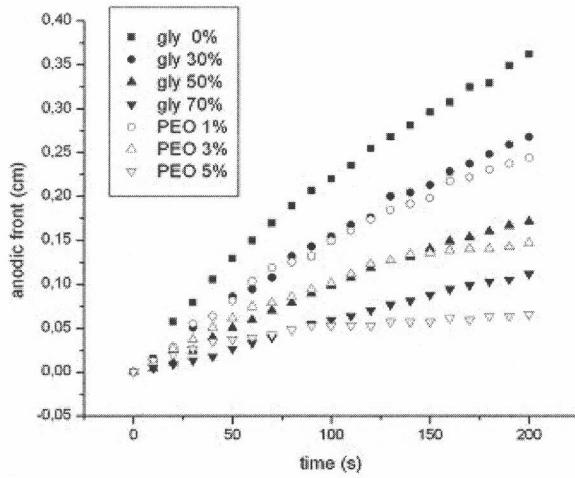
vectivo anódico para dos densidades de corriente. Aquí también se puede observar que para una misma densidad de corriente, cuando la viscosidad aumenta, el frente evoluciona más lentamente. Para la misma condición de viscosidad, cuando la densidad de corriente es mayor, el frente avanza

más velozmente. En todas las condiciones los frentes arrojan la misma forma funcional.

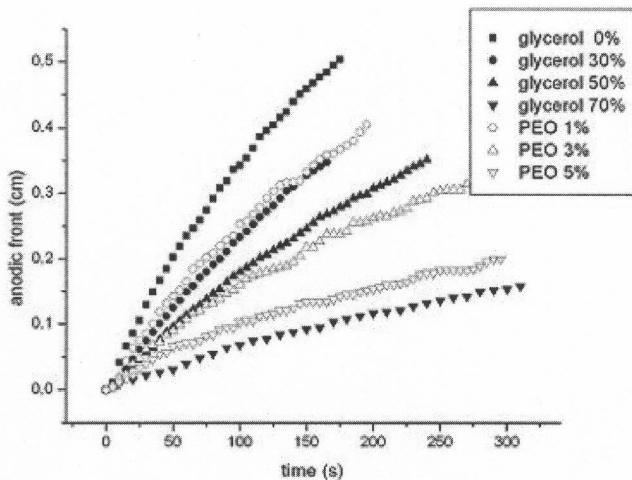
Con el objetivo de analizar la dependencia temporal del avance del frente, las figuras 5.13a y 5.13b muestran su evolución en escala logarítmica. Salvo en los primeros instantes, el frente evoluciona proporcionalmente a $t^{0,8}$ mientras que para tiempos posteriores su evolución tiende a $t^{0,5}$.

Las figuras 5.14a y 5.14b muestran el avance del frente gravitoconvectivo anódico para soluciones de glicerol y PEO observado experimentalmente. Las figuras 5.15a y 5.15b muestran en escala logarítmica la evolución del frente solo para soluciones de PEO. De nuevo aquí, salvo por los primeros segundos, la dependencia temporal es inicialmente $t^{0,8}$ y finalmente $t^{0,5}$. Sin embargo, en la figura 5.15b la dependencia final es $t^{0,65}$, se conjectura que esto se debe al hecho que la longitud de celda no permitió un completo seguimiento del frente.

Debido a limitaciones experimentales actuales en el LSC, se estudiaron soluciones con una viscosidad máxima igual a $22,95\nu_0$. Aquí se simuló medios con una viscosidad hasta $234,60\nu_0$. Los resultados obtenidos para estas condiciones arrojan la misma forma funcional encontrada en condiciones de viscosidad más bajas. De acuerdo a consideraciones teóricas, se espera que experimentalmente, en esas condiciones, se alcanzaría el mismo comportamiento funcional del frente.

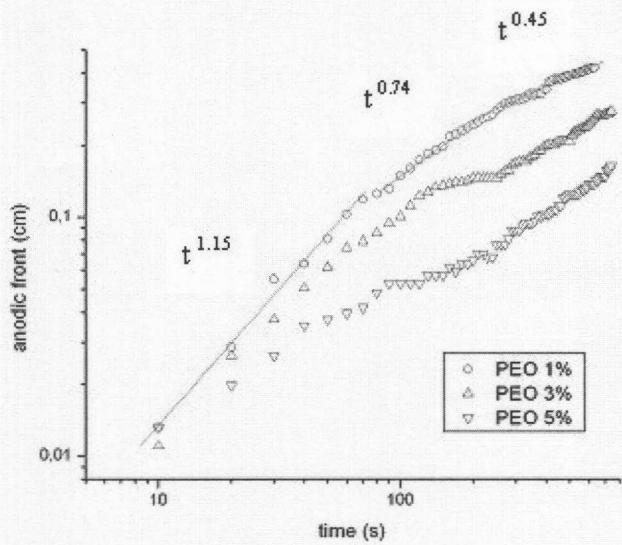


(a) $J = 16 \text{ mA/cm}^2$

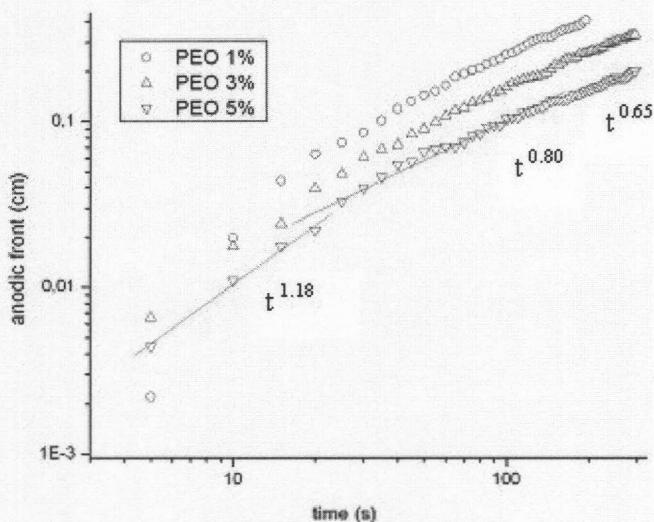


(b) $J = 48 \text{ mA/cm}^2$

Figura 5.14: Evolución del frente gravitoconvectivo anódico para soluciones de PEO y glicerol. Observaciones experimentales.



(a) $J = 16 \text{ mA/cm}^2$



(b) $J = 48 \text{ mA/cm}^2$

Figura 5.15: Evolución del frente gravitoconvectivo anódico en escala logarítmica para soluciones de PEO. Observaciones experimentales.

5.5. El movimiento electroconvectivo en las cercanías del cátodo

Para estudiar la electroconvección, y el efecto de la variación de la viscosidad sobre ella, se emplea el *modelo horizontal*.

Según lo explicado en el capítulo 2, extremando las condiciones ex-

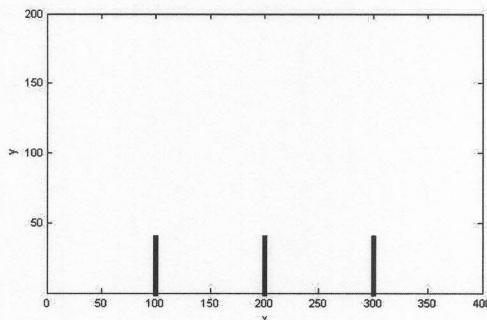


Figura 5.16: Configuración de malla utilizada para el estudio de la electroconvección.

perimentales que llevan al desarrollo de una morfología por jerarquía de ramas, se puede obtener un depósito con ramas paralelas. También, es usual colocar spikes en el dispositivo experimental que no son el producto de la electro deposición, sino que son parte de la configuración. Con el objetivo de simular estas condiciones es que se utiliza una malla como la mostrada en la figura 5.16. Los tres spikes, de cuarenta nodos de largo y uno de ancho, están distribuidos uniformemente en la dirección x . De aquí en más, siempre que se utilice el *modelo horizontal* se estará utilizando esta configuración.

En la figura 5.17, se puede apreciar la concentración catiónica en esta

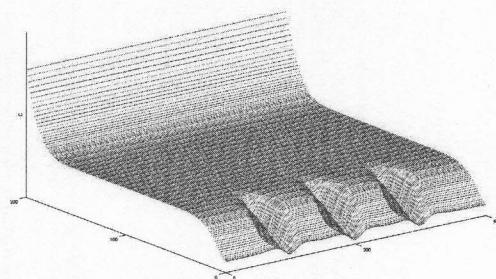


Figura 5.17: Concentración de cationes en la configuración con spikes. *Modelo horizontal*, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $\nu = \nu_0$, $t = 0,04$.

configuración y los fuertes gradientes que se producen alrededor de los spikes.

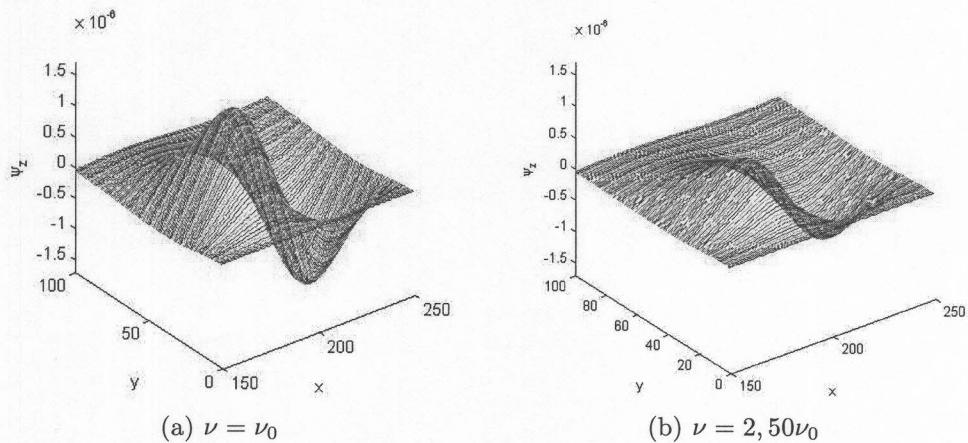


Figura 5.18: Función de corriente en una región ampliada de la celda. *Modelo horizontal*, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $t = 0,04$.

Con el fin de analizar el impacto de la viscosidad en el movimiento convectivo, se analiza la función de corriente en una región ampliada de la celda donde se encuentra un spike. La figura 5.18 muestra la función de corriente para dos viscosidades, ν_0 y $6,05\nu_0$, en un mismo instante de tiempo. La función tiene un máximo y mínimo a cada lado del spike. La diferencia de signo indica que hay un movimiento rotacional en direcciones opuestas. Se puede observar que cuando la viscosidad es mayor, los máximos absolutos son menores.

En la figura 5.19, se muestra el movimiento convectivo observado experimentalmente en las cercanías de un spike en una solución de PEO. Al aumentar la viscosidad, se observa una amortiguación del flujo circulante.

La figura 5.20 reúne seis subfiguras, una para cada condición de

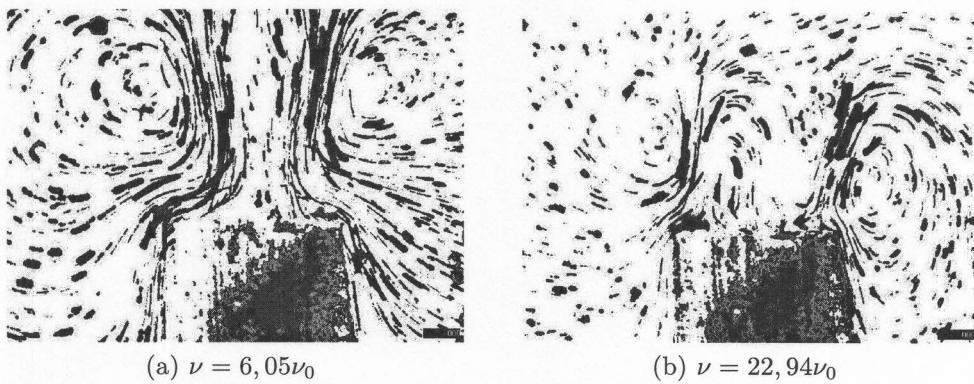


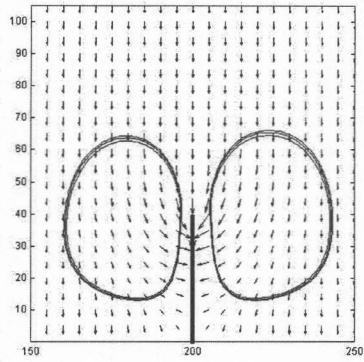
Figura 5.19: Flujo convectivo en las cercanías de un spike. Solución de PEO, $L = 10\text{mm}$, $w = 25\text{mm}$, $d = 0,25\text{mm}$, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$ y $[ZnSO_4] = 0,1\text{M}$.

viscosidad, correspondientes a un mismo instante de tiempo. Cada subfigura, que exhibe las curvas de nivel de la función de corriente y campo

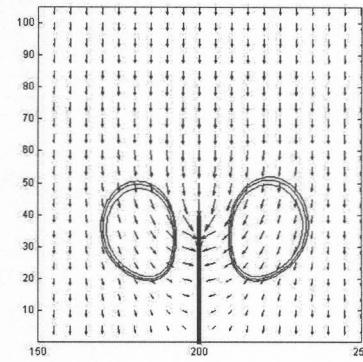
eléctrico³ y la posición del spike, muestra un par de vórtices contrarrotantes uno a cada lado del spike y la interacción de éste con el campo eléctrico. La figura está organizada en tres pares de figuras, un par por fila. Cada par grafica un conjunto diferente de curvas de nivel para la función de corriente. La razón de diferentes curvas es el hecho que esta función, en el rango de viscosidad que va de ν_0 a $234\nu_0$, varía significativamente haciendo difícil encontrar una escala donde mostrar magnitudes tan dispares.

El tamaño del vórtice al pasar de la subfigura 5.20c a 5.20d se reduce, justamente cuando la viscosidad es mayor. Lo mismo sucede en los otros dos pares de subfiguras. Podría surgir la pregunta si el movimiento convectivo (o la función de corriente) se ve amortiguado al pasar de una viscosidad de $2,5\nu_0$ a $6,05\nu_0$ y si también ocurre lo mismo al pasar de $22,04\nu_0$ a $62,00\nu_0$. La respuesta es afirmativa y puede ser probado graficando las mismas curvas de nivel para cada uno de estos dos pares de viscosidad o graficando tridimensionalmente la función de corriente, o bien como se ha realizado en la próxima sección donde se puede apreciar el cuadro entero al analizar el campo de velocidades en una sección que atraviesa el vórtice para todo el rango de viscosidad.

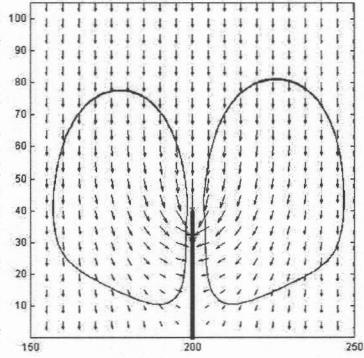
³El campo eléctrico es proporcional al gradiente del potencial electroestático.



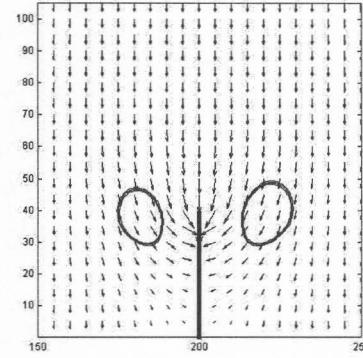
(a) $\nu = \nu_0$



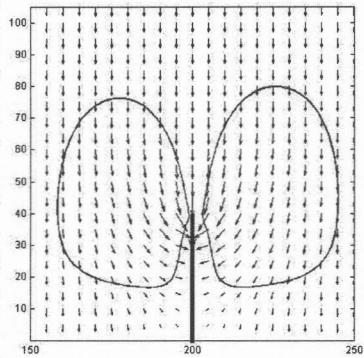
(b) $\nu = 2,50\nu_0$



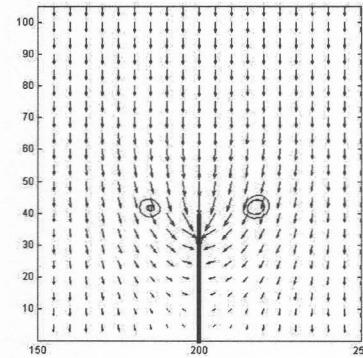
(c) $\nu = 6,05\nu_0$



(d) $\nu = 22,94\nu_0$



(e) $\nu = 62,00\nu_0$



(f) $\nu = 234,60\nu_0$

Figura 5.20: Movimiento electroconvectivo alrededor de un spike en una región ampliada de la celda. Los valores absolutos de las curvas de nivel para la función de corriente son $5,18 \times 10^{-7}$, $5,39 \times 10^{-7}$ y $5,70 \times 10^{-7}$ para (a) y (b); $5,00 \times 10^{-8}$, $5,05 \times 10^{-8}$, $5,10 \times 10^{-8}$ para (c) y (d); y $6,70 \times 10^{-9}$, $6,80 \times 10^{-9}$ y $6,81 \times 10^{-9}$ para (e) y (f). También se superponen curvas de nivel del campo eléctrico. *Modelo horizontal*, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $t = 0,04$.

5.6. Velocimetría

En esta sección, se analiza el perfil de velocidades generado por la convención gravitatoria y eléctrica. En la primera parte se presentan los resultados del *modelo lateral*, mientras que en la segunda parte los del *modelo horizontal*.

5.6.1. Modelo lateral

La relevancia del flujo gravitoconvectivo puede ser apreciado estudiando el campo de velocidades en las cercanías de un electrodo [25]. La figura 5.21 corresponde al perfil de velocidades para la componente v , perpendicular al campo gravitatorio. Se grafica un corte vertical de dicha componente a una distancia del cátodo donde se encontró el máximo absoluto del flujo hidrodinámico⁴ para un mismo tiempo. Se puede apreciar la atenuación de la velocidad a medida que aumenta la viscosidad. La posición donde se halla el máximo absoluto del flujo hidrodinámico puede variar levemente en función de la viscosidad, siendo en todos los casos $y = 3$, excepto en uno donde $y = 4$.

La figura 5.22, es análoga a la figura 5.21, mostrando el perfil de velocidades para la componente w (paralela a los electrodos) en el punto donde se encontró el máximo absoluto del flujo hidrodinámico para un mismo tiempo. También aquí, el punto donde se encuentra el máximo absoluto del flujo hidrodinámico puede variar en función de la viscosidad, pero una vez más esta variación es muy pequeña, siendo $z = 17$ o $z = 18$.

Las predicciones teóricas indican que la velocidad máxima es proporcional a la inversa de la viscosidad. Para corroborar si la velocidad sigue este comportamiento, se graficó la velocidad máxima proveniente de las figuras 5.21 y 5.22 en función de $1/\nu$. La figura 5.23 muestra dos gráficos, uno para cada componente de velocidad, y el resultado de aplicar una regresión lineal. Se puede observar un satisfactorio ajuste lineal.

⁴El flujo hidrodinámico es una medida de la cantidad de fluido que transpone una región por unidad de área y tiempo. Se define como la derivada normal en la dirección perpendicular al área sobre la que se desea calcular la cantidad de fluido que pasa.

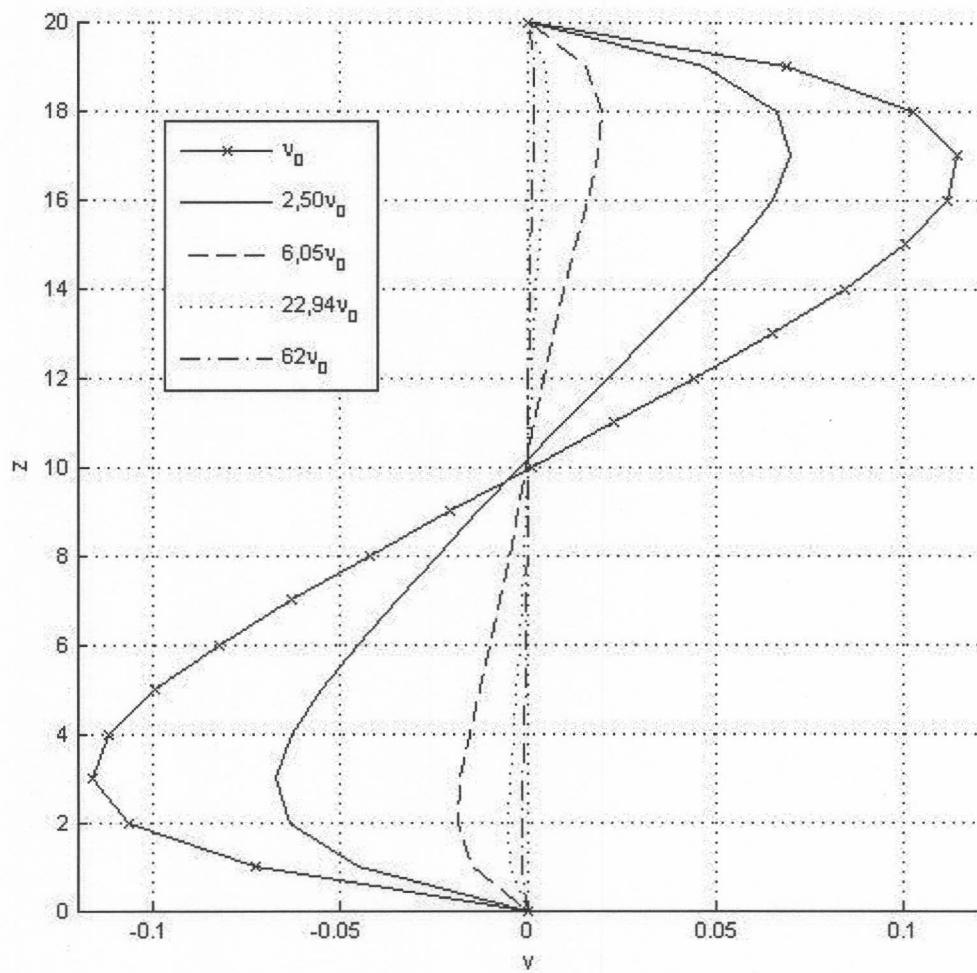


Figura 5.21: Componente v de la velocidad en un corte paralelo al cátodo y cercano a éste. *Modelo lateral*, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1,60$.

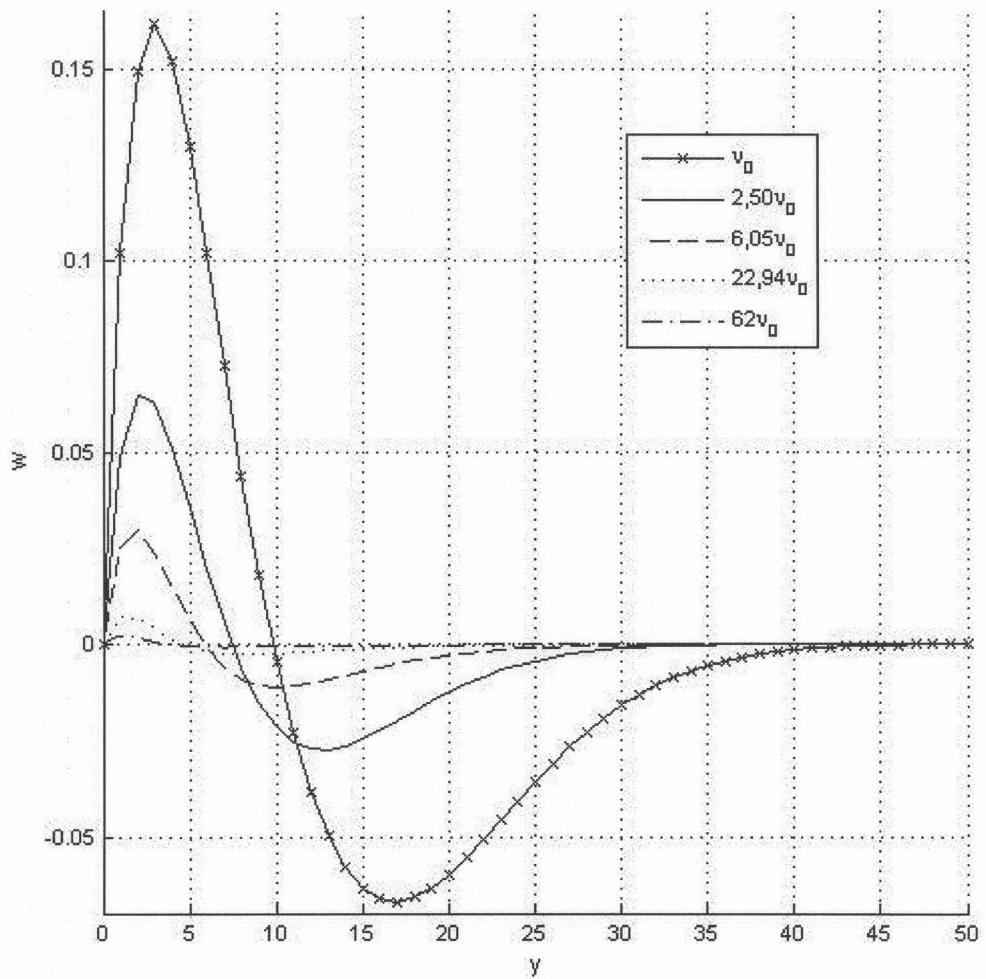
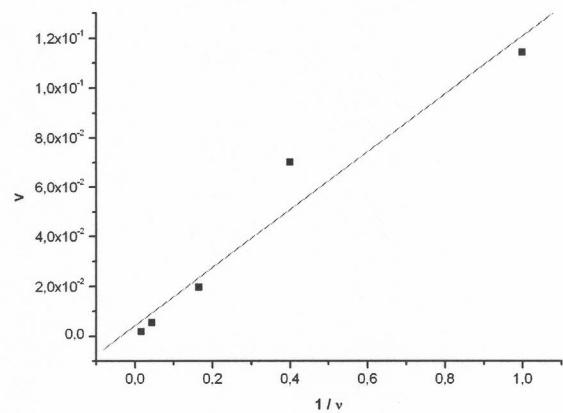
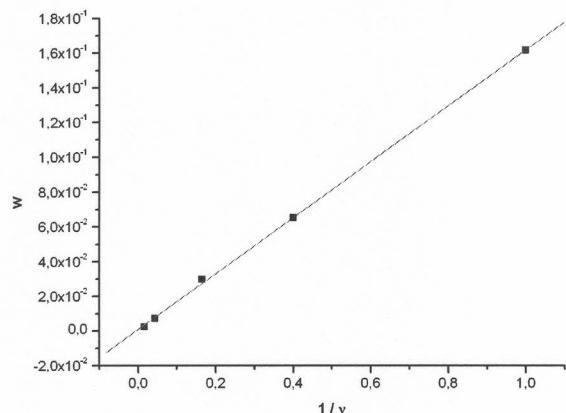


Figura 5.22: Componente w de la velocidad en un corte perpendicular a los electrodos. *Modelo lateral*, $J = 48 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1,60$.



(a) Componente v



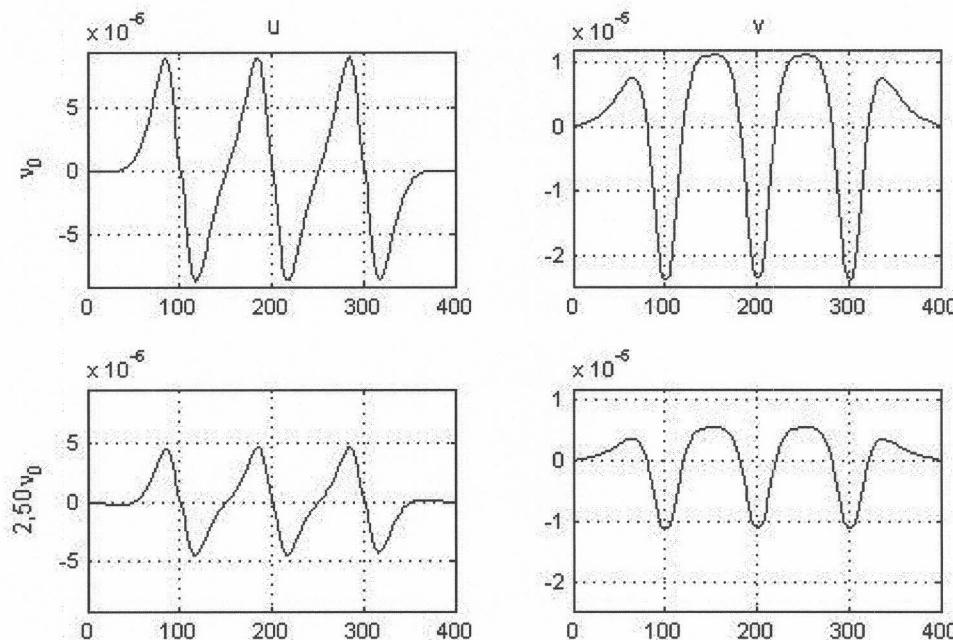
(b) Componente w

Figura 5.23: Velocidad máxima en función de la inversa de la viscosidad para cada componente. ν es normalizada por ν_0 . Se muestra el resultado de una regresión lineal. El coeficiente de correlación es 0,97543 y 0,99979; y el desvío estándar es $1,24 \times 10^{-2}$ y $1,55 \times 10^{-3}$ para (a) y (b) respectivamente.

5.6.2. Modelo horizontal

La figura 5.24 muestra el perfil de velocidad para las dos componentes de velocidad en las diferentes condiciones de viscosidad para un mismo tiempo, en un corte en la dirección x paralelo al cátodo un poco más allá de los tres spikes, en $y = 45$. En todas las condiciones, cuando una componente de velocidad alcanza un máximo absoluto, la otra componente es nula. Recordando que la función de corriente es un potencial de velocidad y que la velocidad en cada componente es la derivada parcial de éste en la dirección perpendicular según muestran las ecuaciones (3.23) y (3.24), entonces el valor de v es nulo cuando $\partial\psi_z/\partial x$ también lo es. Las curvas de nivel de la función de corriente mostradas en la sección anterior, para visualizar vórtices, son por definición una región donde la función vale lo mismo. Entonces v solo puede ser nulo en el extremo superior y inferior del vórtice, lo mismo puede ser argumentado para u en los extremos laterales, mostrando un perfil de velocidad que corresponde a un movimiento vorticoso.

En esta configuración, se produce también un amortiguamiento del campo de velocidad a medida que la viscosidad es mayor. En la figura 5.25 se muestran los máximos de cada componente en función de $1/\nu$. Se puede apreciar que la velocidad decrece proporcionalmente a la inversa de la viscosidad.



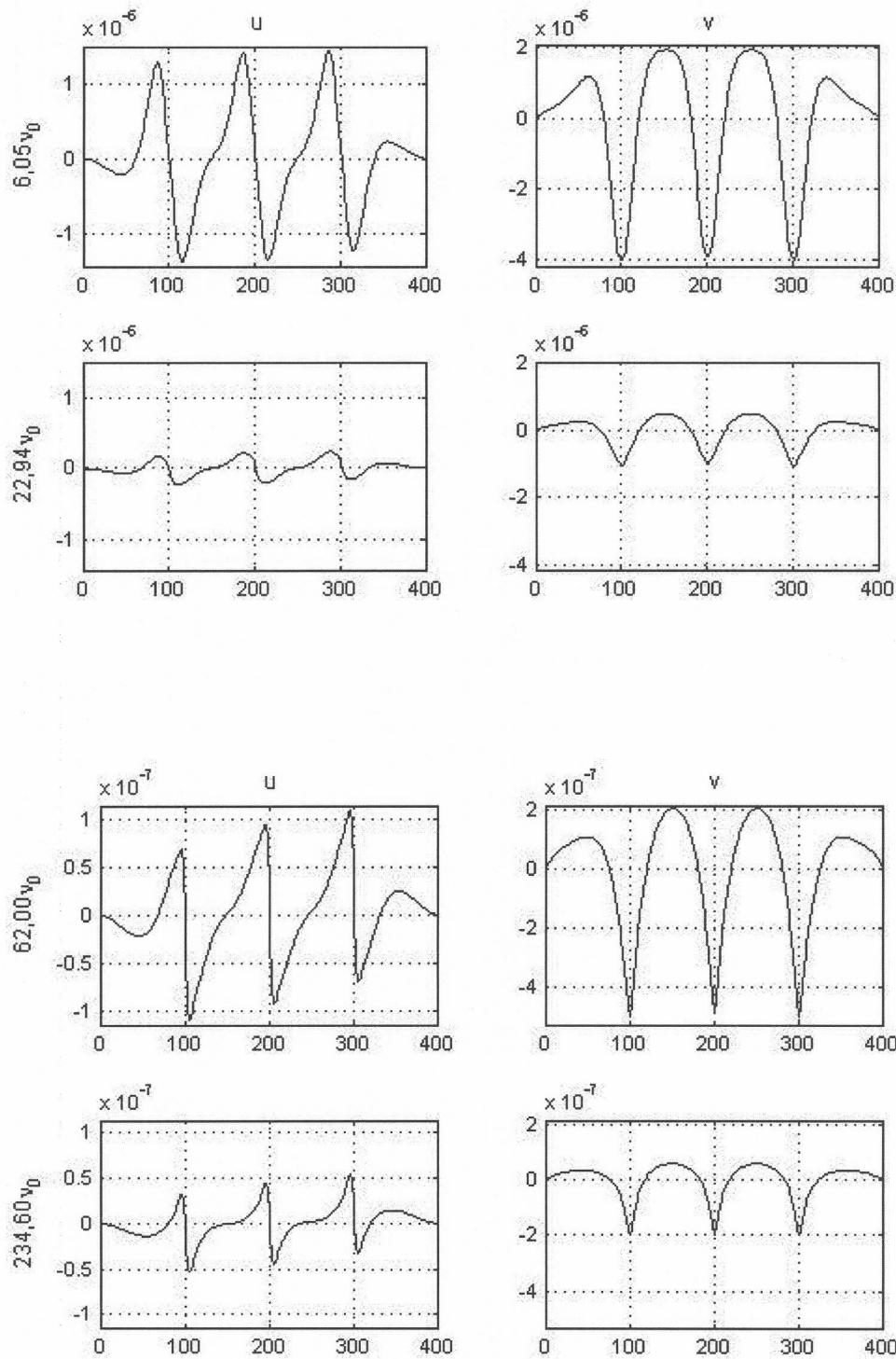
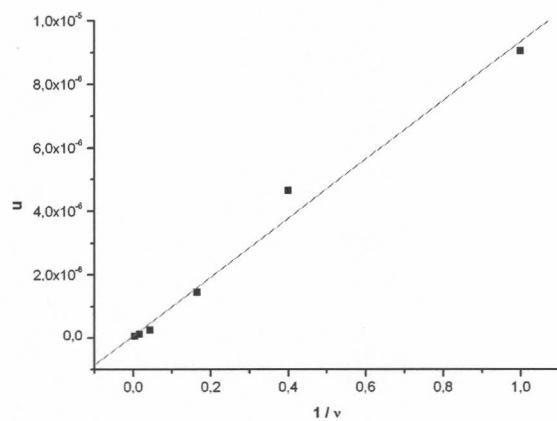
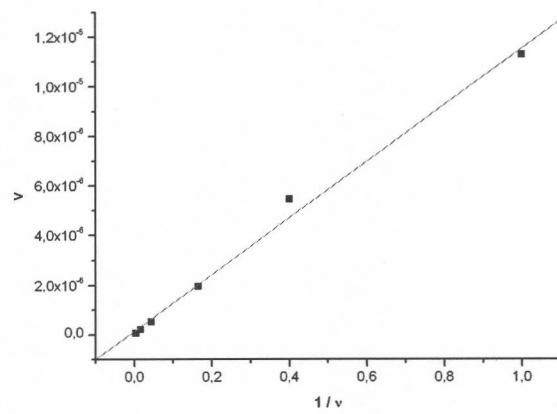


Figura 5.24: Perfil de velocidades en un corte donde $y = 45$ para las diferentes condiciones de viscosidad. Notar la disparidad de escalas producida por la variación de la viscosidad. *Modelo horizontal, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $t = 0,04$.*



(a) Componente u



(b) Componente v

Figura 5.25: Velocidad máxima en función de la inversa de la viscosidad para cada componente. ν es normalizada por ν_0 . Se muestra el resultado de una regresión lineal. El coeficiente de correlación es 0,99296 y 0,99654; y el desvío estándar es $4,79 \times 10^{-7}$ y $4,11 \times 10^{-7}$ para (a) y (b) respectivamente.

5.7. Electroconvección en un medio de resistividad variable

Todos los resultados presentados anteriormente corresponden a la simulación de un medio cuya resistividad es constante e independiente de la viscosidad. Aquí se presentan los resultados de la simulación de un medio diferente, donde al incrementar la viscosidad, la resistividad del medio se incrementa, en analogía a una solución con agregados de glicerol, y por lo tanto para aplicar una misma densidad de corriente constante, la diferencia de potencial requerida es mayor.

Se analiza el perfil de velocidades de igual manera que en la sección 5.6.2 para dos viscosidades, ν_0 y $22,94\nu_0$. Se utiliza arbitrariamente $\phi_{inicial} = 0,1$ y $\phi_{final} = 0,2$ respectivamente. La figura 5.26 muestra la amortiguación que se produce al pasar a una viscosidad mayor.

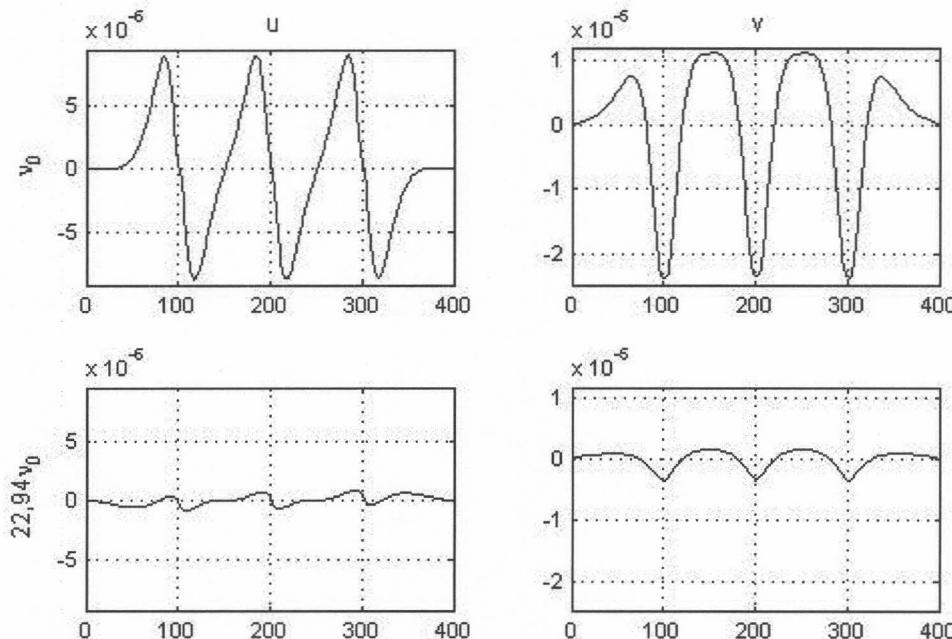


Figura 5.26: Perfil de velocidad en un medio de resistividad variable. *Modelo horizontal, $J = 16 \text{ mA/cm}^2$, $t = 0,04$.*

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de esta tesis se ha desarrollado un modelo para simular el fenómeno de electrodepositación en celdas delgadas con dos especies móviles en el que se resuelve el sistema de ecuaciones de transporte de iones sujetos a difusión, migración, y convección. Esta última se produce mayormente por fuerzas gravitatoria y eléctricas, dominantes en cada uno de los dos escenarios de estudio denominados *modelo lateral* y *modelo horizontal*. A diferencia de otros modelos, en este trabajo se propone la resolución en condiciones galvanoestáticas, las que permite un acercamiento mas realista a las condiciones experimentales. En particular, se posibilitó el estudio de la evolución de frentes gravitoconvectivos para diferentes condiciones de densidad de corriente.

Para resolver este sistema de ecuaciones se propuso la conjunción de diversos esquemas de discretización con criterios de convergencia adecuados que permitieron la resolución, bajo condiciones de contorno variable con el tiempo, del problema de Poisson, una ecuación de extremada rigidez en escenarios similares. El modelo fue utilizado para la simulación bajo condiciones de alta viscosidad, las que producen gradientes muy pronunciados, introduciendo una gran inestabilidad numérica. Los métodos utilizados y los ajustes empleados en el modelo permitieron resolver el sistema de manera satisfactoria.

Paralelamente el modelo fue constantemente contrastado con resultados medidos en el laboratorio, obteniéndose coincidencias adecuadas. En particular se destaca que la evolución temporal del frente gravitoconvectivo sigue la misma ley tanto para soluciones acuosas como para soluciones de viscosidad de hasta $234,60\nu_0$. Por otro lado los avances de los frentes son mas rápidos para condiciones de corriente mas altas. Si bien en trabajos previos [19, 20] se ha reportado que al utilizar condiciones de viscosidad menores, el incremento del campo eléctrico (como consecuencia de la variación de la resistividad de la celda por agregados de glicerol) compensa el efecto amortiguador de una mayor viscosidad sobre la electroconvección, aquí se ha demostrado que el efecto de una mayor viscosidad prevalece cuando la resistividad de la celda no es mo-

dificada y también cuando es efectivamente modificada pero trabajando en un rango de viscosidades más altas, lo que sin duda constituye uno de los aportes más novedosos de esta tesis.

El estudio del transporte iónico en viscosidades aún mayores que las aquí estudiadas resulta en un problema inestable ya que los números adimensionales que dependen de la viscosidad vuelven el sistema muy rígido. Una mejora sería incluir un modelo de malla y paso temporal variable utilizando un esquema implícito de diferencias finitas para mejorar las condiciones localmente (especialmente en el ánodo) sin densificar la malla de modo de convertir el problema en inabordable desde el punto de vista del tiempo involucrado en la resolución computacional [34, 35].

Por otro lado considerar la presencia de un medio poroso inmerso en la celda permitiría extender el rango de aplicabilidad del modelo a sistemas biomédicos de gran desarrollo en estos momentos.

Bibliografía

- [1] M. Paunovic y M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (Wiley-Interscience, 2nd edition, New York, NY, USA, 1998).
- [2] *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices: Volume 1: Metal and Semiconductor Nanowires*, editado por Z. L. Wang (Springer, New York, NY, USA, 2005).
- [3] *Electrochemical Microsystem Technologies (New Trends in Electrochemical Technology)*, editado por J. W. Schultze, T. Osaka, y M. Datta (CRC, London, UK, 2002).
- [4] E. Nilsson, J. Berendson, y E. Fontes, J. Electroanal. Chem. **460**, 88 (1999).
- [5] *A history of scientific computing*, editado por S. G. Nash (ACM Press, New York, NY, USA, 1990).
- [6] M. Griebel, T. Dornseifer, y T. Nenhoeffer, *Numerical Simulation in Fluids Dynamics* (SIAM, Philadelphia, USA, 1998).
- [7] J. M. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn, y F. m. c. Argoul, Phys. Rev. E **51**, 3444 (1995).
- [8] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, y M. Rosso, Phys. Rev. Lett. **68**, 2492 (1992).
- [9] J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. A **42**, 7355 (1990).
- [10] T. A. Witten y L. M. Sander, Phys. Rev. B **27**, 5686 (1983).
- [11] L. Pietronero y H. J. Weismann, J. Stat. Phys. **36**, 909 (1984).
- [12] G. Marshall, S. Tagtachian, y L. Lam, Chaos, Solitons and Fractals **6**, 325 (1995).
- [13] *Encyclopediæ Britannica*, editado por B. Editors (Encyclopediæ Britannica, Incorporated, London, UK, 2003).

- [14] R. F. Probstein, *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction* (John Wiley & Sons, 2nd edition, New York, NY, USA, 2003).
- [15] G. A. González, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [16] G. Marshall, F. V. Molina, y A. Soba, E. Acta **50**, 3436 (2005).
- [17] J.-N. Chazalviel, M. Rosso, E. Chassaing, y V. Fleury, J. Phys. Soc. Japan **407**, 61 (1996).
- [18] S. Dengra, G. Marshall, y F. Molina, J. Phys. Soc. Japan **69**, 963 (2000).
- [19] G. Gonzalez, G. Marshall, F. V. Molina, S. Dengra, , y M. Rosso, J. Electrochem. Soc. **148**, C479 (2001).
- [20] G. Gonzalez, G. Marshall, F. Molina, y S. Dengra, Phys. Rev. E **65**, 051607 (2002).
- [21] S. Gutman Grinbank, G. Díaz Costanzo, A. Soba, G. A. González, y G. Marshall, in *Proceedings from 2006 IEEE International Symposium on Electrohydrodynamics* (IEEE, Buenos Aires, Argentina, 2006), pp. 150–153.
- [22] H. J. S. Sand, Philos. Mag. **1**, 45 (1901).
- [23] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Wiley, 2nd edition, New York, NY, USA, 2000).
- [24] J. Newman y K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems* (Wiley-Interscience, 3rd sub edition, New York, NY, USA, 2004).
- [25] S. Dengra, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [26] P. Mocskos, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, 1996.
- [27] F. Daffara y E. Mocskos, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [28] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, y B. Sapoval, Phys. Rev. A **44**, 6693 (1991).
- [29] G. K. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000).
- [30] G. D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods* (Oxford University Press, EE.UU., 1986).

- [31] G. Marshall, *Solución de ecuaciones diferenciales* (Editorial Reverté, Buenos Aires, 1985).
- [32] G. Marshall y P. Mocskos, Phys. Rev. E **55**, 549 (1997).
- [33] R. L. Burden y J. D. Faires, *Análisis numérico* (Thomson Learning, México, 2003).
- [34] G. D. Santiago, A. L. Peuriot, G. Marshall, y F. V. Molina, Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería **19**, 113 (2003).
- [35] *Recent Advances in Computational Science and Engineering: Proceedings of the International Conference on Scientific and Engineering Computation (IC-SEC) 2002*, editado por H. P. Lee y K. Kumar (World Scientific Publishing Company, Singapore, 2002).

Apéndice A

Adimensionalización del sistema

A.1. Propiedades

Sean x y u argumentos, y $x = c(u)$ entonces

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \frac{1}{c'(u)} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{c'^3(u)} \left(\frac{d^2y}{du^2} c'(u) - \frac{dy}{du} c''(u) \right) \quad (\text{A.2})$$

Sean y y u funciones tales que $y = c(u)$ entonces

$$\frac{dy}{dx} = \frac{du}{dx} c'(u) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d^2u}{dx^2} c'(u) + \left(\frac{du}{dx} \right)^2 c''(u) \quad (\text{A.4})$$

La formulación adimensional propuesta en la pagina 22 es de la forma $c(u) = a.u$, donde a es una constante. Entonces, la especialización de las identidades (A.1)-(A.4) viene dada por

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{1}{a} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d^2y}{du^2} \cdot \frac{1}{a^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{du}{dx} \cdot a \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d^2u}{dx^2} \cdot a \quad (\text{A.8})$$

A.2. Desarrollo

Las variables adimensionales están dadas por

$$x' = x/x_0 ; y' = y/x_0 ; z' = z/x_0 ; u' = u/u_0 ; v' = v/u_0 ; w' = w/u_0 ;$$

$$C' = C/C_0 ; A' = A/C_0 ; \phi' = \phi/\phi_0 ; t' = t_0 = x_0/u_0;$$

Ahora si, se trabaja con la ecuación (3.3) de la página 21,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i C_i,$$

y se desarrolla su lado izquierdo y se aplican las propiedades antes presentadas,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \underset{\text{por A.6 y A.8}}{=} \frac{\phi_0}{x_0^2} \left(\frac{\partial^2 \phi'}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \phi'}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \phi'}{\partial z'^2} \right) \\ &= \frac{\phi_0}{x_0^2} \nabla'^2 \phi' = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i C_i \underset{F = \frac{e}{\epsilon_0} \text{ y } C_i = C_0 C'_i}{=} -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} C_0 \sum_i z_i C'_i \\ &\quad \nabla'^2 \phi' = -\frac{x_0^2 C_0 e}{\epsilon_0 \epsilon \Phi_0} \sum_i z_i C'_i = Po \sum_i z_i C'_i \end{aligned}$$

Retomando las ecuaciones (3.1)- (3.2) de la página 20,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\nabla \cdot J_i \\ J_i &= -D_i C_i \nabla \phi - \mu_i \nabla C_i + C_i v, \end{aligned}$$

Operando sobre estas ecuaciones, se tiene que

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i = D_i \nabla^2 C_i + \mu_i \nabla(C_i \nabla \phi) - \nabla(C_i \mathbf{v})$$

Nuevamente se aplican las propiedades,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &\underset{\text{por A.5 y A.7}}{=} \frac{C_0}{t_0} \frac{\partial C'_i}{\partial t'} = D_i \nabla^2 C_i + \mu_i \nabla(C_i \nabla \phi) - \nabla(C_i \mathbf{v}) \\ &\underset{\text{por A.6 y A.8}}{=} \frac{D_i \cdot C_0}{x_0^2} \nabla'^2 C'_i + \mu_i \nabla(C_i \nabla \phi) - \nabla(C_i \mathbf{v}) \underset{\text{por A.5, A.6, A.7 y A.8}}{=} \\ &\quad \frac{D_i \cdot C_0}{x_0^2} \nabla'^2 C'_i + \frac{\mu_i \cdot C_0 \cdot \phi_0}{x_0^2} \nabla'(C'_i \nabla' \phi') - \nabla(C_i \mathbf{v}) \underset{\text{por A.5 y A.7}}{=} \\ &\quad \frac{D_i \cdot C_0}{x_0^2} \nabla'^2 C'_i + \frac{\mu_i \cdot C_0 \cdot \phi_0}{x_0^2} \nabla'(C'_i \nabla' \phi') - \frac{C_0 \cdot u_0}{x_0} \nabla'(C'_i \mathbf{v}') \\ &\quad \frac{\partial C'_i}{\partial t'} \underset{t_0 = \frac{x_0}{u_0}}{=} \frac{D_i}{x_0 \cdot u_0} \nabla'^2 C'_i + \frac{\mu_i \phi_0}{x_0 \cdot u_0} \nabla'(C'_i \nabla' \phi') - \nabla'(C'_i \mathbf{v}') \\ &\quad \frac{\partial C'_i}{\partial t'} = \frac{1}{Pe_i} \nabla'^2 C'_i + M_i \nabla'(C'_i \nabla' \phi') - \nabla'(C'_i \mathbf{v}') \end{aligned}$$

Finalmente, se transforma la ecuación (3.10),

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nu \nabla^2 \boldsymbol{\Omega} + \sum_i \left[\frac{z_i e}{\rho_0} (\nabla C_i \times \nabla \phi) - \alpha_i \nabla \times (\mathbf{g} \cdot C_i) \right]$$

Aplicando las propiedades, se llega a

$$\begin{aligned} \frac{u_0}{t_0 x_0} \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}'}{\partial t'} + u_0 \mathbf{v}' \cdot \frac{u_0}{x_0^2} \nabla \boldsymbol{\Omega}' &= \frac{u_0}{x_0} \boldsymbol{\Omega}' \cdot \frac{u_0}{x_0} \nabla' \mathbf{v}' + \frac{\nu u_0}{x_0^3} \nabla'^2 \boldsymbol{\Omega}' \\ &+ \sum_i \left[\frac{z_i e}{\rho_0} \left(\frac{C_0}{x_0} \nabla' C'_i \times \frac{\Phi_0}{x_0} \nabla' \phi' \right) - \alpha_i \nabla' \times (\mathbf{g} \cdot C_0 \cdot C'_i) \right] \end{aligned}$$

Reordenando,

$$\begin{aligned} \frac{u_0}{t_0 x_0} \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}'}{\partial t'} + \frac{u_0^2}{x_0^2} \mathbf{v}' \cdot \nabla \boldsymbol{\Omega}' &= \frac{u_0^2}{x_0^2} \boldsymbol{\Omega}' \cdot \nabla' \mathbf{v}' + \frac{\nu u_0}{x_0^3} \nabla'^2 \boldsymbol{\Omega}' \\ &+ \sum_i \left[\frac{z_i e C_0 \Phi_0}{\rho_0 x_0^2} (\nabla' C'_i \times \nabla' \phi') - \frac{\alpha_i \cdot \mathbf{g} \cdot C_0}{x_0} \nabla' \times (C'_i) \right] \end{aligned}$$

Recordando que $t_0 = \frac{x_0}{u_0}$, se divide ambos miembros por $\frac{u_0^2}{x_0^2}$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}'}{\partial t'} + \mathbf{v}' \cdot \nabla \boldsymbol{\Omega}' &= \boldsymbol{\Omega}' \cdot \nabla' \mathbf{v}' + \frac{\nu}{x_0 u_0} \nabla'^2 \boldsymbol{\Omega}' \\ &+ \sum_i \left[\frac{z_i e C_0 \Phi_0}{\rho_0 u_0^2} (\nabla' C'_i \times \nabla' \phi') - \frac{\alpha_i \cdot \mathbf{g} \cdot C_0 \cdot x_0}{u_0^2} \nabla' \times (C'_i) \right] \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\Omega}'}{\partial t'} + \mathbf{v}' \cdot \nabla \boldsymbol{\Omega}' &= \boldsymbol{\Omega}' \cdot \nabla' \mathbf{v}' + \frac{1}{Re} \nabla'^2 \boldsymbol{\Omega}' + \sum_i \left[G_e z_i (\nabla' C'_i \times \nabla' \phi') \right. \\ &\quad \left. - G_{g_i} \nabla' \times (C'_i) \right] \end{aligned}$$