

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Escuela de Ingeniería Electrónica



“Implementación de un prototipo para la realización de la técnica de voltametría cíclica para aplicaciones biológicas o ambientales”

**Informe de Proyecto de Graduación para optar por el título de
Ingeniera en Electrónica con el grado académico de Licenciatura**

Yendri Karina González Rodríguez

Cartago Junio, 2018

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA

ESCUELA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA

PROYECTO DE GRADUACIÓN

ACTA DE APROBACIÓN

**Defensa de Proyecto de Graduación
Requisito para optar por el título de Ingeniera en Electrónica
Grado Académico de Licenciatura
Instituto Tecnológico de Costa Rica**

El Tribunal Evaluador aprueba la defensa del proyecto de graduación denominado **“Implementación de un prototipo para la realización de la técnica de voltimetría cíclica para aplicaciones biológicas o ambientales”**, realizado por **Yendri Karina González Rodríguez** y, hace constar que cumple con las normas establecidas por la Escuela de Ingeniería Electrónica del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Miembros del Tribunal Evaluador


Ing. Juan Carlos Jiménez Robles
Profesor lector


Ing. Leonardo Sandoval Cascante
Profesor lector

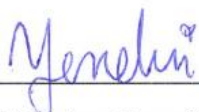



Ing. Hayden Phillips Brenes
Profesor asesor

Cartago, 13 junio 2018

Declaración de autenticidad

Declaro que el presente Proyecto de Graduación ha sido realizado, en su totalidad, por mi persona, utilizando y aplicando literatura referente al tema e introduciendo conocimientos propios. En los casos en que he utilizado material bibliográfico, he procedido a indicar las fuentes mediante citas. En consecuencia, asumo la responsabilidad total por el trabajo de graduación realizado y por el contenido del correspondiente informe final.



Yendri Karina González Rodríguez
Cédula: 702330318

Resumen

En este documento se muestra el desarrollo de un prototipo electrónico realizado con la placa de desarrollo Arduino y el software Labview para la caracterización de materiales mediante la técnica de voltametría cíclica. Además, que se diseña el hardware que realiza la función de potenciostato para controlar un sistema de tres electrodos. Este sistema presenta la opción de escoger el número de ciclos, el potencial inicial, máximo y mínimo, la velocidad de barrido. Y también se presenta la visualización de la respuesta de corriente-potencial obtenida durante el análisis.

Se explica la importancia que tiene el instrumento dentro del proyecto “Desarrollo de microsistemas para aplicaciones de caracterización de compuestos en medio acuoso por impedancia eléctrica”. Este prototipo permitirá realizar mediciones de voltametría cíclica dentro de un rango de tensión de -2 V a 2 V con una corriente mínima de $0,1\mu\text{A}$ y una corriente máxima de $10\mu\text{A}$ que se realiza actualmente con el potenciostato modelo Metroohm AutoLab PGSTAT 128N de la Escuela de Ingeniería en Materiales.

Palabras clave: *Arduino, electrodos, LabVIEW, potenciostato, voltametría cíclica.*

Abstract

This report shows the development of an Electronic system based on Arduino and LabVIEW for electrochemical characterization of materials through cyclic voltammetry technique. Besides, the hardware that performs the potentiostat function is designed to control a three-electrodes system. This device provides the option to choose one or more work cycles, besides vary its speed and the potential range. And the visualization of the current-potential response obtained during the cyclic voltammetry analysis is also presented.

The importance of the instrument within the project "Development of microsystems for applications of characterization of compounds in aqueous medium by electrical impedance" is explained. This prototype allows us to make measurements of cyclic voltammetry within a voltage range of -2 V to 2 V with a minimum current of 0.1 μ A and a maximum current of 10 μ A that can be currently performed with the potentiometer model Metrohm AutoLab PGSTAT 128N from the School of Materials Engineering.

Keywords: *Arduino, electrodes, LabVIEW, potentiostat, Cyclic voltammetry.*

Dedicatoria

Dedico este trabajo de graduación a mi familia, quienes siempre han sido un apoyo incondicional en cada momento de mi vida y que a pesar de las dificultades me ayudaron en toda mi etapa universitaria. A mi mamá Shirley Rodríguez Ordoñez, a mi papá Óscar González Villegas y mi tía Ana Yuri Rodríguez Ordoñez quienes siempre me animaron a seguir adelante.

Además, lo dedico a mis amigos que siempre estuvieron desde el inicio hasta el final en los momentos buenos y no tan buenos, que siempre supieron sacarme una sonrisa y darme su cariño: Geisel, Andrés, María, Eliecer.

Lo dedico a Michael y Beatriz quienes empezaron siendo compañeros de carrera y hoy son parte de lo que considero mi familia.

Finalmente, lo dedico a Geiner e Isaac por ser mis amigos y mis más fieles compañeros de estudio.

Agradecimientos

Agradezco a Dios y a la vida que me permitieron concluir este trabajo de graduación con éxito.

Agradezco a los profesores de la Escuela de Ingeniería Electrónica que estuvieron presentes en mi formación académica durante mi etapa universitaria.

Agradezco al profesor Ricardo Starbird por permitirme realizar este proyecto dentro de su equipo de investigación y especialmente al profesor Hayden Phillips Brenes por recomendarme y por toda la ayuda brindada durante la elaboración de mi proyecto.

Agradezco a mis amigos y compañeros de carrera porque aportaron en mi formación académica y personal, ellos y ellas que estuvieron siempre dispuestos a ayudar, especialmente a Isaac Valverde Fernández y Geiner Granados Brenes por ser un equipo de trabajo excepcional durante toda mi carrera y que supieron siempre compartir su conocimiento en los momentos que necesité.

Índice General

Introducción	1
1 Descripción general del proyecto	2
1.1 Entorno del proyecto	2
1.2 Síntesis del problema	3
1.3 Impacto Esperado	3
1.4 Meta	3
1.5 Objetivo General	4
1.6 Objetivos específicos.....	4
1.7 Metodología.....	5
2 Marco Teórico	6
2.1 Voltametría cíclica.....	6
2.2 Celda electroquímica y sistema de 3 electrodos	7
2.3 Potenciostato	7
2.4 Celda Randles.....	8
2.5 Arduino.....	9
2.6 LabVIEW	9
3 Desarrollo del prototipo.....	11
3.1 Configuración de la señal triangular	11
3.2 Comunicación Arduino-LabVIEW	17
3.3 Generación de la Señal Analógica	18
3.4 Lectura de los puertos analógicos y Escritura De Puerto Digitales	21
3.5 Desarrollo del hardware	22
3.5.1 Diseño del potenciostato y convertidor I-V	22
3.5.2 Acondicionamiento de las señales analógicas (entrada-salidas) del potenciostato.....	24
3.5.3 Activación de la celda electroquímica.....	25
3.6 Implementación del software para realizar voltametría cíclica.....	26
4 Validación del prototipo.....	30
4.1 Resultados de la aplicación de la señal triangular y medición de la tensión de referencia. 30	
4.2 Resultados de voltamogramas para diferentes celdas Randles	33
4.2.1 Variación en la resistencia.....	33
4.2.2 Variación en el “scan rate” y el capacitor	37

4.3	Resultados de voltamogramas para medios electroquímicos	38
4.4	Limitaciones del prototipo	40
5	Conclusiones y Recomendaciones	41
Apéndices.....		43
Apéndice A: Hardware diseñado.....		43
Apéndice B: Simulaciones		43
Apéndice C: Ejecución del software para aplicar voltametría cíclica.....		45
Anexos.....		46
Anexo A: Hoja de datos.....		46
A.1 Amplificador operacional AD823		46
A.2 DAC MPC4725		47
A.3 Relé MD-5/5VDV G910S		49
Anexo B: Manual de usuario software NOVA para utilizar el Metroohm AutoLab PGSTAT 128N, “NOVA Cyclic voltammetry tutorial”		50
Anexo C: Resultados experimentales con electrodos de laboratorio utilizado el potenciostato MetroOhm Autolab PGSTAT 128n		52
Anexo D: Pico de corriente determinado en voltametría cíclica		53
Referencias.....		54

Índice de Figuras

Figura 2-1. Señal típica para el análisis de voltametría cíclica.....	6
Figura 2-2. Voltamograma típico al aplicar una señal triangular de voltametría cíclica.....	6
Figura 2-3. Esquema general para la aplicación de la técnica voltametría cíclica.	7
Figura 2-4. Diseño básico de potencióstato.....	8
Figura 2-5. Circuito equivalente Randles.	8
Figura 2-6. Aspecto del Arduino nano.....	9
Figura 3-1. Diagrama de bloques del sistema.....	11
Figura 3-2. Representación gráfica de los arreglos generados por a) Triangle1Ciclo+.vi y b) Triangle1Ciclo-.vi.....	12
Figura 3-3. Función de LabVIEW Ramp Pattern.VI para generar una rampa.....	12
Figura 3-4. Icono de Triangle1Ciclo+.VI indicando sus entradas y salidas.....	12
Figura 3-5. Diagrama de bloques de Triangle1Ciclo+.vi.....	13
Figura 3-6. Representación gráfica de Rampas 1,2 y 3.	14
Figura 3-7. Representación gráfica del arreglo generado por Triangle1Ciclo+.vi.....	14
Figura 3-8. Construcción de una forma de onda.....	14
Figura 3-9. Forma de onda de la señal triangular de un ciclo con scan rate de 0,5 V/s.	15
Figura 3-10. Icono de Triangle1Ciclo-.VI indicando sus entradas y salidas.....	15
Figura 3-11. Diagrama de bloques de Triangle1Ciclo+.vi.....	15
Figura 3-12. Representación de los arreglos generados por el Triangle1Ciclo-.vi.....	16
Figura 3-13. Icono de VI Voltmetry Signal con sus respectivas entradas y salidas.	16
Figura 3-14. Diagrama de bloques de Voltmetry Signal.vi.....	17
Figura 3-15. Panel Frontal de Voltmetry Signal.Vi al hacer una ejecución con los parámetros mostrados.	17
Figura 3-16. VIs del kit de LINX para establecer la comunicación con un sistema embebido. a) Abre la comunicación Serial. b) Finaliza la conexión con el dispositivo conectado.....	18
Figura 3-17. DAC MPC4725.....	18
Figura 3-18. Transmisión típica de escritura para direccionamiento de 7 bits.....	19
Figura 3-19. Comandos para configurar la escritura en modo rápido del DACMPC4725.	19
Figura 3-20. LINX I2C open.vi.....	19
Figura 3-21. LINX I2C Write.vi.....	19
Figura 3-22. LINX I2C Close.vi.....	19
Figura 3-23. Generación de la señal triangular analógica.....	20
Figura 3-24. VI encargado de leer el valor de un canal de entrada analógico.....	21
Figura 3-25. VI encargado de escribir en puertos digitales.....	21
Figura 3-26. Sistema potencióstático basado en un amplificador operacional de control (PC) en configuración sumador. Con seguidor de tensión F que funciona como electrómetro	22
Figura 3-27. Convertidor de corriente-tensión, configuración seguidor de corriente.	23
Figura 3-28. Sistema de potencióstato con convertido I-V.....	24
Figura 3-29. Circuito en configuración de restador.	24
Figura 3-30. Acondicionamiento de las señales del electrodo de referencia y de trabajo.....	25
Figura 3-31. Potencióstato con convertidor I-V y relé conectado al electrodo Auxiliar.	26
Figura 3-32. Estado de configuración de la señal triangular.....	26
Figura 3-33. Estado encargado de iniciar la comunicación con Arduino.	27

Figura 3-34. Estado encargado de graficar el voltamograma.	28
Figura 3-35. Ventana de configuración de señal triangular.	28
Figura 3-36. Ventana para iniciar el análisis y visualizar los resultados.	29
Figura 4-1. Celda Randles para la verificación del prototipo.	30
Figura 4-2. a) Señal configurada con “scan rate” 0,5 y tensión -0,5V a 1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).....	30
Figura 4-3. a) Señal configurada con “scan rate” 0,5 y tensión 0V a 2V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).....	31
Figura 4-4. a) Señal configurada con “scan rate” 0,05 y tensión -0,5V a 0,1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).	31
Figura 4-5. a) Señal configurada con “scan rate” 0,05 y tensión -1V a 0,1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).....	32
Figura 4-6. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles de 27 k Ω , 1 μ F con “scan rate” 0,05V/s.	33
Figura 4-7. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una celda con 27k Ω	33
Figura 4-8. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 50 k Ω , 1 μ F y b) una resistencia de 50 k Ω	34
Figura 4-9. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 50 k Ω	34
Figura 4-10. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 240 k Ω , 1 μ F y b) una resistencia de 240 k Ω	34
Figura 4-11. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 240 k Ω	35
Figura 4-12. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 330 k Ω , 1 μ F y b) una resistencia de 330 k Ω	35
Figura 4-13. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 330 k Ω	35
Figura 4-14. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 1M Ω , 1 μ F y b) una resistencia de 1 M Ω	36
Figura 4-15. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 1M Ω	36
Figura 4-16. Gráfica de corriente contra potencial para una resistencia de M Ω con “scan rate” 0,05V/s.	36
Figura 4-17. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia de 2M Ω	36
Figura 4-18. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles con 200k Ω y 1 μ F con “scan rate” de a) 0,05 V/s y b) 0,5 V/s	37
Figura 4-19. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles con 200k Ω y 10 μ F con “scan rate” de a) 0,05 V/s y b) 0,5 V/s	38
Figura 4-20. Análisis de voltametría cíclica para Fe(CN) ₆ 50 micro-molar	38
Figura 4-21. Tabla de comparación entre picos de corriente del Fe(CN) ₆ con dos dispositivos diferentes.	39
Figura 4-22. Análisis de voltametría cíclica para Mancozeb 50 micro-molar	39
Figura 4-23. Tabla de comparación entre picos de corriente del Mancozeb con dos dispositivos diferentes.	40

Figura Ap-1. Circuito completo del Hardware diseñado.....	43
Figura Ap-2. Circuito para la simulación del diseño.....	43
Figura Ap-3. Simulación del restador para acondicionar la señal del DAC.....	43
Figura Ap-4. Verificación del potenciómetro.....	44
Figura Ap-5. Simulación del convertidor de corriente tensión.....	44
Figura Ap-6. Respuesta en frecuencia para el filtro de la señal del convertidor I-V.....	44
Figura Ap-7. Etapa de acondicionamiento de las señales a medir.....	45
Figura Ap-8. Configuración de señal triangular para análisis de laboratorio.....	45
Figura Ap-9. Resultado obtenido con celda electroquímica en el laboratorio.....	45
Figura An-1. Gráfico de análisis de voltametría cíclica para Au_H2SO4.....	52
Figura An-2. Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones.....	53
Figura An-3. Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración.....	53

Índice de Tablas

Tabla 3-1. Rangos de configuración de la señal triangular.	11
Tabla 3-2. Parámetros del Amplificador Operacional AD823.	23
Tabla 4-1. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-2.	30
Tabla 4-2. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-3.	31
Tabla 4-3. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-4.	31
Tabla 4-4. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-5.	32

Índice de Ecuaciones

Ecuación (3-1). Cálculo del espaciado de muestras.....	13
Ecuación (3-2). Cálculo de muestras Rampa 2.....	13
Ecuación (3-3). Cálculo de muestras Rampa 3.....	14
Ecuación (3-4).....	22
Ecuación (3-5).....	22
Ecuación (3-6).....	22
Ecuación (3-7).....	22
Ecuación (3-8).....	23
Ecuación (3-9). Voltaje de salida del Restador no inversor.	24

INTRODUCCIÓN

Este trabajo presenta la descripción de una aplicación práctica e interdisciplinaria de la ingeniería electrónica y electroquímica, muestra el diseño, implementación y validación de un prototipo que realizar medidas voltamperométricas en celdas electroquímicas a partir de la técnica de voltametría cíclica. Este dispositivo busca solucionar la problemática de disponibilidad de equipo que se presentan en los proyectos de investigación de la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

El trabajo se presenta en cinco capítulos. El primero presenta el contexto que enmarca la problemática del proyecto, es decir, el entorno, la importancia, impacto de resolverlo y la meta del proyecto a 10 años. Además, se realiza la descripción del trabajo de graduación mediante el objetivo general, los objetivos específicos y la metodología.

En el segundo capítulo se presentan los conceptos que son necesarios para implementar la solución y el cumplimiento de los objetivos.

En el tercer capítulo se presenta la descripción de la solución del problema, se muestra el diseño del potencióstato, la justificación de la elección de los componentes. Además, se menciona la implementación del software para programar la señal de excitación de voltametría cíclica, los módulos utilizados para realizar la señal analógica y la comunicación ente el potencióstato y la computadora.

En el cuarto capítulo se muestra la validación del prototipo. Se realizaron pruebas modulares para verificar el funcionamiento de todas las partes y se realiza la recopilación de datos al aplicar la técnica de voltametría cíclica en para dos medios electroquímicos.

En el capítulo cinco se presentan las conclusiones y las recomendaciones para continuar con el desarrollo y mejoramiento del dispositivo.

1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROYECTO

1.1 ENTORNO DEL PROYECTO

El análisis y estudio de los fenómenos que ocurren cuando se lleva a cabo una reacción química son necesarios para poder realizar aplicaciones tanto ambientales como biológicas. Lo que permiten mejorar las condiciones de vida de las personas y del medio ambiente.

Se recurre a la electroquímica, un sub-campo de la química que se encarga de estudiar el movimiento de electrones o corriente entre moléculas en una disolución a través de diferentes materiales. Los medios químicos se pueden modelar como impedancias y cuando ocurre una reacción se puede medir la corriente que interactúa en el proceso para analizar los cambios que se generan durante la reacción.

Por lo cual, surge la necesidad por parte de autoridades sanitarias, laboratorios de investigación de contar con equipo e instrumentos de medición que permitan aplicar y comprender técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta de corriente-potencial de electrodos polarizables en una solución que esté bajo análisis.

En la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica se han presentado iniciativas en proyectos de investigación que permitirán el análisis de sustancias y reacciones químicas de una manera más eficiente. Se han realizado investigaciones de este tema en los proyectos: “Desarrollo de electrodos para la detección de pesticidas y/o herbicidas” y “Diseño, fabricación y modificación química de electrodos para aplicaciones ambientales y médicas”.

Actualmente, el proyecto “Desarrollo de microsistemas para aplicaciones de caracterización de compuestos en medio acuoso por impedancia eléctrica” está en desarrollo con miras a implementar equipo que permita realizar análisis “in situ” y que posteriormente, permita crear aplicaciones como, por ejemplo, la identificación de sustancias contaminantes en medio acuoso. Dichos proyectos han estado a cargo del Dr. rer. nat. Ricardo Starbird Pérez.

Uno de los principales inconvenientes que se presentan para desarrollar los proyectos de investigación es la limitante del equipo para probar los electrodos fabricados y realizar otros procedimientos necesarios para el estudio de sustancias en el laboratorio y/o en el lugar donde se recogen las muestras.

Uno de los equipos más utilizados para el desarrollo de investigaciones, de la Escuela de Química, en el tema de electros es el potencióstato Metrohm AutoLab PGSTAT 128N, que pertenece a la Escuela de Ingeniería en Materiales. Dicho dispositivo permite realizar ensayos electroquímicos con estudios de voltametría cíclica. Además, cuenta con el software Nova que permite la configuración del análisis, visualización de los resultados que se obtienen con el potencióstato.

Por lo que la Escuela de química, además de la fabricación de electrodos, está buscando la manera de poder diseñar e implementar equipo propio que permita la aplicación procesos electroquímicos. Se tiene la visión de implementar un dispositivo portable, de bajo costo y fabricado en el Tecnológico de Costa Rica, con el fin de detectar sustancias contaminantes “in situ”.

Se pretende iniciar, en este trabajo de graduación, con desarrollo de un prototipo que realice la técnica de voltametría cíclica porque es una poderosa herramienta del estudio de reacciones químicas. Esta técnica requiere de la utilización de una celda electroquímica (que se compone de un sistema de electrodos), un potencióstato y la unidad que despliegue los datos de la información obtenida.

1.2 SÍNTESIS DEL PROBLEMA

La escuela de química no cuenta con equipo de laboratorio propio que permita aplicar técnicas de electroquímica como lo es la voltametría cíclica.

1.3 IMPACTO ESPERADO

Se espera que este trabajo contribuya a los diferentes grupos de investigación de la Escuela de química del Instituto Tecnológico de Costa Rica, relacionados con el área de electroquímica. Y que permita el desarrollo de nuevas tecnologías para el diseño y caracterización de electrodos.

Además, se pretende que este proyecto de graduación sea el comienzo en el desarrollo de dispositivos con aplicaciones ambientales y biológicas diseñados por la escuela de Química con el fin de reducir los costos y el tiempo al realizar análisis electroquímicos.

1.4 META

Permitir a las autoridades sanitarias de Costa Rica detectar y cuantificar el grado de contaminación de las fuentes de agua en zonas de alto riesgo de exposición a agroquímicos “in situ” con microsistemas creados en el Tecnológico de Costa Rica.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Diseñar un prototipo que realice análisis de voltametría cíclica para aplicaciones biológicas o ambientales.

Indicador: Error menor al 5 % al comparar los datos con un estándar conocido. (Los datos de comparación se definen según las sustancias disponibles en el laboratorio). El valor determinante es el pico de corriente detectable por el prototipo.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar el hardware requerido para la implementación del sistema de 3 electrodos con potenciostato.

Indicador: Rango de corriente detectable 0,1uA a 10uA entre los electrodos en el medio acuoso.

Diseñar el sistema que permita la generación de la señal de excitación para el potenciostato.

Indicador: Rangos de funcionamiento -1 V a 1 V. Velocidad de barrido entre [0.05-0.5] V/s.

Realizar la etapa de acondicionamiento y adquisición de datos que permita la obtención de la información de la celda electroquímica.

Indicador: La cantidad de datos por segundos debe permitir reconstruir el voltamograma.

Implementar un programa que permita la aplicación y visualización de los resultados de la técnica de voltametría cíclica.

Indicador: El programa debe presentar la gráfica del comportamiento histórico (voltamograma), opciones de exportar datos a Excel, iniciar y finalizar análisis, configuraciones de la señal triangular.

1.7 METODOLOGÍA

Es necesario comprender el funcionamiento del circuito que realiza la función de potencióstato y la técnica de voltametría cíclica. Además, se debe conocer el tipo de electrodos que se utilizará en las pruebas para validar el dispositivo. Con el fin de determinar los parámetros de diseño del potencióstato y cumplir con los rangos de operación requeridos.

Se realiza el diseño y simulación del circuito que ejecuta el control en la celda electroquímica, es decir, del potencióstato.

Se elige la plataforma de Arduino para realizar la adquisición de datos y aplicar la señal triangular y el software de Labview para procesar los datos del análisis y la configuración de los parámetros de la señal triangular; por lo cual, es necesario establecer la comunicación entre las dos plataformas de desarrollo.

Se realiza un programa en Labview que permita la configuración de: potencial inicial, potencial máximo, potencial mínimo, la pendiente de cambio, el número de ciclos, tiempo de espera de la señal de excitación.

Se establece la transmisión de datos generados con labview a un DAC que permita la generación de la señal analógica. Posteriormente, se acondiciona la señal para que pueda tener valores negativos.

También se acondicionan los datos que son adquiridos del potencióstato (tensión de referencia y corriente en el electrodo de trabajo) para que puedan ser medidos por la placa Arduino.

Se desarrolla un programa en LabVIEW que permita procesar la información, presentar los resultados al usuario y guardarlos en un archivo de texto. Además, debe desplegar el voltamograma cíclico.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Es una de las técnicas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Es ampliamente utilizada para adquirir información cualitativa, información sobre reacciones electroquímicas. Permite también, la identificación rápida de distintos potenciales redox de las especies electroactivas bajo análisis. [1], [3]

La técnica consiste en variar el potencial en un rango determinado de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. Se aplica una onda de forma triangular, donde el potencial varía entre dos valores, primero aumenta linealmente hasta un potencial determinado, y después disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original, como se muestra en la Figura 2-1. Este proceso se puede repetir varias veces para registrar la intensidad de corriente en función del tiempo. [2]

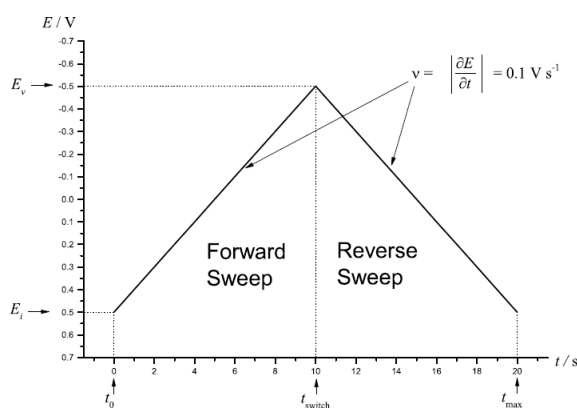


Figura 2-1. Señal típica para el análisis de voltametría cíclica.

Fuente: [1]

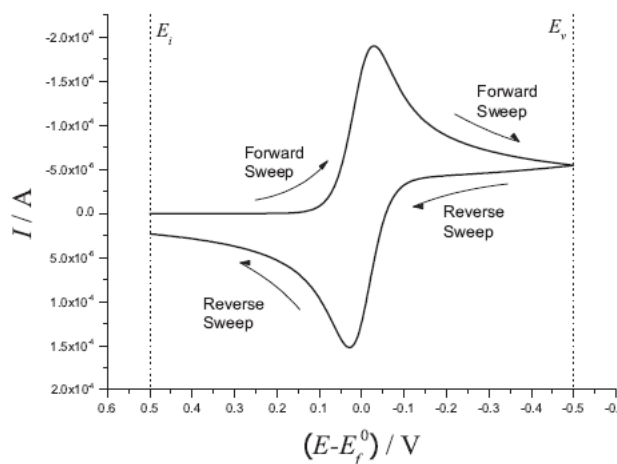


Figura 2-2. Voltamograma típico al aplicar una señal triangular de voltametría cíclica.

Fuente: [1].

Para realizar voltametría cíclica es necesario el uso de una celda electroquímica, que contenga un sistema de tres electrodos. Dichos electrodos deben estar conectados a un potencioestado. Además, se requiere de una señal de excitación, que como ya se mencionó, debe ser de forma triangular. En la figura 2-3, se muestra un esquema del sistema requerido para aplicar voltametría cíclica y la visualización de voltamogramas.

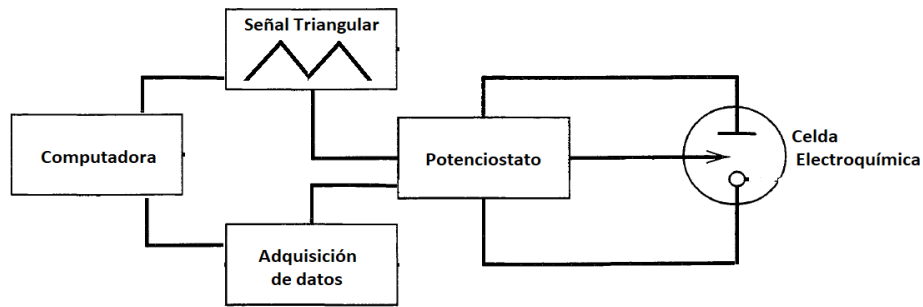


Figura 2-3. Esquema general para la aplicación de la técnica voltametría cíclica.

Fuente: Diseño propio.

2.2 CELDA ELECTROQUÍMICA Y SISTEMA DE 3 ELECTRODOS

Una celda electroquímica es aquella en la cual la energía eléctrica que procede de una fuente externa provee reacciones químicas no espontáneas [4]. La mayoría de los equipos utilizan una celda con tres electrodos: el de trabajo, el electrodo de referencia y el contra electrodo auxiliar [3], y cada uno presenta una función determinada.

Electrodo de trabajo: Es donde se llevan a cabo las reacciones de interés y es dónde se mide la corriente [5], lo cual, permite la caracterización de procesos de oxidación y reducción.

Electrodo de referencia: Tiene un potencial conocido y mide el potencial del electrodo de trabajo de manera colateral. [5]

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Este conduce la electricidad desde la fuente a través de la solución hasta el electrodo de trabajo. [5]

2.3 POTENCIOSTATO

Es el dispositivo encargado de controlar el sistema de 3 electrodos. Los terminales de cada electrodo van conectado a dicho instrumento. La función principal es manejar el potencial del electrodo de trabajo y medir la corriente resultante. El potencial del electrodo de trabajo se mide contra el electrodo de referencia. [6]

El potencioestado debe evitar que el electrodo de referencia se polarice, por lo que se debe evitar que la corriente lo atraviese. Si eso sucede entonces la tensión

cambiaría con el paso de la corriente y no se podría controlar el potencial que se necesita en ese punto. [6]

El Potenciostato más básico se implementa con un amplificador operacional y con realimentación negativa. La corriente se aplica a través del electrodo auxiliar, y el amplificador operacional de control CA se encarga de mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y de trabajo lo más cercano a la entrada E_i . [7]

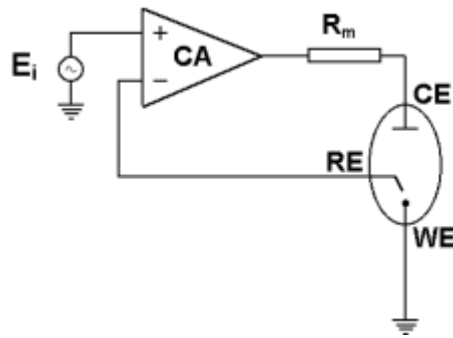


Figura 2-4. Diseño básico de potenciostato.

Fuente: [7]

2.4 CELDA RANGLES

Muchos de los sistemas electroquímicos pueden ser estudiados usando modelos de circuitos equivalentes. Un modelo simple es el circuito Randles, que consiste en una resistencia en serie con un paralelo de resistencia y capacitor. La ventaja es que se puede representar una celda electroquímica con un modelo puramente electrónico. [9]

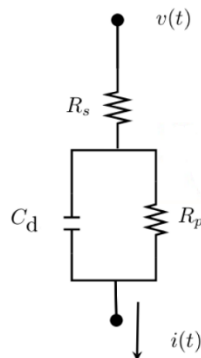


Figura 2-5. Circuito equivalente Randles.

Fuente: [9]

En el circuito de la figura 2-5, R_s es la resistencia óhmica no compensada del medio de la solución entre el electrodo de referencia y de trabajo. R_p es la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución y C_d es la capacitancia de doble capa en esta interfaz. [9]

2.5 ARDUINO

Arduino [10] es una plataforma de hardware libre basada en una sencilla placa de entradas y salidas simples y un entorno de desarrollo que implementa el lenguaje de programación Processing/Wiring.

Se ha convertido en una importante herramienta para la construcción de diferentes proyectos relacionados con microcontroladores y electrónica, debido a su fácil manejo, programación y la capacidad de control electrónico.

Existen numerosas tarjetas, cada una con sus características propias: Uno, Mega, Due, nano, entre muchas otras, que según el proyecto que se pretenda desarrollar es más recomendable usar uno u otra.

Los proyectos que se desarrollan con Arduino pueden ser autónomos o comunicarse con un programa (software) que se ejecuta en una computadora.

- Arduino nano [11]

La tarjeta que se va a utilizar en este trabajo para la aplicación de la señal triangular y la adquisición de datos es el Arduino nano. Se puede ver su aspecto en la Figura 2-6



Figura 2-6. Aspecto del Arduino nano.

Fuente: Página de Arduino [11]

Es pequeña tarjeta basada en el ATmega328. Posee las mismas funcionalidades que el Arduino UNO solo que con el tamaño más reducido. Tiene una entrada mini-USB a través de la cual, se puede subir código fuente o comunicarse con la computadora. Posee 14 puertos digitales de entrada/salida, 8 puertos analógicos de 10 bits de resolución, memoria de 16 KB, 1 KB de SRAM y 512 bytes de EPROM. Su clock es de 16 MHz. Y entrega una corriente por pin entrada/salida de 40 mA. Entradas analógicas de 0 V a 5 V. No tiene salidas analógicas por lo cual se hace uso de PWM o de un DAC externo para representar señales analógicas.

2.6 LABVIEW

LabVIEW [10] es un software de National Instruments y es una plataforma muy utilizada en industrias de todo tipo: campo de automatización, para la adquisición de datos, visión artificial, monitorización, etc.

Es un lenguaje de programación de propósito general, pero con la característica que es totalmente gráfico. Está basado en la programación modular, lo que permite crear tareas muy complicada a partir de módulos o submódulos mucho más

sencillos. Los módulos creados en LabVIEW se llaman VI (Instrumento Virtual). Cada VI tiene tres partes:

- Un panel frontal (Front Panel) que es la interfaz con el usuario.
- Un diagrama de bloques (Block Diagram) que contiene el código fuente gráfico que define la funcionalidad del VI.
- Icono y conector. Identifica a cada VI de manera que podemos utilizarlo dentro de otro VI. Un VI dentro de otro VI recibe el nombre de subVI y es como una subrutina en un lenguaje de programación basado en texto.

El panel frontal se construye a base de controles e indicadores, los cuales son terminales de entradas y salidas. Los controles simulan elementos de entrada y proporcionan datos al diagrama de bloques. Los indicadores simulan elementos de salida del VI y permiten visualizar datos que el diagrama de bloques adquiere o genera. Además, el panel frontal es utilizado para interactuar con el usuario cuando el programa está en ejecución.

En el diagrama de bloques se encuentran las representaciones de los objetos del panel frontal y se controlan con funciones, estructuras y subVIs predefinidos con los que cuenta LabVIEW. Es donde está contenido el código fuente y se realiza las modificaciones de las salidas a partir de la interacción con el usuario y la lógica de programación desarrollada.

3 DESARROLLO DEL PROTOTIPO

En este capítulo se describirá como se llevó a cabo el diseño y desarrollo del prototipo que realiza la técnica de voltametría cíclica a partir del software LabVIEW, el hardware arduino y la implementación de un potencióstato para controlar una celda electroquímica.

El esquema general de la solución se presenta en la Figura 3-1.

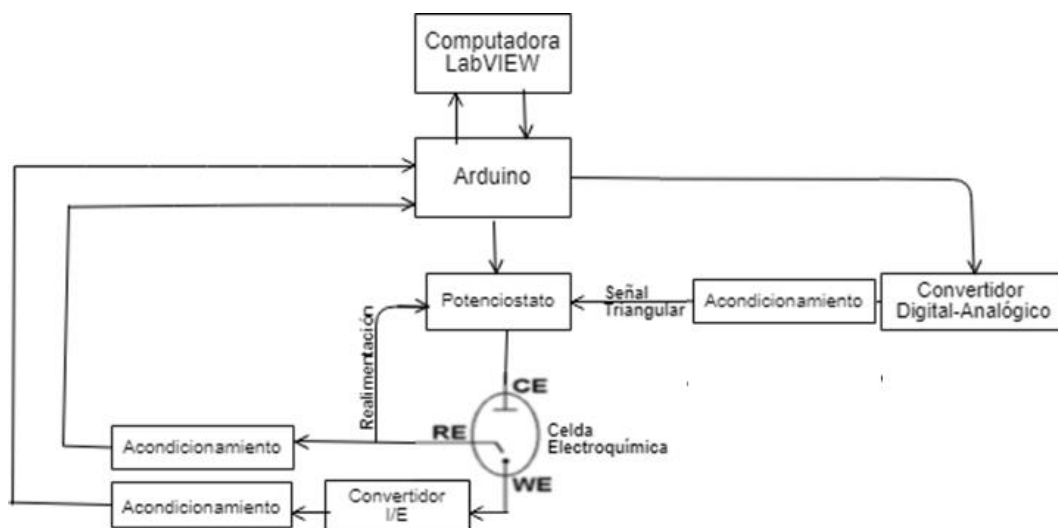


Figura 3-1. Diagrama de bloques del sistema.

Fuente: Diseño propio.

Las etapas de diseño se centraron en la generación de la señal triangular, en el módulo que realiza la función de potencióstato, en la adquisición de la información proporcionada por la celda electroquímica (tensión - corriente) y en la presentación de la información por medio de un voltamograma.

3.1 CONFIGURACIÓN DE LA SEÑAL TRIANGULAR

Para aplicar la técnica de voltametría cíclica se utiliza una señal triangular que pueda ser modificada según los requerimientos del análisis que se pretenda ejecutar. En este trabajo se utilizó LabVIEW para realizar la programación de la señal. En la Tabla 3-1, se presentan las opciones de configuración.

Tabla 3-1. Rangos de configuración de la señal triangular.

Parámetros	Máximo	Mínimo	Incremento
Scan Rate (V/s)	0.5	0.05	0,01
Upper Potential (V)	2	-2	0,1
Start Potential (V)	2	-2	0,1
Lower Potential (V)	2	-2	0,1
Wait Time (s)	100	0	1
Cycles	10	1	1
Initial Direction	Up/Down		

Primero se realizó la implementación de dos VIs que tienen como salida un arreglo de datos que representa una onda triangular de 1 Ciclo, pero varían en la pendiente inicial. Los VIs son Triangle1Ciclo+.vi y Triangle1Ciclo-.vi los cuales, tienen forma inicial de subida y bajada, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 3-2.

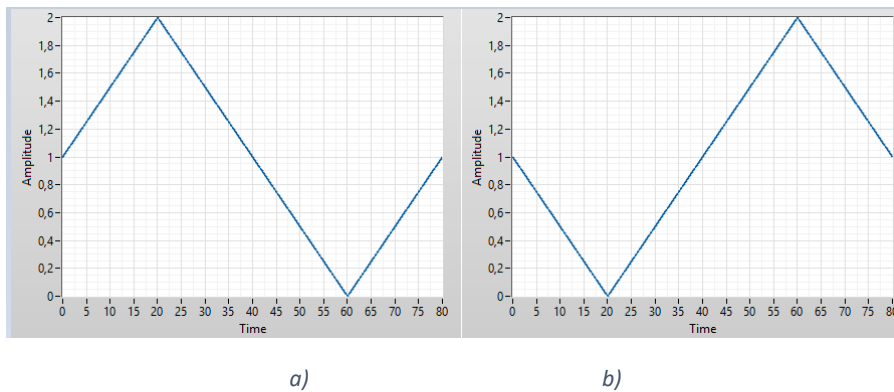


Figura 3-2. Representación gráfica de los arreglos generados por a) Triangle1Ciclo+.vi y b) Triangle1Ciclo-.vi.

Fuente: Diseño propio

La generación de las señales de 1 ciclo, se realizaron uniendo segmentos de rectas. Para ello se utilizó el subVI llamado Ramp Pattern, el cual, tiene la función de crear arreglos con patrón de rampa. En la Figura 3-3, se muestran los parámetros que se requieren para configurar el VI y obtener el arreglo en forma de rampa.

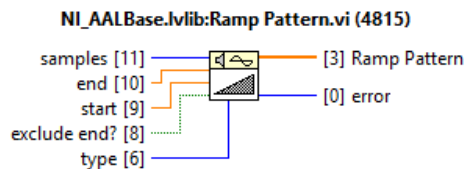


Figura 3-3. Función de LabVIEW Ramp Pattern.VI para generar una rampa.

En la Figura 3-4 se muestra el ícono de Triangle1Ciclo+.vi con las entradas necesarias para la ejecución y las salidas que genera la señal triangular.

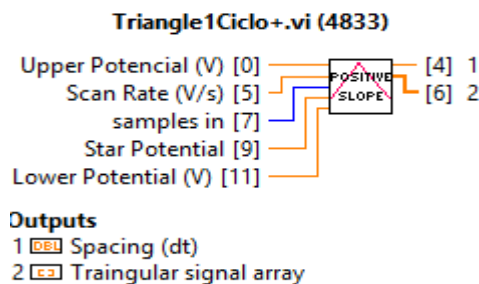


Figura 3-4. Icono de Triangle1Ciclo+.VI indicando sus entradas y salidas

Fuente: LabVIEW.

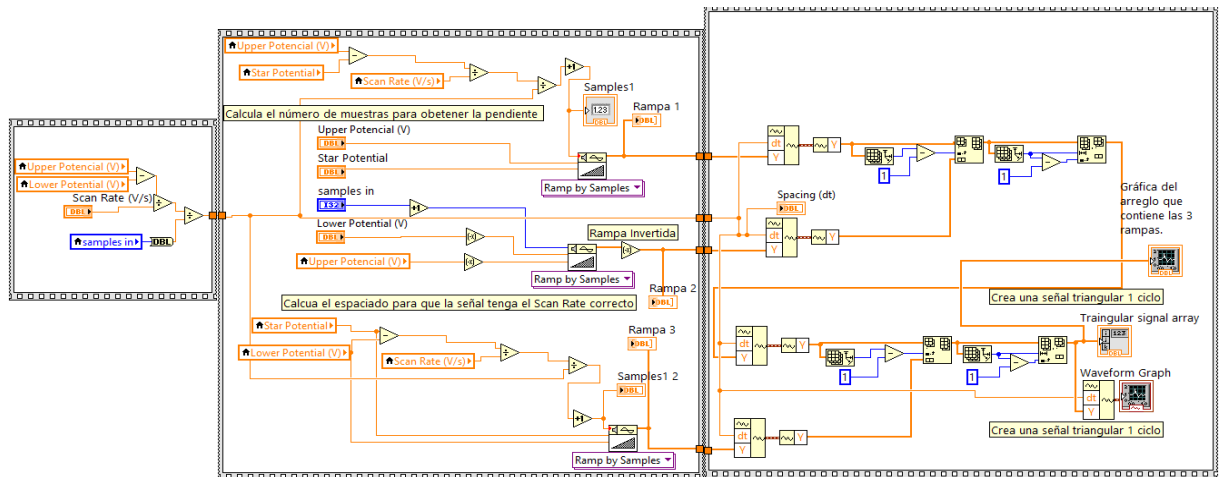


Figura 3-5. Diagrama de bloques de Triangle1Ciclo+.vi

Fuente: Diseño propio

El diagrama de bloques de la Figura 3-5 corresponde al VI Triangle1Ciclo+.vi. Para realizar la programación se utilizaron tres estructuras de “flat sequence structure” para ejecutar las tres secciones de código de manera secuencial.

La primera etapa calcula el espaciado que deben tener las muestras del arreglo. Dicho espaciado deberá ser inversamente proporcional a la frecuencia que se elija para enviar los datos hacia el convertidor digital-analógico. La fórmula que se utilizó para realizar el cálculo se muestra en la Ecuación (3-1).

$$\frac{\frac{\text{Upper Potential} - \text{Lower potential}}{\text{Scan Rate}}}{\text{samples}} = \frac{\text{Duration}}{\text{samples}} = \text{spacing} (dt)$$

Ecuación (3-1). Cálculo del espaciado de muestras.

En la segunda sección de código se utiliza “Ramp Pattern.vi” y se generan tres rectas. La Rampa 1 se construye desde “Start Potential” hasta “Upper Potential” y se calcula el número de muestras con la Ecuación (3-2) de manera que se mantenga el espaciado previamente calculado.

$$\frac{\frac{\text{Upper Potential} - \text{Star potential}}{\text{Scan Rate}}}{\text{spacing} (dt)} = \frac{\text{Duration}}{\text{spacing} (dt)} = \text{samples Ramp 1}$$

Ecuación (3-2). Cálculo de muestras Rampa 2.

La Rampa 2 se acondicionó para obtener una pendiente negativa porque el SubVI “Ramp Pattern” únicamente tiene forma de subida. Esta rampa va desde “Upper Potential” hasta “Lower Potential” y el número de muestras coincide con el que ingresa el usuario.

La Rampa 3 es similar a la primera. Se construye desde el “Lower Potential” hasta “Star Potential” y el número de muestras se calcula con la Ecuación (3-3).

$$\frac{\frac{\text{Start Potential} - \text{Lower Potential}}{\text{Scan Rate}}}{\text{spacing (dt)}} = \frac{\text{Duration}}{\text{spacing (dt)}} = \text{samples Ramp 3}$$

Ecuación (3-3). Cálculo de muestras Rampa 3.

En la Figura 3-6, se muestran las representaciones gráficas de los arreglos generados por los Ramp Pattern del diagrama de bloques de la Figura 3-5. En este ejemplo se ingresaron los siguientes parámetros: Start Potential = 1, Upper Potential = 2, Lower Potential = 0 y samples = 100, Scan Rate = 0,5 y se obtuvo Spacing (dt) = 0,04.

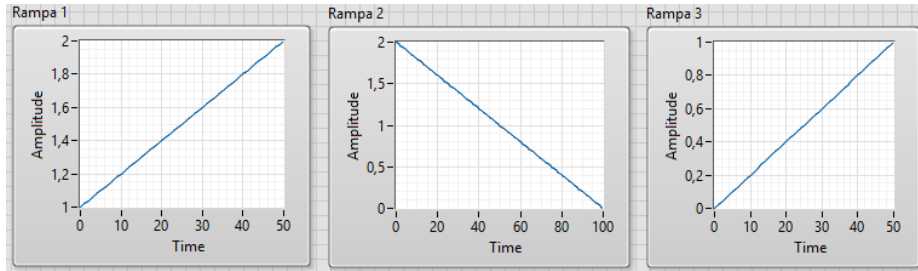


Figura 3-6. Representación gráfica de Rampas 1,2 y 3.

Fuente: Diseño propio

En la tercera etapa del código de Triangle1Ciclo+.vi se realizó la manipulación de datos para construir el arreglo “Triangular Signal Array” que es donde se insertan los datos de los arreglos de las rampas generadas en la etapa anterior.

En la Figura 3-7, se muestra la unión de las tres rampas de la Figura 3-6.

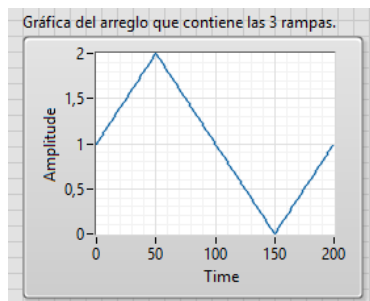


Figura 3-7. Representación gráfica del arreglo generado por Triangle1Ciclo+.vi

Fuente: Diseño propio.

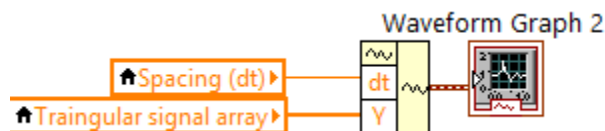


Figura 3-8. Construcción de una forma de onda.

Fuente: LabVIEW.

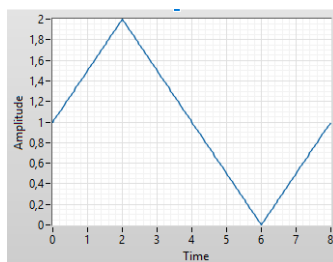


Figura 3-9. Forma de onda de la señal triangular de un ciclo con scan rate de 0,5 V/s.

Fuente: Diseño propio.

Para obtener la forma de onda de la Figura 3-9 se utiliza el código de la Figura 3-8. Esto se hace para poder visualizar la forma que realmente representa los parámetros configurados por el usuario.

En la Figura 3-10 y Figura 3-11, se muestra el icono del Triangle1Ciclo-.vi y el diagrama de bloques, respectivamente. Este VI es muy similar al que se explicó anteriormente con el detalle que la primera y tercera rampa se modifican para generar pendientes negativas, como se muestra en la Figura 3-12, ya que se quiere una forma inicial de bajada y representar un ciclo.

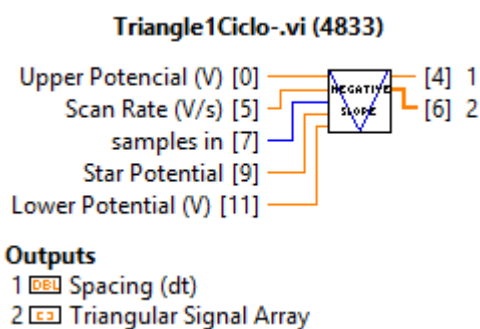


Figura 3-10. Icono de Triangle1Ciclo-.VI indicando sus entradas y salidas.

Fuente: LabVIEW.

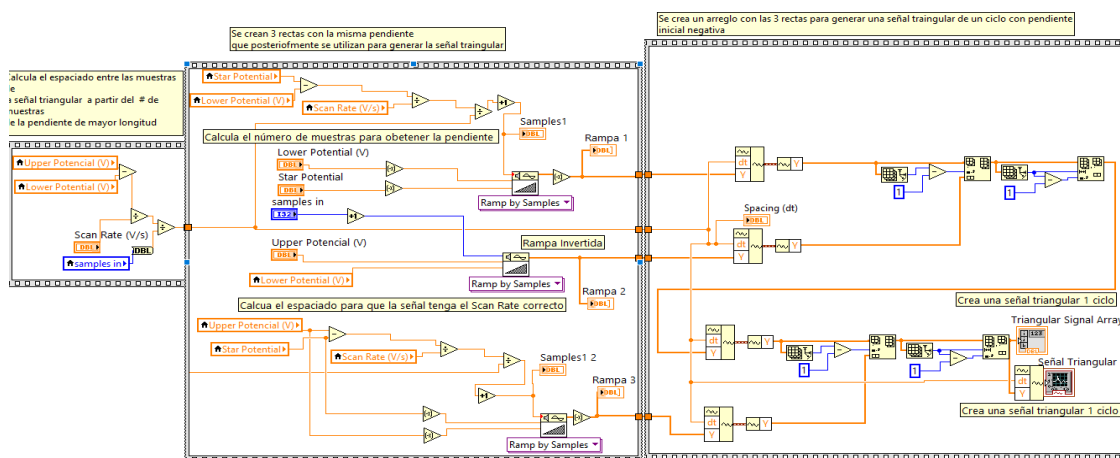


Figura 3-11. Diagrama de bloques de Triangle1Ciclo+.vi

Fuente: Diseño propio.

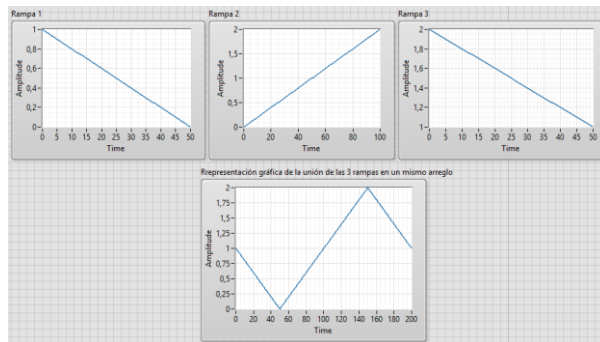


Figura 3-12. Representación de los arreglos generados por el Triangle1Ciclo-.vi

Fuente: Diseño propio

Para obtener todas las características y configuraciones de la señal triangular que se requiere para voltametría cíclica, se utilizaron Triangle1Ciclo+.vi y Triangle1Ciclo-.vi para implementar un VI llamado “Voltametry Signal”. En la Figura 3-13 , se muestra el ícono con sus entradas y salidas.

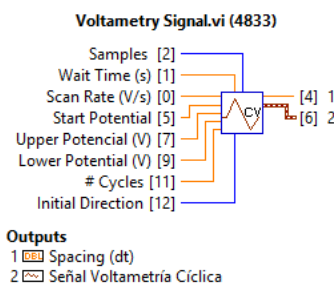


Figura 3-13. Icono de VI Voltametry Signal con sus respectivas entradas y salidas.

Fuente: LabVIEW.

El desarrollo del VI “Voltametry Signal”, se muestra el diagrama de bloques de la Figura 3-13. Primero se verifica si la dirección inicial es de subida o bajada, luego se determina cuántos ciclos se deben representar, para lo cual, se usó la estructura “for loop” que agrega repeticiones de la señal.

Después se realizó una etapa en donde se agrega una cantidad de muestras según el espaciado determinado con Triangle1Ciclo+.vi o Triangle1Ciclo-.vi que representan el tiempo de espera. Por último, se construye una forma de onda con los datos del arreglo y el espaciado que tiene cada muestra para representar la señal deseada.

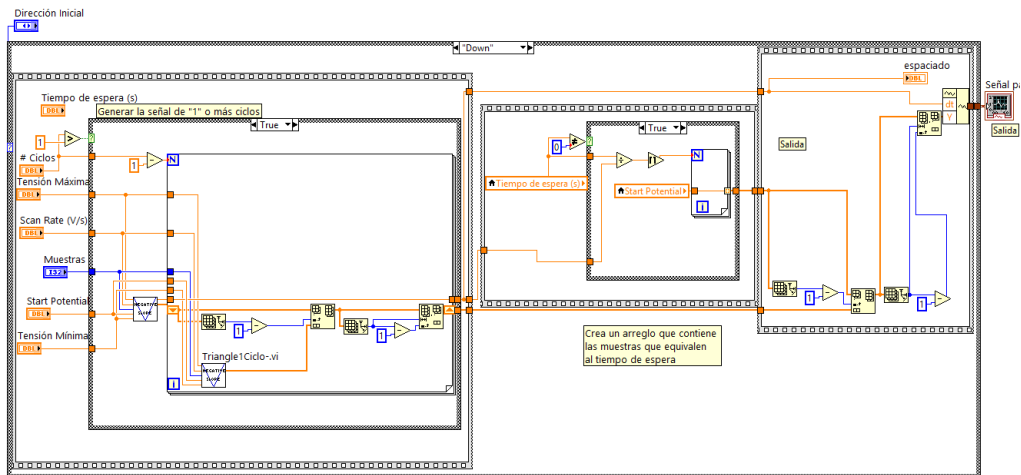


Figura 3-14. Diagrama de bloques de Voltmetry Signal.vi

Fuente: Diseño propio.

En la Figura 3-15, se muestra el panel frontal con una señal generada al ejecutar el VI con los parámetros que ahí se indican.

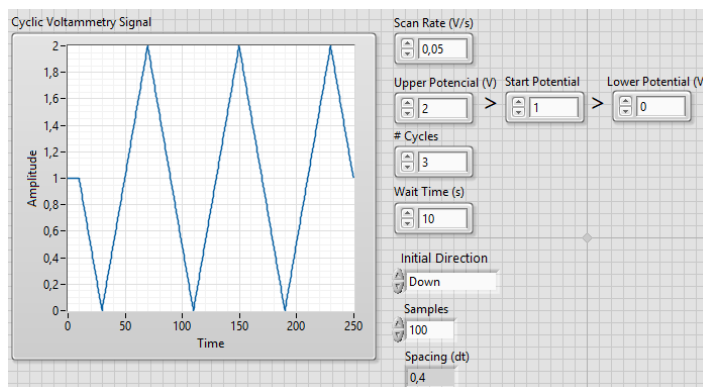


Figura 3-15. Panel Frontal de Voltmetry Signal.vi al hacer una ejecución con los parámetros mostrados.

Fuente: Diseño propio

3.2 COMUNICACIÓN ARDUINO-LABVIEW

La programación de la señal para voltametría cíclica se ejecuta en una computadora sobre el software LabVIEW. Una vez generada la señal con los datos introducidos por el usuario se transfiere a la tarjeta Arduino y se establece comunicación con un DAC para que la señal pueda ser utilizada en el exterior

Además, para realizar las mediciones de la celda electroquímica se utilizan las entradas analógicas del Arduino y los datos son transferidos a la computadora para que puedan ser manipulados en LabVIEW.

Debido a la importancia que está adquiriendo Arduino en el desarrollo de proyectos y como una plataforma de aprendizaje, se han desarrollado kits de herramientas

que permiten a LabVIEW con Arduino de una forma fácil y sencilla. Estos kits se componen de bloques con características similares a las que incluye el software LabVIEW pero que permiten interactuar con la tarjeta.

En este trabajo se utiliza el kit de LINX que es un proyecto de Digilent y está diseñado para facilitar el desarrollo de aplicaciones embebidas usando LabVIEW. Incluye VIs para más de 30 sensores y se puede tener acceso a periféricos como E/S digitales, E/S analógicas, PWM, I2C, SPI y UART. [12]

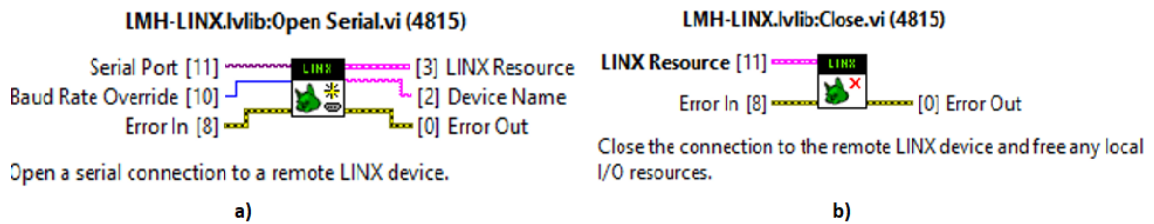


Figura 3-16. VIs del kit de LINX para establecer la comunicación con un sistema embebido. a) Abre la comunicación Serial. b) Finaliza la conexión con el dispositivo conectado.

Fuente: LabVIEW.

En la Figura 3-16 se muestran dos VIs que son indispensables para poder comunicar la tarjeta embebida con LabVIEW. Siempre se requiere abrir la comunicación serial y cerrar la conexión con los periféricos al terminar la ejecución.

3.3 GENERACIÓN DE LA SEÑAL ANALÓGICA

El Arduino nano no cuenta con un convertidor digital-analógico, por lo cual, fue necesario utilizar un dispositivo externo que permitiera reconstruir la señal generada en LabVIEW. Se eligió el DAC MPC4725, que se muestra en la Figura 3-17. Este es un convertidor digital – analógico de 12 bits de resolución, con voltaje de operación de 2.7 V a 5.5 V y funciona con el protocolo de comunicación i²C

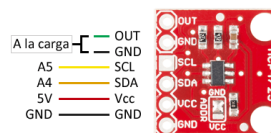


Figura 3-17. DAC MPC4725

Fuente: [14]

El protocolo i²C es usado principalmente para comunicar microcontroladores con sus periféricos. Su principal característica es que utiliza dos líneas para transmitir el reloj (SCL) y otra para los datos (SDA). En la Figura 3-18, se muestra un ejemplo de la comunicación con el protocolo i²C.

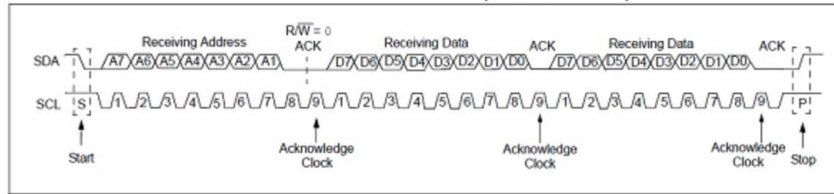


Figura 3-18. Transmisión típica de escritura para direccionamiento de 7 bits

Fuente: Anexo A: Hoja de datos

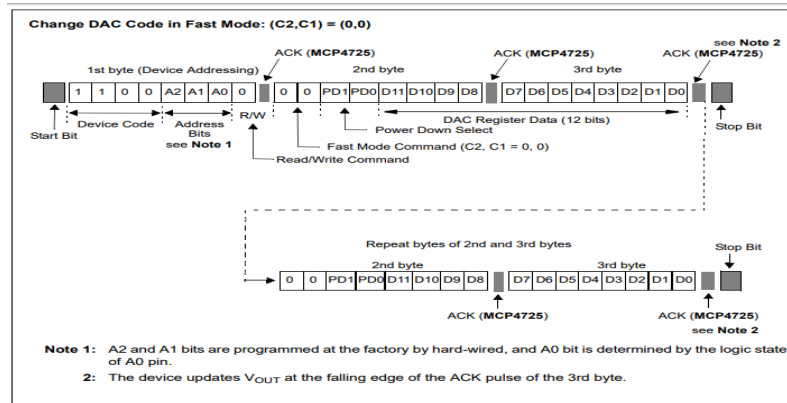


Figura 3-19. Comandos para configurar la escritura en modo rápido del DACMPC4725.

Fuente: Anexo A: Hoja de datos

Para generar la señal analógica se utilizaron los VIs de LINX que realizan la comunicación i²C entre el Arduino y el DACMPC4725. En la Figura 3-20 se muestra el VI que se encarga de abrir el canal i²C y de unirse como maestro, en la Figura 3-21 se muestra el VI encargado de la configuración de la escritura y de enviar los datos al dispositivo esclavo (MPC4725) y con el VI de la Figura 3-22 se cierra el canal especificado cuando se termina la transmisión.

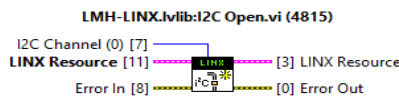


Figura 3-20. LINX I2C open.vi

Fuente: LabVIEW.

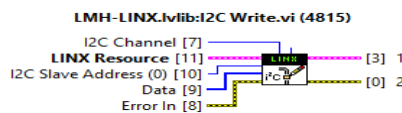


Figura 3-21. LINX I2C Write.vi

Fuente: LabVIEW.

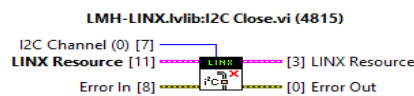


Figura 3-22. LINX I2C Close.vi

Fuente: LabVIEW.

La configuración de escritura para el DACMPC4725 se realizó tomando como referencia la Figura 3-19. Se requería enviar en la línea SDA el direccionamiento del periférico, un byte con los 4 bits más significativos y un byte con los 8 bits menos significativos el dato, además de indicar el inicio y el final de la transmisión. Partiendo de eso se configuró el LINX I2C Write.vi. Por ello, se ingresó la dirección 0x60 que representa al DAC, y se acondicionó el dato que representa el valor de la tensión.

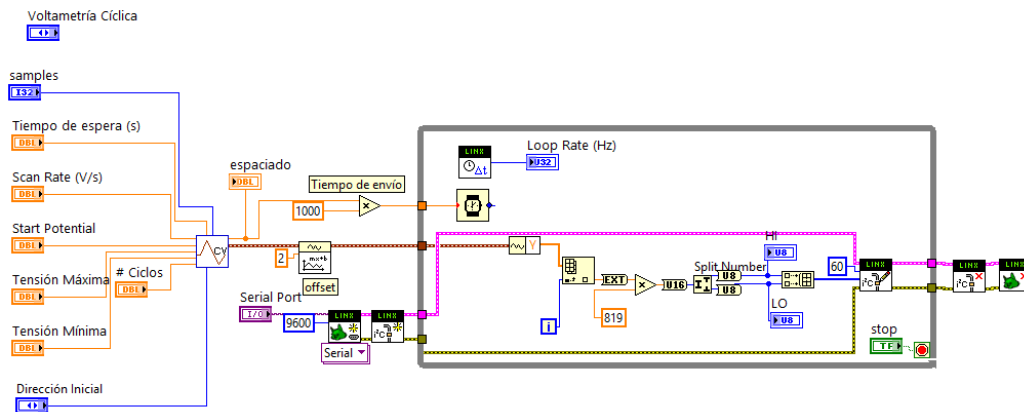


Figura 3-23. Generación de la señal triangular analógica.

Fuente: Diseño propio.

Para generar la señal triangular se realizó el código de la Figura 3-23, en donde, se acondicionaron los datos generados con el VI Voltmetry Signal. Primero, se agregó un offset de 2 V, esto porque el DAC no es capaz de reconstruir señales negativas y el valor mínimo que se pretendía generar en este proyecto era de -2 V. Luego, se ingresó en un ciclo while el arreglo de la señal con offset y por cada iteración del ciclo se transmitió un dato de la señal triangular. El dato debía tener una representación de 0 a 4095 debido a que el DAC tiene una resolución de 12 bits. El valor máximo que se puede representar es 5V por eso se escaló por 819. Luego se separó el dato en dos bytes utilizando la función Split Number y se creó un arreglo que se coloca en la entrada DATA del LINX I2C write.vi.

De esa manera LabVIEW se encarga de realizar el protocolo y generar un valor de tensión en la salida del DAC e ir reconstruyendo la señal de forma triangular según lo que se configuró previamente. El tiempo de transmisión de cada dato está relacionado con el espaciado que tengan los datos que entrega el VI Voltmetry Signal. Es decir, si el espaciado entre muestras es de 0,05 s la ejecución se tiene que realizar cada 50 ms para que coincida la señal programada con la que genera el DAC.

En la salida del DAC se agregó una etapa de acondicionamiento para eliminar el offset que se agregó a la señal triangular previo a ser enviada con el protocolo i²C. Se diseñó una etapa analógica que cumplió esa función, pero se va a explicar en la sección: Acondicionamiento de las señales analógicas (entrada-salidas) del potencióstato.

3.4 LECTURA DE LOS PUERTOS ANALÓGICOS Y ESCRITURA DE PUERTO DIGITALES

En este proyecto se realizó la medición de dos variables: tensión y corriente. Por lo cual, se necesitó realizar la lectura de dos puertos analógicos del Arduino, que aceptan valores en un rango de 0 V a 5 V. Se utilizó el VI de la Figura 3-24 para realizar la medición y se crearon arreglos para almacenar los datos que fueron procesados para la visualización del usuario.

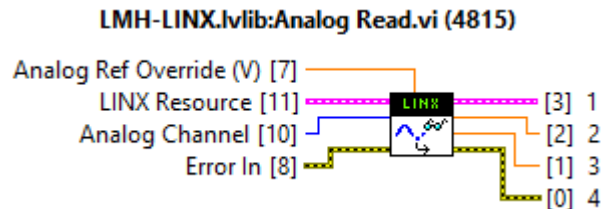


Figura 3-24. VI encargado de leer el valor de un canal de entrada analógico.

Fuente: LabVIEW

Además, se utilizó una señal de control para activar y desactivar el paso de corriente de la celda electroquímica con el fin de evitar la contaminación del análisis con potenciales parásitos. Se utilizó el VI de la Figura 3-25, para controlar la salida digital del Arduino que realiza la función mencionada.

Se habilita el paso de corriente, únicamente, cuando se empieza a aplicar la señal de voltimetría cíclica y se deshabilita al finalizarla aplicación.

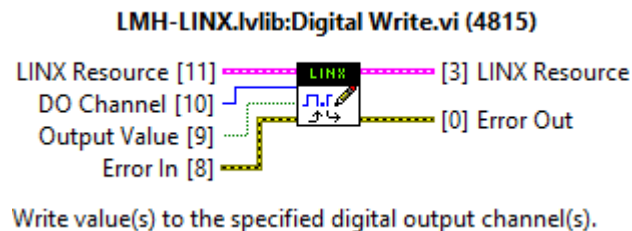


Figura 3-25. VI encargado de escribir en puertos digitales.

Fuente: LabVIEW

3.5 DESARROLLO DEL HARDWARE

3.5.1 Diseño del potencióstato y convertidor I-V

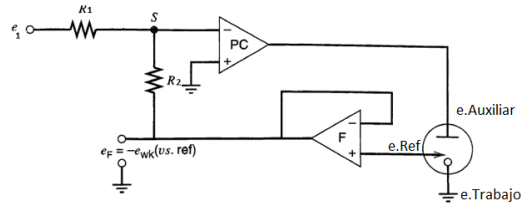


Figura 3-26. Sistema potencióstático basado en un amplificador operacional de control (PC) en configuración sumador. Con seguidor de tensión F que funciona como electrómetro .

Fuente: [6]

La configuración que se utilizó para poder controlar un sistema de tres electrodos se muestra en la Figura 3-26. El amplificador F realiza la función de seguidor de tensión e idealmente impide el paso de corriente debido a la alta impedancia de entrada (propiedad del amplificador operacional) lo cual, evita que se polarice el electrodo de referencia y que únicamente exista paso de corriente entre el electrodo auxiliar y de trabajo. Además, permite indirectamente conocer la tensión del electrodo de trabajo.

El amplificador PC funciona con realimentación negativa con lo cual, suministra la corriente necesaria al electrodo auxiliar para mantener la diferencial de potencial entre el electrodo de referencia y trabajo igual al potencial de entrada e_1 .

A continuación, se realiza la demostración matemática del funcionamiento del potencióstato con una entrada e_1 . Las corrientes que entran al nodo S son cero debido a la propiedad del amplificador operacional.

$$\frac{e_1 - S}{R_1} + \frac{e_F - S}{R_2} = 0$$

Ecuación (3-4)

Despejando S de se tiene:

$$S = \frac{R_2}{R_2 + R_1} e_1 + \frac{R_1}{R_2 + R_1} e_F = 0$$

Ecuación (3-5)

Aplicando la propiedad de los amplificadores operaciones de tierra virtual $S=0$

$$\frac{R}{R + R} e_1 = -\frac{R}{R + R} e_F$$

Ecuación (3-6)

Haciendo $R_2 = R_1$

$$0,5e_1 = -0,5e_F$$

Ecuación (3-7)

$$e_F = -e_1$$

Ecuación (3-8)

Además de controlar la tensión del electrodo de referencia fue necesario medir la corriente que pasa través de la celda electroquímica por lo cual, se implementó una etapa convertidora corriente-tensión, como se muestra en la Figura 3-27. Esta configuración permite mantener el electrodo de trabajo conectada a un potencial muy cercano a cero, debido a la presencia de tierra virtual en el circuito.

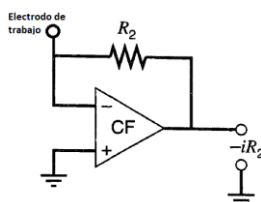


Figura 3-27. Convertidor de corriente-tensión, configuración seguidor de corriente.

Fuente: [6]

Los parámetros que se tomaron en cuenta para la elección de los amplificadores operacionales del prototipo fueron: una alta impedancia de entrada, corriente de polarización muy baja, baja tensión de offset y alta tensión de alimentación.

Se realizó búsqueda y comparación entre varios modelos y se encontró con el amplificador operacional AD823. Sus características se describen en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Parámetros del Amplificador Operacional AD823.

AD823	
Tensión de Alimentación Máxima	±18 V
Tensión de offset	0,8 mV
Coeficiente de temperatura de tensión de offset	2 μV/°C
Corriente de offset	20 pA
Corriente de polarización	25 pA
Resistencia de entrada	10 ¹³ Ω
Corriente de corto circuito	40 mA
Slew Rate	22V/μs

El diseño del potencióstato con convertidor corriente-tensión se muestra en la Figura 3-28 . Se eligieron las resistencias R1 y R2 con valor del 100kΩ.

Para la etapa del convertidor corriente-tensión se eligió una resistencia de 100kΩ para amplificar por cien mil la corriente y así obtener valores de tensión de 10mV a 2 V. Ya que, las corrientes varían en un rango de 100nA a 20μA según los datos del apéndice 2.

Además, se agregó una etapa de filtrado después del convertidor corriente-tensión para lo cual se utilizó la estructura de Sallen-Key de segundo orden con una frecuencia de corte de 2.20Hz para poder eliminar el ruido y evitar el alias en la medición.

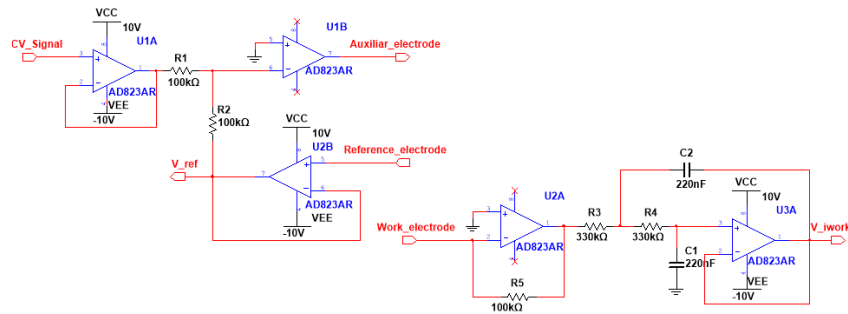


Figura 3-28. Sistema de potenciostato con convertido I-V

Fuente: Diseño propio.

3.5.2 Acondicionamiento de las señales analógicas (entrada-salidas) del potenciostato.

La etapa del acondicionamiento de la señal es muy importante en el diseño que se implementó ya que, permitió aplicar y medir tensiones tanto negativas como positivas. Se utilizaron configuraciones con amplificadores operacionales en modo: inversor, sumador no inversor, seguidor de tensión y restador no inversor.

La primera etapa que se acondicionó fue la salida del convertidor digital-analógico. La señal triangular se configura por software según los parámetros ingresados por el usuario y previo a ser enviado al DAC se modifican al agregar un offset equivalente a 2V. Por lo cual, para obtener una representación de valores negativos fue necesario agregar una etapa con amplificador operacional en configuración restador no inversora. El circuito utilizado se muestra en la Figura 3-29 y el voltaje de salida tiene el comportamiento de la ecuación (3-9), por lo tanto, se eligieron todas las resistencias del mismo valor.

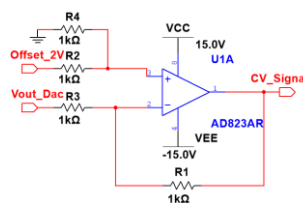


Figura 3-29. Circuito en configuración de restador.

Fuente: Diseño propio.

$$CV_{Signal} = \frac{R_1}{R_3} Vout_Dac - \frac{R_1}{R_2} Offset_2V$$

Ecuación (3-9). Voltaje de salida del Restador no inversor.

Posteriormente, se acondicionaron las salidas del potenciostato que permitieron construir el voltamograma. El objetivo fue adecuar las señales analógicas de

manera que se ubicaran en un rango de 0 V a 5 V para que pudieran ser medibles con el Arduino.

Para la señal del electrodo de referencia y de la tensión asociada a la corriente del electrodo se implementaron las mismas configuraciones de circuito, Figura 3-30. Primero se invierte la señal y luego, se agrega un “offset” de 2V. Los amplificadores U2A y U2B se alimentaron con 5V y 0V para que la tensión de salida únicamente pueda variar en ese rango. Sin embargo, se colocaron diodos Zener, con voltaje de ruptura de 5.1V, en paralelo con las entradas del Arduino para protección del mismo.

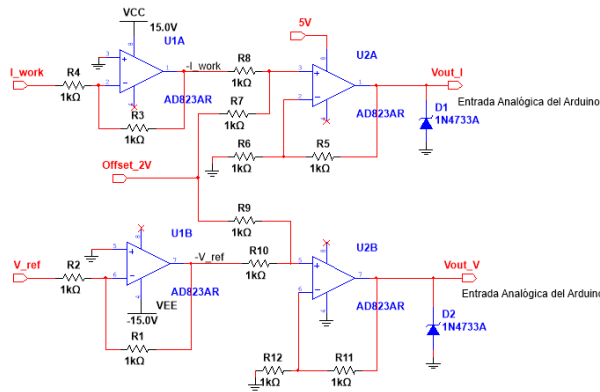


Figura 3-30. Acondicionamiento de las señales del electrodo de referencia y de trabajo.

Fuente: Diseño propio.

3.5.3 Activación de la celda electroquímica

Se diseñó una etapa para activar la celda electroquímica únicamente cuando se aplica la señal de voltametría cíclica y una vez finalizado el proceso se abre el circuito que conduce la corriente hacia el electrodo auxiliar. La señal de control para abrir y cerrar el paso de la corriente se controla con una salida digital del Arduino.

Se utilizó un transistor 2N222 en configuración de interruptor y el relé MD-5/5VDV G910S. El esquema que representa la activación de la celda se muestra en la Figura 3-31.

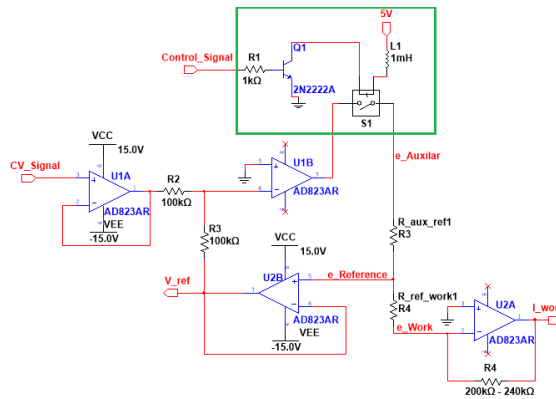


Figura 3-31. Potenciostato con convertidor I-V y relé conectado al electrodo Auxiliar.

Fuente: Diseño propio.

3.6 IMPLEMENTACIÓN DEL SOFTWARE PARA REALIZAR VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Se acoplaron los VIs explicados en secciones anteriores para generar un VI principal que configura la señal de aplicación, controla el DAC para generar la señal analógica, activa la celda electroquímica, realiza la medición de los electrodos de trabajo y referencia con los puertos analógicos del Arduino y acondiciona los datos para generar el voltamograma.

Este programa cuenta con 3 estados: Configuración, Iniciar, Gráficas.

El estado “configuración” se muestra en la Figura 3-32 y se encarga de crear una señal triangular con una cantidad de muestras según los parámetros que ingresa el usuario, con lo cual, se mantiene el espaciado definido de 0,025 s. Además, se ingresa un offset de 2.

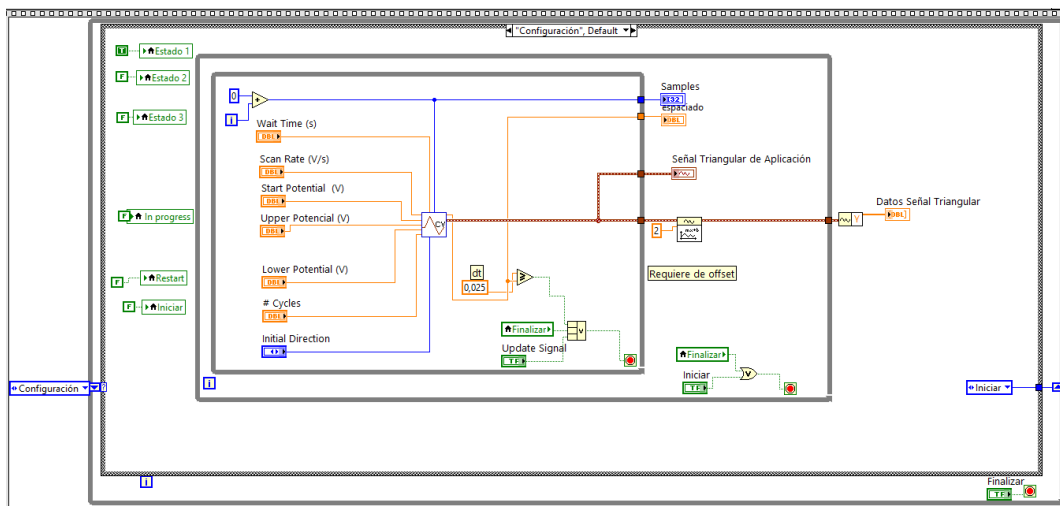


Figura 3-32. Estado de configuración de la señal triangular.

Fuente: Diseño propio.

El estado “iniciar” se muestra en la Figura 3-33. Aquí se configura el puerto que tiene asignado el Arduino y se establece la comunicación. Primero se envía la señal de control de activación de la celda electroquímica, luego se activa el canal de comunicación con el protocolo i2C, se modifican los datos del arreglo de la señal triangular y se inicia la transmisión hacia el DAC para generar la señal analógica. Además, que se realiza simultáneamente la lectura de los puertos analógicos del Arduino que representan la corriente y la tensión de la celda electroquímica, dichos datos son almacenados en arreglos.

La ejecución de este estado finaliza cuando han sido transmitidos todos los datos del arreglo de la señal triangular y en ese momento se desactiva la señal de control de la celda electroquímica.

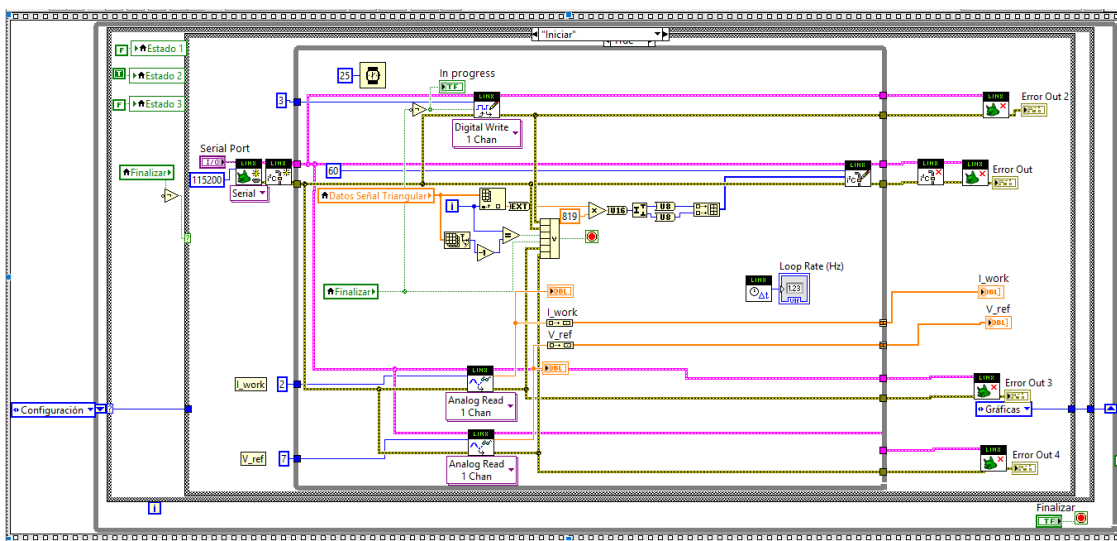


Figura 3-33. Estado encargado de iniciar la comunicación con Arduino.

Fuente: Diseño propio.

El estado “gráficas” se muestra en la Figura 3-34 y se encarga de recibir los datos obtenidos de las entradas analógicas. Luego, se manipulan para quitar el offset e invertir los datos (procedimiento contrario al que se realizó en el acondicionamiento analógico) y se presenta la información en gráficas: corriente electrodo de trabajo, tensión de electrodo de referencia y corriente vs tensión. La ejecución de este estado termina cuando se elige la opción de exportar datos a Excel o cuando se presiona la opción reiniciar y se dirige al estado inicial “Configuración”.

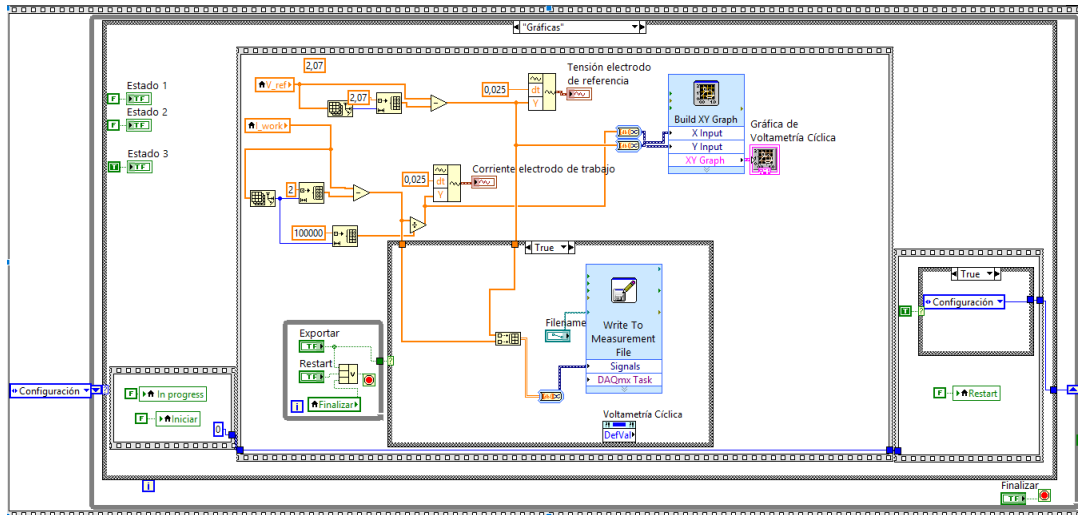


Figura 3-34. Estado encargado de graficar el voltamograma.

Fuente: Diseño propio.

La interfaz que utiliza el usuario se muestra en la Figura 3-35 y Figura 3-36. Presenta dos ventanas, la primera es para configurar y visualizar la señal que se va a aplicar, además se ingresa el puerto serial del Arduino.

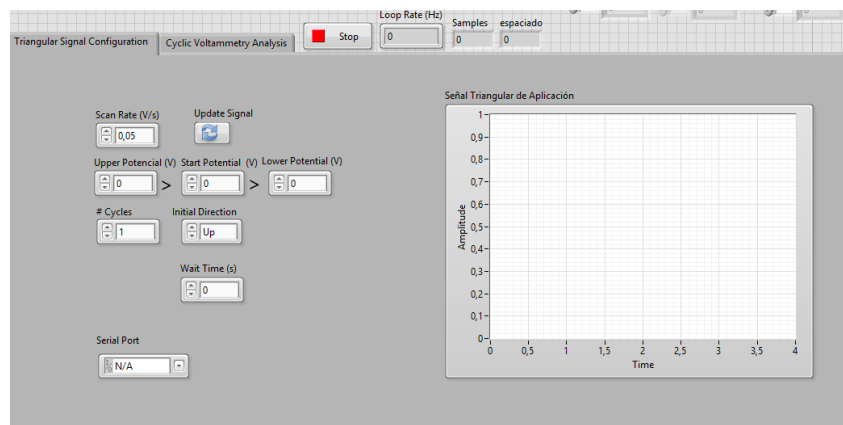


Figura 3-35. Ventana de configuración de señal triangular.

Fuente: Diseño propio.

La segunda ventana presenta la opción de iniciar el análisis, se visualizan los datos que se van adquiriendo con el Arduino y una vez finalizada la aplicación de la señal triangular se grafican los resultados. Se tiene también la opción de exportar los datos a Excel y de reiniciar el programa.

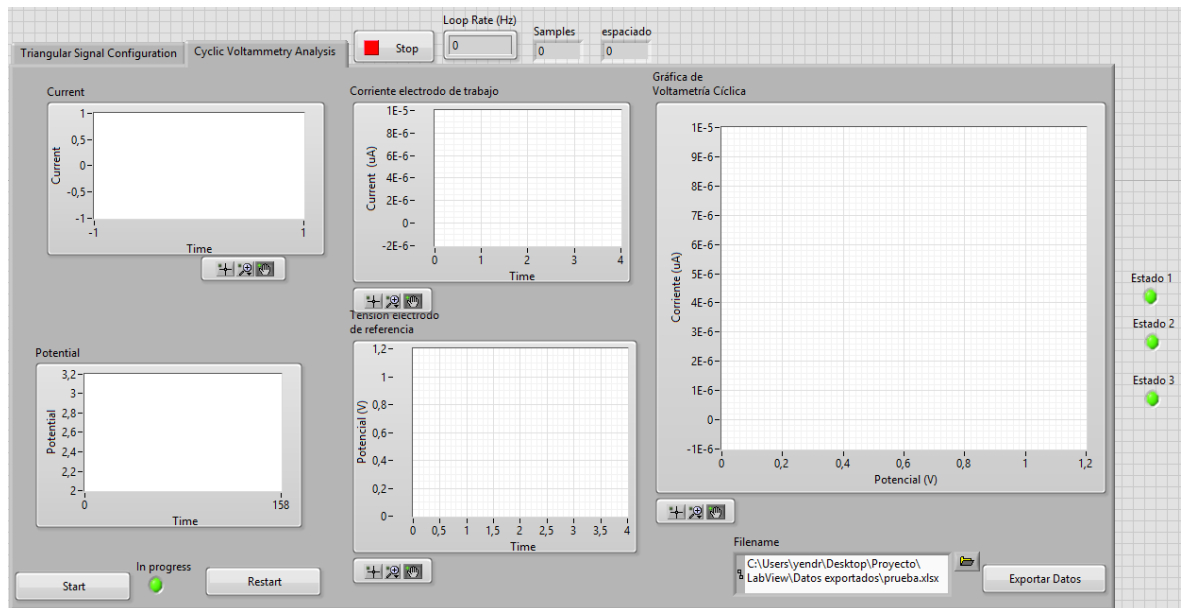


Figura 3-36. Ventana para iniciar el análisis y visualizar los resultados.

Fuente: Diseño propio.

4 VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO

4.1 RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA SEÑAL TRIANGULAR Y MEDICIÓN DE LA TENSIÓN DE REFERENCIA.

Se realizaron mediciones utilizando la celda Randles de la Figura 4-1 para simular el medio electroquímico. Se verificaron los límites de funcionamiento del prototipo para el “scan rate”, para la tensión de la señal triangular y para la tensión de referencia del potencióstato.

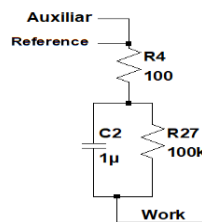
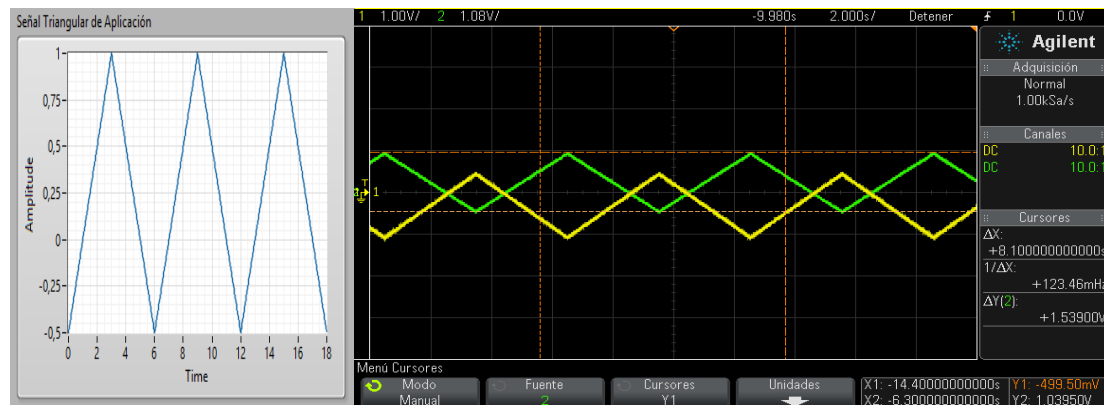


Figura 4-1. Celda Randles para la verificación del prototipo.

Fuente: Diseño en Ltspice



(a)

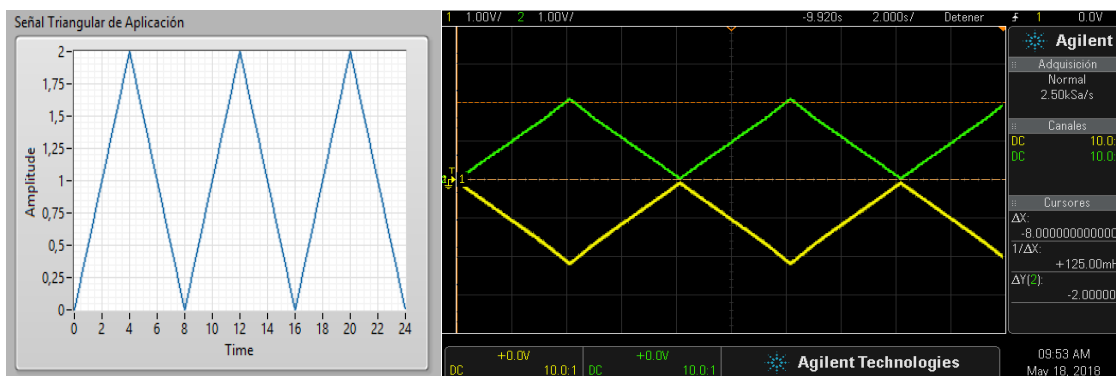
(b)

Figura 4-2. a) Señal configurada con “scan rate” 0,5 y tensión -0,5V a 1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).

Fuente: Resultados experimentales

Tabla 4-1. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-2.

Parámetros	Señal configurada	Señal medida	%error
Scan Rate (V/s)	0,5	0,513	0
Upper Potential (V)	1	1,03950	-3.95
Lower Potential (mV)	-500	-499,50	0,1
Period (s)	6	6	0



(a)

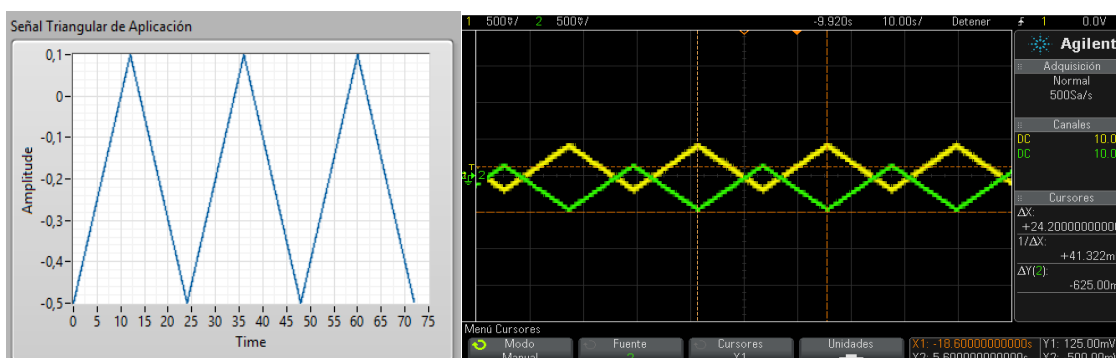
(b)

Figura 4-3. a) Señal configurada con "scan rate" 0,5 y tensión 0V a 2V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).

Fuente: Resultados experimentales

Tabla 4-2. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-3.

Parámetros	Señal configurada	Señal medida	%error
Scan Rate (V/s)	0,5	0,525	-5
Upper Potential (V)	2	2,1	-5
Lower Potential (mV)	0	0	0
Period (s)	8	8	0



(a)

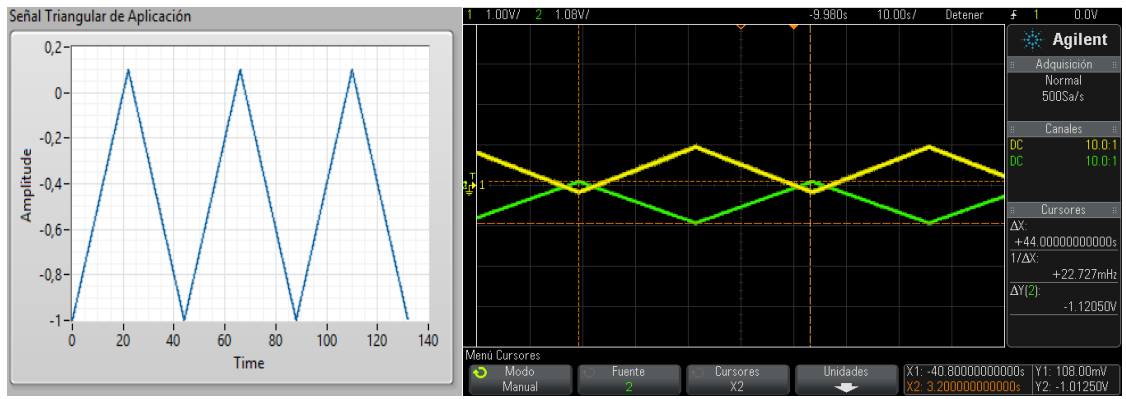
(b)

Figura 4-4. a) Señal configurada con "scan rate" 0,05 y tensión -0,5V a 0,1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde).

Fuente: Resultados experimentales

Tabla 4-3. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-4.

Parámetros	Señal aplicada	Señal medida	%error
Scan Rate (V/s)	0,05	0,0517	-3.4
Upper Potential (mV)	100	125	-25
Lower Potential (mV)	-500	-500	0
Period (s)	24	24,2	-0,833



(a) (b)

Figura 4-5. a) Señal configurada con "scan rate" 0,05 y tensión -1V a 0,1V. b) Medición de la señal aplicada (amarillo) y tensión de referencia del potencióstato (verde)

Fuente: Resultados experimentales

Tabla 4-4. Comparación de resultados teóricos y experimentales para la señal triangular de la Figura 4-5.

Parámetros	Señal aplicada	Señal medida	%error
Scan Rate (V/s)	0,05	0,0509	-1,8
Upper Potential (mV)	100	108	-8
Lower Potential (V)	-1	-1,0125	0,625
Period (s)	44	44	0

Se realizó la lectura con el osciloscopio del periodo, el potencial máximo y mínimo con los cuales se determinó el "scan rate" experimental. Los porcentajes de error del "scan rate" fueron menores o iguales al 5%.

Para los valores de tensión máximos y mínimos existe variación entre el 0% y 25%. El error más grande que se presentó está relacionado con la tensión mínima que se puede representar que es de 100mV ya que para valores más pequeños las variaciones son más significativas.

De la Figura 4-2, Figura 4-3, Figura 4-4 y Figura 4-5 se puede observar también como el circuito cumple con la función del potencióstato al mantener la tensión negativa en el nodo que representa al electrodo de referencia tal como se demostró en la Ecuación (3-8).

4.2 RESULTADOS DE VOLTAMOGRAMAS PARA DIFERENTES CELDAS RANDES

4.2.1 Variación en la resistencia

Se realizaron las mediciones de la tensión de referencia y de la corriente asociada al electrodo de trabajo en diferentes medios electroquímicos simulados con una celda Randles y con una resistencia, con lo cual se logró determinar el rango de corrientes que es capaz de medir el prototipo. Se realizaron las comparaciones con las simulaciones respectivas utilizando el software LTspice.

Primero, se utilizó la de celda de la Figura 4-1, variando el valor de la resistencia R27 en un rango de 27 k Ω a 2 M Ω . Además, se realizó el mismo análisis sustituyendo la celda Randles por una resistencia variando en el mismo rango que R27. La tensión que se aplicó fue de 0V a 1V con “scan rate” de 0,05 V/s.

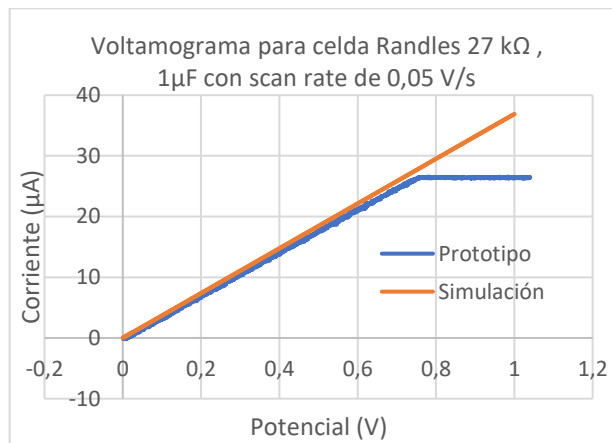


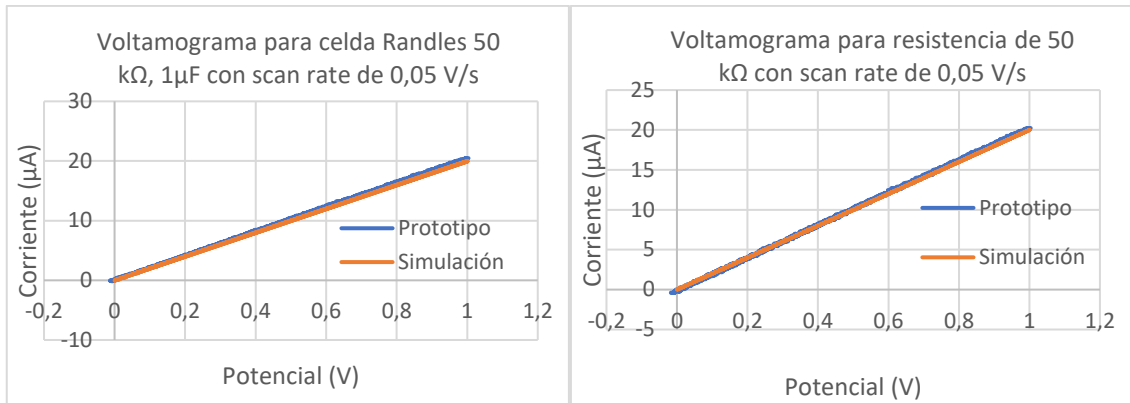
Figura 4-6. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles de 27 k Ω , 1 μ F con “scan rate” 0,05V/s.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Celda Randles 27 k Ω	Prototipo (μ A)	Simulación (μ A)	%Error
Corriente Mínima	-0,20312	-0,02741537	-640,898263
Corriente Máxima	26,55469	36,91529	28,0658773

Figura 4-7. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una celda con 27k Ω .

Fuente: Resultados experimentales y simulados.



a)

b)

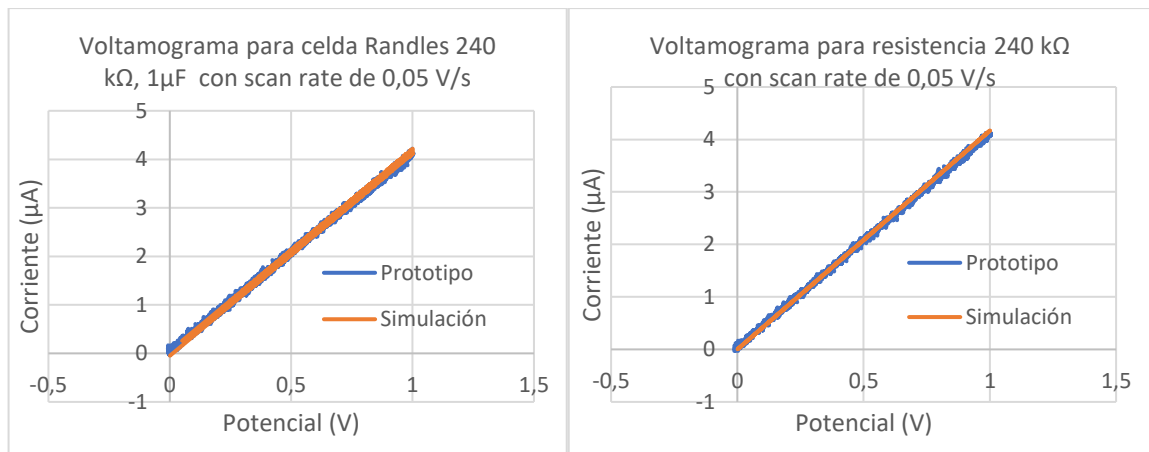
Figura 4-8. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 50 kΩ, 1μF y b) una resistencia de 50 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Cleda Randles 50 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,17578	-0,03778409	-365,222267
Corriente Máxima	20,47852	20,01896	-2,29562375
Resistencia 50 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,41992	0,0120308	3590,3747
Corriente Máxima	20,23437	20,0091	-1,12583774

Figura 4-9. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 50 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.



a)

b)

Figura 4-10. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 240 kΩ, 1μF y b) una resistencia de 240 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Celda Randles 240 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,0293	-4,74529E-08	-61745323
Corriente Máxima	4,21875	4,216935	-0,04304074
Resistencia 240 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,0293	0,002500605	1271,71644
Corriente Máxima	4,12109	4,167354	1,11015287

Figura 4-11. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 240 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

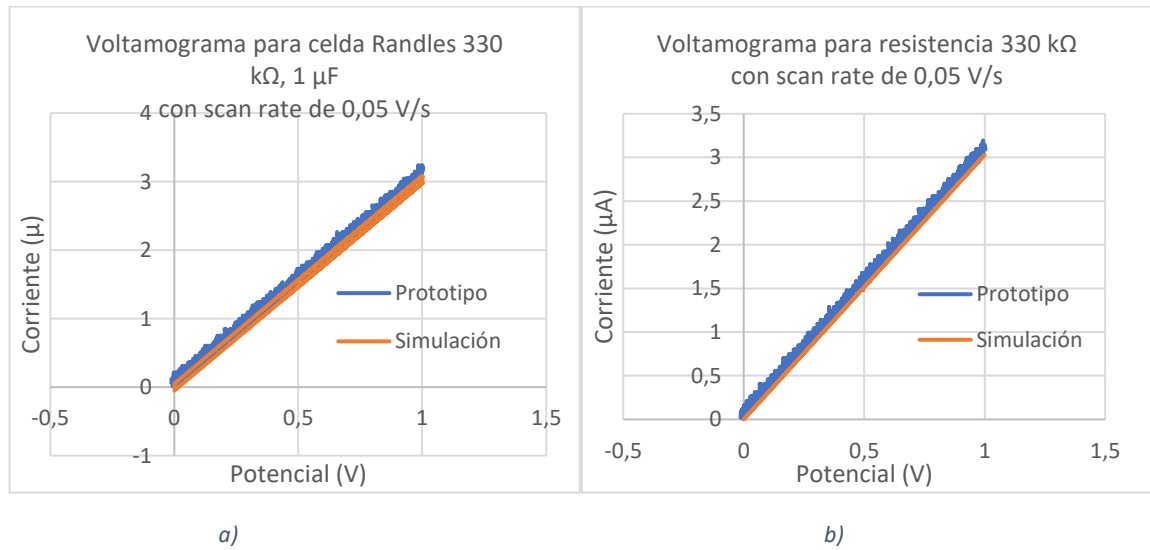


Figura 4-12. Gráficas de corriente μ contra potencial utilizando "scan rate" 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 330 kΩ, 1μF y b) una resistencia de 330 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Celda Randles 330 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	0,01719	-4,81E-02	135,756578
Corriente Máxima	3,23984	3,080097	-5,1862977
Resistencia 330 kΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	0,01719	0,001816584	-846,281592
Corriente Máxima	3,19102	3,030514	-5,29632927

Figura 4-13. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 330 kΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

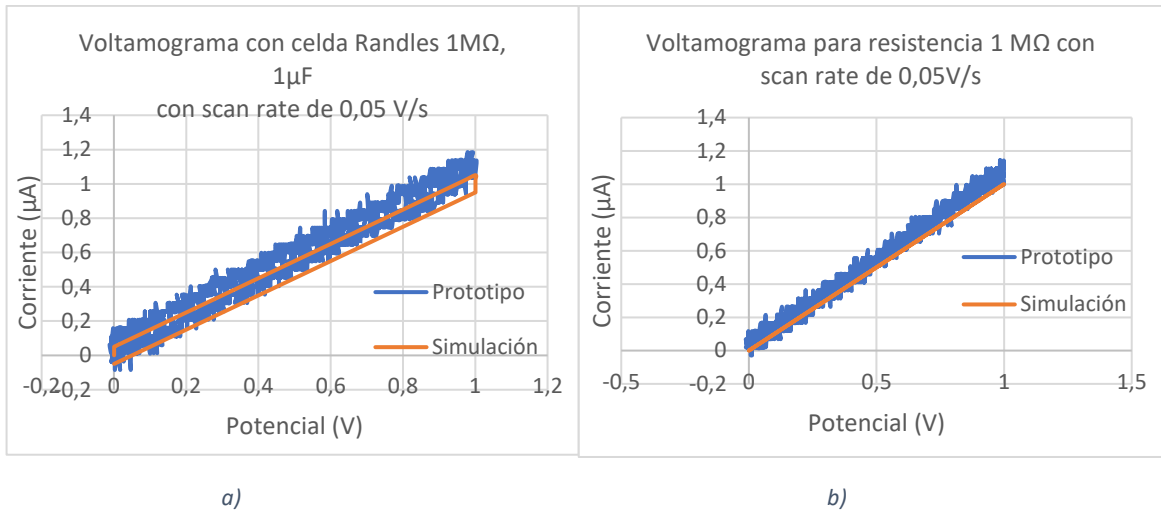


Figura 4-14. Gráficas de corriente contra potencial utilizando “scan rate” 0,05V/s para a) una para una celda Randles de 1MΩ, 1μF y b) una resistencia de 1 MΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Celda Randles 1 MΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,08516	-4,94E-02	-72,4219267
Corriente Máxima	1,18438	1,05038	-12,7572878
Resistencia 1 MΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,0293	0,000594478	5028,69209
Corriente Máxima	1,14258	1,00007	-14,2500025

Figura 4-15. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia y celda Randles con 1MΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

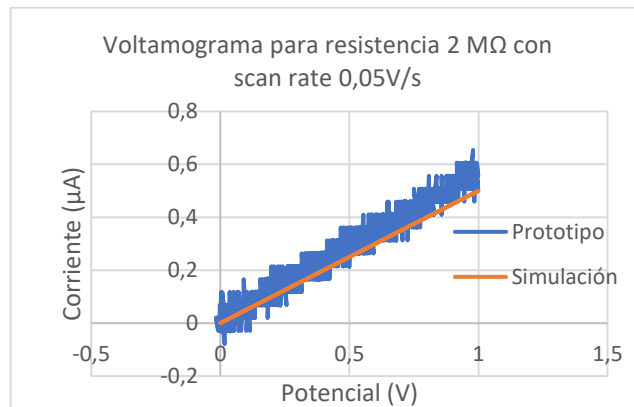


Figura 4-16. Gráfica de corriente contra potencial para una resistencia de MΩ con “scan rate” 0,05V/s.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Resistencia 2 MΩ	Prototipo (μA)	Simulación (μA)	%Error
Corriente Mínima	-0,07812	0,00029351	26715,797
Corriente Máxima	0,6543	0,5000318	-30,851678

Figura 4-17. Tabla de comparación de corriente mínima y máxima obtenidas con el prototipo y la simulación para una resistencia de 2MΩ.

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Analizando la Figura 4-6, Figura 4-8, Figura 4-10, Figura 4-12, Figura 4-14 y Figura 4-16 se puede determinar que los resultados siguen la misma tendencia que la simulación respectiva. La presencia de ruido tiene proporcionalidad con el aumento de la resistencia caso que se puede evidenciar con la Figura 4-16 ya que se utilizó una resistencia de 2 M Ω .

El porcentaje de error aumenta con el incremento de la resistencia, como se muestra en la Figura 4-7, Figura 4-9, Figura 4-11, Figura 4-13, Figura 4-15 y Figura 4-17 debido a la mayor presencia de ruido y la variabilidad del valor real de la resistencia.

Los porcentajes de error de las corrientes mínimas son mucho mayores a los de las corrientes máximas debido a que el simulador es capaz de representar un espaciado entre los datos menores al que se representa con el prototipo que cuenta con un ADC de 10 bits. Tomando en cuenta que unos de los objetivos de un análisis de voltametría cíclica es obtener picos de corriente y que se busca determinar si una sustancia reversible o irreversible los resultados de las corrientes más pequeñas no son tan relevantes para esta prueba electroquímica.

Por otro lado, al analizar las corrientes máximas se logran porcentajes de error cercanos al 5% para los medios con resistencias menores a los 330k Ω con excepción del medio con resistencia de 27k Ω de la Figura 4-6, ya que para corrientes mayores de 25 μ A se satura el dispositivo.

Además, existe presencia de un comportamiento de histéresis conforme aumenta la resistencia del medio tanto a nivel de simulación como del prototipo debido al retardo asociado al componente RC.

4.2.2 Variación en el "scan rate" y el capacitor

Seguidamente, se realizó una comparación de la variación de la respuesta de voltametría para los límites del "scan rate": 0,05 V/s y 0,5 V/s y se determinó como afecta el aumento de la capacitancia en el medio. Se utilizó una celda Randles como la de la Figura 4-1 con R27 de 200 k Ω y variando el capacitor con valores de 1 μ F y 10 μ F.

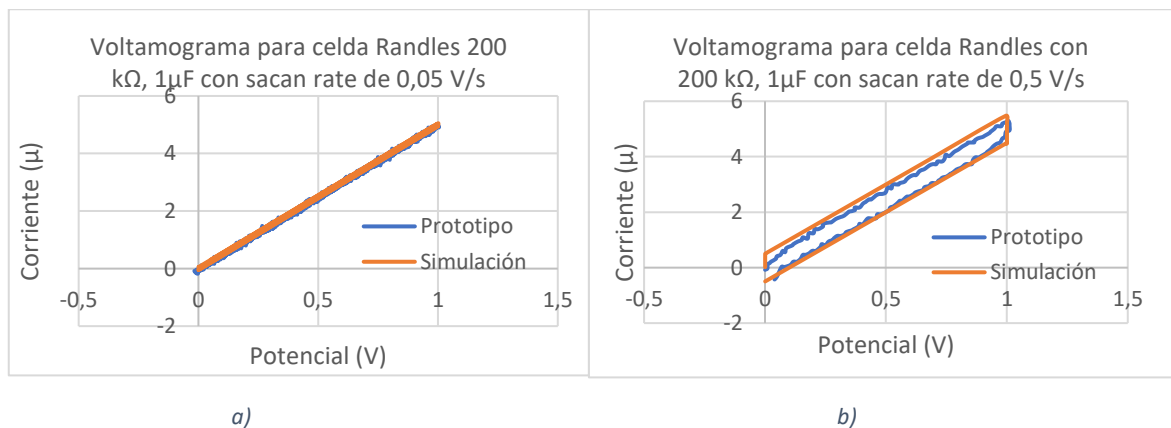


Figura 4-18. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles con 200k Ω y 1 μ F con "scan rate" de a) 0,05 V/s y b) 0,5 V/s

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

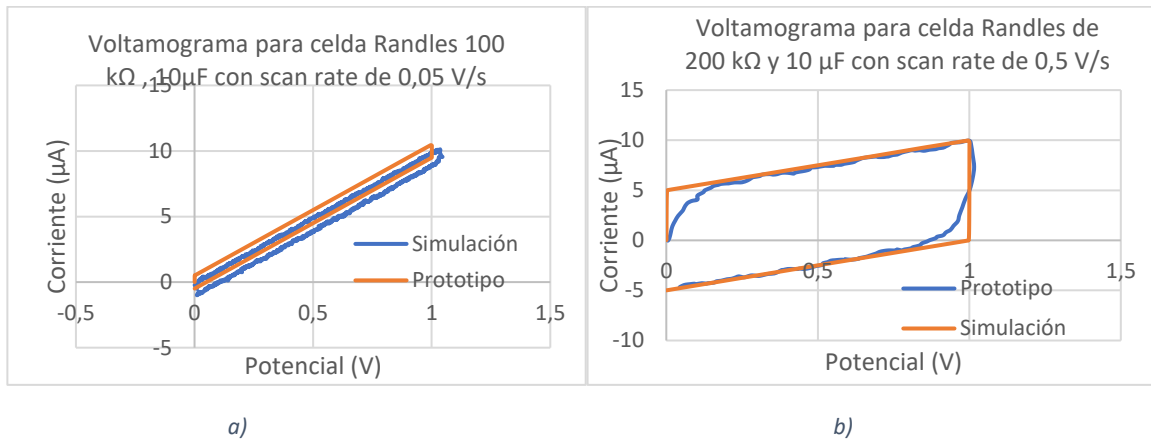


Figura 4-19. Gráfica de corriente contra potencial para una celda Randles con 200kΩ y 10 μF con “scan rate” de a) 0,05 V/s y b) 0,5 V/s

Fuente: Resultados experimentales y simulados.

Al comparar la Figura 4-18 y Figura 4-19 se observa que al aumentar la capacitancia del medio y el “scan rate” de la señal aplicada se presentan mayor histéresis, debido a que se aplica una señal más rápida provocando mayor retardo en la respuesta de la corriente porque la carga y descarga del capacitor es más lenta.

4.3 RESULTADOS DE VOLTAMOGRAMAS PARA MEDIOS ELECTROQUÍMICOS

Se realizó un análisis en dos sustancias diferentes que permitieron poner a prueba el dispositivo en un medio electroquímico real. Las sustancias utilizadas fueron Mancozeb con una concentración de 50 micro molar y $\text{Fe}(\text{CN})_6$ con concentración 50 mili molar.

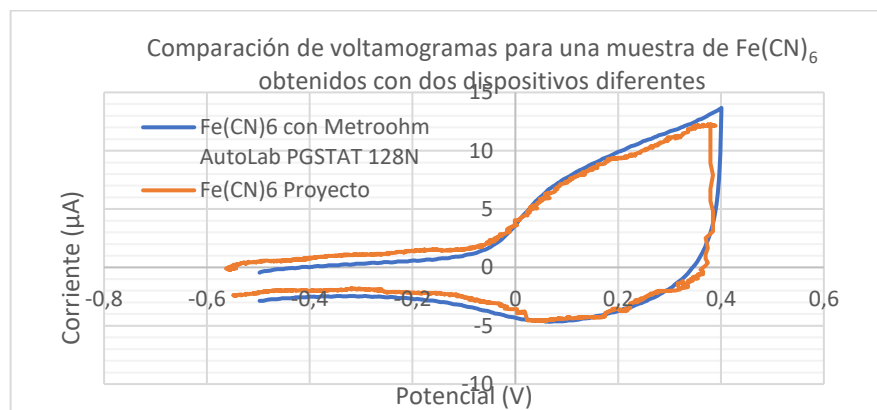


Figura 4-20. Análisis de voltametría cíclica para $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 50 micro-molar

Fuente: Resultados experimentales.

En la Figura 4-20 se muestran los resultados obtenidos con el prototipo implementado y con el MetroOhm AutoLab PGSTAT 128N. Se realizó un análisis con “scan rate” de 0,07 V/s con variación del potencial aplicado entre -0,5V a 0,3V.

Ambas respuestas tienen un comportamiento similar, sin embargo, el voltamograma del prototipo presenta perturbaciones asociadas al ruido en el sistema.

Al analizar los datos se obtuvo la tabla de la Figura 4-21, en donde se determinan los picos de corriente y el potencial en el que ocurre. Como se observa, los picos sucedieron en diferente potencial, pero, el porcentaje de error fue calculado con la corriente por ser el dato relevante para este tipo de análisis.

La sustancia es reversible por lo cual, presenta dos picos uno superior y otro inferior, en este caso poco pronunciados. Ambos porcentajes de error de los picos de corriente son menores al 5% requerido, cuando se compararon con los datos tomados con el Metrohm PGSTAT 128N.

Pico	Prototipo		Metrohm PGSTAT 128N		
	Corriente (μA)	Potencial (V)	Corriente (μA)	Potencial (V)	%error
Superior	8,905216161	0,174453	8,517456055	0,13473511	-4,55253427
Inferior	-4,468134433	0,08168	-4,618835449	0,093231201	3,26274918

Figura 4-21. Tabla de comparación entre picos de corriente del $\text{Fe}(\text{CN})_6$ con dos dispositivos diferentes.

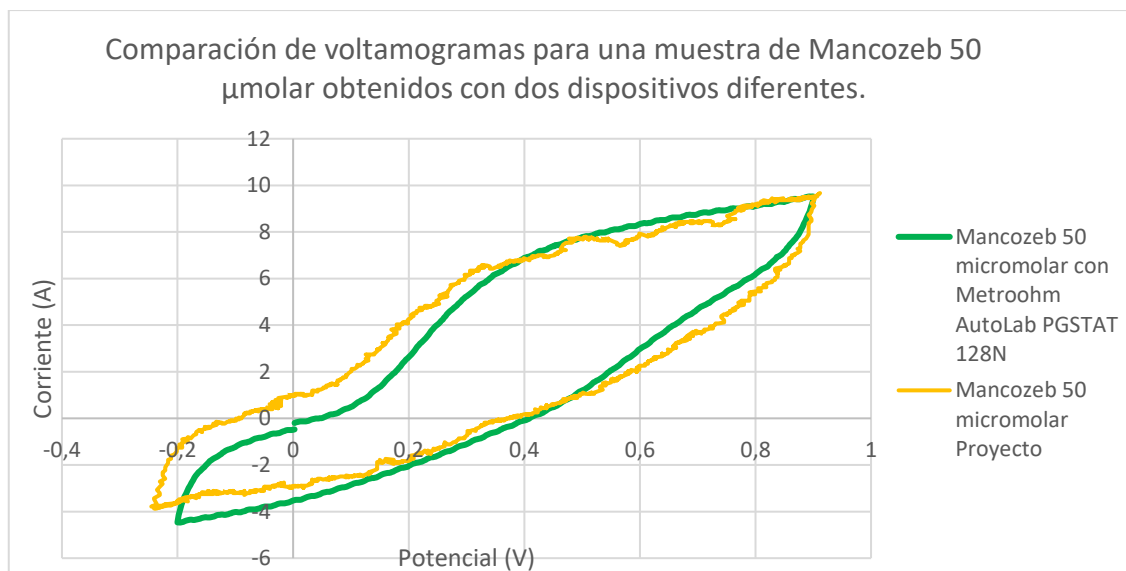


Figura 4-22. Análisis de voltametría cíclica para Mancozeb 50 micro-molar

Fuente: Resultados experimentales.

Además, se analizó una sustancia que no es reversible y que presenta menor concentración la cual es el Mancozeb. Se aplicó un análisis con un "scan rate" de 0,07 V/s, con una variación de potencial de -0,2 V a 0,9 V. Los datos del pico de corriente del prototipo comparados con el equipo de laboratorio se muestran en la Figura 4-23. Se puede observar que al igual que el $\text{Fe}(\text{CN})_6$ el porcentaje de error es menor al 5% cuando se comparan los resultados de los dos dispositivos utilizados.

En este análisis se pudo utilizar mayor rango de potencial aplicado porque presentaba menor concentración y por lo tanto generaba menor paso de corriente en el medio electroquímico.

	Prototipo		Metroohm PGSTAT 128N		
Pico	Corriente (μA)	Potencial (V)	Corriente (μA)	Potencial (V)	%error
Superior	6,471945455	0,32582	6,60705566	0,37841797	2,0449382

Figura 4-23. Tabla de comparación entre picos de corriente del Mancozeb con dos dispositivos diferentes.

4.4 LIMITACIONES DEL PROTOTIPO

Los puertos analógicos del Arduino, a pesar de que son de 10 bits, presentan mucho ruido lo cual, genera errores en las mediciones de corriente conforme se reducen el orden de magnitud.

Las mediciones de validación se realizaron inicialmente con componentes pasivos que a mayor orden de magnitud tienen asociado mayor ruido eléctrico, además, que no son de precisión y la variación puede ser considerable e intervenir en la precisión y exactitud de los datos. Por lo cual, para corrientes muy pequeñas cercanas a los 500 nA se puede visualizar la interferencia y la baja calidad de la medición.

El valor máximo que puede medir el dispositivo diseñado es de 25 μA . Para un estándar de $Fe(CN)_6$ de concentración mayores a 50 mili molar se alcanza la saturación con potenciales mayores a 0,5 V por lo tanto no se puede hacer un análisis amplio.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El circuito diseñado cumple correctamente la función de potencióstato al mantener la tensión del electrodo de referencia al valor negado de la tensión de entrada.
- La corriente máxima que es capaz de medir el prototipo es de 25 μA , para valores mayores el dispositivo diseñado se satura, ya que la corriente corresponde a tensiones mayores o iguales a 5V que no es capaz de medir el Arduino.
- El dispositivo presenta ruido asociado a las resistencias utilizadas y a que el prototipo se implementó en una placa de prototipos por lo cual, no puede representar corrientes menores a 1 μA adecuadamente.
- Se logró realizar la aplicación de una señal triangular con tensión variable ente -2V a 2V y con “scan rate” variable entre 0,05 V/s a 0,5 V/s con un porcentaje de error de 5%.
- La velocidad máxima de transferencia de datos entre LabVIEW y Arduino por puerto series es de 115200 bits por segundo, que es el valor que se ha usado en este trabajo. Sin embargo, tanto LabVIEW como Arduino tienen limitaciones en el tiempo de captura y tratamiento de muestras. Además, se debe añadir el tiempo del procesamiento que se requiere para acondicionar los datos que son enviados al DAC y el establecimiento de la comunicación con el Arduino. Con lo cual, se limita la frecuencia. En este proyecto se limitó la frecuencia a 40 Hz.
- Se implementó un programa en LabVIEW capaz de configurar la señal triangular y de presentar los resultados al usuario, además de que cuenta con la opción de exportar los datos a Excel.
- Los voltamogramas de los medios electroquímicos Mancozeb y $\text{Fe}(\text{CN})_6$ se pudieron representar con los datos obtenidos del prototipo. Al comparar los picos de corriente del análisis de voltametría cíclica entre el prototipo y el MetroOhm se lograron porcentajes de error menores al 5%.
- Las concentraciones de las sustancias química están asociadas con la corriente que pasa en el medio electroquímico por lo cual, el dispositivo no es capaz de lograr un análisis para cualquier concentración o sustancia.

Recomendaciones

- Implementar el prototipo en un PCB y utilizar resistencias de precisión. Durante este proyecto se dificultó la compra de los componentes electrónicos debido al tardío tiempo de entrega de los proveedores existentes, sin embargo, se logró que el prototipo funcionara con los componentes utilizados. Por lo tanto, con la utilización de componentes de mayor calidad se espera conseguir mejores resultados.
- Realizar un filtrado digital de los datos que permita suavizar la respuesta obtenidas de los medios electroquímicos
- Realizar varias etapas de conversión de corriente-tensión que permita medir un rango de corriente mayor.
- Es importante realizar el ejecutable del programa implementado en Labview para que pueda ser utilizado en una computadora que no cuente con el software Labview instalado. Para lo cual, se recomienda utilizar "Application Builder" e instalar NI VISA en la computadora donde se va a utilizar el programa para que se reconozcan las entradas USB y serial.

APÉNDICES

APÉNDICE A: HARDWARE DISEÑO

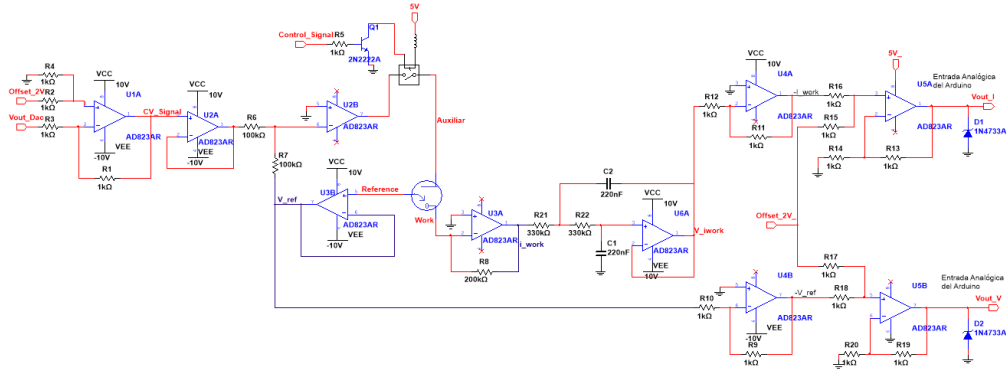


Figura Ap-1. Circuito completo del Hardware diseñado.

Fuente: Diseño propio.

APÉNDICE B: SIMULACIONES

Para comprobar el funcionamiento a nivel de simulación se utilizó el circuito de la Figura Ap-2.

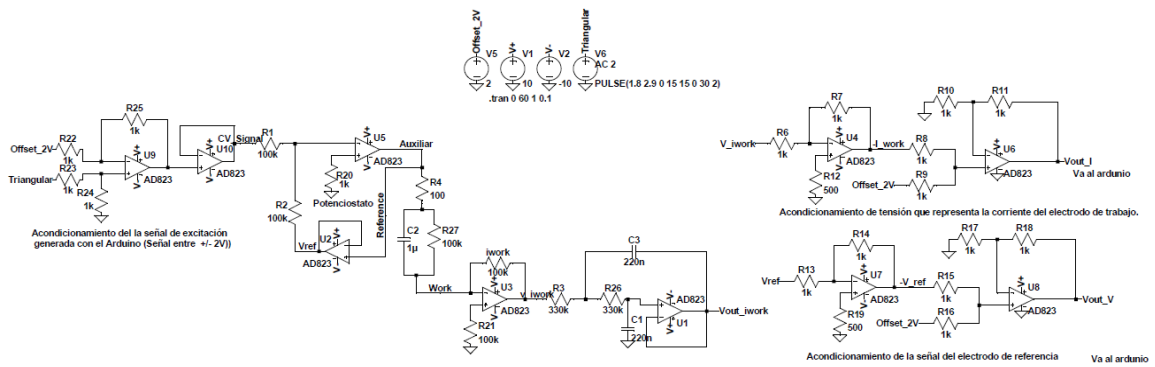


Figura Ap-2. Circuito para la simulación del diseño.

Fuente: Diseño propio.

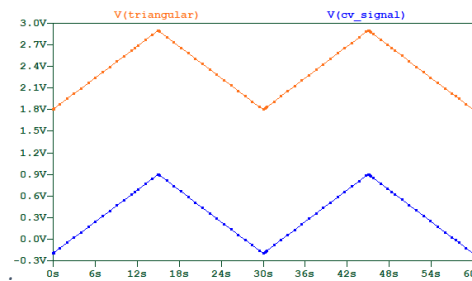


Figura Ap-3. Simulación del restador para acondicionar la señal del DAC.

Fuente: Diseño propio.

En la Figura Ap-3, se muestra el resultado de la simulación del circuito restador de 2V que permite acondicionar la salida del DAC.

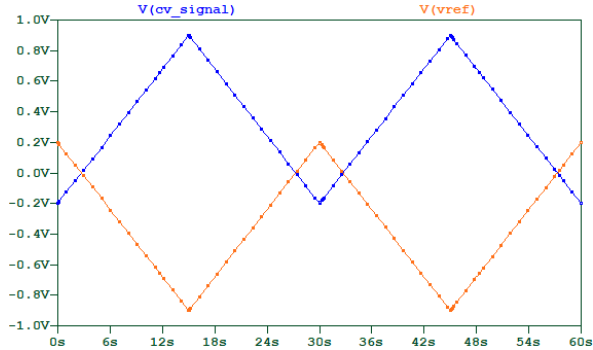


Figura Ap-4. Verificación del potencióstato.

Fuente: Diseño propio.

En la Figura Ap-4, se observa el funcionamiento esperado del potencióstato que permitiría controlar la tensión del electrodo de referencia que como ya se había demostrado la tensión de referencia es el negativo de la señal aplicada.

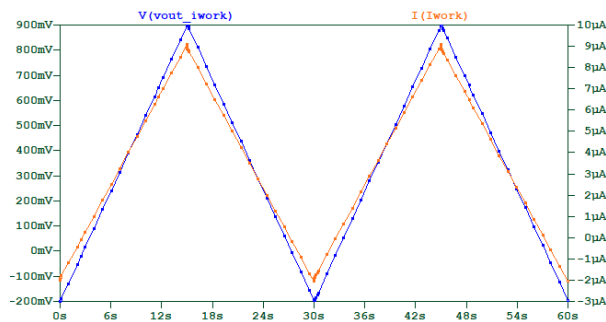


Figura Ap-5. Simulación del convertidor de corriente tensión.

Fuente: Diseño propio.

En la Figura Ap-5, se comprueba el funcionamiento del convertidor corriente-tensión, se puede verificar que la corriente se amplifica por 100 mil.

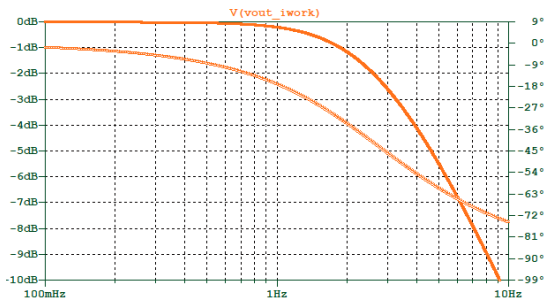


Figura Ap-6. Respuesta en frecuencia para el filtro de la señal del convertidor I-V.

Fuente: Diseño propio.

En la Figura Ap-6, se muestra la respuesta en frecuencia del filtro utilizado para el convertidor de corriente tensión. La frecuencia de corte es de 1,5 Hz.

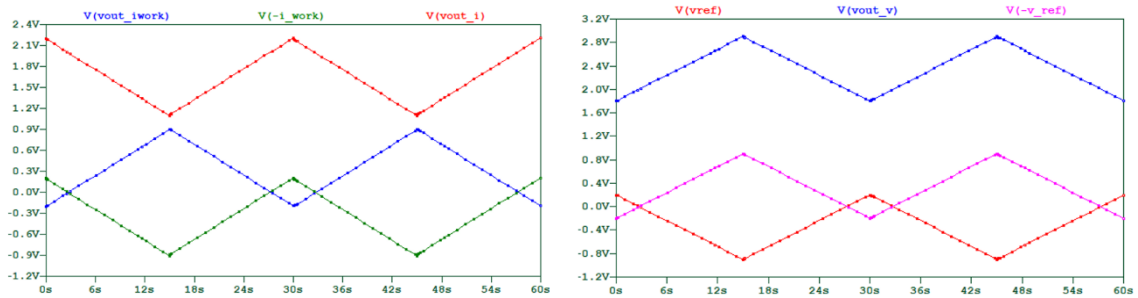


Figura Ap-7. Etapa de acondicionamiento de las señales a medir.

Fuente: Diseño propio.

En la Figura Ap-7, se muestra la simulación para la etapa de acondicionamiento de las señales de corriente y tensión de la celda electroquímica.

APÉNDICE C: EJECUCIÓN DEL SOFTWARE PARA APLICAR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

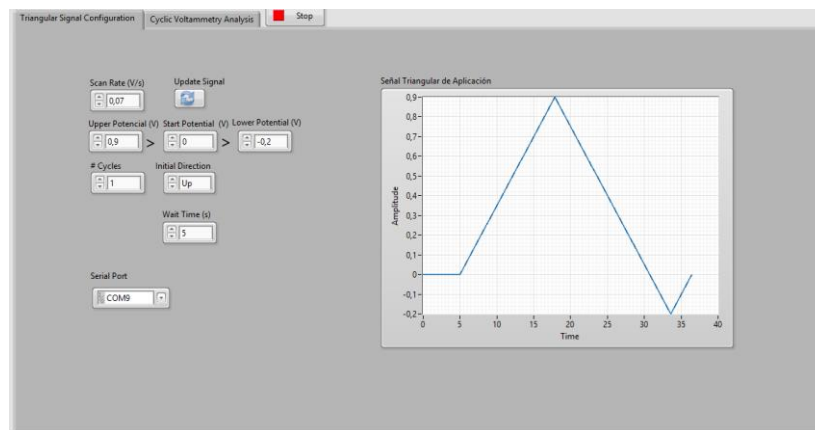


Figura Ap-8. Configuración de señal triangular para análisis de laboratorio.

Fuente: Programa diseñado.

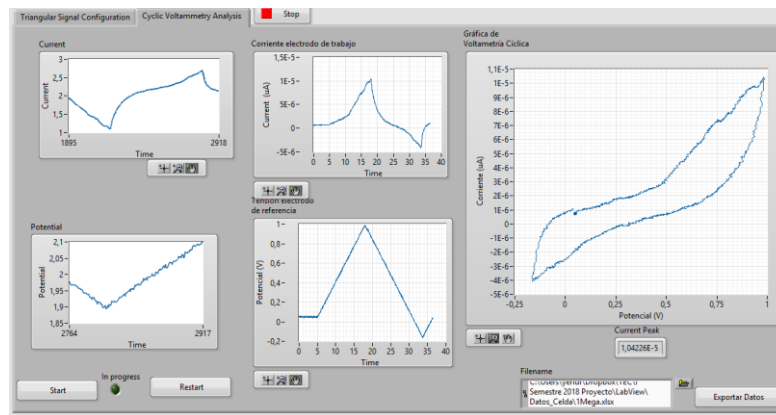


Figura Ap-9. Resultado obtenido con celda electroquímica en el laboratorio.

Fuente: Resultados experimentales.

ANEXOS

ANEXO A: HOJA DE DATOS

A.1 Amplificador operacional AD823

SPECIFICATIONS

At $T_A = 25^\circ\text{C}$, $V_S = +5\text{ V}$, $R_L = 2\text{ k}\Omega$ to 2.5 V , unless otherwise noted.

Table 1.

Parameter	Conditions	Min	Typ	Max	Unit
DYNAMIC PERFORMANCE					
-3 dB Bandwidth, $V_O \leq 0.2\text{ V p-p}$	$G = +1$	12	16		MHz
Full Power Response	$V_O = 2\text{ V p-p}$		3.5		MHz
Slew Rate	$G = -1$, $V_O = 4\text{ V Step}$	14	22		V/ μs
Settling Time to 0.1%	$G = -1$, $V_O = 2\text{ V Step}$		320		ns
to 0.01%	$G = -1$, $V_O = 2\text{ V Step}$		350		ns
NOISE/DISTORTION PERFORMANCE					
Input Voltage Noise	$f = 10\text{ kHz}$		16		nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Input Current Noise	$f = 1\text{ kHz}$		1		fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Harmonic Distortion	$R_L = 600\ \Omega$ to 2.5 V , $V_O = 2\text{ V p-p}$, $f = 20\text{ kHz}$		-108		dBc
Crosstalk					
$f = 1\text{ kHz}$	$R_L = 5\text{ k}\Omega$		-105		dB
$f = 1\text{ MHz}$	$R_L = 5\text{ k}\Omega$		-63		dB
DC PERFORMANCE					
Initial Offset			0.2	0.8	mV
Maximum Offset Over temperature			0.3	2.0	mV
Offset Drift			2		$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$
Input Bias Current	$V_{CM} = 0\text{ V to }4\text{ V}$		3	25	pA
at T_{MAX}	$V_{CM} = 0\text{ V to }4\text{ V}$		0.5	5	nA
Input Offset Current			2	20	pA
at T_{MAX}			0.5		nA
Open-Loop Gain	$V_O = 0.2\text{ V to }4\text{ V}$, $R_L = 2\text{ k}\Omega$	20	45		V/mV
T_{MIN} to T_{MAX}		20			V/mV
INPUT CHARACTERISTICS					
Input Common-Mode Voltage Range		-0.2 to +3	-0.2 to +3.8		V
Input Resistance			10^{11}		Ω
Input Capacitance			1.8		pF
Common-Mode Rejection Ratio	$V_{CM} = 0\text{ V to }3\text{ V}$	60	76		dB
OUTPUT CHARACTERISTICS					
Output Voltage Swing					
$I_L = \pm 100\ \mu\text{A}$			0.025 to 4.975		V
$I_L = \pm 2\text{ mA}$			0.08 to 4.92		V
$I_L = \pm 10\text{ mA}$			0.25 to 4.75		V
Output Current	$V_{OUT} = 0.5\text{ V to }4.5\text{ V}$		16		mA
Short-Circuit Current	Sourcing to 2.5 V		40		mA
	Sinking to 2.5 V		30		mA
Capacitive Load Drive	$G = +1$		500		pF
POWER SUPPLY					
Operating Range		3		36	V
Quiescent Current	T_{MIN} to T_{MAX} , total		5.2	5.6	mA
Power Supply Rejection Ratio	$V_S = 5\text{ V to }15\text{ V}$, T_{MIN} to T_{MAX}	70	80		dB

A.2 DAC MPC4725

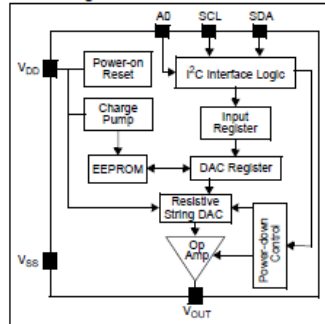
Features

- 12-Bit Resolution
- On-Board Non-Volatile Memory (EEPROM)
- ± 0.2 LSB DNL (typical)
- External A0 Address Pin
- Normal or Power-Down Mode
- Fast Settling Time of 6 μ s (typical)
- External Voltage Reference (V_{DD})
- Rail-to-Rail Output
- Low Power Consumption
- Single-Supply Operation: 2.7V to 5.5V
- I²C™ Interface:
 - Eight Available Addresses
 - Standard (100 kbps), Fast (400 kbps), and High-Speed (3.4 Mbps) Modes
- Small 6-lead SOT-23 Package
- Extended Temperature Range: -40°C to +125°C

Applications

- Set Point or Offset Trimming
- Sensor Calibration
- Closed-Loop Servo Control
- Low Power Portable Instrumentation
- PC Peripherals
- Data Acquisition Systems

Block Diagram



DESCRIPTION

The MCP4725 is a low-power, high accuracy, single channel, 12-bit buffered voltage output Digital-to-Analog Converter (DAC) with non-volatile memory (EEPROM). Its on-board precision output amplifier allows it to achieve rail-to-rail analog output swing.

The DAC input and configuration data can be programmed to the non-volatile memory (EEPROM) by the user using I²C interface command. The non-volatile memory feature enables the DAC device to hold the DAC input code during power-off time, and the DAC output is available immediately after power-up. This feature is very useful when the DAC device is used as a supporting device for other devices in the network.

The device includes a Power-On-Reset (POR) circuit to ensure reliable power-up and an on-board charge pump for the EEPROM programming voltage. The DAC reference is driven from V_{DD} directly. In power-down mode, the output amplifier can be configured to present a low, medium, or high resistance output load.

The MCP4725 has an external A0 address pin. This A0 pin can be tied to V_{DD} or V_{SS} of the user's application board.

The MCP4725 has a two-wire I²C™ compatible serial interface for standard (100 kHz), fast (400 kHz), or high speed (3.4 MHz) mode.

The MCP4725 is an ideal DAC device where design simplicity and small footprint is desired, and for applications requiring the DAC device settings to be saved during power-off time.

The device is available in a small 6-pin SOT-23 package.

Package Type

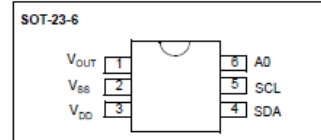
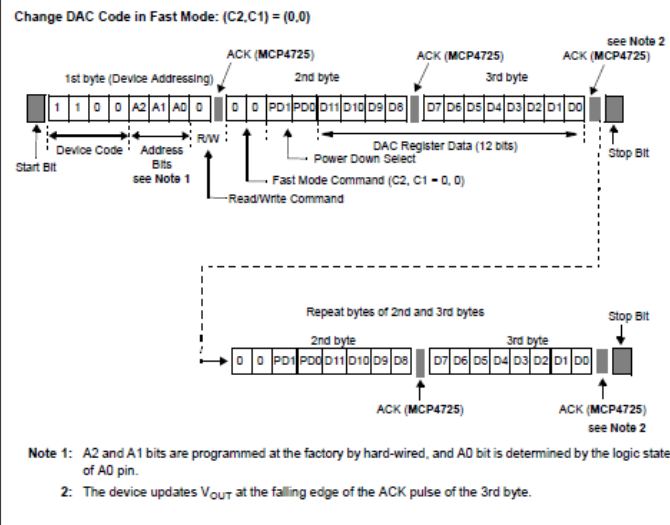


TABLE 6-2: WRITE COMMAND TYPE

C2	C1	C0	Command Name	Function
0	0	X	Fast Mode	This command is used to change the DAC register. EEPROM is not affected
0	0	X	-	-
0	1	0	Write DAC Register	Load configuration bits and data code to the DAC Register
0	1	1	Write DAC Register and EEPROM	(a) Load configuration bits and data code to the DAC Register and (b) also write the EEPROM
1	0	0	Reserved	Reserved for future use
1	0	1	Reserved	Reserved for future use
1	1	0	Reserved	Reserved for future use
1	1	1	Reserved	Reserved for future use

- Note 1: X = Don't Care. Fast Mode does not use C0 bit.
 Note 2: The MCP4725 ignores the "Reserved" commands.



7.0 I²C SERIAL INTERFACE COMMUNICATION

7.1 OVERVIEW

The MCP4725 device uses a two-wire I²C serial interface that can operate on a standard, fast or high speed mode. A device that sends data onto the bus is defined as transmitter, and a device receiving data as receiver. The bus has to be controlled by a master device which generates the serial clock (SCL), controls the bus access and generates the START and STOP conditions. The MCP4725 device works as slave. Both master and slave can operate as transmitter or receiver, but the master device determines which mode is activated. An example of hardware connection diagram is shown in Figure 8-1. Communication is initiated by the master (microcontroller) which sends the START bit, followed by the slave address byte. The first byte transmitted is always the slave address byte, which contains the device code, the address bits, and the R/W bit. The device code for the MCP4725 device is 1100.

When the device receives a read command (R/W = 1), it transmits the contents of the DAC input register and EEPROM. A non-acknowledge (NAK) or repeated start bit can be transmitted at any time. See Figure 6-3 for the read operation example. If writing to the device (R/W = 0), the device will expect write command type bits in the following byte. See Figure 6-1 and Figure 6-2 for the write operation examples.

The MCP4725 supports all three I²C operating modes:

- Standard Mode: bit rates up to 100 kbit/s
- Fast Mode: bit rates up to 400 kbit/s
- High Speed Mode (HS mode): bit rates up to 3.4 Mbit/s

Refer to the Phillips I²C document for more details of the I²C specifications.

7.2 Device Addressing

The address byte is the first byte received following the START condition from the master device. The first part of the address byte consists of a 4-bit device code which is set to 1100 for the MCP4725. The device code is followed by three address bits (A2, A1, A0) which are programmed as follows:

- The choice of A2 and A1 bits are provided by the customer as part of the ordering process. These bits are then programmed (hard-wired) during manufacturing
- The A2 and A1 are programmed to '00' (default), if not requested by customer
- A0 bit is determined by the logic state of A0 pin. The A0 pin can be tied to V_{DD} or V_{SS}, or can be actively driven by digital logic levels. The advantage of using the A0 pin is that the users can control the A0 bit on their application PCB circuit and also two identical MCP4725 devices can be used on the same bus line.

When the device receives an address byte, it compares the logic state of the A0 pin with the A0 address bit received before responding with the acknowledge bit. The logic state of the A0 pin needs to be set prior to the interface communication.

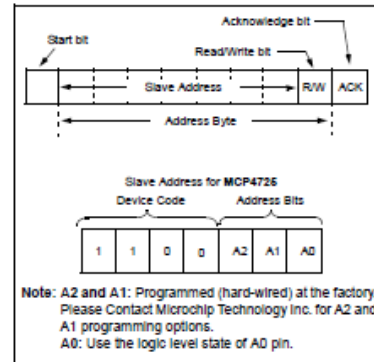


FIGURE 7-1: Device Addressing

A.3 Relé MD-5/5VDV G910S

COIL RATING (at 20°C)

NOMINAL VOLTAGE (VDC)	COIL RESISTANCE (Ω)($\pm 10\%$)	POWER CONSUMPT -ION(W)	NOMINAL CURRENT (mA)($\pm 10\%$)	PULL IN VOLTAGE (VDC)	DROP OUT VOLTAGE (VDC)	MAX. ALLOWABLE VOLTAGE (VDC)
5V	500 Ω	0.05W	10.0mA	3.75V	0.8V	10V
12V	1000 Ω	0.144W	12.0mA	9.00V	1.2V	20V

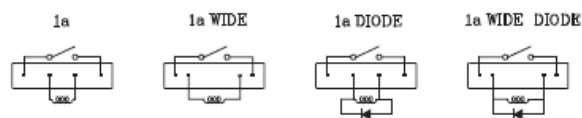
PERFORMANCE (at initial value)

Item	Type	0.5A
Contact Resistance		150m Ω Max. (initial value)
Operate Time		0.5msec Max.
Release Time		0.1msec Max.
Dielectric Strength between coil & contact between contact		DC1500V (1min) DC250V (1min)
Insulation Resistance		100M Ω Min. (DC500V)
Operating Ambient Temperature		-40°C ~ +85°C
Humidity		35 to 85% RH
Vibration Resistance		10G (10~55Hz)(Dual amplitude: 1.5mm)
Shock Resistance		10G
Life Expectancy Mechanically Electrically		100,000,000 ops. Min(1800 ops./h) 100,000 ops. Min. (0.5A20VDC, 0.1A100VDC, 0.5A20VAC, 0.1A100VAC, resistive load)200 ops./h 50,000,000 ops. Min. (5VDC, 10mA, resistive load)200 ops./h
Weight		2g(about)

CONTACT RATING

Item	Type	0.5A
Rated Carrying Current		DC20V 0.5A AC20V 0.5A DC100V 0.1A AC100V 0.1A
Max. Allowable Current		1A
Max. Allowable Voltage		DC100V AC100V
Max. Current (continual)		0.5A
Max. Switching Power		10W, 10VA
Max. Switching Voltage		DC200V
Max. Switching Current		0.5A
Contact Material		Ruthenium

WIRING DIAGRAMS (Bottom View)

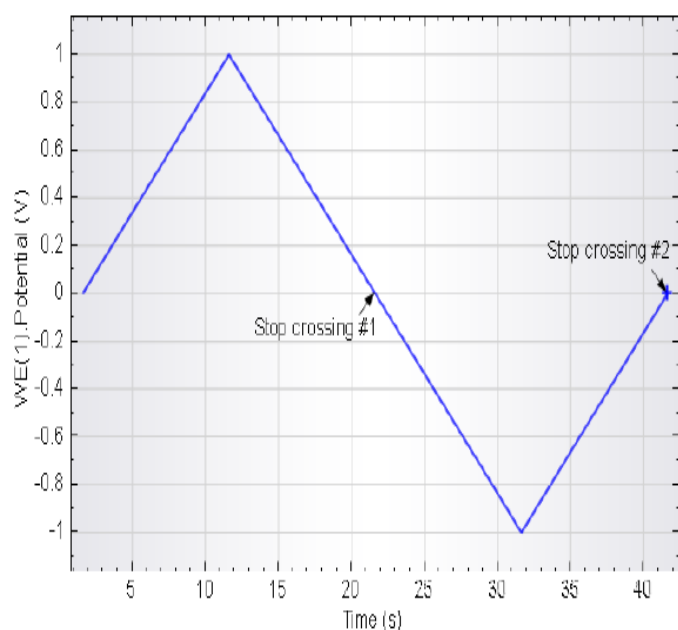


ANEXO B: MANUAL DE USUARIO SOFTWARE NOVA PARA UTILIZAR EL METROOHM AUTO LAB PGSTAT 128N, “NOVA CYCLIC VOLTAMMETRY TUTORIAL”

3 – Using the CV staircase command

The standard Autolab Cyclic voltammetry potentiostatic procedure provides a good example of the CV staircase command (see Figure 3).

Commands	Parameters	Links
Cyclic voltammetry potentiostatic		
... Remarks	Cyclic voltammetry potentiostatic	...
... End status Autolab		...
... Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...
... Options	1 Options	...
... Instrument		
... Instrument description		
[-] Autolab control		...
[-] Set potential	0.000	
[-] Potential (V)	0.000	
[-] Set cell	On	...
[-] Wait time (s)	5	
... Optimize current range	5	
[-] CV staircase	[0.000, 1.000, -1.000, 0.000, 2, 0.1000000]	
[-] Start potential (V)	0.000	
[-] Upper vertex potential (V)	1.000	
[-] Lower vertex potential (V)	-1.000	
[-] Stop potential (V)	0.000	
[-] Number of stop crossings	2	
[-] Stop potential (V)	0.00244	
[-] Scan rate (V/s)	0.1000000	
[-] Estimated number of points	1650	
[-] Interval time (s)	0.024400	
... Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	...
... Options	1 Options	...
... Potential applied	<.array.> (V)	
... Time	<.array.> (s)	
... WE(1).Current	<.array.> (A)	
... Scan	<.array.>	
... WE(1).Potential	<.array.> (V)	
... Index	<.array.>	
[-] i vs E		...
[-] Set cell	Off	...
<.>		



NOVA Cyclic voltammetry tutorial

The *CV staircase* command has the following parameters:

- **Start potential (V):** defines the start potential, in Volts. The start potential value can be located outside of the scan range defined by the lower and upper vertices.
- **Upper vertex potential (V):** defines the upper vertex potential, in Volts. The upper vertex potential must be higher than the lower vertex potential.
- **Lower vertex potential (V):** defines the lower vertex potential, in Volts. The lower vertex potential must be lower than the upper vertex potential.
- **Stop potential:** defines the stop potential, in Volts. The stop potential value must be located within the scan range defined by the upper and lower vertices.
- **Number of stop crossings:** defines the number that the scan should cross the stop potential value in order to stop the measurement.
- **Step potential (V):** defines the length of the potential step used in the CV staircase command, in Volts. The step potential can be positive or negative. With a positive step, the scan starts from the start potential towards the upper vertex potential. With a negative step, the scan direction is reversed.
- **Scan rate (V/s):** defines the scan rate, in Volts per second².
- **Signal sampler:** defines the specific sampler used during the CV staircase. By default, Time, Potential applied and WE(1).Current are measured, but additional electrochemical signals can be added to the sampler. Moreover, the Scan signal, which provides the scan number, will be added to the data.
- **Options:** defines the options used during the cyclic voltammetry measurement (automatic current ranging and cutoffs).

ANEXO C: RESULTADOS EXPERIMENTALES CON ELECTRODOS DE LABORATORIO UTILIZADO EL POTENCIOSTATO METROOHM AUTOLAB PGSTAT 128N

El siguiente gráfico presenta un análisis de voltametría cíclica utilizando un electrodo de Au H₂O₄. Los datos fueron proporcionados por el grupo de investigación encargado de diseñar los electrodos.

Generalmente para realizar pruebas de voltametría cíclica se utilizan rangos de tensión de -0,2V a 1,2V y los rangos de corrientes que se obtienen van de los 100nA a los 20μA.

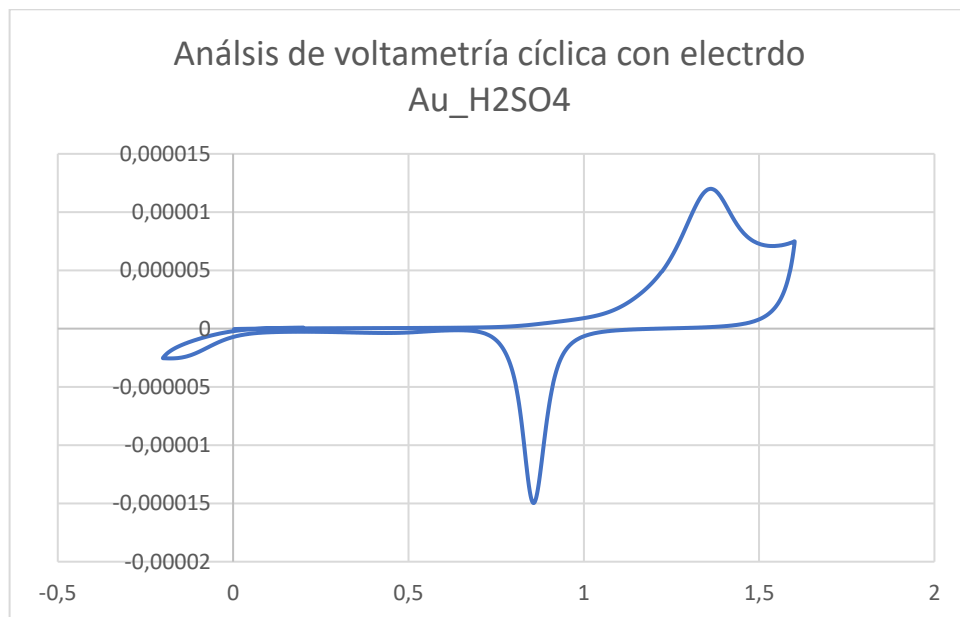


Figura An-1. Gráfico de análisis de voltametría cíclica para Au_H₂SO₄

Fuente: Resultados experimentales.

ANEXO D: PICO DE CORRIENTE DETERMINADO EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Tal como se muestra en las figuras de este anexo, con los análisis de voltametría cíclica se pueden determinar picos de corriente en la reacción de la sustancia química. Dichos picos de corriente se asocian a la concentración.

Para lo cual, la voltametría cíclica permite caracterizar electrodos y determinar concentración de ciertas sustancias en un medio. Como se observa en las figuras a mayor concentración existe un mayor paso de corriente en el medio electroquímico.

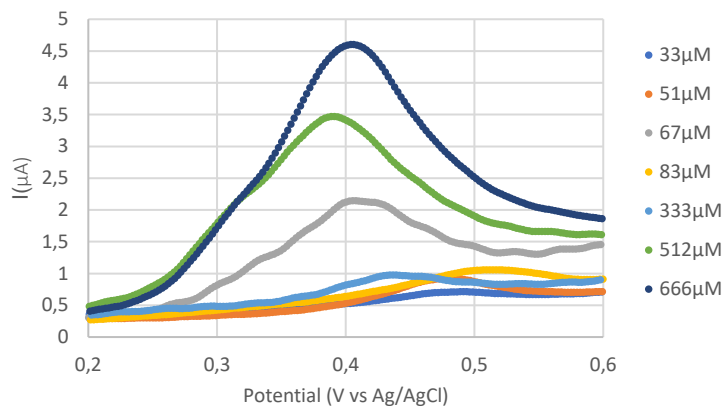


Figura An-2. Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones.

Fuente: [13]

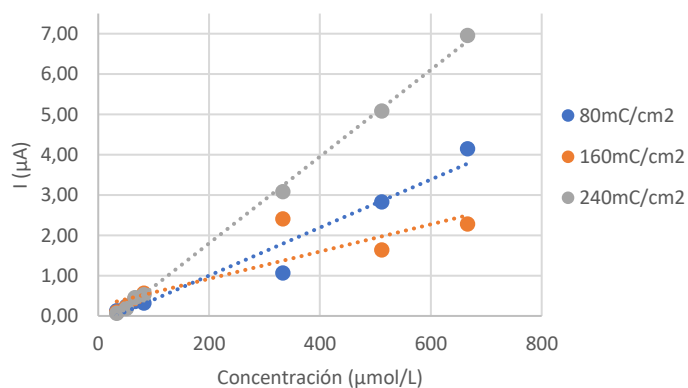


Figura An-3. Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración.

Fuente: [13]

REFERENCIAS

- [1] Compton, R., Eduardo, L., & Kristopher, W. (2014). *Understanding Voltametry Simulation of electrode processes*. (I. C. Press, Ed.) UK. Obtenido de Tema3.
- [2] Segura, B., Jiménez, F., & Giraldo, L. (2016). Potentiostat prototype with applications in electrochemical. *Entre Ciencia e Ingeniería, ISSN 1909-8367*, 61-69. Obtenido de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-83672016000100008
- [3] Flores, E. (2 de Diciembre de 1995). VOLTAMETRIA CICLICA LA ESPECTROSCOPIA ELECTROQUIMICA PARTE I. *Revista de Química, IX(2)*, 165-172. Obtenido de revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/download/5564/5560
- [4] Araujo, M. (s.f.). *Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias*. Obtenido de Electroquímica: <http://www.ciens.ucv.ve/eqsol/Electroquimica/Clases/clases/P4.pdf>
- [5]. (s.f.). *Potentiostat Fundamentals*. Obtenido de GAMRY INSTRUMENTS: <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/potentiostat-fundamentals/>
- [6] Bard, A., & Faulkner, L. (2000). *Electrochemical methods : fundamentals and applications* (Segunda ed.). Austin, Texas, USA: JOHN WILEY & SONS, INC. Obtenido de http://glearning.tju.edu.cn/pluginfile.php/74331/mod_resource/content/0/%E5%8F%82%E8%80%83%E4%B9%A6/Electrochemical_methods_2ed_2001_-_Bard_Faulkner.pdf
- [7] BioLogic, S. I. (s.f.). *Potentiostat stability mystery explained*. Obtenido de <http://www.biologic.info/assets/app%20notes/Application%20note%204.pdf>
- [8] Rodgers, R. (1995). *Stalking the wild potentiostat*. Obtenido de American Chemical Society: http://faculty.uml.edu/david_ryan/84.514/Handouts/Potentiostat.hnd.pdf
- [9] Miramontes, G., Sifuentes, C., Moreno, A., García, E., Pérez, S., & Gutiérrez, A. (2015). Análisis tiempo-frecuencia y modelo de Randles para el cálculo de la resistencia de polarización. *Difu100ci@ Revista en Ingeniería y Tecnología, X(3)*. Obtenido de editorial-uaie.uaz.edu.mx/index.php/difu100cia/article/download/64/57
- [10] Rodríguez, R. (2014). *Generador virtual de funciones de onda predefinida y arbitraria con herramientas hardware y software ARDUINO y LABVIEW*. ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN, Valladolid.
- [11] Arduino. (s.f.). Obtenido de Arduino nano: <https://store.arduino.cc/usa/arduino-nano>
- [12] National Instruments. (s.f.). *LINX de Digilent/LabVIEW MakerHub*. Obtenido de Interfaz con Plataformas Embebidas Comunes: <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/212478>
- [13] Phillips, H. (2016). *Diseño y Caracterización de Electroodos para la identificación de Sustancias Químicas en Medio Acuoso*. Cartago: Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- [14] Llamas, L. (s.f.). *SALIDA ANALÓGICA REAL CON ARDUINO Y DAC DE 12BITS MCP4725*. Obtenido de Ingeniería, informática y diseño: <https://www.luisllamas.es/salida-analogica-real-con-arduino-y-dac-de-12bits-mcp4725/>

