

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP  
REPOSITÓRIO DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INTELLECTUAL DA UNICAMP

**Versão do arquivo anexado / Version of attached file:**

Versão do Editor / Published Version

**Mais informações no site da editora / Further information on publisher's website:**

<http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=306>

**DOI: 10.21577/0100-4042.20170711**

**Direitos autorais / Publisher's copyright statement:**

©2021 by Sociedade Brasileira de Química. All rights reserved.

DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO

Cidade Universitária Zeferino Vaz Barão Geraldo

CEP 13083-970 – Campinas SP

Fone: (19) 3521-6493

<http://www.repositorio.unicamp.br>

## DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE E INTERFACE PARA O CONTROLE POR RETROALIMENTAÇÃO ATRASADA EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Eduardo Parma<sup>a</sup>, Laura Menezes<sup>a</sup>, Sidnei A. Baldin<sup>b</sup> e Raphael Nagao<sup>a,c,\*</sup><sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas – SP, Brasil<sup>b</sup>Instituto de Pesquisas Eldorado, 13083-898 Campinas – SP, Brasil<sup>c</sup>Centro de Inovação em Novas Energias, Universidade Estadual de Campinas, 13083-841 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 07/09/2020; aceito em 14/12/2020; publicado na web em 03/02/2021

DEVELOPMENT OF SOFTWARE AND INTERFACE FOR DELAYED FEEDBACK CONTROL IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS. In this paper, we show the development of a LabVIEW algorithm able to apply the delayed feedback control on oscillatory electrochemical reactions. The coupling of the control and the experiments was carried out by a real-time apparatus, measuring the faradaic current and, in sequence, applying a calculated circuit voltage as an analog output. The setup was used to control the oscillatory Cu/Sn electrodeposition dynamics, used as a model-system, and the results clearly demonstrate the control accuracy. Overall, the code may be a great tool for the controlled synthesis of nanomaterials in different oscillatory electrodeposition reactions, as it offers the ability to control the composition and structure of the deposit by fine tuning the dynamic properties.

Keywords: control; feedback; oscillations; electrochemistry; electrodeposition.

## INTRODUÇÃO

Na sociedade contemporânea há um crescente investimento em pesquisas referentes à nanotecnologia, gerando buscas por dispositivos cada vez menores, com maior eficiência no consumo de energia, e mais rápidos.<sup>1</sup> Nesse cenário, a síntese de materiais nanoestruturados em regime oscilatório afastado do equilíbrio termodinâmico tem se mostrado como uma alternativa frente aos procedimentos tradicionais, que necessitam de uma precisão em escala nanométrica de difícil execução. O primeiro método evita tais problemas por utilizar a auto-organização do sistema para a fabricação desses nanomateriais.<sup>2</sup> Além disso, a auto-organização se trata de uma característica intrínseca da natureza, presente em diversos sistemas vivos, e por isso, propriedades físico-químicas únicas e estruturas mais complexas podem surgir dessa nova metodologia de síntese.<sup>3</sup> Nagao e colaboradores relataram importantes trabalhos até então desenvolvidos para a utilização da auto-organização na síntese de materiais em reações eletroquímicas, e mais especificamente, a eletrodeposição tem se mostrado em destaque.<sup>4-6</sup>

As reações de eletrodeposição são especialmente atraentes para sínteses que utilizam a auto-organização,<sup>7,8</sup> pois assim os nanomateriais podem ser obtidos através de um processo *bottom-up*. Diversas estruturas podem ser construídas a partir desse procedimento, e uma que vem se destacando é a formação de materiais com multicamadas.<sup>9-11</sup> Schlitter *et al.* foram os primeiros a mostrarem a formação dessa estrutura ordenada por meio de uma eletrodeposição oscilatória, em que a eletrodeposição de Cu sob regime potenciostático gerou um depósito em camadas,<sup>12</sup> e Switzer *et al.* mostraram a formação de multicamadas alternadas de cobre e óxido de cobre.<sup>13-16</sup>

Nakanishi *et al.* relataram a formação de multicamadas de cobre e estanho durante a eletrodeposição oscilatória desses metais na presença de surfactante.<sup>17-19</sup> O sistema Cu/Sn também foi estudado por Menezes *et al.*,<sup>6</sup> em que se mostrou a presença de oscilações quasiperiódicas durante o processo de eletrodeposição, revelando o caráter transiente da série temporal. O material formado é de grande

interesse tecnológico, pois apresenta possíveis aplicações em baterias de íon lítio e em células solares.<sup>20,21</sup>

Diante da alternativa de se utilizar a auto-organização para a síntese de materiais em processos de eletrodeposição, é interessante pensar na possibilidade do controle experimental, de maneira que a morfologia do eletrodépósito também seja controlada, e explorar a capacidade de organizar e manipular minuciosamente a hierarquia e o tempo dos processos dinâmicos, uma vez que isso pode gerar propriedades específicas de acordo com o tipo de estrutura formada.

O uso de uma controladora externa permite afetar o regime de séries temporais, como levar uma série oscilatória ao comportamento estacionário, alterar o período morfológico ou até mesmo suprimir o comportamento caótico.<sup>22,23</sup> O controle de reações químicas que apresentam instabilidades dinâmicas foi reportado em alguns trabalhos, como na formação de padrões na oxidação catalítica de CO em Pt (110),<sup>24</sup> eletrodissolução de Cu em um tampão de acetato,<sup>25</sup> e na transição de padrões com a introdução do controle em simulações do modelo de Brusselator.<sup>26</sup>

Um dos métodos de controle mais famosos é o desenvolvido por Ott, Grebogi, e Yorke, abreviado como OGY.<sup>27</sup> Apesar do grande estudo realizado nesse controlador, conferindo um entendimento teórico de seu funcionamento, sua aplicação necessita de um conhecimento prévio considerável sobre a dinâmica do sistema estudado, além de amplo acesso aos parâmetros do sistema, dificultando o uso desse controle em aplicações experimentais. Em contraste, o controle por retroalimentação atrasada proposto por Pyragas apresenta uma facilidade de aplicação muito maior por permitir uma auto-regulação do sistema.<sup>28-30</sup> Tal controle é descrito pela equação genérica Eq. 1.

$$p(t) = p(0) + \kappa [x_f(t) - x_f(t-\tau)] \quad (1)$$

Na equação,  $x$  é a grandeza controlada,  $p$  é uma variável acessível experimentalmente usada para controlar  $x$ , e  $\kappa$  e  $\tau$  são parâmetros ajustáveis, sendo que  $\kappa$  regula a intensidade do controle aplicado e  $\tau$  representa o tempo de atraso do controle.

É interessante estudar o limite  $\tau \rightarrow 0$ , pois nessa situação, ao invés da estabilização de uma solução periódica, o que pode ser estabilizado

\*e-mail: nagao@unicamp.br

é uma solução estacionária do sistema, em que  $x(t) = x(t-d\tau)$ .<sup>22</sup> Esse tipo de estabilização já foi realizada em sistemas experimentais, inclusive em sistemas eletroquímicos, em que a variável controlada é a corrente elétrica ( $I$ ) e o parâmetro de controle é o potencial aplicado ( $U$ ), como o reportado por Kiss *et al.*,<sup>31</sup> no qual se mostra a estabilização do estado estacionário na eletrodissolução oscilatória de Ni em ácido sulfúrico, e a equação do controle se torna a Eq. 2.

$$U(t) = U(0) + \kappa[I(t) - I(t-\tau)] \quad (2)$$

Neste trabalho apresentamos uma metodologia para a aplicação do controle por retroalimentação atrasada em sistemas que apresentam oscilações de potencial e/ou corrente, a fim de controlar a morfologia do eletrodeposição formado por meio do controle da dinâmica temporal. Aplicou-se o controle durante a eletrodeposição oscilatória da liga Cu/Sn, usado como um sistema modelo, para verificar a eficiência de controle do algoritmo criado.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### Sistema eletroquímico

A célula eletroquímica foi composta por um eletrodo de trabalho feito de uma esfera de ouro policristalino com diâmetro de aproximadamente 3 mm e uma área ativa de 0,15 cm<sup>2</sup> (calculada pela carga de uma monocamada de cobre depositada sob UPD), um contra-eletrodo de ouro com uma área muito maior (centenas de vezes) que o eletrodo de trabalho e um eletrodo de calomelano saturado (SCE), usado como eletrodo de referência. Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho foi imerso em uma solução sulfonítrica aquecida em banho de água (evitando a ebulição da solução ou do banho) por cerca de 1 min, visando remover as impurezas superficiais, e em seguida foi resfriado em uma atmosfera inerte.

As soluções eram compostas por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, 95 - 98%), CuSO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%), SnSO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%), ácido cítrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%) e surfactante Triton X-100 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%). Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada pelo sistema Milli-Q (Merck Millipore, 18,2 MΩ cm). É importante ressaltar que as oscilações foram obtidas com a resistência inerente do sistema (1,2 Ω cm<sup>2</sup>) entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, sem a adição usual de resistência externa como um parâmetro de bifurcação. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

Um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Autolab/co-Chemie) equipado com SCAN250 foi usado para realizar as medidas de voltametrias cíclicas e cronoamperometrias. Para a aplicação do controle, acoplou-se ao potenciostato a controladora NI PXIe-1071 (National Instruments) e desenvolveu-se um programa na linguagem LabVIEW.

### Recursos de hardware

A controladora NI PXIe-1071 é voltada a uma grande variedade de aplicações de teste e medida, e oferece um *backplane* de ampla largura de banda. O Chassi PXIe-1071 pode alojar módulos PXI Express ou módulos compatíveis com Chassis padrão PXI híbridos em cada um de seus slots periféricos. No projeto em questão, o Chassi estava acoplado a um módulo PXIe-6355.

Esse módulo é equipado com um driver NI-DAQmx e um utilitário de configuração MAX, recursos que permitem ao usuário executar as configurações e medidas simples, sendo que o DAQmx é o responsável pela aquisição dos dados, fazendo com que sejam

facilmente armazenados e convertidos em um formato que podem ser usados por planilhas ou outros pacotes de softwares para análises mais extensas, além de também permitir que o processamento dos dados seja realizado em *real-time*. O módulo multifuncional PXIe-6355 oferece funcionalidade avançada de temporização, mecanismos de temporização independentes e tarefas de medida acionáveis. É adequado para muitas aplicações, abrangendo desde registro de dados básicos até controle e automação de testes, como no nosso caso.

O módulo PXIe-6355 possui 80 entradas analógicas, 2 saídas analógicas, 24 linhas de E/S digitais, quatro contadores e dois conectores VHDCI fêmeas. Os conectores VHDCI possuem 68 pinos cada. As entradas analógicas possuem resolução de 16 bits, taxa de amostragem de canal único de 1,25 MS s<sup>-1</sup> e uma faixa de entrada de ± 10 V a ± 0,1 V. As saídas analógicas possuem resolução de 16 bits e taxa de amostragem de canal único de 2,86 MS s<sup>-1</sup>. Os contadores têm resolução de 32 bits e frequência de 10 MHz. O módulo de E/S multifuncional PXIe-6355 da série X também oferece amostragem multicanal. Os contadores são usados para funcionalidade PWM, codificador, frequência, contagem de eventos e disparo.

Destacamos a importância da alta resolução nas entradas e saídas analógicas do módulo PXIe-6355, maior que de outras placas no mercado, visto que a nossa aplicação requer uma grande precisão na leitura da corrente e na aplicação de potencial extra pela controladora, pois pequenos desvios de potencial (na ordem de mV) podem ser a diferença entre o sucesso e o fracasso na estabilização da corrente estacionária. Esse conceito é importante na engenharia de controle.

### Funcionamento do sistema de controle

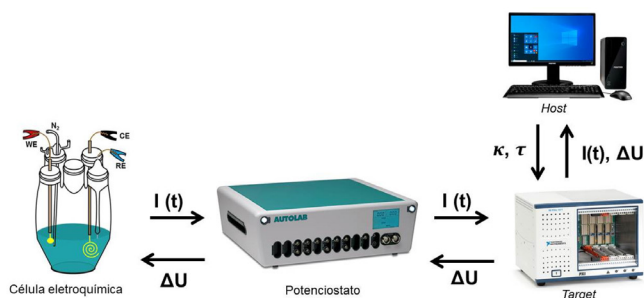
A conexão do potenciostato com a controladora foi feita através de um cabo BNC ligado à placa do módulo PXIe-6365 (cabos dourados na Figura 1). O potenciostato é o instrumento que aplica o potencial na célula eletroquímica, visto que é construído adequadamente para tal tarefa, evidenciando a importância de sua comunicação com a controladora. Para a construção de tal sistema, foi necessário o uso de um potenciostato que permite a leitura e envio de sinais por cabo BNC, funcionalidade nem sempre disponível em todo potenciostato. A comunicação entre a controladora e o computador foi feita com um cabo RJ11 (em vermelho na Figura 1).

O módulo PXIe-6355 foi configurado para a leitura do sinal emitido pelo potenciostato no modo *single ended ground reference* (RSE), sendo 2 cabos conectados na placa, uma no polo positivo, outro no terra. Nessa porta, a placa lê o sinal de corrente registrada no potenciostato, como será discutido adiante. A equação do controle é resolvida, e o sinal do potencial a ser aplicado é emitido pela controladora, e lido pelo potenciostato pela mesma entrada BNC. A Figura 1 mostra o aparato experimental.



**Figura 1.** Aparato experimental. (a) célula eletroquímica, (b) controladora NI PXIe-1071, (c) módulo PXIe-6355, (d) computador, (e) potenciostato

O contato entre os elementos que compõem o sistema de controle precisa ocorrer de tal modo que a controladora tenha uma resposta rápida aos dados de corrente elétrica lidos no sistema eletroquímico. Visto essa necessidade, desenvolveu-se um sistema em *real-time*, utilizando-se um dispositivo denominado *host*, que no caso foi um computador (Figura 1 (d)), usado para que o usuário possa controlar a máquina, e outro dispositivo denominado *target*, que corresponde à controladora (Figura 1 (b)). O sistema em *real-time* permite uma otimização do tempo de processo a partir da divisão das tarefas executadas. Enquanto o *target* é encarregado pela determinação do potencial adicional  $\Delta U$  a ser aplicado, o *host* permite que o usuário faça as alterações desejadas no controle, além de ser responsável pelo registro dos dados coletados. As principais interações entre o *host* (computador), o *target* (controladora), o potenciostato e a célula eletroquímica são ilustradas na Figura 2.



**Figura 2.** Diagrama das interações entre os equipamentos durante um experimento com aplicação do controle

Enquanto ocorre a reação de eletrodeposição, o potenciostato envia ao *target* os dados de corrente  $I(t)$  que estão sendo obtidos na célula eletroquímica. Com esses dados de corrente, é feito o cálculo da retroalimentação atrasada no *target*, utilizando a Eq. 2 com valores de  $\kappa$  e  $\tau$  determinados pelo usuário no *host*, e um valor de  $\Delta U$  é obtido como resultado do cálculo. Esse valor é adicionado ao potencial aplicado  $U(0)$  na célula eletroquímica pelo potenciostato, gerando a perturbação.

A determinação de  $\Delta U$  acontece da seguinte forma: o programa lê o valor experimental da corrente  $I(t)$ , e depois determina o valor da corrente atrasada  $I(t - \tau)$ . Tais valores são subtraídos um do outro e multiplicados por  $\kappa$ , assim determinando  $\Delta U$ , como descrito na Eq. 2. Por motivos de segurança, é verificado se o módulo de  $\Delta U$  é maior que um limite (positivo) imposto. Se sim, o potencial adicional enviado se torna o limite, com o sinal adequado. Se não, o valor  $\Delta U$  é o potencial adicional enviado ao potenciostato.

Essas etapas são repetidas a cada  $p$  segundos (período de execução do código do *target*). Em cada novo ciclo, um potencial é calculado e transmitido ao potenciostato, para que possa ser aplicado. Dessa forma, se a corrente atrasada escolhida for a corrente medida a  $n$  iterações, então  $\tau$  é determinado pela Eq. 3.

$$\tau = n \times p \quad (3)$$

Nota-se a importância de se manter  $p$  o mais baixo possível, pois com um  $p$  pequeno a resposta do controle se torna mais rápida, permitindo um controle mais fino da reação. Essas considerações são justificativas para se buscar um sistema em *real-time*.

### Programação da controladora na linguagem LabVIEW

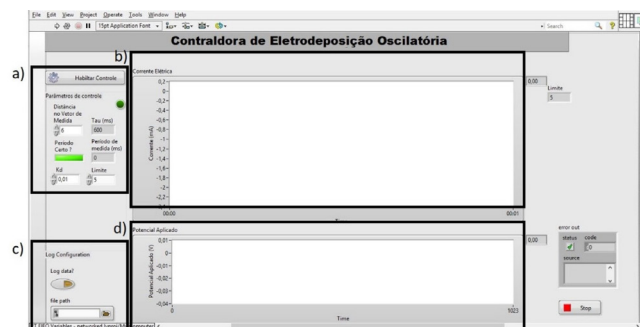
O LabVIEW é uma linguagem de programação gráfica desenvolvida pela National Instruments criada especificamente para a confecção de programas com aplicações de teste, medida e controle.

A linguagem permite a construção de um instrumento virtual, em que um usuário pode, através de uma interface elaborada pelo programador, operar uma máquina.<sup>32</sup> Além disso, a linguagem oferece uma abordagem de programação gráfica que permite a visualização de cada aspecto de sua aplicação, incluindo a configuração de hardware e os dados de medição. Essa visualização simplifica a integração de hardware na medição, o desenvolvimento de algoritmos de análise de dados e a criação de interfaces de usuário customizadas. No software são especificados quais os tipos de dados a serem adquiridos, como e quando devem ocorrer as aquisições, como serão processados, manipulados e armazenados os dados, além da maneira que o usuário poderá visualizar esses dados.

O ambiente de desenvolvimento do software LabVIEW se divide em duas telas: o painel frontal e o diagrama de blocos. No painel frontal é definida a interface com o usuário, onde é possível adicionar e configurar botões, teclas, mostradores, gráficos, entre outros. Já no diagrama de blocos são criadas as funções de controle e determinado o fluxo de dados do instrumento virtual. As funções de controle podem ser operações matemáticas, lógicas ou estruturas de programação. No controle de instabilidades em sistemas dinâmicos utilizando-se o LabVIEW, destaca-se o trabalho de Zlotnik *et al.*,<sup>33</sup> em que foi apresentado um método para projetar o deslocamento de sinais que criam padrões de fase estáveis em um conjunto de osciladores não lineares heterogêneos.

A Figura 1S, presente no Material Suplementar, mostra o código principal desenvolvido no diagrama de blocos do LabVIEW referente ao cálculo de retroalimentação atrasada realizado no *target*. Ele foi ampliado e detalhado em pequenas etapas, apresentadas nas Figuras 2S-7S, também apresentadas no Material Suplementar.

A Figura 3 apresenta a interface do *host*, que como já dito, é a responsável pela interação do usuário com a máquina.



**Figura 3.** Interface *host*; a) ajuste dos parâmetros de controle ( $\tau$  e  $\kappa$ ); b) visualização de  $I(t)$  e  $I(t - \tau)$ ; c) registro dos dados; d) visualização de  $\Delta U$  calculado e aplicado

O código do *host* verifica se o usuário tomou alguma ação na interface, (ligar o controle, alterar o valor de algum parâmetro ou acionar o registro de dados). Caso alguma dessas ações tenha sido realizada, o programa atualiza o valor das variáveis correspondentes. No fim do experimento, os dados experimentais são salvos em um arquivo de texto, caso o registro dos dados foi ativado. Os códigos desses procedimentos podem ser vistos nas Figuras 8S-10S, apresentadas no Material Suplementar.

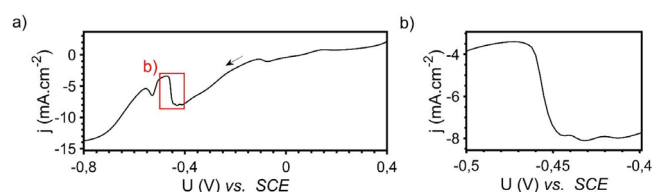
É importante notar que quando o valor de um parâmetro é alterado, o valor é salvo em uma variável global, significando que pode ser lida tanto pelo código do *host* quanto o código do *target*. Dessa forma, ao usuário realizar uma operação, como por exemplo alterar o valor de  $\kappa$ , o valor novo é salvo numa variável global (no caso chamada de  $Kd$  na Figura 9S), que é a mesma variável lida no código do *target*. Portanto, ao realizar tal operação, será automaticamente ajustado o parâmetro usado no cálculo da controladora, de maneira



que os cálculos realizados no *target* sejam geridos pelo *host*, e eles se comuniquem em *real-time*. Dessa forma, faz-se com que as respostas da controladora sejam rápidas aos comandos executados, como desejado para o projeto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

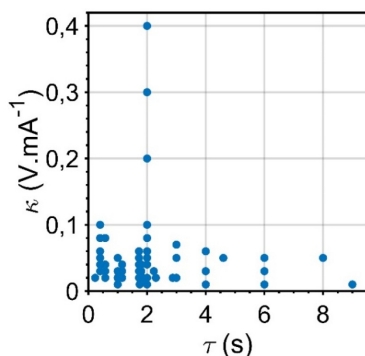
A Figura 4 mostra a varredura catódica do décimo ciclo no experimento de voltametria cíclica, obtida a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na janela de potencial de 0,4 a -0,8 V. Nessa figura, é possível visualizar uma propriedade muito importante do sistema estudado, que consiste na presença de uma NDR (do inglês, *negative differential resistance*). Trata-se do fenômeno observado na região entre -0,45 e -0,47 V, marcado em vermelho na Figura 4 a) e ampliado na Figura 4 b), em que a redução no potencial provoca um rápido aumento na densidade de corrente, caracterizando-se como um comportamento não-ôhmico.<sup>34</sup>



**Figura 4.** Varredura catódica do décimo ciclo do experimento de voltametria cíclica do sistema Cu/Sn; a) varredura completa, de 0,4 V a -0,8 V; b), ampliação da região de potencial entre -0,4 e -0,5 V, para uma melhor visualização da NDR, que ocorre na entre -0,45 e -0,47 V

Esse tipo de comportamento permite que a aplicação de um potencial constante na região da NDR provoque um perfil oscilatório na corrente, como explicado teoricamente por Koper,<sup>34</sup> justificando a escolha do sistema como modelo de reações eletroquímicas oscilatórias. Observa-se a partir da voltametria cíclica, portanto, o potencial de surgimento da NDR, e esse potencial é utilizado para a realização do experimento de cronoamperometria. Nesse experimento, são observadas oscilações de corrente com a aplicação constante do potencial da NDR, assim como o relatado nos trabalhos de Nakanishi *et al.*<sup>17-19</sup> e também em Menezes *et al.*<sup>6</sup> Após a estabilização das oscilações, o controle era aplicado no sistema.

A Figura 5 apresenta um diagrama que indica as combinações dos parâmetros  $\kappa$  e  $\tau$  utilizados na aplicação do controle nos experimentos.

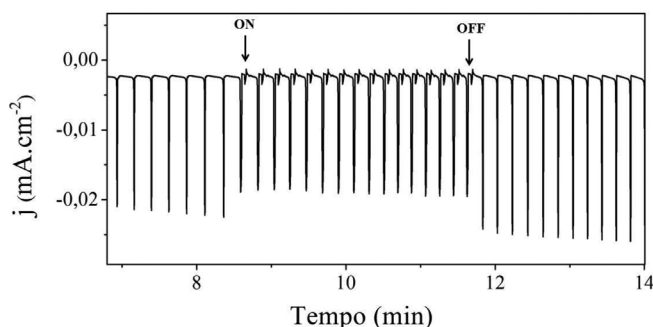


**Figura 5.** Combinações dos parâmetros  $\kappa$  e  $\tau$  utilizados nos experimentos

A maior quantidade de medidas foi realizada com valores baixos de parâmetros, visto a resposta descontrolada que se obtém com o uso de algum parâmetro muito alto. Se  $\kappa$  for muito grande, a resposta de potencial injetada será alta, o que afeta muito a resposta na corrente, fazendo com que a diferença entre as correntes atual e atrasada seja

grande, por fim fazendo com que se injete um potencial maior ainda, perdendo o controle da reação. O mesmo efeito é observado com  $\tau$  muito grande, já que a diferença entre as correntes se torna alta, aplicando um potencial muito grande, e assim levando à perda de estabilidade do experimento.

A Figura 6 mostra a aplicação do controle em 8,6 minutos de experimento, utilizando os valores de  $\kappa = 0,02 \text{ V mA}^{-1}$  e  $\tau = 1,725 \text{ s}$ . Trata-se de uma situação típica em que a aplicação do controle não rende a estabilização do estado estacionário instável.



**Figura 6.** Controle da eletrodeposição utilizando os valores de  $\kappa = 0,02 \text{ V mA}^{-1}$  e  $\tau = 1,725 \text{ s}$ , ligado em 8,6 minutos e desligado em 11,8 minutos, aproximadamente

A região em que o controle foi aplicado ainda apresenta oscilações, variando sua amplitude, frequência e morfologia, sendo que quando o controle é desligado, em 11,8 min, os padrões retornam a oscilações parecidas com as iniciais, porém com amplitude maior e período ligeiramente menor. Valores aproximados de frequência e amplitude para cada região do gráfico são apresentadas na Tabela 1.

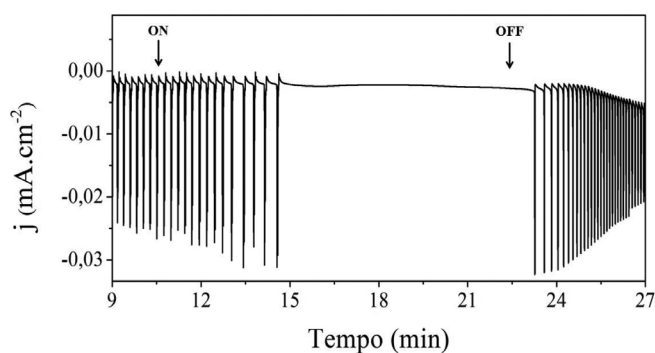
**Tabela 1.** Frequências e amplitudes de oscilação aproximadas nas regiões antes, durante e após a aplicação do controle

Região	Frequência (Hz)	Amplitude (mA cm⁻²)
Pré controle	0,7	0,020
Controle	0,9	0,015
Pós controle	0,8	0,023

Verifica-se que os valores de frequência e amplitude pós controle não retomaram os valores registrados anteriormente à perturbação, mas isso pode ser atribuído à transiência inerente ao processo de deposição, como apresentado nas séries reportadas por Menezes e colaboradores, em que o mesmo sistema eletroquímico apresenta oscilações quasiperiódicas depois de certo tempo de experimento.<sup>6</sup> Ainda assim, levanta-se que as oscilações tiveram sua amplitude diminuída durante o controle, para posteriormente apresentar amplitude maior após a interferência, sugerindo pouco efeito da interferência nas oscilações da região pós controle, ou seja, que as oscilações naturais ao sistema foram restauradas quando a retroalimentação foi interrompida. Essa constatação é apoiada também pela morfologia das oscilações, que são muito parecidas nas regiões sem perturbações externas, mas bastante diferente no trecho com a aplicação do controle. Assim, foi possível constatar tanto a influência do controle sobre as oscilações, afetando as propriedades destas, quanto a reversibilidade da interferência.

A supressão das oscilações foi encontrada para os valores de  $\kappa = 0,02 \text{ V mA}^{-1}$  e  $\tau = 3 \text{ s}$ , como mostra a Figura 7.

O controle foi ligado em torno de 11 minutos. A partir desse momento, observa-se que o período de oscilação foi aumentando gradativamente, até que em 15 minutos ocorreu a supressão das



**Figura 7.** Experimentos com supressão das oscilações utilizando os parâmetros  $\kappa = 0,02 \text{ V mA}^{-1}$  e  $\tau = 3 \text{ s}$  para a aplicação do controle ligado em 11 minutos e desligado em 23 minutos, aproximadamente

oscilações. O controle foi desligado em 22 minutos e o sistema continuou suprimido até cerca de 23 minutos, onde se observa o retorno das oscilações. Esse resultado ilustra a capacidade do aparato desenvolvido em suprimir oscilações eletroquímicas, indicando-o como uma ferramenta interessante para a síntese de novos materiais auto-organizados, além de poder contribuir para estudos dinâmicos e/ou mecanísticos de sistemas eletroquímicos que apresentam instabilidades temporais.

## CONCLUSÕES

Construiu-se um sistema de aplicação de controle por retroalimentação atrasada em reações eletroquímicas, com a aplicabilidade desse sistema demonstrada no controle da deposição oscilatória de Cu/Sn. O aparato em *real-time* permitiu uma aquisição de dados e resolução da equação de controle com uma rapidez suficiente para a integração desse ao oscilador eletroquímico. A interface amigável e intuitiva do *software* de controle proporciona um fácil aprendizado de uso, dando a oportunidade para que múltiplos usuários possam ser treinados para o emprego da ferramenta. A linguagem de programação gráfica utilizada também é de entendimento facilitado, dando a oportunidade de usuários fazerem manutenções no código sem necessitar de uma formação extensiva em programação. A independência do código em LabVIEW frente ao software do potenciostato, além da leitura e transmissão dos sinais a partir de cabos BNC, permitem que tal sistema seja acoplado a diversos equipamentos eletroquímicos distintos.

## AGRADECIMENTOS

E. P. (19/22202-0) e R. N. (16/01817-9 e 18/21619-2) agradecem o suporte da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). R.N. (405235/2018-6) agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Shell (Divisão 1: Dense Energy Carriers - 17/11986-5) e a importância estratégica do apoio dado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) por meio do regulamento P&D. L. M. agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem a Caio da S. Rodrigues pelas ajudas iniciais referente ao uso do Software LabVIEW.

## REFERÊNCIAS

1. Zarbin, A. J. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1469.
2. Orlik, M.; *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 245.
3. Epstein, I. R.; Xu, B.; *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 312.
4. Pinto, M. R.; Costa, G. F.; Machado, E. G.; Nagao, R.; *ChemElectroChem* **2020**, 2979.
5. Pinto, M. R.; Pereira, G. B.; Queiroz, A. C.; Nagao, R.; *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 12559.
6. Menezes, L.; Parma, E.; Machado, E. G.; Nagao, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21057.
7. Mishina, E. D.; Nagai, K.; Nakabayashi, S.; *Nano Lett.* **2001**, *1*, 401.
8. Zhong, S.; Dupeyrat, P.; Gröger, R.; Wang, M.; Koch, T.; Schimmel, T.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 6144.
9. Mishina, E.; Nagai, K.; Barsky, D.; Nakabayashi, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 127.
10. Golvano-Escobal, I.; Sirvent, J. de D.; Ferran-Marqués, M.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Pané, S.; Sort, J.; Pellicer, E.; *Mater. Des.* **2017**, *114*, 202.
11. Leopold, S.; Arrayet, J. C.; Bruneel, J. L.; Herranen, M.; Carlsson, J.-O.; Argoul, F.; Servant, L.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, C472.
12. Schlitter, F. W.; Frscm, G. E. H.; *Electrochim. Acta* **1967**, *13*, 2063.
13. Switzer, J. A.; Hung, C. J.; Huang, L. Y.; Miller, F. S.; Zhou, Y.; Raub, E. R.; Shumsky, M. G.; Bohannon, E. W.; *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 909.
14. Switzer, J. A.; Hung, C.-J.; Huang, L.-Y.; Switzer, E. R.; Kammler, D. R.; Golden, T. D.; Bohannon, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3530.
15. Bohannon, E. W.; Huang, L.-Y.; Miller, F. S.; Shumsky, M. G.; Switzer, J. A.; *Langmuir* **1999**, *15*, 813.
16. Switzer, J. A.; Maune, B. M.; Raub, E. R.; Bohannon, E. W.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 397.
17. Sakai, S. I.; Nakanishi, S.; Fukami, K.; Nakato, Y.; *Chem. Lett.* **2002**, *1*, 640.
18. Nakanishi, S.; Sakai, S. I.; Nagai, T.; Nakato, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1750.
19. Ihara, D. T.; Nagai, T.; Yamada, R.; Nakanishi, S.; *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 358.
20. Yamamoto, T.; Nohira, T.; Hagiwara, R.; Fukunaga, A.; Sakai, S.; Nitta, K.; Inazawa, S.; *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 60.
21. Finazzi, G. A.; de Oliveira, E. M.; Carlos, I. A.; *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *187*, 377.
22. Parmananda, P.; Madrigal, R.; Rivera, M.; Nyikos, L.; Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 5266.
23. Boccaletti, S.; Grebogi, C.; Lai, Y. C.; Mancini, H.; Maza, D.; *Phys. Rep.* **2000**, *329*, 103.
24. Kim, M.; Bertram, M.; Pollmann, M.; Von Oertzen, A.; Mikhailov, A. S.; Rotermund, H. H.; Ertl, G.; *Science* **2001**, *292*, 1357.
25. Parmananda, P.; Rivera, M.; Madrigal, R.; Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11748.
26. Li, Q. S.; Hu, H. X.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154510.
27. Ott, E.; Grebogi, C.; Yorke, J. A.; *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1196.
28. Pyragas, K.; *Phys. Lett. A* **1992**, *170*, 421.
29. Pyragas, K.; *Phys. Lett. A* **1993**, *180*, 99.
30. Kittel, A.; Parisi, J.; Pyragas, K.; *Phys. Lett. A* **1995**, *198*, 433.
31. Kiss, I. Z.; Kázas, Z. Gáspár, V.; *Chaos* **2006**, *16*, 1.
32. Travis, J.; Kring, J.; *Labview for Everyone: Graphical Programming Made Easy and Fun*, Prentice Hall, Londres, 2006.
33. Zlotnik, A.; Nagao, R.; Kiss, I. Z.; Li, J. S.; *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10788.
34. Koper, M. T. M.; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1771.